

Gehinderte Ligandbewegung in Übergangsmetallkomplexen, IV¹⁾

¹³C-NMR-Studien an Tricarbonyl- η^6 -cyclopolyen-Komplexen der Elemente der VI. Nebengruppe

Cornelius G. Kreiter*, Mehrfar Lang und Hans Strack

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 18. Oktober 1974

Die ¹³C-NMR-Spektren einiger Tricarbonyl- η^6 -cyclopolyen-Komplexe der Elemente der VI. Nebengruppe mit den Cyclopolyenen 1,3,5-Cycloheptatrien, 1,3,5-Cyclooctatrien und 1,3,5,7-Cyclooctatetraen werden beschrieben. Zwei neuartige Ligandbewegungen konnten an dieser Gruppe von Halbsandwichkomplexen nachgewiesen werden: 1. Eine gehinderte Rotation der Cyclopolyenliganden um die verlängerte dreizählige Achse der Tricarbonylmittelgruppen mit freien Aktivierungsenthalpien von 11.3 bis 12.7 ± 0.3 kcal/mol. 2. Der 1,3,5-Cyclooctatrienligand in $C_8H_{10}Cr(CO)_3$ ist bei $-120^\circ C$ in einer chiralen Konformation eingefroren. Die beiden Enantiomeren können über eine Energiebarriere von 8.3 ± 0.1 kcal/mol ineinander übergeführt werden.

Hindered Ligand Motion in Transition Metal Complexes, IV¹⁾

¹³C N.M.R. Studies on Tricarbonyl- η^6 -cyclopolyene Complexes of the VIB Elements

The ¹³C n. m. r. spectra of some tricarbonyl- η^6 -cyclopolyene complexes of the VIB elements with the cyclopolyenes 1,3,5-cycloheptatriene, 1,3,5-cyclooctatriene, and 1,3,5,7-cyclooctatetraene are reported. Two novel ligand movements have been detected in this group of half-sandwich complexes: 1. A hindered rotation of the cyclopolyene ligands around the prolonged threefold axis of the tricarbonylmetal groups with free energies of activation from 11.3 to 12.7 ± 0.3 kcal/mole. 2. The 1,3,5-cyclooctatriene ligand in $C_8H_{10}Cr(CO)_3$ is frozen at $-120^\circ C$ into a chiral conformation. The enantiomers can be interconverted over an energy barrier of 8.3 ± 0.1 kcal/mole.

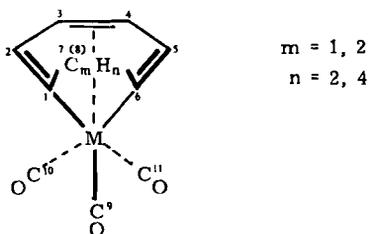
Die Substitution dreier facialer Carbonylliganden durch η^6 -Cyclopolyene oder η^6 -Aromaten in den Hexacarbonylen der Elemente der VI. Nebengruppe liefert eine Fülle verschiedener „Halbsandwich“-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung (η^6 -L)M-(CO)₃ (L = Cyclopolyen, Aromat; M = Cr, Mo, W)²⁾. Die Einführung der η^6 -Liganden kann entweder direkt thermisch aus den Metallhexacarbonylen oder aus reaktiven substituierten Derivaten derselben mit den gewünschten ungesättigten Kohlenwasser-

¹⁾ III. Mitteil.: H. Alt, M. Herberhold, C. G. Kreiter und H. Strack, J. Organomet. Chem. 77, 353 (1974).

²⁾ G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, Vol. II, S. 165–189, Methuen & Co. Ltd., London 1968.

stoffen erfolgen. An η^6 -Aromattricarbylchrom-Komplexen wurden bereits Studien der sehr leicht anregbaren Rotation der koordinierten Aromaten relativ zur Metalltricarbyl-Gruppierung angestellt³⁾, doch fehlten bis vor kurzem Informationen über eine solche Bewegung in den Tricarbyl- η^6 -cyclopolyenmetall-Komplexen. Dabei konnte man erwarten, daß in diesen die Rotationsbarrieren beträchtlich höher als in den Aromat-Komplexen sein müßten und somit auch einem Nachweis leichter zugänglich wären. Die bisher an solchen Komplexen durchgeführten röntgenographischen Strukturbestimmungen zeigen nämlich, daß stets die drei koordinierten olefinischen Doppelbindungen recht genau in *trans*-Position zu den drei Carbonylliganden angeordnet sind²⁾. Man kann also von einem quasioctaedrischen Bau der Komplexe sprechen, der eine beträchtliche sterische Stabilität haben sollte.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die Metalltricarbyl-Komplexe der Cyclopolyene 1,3,5-Cycloheptatrien, C_7H_8 (1), 1,3,5-Cyclooctatrien, C_8H_{10} (2), und 1,3,5,7-Cyclooctatetraen, C_8H_8 (3), so ist zu erwarten, daß sich, als Folge der geringen Symmetrie der η^6 -Cyclopolyenliganden, die Carbonylgruppen in unterschiedlichen chemischen Umgebungen befinden müssen. Die beiden Carbonylliganden *trans* zu den 1,5-ständigen C-C-Doppelbindungen sind untereinander gleich, aber verschieden vom Carbonylliganden *trans* zur 3-ständigen Doppelbindung.



Eine besonders günstige Methode zum Nachweis dieser Differenzierung ist die Puls-Fourier-Transform-¹³C-NMR-Spektroskopie, mit deren Hilfe kürzlich erstmals an Tricarbyl- η^6 -(1,3,5-cycloheptatrien)chrom, $C_7H_8Cr(CO)_3$ (1a)⁴⁾, und -molybdän,



1



2



3

		M	L
(η^6 -L)M(CO) ₃			
1a-c, 2a, b, 3a, b	1a	Cr	1
	b	Mo	1
	c	W	1
	2a	Cr	2
	b	Mo	2
	3a	Cr	3
	b	Mo	3

³⁾ W. R. Jackson, W. B. Jennings und R. Spratt, Chem. Commun. 1970, 593; W. R. Jackson, W. B. Jennings, S. C. Rennison und R. Spratt, J. Chem. Soc. B 1969, 1214.

⁴⁾ E. W. Abel, M. A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1958, 4559; M. A. Bennett, L. Pratt und G. Wilkinson, ebenda 1961, 2037.

$C_7H_8Mo(CO)_3$ (**1b**)⁴⁾, das Vorhandensein von jeweils zwei verschiedenen Sorten von Carbonylliganden und deren thermischer Austausch bewiesen werden konnte⁵⁾. Hier soll in Fortführung dieser Untersuchungen über die ^{13}C -NMR-Ergebnisse an Tricarbonyl- η^6 -(1,3,5-cycloheptatrien)wolfram, $C_7H_8W(CO)_3$ (**1c**)⁴⁾, Tricarbonyl- η^6 -(1,3,5-cyclooctatrien)chrom, $C_8H_{10}Cr(CO)_3$ (**2a**)⁶⁾, und -molybdän, $C_8H_{10}Mo(CO)_3$ (**2b**)⁶⁾, sowie Tricarbonyl- η^6 -(1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom, $C_8H_8Cr(CO)_3$ (**3a**)⁷⁾, und -molybdän, $C_8H_8Mo(CO)_3$ (**3b**)⁸⁾, unter besonderer Berücksichtigung von beobachtbaren Ligandbewegungen, berichtet werden.

^{13}C -NMR-Spektren

In Tab. 1 sind die ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von **1a–c**, **2a, b**, **3a, b** bei jeweils zwei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt. Die Zuordnung der einzelnen Signale zu bestimmten Kohlenstoffatomen ist im protonen-breitbandentkoppelten Spektrum nur bedingt möglich. Eine grobe Einteilung der Resonanzen in Carbonyl-, Olefin- (am Metall gebunden und frei) und Methylensignale ist aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebungen zwar leicht durchführbar, doch stößt die Bestimmung der drei Signale der sechs koordinierten sp^2 -Kohlenstoffatome C-1, -6, C-2, -5 und C-3, -4 auf Schwierigkeiten. Mehr Informationen sind aus den hochaufgelösten ^{13}C -NMR-Spektren zu gewinnen, doch kann eigentlich erst durch eine selektive 1H - ^{13}C -Entkopplung mit den einzelnen Olefinprotonenfrequenzen der Komplexe eine zweifelsfreie Zuordnung dieser ^{13}C -NMR-Signale getroffen werden. Die 1H -NMR-Signale der Komplexe können eindeutig den einzelnen Protonen mit Hilfe ihrer Spin-Spin-Aufspaltungen zugeordnet werden^{4, 7)}. Für **1a–c** finden wir mit dieser Technik bei C-2, -5 und C-3, -4 eine andere Zuordnung, als sie in einer früheren Arbeit angegeben wird⁹⁾.

Bei tiefen Temperaturen erscheinen bei allen untersuchten Komplexen jeweils zwei Carbonylligandensignale, deren Intensitäten sich wie 1 : 2 verhalten. Beim schrittweisen Erwärmen verbreitern sich diese Signale und fallen schließlich zu einem scharfen Signal zusammen. Dagegen sind die Signale der Cyclopolyenliganden im angegebenen Temperaturbereich (Tab. 1), abgesehen von kleineren Änderungen der chemischen Verschiebungen, weitgehend temperaturunabhängig.

In den Spektren von **2a, b** stellt man jedoch bei weiterer Abkühlung eine Verbreiterung der 4 Signale des C_8H_{10} -Liganden und für **2a** auch eine Aufspaltung in insgesamt 8 Signale fest (Tab. 2). Diese Aufspaltung konnte an Spektren von **2b** noch nicht beobachtet werden, da in allen bisher verwendeten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen der Komplex auskristallisiert, bevor das Tieftemperaturgrenzspektrum erreicht ist.

Auch bei **3a, b** sind die Signale des C_8H_8 -Liganden temperaturabhängig. Wenn man die Meßtemperatur erhöht, verbreitern sie sich gleichmäßig und fallen schließlich zu einem Signal zusammen. Die Beobachtung dieses Phänomens mit Hilfe der ^{13}C -NMR-

⁵⁾ C. G. Kreiter und M. Lang, *J. Organomet. Chem.* **55**, C27 (1973).

⁶⁾ E. O. Fischer und C. Palm, *Z. Naturforsch.* **14 B**, 347 (1959); E. O. Fischer, C. Palm und H. P. Fritz, *Chem. Ber.* **92**, 2645 (1959).

⁷⁾ C. G. Kreiter, A. Maasböl, F. A. L. Anet, H. D. Kaesz und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3444 (1966).

⁸⁾ S. Winstein, H. D. Kaesz, C. G. Kreiter und E. C. Friedrich, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 3267 (1965).

⁹⁾ B. E. Mann, *J. C. S. Dalton* **1973**, 2012.

Tab. 1. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen von **1a** - **c**, **2a**, **b** und **3a**, **b** bei zwei verschiedenen Temperaturen T (K) in ppm rel. i. TMS.
Freie Aktivierungsenthalpien $\Delta G_{\text{lib}}^\ddagger$ der gehinderten Ringrotation in kcal/mol

	δ C-1, -6	δ C-2, -5	δ C-3, -4	δ C-7, (-8)	δ C-9	δ C-10, -11	T (K)	$\Delta G_{\text{lib}}^\ddagger$
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^{a)}	57.61	101.73	99.47	23.84	232.60	232.60	272	11.3 ± 0.2 (240)
1a	58.15	102.27	100.22	24.17	241.34	230.14	214	
$\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ^{a)}	61.82	103.89	98.71	27.51	220.73	220.73	300	12.7 ± 0.2 (272)
1b	62.36	104.43	99.68	27.08	229.17	217.93	222	
$\text{C}_7\text{H}_8\text{W}(\text{CO})_3$ ^{a)}	53.51	102.27	95.15	28.16	211.78	211.78	295	11.5 ± 0.3 (243)
1c	53.85	102.58	95.71	28.26	218.90	208.54	208	
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^{b)}	99.58	98.28	100.33	31.18	232.60	232.60	293	11.9 ± 0.2 (243)
2a	99.25	97.96	100.22	30.96	241.44	228.82	223	
$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Mo}(\text{CO})_3$ ^{b)}	95.37	98.39	100.01	31.29	220.08	220.08	313	12.3 ± 0.2 (263)
2b	95.37	98.07	100.01	30.96	228.39	216.63	223	
$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_3$ ^{c)}	94.83	106.27	103.89	131.83	232.60	232.60	289	11.6 ± 0.2 (244)
3a	94.72	106.37	104.22	131.83	245.00	226.55	234	
$\text{C}_9\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ^{b)}	88.79	105.19	101.63	131.83	218.46	218.46	318	12.2 ± 0.3 (260)
3b	88.79	105.19	101.95	131.83	228.93	214.04	280	
							230	

^{a)} In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.

^{b)} In $[\text{D}_9]\text{Toluol}$.

^{c)} In $[\text{D}_6]\text{Aceton/THF}$ (3:2).

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen der C_8H_{10} -Ligandsignale von $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**2a**) in $[\text{D}_6]$ Dimethyläther/THF (3:2) in ppm rel. i. TMS bei zwei verschiedenen Temperaturen T (K)

	δ C-1, -6	δ C-2, -5	δ C-3, -4	δ C-7, -8	T (K)
$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cr}(\text{CO})_3$ (2a)	101.20	99.58	101.73	32.15	253
	102.27	101.09	107.13	40.78	153
	100.76	98.17	97.10	23.09	

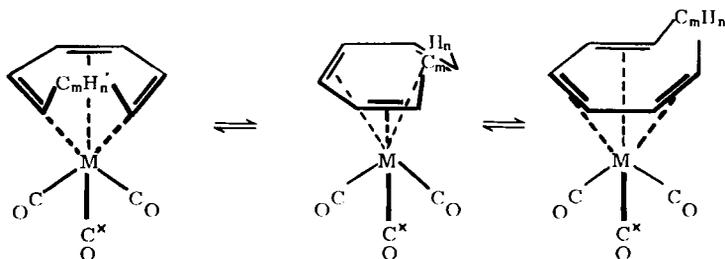
Spektroskopie gestaltet sich recht schwierig, da mit steigenden Temperaturen allgemein das Signal: Rauschen-Verhältnis der Spektren kleiner wird. Lange Meßzeiten bei hohen Temperaturen sind andererseits wegen der thermischen Empfindlichkeit der Komplexe ungünstig. Immerhin konnte jedoch schon vor längerer Zeit anhand der ^1H -NMR-Spektren nachgewiesen werden, daß der C_8H_8 -Ligand in **3a, b** zeitlich nicht über die gleichen Kohlenstoffatome am Metall koordiniert ist, vielmehr ein Wechsel zwischen freien und koordinierten Atomen leicht angeregt werden kann⁷⁾. Die gleiche Ligandbewegung macht sich mithin auch im ^{13}C -NMR-Spektrum bemerkbar, was an **3b** auch von anderen Autoren gefunden wurde¹⁰⁾.

Diskussion

a) Bewegung der Cyclopolyenliganden relativ zu den Carbonylliganden in **1a–c**, **2a, b**, **3a, b**

Bei genügend tiefen Temperaturen entsprechen die ^{13}C -NMR-Spektren von **1a–c**, **2a, b**, **3a, b** den röntgenographisch an **1b**¹¹⁾, **2a**¹²⁾ und **3b**¹³⁾ ermittelten Molekülstrukturen. Man beobachtet jeweils die Signale zweier verschiedener Sorten von Carbonylliganden mit den relativen Intensitäten 1:2 (Tab. 1). Beim Erwärmen der Proben wird jedoch deutlich, daß die Komplexe in Lösung keineswegs ihren starren quasioktaedrischen Aufbau beibehalten, vielmehr können verhältnismäßig leicht die Carbonylliganden ihre Plätze vertauschen, was zum Zusammenfallen der Carbonylsignale bei erhöhten Temperaturen führt.

Da in den untersuchten Komplexen Carbonylliganden bei den eingestellten Meßtemperaturen nicht abgespalten werden können, ist ein dissoziativer Austausch unwahrscheinlich. Die Carbonylgruppen werden mit ziemlicher Sicherheit durch eine intra-



Schema 1

¹⁰⁾ F. A. Cotton, D. L. Hunter und P. Lahuerta, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 4723 (1974).

¹¹⁾ J. D. Dunitz und P. Pauling, *Helv. Chim. Acta* **43**, 2188 (1960).

¹²⁾ V. S. Armstrong und C. K. Prout, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3770.

¹³⁾ J. S. McKechnie und I. C. Paul, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 5927 (1966).

molekulare Ligandenbewegung ausgetauscht, die als Rotation der Cyclopolyenliganden um die verlängerte dreizählige Achse der Metalltricarbonylgruppe anzunehmen ist. Dabei wird im Übergangszustand eine quasi trigonal-prismatische Anordnung der drei olefinischen Doppelbindungen und der drei Carbynylliganden durchschritten (Schema 1).

Ein ähnlicher Mechanismus wurde bereits des längeren für die optische Isomerisierung oktaedrischer *tris*-Chelatkomplexe vorgeschlagen¹⁴⁾. Die beträchtliche Energie, die zur Erreichung des quasi trigonal-prismatischen Übergangszustandes aufgebracht werden muß, entspricht bei **1a–c**, **2a, b**, **3a, b** der Bindungsstärke zwischen dem Zentralmetall und den teilweise noch lokalisierten, koordinierten C–C-Doppelbindungen. Im wesentlichen sollten zwei Faktoren für die Bindungsstärke maßgeblich sein: Einerseits die Fähigkeit des Metalls zur Ausbildung fester, koordinativer Bindungen zu den olefinischen Doppelbindungen; andererseits der Grad der Delokalisierung der 6π -Elektronen über das weitgehend planare System der 6 koordinierten Kohlenstoffatome. So ergaben neuere Untersuchungen, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, daß in Tricarbynyltroponchrom¹⁵⁾ eine wesentlich kleinere Aktivierungsenergie zur Anregung der Ringrotation als in **1a** notwendig ist¹⁶⁾. Die Strukturdaten dieses Komplexes¹⁷⁾ weisen nun tatsächlich auf eine ausgeprägtere Delokalisierung der π -Elektronen als in **1a** hin.

Vergleicht man visuell die experimentellen, temperaturabhängigen ¹³C-NMR-Spektren mit zeitabhängigen, berechneten Spektren¹⁸⁾, so können mit nur geringen Fehlern behaftete Werte für die freien Aktivierungsenthalpien bestimmt werden. Es zeigt sich, daß für die Chromkomplexe **1a–3a** deutlich kleinere Werte gefunden werden als für die homologen Molybdänverbindungen **1b–3b**.

Im einzigen, bisher vermessenen Wolframkomplex **1c** liegt die freie Aktivierungsenthalpie der Ringrotation im gleichen Bereich wie für die Chromkomplexe (Tab. 1). Ein signifikanter Einfluß der Ringgröße der Cyclopolyenliganden auf die Rotationsbarrieren ist dagegen nicht festzustellen, was auf recht ähnliche Bindungsverhältnisse in dieser Gruppe von Komplexen schließen läßt.

b) Gehinderte Ringbewegung des C₈H₁₀-Liganden in **2a** und **2b**

Die bei -120°C beobachteten 8 Signale des C₈H₁₀-Liganden in **2a** beweisen für das koordinierte Cyclooctatrien C₁-Symmetrie. Die C_s-Symmetrie, die man oberhalb von -50°C aus den 4 scharfen Ringsignalen folgert, ist mithin durch eine rasche thermische Bewegung vorgetäuscht. Das Zustandekommen der unsymmetrischen Konformation kann durch eine Torsionsbewegung der beiden Methylengruppen um die Bindung zwischen C-7 und C-8 erklärt werden. Dadurch werden auch die Positionen aller Ringkohlenstoffatome mehr oder weniger stark verändert, und der C₈H₁₀-Ligand und damit **2a** werden chiral. Der Grund für diese energetisch günstige Torsion kann nicht nur im Energiegewinn durch Einstellung einer + oder – synclinalen Konformation von C¹–C⁸–C⁷–C⁶ gesucht werden, die gegenüber einer \pm synperiplanaren Konformation nur einen Energiegewinn von ca. 3 kcal/mol erwarten ließe. Ein zusätzlicher Faktor für

¹⁴⁾ J. C. Bailar jr., J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 165 (1958).

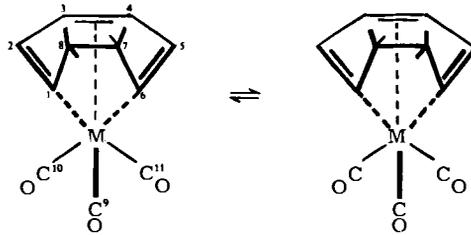
¹⁵⁾ P. L. Pauson und K. H. Todd, J. Chem. Soc. C 1970, 2315.

¹⁶⁾ M. Djazayeri und C. G. Kreiter, Neuere Untersuchungen.

¹⁷⁾ M. J. Barrow und O. S. Mills, Chem. Commun. 1971, 119.

¹⁸⁾ D. A. Kleier, G. Binsch, A. Steigel und J. Sauer, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3787 (1970).

die Energiebarriere von 8.3 ± 0.1 kcal/mol muß auch die durch die Koordination erzwungene ebene Anordnung von C-1 bis C-6 sein, die zu einer Erhöhung der Ringspannung führen dürfte, die eine Verzerrung, wie oben ausgeführt, abbauen könnte. Die bei erhöhten Temperaturen rasch ablaufende Ringbewegung wandelt die als Racemat vorliegenden chiralen Komplexe von **2a** ineinander um (Schema 2).



Schema 2

Bemerkenswerterweise ergab auch die röntgenographische Strukturermittlung von **2a** eine starke Verzerrung des C_8H_{10} -Liganden¹²⁾. Unsere Messungen beweisen, daß auch in Lösung die asymmetrische Konformation des Cycloolefins energetisch begünstigt ist, darüber hinaus ist auch eine Aussage über den Energiegewinn gegenüber einer symmetrischen Konformation möglich.

Dieser Befund ließ erwarten, daß auch andere cyclische Liganden der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{n+2} mit zwei benachbarten Methylengruppen ab einer bestimmten Ringgröße als Folge von sterischen Wechselwirkungen der Methylengruppen und Ringspannungseffekten ebenfalls asymmetrische Konformationen einnehmen sollten. Als erste Bestätigung für diese Annahme können die ^{13}C -NMR-Befunde an bis- η^5 -Cycloheptadienylruthenium(II) angesehen werden¹⁹⁾. Bei tiefen Temperaturen erhält man 7 Ringsignale, die bei Temperaturerhöhung zu 4 Signalen teilweise zusammenfallen. Zur Erklärung dieser Temperaturabhängigkeit neigen wir zur Annahme einer energetisch begünstigten asymmetrischen Konformation der C_7H_9 -Liganden. Auch an $Ru_3(CO)_6(C_7H_7)(C_7H_9)$ ²⁰⁾ wurden temperaturabhängige 1H - und ^{13}C -NMR-Signale des C_7H_9 -Liganden beobachtet²¹⁾. Allerdings wurden diese mit einer gehinderten Rotation des C_7H_9 -Liganden relativ zu den übrigen Atomen des Komplexes gedeutet. Weitere Komplexe mit cyclischen C_nH_{n+2} -Liganden werden zur Zeit noch untersucht, um zu prüfen, inwieweit unsere oben geäußerte Vermutung stichhaltig ist.

Im Gegensatz zum C_8H_{10} -Liganden erfährt der strukturell nahe verwandte C_8H_8 -Ligand keine Verzerrung. Zwar dürfte auch hier die Ringspannung durch die Koordination beträchtlich erhöht werden, doch steht einer Verdrillung der Bindung zwischen C-7 und C-8 die torsionsstarke C-C-Doppelbindung entgegen. Folgerichtig zeigt **3b** im Kristall C_s -Symmetrie¹³⁾.

¹⁹⁾ J. Müller, C. G. Kreiter, B. Mertschenk und S. Schmitt, Chem. Ber. **108**, 273 (1975).

²⁰⁾ R. Bau, J. C. Burt, S. A. R. Knox, R. M. Laine, R. P. Phillips und F. G. A. Stone, J. C. S. Chem. Commun. **1973**, 726.

²¹⁾ T. H. Whitesides und R. A. Budnik, J. C. S. Chem. Commun. **1974**, 302.

c) ^{13}C -Chemische Verschiebungen von **1a**–**c**, **2a**, **b**, **3a**, **b**

Die ^{13}C -NMR-Signale der Cyclopolylene **1** (131.3, 127.3, 121.3, 28.7 ppm²²⁾, **2** (135.29, 126.55, 125.90, 28.05 ppm in DCCl_3) und **3** (132.59 ppm in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) erscheinen im typischen Olefin- bzw. Methylenkohlenstoff-Bereich²³⁾. Durch die Koordination an die Elemente der VI. Nebengruppe werden die Signale der direkt ans Metall gebundenen Kohlenstoffatome nach höheren Feldstärken verschoben, ein geringerer Effekt ist an den nicht koordinierten Kohlenstoffatomen zu erkennen. In den 7 untersuchten Komplexen bewegen sich die Signalverschiebungen von C-2, -5 und C-3, -4 in der Größenordnung von 30 ppm. Viel stärker fallen teilweise die Verschiebungen von C-1, -6 in **1a**–**c** mit 60 ppm und in **3a**, **b** mit 40 ppm aus. An den chemischen Verschiebungen von C-1, -6 ist auch in den homologen Reihen ein deutlicher Einfluß des Zentralmetalls zu erkennen, während ein solcher für C-2, -5 und C-3, -4 nicht zum Tragen kommt.

Durch die Verzerrung des 1,3,5-Cyclooctatrienliganden in **2a**, **b** werden beträchtliche Signalaufspaltungen zwischen den ineinander überführbaren Kohlenstoffatomen induziert. Wie zu erwarten, ist in **2a** die Aufspaltung der Methylenkohlenstoffatome C-7, -8 mit 17.7 ppm besonders ausgeprägt. Dagegen überrascht es, daß C-1, -6 mit 1.5 ppm wenig aufspalten, gefolgt von C-2, -5 mit 2.9 ppm. Eine große Verschiebung ist wieder bei C-3, -4 mit 10.0 ppm zu beobachten. Ähnliche Verhältnisse können mit Sicherheit auch für **2b** erwartet werden, da hier die Signale von C-3, -4 und C-7, -8 als erste bei sukzessiver Temperaturniedrigung stark verbreitert werden, gefolgt von C-2, -5, während C-1, -6 auch bei den tiefsten erreichbaren Meß-Temperaturen noch scharf ist.

Die Lage der Carbonylsignale von **1a**, **2a**, **3a**, **1b**, **2b**, **3b** und **1c** ist bei gleichem Zentralmetall recht ähnlich und relativ zu den Carbonylsignalen der entsprechenden Hexacarbonyle²⁴⁾ für $\text{CO}^{(10,11)}$ um bis zu 16 ppm, für $\text{CO}^{(9)}$ bis zu 32 ppm nach niederen Feldstärken verschoben, wodurch die drei Cyclopolylene als recht gute Donorliganden charakterisiert werden²⁴⁾, ein Befund, der mit den CO-Schwingungsfrequenzen übereinstimmt^{4,6–8)}. Die recht beträchtlichen Verschiebungen zwischen $\text{CO}^{(9)}$ und $\text{CO}^{(10,11)}$ könnten auf ein recht unterschiedliches Donor-Akzeptor-Verhältnis der dazu transständigen koordinierten C–C-Doppelbindungen schließen lassen. Danach sollten C-3, -4 mehr negative Ladung auf das Zentralmetall übertragen als C-1, -2 oder C-5, -6. Eine gewisse Berechtigung hierfür kann aus den röntgenographisch ermittelten C–C-Abständen der Liganden in **1b**¹¹⁾, **2a**¹²⁾ und **3b**¹³⁾ abgeleitet werden; die Abstände für C^3 – C^4 werden stets deutlich länger gefunden als die für C^1 – C^2 bzw. C^5 – C^6 .

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M., für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen, für die Überlassung von Cyclooctatetraen.

²²⁾ H. Günther und T. Keller, Chem. Ber. **103**, 3231 (1970).

²³⁾ J. B. Stothers, Carbon-13 NMR Spectroscopy, S. 55 – 101, Academic Press, New York, London 1972.

²⁴⁾ P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. C. S. Dalton **1973**, 1027.

Experimenteller Teil

Die Synthese der Komplexe **1a**⁴⁾, **1b**⁴⁾, **1c**²⁵⁾, **2a**⁶⁾, **2b**²⁶⁾, **3a**⁷⁾ und **3b**⁸⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften; ihre Reinheit wurde ¹H-NMR-spektroskopisch überprüft.

Für die ¹³C-NMR-Messungen diente uns ein HFX-90 NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Karlsruhe-Forchheim. Den Probenlösungen wurden pro 1 ml je 5 mg Chrom(III)-acetylacetonat als Relaxationsagens zugegeben²⁷⁾, um die relative Intensität der Carbonylsignale zu erhöhen. Die Messung der Proben temperatur erfolgte durch ein geeichtes Thermoelement in unmittelbarer Nachbarschaft der Proben und wurde von Zeit zu Zeit mit einem im Meßkopf eingebrachten Thermometer überprüft. Soweit temperaturabhängige Spektren erhalten wurden, diente das DNMR 3¹⁸⁾ Rechenprogramm zur Ermittlung theoretischer Spektren in Abhängigkeit zur Reaktionsgeschwindigkeit. Der Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Spektren erfolgte visuell.

²⁵⁾ R. B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **5**, 1837 (1966).

²⁶⁾ H. D. Kaesz, S. Winstein und C. G. Kreiter, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1319 (1966).

²⁷⁾ S. Barcza und N. Engstrom, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1762 (1972); O. A. Gansow, A. R. Burke und G. N. La Mar, *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 456.