

ÜBER DEN EINFLUSS VON CHLOR-SUBSTITUENTEN AUF DIE BILDUNGSTENDENZ UND BINDUNGSVERHÄLTNISSSE DES TRICARBONYL(BUTA-1,3-DIEN)EISEN: TRICARBONYL(2,3-DICHLORBUTA-1,3-DIEN)EISEN UND TRICARBONYL(2-CHLORBUTA-1,3-DIEN)EISEN

H. A. BRUNE, G. HORLBECK und W. SCHWAB
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Ulm*

(Received in Germany 16 December 1971; Received in the UK for publication 10 January 1972)

Zusammenfassung—Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen und relative Ausbeuten der Synthesen von Tricarbonyl(2,3-dichlorbuta-1,3-dien)eisen und Tricarbonyl(2-chlorbuta-1,3-dien)eisen werden im Hinblick auf denkbare sterische Einflüsse der Chlor-Atome auf die Bildung des Tricarbonyl(hexachlorbuta-1,3-dien)eisen diskutiert.

Abstract—Frequencies of carbonyl stretching vibrations and relative yields in syntheses of tricarbonyl(2,3-dichlorobuta-1,3-diene)iron and tricarbonyl(2-chlorobuta-1,3-diene)iron are discussed with respect to possible steric effects of chloro-substituents on the formation of tricarbonyl(hexachlorobuta-1,3-diene)iron.

SPEKTROSKOPISCHE Untersuchungen über Substituenten-Einflüsse auf die Bindungsverhältnisse im System Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen¹ und Tricarbonyl(buta-1,3-dien)eisen führten unter Einbeziehung theoretischer Überlegungen zu der Vermutung, dass elektronen-ziehende Substituenten am Dien-Liganden die Festigkeit der koordinativen Bindung dieser Komplexe erhöhen sollten. Die Synthese des Tricarbonyl(chlorcyclobutadien)eisen,² des Tricarbonyl(*trans,trans*-1,4-dichlorbuta-1,3-dien)eisen³ und des Tricarbonyl(*cis,cis*-1,4-dichlor-2,3-dimethylbuta-1,3-dien)eisen⁴ bestätigten diese Vermutung. Eine konsequente Fortsetzung dieser Überlegungen und Ergebnisse liess erwarten, dass die elektronische Stabilisierung der koordinativen Bindung – sterische Einflüsse zunächst unberücksichtigt gelassen – mit zunehmender Anzahl elektronen-ziehender Substituenten weiter ansteigen und beim Perchlorbuta-1,3-dien als Ligand das Optimum in der Reihe der chlor-substituierten Tricarbonyl(buta-1,3-dien)eisen-Komplexe erreichen sollte. Doch gelang es – vgl. Versuchsteil – bisher trotz intensiver Bemühungen nicht, das Tricarbonyl(hexachlorbuta-1,3-dien)eisen zu synthetisieren. Es lag nahe, sterische Einflüsse der Substituenten als Ursache für das Ausbleiben der Verbindungsbildung anzunehmen. Hierfür kommen einerseits abstossende Wechselwirkungen der Chlor-Atome innerhalb des Liganden aufeinander in Frage, wodurch möglicherweise die für die Komplexbildung erforderliche planare – oder doch annähernd planare – Einstellung des Butadien-Gerüsts in der *s-cis*-Konformation^{5,6} erschwert oder sogar vollständig verhindert werden kann. Andererseits kann auch infolge einer sterischen Wechselwirkung zwischen den

* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe/Germany.

elektronenreichen Chlor-Atomen und dem Eisencarbonyl-System die ausreichende Annäherung des Liganden an das Zentralatom verhindert werden. An der die Einstellung der planaren *s-cis*-Konformation beeinträchtigenden Wechselwirkung der Chlor-Atome innerhalb des Butadiens sind im wesentlichen drei Beiträge beteiligt:

- (a) 2,3-Wechselwirkung zwischen den Substituenten an C(2) und C(3),
- (b) *cis*-1,2-(bzw. *cis*-3,4-)Wechselwirkung, und schliesslich,
- (c) 1,4-Wechselwirkung der in der *s-cis*-Konformation endständigen Substituenten.

Zur Analyse dieser möglichen sterischen Wechselwirkungen der Chlor-Atome aufeinander im Hinblick auf ihre Auswirkung auf die für die Komplexbildung erforderliche ebene *s-cis*-Konformation haben wir zunächst als Modelle solche substituierten Buta-1,3-diene in Eisencarbonyl-Komplexe überführt, die jeweils nur eine der oben aufgeführten Wechselwirkungen (a)–(c) enthalten, und geprüft, welchen Einfluss die Substituenten auf die Komplexbildungstendenz und auf die Bindungsverhältnisse ausüben. Hier wird zunächst über den Einfluss der 2,3-Substitution berichtet.

Bei der Reaktion des 2,3-Dichlorbuta-1,3-dien mit Trieisendodecacarbonyl in absolutem THF entsteht – neben geringen Mengen Bis(tricarbonyleisen)butatrien⁷ – Tricarbonyl(2,3-dichlorbuta-1,3-dien)eisen in 4–5% Ausbeute in Form blassgelber Kristalle. Die Verbindung ist unter Sauerstoff-Ausschluss beständig und kann im Vakuum sogar unzersetzt destilliert werden.


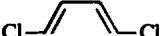



Die Existenzfähigkeit dieser Verbindung beweist zunächst, dass die sterische Wechselwirkung der beiden Chlor-Atome an C(2) und C(3) sicher nicht so ausgeprägt ist, dass dadurch die für die Komplexbildung erforderliche Einstellung der *s-cis*-Konformation im 2,3-Dichlorbuta-1,3-dien verhindert wird. Auf der anderen Seite überraschte die im Vergleich zur Synthese des Tricarbonyl(1,4-dichlorbuta-1,3-dien)eisen³ (24%) wesentlich verringerte Ausbeute von nur 4–5% (unter sonst gleichen Synthesebedingungen). Nun sinkt aber bereits beim Übergang vom Tricarbonyl(1,4-dichlorbuta-1,3-dien)eisen³ zum Tricarbonyl(*cis,cis*-1,4-dichlor-2,3-dimethylbuta-1,3-dien)eisen⁴ die Ausbeute von 24 auf 10% ab: eine analoge Verringerung der Ausbeute beobachtet man beim Übergang vom unsubstituierten Tricarbonyl(buta-1,3-dien)eisen⁸ zum Tricarbonyl(2,3-dimethylbuta-1,3-dien)eisen (vgl. Versuchsteil). Dieser Befund lässt vermuten, dass durch die Substituenten an C(2) und C(3) die für die Komplexbildung erforderliche angenähert ebene *s-cis*-Konformation des C₄-Gerüsts zwar nicht verhindert wird, dass aber diese Einstellung durch die sterische Wechselwirkung bereits erkennbar erschwert wird. Hierdurch steigt die Aktivierungsenergie für die Komplexbildung entsprechend an, so dass die – im wesentlichen in einer Polymerisation des Butadiens bestehenden – Ausweichreaktionen entsprechend begünstigt werden. Infolgedessen sinkt die Gesamtausbeute der Komplexbildung durch die Substitution in 2,3-Stellung. Es wird zur Zeit versucht, durch kinetische Messungen (Bestimmung der Aktivierungsentropie und Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung) die Gültigkeit dieser Hypothese zu prüfen.

Einen Einblick in die Bindungsverhältnisse des Moleküls selbst bietet eine Analyse der Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen. Diese lassen sich bekanntlich in ähnlich strukturierten Metallcarbonyl-Komplexen als empfindliche Sonden für die Elektronenverteilung am Zentralatom verwenden (vgl. 1. c.⁹ und dort zitierte

Literatur). In der folgenden Tabelle sind daher die Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen einiger Tricarbonyl(buta-1,3-dien)eisen-Komplexe zusammengefasst.

Man erkennt zunächst, dass alle drei beobachteten Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen infolge Einführung der Chlor-Atome ansteigen. Durch diese Substitution wird also offenbar die mittlere Elektronendichte am Eisen-Atom verringert; die Chlor-Atome wirken mithin überwiegend induktiv. Nun ist jedoch das Ausmass des

TABELLE 1. DER CARBONYL-VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN (in cm^{-1}) EINIGER SUBSTITUIERTER TRICARBONYL(BUTA-1,3-DIEN)EISEN-KOMPLEXE

Eisentricarbonyl-Komplex von	1	2	3
1 	2046 (0)	1978 (0)	1968 (0)
2 	2073 (27)	2013 (35)	2003 (35)
3 	2062 (16)	2000 (22)	1990 (22)
4 	2063 (17)	1999 (21)	1989 (21)
5 	2053 (7)	1989 (11)	1982 (14)

Die Zahlen in Klammern hinter den Wellenzahlen geben die jeweiligen Differenzen zu den entsprechenden Werten des unsubstituierten Tricarbonyl(buta-1,3-dien)eisen (Verbindung 1) an

Anstiegs dieser Frequenzen beim Übergang von 1 nach 2 fast doppelt so gross wie beim Übergang von 1 nach 3. Im Sinne der aus den Ausbeuten abgeleiteten sterischen Behinderung der Komplexbildung durch die benachbarten Substituenten in 3 könnte man hieraus ableiten, dass auch im Grundzustand des Moleküls sich die Chlor-Atome gegenseitig im Hinblick auf ihren Einfluss auf die koordinative Bindung behindern, so dass ihr Gesamteinfluss – erkennbar an den Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen – weniger stark ausfällt als die Summe der beiden sich seiner nicht sterisch beeinflussenden Chlor-Atome in 2. Diese Schlussfolgerung ist jedoch nur dann zulässig, wenn der Effekt eines Chlor-Atoms auf die Bindungsverhältnisse in den Positionen C(1) und C(2) (bzw. C(4) und C(3)) gleich ist. Um dies zu prüfen stellten wir auch die jeweils mono-substituierten Verbindungen Tricarbonyl(1-chlorbuta-1,3-dien)eisen (4)¹⁰ und Tricarbonyl(2-chlorbuta-1,3-dien)eisen (5) (vgl. Versuchsteil) her und bestimmten ebenfalls die Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen. Man erkennt (vgl. Tabelle), dass der Einfluss des Chlors an C(1) auf die Bindungsverhältnisse tatsächlich wesentlich ausgeprägter ist als an C(2). Der geringere Frequenzanstieg bei 3 im Vergleich zu 2 darf daher nicht als Ausdruck einer gegenseitigen Behinderung der Chlor-Atome in 3 gedeutet werden. – Es fällt gleichzeitig auf, dass die Frequenzerhöhung im Tricarbonyl(2,3-dichlorbuta-1,3-dien)eisen (3) ziemlich genau doppelt so gross wie im Tricarbonyl(2-chlorbuta-1,3-dien)eisen (5) und im Tricarbonyl(1,4-dichlorbuta-1,3-dien)eisen (2) nahezu doppelt

so gross wie im Tricarbonyl(1-chlorbuta-1,3-dien)eisen (**4**) ausfällt. Damit verhalten sich die durch die Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen gemessenen Substituenten-Einflüsse an den Positionen C(2) und C(3) additiv, an den Positionen C(1) und C(4) nur angenähert additiv. Wenn nun aber – ausgehend vom Tricarbonyl(2-chlorbuta-1,3-dien)eisen (**5**) – die Einführung eines weiteren Chlor-Atoms in Position C(3) (Übergang **5** → **3**) noch einmal die gleiche Änderung der Bindungsverhältnisse (Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen) erzeugt, wie sie bereits durch die Einführung des ersten Chlor-Atoms (Übergang **1** → **5**) hervorgerufen wird, dann können sich die Chlor-Atome in **3** nicht gegenseitig in ihrem Einfluss auf die Bindungsverhältnisse des Moleküls behindern.

Die Ergebnisse dieser Studie lassen sich damit zu folgender Aussage zusammenfassen: Die Wechselwirkung der beiden Chlor-Atome an C(2) und C(3) in **3** aufeinander erhöht offenbar die Aktivierungsenergie der Komplexbildung und benachteiligt damit die Komplexbildungs-Reaktion gegenüber den gleichzeitig unter den Reaktionsbedingungen ablaufenden, durch die Chlor-Atome jedoch weitgehend unbeeinflussten Polymerisationsreaktionen (Verharzung); im Grundzustand des Komplexes **3** ist jedoch keine sterische Wechselwirkung der Chlor-Atome erkennbar.

EXPERIMENTELLER TEIL

Tricarbonyl(2,3-dichlorbuta-1,3-dien)eisen. Zu einer intensiv gerührten Suspension von 60 g (0.12 Mol) Trisäuredecacarbonyl¹¹ in 250 ml absol. THF wurde unter Stickstoff-Atmosphäre bei Zimmertemperatur eine Lösung von 19.6 g (0.16 Mol) 2,3-Dichlorbuta-1,3-dien in 50 ml absol. THF innerhalb von 15 Min. zugetropft und das Reaktionsgemisch anschliessend 3 Stdn. auf 60° erwärmt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen, vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wurde in n-Pentan an neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe 1) chromatographiert. Anschliessende Destillation ergab 1.9 g (4.5%, bezogen auf eingesetztes 2,3-Dichlorbuta-1,3-dien) Tricarbonyl(2,3-dichlorbuta-1,3-dien)eisen (Sdp. 29–30°/0.08 Torr) als gelbes Öl. Umkristallisation aus n-Pentan (Schmp. 20.5°). C₇H₄Cl₂FeO₃ (262.87). (Ber.: C, 31.99; H, 1.53; Cl, 26.98; Fe, 21.25. Gef.: C, 32.12; H, 1.60; Cl, 26.88; Fe, 21.53%).

Mol.-Gewicht (massenspektrometrisch, bezogen auf das Hauptisotop ⁵⁶Fe): 262 (³⁵Cl), 266 (³⁷Cl) und 264 (³⁵Cl, ³⁷Cl). *IR-Spektrum*: Die für den Komplex charakteristischen Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen wurden bereits in der Tabelle auf S. 6 beschrieben. *¹H-NMR-Spektrum* (CDCl₃; TMS inn. Std.) Dubletts bei δ = 0.21 und 2.12 ppm; relat. Int. 1:1; J_{gem} = 4.1 Hz. *UV-Spektrum* (Cyclohexan): Endabsorption mit Schulter bei 2900 Å (ε = 2220). Im *Massenspektrum* der Verbindung werden neben den verschiedenen Molekül-Peaks, die hinsichtlich Massenzahlen und Intensitäten den Isotopenverteilungen von Fe, Cl und C entsprechen, auch die Peaks der jeweils um 1.2 bzw. 3 CO-Gruppen ärmeren Fragmente beobachtet, deren Intensitäten grösser als der Molekül-Peak sind und mit sinkender Zahl von Carbonyl-Gruppen ansteigen. Gleichzeitig können auch die Signale des freien Liganden, der Fe(CO)₃-Gruppe und eines Fragmentes der Zusammensetzung C₄H₄ nachgewiesen werden. Aus dem Destillationsrückstand dieser Synthese kann das Bis(tricarbonyleisen)butatrien⁷ isoliert werden.

Tricarbonyl(2-chlorbuta-1,3-dien)eisen. Zu einer intensiv gerührten Suspension von 100 g (0.2 Mol) Trisäuredecacarbonyl¹¹ in 200 ml absol. THF wurde unter Stickstoff-Atmosphäre bei Zimmertemperatur innerhalb von 15 Min. eine Lösung von 53 g (0.6 Mol) frisch destilliertem 2-Chlorbuta-1,3-dien in 50 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft. Anschliessend wurde das Reaktionsgemisch 3 Stdn. unter fortgesetztem Rühren auf 60° erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen, filtriert und wie oben chromatographiert. Bei der nachfolgenden Destillation wurden 23.3 g (21%, bezogen auf eingesetztes Dien) Tricarbonyl(2-chlorbuta-1,3-dien)eisen vom Siedepunkt 40–41°/1.5 Torr als hellgelbes Öl erhalten. Die Verbindung erstarrt nur glasartig. C₇H₃ClFeO₃ (228.41). Ber.: C, 36.82; H, 2.21; Cl, 15.52; Fe, 24.45. Gef.: C, 36.84; H, 2.33; Cl, 15.53; Fe, 24.40%.

Mol.-Gewicht (massenspektrometrisch, bezogen auf das Hauptisotop ⁵⁶Fe): 228 (³⁵Cl) und 230 (³⁷Cl). *IR-Spektrum*: Die charakteristischen Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen wurden bereits in der Tabelle auf S. 6 angegeben. *¹H-NMR-Spektrum* (CDCl₃; TMS inn. Std.): H(1): δ = 2.23 ppm (dd; J_{gem}

$[H(1), H(1')] = 4.2$; $J [H(1), H(3)] = 1.6$. $H(1')$: $\delta = 0.53$ ppm (dd; $J_{gem} [H(1'), H(1)] = 4.2$; $J [H(1'), H(3)] = 1.1$). $H(3)$: $\delta = 5.67$ ppm (dddd; $J [H(3), H(1)] = 1.6$; $J [H(3), H(1')] = 1.1$; $J_{vic}^{cis} [H(3), H(4)] = 7.0$; $J_{vic}^{trans} [H(3), H(4')] = 8.5$). $H(4)$: $\delta = 1.57$ ppm (dd; $J_{gem} [H(4), H(4')] = 2.7$; $J_{vic}^{cis} [H(4), H(3)] = 7.0$). $H(4')$: $\delta = -0.25$ ppm (dd; $J_{gem} [H(4'), H(4)] = 2.7$; $J_{vic}^{trans} [H(4'), H(3)] = 8.5$). *UV-Spektrum* (Cyclohexan): Endabsorption mit Schulter bei 2850 Å ($\epsilon = 2400$). Im *Massenspektrum* werden neben den Molekül-Peaks mit den für die Isotopenverteilungen von Fe, Cl und C zu erwartenden Massenzahlen und Intensitäten auch die Signale der jeweils um 1.2 bzw. 3 CO-Gruppen ärmeren Fragmente (mit höheren Intensitäten als die Molekül-Peaks), die Signale des freien Liganden, der $Fe(CO)_3$ -Gruppe und eines Fragmentes C_4H_4Fe beobachtet.

Tricarbonyl(2,3-dimethylbuta-1,3-dien)eisen. Eine Lösung von 24.8 g (0.3 Mol) 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in 50 ml absol. THF wurde bei Zimmertemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre innerhalb von 15 Min. zu einer intensiv gerührten Suspension von 82.0 g (0.16 Mol) Trieisendodekacarbonyl¹¹ in 120 ml absol. THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde dann unter fortgesetztem Rühren 3 Stdn. auf 60° erwärmt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in n-Pentan aufgenommen, filtriert und wie oben an neutralem Aluminiumoxid chromatographiert. Bei der anschließenden Destillation wurden 4.2 g (6.4%, bezogen auf eingesetztes Dien) Tricarbonyl(2,3-dimethylbuta-1,3-dien)eisen als hellgelbes Öl vom Siedepunkt 26°/0.35 Torr erhalten. $C_9H_{10}FeO_3$ (222.03) (Ber.: C, 48.68; H, 4.54; Fe, 25.15. Gef.: C, 48.49; H, 4.65; Fe, 25.21%). *Mol.-Gewicht* (massenspektrometrisch, bezogen auf das Hauptisotop ⁵⁶Fe): 222. *IR-Spektrum* (CCl_4): Carbonylbanden bei 2039, 1974 und 1962 cm^{-1} . ¹*H-NMR-Spektrum* ($CDCl_3$; TMS inn. Std.): $H(1) = H(4)$: $\delta = 1.70$ ppm (d; $J_{gem} [H(1), H(1')] = J_{gem} [H(4), H(4')] = 2.1$). $H(1') = H(4')$: $\delta = 0.10$ ppm (d; $J_{gem} = 2.1$). Me: $\delta = 2.20$ ppm (s). *UV-Spektrum* (Cyclohexan): Endabsorption mit Schulter bei 2850 Å ($\epsilon = 2380$). Im *Massenspektrum* werden wiederum neben den Molekül-Peaks mit den für die Isotopenverteilungen von Fe und C zu erwartenden Massenzahlen und Intensitäten auch die Signale der jeweils um 1.2 bzw. 3 CO-Gruppen ärmeren Fragmente (mit um so größeren Intensitäten, je geringer die Zahl der Carbonyl-Gruppen ist; das Fragment $C_6H_{10}Fe$ erzeugt den Basis-Peak!) und das Signal des freien Liganden beobachtet.

Versuche zur Synthese eines Tricarbonyl(hexachlorbuta-1,3-dien)eisen. Eine Lösung von 157 g (0.6 Mol) Hexachlorbuta-1,3-dien in 150 ml absol. THF wurde bei Zimmertemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre innerhalb von 15 Min. zu einer intensiv gerührten Suspension von 100 g (0.2 Mol) Trieisendodekacarbonyl¹¹ in 150 ml absol. THF getropft. Dann wurde das Reaktionsgemisch wie oben - 3 Stdn. unter fortgesetztem Rühren auf 60° erhitzt. Aufarbeitung wie oben. Der gewünschte Komplex wurde jedoch nicht erhalten. Vielmehr konnte praktisch das gesamte eingesetzte Hexachlorbuta-1,3-dien (154 g) zurückgewonnen werden.

In weiteren Versuchen wurde die Reaktionsdauer bis auf drei Tage ausgedehnt bzw. im Autoklaven bis zu einer Temperatur von 120° gearbeitet. Dabei wurde in jedem Falle das Lösungsmittel (THF und n-Hexan) und das eingesetzte Eisencarbonyl (Trieisendodekacarbonyl, Dieisenenneacarbonyl und Eisenpentacarbonyl - letzteres nur im Autoklaven) variiert. In keinem der Versuche konnte ein Hinweis auf die Bildung eines Tricarbonyl(hexachlorbuta-1,3-dien)eisen entdeckt werden.

Danksagung Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der chemischen Industrie danken wir für grosszügige Förderung dieser Studie.

LITERATUR

- 1 H. A. Brune und H. P. Wolff, *Z. Naturf.* **26b**, 68 (1971); H. P. Wolff, *Dissertation Univ.* Ulm (1970)
- 2 H. A. Brune und G. Horlbeck, *Z. Naturf.* **25b**, 326 (1970)
- 3 H. A. Brune, W. Schwab und H. Hüther, *Ibid.* **24b**, 1518 (1969)
- 4 H. A. Brune und W. Schwab, *Tetrahedron* **26**, 1357 (1970)
- 5 O. S. Mills und G. Robinson, *Proc. Chem. Soc. (London)* 421 (1960)
- 6 O. S. Mills und G. Robinson, *Acta Cryst.* **16**, 758 (1963)
- 7 H. A. Brune, W. Schwab und H. P. Wolff, *Z. Naturf.* **25b**, 892 (1970)
- 8 H. Reihlen, A. Guhl, G. v. Hessling und O. Pfrenge, *Liebigs Ann. Chem.* **482**, 161 (1930)
- 9 R. D. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 165 (1960)
- 10 H. A. Brune, G. Horlbeck und W. Schwab, *Z. Naturf.* **27b** (1972) im Druck
- 11 R. B. King in *Organometallic Syntheses* (Herausg. J. J. Eisch und R. B. King), Vol. 1S, 95; Academic Press, New York (1965)