

ÜBER DEN EINFLUSS VON SUBSTITUENTEN AUF BILDUNGSTENDENZ UND BINDUNGSEIGENSCHAFTEN DES TRICARBONYL(BUTA-1,3-DIEN) EISEN: TRICARBONYL(TRANS-1,2-DICHLOR-BUTA-1,3- DIEN)EISEN, TRICARBONYL(TRANS-1-CHLOR-BUTA- 1,3-DIEN)EISEN UND VERSUCHE ZUR SYNTHESE DES TRICARBONYL(TRANS,TRANS-1,2,3,4-TETRACHLORBUTA- 1,3-DIEN)EISEN

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

(Received in Germany 12 April 1972; Received in the U.K. for publication 12 May 1972)

Zusammenfassung— Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen und relative Ausbeuten der Synthesen von Tricarbonyl(*trans*-1,2-dichlor-buta-1,3-dien)eisen und Tricarbonyl(*trans*-1-chlor-buta-1,3-dien)eisen werden im Hinblick auf mögliche sterische Einflüsse der Chlor-Atome auf die Bildung des Tricarbonyl(*trans,trans*-1,2,3,4-tetrachlor-buta-1,3-dien)eisen diskutiert.

Abstract— Frequencies of carbonyl stretching vibrations and relative yields in the syntheses of tricarbonyl(*trans*-1,2-dichlor-buta-1,3-diene)iron and tricarbonyl(*trans*-1-chloro-buta-1,3-diene)iron are discussed with respect to possible steric effects of the chloro-substituents on the formation of tricarbonyl(*trans,trans*-1,2,3,4-tetrachloro-buta-1,3-diene)iron.

SPEKTROSKOPISCHE Untersuchungen über Substituenteneinflüsse auf die Bindungseigenschaften in den Komplex-Systemen Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen und Tricarbonyl(buta-1,3-dien)eisen führten im Zusammenhang mit theoretischen Überlegungen zu der Vorstellung, dass elektronen-ziehende Substituenten am Dien-Liganden die Festigkeiten der koordinativen Bindungen erhöhen sollten. Die Synthesen des Tricarbonyl(chlor-cyclobutadien)eisen¹ und einiger mono- bzw. dichlor-substituierter Tricarbonyl(buta-1,3-dien)eisen-Verbindungen²⁻⁴ und deren Eigenschaften stützten diese Annahme. Eine Extrapolation dieser Überlegungen und Ergebnisse über den Einfluss der Chlor-Substituenten auf die koordinative Bindung liess—sterische Effekte zunächst unberücksichtigt gelassen—das Maximum der Stabilisierung beim entsprechenden Komplex des Hexachlor-buta-1,3-diens erwarten. Die Synthese des Tricarbonyl(hexachlor-buta-1,3—dien)eisen gelang jedoch bisher nicht.⁴ Das Ausbleiben der Verbindungsbildung wird offenbar durch sterische Wirkungen der Substituenten bedingt. Sie bestehen einer seits in abstossenden Wechselwirkungen der Chlor-Atome innerhalb des Liganden aufeinander, wodurch die für die Komplexbildung erforderliche ebene—oder angenähert ebene—Einstellung des Moleküls in der *s-cis*-Konformation erschwert oder sogar völlig verhindert werden kann. Andererseits kann auch infolge einer sterischen Wechselwirkung zwischen den elektronen-reichen Chlor-Atomen und dem Eisencarbonyl-

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

System die ausreichende Annäherung des Liganden an das Zentralatom unterbunden werden. An der die Einstellung einer angenähert 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 der Auswirkung dieser drei unter (a)–(c) aufgeführten Wechselwirkungsmöglichkeiten auf die Komplexbildung hatten wir begonnen, Komplexe mit solchen disubstituierten Buta-1,3-dienen darzustellen und zu untersuchen, in denen jeweils nur eine der als möglich erkannten Wechselwirkungsarten auftreten kann. Hierbei konnte im Fall des Tricarbonyl(2,3-dichlor-buta-1,3-dien)eisen⁴ (Typ a) gezeigt werden, dass die Substituenten in 2,3-Stellung die Einebnung zu der *s-cis*-Konformation, die in irgendeiner Stufe der zweifellos mehrstufigen Komplexbildung eingestellt werden muss, erschweren. Dadurch wird die Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion erhöht und die Komplexbildungstendenz im Verhältnis zu den gleichzeitig ablaufenden—und durch die Substituenten weitgehend unbeeinflussten—Polymerisationsreaktionen benachteiligt. Im Grundzustand des Tricarbonyl(2,3-dichlorbuta-1,3-dien)eisen ist dagegen kein sterischer Einfluss der Chlor-Atome mehr nachweisbar.⁴

Als Fortsetzung der oben skizzierten Untersuchungen sollte nun in dieser Studie geprüft werden, ob—und gegebenenfalls in welchem Ausmass—die *cis*-1,2-(bzw. *cis*-3,4-) Wechselwirkung zweier Chlor-Atome (Fall b) die Komplexbildungstendenz und die Bindungsverhältnisse sterisch beeinflussen kann. Dazu wurde auf nachfolgendem Wege Tricarbonyl(*trans*-1,2dichlor-buta-1,3-dien)eisen* synthetisiert: Bei der Chlorierung von Chloropren mit elementarem Chlor in Chloroform bei -10° entstand als Hauptprodukt 1,2,4-Trichlor-*trans*-but-2-en,⁵ aus dem durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels äthanolischer Kalilauge *trans*-1,2-Dichlorbuta-1,3-dien erhalten wurde. Dieses bildete mit Trierisendodekacarbonyl in absolutem Tetrahydrofuran Tricarbonyl(*trans*-1,2-dichlor-buta-1,3-dien)eisen als hellgelbes Öl in 14·0% Ausbeute. Die Struktur des Tricarbonyl(*trans*-2-dichlor-buta-1,3-dien)eisen—und damit auch die Anordnung der Chlor-Atome im *trans*-1,2-Dichlorbuta-1,3-dien—wird eindeutig durch das Protonenresonanz- und Massenspektrum der Verbindung bewiesen (vgl. Versuchsteil).

Eine erste Antwort auf die Frage nach dem Einfluss der in (b) diskutierten *cis*-1,2-Wechselwirkung auf die Komplexbildung liefert ein Vergleich der Ausbeute mit den in der Tabelle 1 zusammengestellten Werten (Mittelwerte aus drei Synthesen unter jeweils gleichen Bedingungen).

Konkurrenzreaktion der Komplexbildung ist die unter den Reaktionsbedingungen gleichzeitig ablaufende Polymerisation (Verharzung) der Butadiene. Die beobachteten Ausbeuten sind daher durch kinetische Faktoren bedingt.

Die für die Komplexe A und B angenähert gleichen Ausbeuten sind daher Ausdruck angenähert gleicher Bildungsgeschwindigkeiten. Nennenswerte Einflüsse der Chlor-

*Nomenklatur: *trans* bzw. *cis* jeweils auf die Stellung der grössten Substituenten an der Doppelbindung bezogen; vgl. Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* Bd. V/1c 4. Auflage, S. 845, Stuttgart (1970).

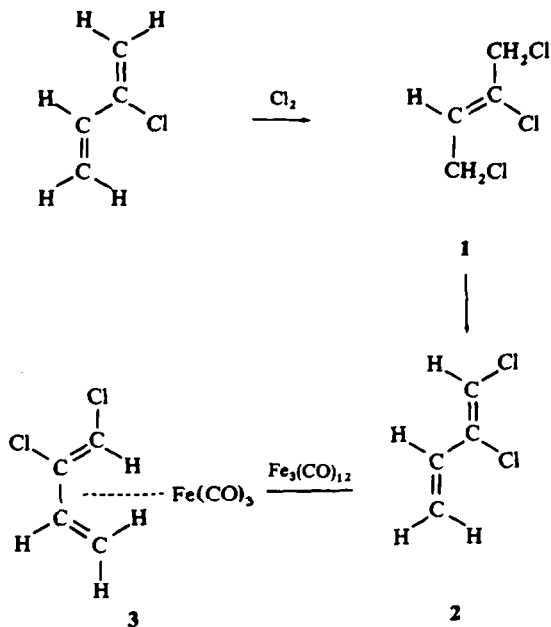


TABELLE 1. AUSBEUTE DER SYNTHESEN DER EISENTRICARBONYL-KOMPLEXE VON CHLOR-SUBSTITUIERTEN BUTADIENEN

	Eisentricarbonyl-Komplex von	Ausbeute
A		24·2
B		27·1
C		4·5
D		17·0
E		14·0

Atome auf die Aktivierungsparameter scheinen folglich nicht vorhanden zu sein. Angesichts der Fehlerbreite in der Reproduzierbarkeit der Ausbeuten scheint es nicht gerechtfertigt, aus der geringen Differenz der Werte für A und B—ebenso auch für D und E—weitere Folgerungen zu ziehen.

Die stark verringerte Ausbeute bei C wird—siehe oben—offenbar dadurch verursacht, dass die Einstellung der in irgendeiner Stufe der mehrstufigen Gesamtreaktion

erforderlichen *s-cis*-Konformation als Folge der abstossenden Wechselwirkungen der Chlor-Atome einen zusätzlichen Energieaufwand erfordert. Dieser erhöht—zusammen mit einem Entropiebeitrag—die freie Aktivierungsenthalpie der Gesamtreaktion und benachteiligt damit die Komplexbildung gegenüber der Polymerisation.

Die Ausbeuten von **D**, das für diesen Vergleich ebenfalls synthetisiert wurde (vgl. Versuchsteil), und **E** sind wiederum angenähert gleich, aber deutlich höher als für **C** und niedriger als für **A** (bzw. **B**). Offensichtlich erhöht also bereits die Anwesenheit eines Chlor-Atoms an C(2) (Verbindung **D**)—durch abstossende Wechselwirkung mit dem Wasserstoff-Atom an C(3)—die Energie der *s-cis*-Konformation und damit die Aktivierungsenergie der Komplexbildung erkennbar. Die Einführung eines weiteren Chlor-Atoms an C(1) (Verbindung **D**) verändert die Ausbeute nur noch unwesentlich. Wiederum erscheint es nicht gerechtfertigt, aus der geringen Differenz zwischen **D** und **E** weitere Schlüsse zu ziehen. Die Ausbeutezahlen gestatten jedoch die Aussage, dass die *cis*-1,2-Stellung beider Chlor-Atome keine wesentlich über die bei **D** beobachteten Verhältnisse hinausgehende Auswirkung auf die Aktivierungsenergie erzeugt. Dies ist vermutlich eine Folge der Tatsache, dass sich während der Gesamtreaktion die Konfigurationsverhältnisse in diesem Teilbereich des des Moleküls überhaupt nicht grundlegend verändern.

Die Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen, die sich bekanntlich in strukturell ähnlichen Metall-Carbonylen als empfindliche Sonden für die (mittlere) Elektronendichte am Metall-Atom verwenden lassen (vgl. 6 und dort zitierte Literatur), ermöglichen einen Einblick in die Grundzustände der in die Untersuchungen einbezogenen Moleküle (Tabelle 2).

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen,⁴ dass die durch die Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen analysierten Substituenten-Einflüsse Regelmässigkeiten erkennen lassen:

- (a) Substituenten an C(1) bzw. C(4) erzeugen etwa doppelt so grosse Veränderungen der Frequenzen wie Substituenten an C(2) bzw. C(3).
- (b) Die Einflüsse von zwei Substituenten sind in 2,3-Stellung additiv, in 1,4-Stellung angenähert additiv.




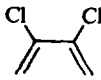

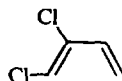
Diese Aussagen können unmittelbar aus der Tabelle 2 entnommen werden.

Aus der Beobachtung, dass sich in **C** die Substituenten-Einflüsse in Bezug auf den Wert in **D** addieren, kann gefolgert werden, dass sich die beiden Chlor-Atome im Grundzustand des Moleküls gegenseitig nicht erkennbar in ihrem Einfluss auf die koordinative Bindung behindern.

Auch für Verbindung **E** ist für alle drei Carbonyl-Valenzschwingungsfrequenzen die Additivität erfüllt (Summe aus den an **B** und **D** gemessenen Frequenzänderungen). Damit kann auch für den Grundzustand von **E** festgestellt werden, dass sich die *cis*-ständigen Chlor-Atome an C(1) und C(2) trotz ihrer unmittelbaren Nachbarschaft nicht erkennbar in ihrem Einfluss auf die koordinative Bindung behindern.

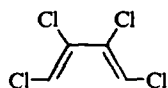
Die bisherigen Untersuchungen hatten ergeben, dass zwei Chlor-Atome in 2,3-Stellung des Butadiens die Aktivierungsenergie der Bildung des Tricarbonyl(2,3-dichlorbuta-1,3-dien)isen im Vergleich zum unsubstituierten Komplex etwas erhöhen, die Komplexbildung jedoch nicht verhindern.⁴ Ein analoges Ergebnis wurde hier für das *trans*-1,2-Dichlor-but-1,3-dien erhalten, wobei auch in diesem Molekül die 2,3-Wechselwirkung (zwischen Cl(2) und H(3)) den wesentlichen Beitrag

TABELLE 2. CARBONYL-VALENZSCHWINGUNGSFREQENZEN (IN CM^{-1}) EINIGER CHLOR-SUBSTITUIERTER TRICARBONYL (BUTA-1,3-DIEN)EISEN-KOMPLEXE

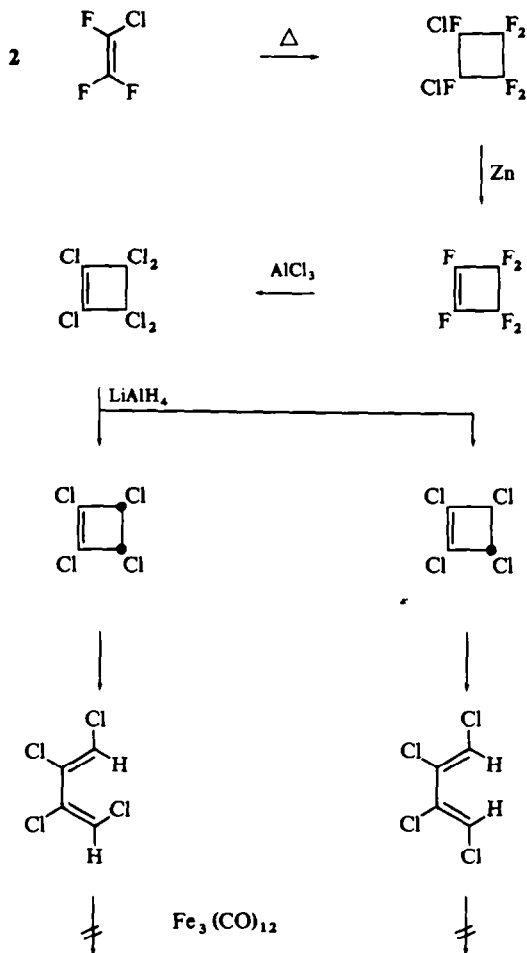
Eisentricarbonyl-Komplex von	1	2	3
O 	2046(0)	1978(0)	1968(0)
A 	2073(27)	2013(35)	2003(35)
B 	2063(17)	1999(21)	1989(21)
C 	2062(16)	2000(22)	1990(22)
D 	2053(7)	1989(11)	1982(14)
E 	2071(25)	2013(35)	2003(35)

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

liefert, während durch die *cis*-1,2-Wechselwirkung kein massgeblicher zusätzlicher Anstieg verursacht wird. Kombiniert man nun zwei solche Einheiten mit vicinal *cis*-ständigen Chlor-Atomen zum *trans, trans*-1,2,3,4-Tetrachlor-buta-1,3-dien,



so sollte auf Grund der obigen Ergebnisse das Ausmass der Wechselwirkung dieser vier Chlor-Atome nicht wesentlich über demjenigen im 2,3-Dichlor-buta-1,3-dien liegen. Um diese Frage im Hinblick auf unser Problem über den Substituenten-Einfluss auf die Metall-Komplexe von Butadienen weiter zu verfolgen, haben wir versucht, auch das Tricarbonyl(*trans, trans*-1,2,3,4-tetrachlor-buta-1,3-dien)eisen auf folgendem Wege zu synthetisieren: Trifluorchloräthylen wurde thermisch zum Hexafluor-1,2-dichlor-cyclobutan⁷ dimerisiert, das mit Zink in Perfluor-cyclobuten überführt wurde.⁸ An Aluminiumchlorid wurden dessen Fluor-Atome durch Chlor ausgetauscht.^{9,10} Reduktion des so erhaltenen Perchlorcyclobutens mit Lithium-aluminiumhydrid ergab 1,2-*trans*-3,4-Tetrachlor-cyclobut-1-en und 1,2-*cis*-3,4-Tetrachlor-cyclobut-1-en.¹⁰ Durch symmetrie-erlaubte konrotatorische Ringöffnung wurden hieraus *trans, trans*-1,2,3,4-Tetrachlor-buta-1,3-dien und *cis, trans*-1,2,3,4-Tetrachlor-buta-1,3-dien gewonnen. Trotz intensiver Versuche konnte jedoch keines dieser Tetrachlorbutadiene mit Trieisendodekacarbonyl in einen entsprechenden Komplex übergeführt werden.



Bei diesen Komplexbildungsreaktionen wurde—im Gegensatz zu den früheren Umsetzungen mit geringer chlor-substituierten Butadienen—das eingesetzte Tetrachlorbutadien nahezu quantitativ zurückgewonnen. Damit ist also auch die Polymerisation (Verharzung)—offenbar als Folge der Tetrasubstitution—nicht mehr möglich. Daher kann das Ausbleiben der Komplexbildung in diesem Falle nicht damit erklärt werden, dass von den Konkurrenzreaktionen die Komplexbildung als Folge erhöhter Aktivierungsenergie zu langsam abläuft und somit nicht mehr in erkennbarem Ausmass eintritt. Das Ausbleiben der Komplexbildung hat daher seine Ursache offenbar in einer grundsätzlichen Unfähigkeit des Tetrachlorbutadiens zur Komplexbildung mit der Eisentricarbonylgruppe. Dieses Verhalten kann durch zwei Ursachen bedingt sein:

1. Die Anhäufung der Substituenten im Molekül verhindert—wider Erwarten angesichts der bisherigen Ergebnisse—die in einer Stufe der Komplexbildung erforderliche Ausbildung der *s-cis*-Konformation.

2. Die Substituenten verändern die Elektronenstruktur des Butadiens in einer

Weise, dass es seine Fähigkeit verliert, koordinative Bindungen zum nullwertigen Eisen auszubilden.

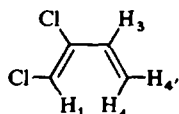
Bisherige Untersuchungen an verschiedenen trichlorsubstituierten Butadienen weisen darauf hin, dass Ursache 2 die Komplexbildung verhindert. Hierüber wird im grösseren Zusammenhang demnächst berichtet.

EXPERIMENTELLER TEIL

Tricarbonyl(trans-1,2-dichlor-but-1,3-dien)eisen

Verbindung 2 wurde nach Petrow⁵ durch 1,4-Chlorierung von Chloropren in Chloroform bei -10° und anschliessende Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem als Hauptprodukt erhaltenen 1 mit äthanolischer Kalilauge gewonnen. Die 1,2-*cis*-Stellung der Chlor-Atome in 2, die von Petrow vermutet, aber nicht nachgewiesen wurde, folgt aus der Analyse des Protonenresonanz-Spektrums des Komplexes 3 (s.u.).

Zu einer intensiv gerührten Suspension von 120 g (0.24 Mol) Trieisendodekacarbonyl¹¹ in 400 ml absol. Tetrahydrofuran wurde unter Stickstoff-Atmosphäre bei Zimmertemperatur innerhalb 30 Minuten eine Lösung von 34.5 g (0.28 Mol) 2 in 50 ml absol. Tetrahydrofuran zugetropft und das Reaktionsgemisch anschliessend drei Stunden unter fortgesetztem Rühren auf 60° erhitzt. Dann wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt, vom Unlöslichen abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand schliesslich bei $55^\circ/0.7$ Torr destilliert. Das Destillat wurde dann in Petroläther an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Vom Eluat wurde das Lösungsmittel abgezogen und durch anschliessende Destillation des Rückstandes bei $50.5-51.5^\circ/0.7$ Torr 10.2 g (0.039 Mol; 14.0%, bezogen auf eingesetztes 2) 3 als hellgelbes Öl erhalten (Schmp. $< -12^\circ$). ($C_7H_4Cl_2FeO_3$ (262.9) Ber: C, 31.97; H, 1.53, Fe, 21.25; Cl, 26.98 Gef: C, 32.19; H, 1.55; Fe, 21.32; Cl, 27.19). Mol.-Gewicht (osmometrisch in $CHCl_3$): 278; (massenspektrometrisch, bezogen auf das Hauptisotop ^{56}Fe): 262 (^{35}Cl ^{35}Cl), 264 (^{37}Cl ^{35}Cl), 266 (^{37}Cl ^{37}Cl). IR-Spektrum (CCl_4): $\nu_{C=O}$ 2073, 2013, 2003 cm^{-1} . weitere Banden bei 1440, 1336, 1278, 1084, 1033, 704, 624, 601 cm^{-1} . 1H -NMR-Spektrum:



Chemische Verschiebungen (CCl_4 , TMS inn. STd., δ -Werte in ppm): H₁ 4.83; H₃ 5.99; H₄ 1.99; H₄' 2.22. Kopplungskonstanten (in Hz):

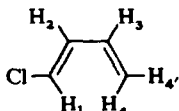
$$J(1.3) = 1.9; J(1.4) = 0; J(1.4') = 0; J(3.4) = 9.5; J(3.4') = 8.1; J(4.4') = 3.0.$$

Im Massenspektrum von 3 beobachtet man neben den verschiedenen Molekülpeaks (s. o.), die hinsichtlich Massenzahlen und Intensitäten den Isotopenverteilungen von Fe, Cl und C entsprechen, auch die Signale der jeweils um 1, 2 bzw. 3 CO-Gruppen ärmeren Fragmente, deren Intensitäten grösser sind als diejenige des Molekülpeaks und mit abnehmender Zahl von Carbonylgruppen ansteigen. Ausserdem werden mit beträchtlichen Intensitäten Fragmente beobachtet, die sich aus dem Stamm-Molekül durch Abspaltung von einem bzw. zwei Chlor-Atomen ableiten; und auch von diesen Spezies identifiziert man wiederum jeweils die um 1-2 bzw. 3 CO-Gruppen ärmeren Bruchstücke. Den Basispeak erzeugt überraschend ein Ion $C_4H_4^+$, über dessen Struktur jedoch keine Aussage möglich ist.

Tricarbonyl(trans-1-chlor-but-1,3-dien)eisen

Trans-1-Chlor-but-1,3-dien (10.5 g; 0.12 Mol) wurden in 60 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre innerhalb 30 Minuten zu einer intensiv gerührten Suspension von 60 g (0.12 Mol) Trieisendodekacarbonyl¹¹ in 150 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Unter fortgesetztem Rühren wurde das Reaktionsgemisch dann 3 Stunden auf 60° erhitzt und schliesslich 12 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann wurde vom Unlöslichen abfiltriert, vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wurde in Pentan an

neutralem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Bei der anschliessenden Destillation wurden 8.0 g (27%) Tricarbonyl(*trans*-1-chlor-buta-1,3-dien)eisen vom Siedepunkt 33°/0.1 Torr erhalten. Die Verbindung wurde anschliessend aus *n*-Pentan umkristallisiert (Schmp. 28°). $C_7H_3ClFeO_3$ (228.42) Ber: C, 36.81; H, 2.21; Cl, 15.52; Fe, 24.45. Gef: C, 36.69; H, 2.17; Cl, 15.78; Fe, 24.62). Mol. Gewicht (osmometrisch in Benzol): 242; (massenspektrometrisch, bezogen auf das Hauptisotop ^{56}Fe): 228 (^{35}Cl) und 230 (^{37}Cl). IR-Spektrum (CCl_4): Carbonyl-Frequenzen: 2063, 1999, 1989 cm^{-1} ; weitere intensive Banden bei 1370, 1292, 1201, 1124, 1048, 1014, 910, 870, 722, 668 und 600 cm^{-1} . 1H -NMR-Spektrum



Chemische Verschiebungen (CCl_4 ; TMS inn. Std., δ -Werte in ppm): H_1 4.17; H_2 4.55; H_3 4.83; H_4 1.97; H_4' 2.37 Kopplungskonstanten (in Hz): $J(1,2) = 7.0$; $J(1,3) = 1.7$; $J(2,4) = 1.4$; $J(2,4') = 0.8$; $J(3,4) = 8.5$; $J(3,4') = 9.5$; $J(4,4') = 2.4$.

Im Massenspektrum der Verbindung werden neben den verschiedenen Molekülpeaks, die hinsichtlich Massenzahlen und Intensitäten den Isotopenverteilungen von Fe, Cl und C entsprechen, auch die Signale der jeweils um 1, 2 bzw. 3 CO-Gruppenärmeren Fragmente beobachtet, deren Intensitäten mit sinkender Zahl von Carbonylgruppen anwachsen. Ausserdem werden Fragmente beobachtet, die sich aus dem Stamm-Molekül bzw. dessen CO-ärmeren Fragmenten durch Abspaltung des Chlor-Atoms ableiten lassen.

Versuche zur Darstellung von Tricarbonyl(1,2,3,4-tetrachlor-buta-1,3-dien)eisen:

(a) *trans, trans*-1,2,3,4-Tetrachlor-buta-1,3-dien. 1,2-*trans*-3,4-Tetrachlor-cyclobut-1-en¹⁰ wurde unter Stickstoff-Atmosphäre 20 Minuten lang auf 170° erhitzt. Die hierbei einsetzende Ringöffnung führte jedoch nur bis zu einem Gleichgewicht,¹² dessen Komponenten gaschromatographisch ($Si/90^\circ$) getrennt wurden. Mit einem Umsatz von 80% wurde so *trans, trans*-1,2,3,4-Tetrachlorbuta-1,3-dien vom Schmelzpunkt 51° ($n_D^{60} = 1.5432$) gewonnen.* Die Verbindung ist mit derjenigen identisch, die—neben anderen Isomeren—aus verschiedenen anderen Ausgangsmaterialien zugänglich ist,^{13,14} und für das *cis, cis*-Stellung der Chlor-Atome von Mack¹⁵ nachgewiesen wurde. 1H -NMR-Spektrum (CCl_4 ; TMS inn. Std.): Singulett bei $\delta = 6.71$ ppm.

(b) *trans, cis*-1,2,3,4-Tetrachlor-buta-1,3-dien. 1,2-*cis*-3,4-Tetrachlor-cyclobut-1-en¹⁰ wurde unter Stickstoff-Atmosphäre 30 Minuten lang auf 190° erhitzt. Auch hier führte die Isomerisierung nur bis zu einem Gleichgewicht, dessen Komponenten wiederum gaschromatographisch ($Si/90^\circ$) getrennt wurden. Sdp. 62°/7 Torr. Die Ringöffnung verläuft ebenfalls stereospezifisch konrotatorisch. Das entstandene *trans, cis*-1,2,3,4-Tetrachlor-buta-1,3-dien kann—neben dem *trans, trans*-Isomeren—auch durch Chlorwasserstoff-Abspaltung aus 1,1,2,3,4,4-Hexachlorbutan erhalten werden. Die analytische Zusammensetzung der Verbindung ist durch das Massenspektrum gesichert. Im 1H -NMR-Spektrum werden zwei Singuletts bei $\delta = 6.63$ und 6.91 ppm (CCl_4 ; TMS inn. Std.) beobachtet.

(c) Eine Lösung von 19.2 g (0.1 Mol) *trans, trans*-1,2,3,4-Tetrachlor-buta-1,3-dien in 30 ml absol. Tetrahydrofuran wurde bei Zimmertemperatur unter Stickstoff-Atmosphäre innerhalb von 15 Minuten zu einer intensiv gerührten Suspension von 50 g (0.1 Mol) Trieisendodekacarbonyl¹¹ in 100 ml absol. Tetrahydrofuran getropft. Dann wurde das Reaktionsgemisch unter fortgesetztem Rühren 3 Stunden auf 60° erhitzt und schliesslich 12 Stunden bei Zimmertemperatur weitergerührt. Aufarbeitung wie auf S. 4461 beschrieben. Der gewünschte Komplex wurde jedoch nicht erhalten; vielmehr konnte praktisch das gesamte eingesetzte Tetrachlorbutadien zurückgewonnen werden. In weiteren Versuchen wurde die Reaktionsdauer bis auf zwei Tage ausgedehnt bzw. im Autoklaven bis zu einer Temperatur von 120° gearbeitet. Ausserdem wurde das Lösungsmittel (Tetrahydrofuran und *n*-Hexan) und das eingesetzte Eisencarbonyl (Trieisendodekacarbonyl und Diisensenneacarbonyl) variiert. In keinem der Versuche konnte ein Hinweis auf

*Bei dieser Ringöffnung kann—neben der Ausgangsverbindung—nur ein Ringöffnungsprodukt nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich um dasjenige Isomere, das nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbital-Symmetrie in einer thermisch symmetrierlaubten Reaktion entstehen sollte. Dieses Prinzip bestimmt mithin—trotz der Anwesenheit der Substituenten—einen streng stereospezifischen Verlauf dieser Isomerisierung.

die Bildung des Tricarbonyl(*trans, trans*-1,2,3,4-tetrachlor-but-1,3-dien)eisen entdeckt werden.

In analoger Weise blieben auch die entsprechenden Versuche zur Synthese des Tricarbonyl(*trans, cis*-1,2,3,4-tetrachlor-buta-1,3-dien)eisen ohne Ergebnis.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige Förderung dieser Untersuchungen.

LITERATUR

- ¹ H. A. Brune und G. Horlbeck, *Z. Naturf.* **25b**, 326 (1970)
- ² H. A. Brune, W. Schwab und H. Hüther, *Ibid.* **24b**, 1518 (1969)
- ³ H. A. Brune und W. Schwab, *Tetrahedron* **26**, 1357 (1970)
- ⁴ H. A. Brune, G. Horlbeck und W. Schwab, *Ibid.*, **28** (1972) im Druck
- ⁵ A. A. Petrow, *Zh. Obshch. Khim.* **13**, 104 (1943); *Chem. Abstr.* **38**, 329 (1944)
- ⁶ R. D. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 165 (1960)
- ⁷ A. L. Henne und R. P. Ruh, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 279 (1947)
- ⁸ A. T. Blomquist und P. P. Nicholas, *J. Org. Chem.* **32**, 863 (1967)
- ⁹ W. C. Solomon, L. A. Dee und D. W. Schults, *Ibid.* **31**, 1551 (1966)
- ¹⁰ H. Huber, Dissertation Univ. Karlsruhe (1970) private Mitteilung
- ¹¹ R. B. King, *Organometallic Syntheses* (Herausg. J. J. Eisch und R. B. King) Vol. 1, S. 95 Academic Press, New York (1965)
- ¹² H. A. Brune und W. Schwab, *Tetrahedron* **25**, 4375 (1969)
- ¹³ E. Müller und F. Hüther, *Chem. Ber.* **64**, 589 (1931)
- ¹⁴ C. E. Frank und A. U. Blackham, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3283 (1950)
- ¹⁵ W. Mack, *Angew. Chem.* **77**, 260 (1965)