

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Olefin-Komplexen, 6<sup>1)</sup>

## Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene und ihre Chrom- und Molybdän-Komplexe

Cornelius G. Kreiter\* und Hans Kurz

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Str., D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 9. August 1982

Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) (**1**) reagiert mit 1,3-Butadien und dessen Derivaten mit Methyl-, Vinyl- und Methoxycarbonyl-Substituenten photochemisch induziert in einer [4 + 6]-Cycloaddition zu ( $\eta^6$ -Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonylchrom(0)-Komplexen **9** – **15**. Die bicyclischen Liganden können mit Trimethylphosphan abgespalten werden und fallen als farblose Flüssigkeiten an (**22** – **28**). Ihre Komplexierung an Molybdän ( $\rightarrow$  **30**, **31**) gelingt bei der Umsetzung von Tricarbonyl(diethylenglycol-dimethylether)molybdän(0) mit Bicyclo[4.4.1]-undeca-2,4,8-trien (**22**) und dessen 7,10-Dimethyl-Derivat **25**. <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren werden angegeben, sie beweisen die Konfiguration der Komplexe und der freien bicyclischen Liganden.

### Photochemical Reactions of Transition Metal Olefin Complexes, 6<sup>1)</sup>

#### Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trienes and their Chromium and Molybdenum Complexes

Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatriene)chromium(0) (**1**) reacts photochemically induced with 1,3-butadiene and some of its derivatives with methyl, vinyl, and methoxycarbonyl substituents in a [4 + 6]-cycloaddition to give ( $\eta^6$ -bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene)tricarbonylchromium(0) complexes **9** – **15**. The bicyclic ligands can be liberated by trimethylphosphane and are obtained as colorless liquids (**22** – **28**). Complexation to molybdenum ( $\rightarrow$  **30**, **31**) is possible by treatment of tricarbonyl(diethylene glycol dimethyl ether)molybdenum(0) with bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene (**22**) and its 7,10-dimethyl derivative **25**. <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectra are reported, they prove the configuration of the complexes and free bicyclic ligands.

Bei der Bestrahlung von Tricarbonyl( $\eta$ -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) (**1**) in Gegenwart von 1,3-Butadien (**2**) oder *trans,trans*-2,4-Hexadien (**5**) entstehen in einer [4 + 6]-Cycloaddition ( $\eta$ -Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonylchrom(0)-Komplexe (**9**, **12**)<sup>2)</sup>. Über die Anwendung dieses Reaktionsprinzips auf andere offenkettige, konjugierte Diene soll im folgenden berichtet werden. Hierbei steht die Darstellung der freien Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene und zwei ihrer Molybdänkomplexe im Vordergrund.

Derivate des 1,3-Butadiens mit Methyl-, Vinyl- und Methoxycarbonyl-Gruppen reagieren photochemisch mit **1** zu 1:1-Addukten in guten Ausbeuten.

Die Übertragung der photochemischen [4 + 6]-Cycloaddition konjugierter Diene auf die zu **1** homologen Molybdän- und Wolframkomplexe **16** und **19** gelingt nicht, vielmehr wird der Cycloheptatrien-Ligand abgespalten, und es entstehen  $\eta^4$ -Dien- und Bis- $\eta^4$ -dien-Komplexe<sup>3,4)</sup>.



tuenten für die Cycloaddition offenbar keine entscheidende Bedeutung, was durch die Reaktion von **1** mit Sorbinsäure-methylester (**8**) demonstriert wird.

Der Übergang von **1** auf andere  $\eta^6$ -Cyclopolymere-Komplexe, wie Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5-cyclooctatrien)- oder Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5,7-cyclooctatetraen)chrom(0), ist nicht möglich. Diese Verbindungen reagieren unter den für **1** und **2** günstigen Reaktionsbedingungen nicht mit konjugierten Dienen im gewünschten Sinn. Weiterhin sind die Mo- und W-Homologen (**16**, **19**) von **1** einer [4 + 6]-Cycloaddition nicht zugänglich.

Diese negativen Befunde zeigen, daß eine Erweiterung des Reaktionsprinzips [4 + 6]-Cycloaddition in der Koordinationssphäre von Komplexen nur sehr in Grenzen möglich ist. Immerhin eröffnet die Reaktion, wegen der leichten Abspaltbarkeit der gebildeten Bicyclo[4.4.1]undecatriene, eine einfache Synthesemethode für diese Bicyclen.

Das Versagen der Cycloaddition an **16** und **19** ist nicht mit einer für den Mo(CO)<sub>3</sub>- oder W(CO)<sub>3</sub>-Rest ungünstigen sterischen Anordnung der Liganden **22** – **28** zu erklären. Die erfolgreiche Komplexbildung von **22** und **25** am Molybdän in den Komplexen **30** und **31** zeigt dies deutlich. Offen bleibt der Mechanismus der Cycloaddition von konjugierten Dienen an **1**. Die Tatsache der leichten Substitution des Cycloheptatrien-Liganden in **16** und **19** durch **2** legt jedoch folgende Annahme nahe: In einem ersten Schritt wird das Dien über eine oder beide Doppelbindungen an das Metall koordiniert, wobei gleichzeitig das  $\eta^6$ -Cycloheptatrien nur mehr über 4 oder 2 C-Atome am Metall gebunden bleibt. Die Koordination des 1,3-Diens stabilisiert die *s-cis*-Konformation, deren Geometrie für die Cycloaddition besonders geeignet ist. Während nun am Chrom eine Stabilisierung durch die [4 + 6]-Cycloaddition erfolgt, wird am Molybdän oder Wolfram der  $\eta^2$ -Cycloheptatrien-Ligand durch CO oder **2** vollständig verdrängt.

## IR-Spektren

Die Komplexe **9** – **15** und **30**, **31** zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich die typischen Banden facialer  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppen (Tab. 1). Für **11** und **13**, die an der 8-ständigen CC-Doppelbindung eine bzw. zwei Methylgruppen tragen, beobachtet man im Einklang mit der  $C_{1v}$ - bzw.  $C_s$ -Symmetrie 3  $\nu(\text{CO})$ -

Tab. 1.  $\nu\text{-CO}$ -Absorptionen [ $\text{cm}^{-1}$ ] und CO-Kraftkonstanten [ $\text{Nm}^{-1}$ ] von  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$  (**1**) und den ( $\eta^6$ -Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonylchrom(0)- (**9** – **15**) und -molybdän(0)-Komplexen (**30**, **31**) in *n*-Hexan

Verb.	$A'_{(1)}$	$A''$	$A'_{(2)}$	$k_1$	$k_2$	$k_i$	$\bar{k}$
<b>1</b>	1985	1924	1900	1482	1531	36	1515
<b>9</b>	1978	1901			1500	40	1500
<b>10</b>	1980	1905			1505	39	1505
<b>11</b>	1980	1905	1895	1485	1507	41	1500
<b>12</b>	1982	1904			1505	41	1505
<b>13</b>	1979	1903	1893	1482	1504	42	1497
<b>14</b>	1983	1908			1509	39	1509
<b>15</b>	1983	1908			1509	39	1509
		1918			1523	38	1523
<b>30</b>	1992	1912			1518	42	1518
<b>31</b>	1992	1912			1518	42	1518

Banden, bei den übrigen Komplexen sind zwei dieser Banden entartet, wodurch lokale  $C_{3v}$ -Symmetrie vorgetauscht wird. Die C–O-Kraftkonstanten wurden näherungsweise<sup>6,7)</sup> berechnet.

Die beiden  $\nu(\text{CO})$ -Banden von **15** zeigen bei höheren Wellenzahlen zusätzlich je eine intensitätschwächere Absorption. Dies deutet auf zwei Isomere hin, die jedoch vermutlich wegen einer zu geringen Aktivierungsbarriere der Isomerisierung  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht nachweisbar sind. Es könnte sich hierbei um Rotamere handeln, die sich bezüglich Orientierung oder Konfiguration (*E, Z*) der Methoxycarbonyl-Gruppe voneinander unterscheiden.

## NMR-Spektren

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **10**, **11**, **13**–**15**, **30** und **31** (Tab. 2) zeigen, daß diese ähnliche Konstitution wie **9** und **12** besitzen. Praktisch deckungsgleich sind die Spektren der Molybdän-Komplexe **30** und **31** mit denen von **9** und **12**<sup>2)</sup>, sehr ähnlich auch das Spektrum von **13**. Wesentlich komplizierter sind dagegen die Spektren der unsymmetrisch substituierten Chromkomplexe **10**, **11**, **14** und **15**. Die in Tab. 2 getroffene Signalzuordnung beruht auf Homoentkopplungsexperimenten und auf Vergleiche mit den Spektren der symmetrisch substituierten Komplexe bzw. mit der Stammverbindung **9**. So kommt das Spektrum von **10** formal durch eine Art Überlagerung der Signale von **9** und **12**, das von **11** aus **9** und **13** zustande.

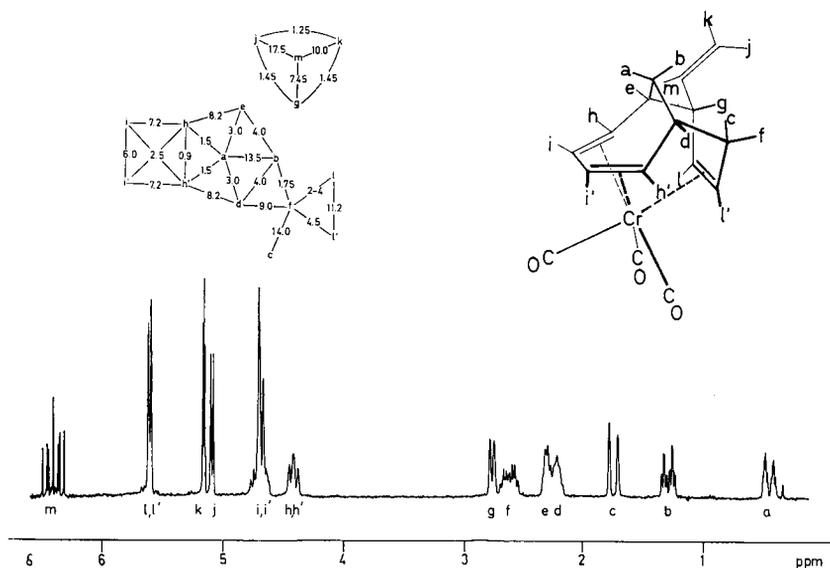
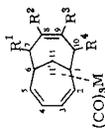


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tricarbonyl( $\eta^6$ -7-vinylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0) (**14**) in  $[\text{D}_6]$ Benzol bei 293 K

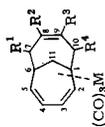
Stellvertretend sei das Spektrum von **14** diskutiert. Es besteht aus 13 Signalen (1:1:1:1:1:1:2:2:1:1:2:1) (Abb.1). Wie auch bei **9** und **12** bilden die bei höchstem Feld auftretenden Signale a und b in erster Näherung ein AB-System. Die Linien von a sind durch Kopplung mit h, e und d in Tripeltripletts, die von b durch Kopplung mit d, e, f in Doppeltripletts aufgespalten. Das Dublett c koppelt praktisch nur mit f. Kleinere Kopplungen mit anderen Protonen bewirken lediglich eine Linienverbreiterung des Signals. Die Multipletts d und e stehen außer mit a und b noch mit h in Spin-Spin-Wechselwirkung, d koppelt darüber hinaus noch mit f. Die komplizierte Multi-

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen von (η<sup>6</sup>-Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonylchrom(0)- und -molybdän(0)-Komplexen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, \*CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 293 K in δ [ppm] rel. i. TMS (m = Multiplett, s = Singulett, t = Triplet, d = Dublett)



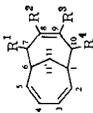
M	R <sup>1</sup>	Verbindung R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> R <sup>4</sup>	2-,5-H	3-,4-H	6-H	1-H	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	7-H	10-H	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	11-H	11'-H
Cr	CH <sub>3</sub>	H H H	4.53 (m, 2)	4.73 (m, 2)	2.17 (m, 2)	1.33 (d, 3)	2.60 (dt, 1)	2.03 (m, 1)	1.75 (d, 1)	5.53 (m, 2)	0.40 (dt, 1)	1.22 (dt, 1)		
Cr	H	CH <sub>3</sub> H H	4.50 (m, 2)	4.79 (m, 2)	2.28 (m, 2)	2.59 (m, 2)	1.64 (d, 1)	1.68 (d, 1)	1.88 (s, 3)	5.48 (d, 1)	0.39 (d, 1)	1.32 (d, 1)		
Cr	H	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> H	4.70 (m, 2)	4.89 (m, 2)	2.42 (m, 4/2)	2.42 (m, 4/2)	1.68 (d, 2)	1.86 (s, 6)	5.61 (m, 2)	0.35 (d, 1)	1.35 (d, 1)			
Cr	CH=CH <sub>2</sub>	H H H	4.57 (m, 2)	4.75 (m, 2)	2.34 (m, 1)	2.24 (m, 1)	2.82 (m, 1)	2.60 (m, 1)	1.78 (d, 1)	5.61 (m, 2)	0.47 (ddt, 1)	1.30 (ddt, 1)		
Cr	CH <sub>3</sub>	H H CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4.95 (m, 2)	5.08 (m, 2)	3.26 (m, 1)	3.43 (m, 1)	3.82 (s, 3)	2.55 (m, 1)	2.67 (m, 1)	5.76 (d, 1)	6.25 (d, 1)	1.09 (d, 1)	1.76 (d, 1)	
Mo	H	H H H	4.32 (m, 2)	4.76 (m, 2)	2.21 (m, 2)	2.60 (m, 2)	1.89 (d, 2)	5.57 (m, 2)	0.41 (d, 1)	1.36 (d, 1)				
Mo	CH <sub>3</sub>	H H CH <sub>3</sub>	4.47 (m, 2)	4.82 (m, 2)	2.01 (m, 2)	1.30 (d, 6)	2.29 (m, 2)	5.23 (t, 2)	0.49 (d, 1)	1.36 (d, 1)				

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemische Verschiebungen von  $(\eta^6\text{-Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien})\text{tricarbonsylchrom(0)-}$  und  $\text{-molybdän(0)-Komplexen in } \text{C}_7\text{D}_8$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ <sup>a)</sup>,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ <sup>b)</sup> bei 293 K in  $\delta$  [ppm] rel. i. TMS



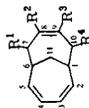
M	R <sup>1</sup>	Verbindung	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	C-2	C-5	C-3-C-4	C-6	C-1	C-7	C-10	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	C-8	C-9	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	C-11	CO
Cr	CH <sub>3</sub>	<b>10</b>	H	H	H	98.93	95.15	97.31	51.24	44.02	45.96	40.02	21.25	—	126.12	118.35	—	—	36.03	—
								97.74												
Cr	H	<b>11</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	97.05	99.03	99.03	44.55	44.55	41.53	41.53	—	—	146.50	114.13	31.71	—	36.02	—
						98.16	99.35	99.35	46.27	46.27	43.27	43.27	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	H	<b>13</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	98.28	99.15	99.15	47.68	47.68	45.95	45.95	—	—	133.45	117.61	—	27.83	36.03	—
Cr	CH=CH <sub>2</sub>	<b>14<sup>a)</sup></b>	H	H	H	94.87	97.59	87.34	51.47	43.77	55.92	40.25	141.33	—	122.13	117.61	—	—	36.05	232.52
								98.66					115.58							233.22
																				236.31
Cr	CH <sub>3</sub>	<b>15<sup>b)</sup></b>	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	94.46	95.75	98.17	51.46	51.46	46.57	56.76	21.37	52.75	125.25	115.14	—	—	36.56	230.97
								98.25	47.86	47.86										232.81
Mo	CH <sub>3</sub>	<b>31</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	93.33	96.63	96.63	50.47	50.47	47.90	47.90	21.56	21.56	121.68	—	—	—	37.27	—

Tab. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen von Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trienen in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 293 K in δ [ppm] rel. TMS (m = Multipllett, s = Singulett, t = Triplet, d = Dublett, q = Quartett)



Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>1</sup>	1-H	R <sup>1</sup>	6-H	3-,4-H	2-,5-H	3-,4-H	6-H	1-H	R <sup>1</sup>	R <sup>4</sup>	7-H	10-H	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	11-H	11'-H
H	H	H	H	H	22	5.72	(m, 6/3)	5.72	5.72	5.72	5.72	2.53	(q, 2)	2.25	(m, 4/2)	2.25	(m, 4/2)	5.72	(m, 6/3)	1.93	2.18
CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	23	5.71	(m, 2)	5.82	5.82	5.71	5.82	2.50	(m, 1)	1.10	(d, 3)	2.58	2.25	5.40	5.63	1.96	2.16
H	CH <sub>3</sub>	H	H	H	24	5.63	(m, 2)	5.81	5.81	5.63	5.81	2.32	(m, 1)	1.91	(m, 1)	2.43	(m, 2/2)	1.63	5.36	1.91	2.10
CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	25	5.83	(m, 4/2)	5.83	5.83	5.83	5.83	2.10	(m, 1)	1.13	(m, 1)	(d, 2)	(d, 2)	(t, 3)	(m, 1)	2.33	2.47
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	26	5.77	(m, 4/2)	5.77	5.77	5.77	5.77	2.60	(m, 2)	1.97	(m, 2)	2.60	(d, 2)	1.55	(s, 6)	1.97	(dt, 1)
CH=CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	27	5.74	(m, 6/3)	5.74	5.74	5.74	5.74	2.60	(m, 1)	6.00	(m, 1)	3.23	2.21	5.74	5.74	1.96	2.17
														5.01	(m, 2/2)	(d, 1)	(m, 2/2)	(m, 6/3)	(m, 6/3)	(dt, 1)	(dt, 1)
														(dt, 1)							
														5.05							
														(dt, 1)							
CH <sub>3</sub>	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	28	5.73	(m, 5/2.5)	5.73	5.73	5.73	5.73	2.57	(m, 1)	1.20	(d, 3)	2.72	3.85	5.73	5.32	1.20	2.25
														(d, 3)	(s, 3)	(qt, 1)	(dt, 1)	(m, 5/5)	(m, 1)	(d, 3)	(m, 2)

Tab. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemische Verschiebungen von Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trienen **22** – **28** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 293 K in  $\delta$  [ppm] rel. i. TMS.  $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ -Kopplungskonstanten für **22** in Hz in Klammern



R <sup>1</sup>	Verbindung R <sup>2</sup> R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	C-2	C-5	C-3	C-4	C-8	C-9	C-6	C-1	C-7	C-10	C-11	C-12	C-13	CH <sub>3</sub>
H	H	H	<b>22</b> 125.49 (151.4)	138.17 (153.8)	132.44 (156.3)	134.57	137.69	38.72 (125)	38.76	37.76	32.21 (126)	36.98 (125)	—	—	—	—
CH <sub>3</sub>	H	H	<b>23</b> 125.79 126.73	137.85 140.11	130.32 134.32	130.30	136.83	38.48 38.13	38.36	45.67	32.41	37.49	—	—	—	21.61
H	CH <sub>3</sub>	H	<b>24</b> 125.13 125.59	136.66 137.97	139.89	125.59	137.97	38.85 38.21	38.85	36.98	32.68	37.34	—	—	—	27.41
CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	<b>25</b> 126.64	137.69	134.57	136.64	137.69	37.76	37.76	44.59	44.59	37.41	—	—	—	21.53
H	CH <sub>3</sub>	H	<b>26</b> 125.47	136.83	130.30	136.83	130.30	38.36	38.36	39.91	39.91	36.47	—	—	—	22.58
CH=CH <sub>2</sub>	H	H	<b>27</b> 125.66 126.78	136.18 137.90	130.81 134.94	136.18 137.90	130.81 134.94	45.11	45.11	37.97	47.45	32.02	37.19	142.83	114.03	—
CH <sub>3</sub>	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> a)	<b>28</b> 126.68 127.19	134.79 138.99	129.72 134.26	134.79 138.99	129.72 134.26	40.37	40.37	37.58	48.53	44.48	36.90	—	—	21.29

a) OCH<sub>3</sub> 51.49, CO 173.88.

pletstruktur dieses Signals rührt von Kopplungen mit c, d, l, und b her. g steht mit m, j und k in Wechselwirkung. Signal i ist als AB-Teil eines ABCD-Spinsystems zu charakterisieren, sein Erscheinungsbild gleicht dem eines AA'BB'-Halbspektrums. Sein korrespondierendes Signal h ist zusätzlich durch weitere Spin-Spin-Wechselwirkungen aufgespalten. j, k und m bilden ein ABX-System mit den für einen Vinylrest typischen Kopplungskonstanten, j, k und m koppeln darüber hinaus noch mit g (s. o.).

Auch l stellt den AB-Teil eines ABX-Systems dar, zu dem das Signal f (X-Teil) gehört, es wurde nach den bekannten Methoden<sup>8)</sup> analysiert. Der Zusammenhang der Signale ist in einem Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramm (Abb. 1) dargestellt, welches die Struktur des 7-Vinylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-Liganden deutlich widerspiegelt.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe **10**, **11**, **13** – **15** und **31** (Tab. 3) untermauern die angenommenen Konfigurationen. Während **13** und **31** Spektren ergeben, die den bereits beschriebenen Komplexen **9** und **12** analog sind<sup>2)</sup>, beobachtet man für die unsymmetrischen Komplexe die zu erwartende Erhöhung der Linienzahl. Auch hier kann die Zuordnung mit Hilfe von Spektrenvergleichen mit **9** und **12** getroffen werden. Selektive Protonenkopplung und Off-Resonance-Experimente<sup>9)</sup> sichern die Zuordnung zusätzlich ab.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der freien Bicyclo[4.4.1]undecatriene sind nur teilweise analysierbar (Tab. 4). Der Fortfall der Hochfeldverschiebung der olefinischen Protonen 2-H – 5-H läßt deren Signale mit dem von 8-H, 9-H zusammenfallen. Gleichermäßen wird die Verschiebung zwischen 7-H, 10-H und 7-H', 10-H' sehr gering. Weiterhin wird die chemische Verschiebung zwischen 11-H und 11-H' kleiner. Generell findet man im Olefinbereich eine Signalgruppe der Intensität 6, mit Ausnahme von **27**, bei dem noch die drei Vinylprotonen-Signale in diesem Bereich liegen. Die übrigen Signale liegen, wie zu erwarten ist, im Aliphatenbereich. Soweit Methylgruppen vorhanden sind, können deren Signale sicher erkannt werden.

Ein ähnliches Bild liefern die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **22** – **28** (Tab. 5). **22** zeigt 6 Signale: 3 Methinresonanzen olefinischer Kohlenstoffatome sowie ein Methin- und zwei Methylensignale, letztere mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 2. Die Zuordnung der Olefinsignale basiert auf der Feinaufspaltung ihrer Linien und steht im Einklang mit den chemischen Verschiebungen von Cyclohepten<sup>10)</sup> und 1,3-Cycloheptadien<sup>11)</sup>, aus denen man **22** zusammengesetzt denken kann. Zusätzlich wird die Zuordnung durch das Spektrum von **26** unterstützt. Die chemischen Verschiebungen von C-2, -5 und C-3, -4 ändern sich gegenüber **22** wenig, die Signallinien zeigen eine korrespondierende Feinaufspaltung. C-8, -9 erscheinen wenig verschoben. Die fehlende <sup>1</sup>J-Aufspaltung beweist ihren quartären Charakter.

Bei den unsymmetrisch substituierten Vertretern **23**, **24**, **27** und **28** tritt praktisch eine Verdopplung der Signale auf. Die Zuordnung der Signalpaare kann aufgrund der chemischen Verschiebungen getroffen werden, doch ist innerhalb eines Signalpaares eine weitere Differenzierung schwierig. Bei **24** beobachtet man eine starke Aufspaltung von C-8 und C-9. Während das quartäre Signal bei 139.89 mit Sicherheit C-8 zugeordnet werden kann und die beiden Signale um 137 ppm C-3, -4 zuzuordnen sind, bleiben noch die Resonanzen bei 125.13 und 125.59 ppm, letztere ist doppelt so intensiv, übrig. Probeweise ordnen wir das Signal bei 125.59 ppm C-2 bzw. C-5 und C-9 zu. Die große Signalaufspaltung der C-Atome der substituierten CC-Doppelbindung wird beispielsweise auch bei 1-Methyl-1-cyclohexen ( $\delta$  C-1 = 133.80;  $\delta$  C-2 = 121.4)<sup>12)</sup> oder bei 2-Methyl-2-buten ( $\delta$  C-2 = 130.1;  $\delta$  C-3 = 117.6)<sup>13)</sup> beobachtet.

Insgesamt sind die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren mit den angenommenen Konfigurationen von **22** – **28** im Einklang.

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* zu sehr großem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren absolutiert und stickstoffgesättigt. Das zur Chromatographie eingesetzte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Macherey, Nagel & Co., neutral) wurde 10 h bei 433 K i. Hochvak. ausgeheizt und mit Wasser deaktiviert.

Bestrahlung: Hg-Tauchlampe TQ 150 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). Kühlbare Bestrahlungsapparatur aus Duranglas. – IR-Spektren: Modell 297 (Perkin-Elmer). – NMR-Spektren: EM-390 ( $^1\text{H}$ , 90 MHz) (Varian), WP-200 ( $^1\text{H}$ , 200 MHz,  $^{13}\text{C}$ , 50.28 MHz) (Bruker). – Massenspektren: MAT 311 (Varian). – CH-Analysen: Microanalyzer (Perkin-Elmer).

Die Ausgangsverbindungen Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) (**1**)<sup>14</sup>, Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien)molybdän(0) (**16**)<sup>15</sup>, Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien)wolfram(0) (**19**)<sup>15</sup>, Tricarbonyl(diethylenglycol-dimethylether)molybdän(0) (**29**)<sup>9</sup>, Sorbinsäure-methylester (**8**)<sup>16</sup> und Trimethylphosphan (**21**)<sup>17</sup> wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Die übrigen eingesetzten Substanzen waren handelsübliche Präparate.

### Neu dargestellte Verbindungen

#### 1) ( $\eta^6$ -Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonylchrom(0)-Komplexe

Eine Lösung von 1.20 g (5.26 mmol) Tricarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) (**1**) und 20 mmol des jeweiligen Diens in 700 ml Pentan wird bei 263 K bei den in Tab. 6 angegebenen Bedingungen bestrahlt. Anschließend wird die Reaktionslösung über Filterflocken filtriert, in einem Rotationsverdampfer auf 100 ml eingengt und auf 233 K abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden gesammelt und sind nach einmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan analysenrein. Elementaranalysen und Substanzeigenschaften siehe Tab. 6.

Tab. 6. ( $\eta^6$ -Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonylchrom(0)-Komplexe: Substanzeigenschaften, Reaktionszeiten, Ausbeuten (bez. auf **1**), Elementaranalysen

Komplex	Summenformel Molmasse	Farbe	Reakt.- Zeit (h)	Ausb. (%)	Elementaranalyse		
					C	H	Cr
Tricarbonyl( $\eta^6$ -7-methylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	( <b>10</b> ) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ 296.3	hellrot	2	60	Ber. 60.81 Gef. 60.57	5.44 5.44	17.54 17.94
Tricarbonyl( $\eta^6$ -8-methylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	( <b>11</b> ) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ 296.3	hellrot	1	83	Ber. 60.81 Gef. 60.95	5.44 5.31	17.54 17.85
Tricarbonyl( $\eta^6$ -8,9-dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	( <b>13</b> ) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ 310.3	dunkelrot	3	55	Ber. 61.93 Gef. 61.75	5.84 5.84	16.75 17.11
Tricarbonyl( $\eta^6$ -7-vinylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	( <b>14</b> ) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ 308.3	orange	1	65	Ber. 62.34 Gef. 61.7	5.23 5.01	16.85 –
Tricarbonyl( $\eta^6$ -10-methoxycarbonyl-7-methylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	( <b>15</b> ) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 354.3	orange	1	40	Ber. 57.63 Gef. 57.2	5.12 5.12	14.66 –

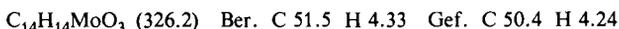
2) *Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene*

Eine Lösung von ca. 1 g (4 mmol) des jeweiligen ( $\eta^6$ -Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbylchrom(0)-Komplexes in 90 ml Pentan wird mit 1.5 g (19.7 mmol) Trimethylphosphan versetzt und bei Raumtemp. bis zur vollständigen Entfärbung gerührt (Reaktionszeiten s. Tab. 7). Der flockige, farblose Niederschlag von *fac*-Cr(CO)<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wird abfiltriert, das Filtrat auf ca. 40 ml eingengt und zur Kristallisation des restlichen Tricarbyltris(trimethylphosphan)chrom(0)-Komplexes auf 237 K abgekühlt. Nach abermaliger Filtration wird das Lösungsmittel bei 10<sup>-2</sup> mbar und Raumtemp. abgezogen. Die Destillation des öligen Rückstands i. Hochvak. (10<sup>-4</sup> mbar) führt zu analysenreinen farblosen Produkten. Produkteigenschaften, Elementaranalysen und Reaktionszeiten sind in Tab. 7 zusammengestellt.

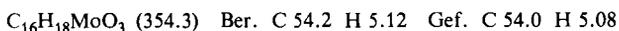
Tab. 7. *Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene*: Substanzeigenschaften, Reaktionszeiten, Ausbeuten (bez. auf den jeweiligen *Bicyclo[4.4.1]undecatrien*-Komplex), Elementaranalysen

-bicyclo[4.4.1]- undeca-2,4,8- trien	Summen- formel Molmasse (M <sup>+</sup> )	Siedepunkt (°C, 10 <sup>-4</sup> mbar)	Reakt.- Zeit (h)	Ausb. (%)	Elementaranalyse	
					C	H
(Unsubstituiert) (22)	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> 146.2 (146)	30	20	34	Ber. 90.3 Gef. 89.9	9.64 9.53
7-Methyl- (23)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> 160.3	40	20	63	Ber. 89.94 Gef. 89.9	10.05 10.03
8-Methyl- (24)	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> 160.3 (160)	42	20	71	Ber. 89.94 Gef. 90.1	10.05 9.97
7,10-Dimethyl- (25)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> 174.3 (174)	60–64	20	80	Ber. 89.59 Gef. 89.80	10.41 10.26
8,9-Dimethyl- (26)	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> 174.3	60–65	10	59	Ber. 89.59 Gef. 88.8	10.41 10.18
7-Vinyl- (27)	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> 172.3	60–65	20	63	Ber. 90.6 Gef. —	9.36 —
10-(Methoxycar- bonyl)-7-methyl- (28)	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> 218.3	78	15	85	Ber. 77.0 Gef. 73.3	8.31 8.14

3) ( $\eta^6$ -*Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien*)tricarbylmolybdän(0) (30): Eine Suspension von 130 mg (0.39 mmol) Tricarbyl(diethylenglycol-dimethylether)molybdän(0) (29) in 30 ml *n*-Hexan wird mit 180 mg (1.2 mmol) *Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien* (22) versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die goldgelbe Reaktionsmischung wird nach dem Abkühlen über Filterflocken filtriert, auf 10 ml eingengt und auf ca. 252 K abgekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden gesammelt, getrocknet und sind nach einmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan NMR-spektroskopisch rein. Orangefarbene, nadelige Kristalle, Ausb. 50.3 mg (40%, bez. auf 29).



4) *Tricarbyl*( $\eta^6$ -7,10-dimethyl*bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien*)molybdän(0) (31): 190 mg (0.6 mmol) 29 und 150 mg (1.8 mmol) 7,10-Dimethyl*bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien* (25) werden in 30 ml *n*-Hexan 6 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird analog 3) aufgearbeitet. Orangefarbene, klobige Kristalle, Ausb. 150 mg (71%, bez. auf 29).



- 1) S. Mittel.: C. G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch., Teil B, **37**, 1322 (1982).
- 2) S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **160**, 115 (1978).
- 3) E. O. Fischer, H. P. Kögler und P. Kuzel, Chem. Ber. **93**, 3006 (1960).
- 4) S. Özkar, Dissertation, Techn. Univ. München 1976.
- 5) R. P. M. Werner und T. H. Coffield, Chem. Ind. (London) **1960**, 936.
- 6) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
- 7) F. A. Cotton, Inorg. Chem. **3**, 702 (1964).
- 8) B. Dischler und G. Englert, Z. Naturforsch., Teil A **16**, 1180 (1961).
- 9) L. A. Wilson, Varian Instrument Application **8/4**, 8 (1974).
- 10) E. Breitmaier, D. Haas und W. Voelter, Atlas of C-13 NMR Data, Vol. 1, Heyden, London 1979.
- 11) Bruker 13-C Data Bank, Vol. 1.
- 12) Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra.
- 13) J. K. Becconsall und P. Hampson, J. Mol. Phys. **10**, 21 (1965).
- 14) J. D. Munro und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. **1961**, 3475.
- 15) M. Lang, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1973.
- 16) O. Doebner und A. Wolff, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2221 (1901).
- 17) W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem. **4**, 149 (1974).

[251/82]