

- [68] H.A. Meinema u. J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.* **16**, 257 (1969).
- [69] A. Barabás, E. Isfan, M. Roman, M. Paraschiv, E. Romas u. A.T. Balaban, *Tetrahedron* **24**, 1133 (1968).
- [70] A. Trestianu, H. Niculescu-Majewska, I. Bally, A. Barabás u. A.T. Balaban, *Tetrahedron* **24**, 2499 (1968).
- [71] N.M.D. Brown u. P. Bladon, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 526.
- [72] T.J. Pinnavia, W.T. Collins u. J.J. Howe, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5378 (1969); **92**, 4544 (1970).
- [73] Y. Nakamura u. S. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **1968**, 716.
- [74] A.L. Allred u. D.W. Thompson, *Inorg. Chem.* **7**, 1196 (1968).
- [75] P.W.N.M. van Leeuwen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **87**, 396 (1968).
- [76] J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **24**, 1111 (1956).
- [77] C.E. Johnson u. F.A. Bovey, *J. Chem. Phys.* **29**, 1012 (1958).
- [78] J.S. Waugh u. R.W. Fessenden, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 846 (1956).
- [79] D.J. Wilson, V. Boekelheide u. R.W. Griffin jr., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6302 (1960).
- [80] L.M. Jackman, F. Sondheimer, Y. Amiel, D.A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, R. Wolovsky u. A.A. Bothner-By, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4307 (1962); I.C. Calder u. F. Sondheimer, *Chem. Commun.* **1966**, 904; I.C. Calder, Y. Gaoni, P.J. Garratt u. F. Sondheimer, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4954 (1968); G.W. Brown u. F. Sondheimer, *ibid.* **91**, 760 (1969); J.F.M. Oth u. J.M. Gilles, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6259.
- [81] E. Vogel, A. Vogel, H. K. Kübbeler u. W. Sturm, *Angew. Chem.* **82**, 512 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 514 (1970); E. Vogel, W. Sturm u. H.D. Cremer, *Angew. Chem.* **82**, 513 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 516 (1970) und frühere Arbeiten.
- [82] V. Boekelheide u. J.B. Philipps, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1895 (1967).
- [83] K. Hafner u. R. Fleischer, *Angew. Chem.* **82**, 217 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 247 (1970); K. Hafner u. W. Rieper, *Angew. Chem.* **82**, 218 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 248 (1970) und frühere Arbeiten.
- [84] J.P. Fackler, *Progr. Inorg. Chem.* **7**, 374 (1966).
- [85] J.P. Collman, R.L. Marshall u. W.L. Young, *Chem. Ind. (London)* **1962**, 1380; W.L. Young, *Diss. Abstracts* **26 B**, 1358 (1965).
- [86] R.E. Hester, *Chem. Ind. (London)* **1963**, 1397.
- [87] R.H. Holm u. F.A. Cotton, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5658 (1958).
- [88] J.A.S. Smith u. E.J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1749.
- [89] R.C. Fay u. N. Serpone, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 5701 (1968).
- [90] J.C. Hammel, J.A.S. Smith u. E.J. Wilkins, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1461.
- [91] J.C. Hammel u. J.A.S. Smith, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1852.
- [92] M. Kuhr u. H. Musso, *Angew. Chem.* **81**, 150 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 147 (1969).
- [93] M. Kuhr, Dissertation, Universität Bochum 1969.
- [94] B.P. Dailey, *J. Chem. Phys.* **41**, 2304 (1964); J.A. Pople, *ibid.* **41**, 2559 (1964); F.A. Ferguson u. J.A. Pople, *ibid.* **42**, 1560 (1965).
- [95] Wir danken Herrn Prof. Dr. N.S. Bowman, University of Tennessee, für die Hilfe bei der Analyse der NMR-Spektren.
- [96] B.J. Hathaway, D.E. Billing u. R.J. Dudley, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1420; R.J. Dudley u. B.J. Hathaway, *ibid.* **1970**, 1725, 2794.
- [97] R.D. Hancock u. D.A. Thornton, *Theoret. Chim. Acta* **18**, 67 (1970).
- [98] H. Kuhn, persönliche Mitteilung.
- [99] Vgl. auch R.G. Linck u. R.E. Sievers, *Inorg. Chem.* **5**, 806 (1966).
- [100] E. Daltrozzi u. K. Feldmann, *Angew. Chem.* **79**, 153 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 182 (1967).
- [101] Vgl. auch K.J. Fisher, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2613.
- [102] E. Daltrozzi u. K. Feldmann, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4983; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 1140 (1969).
- [103] H. Shimanouchi u. Y. Sasada, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2421.
- [104] R.E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5948 (1960); **83**, 3125 (1961).
- [105] K. Hafner, H.E.A. Kramer, H. Musso, G. Ploss u. G. Schulz, *Chem. Ber.* **97**, 2066 (1964).
- [106] U. Müller-Westerhoff, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4849 (1970).
- [107] L. Mester, A. Stephen u. J. Parello, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4119; P.B. Fischer, B.L. Kaul u. H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **51**, 1449 (1968).
- [108] L.C. Dorman, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 459.
- [109] H.C. Mez, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 389 (1968).
- [110] R. Shiono, *Acta Crystallogr.* **14**, 42 (1961); T.A. Hamor u. D.J. Watkin, *Chem. Commun.* **1969**, 440.
- [111] E. Bayer, E. Breitmayer u. V. Schurig, *Chem. Ber.* **101**, 1594 (1968).
- [112] B. Bock u. H. Musso, unveröffentlichte Versuche; B. Bock, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1969.
- [113] C. Jutz u. R. Heinicke, *Chem. Ber.* **102**, 623 (1969).
- [114] Z. Yoshida, H. Ogoshi u. Y. Shimidzu, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2255.

ZUSCHRIFTEN

Photochemische Synthese von Bis(1,3-dien)monocarbonyleisen-Verbindungen

Von Ernst Koerner von Gustorf, Jürgen Buchkremer, Zorka Pfajfer und Friedrich-Wilhelm Grevels^[*]

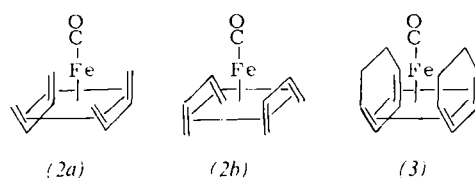
Bei der thermischen Umsetzung von Butadien mit Carbonyl-Eisen-Komplexen werden höchstens zwei CO-Liganden am Eisen durch Butadien ersetzt^[1]. So entsteht aus Butadien und Fe(CO)₅ bei 140°C im Autoklaven Butadien-tricarbonyleisen (1) in 42% Ausbeute^[2].

Ergiebiger ist die photochemische Darstellung von (1) bei 20°C^[3,4]. Als Nebenprodukt fanden wir hierbei Bis(butadien)monocarbonyleisen (2), das erste Beispiel eines neuartigen Typs von Olefin-Carbonyl-Eisen-Komplexen^[5]. (2) wird bei geeigneter Versuchsführung (siehe Arbeitsvorschrift) zum Hauptprodukt. Der Komplex kristallisiert

aus Pentan bei -78°C in zentimeterlangen, orangefarbenen tetragonalen Kristallen (Fp = 130-135°C, Zers.), die bei Raumtemperatur auch an der Luft beständig sind.

Die Struktur von (2) geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor, dessen Aufspaltungsbild deckungsgleich mit demjenigen^[6] von (1) ist und so die symmetrische Anordnung der beiden Butadien-Einheiten ausweist. Die sich aus der Röntgen-Strukturanalyse^[5,7] ergebende Raumgruppe P₄2₁m bestätigt diese Annahme. In Analogie zur Anordnung des Butadiens^[8] in (1) ist von den Alternativen (2a) und (2b) die erstere wahrscheinlicher.

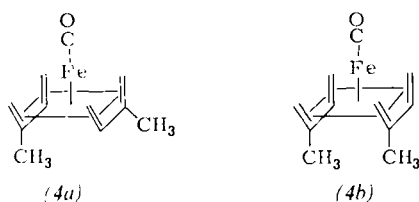
Das Massenspektrum von (2) zeigt neben dem Molekülion Fragmentationen, die von dem sukzessiven Verlust von



[*] Dr. E. Koerner von Gustorf, Dipl.-Chem. J. Buchkremer, Dipl.-Ing. Z. Pfajfer und Dr. F.-W. Grevels
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim-Ruhr, Stiftstraße 34-36

CO und zwei Butadien-Einheiten herrühren. Im IR-Spektrum findet man erwartungsgemäß nur eine CO-Valenzschwingung bei 1984.5 cm^{-1} (in n-Hexan).

Aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1,3-Cyclohexadien läßt sich photochemisch unter den für (2) erprobten Bedingungen mit 40% Ausbeute Bis(1,3-cyclohexadien)monocarbonyleisen (3) ebenfalls als orangerote Kristalle erhalten ($F_p = 134\text{--}136^\circ\text{C}$, Zers.; $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1964.5\text{ cm}^{-1}$). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weist Kopplungskonstanten auf, die wiederum denjenigen von 1,3-Cyclohexadien-tricarbonyleisen entsprechen^[9]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[7] bestätigt die symmetrische Anordnung der Liganden und zeigt, daß die $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Gruppen der Cyclohexadiene der Carbonylgruppe zugewandt sind. Demnach ist auch für (2) die Anordnung (2a) zutreffend.



Belichtung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Isopren ergibt Bis(isopren)monocarbonyleisen (4) ($F_p = 99\text{--}104^\circ\text{C}$, Zers.; $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1980\text{ cm}^{-1}$). Die beiden CH_3 -Gruppen in (4) sind nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^[10] chemisch äquivalent. Von den beiden Isomeren (4a) und (4b) liegt offensichtlich nur eines vor; Modellbetrachtungen machen (4a) mit geringerer Wechselwirkung der beiden Isopren-Einheiten wahrscheinlicher.

Die Dien-Eisen-Bindung z. B. in (2) läßt sich photochemisch auch wieder spalten; in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien entsteht durch Ligandenaustausch (3).

Bis(dien)monocarbonyleisen-Verbindungen sind isoster mit den Ausgangsstoffen – wie z. B. Bis(1,5-cyclooctadien)-nickel(o) von Nickel-Katalysatoren, mit denen Butadien oligomerisiert werden kann^[11]. Eisen wird durch Koordination von CO formal isoelektronisch mit Nickel(o); Bis(dien)monocarbonyleisen-Komplexe sind daher ebenfalls Katalysatoren für die Butadien-Oligomerisation. In Gegenwart von n-Donoren wie Phosphanen läßt sich Butadien bei Temperaturen um 100°C mit katalytischen Mengen z. B. von (2) oder (3) zu Gemischen von 4-Vinyl-1-cyclohexen und 1,5-Cyclooctadien dimerisieren. Ohne Phosphan beobachtet man Trimerisierung zu 1,5,9-Cyclododecatrien und weiteren Butadien-Trimeren^[12]. Auch die Bis(dien)-Komplexe anderer Übergangsmetalle entsprechender Struktur und Elektronenkonfiguration sollten die Voraussetzungen für eine katalytische Wirksamkeit erfüllen.

Arbeitsvorschrift für die Darstellung von (2):

0.05 mol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 1 mol Butadien in 300 ml Pentan werden bei -35°C unter Argon in einer Tauchlampenapparatur mit Innen- und Außenkühlung 48 Std. mit einem Quecksilberhochdruckbrenner, Philips HPK 125 W, bestrahlt. Die Kühlsole wird zuerst durch den äußeren und dann durch den inneren Kühlmantel geleitet. Durch das Temperaturgefälle scheidet sich (2) an der äußeren Wand des Reaktionsgefäßes kristallin ab. Nach der Belichtung läßt man die Lösung Raumtemperatur annehmen; dabei löst sich (2) und kann durch inverse Filtration von einem geringen Anteil brauner Zersetzungsprodukte befreit werden. Beim erneuten Abkühlen des Filtrats auf -78°C kristallisiert reines (2) in 85–90% Ausbeute.

Eingegangen am 9. November 1970 [Z 349a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] H. D. Murdoch u. E. Weiss, *Helv. Chim. Acta* **45**, 1156 (1962).
- [2] R. B. King, *Organometal. Syn. I*, 128 (1965).
- [3] E. Koerner von Gustorf u. F.-W. Grevels, *Fortschr. Chem. Forsch.* **13**, 366 (1969).
- [4] E. Koerner von Gustorf, Z. Pjaifer u. F.-W. Grevels, *Z. Naturforsch.* **26b**, 66 (1971).
- [5] R. E. Davis, G. L. Cupper u. H. D. Simpson, *Amer. Crystallogr. Assoc. Summer Meeting*, August 1970 Ottawa, Abstr. N4, geben einen Hinweis auf eine Röntgen-Strukturanalyse von (2), das anscheinend auch an der University of Texas, Austin (USA) aufgefunden worden ist. – Anm. bei der Korrektur (17. März 1971): In der Zwischenzeit wurde (2) auch auf anderem Wege durch Umsetzung von Butadien mit Eisen(III)-chlorid in Diäthyläther bei -78°C in Gegenwart von Isopropylmagnesiumchlorid und Sättigung der Reaktionsmischung mit Kohlenmonoxid erhalten. Diese Verfahrensweise eignet sich anscheinend nur zur Darstellung kleiner Mengen. Die Ausbeute beträgt etwa 30% (A. Carbonaro u. A. Greco, *J. Organometal. Chem.* **25**, 477 (1970)).
- [6] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (1) und (2) in C_6D_6 zeigen Multipletts bei $\tau = 5.25$ (2H), 8.6 (2H) und 10.06 (2H) bzw. 5.73 (2H), 9.0 (2H) und 10.35 (2H). M. L. Maddox, S. L. Stafford u. H. D. Kaesz, *Advan. Organometal. Chem.* **3**, 1 (1965), geben eine Analyse der Kopplungskonstanten für (1).
- [7] C. Krüger u. Yi-H. Tsay, *Angew. Chem.* **83**, 250 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, Nr. 4 (1971).
- [8] O. S. Mills u. G. Robinson, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1960**, 421.
- [9] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1,3-Cyclohexadien-tricarbonyleisen und (3) in C_6D_6 zeigen Multipletts bei $\tau = 5.3$ (2H), 7.2 (2H) und 8.6 (4H) bzw. 5.66 (2H), 7.46 (2H), 8.05 (2H) und 8.95 (2H). – R. Burton, L. Pratt u. G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 594, geben eine Analyse der Kopplungskonstanten des Tricarbonyl-Komplexes.
- [10] Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Isopren-tricarbonyleisen und (4) in C_6D_6 zeigen Multipletts (m) und Singulets (s) bei $\tau = 5.1$ (1H; m), 8.17 (3H; s), 8.53 (2H; m) und 10.1 (2H; m) bzw. 6.1 (1H; m), 8.32 (3H; s), 8.93 (2H; m) und 10.4 (2H; m).
- [11] P. Heimbach, P. W. Jolly u. G. Wilke, *Advan. Organometal. Chem.* **8**, 29 (1970).
- [12] Eine detaillierte Diskussion folgt in anderem Zusammenhang.

Molekül- und Kristallstruktur von Bis(1,3-cyclohexadien)monocarbonyleisen

Von Carl Krüger und Yi-Hung Tsay^[*]

Bis(1,3-cyclohexadien)monocarbonyleisen (1)^[1], eine wegen ihrer Isosterie mit Ausgangsstoffen hochaktiver Nickel-Katalysatoren interessierende Verbindung, kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ entlang {001} mit $a = 17.089 \pm 0.0005$, $b = 8.495 \pm 0.0004$, $c = 7.545 \pm 0.0004\text{ Å}$; $Z = 4$; $d(\text{ber.}) = 1.48\text{ g cm}^{-3}$.

Die Molekülstruktur wurde nach der Schweratom-Methode aus 1697 Diffraktometerdaten erhalten und einschließlich der eindeutig gefundenen Wasserstoffatome bis zum R-Faktor 3.3% anisotrop verfeinert.

Abweichend von der durch die Raumgruppe $P\bar{4}_21$ geforderten C_2 -Symmetrie von Bis(1,3-butadien)monocarbonyleisen^[2] ($a = 7.76$, $c = 7.33\text{ Å}$) ist (1) chiral mit nur angenäherter m -Symmetrie. Die C_6 -Ringe sind trotz relativ enger Kontakte zur Carbonyl-Gruppe in der in Abbildung 1 wiedergegebenen Weise angeordnet; Abbildung 2 vermittelt einen perspektivischen Blick entlang der $\text{Fe}-\text{CO}$ -Achse.

[*] Dr. C. Krüger und Dr. Yi-H. Tsay
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Lembkestraße 5