

Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, 18<sup>1)</sup>

## Synthese und dynamisches Verhalten von Tricarbonyl( $\eta$ -dien)- (trimethylphosphan)chrom(0) und Tricarbonyl( $\eta$ -dien)- (trimethylphosphit)chrom(0)

Michael Kotzian<sup>a</sup>, Cornelius G. Kreiter<sup>\*a</sup>, Günther Michael<sup>a</sup>  
und Saim Özkar<sup>b</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern<sup>a</sup>,  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern, und

Orta Dogu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, İnönü Bulvarı, Ankara/Türkei<sup>b</sup>

Eingegangen am 28. Februar 1983

Die Bestrahlung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$  oder  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$  in Gegenwart von 1,3-Butadien (**1**), *trans*-1,3-Pentadien (**2**), 2-Methyl-1,3-butadien (**3**), *trans,trans*-2,4-Hexadien (**4**), 2-Methyl-1,3-pentadien (**5**) und 2-Ethyl-1,3-butadien (**6**) liefert in guten Ausbeuten  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{-L}(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexe (L =  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  **1A**–**6A**; L =  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  **1B**–**6B**). Die Konfiguration dieser Komplexe wurde durch IR- und NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P) bestimmt.  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{-}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3](\eta^4\text{-1,3-pentadien})$  (**2B**) und  $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3](\eta^4\text{-2,4-hexadien})$  (**4B**) fallen als Gemisch der beiden möglichen facialen Stereoisomeren *a* und *f* an. Die übrigen Komplexe bevorzugen nur die *a*-Form. **2B** und **4B** zeigen zwei verschiedene, intramolekulare, gehinderte Ligandbewegungen: Isomerisierung der *a*- und *f*-Formen und Carbonylaustausch. Der Carbonylaustausch wird auch bei allen übrigen Komplexen beobachtet. Die Aktivierungsbarrieren dieser Bewegungen liegen bei 40 bzw. 50 kJ · mol<sup>-1</sup>. Übergangszustände mit trigonal-prismatischer Geometrie sind geeignete Modelle, um diese Bewegungen zu erklären.

### Hindered Ligand Motions in Transition Metal Complexes, 18<sup>1)</sup>

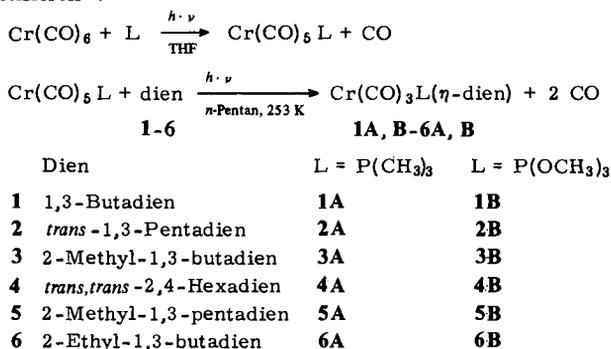
#### Synthesis and Dynamic Behaviour of Tricarbonyl( $\eta$ -diene)(trimethylphosphane)chromium(0) and Tricarbonyl( $\eta$ -diene)(trimethyl phosphite)chromium(0)

Irradiation of  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$  or  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$  in presence of 1,3-butadiene (**1**), *trans*-1,3-pentadiene (**2**), 2-methyl-1,3-butadiene (**3**), *trans,trans*-2,4-hexadiene (**4**), 2-methyl-1,3-pentadiene (**5**), and 2-ethyl-1,3-butadiene (**6**) produces in good yields  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}(\eta^4\text{-diene})$  complexes (L =  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  **1A**–**6A**; L =  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  **1B**–**6B**). The configurations of these complexes were determined by IR and NMR spectroscopy (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P).  $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3](\eta^4\text{-1,3-pentadiene})$  (**2B**) and  $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3](\eta^4\text{-2,4-hexadiene})$  (**4B**) form a mixture of two possible facial stereoisomers *a* and *f*. The other complexes favour only the *a*-form. **2B** and **4B** show two different, intramolecular hindered ligand movements: Isomerization of the *a*- and *f*-forms and carbonyl scrambling. Carbonyl scrambling is also observed for all the other complexes. The barriers of activation of these movements are around 40 and 50 kJ · mol<sup>-1</sup>, respectively. Transition states of trigonal prismatic geometries are suitable models to explain these movements.

Konjugierte Dien- oder Trien-Liganden beeinflussen in ihren Komplexen tiefgreifend die Beweglichkeit der gesamten Ligandensphäre. Die Substitution von zwei Carbonylliganden in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  durch 1,3-Butadien verringert die Beweglichkeit der Ligandensphäre<sup>2-6</sup>, im Falle von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  wird die Ligandbeweglichkeit nach Einführung von 1,3-Butadien<sup>7,8</sup> oder 1,3,5-Cycloheptatrien<sup>9,10</sup> erhöht.

Zum besseren Verständnis der Ligandbewegungen in Tetracarbonyl( $\eta$ -1,3-dien)chrom(0)-Komplexen haben wir den Einfluß von Donorliganden wie Trimethylphosphan oder Trimethylphosphit, anstelle eines Carbonyls, auf die statische und dynamische Stereochemie untersucht. Auch Derivate mit zwei Donorliganden wurden einbezogen<sup>11</sup>, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Donorligand-substituierte Derivate von Tetracarbonyl( $\eta$ -1,3-dien)chrom(0) der Zusammensetzung  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}(\eta\text{-dien})$  lassen sich photochemisch aus Pentacarbonyl(trimethylphosphan)-<sup>12</sup> bzw. -(trimethylphosphit)chrom(0)<sup>12</sup> und den entsprechenden Dienen synthetisieren<sup>7</sup>.

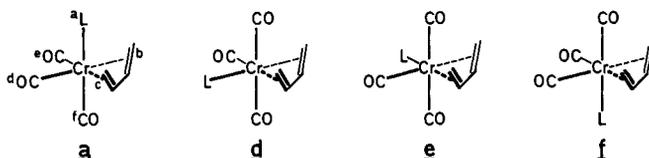


Die Reinigung der Komplexe erfolgt durch Umkristallisation oder durch Chromatographie an Kieselgel bei 253 K. Nicht umgesetztes Pentacarbonyl(trimethylphosphan)- bzw. -(trimethylphosphit)chrom(0) wird mit *n*-Pentan abgetrennt. Die nachfolgende gelbe Zone enthält die gewünschten Komplexe und wird mit Dichlormethan eluiert, eingengt und auf 195 K abgekühlt. Die Verbindungen fallen in Form gelber Kristalle (**5B** und **6B** sind gelb-orange) analysenrein und in guter Ausbeute an. Komplex **2B** entsteht jedoch nur zu 44%, bezogen auf eingesetztes Pentacarbonyl(trimethylphosphit)chrom(0). Als Nebenprodukte lassen sich Tetracarbonyl(1,3-pentadien)chrom(0) sowie Dicarbonyl(1,3-pentadien)bis(trimethylphosphit)chrom(0) im etwa gleichen Mengenverhältnis (um 20%) isolieren und IR- bzw. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisen (Vergleich mit authentischen Proben). Eine Dismutierung von **2B** kann hier diskutiert werden. Bei **3B** bzw. **4B** sind die entsprechenden Nebenprodukte nur in Spuren IR-spektroskopisch erkennbar, während bei allen anderen Komplexen ein einheitliches Produktbild vorherrscht.

## Stereochemie

Die Koordinationssphäre der Komplexe **1A**–**6A** und **1B**–**6B** wird näherungsweise als oktaedrisch angenommen. Zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen sind von den Dienliganden besetzt. Zur einfachen Kennzeichnung der verschiedenen Stereoisomeren

wird willkürlich festgelegt, daß der Dienligand die Positionen *b* und *c* eines entsprechend den IUPAC-Regeln<sup>13)</sup> mit *a*–*f* bezeichneten Oktaeders besetzt. Weiterhin wird festgelegt, daß die äußeren C-Atome des Diens *a*, die inneren *f* zugewandt sind. Die verschiedenen möglichen Stereoisomeren können dann mit dem Buchstaben der Position des Donorliganden gekennzeichnet werden. Eine Ausweitung auf die verschiedenen <sup>13</sup>CO-Isotopomeren ergibt sich zwanglos. Gibt man die Anordnung der Tricarbonylgruppe (facial bzw. meridional) an, so ist ein weiterer Buchstabe nötig, der die Position des Donorliganden zum Dien (oben bzw. unten) oder die Chiralität ( $\delta$ ,  $\lambda$ ) des Komplexes charakterisiert.



Bei Komplexen mit unsymmetrischen Dienliganden verdoppelt sich die Zahl der möglichen Stereoisomeren wegen der beiden Koordinationsmöglichkeiten *R* und *S*.

## IR-Spektren

Die in *n*-Pentan aufgenommenen IR-Spektren von **1A,B**–**6A,B** zeigen im Bereich der CO-Streckschwingungen drei scharfe, etwa gleich große Banden, was auf das Vorliegen von facialen Cr(CO)<sub>3</sub>-Resten hinweist. Die faciale Anordnung der Carbonylliganden (lokale C<sub>3</sub>-Symmetrie) hat  $\nu$ CO-Schwingungen der Rassen 2A' und A'' zur Folge<sup>14)</sup>. Bei **4B** werden insgesamt 6 Banden beobachtet, die zwei isomeren Komplexen zugeordnet werden.

Aufschluß über die Elektronendichte im Komplex geben die CO-Kraftkonstanten, die näherungsweise<sup>15)</sup> berechnet werden. Die Absorptionsbanden von **1A,B**–**6A,B** sind für den Bereich der CO-Streckschwingungen zusammen mit den zugehörigen CO-Kraftkonstanten in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1.  $\nu$ CO-Absorptionsbanden in *n*-Pentan und CO-Kraftkonstanten der Cr(CO)<sub>3</sub>L( $\eta$ -dien)-Komplexe mit L = P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Komplex	$\nu$ CO-Schwingungen [cm <sup>-1</sup> ]			CO-Kraftkonstanten [Nm <sup>-1</sup> ]		
	A'(1)	A'(2)	A''	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>i</sub>
<b>1A</b>	1983	1890	1910	1473	1515	42
<b>1B</b>	1990	1900	1918	1489	1527	41
<b>2A</b>	1976	1884	1905	1463	1506	41
<b>2B</b>	1985	1895	1915	1479	1521	40
<b>3A</b>	1980	1887	1906	1469	1509	42
<b>3B</b>	1988	1899	1914	1489	1521	42
<b>4A</b>	1974	1880	1900	1458	1500	42
<i>f</i> - <b>4B</b>	1980	1889	1920	1463	1525	36
<i>a</i> - <b>4B</b>	1976	1876	1907	1447	1510	41
<b>5A</b>	1975	1883	1900	1464	1500	42
<b>5B</b>	1984	1895	1910	1483	1515	42
<b>6A</b>	1979	1887	1905	1470	1508	42
<b>6B</b>	1990	1901	1912	1496	1520	43

**<sup>1</sup>H-NMR-Spektren**

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **1A**, **B** – **6A**, **B** wurden in [D<sub>8</sub>]Toluol aufgenommen. Die Zuordnung der meist komplizierten, linienreichen Signale zu den Protonen wurde mit Hilfe der hetero-<sup>16</sup>) und homonuclearen<sup>17)</sup> Spinentkopplung getroffen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 enthalten.

Die einfachen Butadienkomplexe **1A** und **1B** zeigen die typischen drei AA'MM'XX'-Signale von *s-cis*-konfiguriertem Butadien<sup>18)</sup>. Zusätzlich sind deren Linien durch Spin-Spin-Wechselwirkung mit den Phosphoratomen aufgespalten (Abb. 1).

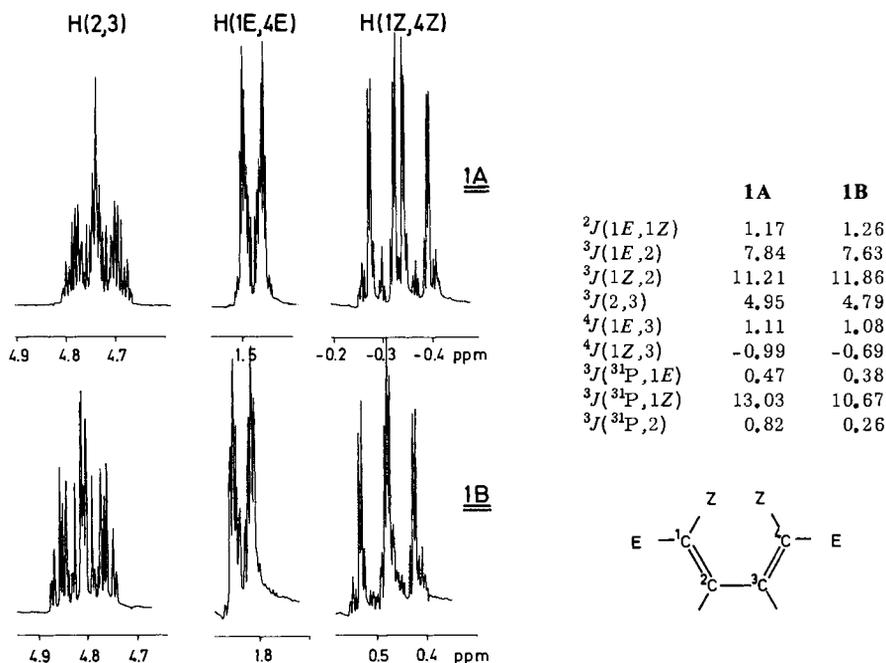
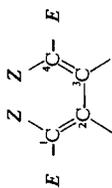


Abb. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Signale der 1,3-Butadien-Liganden von Cr(CO)<sub>3</sub>[P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](butadien) (**1A**) und Cr(CO)<sub>3</sub>[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](butadien) (**1B**) in [D<sub>8</sub>]Toluol bei 293 K. Kopplungskonstanten in Hz

Da das Spinsystem des Butadien-Liganden C<sub>s</sub>-Symmetrie aufweist, folgt unmittelbar, daß **1A** und **1B** nicht als *d*- oder *e*-Isomere vorliegen können.

Mit Ausnahme von **2B** und **4B** zeigen alle in dieser Arbeit untersuchten Komplexe temperaturunabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Von besonderem Interesse ist das spektroskopische Verhalten von **4B** (Abb. 2A, B). Bei Raumtemperatur treten 4 Signale mit den relativen Intensitäten 6:2:9:2 auf. Die Zuordnung zu den *trans,trans*-2,4-Hexadien- und Phosphit-Liganden erfolgt aufgrund von Intensitäten und chemischen Verschiebungen. Beim Abkühlen auf 183 K spaltet jedes Signal in ein Paar ungleicher Intensität (55:45) auf. Hieraus folgt zwingend, daß zwei Stereoisomere vorliegen, die thermisch ineinander übergeführt werden. Da der *trans,trans*-2,4-Hexadien-Ligand jedes Isomeren nur 3 Signale aufweist (C<sub>s</sub>-Symmetrie), muß es sich um die *a*- und *f*-Isomeren handeln.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopische Daten der Komplexe **1A**, **B** – **6A**, **B** in [D<sub>6</sub>]Toluol bei Raumtemperatur bzw. in [D<sub>6</sub>]Dimethylether bei 183 K (\*).  
<sup>3</sup>p-<sup>1</sup>H-Kopplungskonstanten [Hz] in runden Klammern



Komplex	δ [ppm] rel. i. TMS				R	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> oder P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Kopplungskonstanten [Hz]							
	1E-H	1Z-H	2-H	3-H			4E-H	4Z-H	<sup>2</sup> J(E,1Z)	<sup>3</sup> J(E,2)	<sup>3</sup> J(1Z,2)	<sup>3</sup> J(2,3)	<sup>2</sup> J(Methylen)	<sup>4</sup> J(E,3)
<b>1A</b>	1.48 (0.5)	-0.32 (13.2)	4.73 (1.1)	4.73 (1.1)	1.48 (0.5)	-0.32 (13.2)	1.02 (7.90)	1.17 (1.17)	7.84 (7.84)	11.21 (11.21)	4.95	-0.99 (-0.99)	1.11 (1.11)	
<b>1B</b>	1.79 (0.4)	0.45 (10.48)	4.72 (0.45)	4.72 (0.45)	1.79 (0.4)	0.45 (10.48)	3.29 (10.9)	1.26 (1.26)	7.63 (7.63)	11.86 (11.86)	4.79	-0.69 (-0.69)	1.08 (1.08)	
<b>2A</b>	1.44 (0.5)	-0.17 (14.2)	4.87 (0.7)	4.54 (0.6)	1.44 (0.6)	0.64 (10.0)	1.07 (8.0)	0.8 (0.8)	7.4 (7.4)	11.0 (10.5)	5.0	0.7 (0.7)	0.5 (0.5)	
<b>2B</b>	1.75 (0.8)	0.58 (11.0)	4.81 (1.8)	4.68 (1.8)	1.75 (0.8)	0.58 (11.0)	3.37 (12.0)	1.0 (1.0)	8.0 (8.0)	10.8 (10.0)	5.8	1.0 (1.0)	0.8 (0.8)	
<b>3A</b>	1.59 (0.6)	-0.38 (14.9)	4.72 (1.0)	4.72 (1.0)	1.44 (1.5)	-0.47 (14.9)	1.08 (7.9)	0.7 (0.7)	7.5 (7.5)	10.4 (10.4)	0.7	0.7 (0.7)	0.6 (0.6)	
<b>3B</b>	1.91 (14.5)	0.31 (14.5)	4.78 (1.3)	4.78 (1.3)	1.74 (2.0)	0.27 (14.5)	3.42 (10.8)	0.9 (0.9)	7.5 (7.5)	10.9 (10.9)	0.9	0.9 (0.9)	0.9 (0.9)	
<b>4A</b>	0.81 (8.5)	4.45 (1.0)	4.45 (1.0)	4.45 (1.0)	0.81 (8.5)	1.23 <sup>c</sup> (0.7)	1.04 (7.7)	7.0 (7.0)	6.0 (6.0)	6.0 (6.0)	0.8	0.8 (0.8)	0.9 (0.9)	
<b>4B</b>	1.70 (6.2)	4.60 (4.8)	4.60 (4.8)	4.60 (4.8)	1.70 (6.2)	1.36 <sup>c</sup> (1.3)	3.37 (10.4)	8.8 (8.8)	6.1 (6.1)	6.1 (6.1)	0.9	0.9 (0.9)	0.9 (0.9)	
<b>σ-4B*</b> 55%	1.56 (11.0)	4.91 (11.0)	4.91 (11.0)	4.91 (11.0)	1.56 (11.0)	1.38 <sup>c</sup> (10.3)	3.86 (10.3)	9.0 (9.0)	6.0 (6.0)	6.0 (6.0)	0.8	0.8 (0.8)	0.9 (0.9)	

Tab. 2 (Fortsetzung)

Komplex	1E-H	1Z-H	δ [ppm] rel. i. TMS		4Z-H	R	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> oder P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2 <sub>J</sub> (1E,1Z) 2 <sub>J</sub> (4E,4Z)	3 <sub>J</sub> (1E,2) 3 <sub>J</sub> (4E,3)	3 <sub>J</sub> (1Z,2) 3 <sub>J</sub> (4Z,3)	Kopplungskonstanten [Hz]							
			2-H	3-H							4E-H	3 <sub>J</sub> (2,3)	3 <sub>J</sub> (4Z,CH <sub>3</sub> )	2 <sub>J</sub> (Methylen)	3 <sub>J</sub> (CH <sub>2</sub> ,CH <sub>3</sub> )	4 <sub>J</sub> (1Z,3)	4 <sub>J</sub> (4Z,2)	4 <sub>J</sub> (1E,3)
<b>f-4B*</b> 45%		2.23	4.70 (10.8)	4.70 (10.8)	2.23	1.44 <sup>c</sup> (2.0)	3.61 (10.9)		10.4	10.4		6.3						
<b>5A</b>	1.51	-0.36 (16.4)	4.56	4.56	0.37 (12.0)	1.29 <sup>a</sup> (2.3)	1.04 (7.9)	1.1	10.3			6.1			0.7	0.8		
<b>5B</b>	1.83	0.35 (14.1)	4.56	4.56	1.25 (11.4)	1.43 <sup>a</sup> (2.6)	3.42 (10.8)	1.8	10.3			6.0			1.0	1.5	1.0	1.0
<b>6A</b>	1.59	-0.48 (14.9)	4.74 (0.4)	4.74 (0.4)	-0.44 (14.9)	1.12 <sup>d</sup> (1.8)	1.07 (8.0)	1.0	10.5						14.0	1.0	0.7	7.5
<b>6B</b>	1.92	0.26 (14.9)	4.81	4.81	0.31 (14.4)	1.10 <sup>d</sup> (1.8)	3.44 (10.8)		1.0	1.8	7.5	11.0			14.0	1.0	1.0	7.5

a) CH<sub>3</sub>-Gruppe in 4E-Stellung. - b) CH<sub>3</sub>-Gruppe in 2-Stellung. - c) CH<sub>3</sub>-Gruppen in 1E- und 4E-Stellung. - d) CH<sub>3</sub>-Gruppe des Ethylsubstituenten in 2-Stellung. - e) CH<sub>2</sub>-Gruppe des Ethylsubstituenten in 2-Stellung.

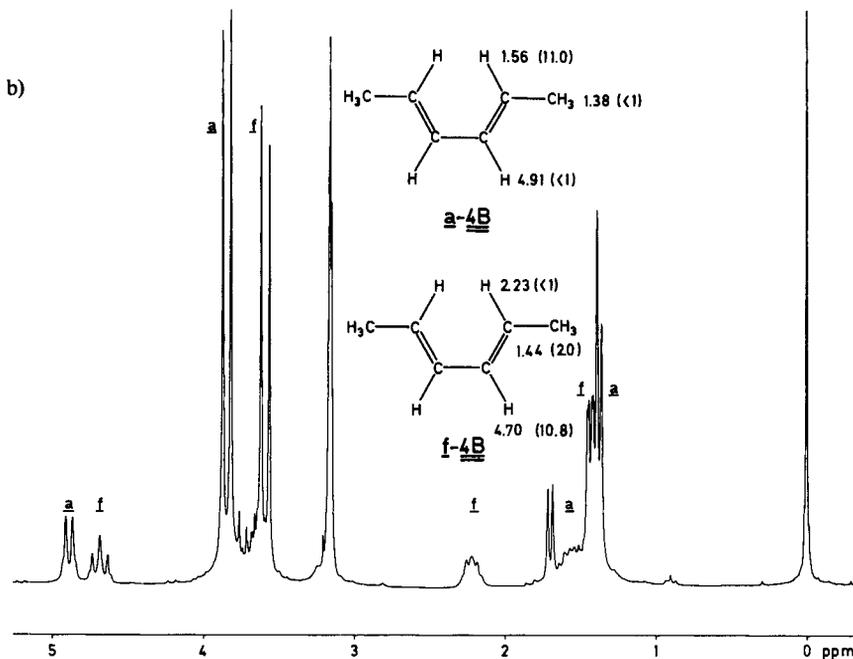
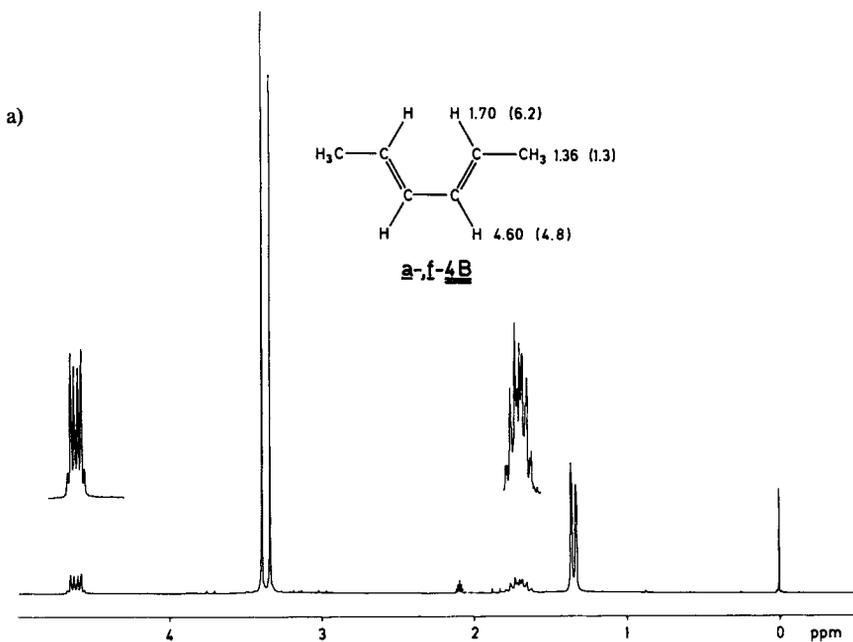


Abb. 2A. NMR-Spektren von Cr(CO)<sub>3</sub>[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](2,4-hexadien) (**4B**)  
 a) <sup>1</sup>H-NMR bei 293 K in [D<sub>8</sub>]Toluol; b) <sup>1</sup>H-NMR bei 183 K in [D<sub>6</sub>]Dimethylether

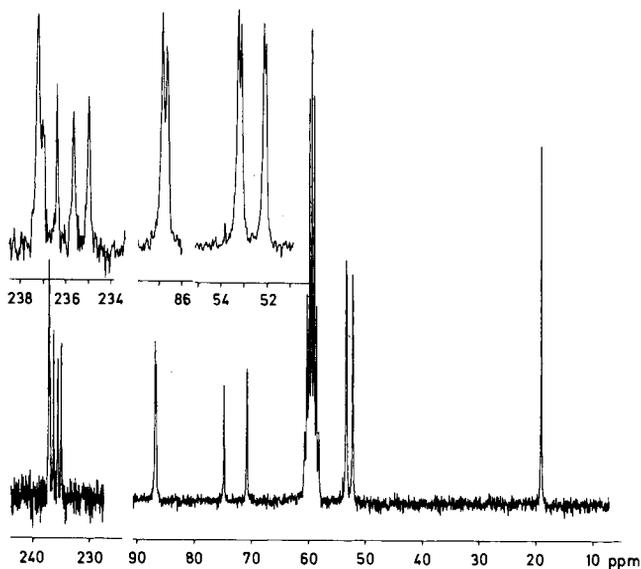


Abb. 2B.  $^{13}\text{C}$ -NMR von **4B** bei 173 K in  $[\text{D}_6]$ Dimethylether

Chemische Verschiebungen und  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten der Dienprotonen erlauben eine plausible Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren.

Aufgrund der Diederwinkel zwischen C–H- und Cr–P-Bindung wären für 2-H, 5-H und 3-H, 4-H praktisch gleiche  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten zu erwarten. Nun weisen im häufigeren Isomeren nur 2-H, 5-H, im weniger häufigen 3-H, 4-H große  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungen auf. Das legt den Schluß nahe, daß in erster Linie die räumliche Nähe von Phosphit-Ligand und Dienprotonen die Größe der  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung bestimmt. Unter dieser Prämisse müssen die intensiveren Signale *a*-**4B**, die weniger intensiven *f*-**4B** zugeordnet werden.

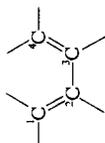
Da in allen anderen Komplexen nur die *Z*-ständigen, äußeren Dienprotonen große  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten besitzen, muß der Schluß gezogen werden, daß sie überwiegend als *a*-Isomere vorliegen. Geringe Populationen an *f*-Isomeren können nicht nachgewiesen, aber auch nicht ausgeschlossen werden.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe **1A, B** – **6A, B** zeigen im Bereich 0 bis 110 ppm die Signale der Dienliganden. Ihre Zuordnung (Tab. 3) basiert auf Off-Resonance- und selektiver  $^1\text{H}$ -Entkopplung. In einigen Fällen erkennt man kleine  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen der Dien-Kohlenstoffatome. Wiederum sind die Dien-Signale der Komplexe mit Ausnahme von **2B** und **4B** praktisch temperaturunabhängig. Bei **4B** spiegeln die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wider und beweisen das Vorhandensein der *a*- und *f*-Isomeren.

Die Carbonylsignale von **1A, B** – **6A, B** zeigen ausgeprägte Formänderungen in Abhängigkeit von der Meßtemperatur. Im Tieftemperaturgrenzspektrum erscheinen bei

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemische Verschiebungen in  $\delta$  [ppm] rel. i. TMS in  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$  bzw. in  $[\text{D}_6]\text{Dimethylether}^*$  und Aktivierungsparameter  $\Delta G_{200}^\ddagger$  und  $\Delta H^\ddagger$  in  $[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ ;  $\Delta S^\ddagger$  in  $[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ ;  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten [Hz] in runden Klammern



Komplex	$T(\text{K})$	C-1	C-2	C-3	C-4	R	$\delta \text{ P-C}$ oder $\text{P-OC}$	CO	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G_{200}^\ddagger$
<b>1A</b>	232	50.34 (3.7)	85.68	85.68	50.34 (3.7)		18.36 (24.7)	239.30 (15.3) 236.02 (25.4) 236.91 (20.3)	41.6	-49	51.4
	330	50.65 (3.7)	85.85	85.85	50.65 (3.7)		19.04 (24.7)				
	200	52.00	85.14	85.14	52.00		51.61 (5.3)	237.52 (13.6) 234.57 (35.6) 235.58 (32.2)	51.7	-2	52.0
<b>2A</b>	293	52.20 (4.4)	85.31	85.31	52.20 (4.4)		51.84 (5.3)				
	230	48.94 (3.9)	82.34	89.12	67.84	18.11	17.97 (23.9)	238.26 (13.6) 235.50 (23.7) 235.50 (23.7) 236.34 (20.4)	57.0	-2	57.4
<b>2B</b>	326	49.50 (3.9)	83.15	88.95	68.62	17.97	18.68 (23.9)				
	175	50.40 (3.5)	83.32	87.30	71.04	18.35	51.57 (5.4)	236.93 (12.2) 235.30 (34.2) 233.46 (34.2) 234.77 (29.3)	59.5 32.1	-16 -29	62.8 37.9
<b>3A</b>	320	51.03 (3.5)	83.91	87.21	72.88	18.06	51.93 (5.4)				
	220	52.27 (4.4)	102.20	87.50	48.46 (4.4)	23.84	18.07 (24.7)	240.40 (15.3) 236.22 (26.2) 235.92 (25.4) 237.61 (22.0)	58.7	-2	59.0
350	52.94 (4.4)	102.58	87.60	48.56 (4.4)	23.60	18.88 (24.7)					

Tab. 3 (Fortsetzung)

Komplex	T(K)	C-1	C-2	C-3	C-4	R	$\delta$ P-C oder P-OC	CO	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$	$\Delta G_{200}^\ddagger$
<b>3B</b>	220	53.51 (6.1)	102.44	86.90	49.74 (5.5)	23.64	51.66	238.67 (14.0) 234.98 (36.7) 234.79 (37.3)	48.5	-24	53.2
		53.83 (6.1)	102.41	87.13	49.65 (5.5)	23.50	51.95 (5.4)	235.67 (30.6)			
		65.69	86.05	86.05	65.69	18.41 18.41 18.14 18.14	17.37 (22.5) 18.18 (22.5)	237.39 (13.6) 234.84 (22.0) 235.83 (20.4)	75.7	54.2	64.8
<b>4A</b>	330	67.81	86.42	86.42	67.81	18.14					
		70.70	86.85	86.85	70.70	18.92	53.20 (6.6)	237.17 (12.5) 235.33 (34.3)	78.1 51.1	20 26	74.1 45.9
<b>f-4B*</b>	173	74.66	86.66	86.66	74.66	18.92	52.12	237.17 (12.5)			
<b>a-f-4B</b>	293	71.96	85.82	85.82	71.96	18.92 18.31 18.31	51.98 (6.4)	236.88 (41.2) 234.96 (27.1)			
		50.75 (4.9)	98.73	91.17	64.98	18.24 24.11	17.74 (23.5)	239.21 (13.6) 235.95 (25.4) 235.47 (23.7) 236.78 (20.4)	40.0	-62.8	52.6
<b>5A</b>	350	51.51 (4.9)	99.68	91.45	65.28	18.65 23.94	18.04 (23.5)				
		51.69 (6.4)	100.25	89.69	68.55	24.08 18.38	51.63 (5.3)	237.61 (11.9) 235.48 (35.6) 233.64 (37.3) 235.23 (29.0)	41.6	-49	51.4
<b>5B</b>	220	51.10 (6.4)	100.52	89.63	68.96	23.94 18.18	51.89 (5.3)				
		48.76 (3.9)	108.51	87.44	50.07 (4.4)	31.76 17.43	17.96 (24.2)	240.24 (15.3) 236.51 (20.4) 236.12 (18.7) 237.52 (19.0)	45.3	-49	55.1
<b>6A</b>	200	48.93 (3.9)	109.08	87.40	50.55 (4.4)	31.63 16.49	18.90 (24.2)				
		50.11 (5.6)	108.57	86.72	51.63 (6.2)	31.61 17.19	51.66 (5.7)	238.51 (15.3) 234.94 (36.4) 234.79 (37.0) 235.72 (28.8)	45.6	-37	53.0
<b>6B</b>	220	50.12 (5.6)	108.68	87.00	51.56 (6.2)	31.63 16.66	51.98 (5.7)				
		50.12 (5.6)	108.68	87.00	51.56 (6.2)	31.63 16.66	51.98 (5.7)				

**1A**, **1B** und **4A** je zwei durch  $^{31}\text{P}$ -Kopplung aufgespaltene Dubletts mit den relativen Intensitäten 1 : 2, die den  $^{13}\text{CO}$ -Liganden in *f*- und in *d*-,*e*-Stellung zukommen. Bei den Komplexen mit unsymmetrischen Dienliganden **2A**, **3A**, **3B**, **5A**, **5B** und **6A**, **6B** sind jeweils drei gleichintensive  $^{13}\text{CO}$ -Dubletts zu beobachten. Mit steigender Temperatur verbreitern sich die  $^{13}\text{CO}$ -Signale und fallen schließlich zu je einem Dublett mit ausgemittelter  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung zusammen. Die Formänderungen der  $^{13}\text{CO}$ -Signale von **2B** und **4B** lassen zwei nacheinander auftretende Koaleszenzphänomene erkennen.

Bei 173 K ergibt **4B** drei Signale etwa gleicher Intensität. Ein Signal mit kleiner  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung und zwei Dubletts mit großer Kopplung, die typisch für *e*-,*d*-ständige CO-Liganden ist. Mit steigender Meßtemperatur ( $\approx 240$  K) bleibt das Dublett, welches mit 12.5 Hz aufgespalten ist erhalten, die beiden anderen Dubletts fallen zu einem Dublett doppelter Intensität zusammen. Bei dieser Temperatur gleichen die CO-Signale von **4B** dem Tieftemperaturgrenzspektrum von **4A** und verhalten sich bei weiterer Temperatursteigerung entsprechend.

Die Zuordnung der CO-Signale von **4B** bei 173 K ergibt sich zwangsläufig aus den Intensitäten und Aufspaltungen. Das mit 12.5 Hz aufgespaltene Signal gehört gemeinsam dem *a*-ständigen CO des *f*-**4B** und dem *f*-ständigen CO des *a*-**4B** an, die nur wenig gegeneinander verschoben sind und daher nicht mehr aufgelöst werden. Die beiden Dubletts werden entsprechend ihren Intensitäten den *d*-,*e*-CO-Liganden von *a*-**4B** und *f*-**4B** zugeordnet.

Die  $^{13}\text{CO}$ -Signale von **2B** verhalten sich völlig analog zu **4B**. Bei 235 K erhält man drei gleichintensive Dubletts, wie im Tieftemperaturgrenzspektrum von **2A**. Temperaturabsenkung verursacht eine starke Verbreiterung der Dubletts bei  $\delta = 236.30$  und 233.77, während das bei  $\delta = 234.82$  praktisch unverändert bleibt. Bei 175 K sind abermals drei scharfe Dubletts vorhanden, die ihre Positionen zueinander etwas verändert haben ( $\delta = 236.93$ ; 235.30; 233.46). Diese entsprechen *a*-**2B**, Signale von *f*-**2B** können wegen ihrer zu geringen Intensität nicht beobachtet werden.

Die Linienformanalyse<sup>19-21</sup> der Carbonylsignale liefert die thermodynamischen Parameter der Molekülbewegungen (Tab. 3).

Tab. 4.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopische Daten der Komplexe **1A**, **B** – **6A**, **B** in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kapillar

Komplex	<i>T</i> (K)	$\delta$ $^{31}\text{P}$ [ppm]	Komplex	<i>T</i> (K)	$\delta$ $^{31}\text{P}$ [ppm]
<b>1A</b>	190	20.04	<b>4A</b>	190	22.23
	293	19.99		293	21.84
<b>1B</b>	190	200.80	<b>4B</b>	190	200.95 (48%)
	293	198.96			191.76 (52%)
<b>2A</b>	183	18.28		310	194.86
	293	18.89	<b>5A</b>	200	18.63
<b>2B</b>	180	201.16 (12%)		293	18.73
		197.40 (88%)	<b>5B</b>	180	196.96
	293	197.57		293	196.89
<b>3A</b>	193	20.66	<b>6A</b>	180	20.74
	293	20.21		293	20.24
<b>3B</b>	180	201.16	<b>6B</b>	178	200.72
	293	198.81		293	198.15

### <sup>31</sup>P-NMR-Spektren

Die *a*- und *f*-Isomeren von **2B** und **4B** und ihre Umisomerisierungen sind besonders deutlich im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-Spektrum zu beobachten. Man erhält bei 153 K jeweils 2 Signale unterschiedlicher Intensität, die bei höheren Temperaturen zu einem Signal zusammenfallen. Anomal verhalten sich dabei die intensiveren Signale, die *a*-**2B** bzw. *a*-**4B** entsprechen. Mit steigender Temperatur ergibt sich bei 180 bzw. 190 K eine maximale Verbreiterung, ohne daß die weniger intensiven Signale verbreitert würden. Bei diesen setzt die Verbreiterung erst bei 220 bzw. 230 K ein und mündet in die Koaleszenz (Abb. 3). Die übrigen Komplexe ergeben stets nur ein <sup>31</sup>P-Signal (Tab. 4).

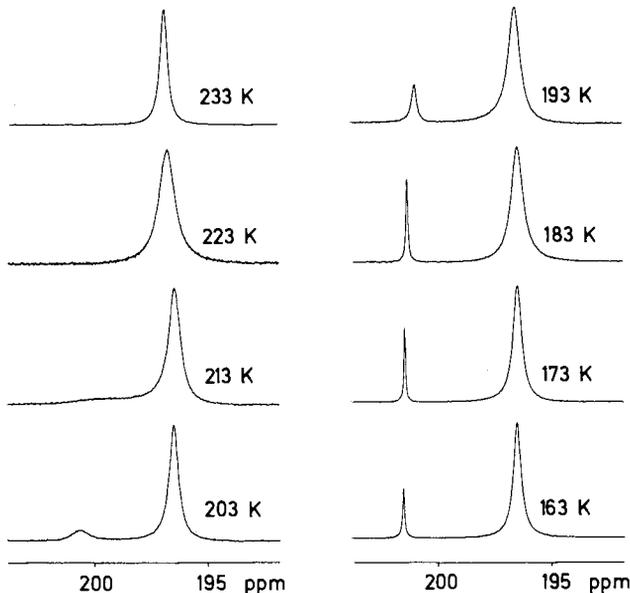


Abb. 3. <sup>31</sup>P-NMR-Signale von Cr(CO)<sub>3</sub>[P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>](1,3-pentadien) (**2B**) bei verschiedenen Temperaturen in [D<sub>6</sub>]Dimethylether

### Diskussion

Oktaedrische Komplexe des Typs Cr(CO)<sub>3</sub>L(η<sup>4</sup>-dien) (**1A,B** – **6A,B**) enthalten faciale Cr(CO)<sub>3</sub>-Einheiten. Von den beiden möglichen Isomeren wird die *a*-Form bevorzugt gebildet. Lediglich mit *trans*-1,3-Pentadien und *trans,trans*-2,4-Hexadien als Dien- und Trimethylphosphit als Donorligand (**2B**, **4B**) liegt neben dem *a*-Isomeren auch das *f*-Isomere in nennenswerten Mengen vor. Sterische Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen an den terminalen Dienkohlenstoffen und dem Phosphit-Liganden könnten in **2B** und **4B** den geringeren Energieunterschied zwischen den *a*- und *f*-Isomeren erklären. Meridionale *e*- und *d*-Isomere werden in keinem Fall nachgewiesen. Hierfür sind offenbar neben sterischen auch elektronische Ligand-Ligand-Wechselwirkungen maßgebend.

An **2B** und **4B** werden D-NMR-spektroskopisch zwei Ligandbewegungen mit unterschiedlichen Energiebarrieren erkannt, zum einen eine *a/f*-Isomerisierung, zum ande-

ren ein Carbonylaustausch. Beide Bewegungen laufen mit großer Wahrscheinlichkeit intramolekular ab, da bei allen Meßtemperaturen Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen dem P-Atom der Donorliganden und den Carbonyl- bzw. Dienliganden erhalten bleiben. Der Carbonylaustausch läßt sich bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Komplexen nachweisen.

Die Erklärung der experimentell nachgewiesenen Ligandbewegungen erfordert die Annahme von Übergangszuständen, deren räumliche Anordnung zwischen der der ineinander umwandelbaren Isomeren liegt.

Als mögliche Übergangszustände beweglicher oktaedrischer Komplexe werden das trigonale Prisma (P) oder das zweispitzige Tetraeder (T) diskutiert<sup>22)</sup>.

Zur Verdeutlichung der Wirkung dieser Übergangszustände sind in Abb. 4 willkürlich vier der dreißig möglichen Permutationsisomeren<sup>23-26)</sup> eines Oktaeders M123456 gezeigt, die über P- und T-Zustände ineinander übergeführt werden. Permutationsäquivalent sind hiermit die Umlagerungsarten M<sub>3</sub> bzw. M<sub>1</sub> nach *Musher*<sup>25)</sup>.

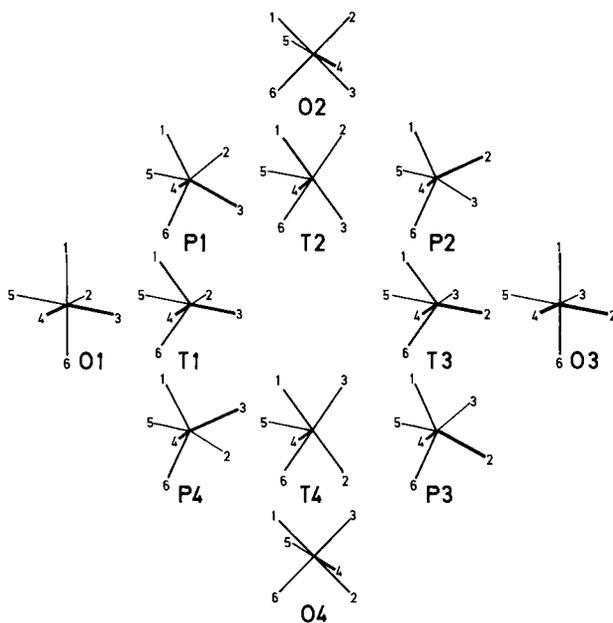


Abb. 4. Vier von dreißig möglichen Isomeren eines oktaedrischen Komplexes (O1 – O4) mit sechs verschiedenen Liganden. Permutationen über trigonal-prismatische (P1 – P4) und zweispitzige tetraedrische Übergangszustände (T1 – T4)

Ausgehend von O1 entsteht P1 durch 60°-Rotation der facialen Ligandengruppen 125/346. Eine Fortsetzung dieser Drehung ergibt O2. Aus diesem resultiert O3 durch 120°-Rotation von 124/356 über P2 usw.

Die Permutation von O1 in O3 kann auch über T2 oder T4 erfolgen. T2 oder T4 entstehen durch 90°-Drehung von 23 um die Winkelhalbierende 2M3. Gleichzeitig nehmen 1M6, 2M3 und 4M5 den Tetraederwinkel an. Die Fortsetzung der Drehung von 23 und entsprechende Winkeländerungen von 1M6, 2M3 und 4M5 ergeben O3. T2 und T4

können jedoch auch aus O2 und O4 durch Winkeländerung von 2M3, 1M6 und 4M5 erzeugt werden.

Dies wirft die Frage auf, ob die Annahme von T-Zuständen überhaupt notwendig ist. Um aus O1 T2 oder T4 zu erzeugen, müssen 23 gegen den Molekülrest gedreht werden, wobei sich gleichzeitig die Winkel 2M3, 1M6 und 4M5 ändern. Wenn 2M3 und 4M5 um 45° gegeneinander geneigt sind, entspricht die Anordnung im wesentlichen P1 bzw. P4. Gleichmaßen müssen bei der Bildung von O3 aus T2 oder T4 Zustände durchlaufen werden, die P2 bzw. P3 gleichen. Hierdurch wird die Notwendigkeit der Annahme von P-Zuständen und die Entbehrlichkeit von T-Zuständen für die Ligandbewegung oktaedrischer Systeme unterstrichen.

Im folgenden sollen daher der Diskussion intramolekularer Ligandbewegungen in oktaedrischen Komplexen nur P-Übergangszustände zugrundegelegt werden, ohne jedoch andere permutationsäquivalente Umlagerungsarten auszuschließen.

Zur Entwicklung eines Modells für die beobachteten Ligandbewegungen in den quasioctaedrischen Komplexen **1A,B** – **6A,B** mit vier einfachen und einem zweizähni-

Tab. 5. Isomere von  $\text{Cr}(\eta^4\text{-dien})_2\text{34}$ -Komplexen mit symmetrischen und unsymmetrischen Dien-Liganden. Enantiomere haben gleiche einfach und doppelt gestrichene Nummern

Positionen der Liganden				Komplexe		
<i>a</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>			
1	2	3	4	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>3</u>
1	2	4	3	<u>2</u>	<u>2</u>	<u>5</u>
1	3	2	4	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>1</u>
1	3	4	2	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>6</u>
1	4	2	3	<u>2</u>	<u>5</u>	<u>2</u>
1	4	3	2	<u>3</u>	<u>6</u>	<u>4</u>
2	1	3	4	<u>4</u>	<u>7</u>	<u>9</u>
2	1	4	3	<u>5</u>	<u>8</u>	<u>11</u>
2	3	1	4	<u>4</u>	<u>9</u>	<u>7</u>
2	3	4	1	<u>6</u>	<u>10</u>	<u>12</u>
2	4	1	3	<u>5</u>	<u>11</u>	<u>8</u>
2	4	3	1	<u>6</u>	<u>12</u>	<u>10</u>
3	1	2	4	<u>7</u>	<u>13</u>	<u>15</u>
3	1	4	2	<u>8</u>	<u>14</u>	<u>17</u>
3	2	1	4	<u>7</u>	<u>15</u>	<u>13</u>
3	2	4	1	<u>9</u>	<u>16</u>	<u>18</u>
3	4	1	2	<u>8</u>	<u>17</u>	<u>14</u>
3	4	2	1	<u>9</u>	<u>18</u>	<u>16</u>
4	1	2	3	<u>10</u>	<u>19</u>	<u>21</u>
4	1	3	2	<u>11</u>	<u>20</u>	<u>23</u>
4	2	1	3	<u>10</u>	<u>21</u>	<u>19</u>
4	2	3	1	<u>12</u>	<u>22</u>	<u>24</u>
4	3	1	2	<u>11</u>	<u>23</u>	<u>20</u>
4	3	2	1	<u>12</u>	<u>24</u>	<u>22</u>

gen Liganden werden die Positionen  $a-f$  mit den Liganden 1–4 und dem Dien besetzt. Letzteres soll stets die Positionen  $b$  und  $c$  einnehmen und die äußeren Dien-Kohlenstoffatome  $a$  zuwenden.

Komplexe symmetrischer Diene (**1, 4**) ergeben 24 Permutationsisomere (12 Enantiomerenpaare), mit unsymmetrischen Dienen (**2, 3, 5, 6**) verdoppelt sich die Zahl der Permutationsisomeren (Enantiomerenpaare). Die Numerierung der Permutationsisomeren wird nach der Zahlengröße der vier Liganden in  $a$ -,  $d$ -,  $e$ - und  $f$ -Stellung vorgenommen. Enantiomere sind mit gleichen Nummern (einfach und doppelt gestrichen) gekennzeichnet (Tab. 5).

Zur Erzeugung von P-Übergangszuständen können die Positionen  $a b c$  gegen  $d e f$ ,  $a c d$  gegen  $b e f$ ,  $a d e$  gegen  $b c f$  und  $a b e$  gegen  $c d f$  um  $60^\circ$  gedreht werden. Es resultieren drei geometrisch unterschiedliche Übergangszustände I–III (Abb. 5). I ermöglicht die gegenseitige Überführung von jeweils vier, II bzw. III von jeweils drei Permutationsisomeren.

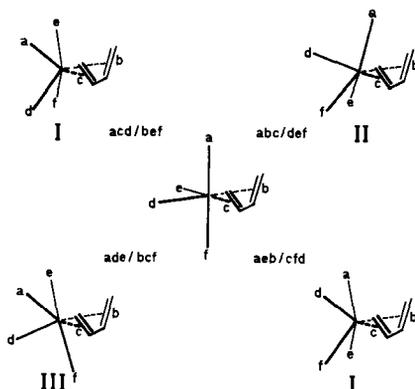


Abb. 5. Trigonal-prismatische Übergangszustände oktaedrischer Dien-Komplexe mit vier einzähligen Liganden, erzeugt durch  $60^\circ$ -Drehung der angegebenen Dreiecksflächen um die dreizählige Achse des Koordinationsoktaeders. Die dreizähligen Achsen der trigonalen Prismen durchdringen bei I die Zeichenebene, bei II und III liegen sie parallel zur Zeichenebene

In Abb. 6 ist das Ergebnis der Permutation von  $\bar{I}$  über die Übergangszustände I–III dargestellt. Die 24 bzw. 48 Permutationsisomeren lassen sich in sechs (A–E) bzw. zwölf Vierersätze (A–F; A'–F') gliedern, die über I ineinander umgewandelt werden können.

Weiterhin ist auch eine Einteilung in acht (G–O) bzw. sechzehn (G–O; G'–O') Dreiersätze möglich.

Der Zusammenhang der 24 (48) Permutationsisomeren kann graphisch an einem (zwei) Würfel(n) mit abgeschnittenen Kanten und Ecken dargestellt werden (Abb. 7). I und II führen zu einer anderen Verteilung der Permutationsisomeren auf diesem Polyeder als I und III.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Befunde an  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexen zeigen, daß die  $\text{Cr}(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-dien})$ -Isotopomeren  $a$ ,  $d$ ,  $e$  und  $f$  leicht ineinander überführbar sind<sup>8)</sup>. Die Formänderung der Carbonylsignale solcher Komplexe, z. B. dien = 2-Methyl-1,3-

butadien im Bereich des langsamen Austausches lassen den Schluß zu, daß die Übergänge  $a/d$ ,  $a/e$ ,  $d/f$  und  $e/f$  bevorzugt ablaufen. Dagegen sind  $a/f$  und  $d/e$  in diesem Fall nicht nachweisbar.

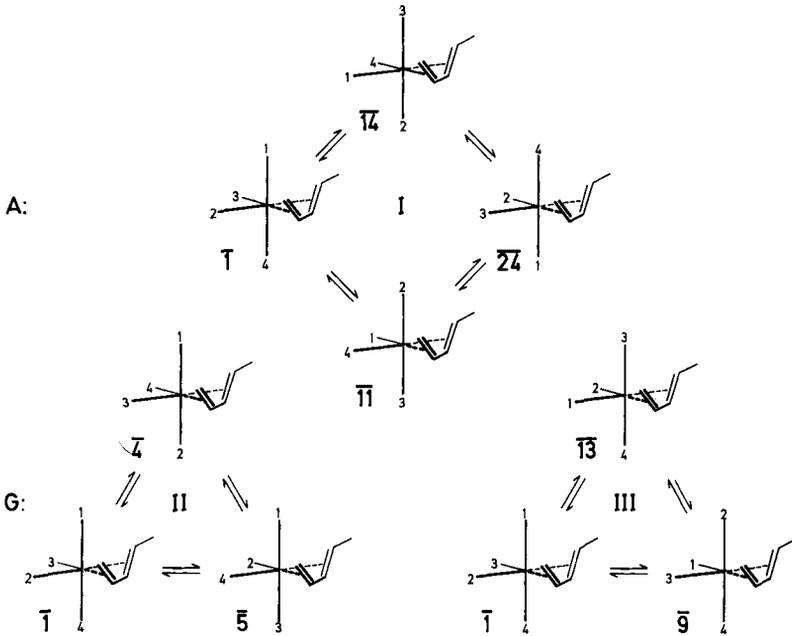


Abb. 6. Permutation des Isomeren  $\bar{1}$  eines oktaedrischen Komplexes mit unsymmetrischem Dien- und vier einzähligen Liganden (1–4) über die trigonal-prismatischen Übergangszustände I, II und III

Ein brauchbares Modell für diese Umisotopomerisierung stellt die eben diskutierte Permutation über I dar. Sieht man von kleinen Isotopeneffekten ab, so haben die vier Isotopomeren und ihre Enantiomeren praktisch identische Energieinhalte. Ebenso haben auch die dazwischenliegenden Übergangszustände von Typ I gleiche Energien.

Es liegt nahe, das oben entwickelte Modell auch zur Erklärung der Molekülbewegungen in **1A,B**–**6A,B** heranzuziehen. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die denkbaren Stereoisomeren von **1A,B**–**6A,B** im Unterschied zu den Isotopomeren der Cr( $^{13}\text{CO}$ )(CO) $_3$ ( $\eta^4$ -dien)-Komplexe meist recht unterschiedliche Energieinhalte besitzen. Die  $a$ -Isomeren sind stets günstiger als die  $d$ -,  $e$ - und  $f$ -Isomeren.  $f$ -Isomere lassen sich nur bei **2B** und **4B** in nennenswerten Mengen nachweisen.

Exemplarisch soll das Modell auf **2B** angewandt werden, da an diesem Komplex zwei unterschiedliche Ligandbewegungen beobachtbar und zusätzliche Informationen als Folge der Chiralität des 1,3-Pentadien-Liganden zu erwarten sind.

Werden die Liganden  $1 = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $2 = ^{13}\text{CO}$  und  $3 = 4 = ^{12}\text{CO}$  gesetzt, resultieren wegen der Chiralität des 1,3-Pentadien-Liganden und den vier sterischen Möglichkeiten für  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$  8 unterschiedliche Isomere, die allerdings 4 diastereomere Enantiomerenpaare darstellen. Jedem Isomeren sind drei  $^{13}\text{CO}$ -Isotopomere zugehörig. Diese sind in Abb. 8 gemäß ihrer Zugehörigkeit zu den Gruppen A–F (Abb. 7) zusammen-

mengestellt. Je vier Isomere sind über die Übergangszustände des Typs I (Abb. 5) miteinander verbunden. Die Umwandlung der verschiedenen  $^{13}\text{CO}$ -Isotopomeren jedes Isomeren ist über II bzw. III denkbar.

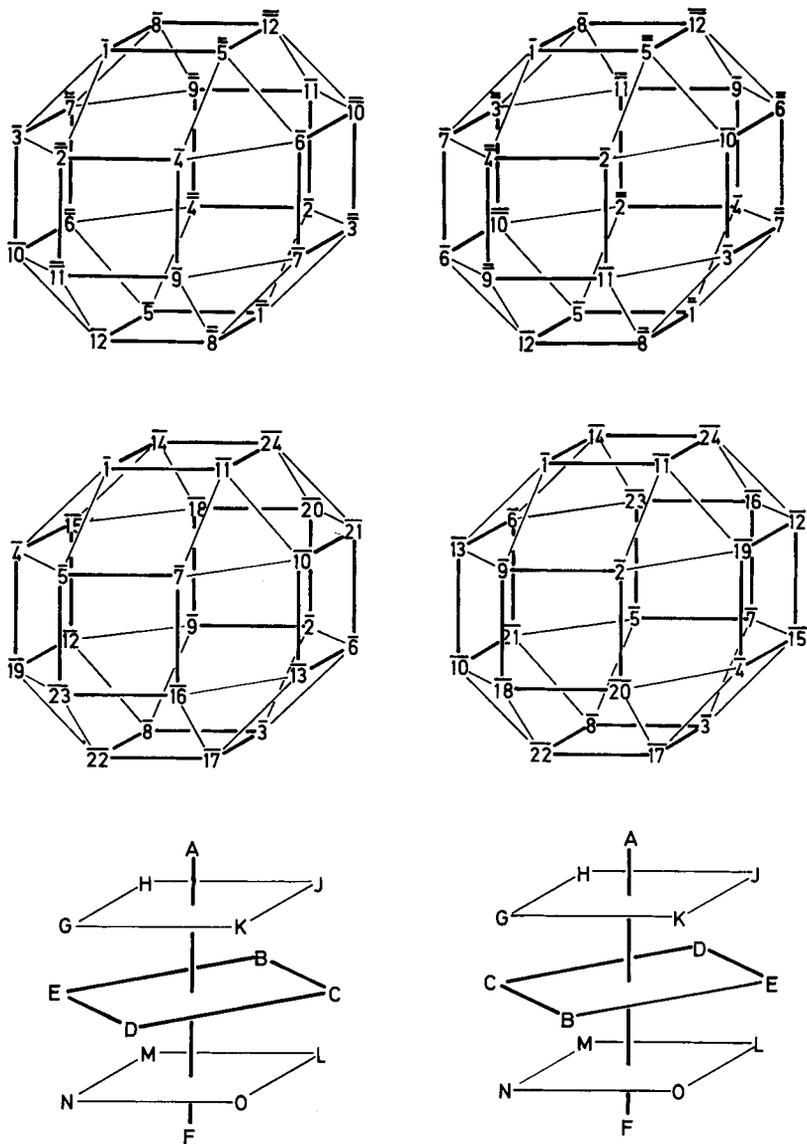


Abb. 7. Permutation der Isomere oktaedrischer Dien-Komplexe über die trigonal-prismatischen Übergangszustände I und II (1. Spalte) sowie I und III (2. Spalte). In der 1. Reihe ist die gegenseitige Umwandlung der 24 Isomere eines Komplexes mit symmetrischem Dienligand dargestellt. Die 2. Reihe zeigt die Umwandlung der 24 Isomere eines (*R*)-1,3-Pentadien-Komplexes. Für die 24 *S*-Isomere resultieren gemäß Tab. 5 entsprechende Schemata. In der dritten Reihe werden die 6 Vierersätze (A – F) und 8 Dreiersätze (G – O) gekennzeichnet

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopisch kann zwischen den 4 Enantiomerenpaaren,  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch zwischen den drei  $^{13}\text{CO}$ -Isotopomeren jedes dieser Enantiomerenpaare unterschieden werden.

Bei gleichem Energieinhalt der 4 Enantiomerenpaare müßten 4  $^{31}\text{P}$ - und 12  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zu beobachten sein. Tatsächlich werden jedoch nur 2  $^{31}\text{P}$ - und 3  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale erhalten, was auf unterschiedliche Energien der vier isomeren Enantiomerenpaare zurückzuführen ist.

Die beiden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale bei 163 K entsprechen in erster Linie den *a*- und *f*-Isomeren ohne  $^{13}\text{CO}$ -Ligand, aber auch den Isotopomeren  $\bar{1}$ ,  $\bar{2}$ ,  $\bar{5}$ ,  $\bar{3}$ ,  $\bar{4}$ ,  $\bar{6}$  und  $\bar{24}$ ,  $\bar{18}$ ,  $\bar{16}$ ,  $\bar{22}$ ,  $\bar{12}$ ,  $\bar{10}$  (Abb. 8) und deren Spiegelbildisomeren. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist für die Isotopomeren der *a*- und *f*-Isomeren jeweils ein eigenes  $^{13}\text{CO}$ -Signal zu erwarten. Wegen der geringen Population des *f*-Isomeren sind dessen 3  $^{13}\text{CO}$ -Signale jedoch nicht direkt zu beobachten, sondern nur die des *a*-Isomeren.

Temperatursteigerung führt zum Zusammenfall der  $^{31}\text{P}$ -Signale. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird eine Verbreiterung mit nachfolgender Verschmälerung der drei  $^{13}\text{CO}$ -Dubletts erhalten. Dies ist ein häufig zu beobachtendes Phänomen bei Austauschvorgängen zwischen zwei verschiedenen Spezies sehr ungleicher Population. Trotz rascher *a/f*-Isomerisierung erkennt man also drei unterschiedliche  $^{13}\text{CO}$ -Isotopomere bei **2B**.

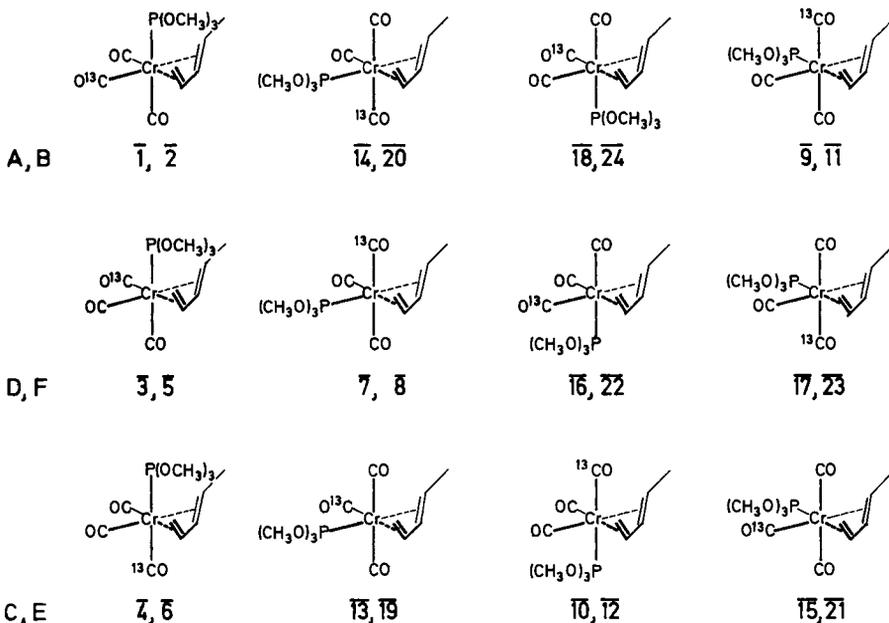


Abb. 8. *a*-, *d*-, *e*- und *f*-Isomere sowie  $^{13}\text{CO}$ -Isotopomere von  $\text{Cr}(\text{CO})_2(^{13}\text{CO})[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ -[(*R*)-1,3-pentadien] (**2B**)

Diese Beobachtungen sind zwanglos mit obigem Modell zu erklären. In den Gruppen A, B, D, F und C, E ist über I-Übergangszustände eine *a/f*-Isomerisierung möglich,

ohne daß sich die relative Stellung von Phosphit- und  $^{13}\text{CO}$ -Ligand grundlegend ändert. Bei A, B und D, F bleiben diese Liganden stets in *cis*-Position zueinander. Bei C, E stehen sie zweimal in *trans*- und zweimal, in den energetisch ungünstigen *d*- und *e*-Isomeren, in *cis*-Stellung. Die Gruppen A, B, D, F und C, E entsprechen mithin den drei  $^{13}\text{CO}$ -Signalen von **2B** bei rascher *a/f*-Isomerisierung.

Das anomale Verhalten des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals von *a-2B* (Abb. 3) werten wir als Hinweis für eine Art Pendelbewegung zwischen *d-2B* und *e-2B*. Ein Einfrieren in diesen Formen wird allerdings nicht beobachtet. Aus der Tatsache, daß sich das Signal von *f-2B* normal verhält, ist zu schließen, daß zwischen *a-2B* und *d*-, *e-2B* eine kleinere Energiebarriere besteht als zwischen *f-2B* und *d*-, *e-2B*.

Die zweite Ligandbewegung, der Carbonylaustausch, den alle Komplexe **1A, B**–**6A, B** zeigen, erfordert eine um ca.  $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  höhere Aktivierungsenergie als die *a/f*-Isomerisierung.

Experimentell beobachtet man das Zusammenfallen der zwei bzw. drei Carbonylsignale und eine Ausmittelung der  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung. Hierin spiegelt sich der Positionswechsel der  $^{13}\text{CO}$ -Liganden relativ zum Phosphor wider.

Als Modell für diesen Positionswechsel können die Permutationen über II oder III herangezogen werden, wodurch Übergänge zwischen den Gruppen A, B, F, D und C, E möglich sind.

Allerdings repräsentiert nicht jede der 8 Dreiecksflächen Permutationen, durch die die experimentellen Befunde erklärt werden könnten.

Die Permutationen H, J, N und O über II-Zustände verändern die Stellung von  $^{13}\text{CO}$  zum Phosphit-Liganden nicht. Bei K und M ändert sich zwar die Stellung der beiden Liganden, doch ist damit eine *d/e/f*-Isomerisierung verbunden. Nur G und L können zufriedenstellend den Carbonylaustausch beschreiben.

Nimmt man Permutationen über den Typ III an, so ergibt sich ein entsprechendes Bild. Lediglich über J und N ablaufende Permutationen erklären den CO-Austausch zufriedenstellend.

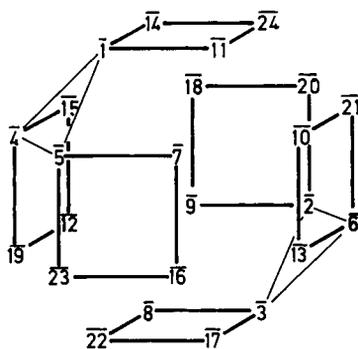


Abb. 9. *a/f*-Isomerisierung und Carbonylaustausch in **2B** über I- und II-Übergangszustände

Verknüpft man die 6 Vierergruppen A – F über G und L (J und N), ergibt sich für die beiden gehinderten Molekülbewegungen die in Abb. 9 gezeigte Darstellung.

Der Carbonylaustausch kann auch mit einer Art „Turnstile“-Bewegung beschrieben werden. Hierbei ist eine Drehung der facialen Tricarbonylgruppe um deren dreizählige Achse gegen den Molekülrest anzunehmen, wobei gleichzeitig der Dienligand rasch rotiert. Eine konkrete Orientierung des Dienliganden zum Molekülrest wäre nicht erforderlich. Eine solche Bewegung deckt sich im Ergebnis mit der Permutation über II und III.

Die modellmäßige Deutung der D-NMR-spektroskopischen Befunde an **2B** ist auf alle übrigen Komplexe **1A, B** – **6A, B** übertragbar. Hierbei ist lediglich zu berücksichtigen, daß diese mit Ausnahme von **4B** nur als  $\alpha$ -Isomere vorkommen. D. h., daß lediglich die Isotopomerisierungen über II entlang G und L die experimentellen Befunde erklären. Dagegen sind Übergangszustände vom Typ III zur Erklärung untauglich. Dies könnte mit einiger Vorsicht dahingehend gedeutet werden, daß Übergangszustände dieses Typs allgemein ungünstig sind. Eine Rotation des Dienliganden gegen den Molekülrest ist jedoch durchaus wahrscheinlich, wenn auch bislang nicht nachweisbar.

Auch die Isotopomerisierung der  $\text{Cr}(\text{CO})_3(^{13}\text{CO})(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexe<sup>8)</sup> verläuft vermutlich bei höheren Temperaturen nicht ausschließlich innerhalb der A – F-Gruppen. Bei diesen Verbindungen ist durchaus eine Isotopomerisierung über G – O denkbar.

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 Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die benutzten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorperoxid getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Merck, Darmstadt, 0,2 – 0,5 mm) wurde 6 h bei 433 K i. Hochvak. ausgeheizt und unter Stickstoff aufbewahrt.

UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus, Quarzlampen GmbH). – Photoreaktor: Duran. – NMR-Spektren: WP 200, 200 MHz ( $^1\text{H}$ ); 81.011 MHz ( $^{31}\text{P}$ ); 50.288 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) (Bruker). – IR-Spektren: Modell 297 (Perkin-Elmer). – Massenspektren: MAT 311 (Varian). – CH-Elementaranalysen: Microanalyser 240 (Perkin-Elmer).

*Tricarbonyl(η-dien)(trimethylphosphan)chrom(0)* (**1A** – **6A**) und *Tricarbonyl(η-dien)(trimethylphosphit)chrom(0)* (**1B** – **6B**): Eine Lösung von etwa 200 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]^{12)}$  bzw.  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]^{12)}$  und 0,5 ml Dien in 100 ml *n*-Pentan wird bei 253 K bestrahlt. Die anfangs schwach gelbe bzw. farblose Lösung färbt sich im Laufe der Bestrahlung tiefgelb, der Fortschritt der Reaktion wird am Verschwinden der Carbonylbanden des Ausgangskomplexes IR-spektroskopisch verfolgt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 253 K wird der Rückstand in wenig *n*-Pentan gelöst und auf eine mit Kieselgel und *n*-Pentan gefüllte, kühlbare (253 K) Säule gebracht. Das nicht umgesetzte  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{CH}_3)_3]$  bzw.  $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$  läuft voraus. Die nachfolgende gelbe Zone wird mit Dichlormethan eluiert und bei 253 K zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in 5 ml *n*-Pentan gelöst, filtriert und auf 195 K gekühlt. Es bilden sich gelbe Kristalle (**5B** und **6B** sind gelborange), die i. Hochvak. getrocknet werden. Die analytischen Daten sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6. Analytische Daten für  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}(\eta\text{-dien})$ -Komplexe mit  $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ 

Komplex	Ausb. [%], bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}$	Summenformel (Molmasse)	Gef. Molmasse (MS)	Elementaranalyse [%]	
				C	H
<b>1A</b>	71	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{CrO}_3\text{P}$ (266.2)	266	Ber. 45.12 Gef. 44.8	5.68 5.54
<b>1B<sup>7)</sup></b>					
<b>2A</b>	73	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{CrO}_3\text{P}$ (280.2)	280	Ber. 47.15 Gef. 46.9	6.11 6.17
<b>2B</b>	44	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{CrO}_6\text{P}$ (328.2)	328	Ber. 40.25 Gef. 40.3	5.22 5.18
<b>3A</b>	77	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{CrO}_3\text{P}$ (280.2)	280	Ber. 47.15 Gef. 46.9	6.11 6.11
<b>3B</b>	82	$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{CrO}_6\text{P}$ (328.2)	328	Ber. 40.25 Gef. 40.1	5.22 5.13
<b>4A</b>	63	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CrO}_3\text{P}$ (294.3)	294	Ber. 48.98 Gef. 48.9	6.51 6.30
<b>4B</b>	69	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CrO}_6\text{P}$ (342.3)	342	Ber. 42.11 Gef. 42.0	5.60 5.51
<b>5A</b>	89	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CrO}_3\text{P}$ (294.3)	294	Ber. 48.98 Gef. 48.7	6.51 6.37
<b>5B</b>	82	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CrO}_6\text{P}$ (342.3)	342	Ber. 42.11 Gef. 41.8	5.60 5.54
<b>6A</b>	80	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CrO}_3\text{P}$ (294.3)	294	Ber. 48.98 Gef. 49.3	6.51 6.59
<b>6B</b>	90	$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CrO}_6\text{P}$ (342.3)	342	Ber. 42.11 Gef. 41.7	5.60 5.54

- 1) 17. Mittel.: *U. Koemm* und *C. G. Kreiter*, *J. Organomet. Chem.* **240**, 27 (1982).  
 2) *C. G. Kreiter*, *S. Stüber* und *L. Wackerle*, *J. Organomet. Chem.* **66**, C 49 (1974).  
 3) *L. Kruczynski* und *J. Takats*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 932 (1974); *Inorg. Chem.* **15**, 3140 (1976).  
 4) *M. A. Busch* und *R. J. Clark*, *Inorg. Chem.* **14**, 226 (1975).  
 5) *F. A. Cotton* und *B. E. Hanson*, *Isr. J. Chem.* **15**, 165 (1977).  
 6) *P. Bischofberger* und *H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 721 (1982).  
 7) *C. G. Kreiter* und *S. Özkar*, *J. Organomet. Chem.* **152**, C 13 (1978).  
 8) *M. Kotzian*, *C. G. Kreiter* und *S. Özkar*, *J. Organomet. Chem.* **229**, 29 (1982).  
 9) *C. G. Kreiter* und *M. Lang*, *J. Organomet. Chem.* **55**, C 27 (1973).  
 10) *C. G. Kreiter*, *M. Lang* und *H. Strack*, *Chem. Ber.* **108**, 1502 (1975).  
 11) *M. Kotzian*, Dissertation, Univ. Kaiserslautern 1982.  
 12) *W. Strohmeier* und *F.-J. Müller*, *Chem. Ber.* **102**, 3608 (1969).  
 13) IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, 2. Ed., S. 57, Butterworths, London 1970.  
 14) *D. M. Adams*, *Metall-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Ltd., London 1967.  
 15) *F. A. Cotton* und *C. S. Kraihanzel*, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).  
 16) <sup>16a)</sup> *V. Royden*, *Phys. Rev.* **96**, 543 (1954). — <sup>16b)</sup> *J. D. Baldeschwieler* und *E. W. Randall*, *Chem. Rev.* **63**, 81 (1963).  
 17) *W. A. Anderson*, *Phys. Rev.* **102**, 151 (1956).  
 18) *K.-H. Franzreb* und *C. G. Kreiter*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 1058 (1982).  
 19) *G. Binsch* und *D. A. Kleier*, AEC-Document No: COO-38-652, The Computation of Complex Exchange Computer Program DNMR-3, Dept. of Chem. Radiation Lab., Notre Dame University, Indiana 1969.

- 20) G. Binsch, *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 45, Ed., L. M. Jackman und F. A. Cotton, Academic Press, New York, San Francisco, London 1975.
- 21) G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 411 (1980).
- 22) R. Hoffmann, J. M. Howell und A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2484 (1976).
- 23) J. P. Jesson und P. Meakin, *Acc. Chem. Res.* **6**, 269 (1973).
- 24) W. G. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **56**, 5478 (1972); *Inorg. Chem.* **11**, 2668 (1972); *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6940, 8360 (1972); **95**, 380, 2105 (1973).
- 25) J. I. Musher, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5662 (1972); *Inorg. Chem.* **11**, 2335 (1972); *J. Chem. Educ.* **51**, 94 (1974).
- 26) J. I. Musher und W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1320 (1974).

[61/83]