

## ÜBER DIE DARSTELLUNG METHYL-SUBSTITUIERTER CYCLOBUTADIENEISEN-TRICARBONYLE

HANS ALBERT BRUNE, WIPRECHT EBERIUS UND HANS PETER WOLFF

*Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. December 1967)

### SUMMARY

The same (1,2-dimethylcyclobutadiene)iron tricarbonyl results from the reaction of three isomeric dichlorodimethylcyclobutenes with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . (Trimethylcyclobutadiene)- and (tetramethylcyclobutadiene)iron tricarbonyl were prepared in an analogous way. Spectral and chemical properties of the complexes depend on the degree of methylation.

### ZUSAMMENFASSUNG

Aus drei isomeren Dichlordimethylcyclobutenen entsteht mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  das gleiche (1,2-Dimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl. In entsprechender Weise wurden das (Trimethylcyclobutadien)- und das (Tetramethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl hergestellt. Die spektralen und die chemischen Eigenschaften der Komplexe hängen vom Grad der Methylierung ab.

### EINLEITUNG

Das im freien Zustand nur kurzlebige Cyclobutadien<sup>1</sup> läßt sich bekanntlich durch Komplexbildung mit Übergangsmetallen in z.T. sehr ausgeprägter Weise stabilisieren<sup>2</sup>.

So ist Cyclobutadieneisen-tricarbonyl<sup>3</sup> eine—bei  $-10^\circ$  selbst in Lösung—monatelang ohne erkennbare Zersetzung\* haltbare Verbindung. Durch ähnlich ausgeprägte Beständigkeit zeichnet sich das (Tetramethylcyclobutadien)nickel-dichlorid<sup>4</sup> aus. Es wird selbst durch konzentrierte wässrige Salzsäure innerhalb einiger Stunden nicht merklich verändert.

Angesichts dieser Stabilität war es überraschend, daß das (Tetramethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl—trotz eingehender Versuche zu seiner Synthese<sup>5</sup>—unbekannt blieb. Auch partiell methylierte Cyclobutadieneisen-tricarbonyle wurden bisher nicht dargestellt.

\* Die Beständigkeit wurde an Hand des Protonenresonanz-Spektrums einer unverdünnten Probe und einer Lösung der Verbindung in Tetrachlorkohlenstoff durch das Ausbleiben der Entstehung neuer Linien von Zersetzungsprodukten und insbesondere durch die unveränderte Halbwertsbreite des Signals über drei Monate hinweg geprüft. Die Bildung von Zersetzungsprodukten sollte paramagnetische Eisen-Verbindungen erwarten lassen, die sich in einer ausgeprägten Linienverbreiterung offenbaren müßten.

Auf der anderen Seite war offenbar die Synthese des unmethylierten Cyclobutadiennickel-dichlorids—trotz leichter Zugänglichkeit des als Ausgangsverbindung geeigneten 3,4-Dichlor-1-cyclobuten—oder partiell methylierter Cyclobutadiennickel-dichloride nicht gelungen.

Diese Beobachtungen ließen vermuten, daß Methylgruppen möglicherweise einen starken Einfluß auf die Komplexstabilität und damit auch auf die Bildungstendenz ausüben könnten und sich in den Eisen- bzw. Nickel-Verbindungen in entgegengesetzter Richtung auswirken: Während im Cyclobutadieneisen-tricarbonyl-System Methylgruppen labilisierend wirken und daher nur die unmethylierte Verbindung ausreichend beständig ist, stabilisieren sie das Cyclobutadiennickel-dichlorid-System. Ein solches Verhalten wäre vom Standpunkt der Theorie der koordinativen Bindung aus durchaus verständlich: In den Eisen-Komplexen ist die Akzeptorwirkung des nullwertigen Eisens wenig ausgeprägt, so daß nur eine relativ schwache dative Bindung vom Liganden zum Zentralatom resultiert; umgekehrt ist gerade wegen der Nullwertigkeit des Zentralatoms mit starken Rückgabebindungen zu rechnen, deren Ausbildung jedoch durch elektronenspendende Substituenten am Cyclobutadien-System erschwert wird. Das zweiwertige Nickel ist dagegen wegen seiner höheren effektiven Kernladungszahl ein ausgesprochen guter Akzeptor, und die resultierende dative Bindung vom Liganden zum Zentralatom wird daher durch elektronenspendende Substituenten verstärkt; demgegenüber sind die Rückgabebindungen vom Nickel zum Liganden vermutlich wesentlich schwächer als bei den Eisen-Verbindungen.

Eine kritische experimentelle Prüfung dieser Vorstellungen könnte daher zu einer Vertiefung des Verständnisses der Bindungsverhältnisse in metallorganischen Verbindungen der Übergangsmetalle beitragen.

Aus diesem Grunde wurde im Rahmen von Untersuchungen über Derivate des partiell methylierten Cyclobutadiens<sup>6</sup> versucht, auch Metallkomplexe des Di- und Trimethylcyclobutadiens zu synthetisieren. Hier soll zunächst über die Ergebnisse im System Cyclobutadieneisen-tricarbonyl referiert werden\*. Über entsprechende Komplexe des Nickel-dichlorids wird gesondert berichtet.

## ERGEBNISSE

### (1,2-Dimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl

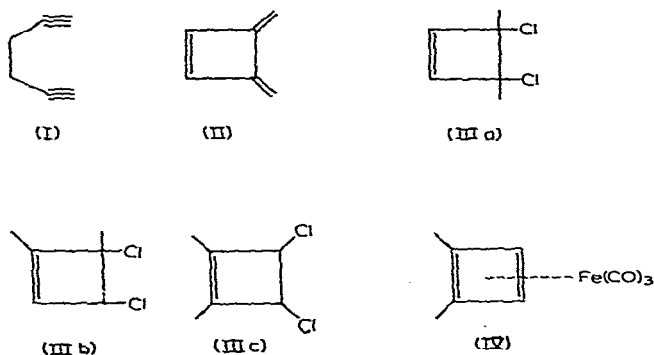
Bei der thermischen Isomerisierung von 1,5-Hexadiin (I)<sup>8</sup> im Stickstoffstrom bei 350° entsteht mit 85 % Ausbeute Dimethylencyclobuten (II)<sup>9</sup>. Dieses addiert in absol. Diäthyläther bei -78° zwei Moleküle Chlorwasserstoff und bildet die drei isomeren 3,4-Dichlordimethyl-1-cyclobutene (IIIa)–(IIIc)<sup>6</sup>.

Diese Isomeren können gaschromatographisch in präparativen Mengen rein erhalten werden.

Aus dem Isomerengemisch entsteht mit überschüssigem Dieisen-enneacarbonyl in absol. Tetrahydrofuran bei 20° bzw. 60° in 16 % Ausbeute (1,2-Dimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl (IV) als hellgelbes Öl. Aus entsprechenden Ansätzen

\* Die Protonenresonanz-Spektren dieser Verbindungen einschließlich der beobachtbaren <sup>13</sup>C–H-Kopplungen wurden bereits ausführlich beschrieben und hinsichtlich der Struktur des komplex gebundenen Cyclobutadiens diskutiert<sup>7</sup>.

mit den reinen Isomeren (IIIa), (IIIb) oder (IIIc) wird—wenn auch mit unterschiedlicher Reaktionsgeschwindigkeit\*—die gleiche, einheitliche Komplexverbindung erhalten.



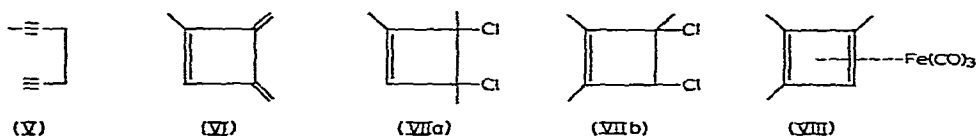
Das Protonenresonanz-Spektrum von (IV) zeigt zwei Singulets (Halbwertsbreiten 0.8 Hz) im Intensitätsverhältnis 1 : 3 bei  $\tau = 6.10$  ("olefinische" Protonen) und  $\tau = 8.24$  ppm (Methylprotonen). Die Kopplungskonstante der  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplung der olefinischen Protonen wurde zu  $189.2 \pm 0.2$  Hz, diejenige der Methylgruppen zu  $128.6 \pm 0.2$  Hz gemessen. Beide Satelliten-Dubletts zeigen keine zusätzliche Aufspaltung.

Die beiden Methylgruppen stehen im Cyclobutadien-System in 1,2-Stellung. Dies folgt einerseits aus der Struktur von (IIIa), (IIIb) und (IIIc): sie enthalten nach Ausweis der Protonenresonanz-Spektren<sup>6</sup> die beiden Methylgruppen stets an benachbarten Kohlenstoff-Atomen. Die mit ihnen durchgeführte Synthese der Komplexverbindung erfolgt unter so milden Reaktionsbedingungen, daß eine Methylgruppen-Wanderung unter der Wirkung des überschüssigen Dieisen-enneacarbonyls oder der hieraus im Ablauf der Reaktion entstehenden Sekundärprodukte unwahrscheinlich ist. Ein eindeutiger Beweis für die 1,2-Stellung der Methylgruppen folgt unmittelbar aus dem Protonenresonanz-Spektrum von (IV): Im unsubstituierten Cyclobutadieneisen-tricarbonyl koppeln die an diagonal im Ring gegenüber stehende Kohlenstoff-Atome gebundenen Protonen (1,3-Stellung) mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 8.9$  Hz<sup>7</sup>; für die vicinale Kopplung gilt dagegen  $|J_{\text{vic}}| < 0.2$  Hz. Völlig entsprechend beobachtet man für die Diagonalkopplung im (Acetylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl  $J[\text{H}(2)-\text{H}(4)] = 9.3$  Hz, dagegen  $J[\text{H}(2)-\text{H}(3)] = J[\text{H}(3)-\text{H}(4)] = 0$  Hz (in beiden Verbindungen können diese Kopplungen wegen der Identität der diagonal gegenüber liegenden Protonen in  $^{12}\text{C}$ -H-Spektrum nur im  $^{13}\text{C}$ -H-Spektrum beobachtet werden). Im oben beschriebenen (Dimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl sind neben dem Hauptsignal der olefinischen Protonen auch seine  $^{13}\text{C}$ -H-Satelliten eindeutige Singulets mit Halbwertsbreiten um 0.8 Hz. Hieraus folgt, daß die Kopplungskonstante zwischen den beiden unmittelbar an den Ring gebundenen Protonen Null ist. Dies kann nach den Ergebnissen an den anderen Cyclobutadien-Komplexen (s.o.) nur einer vicinalen Anordnung der olefinischen Protonen und damit einer 1,2-Stellung der Methylgruppen entsprechen.

\* Die Kinetik dieser Bildungsreaktionen wird z.Zt. quantitativ untersucht.

*(Trimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl*

Aus (I) entsteht mit Methyljodid und Natriumamid in flüssigem Ammoniak 1,5-Heptadiin (V)<sup>8</sup>. Seine thermische Isomerisierung bei 390° liefert Methyltrimethylen-cyclobuten (VI)<sup>9</sup>. Mit überschüssigem Chlorwasserstoff entstehen in absol. Diäthyläther bei -78° zwei isomere 3,4-Dichlortrimethyl-1-cyclobutene [(VIIa) und (VIIb)]<sup>6</sup>. Sie können gaschromatographisch getrennt werden.

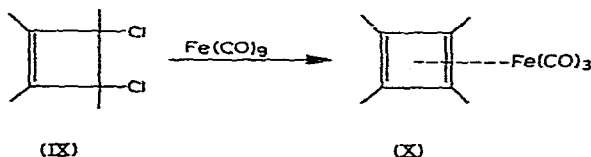


Bei der Umsetzung des Isomerengemisches (VIIa) und (VIIb) mit Dieisen-enneacarbonyl in absol. Tetrahydrofuran wird in 23% Ausbeute (Trimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl (VIII) als orangerote Flüssigkeit erhalten.

Das Protonenresonanz-Spektrum von (VIII) zeigt drei Singulets bei  $\tau=6.08$  (olefin. Proton),  $\tau=8.23$  und  $\tau=8.26$  ppm (Methylprotonen) im Intensitätsverhältnis 1:3:6 (alle Halbwertsbreiten 0.8 Hz). Die Kopplungskonstante der  $^{13}\text{C}$ -H-Kopplung des olefinischen Protons beträgt  $186.7 \pm 0.2$ , diejenige beider Methylgruppen  $128.3 \pm 0.2$  Hz. Alle drei Satellitensysteme offenbaren keine zusätzlichen Proton-Proton-Kopplungen.

*(Tetramethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl*

Aus 3,4-Dichlortetramethyl-1-cyclobuten (IX)<sup>10</sup> entsteht mit Dieisen-enneacarbonyl in absol. Tetrahydrofuran das zitronengelbe (Tetramethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl (X) mit 26% Ausbeute.



Das Protonenresonanz-Spektrum enthält ein Singulett bei  $\tau=8.32$  ppm mit einer Halbwertsbreite von 1.5 Hz. An den  $^{13}\text{C}$ -H-Satelliten—klare Singulets mit 1.0 Hz Halbwertsbreite ohne erkennbare zusätzliche Proton-Proton-Kopplung—wird eine Kopplungskonstante  $J(^{13}\text{C}-\text{H})=128.6$  Hz gemessen.

Die relative Beständigkeit der Komplexverbindungen gegenüber Luftsauerstoff läßt sich qualitativ an Hand der Linienverbreiterung der Protonenresonanz-Signale als Funktion der Zeit abschätzen (vgl. dazu Fußnote auf S. 485). Man findet: Cyclobutadieneisen-tricarbonyl  $\gg$  (Dimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl  $>$  (Trimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl  $\cong$  (Tetramethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl. Methylierung setzt mithin die Aktivierungsenergie der Oxydation offensichtlich beträchtlich herab. Parallel zu diesem Ergebnis zeigen die Valenzschwingungsfrequenzen der Carbonylgruppen eine monotone Abhängigkeit vom Methylierungsgrad (Tabelle 1). Die  $\text{C}\equiv\text{O}$ -Valenzschwingungsfrequenzen nehmen mit steigendem Methylierungsgrad monoton ab. Dieses Ergebnis spricht für eine Erhöhung der Rück-

gabebindungsanteile vom Eisen zu den Carbonylgruppen und einer daraus resultierenden Verringerung der Bindungsordnung in den  $C\equiv O$ -Bindungen. Somit werden offenbar die Rückgabebindungen des nullwertigen Eisens in die unbesetzten Elektronenzustände des Cyclobutadiens mit steigender Methylierung des Ringsystems geschwächt. Eingehendere Untersuchungen über die Komplex-Stabilitäten werden z.Zt. durchgeführt.

TABELLE 1

VALENZSCHWINGUNGSFREQUENZEN DER CARBONYLGRUPPEN IN CYCLOBUTADIENEISEN-TRICARBONYL-KOMPLEXEN

| Eisen-tricarbonyl-Komplexe von | $\nu(C\equiv O)$<br>( $cm^{-1}$ ) |      |
|--------------------------------|-----------------------------------|------|
| Cyclobutadien                  | 2055                              | 1985 |
| Dimethylcyclobutadien          | 2045                              | 1970 |
| Trimethylcyclobutadien         | 2040                              | 1960 |
| Tetramethylcyclobutadien       | 2035                              | 1955 |

Eine Analyse der Protonenresonanz-Spektren einschließlich der direkten  $^{13}C$ -H-Kopplung und zweier weiterer Long-Range  $^{13}C$ -H-Kopplungen ergaben für das Cyclobutadien-System eine einheitliche Bindungsordnung aller Ringbindungen und eine quadratische Anordnung der Atomlagen. Hierüber wurde gesondert berichtet<sup>7</sup>.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

##### (1,2-Dimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl (IV)

In eine Suspension von 48.7 g (0.134 Mol) Dieisen-enneacarbonyl<sup>11</sup> in 100 ml absol. Tetrahydrofuran wurde etwa 30 Min lang unter starkem Rühren Reinstickstoff eingeleitet. Dann wurde ebenfalls unter Stickstoff eine Lösung von 10.1 g (0.067 Mol) des Isomerengemisches der 3,4-Dichlordimethylcyclobutene [(IIIa)–(IIIc)] in 30 ml Tetrahydrofuran auf einmal zugegeben und kräftig gerührt. Die Reaktionsmischung wurde 6 Stdn. bei 20°, dann 3 Stdn. auf 60° gehalten. Die tief dunkelrote Lösung wurde unter  $N_2$ -Druck durch eine G-1-Fritte filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel und während der Reaktion entstandenes Eisen-pentacarbonyl im Vakuum abdestilliert. Aus dem Rückstand wurde (IV) bei einer Badtemperatur von 130° in einem Siedebereich von 80–90°/2 mm abdestilliert. Nochmalige Destillation in einer Mikroapparatur lieferte 2.4 g (16%) (IV). Sdp. 40°/0.1 mm; Schmp. –11 bis –10°. (Gef.: C, 48.77; H, 3.76.  $C_9H_8FeO_3$  ber.: C, 49.11; H, 3.67%.)

In weiteren Versuchen wurden—wenn auch mit geringeren Substanzmengen—die Isomeren (IIIa), (IIIb) bzw. (IIIc) unter den gleichen Reaktionsbedingungen umgesetzt und identischer Komplex (IV) erhalten.

##### (Trimethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl (VIII)

10.4 g (0.062 Mol) 3,4-Dichlortrimethyl-1-cyclobuten (Isomerengemisch) wurden mit 56.5 g (0.15 Mol) Dieisen-enneacarbonyl in 250 ml absol. Tetrahydrofuran—analog wie bei (IV)—umgesetzt (Reaktionstemperaturen für optimale Ausbeute:

4.5 Stdn. bei 30° und 3.5 Stdn. bei 60°. Nach zweimaliger Destillation wurden bei einer Badtemperatur von 70° 3.4 g (23%) (VIII) vom Sdp. 44°/0.5 mm als orangerote Flüssigkeit erhalten. Schmp. –23 bis –22°. (Gef.: C, 51.57; H, 4.72.  $C_{10}H_{10}FeO_3$  ber.: C, 51.32; H, 4.31 %.)

(Tetramethylcyclobutadien)eisen-tricarbonyl (X)

15.0 g (0.084 Mol) 3,4-Dichlortetramethyl-1-cyclobuten und 62.0 g (0.168 Mol) Dieisen-enneacarbonyl wurden in 300 ml absol. Tetrahydrofuran—analogue wie bei (IV)—4 Stdn. bei 30° und dann 3 Stdn. bei 60° gerührt. Nach Filtration, Abziehen des Lösungsmittels und zweimaliger Destillation wurden 5.4 g (26%) (X) als hellgelbes Öl gewonnen, das in zitronengelben Kristallen erstarrte. Sdp. 43°/0.1 mm; Schmp. 28–29°. (Gef.: C, 53.50; H, 4.99.  $C_{11}H_{12}FeO_3$  ber.: C, 53.22; H, 4.88 %.)

Die IR-Spektren wurden mit einem LEITZ-IR-Spektrographen, Modell III, in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen.

Die Protonenresonanz-Spektren wurden mit den Spektrometern VARIAN HA-100 und A-60 A erhalten. Die chemischen Verschiebungen (in ppm) wurden an Lösungen der Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff gegen Tetramethylsilan ( $\tau = 10.00$ ) als innerem Standard bestimmt. Dabei wurden die Konzentrationen der Lösungen so lange halbiert, bis bei weiterer Verdünnung keine Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebungen mehr nachgewiesen werden konnten. Die Lage der Signale wurde mit einem elektronischen Frequenzmesser bestimmt.

Die  $^{13}C$ -H-Kopplungskonstanten wurden an etwa 50%igen Lösungen der Verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Frequenzmesser ermittelt.

DANK

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. CRIEGEE danken wir herzlich für wertvolle Anregungen und wohlwollende Förderung. Unser Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für großzügige Unterstützung.

LITERATUR

- 1 L. WATTS, J. D. FITZPATRICK UND R. PETTIT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3253.
- 2 P. M. MAITLIS, *Advan. Organometal. Chem.*, Vol. 4, Acad. Press, New York, 1966, S. 95.
- 3 G. F. EMERSON, L. WATTS UND R. PETTIT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 131.
- 4 R. CRIEGEE UND G. SCHRÖDER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 623 (1959) 1.
- 5 G. FREUND, Dissertation Karlsruhe 1965.
- 6 R. CRIEGEE, W. EBERIUS UND H. A. BRUNE, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 94.
- 7 H. A. BRUNE, H. P. WOLFF UND H. HÜTHER, *Chem. Ber.*, 101 (1968) im Druck.
- 8 W. D. HUNTSMAN UND H. J. WRISTERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3308.
- 9 W. D. HUNTSMAN, J. A. DEBOER UND M. H. WOOSLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5846.
- 10 W. D. HUNTSMAN UND H. J. WRISTERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 342.
- 11 I. W. SMIRNOW-SAMKOW, *Izv. Akad. Nauk SSSR*, 83 (1952) 869.
- 12 R. B. KING, in J. J. EISCH UND R. B. KING (Ed.), *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Acad. Press, New York, 1965, S. 93.