

Synthese des Chlor-cyclobutadien-eisentricarbonyl

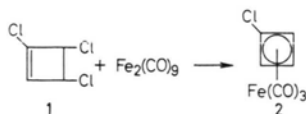
HANS ALBERT BRUNE, GERNOT HORLBECK

und HANS PETER WOLFF

Abteilung für Organische Chemie der Universität Ulm *

(Z. Naturforsch. 25 b, 326 [1970]; eingegangen am 27. Januar 1970)

Im Verlaufe von Untersuchungen an Metallkomplexen des Cyclobutadiens studierten wir auch den Einfluß stark elektronegativer Substituenten auf den Charakter der koordinativen Bindung. Hier soll über das in diesem Zusammenhang dargestellte Chlor-cyclobutadien-eisentricarbonyl berichtet werden **.



Zu einer intensiv gerührten Lösung von 2,0 g (12,7 mMol) *cis*-3,4-Dichlor-1-chlor-cyclobut-1-en (**1**)² in 100 ml eines Pentan-Hexan-Gemisches (1 : 3) wurden bei 60° unter Reinst-Stickstoff innerhalb von 5 Stdn. portionsweise 22 g (60,6 mMol) Dieisenenneacarbonyl³ zugegeben. Anschließend wurde noch 3 Stdn. bei 60°, schließlich bei Raumtemperatur über Nacht weitergerührt. Nach Filtration vom Unlöslichen (unter N₂-Atmosphäre; pyrophores Eisen!) wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über eine kurze Kolonne im Vakuum fraktioniert. Die gelbe Hauptfraktion (25°/2 Torr) wurde schließlich unter Stickstoff in Pentan an neutralem Aluminiumoxid (Woelm; Aktivitätsstufe I) chromatographiert. Es wurden 800 mg Chlor-cyclobutadien-eisentricarbonyl (**2**) (28%, bezogen auf eingesetztes **1**) erhalten. Schmp.: -15 bis -13°. Sdp.: 40°/0,9 Torr.

C₇H₃ClO₃Fe (226):

Ber. C 37,10 H 1,33,

Gef. C 37,08 H 1,47.

Die Anwesenheit eines Eisen-Atoms im Molekül folgt eindeutig aus dem Massenspektrum von **2** auf Grund der für das Eisen charakteristischen Isotopenverteilung am Molekülpeak und an den Peaks der noch Eisen enthaltenden Fragmente (s. u.).

Molekulargewicht (massenspektrometrisch): 226 für die beiden Hauptisotope ⁵⁶Fe und ³⁵Cl (s. u.).

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

** Über eine Analyse des vollständigen ¹²C-H- und ¹³C-H-Resonanz-Spektrums von **2** im Hinblick auf die Struktur- und Bindungsverhältnisse wird gesondert berichtet¹.

¹ H. A. BRUNE, G. HORLBECK u. H. HÜTHER, in Vorbereitung.

² M. AVRAM, GH. D. MATEESCU, I. G. DINULESCU, I. POGANY u. C. D. NENITZESCU, Rev. roum. Chim. **13**, 1085 [1968].

³ R. B. KING, in: Organometallic Syntheses (Edits. J. J. EISCH u. R. B. KING), Vol. I, S. 93, Acad. Press, New York 1965.

IR-Spektrum (CCl₄): $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$: 1960 und 2050 cm⁻¹.

¹HMR-Spektrum (CCl₄ gegen TMS ($\delta=0,00$) inn. Standard): H(2) + H(4): $\delta = 3,90$ (s; rel. Int. 2); H(3): 4,22 (s; rel. Int. 1); $J[\text{H}(2), \text{H}(3)] = J[\text{H}(3), \text{H}(4)] = J_{\text{vic.}} = 0$; $J[\text{H}(2), \text{H}(4)] = J_{\text{diag.}} = 8,6$ Hz (gemessen an den ¹³C-H-Satelliten). Die Signale der beiden Protonen H(2) und H(4) erscheinen als scharfes Singulett mit einer Halbwertsbreite von 0,5 Hz; diese klare Singulett-Struktur bleibt beim Übergang zu Lösungsmitteln mit ausgeprägter molekularer Anisotropie



(Benzol, *o*-Dichlorbenzol) unverändert. Darüber hinaus sind auch die Kopplungskonstanten $J[^{13}\text{C}(2), \text{H}(2)]$ mit $J[^{13}\text{C}(4), \text{H}(4)]$ *, ferner $J[^{13}\text{C}(2), \text{H}(3)]$ mit $J[^{13}\text{C}(4), \text{H}(3)]$, $J[^{13}\text{C}(3), \text{H}(2)]$ mit $J[^{13}\text{C}(3), \text{H}(4)]$ und schließlich $J[^{13}\text{C}(1), \text{H}(2)]$ mit $J[^{13}\text{C}(1), \text{H}(4)]$ jeweils paarweise gleich..

Hieraus muß gefolgert werden, daß das Cyclobutadien-System in **2** eine durch C(1) und C(3) hindurchgehende und senkrecht auf dem Vierring stehende Symmetrieebene besitzt. Auf Grund dieser Tatsache kann die Struktur eines cyclisch konjugierten Diens mit alternierenden Einfach- und Doppelbindungen (Struktur **2b**) zu Gunsten einer höher symmetrischen Elektronenverteilung ausgeschlossen werden, in der die Bindungen C(1) - C(2) und C(1) - C(4) bzw. C(3) - C(2) und C(3) - C(4) jeweils paarweise gleiche Bindungsordnungen besitzen (dies soll durch den Kreis in Struktur **2a** symbolisiert werden). Entsprechende Strukturen wurden auch an anderen mono-substituierten Cyclobutadien-eisentricarbonylen festgestellt⁴⁻⁶.

Im *Massenspektrum*** von **2** beobachtet man den beiden Hauptisotopen des Eisens (⁵⁴Fe und ⁵⁶Fe) und des Chlors (³⁵Cl und ³⁷Cl) entsprechend intensive Peaks mit den Massenzahlen 224 (⁵⁴Fe, ³⁵Cl), 226 (⁵⁴Fe, ³⁷Cl; ⁵⁶Fe, ³⁵Cl) und 228 (⁵⁶Fe, ³⁷Cl). Außerdem mißt man intensive Peaks für die um jeweils eine, zwei oder drei Carbonylgruppen ärmeren Fragmente. Ein Bruchstück, dessen Massenzahl dem freien Chlor-cyclobutadien zugeordnet werden kann, wird jedoch nicht mit nennenswerter Intensität beobachtet. Offenbar wird also die Bindung zwischen dem Vierring und dem Eisen wesentlich schwerer aufgebrochen als die Bindungen zwischen dem Eisen und den Carbonylgruppen.

* Damit besitzen C(2) und C(4) übereinstimmende Hybridisierung.

⁴ J. D. FITZPATRICK, L. WATTS, G. F. EMERSON u. R. PETTIT, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3254 [1965].

⁵ H. A. BRUNE, H. HÜTHER, R. WOLF u. I. KÖRBER, J. org. magnet. Res. **1**, 351 [1969].

⁶ H. A. BRUNE, H. HANEBECK u. H. HÜTHER, Tetrahedron [London], im Druck.

** Für die Aufnahme des Massenspektrums danken wir Herrn Dr. A. HERLAN, Institut für Gastechnik, Feuerungstechnik und Wasserchemie der Universität Karlsruhe.