

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Olefin-Komplexen, 6¹⁾

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(η^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 (η^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**. ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren werden angegeben, sie beweisen die Konfiguration der Komplexe und der freien bicyclischen Liganden.

Photochemical Reactions of Transition Metal Olefin Complexes, 6¹⁾

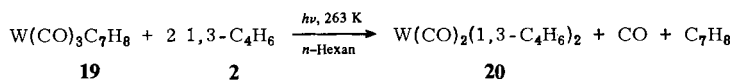
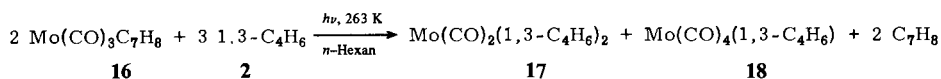
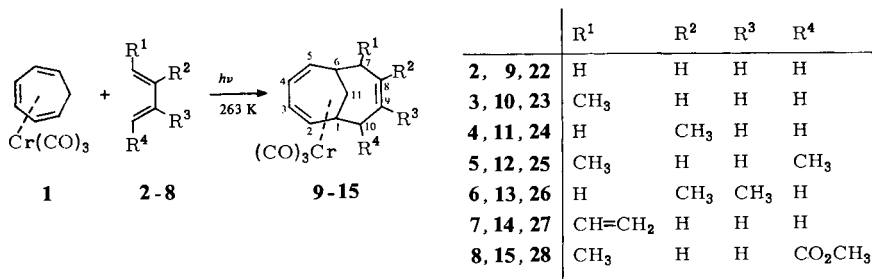
Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trienes and their Chromium and Molybdenum Complexes

Tricarbonyl(η^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 (η^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**. ¹H NMR and ¹³C NMR spectra are reported, they prove the configuration of the complexes and free bicyclic ligands.

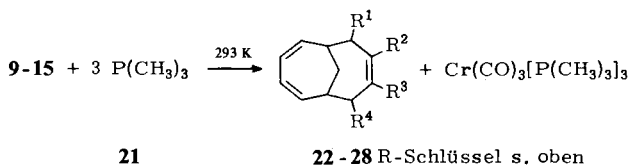
Bei der Bestrahlung von Tricarbonyl(η -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) (**1**) in Gegenwart von 1,3-Butadien (**2**) oder *trans,trans*-2,4-Hexadien (**5**) entstehen in einer [4 + 6]-Cycloaddition (η -Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonylchrom(0)-Komplexe (**9**, **12**)²⁾. Über die Anwendung 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 η^4 -Dien- und Bis- η^4 -dien-Komplexe^{3,4)}.

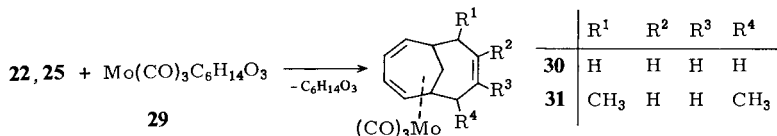


Die Abspaltung der freien Bicyclo[4.4.1]undecatriene von **9–15** gelingt mit Trimethylphosphan (**21**), wobei $\text{Cr(CO)}_3[\text{P(CH}_3)_3]_3$ aus der Lösung abgeschieden wird.



Der Einsatz von **21** hat den Vorteil, daß die Verdrängung der Liganden **22–28** bereits bei Raumtemperatur rasch abläuft. Das ausgefallene $\text{Cr(CO)}_3[\text{P(CH}_3)_3]_3$ kann abfiltriert und das Lösungsmittel zusammen mit **21** abgezogen werden. Aus dem öligen Rückstand können die freien Bicyclo[4.4.1]undecatriene durch Vakuumdestillation als farblose Flüssigkeiten erhalten werden.

Die Bicyclo[4.4.1]undecatriene **22** und **25** wurden mit Tricarbonyl(diethylenglycoldimethylether)molybdän (**29**)⁵⁾ umgesetzt. Die thermische Reaktion liefert die Molybdänkomplexe **30** und **31**.



Diskussion

Die photochemisch induzierte [4 + 6]-Cycloaddition von 1,3-Butadien (**2**) an $\text{Cr(CO)}_3\text{-C}_7\text{H}_8$ (**1**) kann auf Butadienderivate übertragen werden, sofern Substituenten in 1,4-Stellung *E*-Position einnehmen. So reagiert beispielsweise *trans*-1,3-Pentadien (**3**) glatt mit **1**, *cis*-1,3-Pentadien jedoch nicht. Dagegen haben elektronische Einflüsse von Substi-

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 η^6 -Cyclopolyen-Komplexe, wie Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cyclooctatrien)- oder Tricarbonyl(η^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)₃- oder W(CO)₃-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 η^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 η^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_1 - bzw. C_s -Symmetrie 3 $\nu(\text{CO})$ -

Tab. 1. $\nu\text{-CO}$ -Absorptionen [cm^{-1}] und CO-Kraftkonstanten [Nm^{-1}] von $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ (**1**) und den (η^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}
1	1985	1924	1900	1482	1531	36	1515
9	1978	1901			1500	40	1500
10	1980	1905			1505	39	1505
11	1980	1905	1895	1485	1507	41	1500
12	1982	1904			1505	41	1505
13	1979	1903	1893	1482	1504	42	1497
14	1983	1908			1509	39	1509
15	1983	1908			1509	39	1509
		1990			1523	38	1523
30	1992	1912			1518	42	1518
31	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^{6,7)} 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**²⁾, 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.

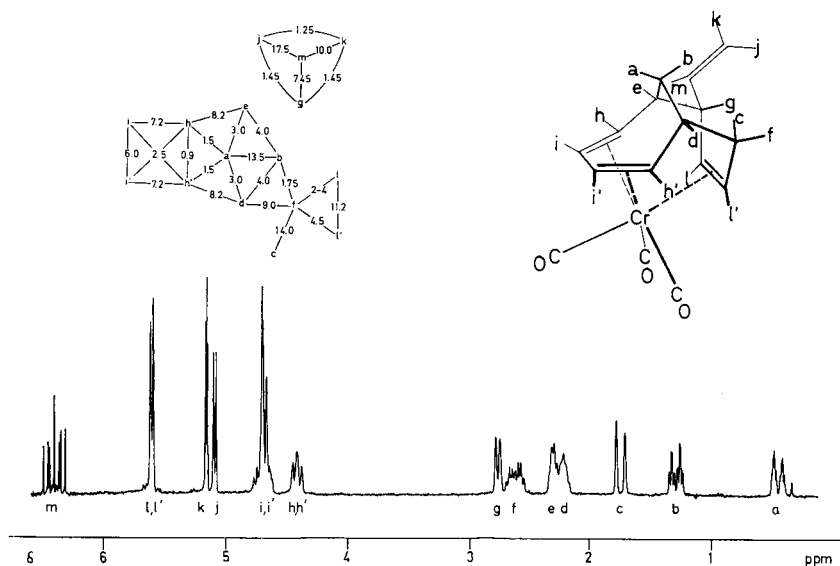
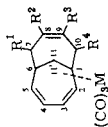


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tricarbonyl(η^6 -7-vinylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0) (**14**) in $[\text{D}_6]$ Benzol bei 293 K

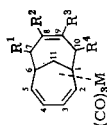
Stellvertretend sei das Spektrum von **14** diskutiert. Es besteht aus 13 Signalen (1:1:1:1:1:1:2:2:1:1:2:1) (Abb.1). Wie auch bei **9** und **12** bilden die bei höchstem Feld auftretenden Signale a und b in erster Näherung ein AB-System. Die Linien von a sind durch Kopplung mit h, e und d in Tripeltripletts, 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. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen von (η⁶-Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonylchrom(0)- und -molybdän(0)-Komplexen in C₆D₆, *CD₂Cl₂ bei 293 K in δ [ppm] rel. i. TMS (m = Multipllett, s = Singulett, t = Triplet, d = Dublett)



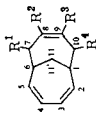
M	R ¹	Verbindung R ² R ³ R ⁴	2-,5-H	3-,4-H	6-H	1-H	R ¹	R ⁴	7-H	10-H	R ²	R ³	11-H	11'-H
Cr	CH ₃	H H H	4.53 (m, 2)	4.73 (m, 2)	2.17 (m, 2)	1.33 (d, 3)	2.60 (dt, 1)	2.03 (m, 1)	1.75 (d, 1)	5.53 (m, 2)	0.40 (dt, 1)	1.22 (dt, 1)		
Cr	H	CH ₃ H H	4.50 (m, 2)	4.79 (m, 2)	2.28 (m, 2)	2.59 (m, 2)	1.64 (d, 1)	1.68 (d, 1)	1.88 (s, 3)	5.48 (d, 1)	0.39 (d, 1)	1.32 (d, 1)		
Cr	H	CH ₃ CH ₃ 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 ₂	H H H	4.57 (m, 2)	4.75 (m, 2)	2.34 (m, 1)	2.24 (m, 1)	6.40 (ddd, 1)	2.82 (d, 1)	1.78 (d, 1)	5.61 (m, 2)	0.47 (ddt, 1)	1.30 (ddt, 1)		
Cr	CH ₃	H H CO ₂ CH ₃	4.95 (m, 2)	5.08 (m, 2)	3.26 (m, 1)	3.43 (m, 1)	1.65 (d, 3)	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 ₃	H H CH ₃	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}C -NMR-Chemische Verschiebungen von $(\eta^6\text{-Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien})\text{tricarbonsylchrom(0)-}$ und $\text{-molybdän(0)-Komplexen in } \text{C}_7\text{D}_8$, C_6D_6 , CD_2Cl_2 bei 293 K in δ [ppm] rel. i. TMS



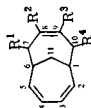
M	R ¹	Verbindung	R ²	R ³	R ⁴	C-2	C-5	C-3-C-4	C-6	C-1	C-7	C-10	R ¹	R ⁴	C-8	C-9	R ²	R ³	C-11	CO
Cr	CH ₃	10	H	H	H	98.93	95.15	97.31	51.24	44.02	45.96	40.02	21.25	—	126.12	118.35	—	—	36.03	—
								97.74												
Cr	H	11	CH ₃	H	H	97.05	99.03	99.03	44.55	44.55	41.53	41.53	—	—	146.50	114.13	31.71	—	36.02	—
						98.16	99.35	99.35	46.27	46.27	43.27	43.27	—	—	—	—	—	—	—	—
Cr	H	13	CH ₃	CH ₃	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 ₂	14^{a)}	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 ₃	15^{b)}	H	H	CO ₂ CH ₃	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 ₃	31	H	H	CH ₃	93.33	96.63	96.63	50.47	50.47	47.90	47.90	21.56	21.56	121.68	—	—	—	37.27	—

Tab. 4. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen von Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trienen in C₆D₆ bei 293 K in δ [ppm] rel. TMS (m = Multipllett, s = Singulett, t = Triplet, d = Dublett, q = Quartett)



Verbindung	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ¹	R ¹	R ⁴	7-H	10-H	R ²	R ³	11-H	11'-H
H	H	H	H	H	2.53	2.36	2.25	2.25	2.25	5.72	5.72	1.93	2.18
					(q, 2)	(m, 2)	(m, 4/2)	(m, 4/2)	(m, 4/2)	(m, 6/3)	(m, 6/3)	(d, 1)	(d, 1)
CH ₃	H	H	H	H	2.50	2.36	2.25	2.58	2.25	5.40	5.63	1.96	2.16
					(m, 1)	(m, 1)	(m, 2/2)	(qt, 1)	(m, 2/2)	(m, 1)	(m, 1)	(d, 1)	(d, 1)
H	CH ₃	H	H	H	2.32	2.52	2.19	2.43	2.43	1.63	5.36	1.91	2.10
					(m, 1)	(m, 1)	(m, 1)	(d, 2)	(d, 2)	(t, 3)	(m, 1)	(m, 1)	(m, 1)
CH ₃	H	H	CH ₃	H	2.10	2.45	1.13	2.68	2.68	5.32	5.32	2.33	2.47
					(m, 2)	(m, 2)	(d, 6)	(qt, 2)	(qt, 2)	(d, 2)	(d, 2)	(dt, 1)	(dt, 1)
H	CH ₃	CH ₃	H	H	2.60	2.60	1.97	2.60	2.60	1.55	1.55	1.97	2.17
					(m, 2)	(m, 2)	(m, 2)	(d, 2)	(d, 2)	(s, 6)	(m, 2)	(m, 2)	(m, 2)
CH=CH ₂	H	H	H	H	2.60	2.45	6.00	3.23	2.21	5.74	5.74	1.96	2.17
					(m, 1)	(m, 1)	(m, 1)	(d, 1)	(m, 2/2)	(m, 6/3)	(m, 6/3)	(dt, 1)	(dt, 1)
							5.01						
							(dt, 1)						
							5.05						
							(dt, 1)						
CH ₃	H	H	CO ₂ CH ₃	H	2.57	3.18	3.72	2.72	3.85	5.73	5.32	1.20	2.25
					(m, 1)	(m, 1)	(s, 3)	(qt, 1)	(dt, 1)	(m, 5/5)	(m, 1)	(d, 3)	(m, 2)

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen von Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trienen **22** – **28** in C_6D_6 bei 293 K in δ [ppm] rel. i. TMS. $^1J_{^{13}\text{C}-\text{H}}$ -Kopplungskonstanten für **22** in Hz in Klammern



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

a) OCH₃ 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 Methoden⁸⁾ 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 ¹³C-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 sind²⁾, 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-Experimente⁹⁾ sichern die Zuordnung zusätzlich ab.

Die ¹H-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. Gleichmaßen 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 ¹³C-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 Cyclohepten¹⁰⁾ und 1,3-Cycloheptadien¹¹⁾, 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 ¹J-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 (δ C-1 = 133.80; δ C-2 = 121.4)¹²⁾ oder bei 2-Methyl-2-buten (δ C-2 = 130.1; δ C-3 = 117.6)¹³⁾ beobachtet.

Insgesamt sind die ¹³C-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 Al_2O_3 (Macherey, Nagel & Co., neutral) wurde 10 h bei 433 K i. Hochvak. ausgeheizt und mit Wasser desaktiviert.

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

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

Neu dargestellte Verbindungen

1) (η^6 -Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonylchrom(0)-Komplexe

Eine Lösung von 1.20 g (5.26 mmol) Tricarbonyl(η^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. (η^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(η^6 -7-methylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	(10) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ 296.3	hellrot	2	60	Ber. 60.81 Gef. 60.57	5.44 5.44	17.54 17.94
Tricarbonyl(η^6 -8-methylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	(11) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{12}\text{H}_{16}$ 296.3	hellrot	1	83	Ber. 60.81 Gef. 60.95	5.44 5.31	17.54 17.85
Tricarbonyl(η^6 -8,9-dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	(13) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ 310.3	dunkelrot	3	55	Ber. 61.93 Gef. 61.75	5.84 5.84	16.75 17.11
Tricarbonyl(η^6 -7-vinylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	(14) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ 308.3	orange	1	65	Ber. 62.34 Gef. 61.7	5.23 5.01	16.85 –
Tricarbonyl(η^6 -10-methoxycarbonyl-7-methylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)	(15) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 354.3	orange	1	40	Ber. 57.63 Gef. 57.2	5.12 5.12	14.66 –

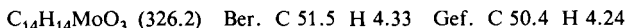
2) *Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene*

Eine Lösung von ca. 1 g (4 mmol) des jeweiligen (η^6 -Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)tricarbonsylchrom(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)₃(PMe₃)₃ wird abfiltriert, das Filtrat auf ca. 40 ml eingengt und zur Kristallisation des restlichen Tricarbonsyltris(trimethylphosphan)chrom(0)-Komplexes auf 237 K abgekühlt. Nach abermaliger Filtration wird das Lösungsmittel bei 10⁻² mbar und Raumtemp. abgezogen. Die Destillation des öligen Rückstands i. Hochvak. (10⁻⁴ mbar) führt zu analysenreinen farblosen Produkten. Produkteigenschaften, Elementaranalysen und Reaktionszeiten sind in Tab. 7 zusammengestellt.

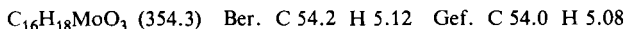
Tab. 7. *Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene*: Substanzeigenschaften, Reaktionszeiten, Ausbeuten (bez. auf den jeweiligen *Bicyclo[4.4.1]undecatrien*-Komplex), Elementaranalysen

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

3) (η^6 -*Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien*)tricarbonsylmolybdän(0) (30): Eine Suspension von 130 mg (0.39 mmol) Tricarbonsyl(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) *Tricarbonsyl*(η^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. Mitteil.: 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]