

77. Intramolekularer Carbonylgruppenaustausch in Tetracarbonyleisen-Komplexen von Äthylen und einfachen (*E*)-konfigurierten Olefinen

von Martin von Büren¹⁾, Marcel Cosandey und Hans-Jürgen Hansen

Institut de chimie organique de l'Université, Pérolles, CH-1700 Fribourg

(6. II. 80)

Intramolecular Exchange of Carbonyl Group Sites in Tetracarbonyliron Complexes of Ethylene and Simple (*E*)-Configured Olefins

Summary

The activation parameters of the intramolecular exchange of carbonyl group sites in the tetracarbonyliron complexes **2**-**5** of ethylene, (*E*)-2-butene, (*E*)-4-octene and (*E*)-cyclooctene, respectively have been determined between 180 and 115 K by a complete line shape analysis of the ¹³C-NMR. signals of the CO-groups. The temperature dependence of the rates (*k*(**2**), *k*(**3**), *k*(**4**) and *k*(**5**), respectively) of this intramolecular exchange process can be described by the following equations (*E*_a in J/mol):

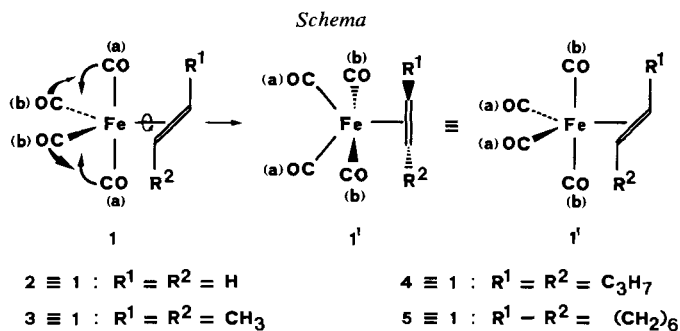
$$\begin{aligned} k(\mathbf{2}) &= 10^{13.1 \pm 0.9} \exp. (- (31\,500 \pm 2500)/RT) \text{ s}^{-1} \\ k(\mathbf{3}) &= 10^{11.9 \pm 0.9} \exp. (- (25\,100 \pm 2500)/RT) \text{ s}^{-1} \\ k(\mathbf{4}) &= 10^{12.1 \pm 0.7} \exp. (- (27\,300 \pm 2000)/RT) \text{ s}^{-1} \\ k(\mathbf{5}) &= 10^{12.0 \pm 0.4} \exp. (- (25\,100 \pm 900)/RT) \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Further data are given in *Tables 3* and *4*.

Furthermore, a good linear correlation between the energies of activation of the carbonyl exchange process in 1,2-disubstituted olefins and the corresponding averaged wavenumbers ($\bar{\nu}(\text{CO})$) of the carbonyl stretching vibrations or of the corresponding chemical ¹³C-shifts ($\delta(\text{CO})$) of the carbonyl group at fast exchange in the complexes seems to exist.

Die bisher durchgeführten ¹³C-NMR.-spektroskopischen Untersuchungen [1-3] (vgl. auch [4]) des intramolekularen Stellungswechsels der Carbonylliganden in Olefin-Tetracarbonyleisen-Komplexen zeigen, dass dieser Carbonylgruppenaustausch mit der Olefinrotation (vgl. hierzu [5]) verknüpft ist, was sich am besten mit einer *Berry*-Pseudorotation (vgl. z. B. [6]) der Carbonylliganden erklären lässt (*Schema*). Die Aktivierungsenergie für den CO-Stellungswechsel in der Tetracarbonyleisengruppe wird nämlich im wesentlichen von der π -Akzeptorfähigkeit

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation, Université de Fribourg.



des Olefinliganden bestimmt [1] [2], indem mit wachsender Akzeptoreigenschaft des Olefinliganden die Energiebarriere des Austauschprozesses ansteigt (vgl. $E_a = 46,5 \pm 1,3$ und $59,9 \pm 1,7$ kJmol⁻¹ für den Tetracarbonylisen-Komplex **1** von Acrylsäureäthylester ($R^1 = COOC_2H_5$, $R^2 = H$) bzw. Fumarsäurediäthylester ($R^1 = R^2 = COOC_2H_5$) [1]). Doch scheinen auch sterische Wechselwirkungen zwischen den CO-Gruppen und den Olefinliganden einen retardierenden Einfluss auf den Austauschprozess der CO-Gruppen auszuüben [3]. Bei Tetracarbonylisen-Komplexen von Olefinen mit geringen π -Akzeptorfähigkeiten ist der intramolekulare CO-Stellungswechsel offenbar noch nicht im einzelnen untersucht worden (vgl. [4])²⁾.

Wie wir schon berichteten [7] [8], bilden gespannte (*E*)-Cycloolefine - im besonderen (*E*)-Cycloocten - relativ beständige Tetracarbonylisen-Komplexe, bei denen im IR.-Spektrum (Hexan) die A_{1eq} -Bande der Carbonylstreckschwingungen (vgl. [9]) im Vergleich zum Äthylen-tetracarbonylisen (**2**) bei niedrigerer Wellenzahl ($\Delta\tilde{\nu} \approx 8,5-11$ cm⁻¹; vgl. auch *Tab. 1*) auftritt. Es scheint demnach, dass der wesentliche Beitrag zur relativen Beständigkeit der (*E*)-Cycloalken-Tetracarbonylisen-Komplexe nicht von der $d_\pi(Fe)$, $p_\pi(Olefin)$ -Rückbindung, sondern eher von der Olefin- σ -Donorbindung geleistet wird [7]. Um ein weiteres Argument für diese Annahme zu finden, haben wir in den Tetracarbonylisen-Komplexen **2-5** von Äthylen [10], (*E*)-Buten, (*E*)-4-Octen und (*E*)-Cycloocten [7] die Geschwindigkeit des CO-Stellungswechsels, die wie erwähnt von der π -Akzeptorfähigkeit des Olefinliganden abhängig sein sollte, durch eine komplette Linienform-Analyse der ¹³C-NMR.-Signale (CCl₂F₂) der CO-Gruppen im Temperaturbereich von 180 bis 115 K³⁾ bestimmt.

Die Herstellung der noch unbekanntenen Buten- und Octenkomplexe **3** und **4** erfolgte durch mehrtägiges Rühren der Olefine und Fe₂(CO)₉ in Pentan bei 0° (vgl. exper. Teil). Beide Komplexe - durch Chromatographie an Kieselgel bei -18° gereinigt - stellten sehr unbeständige gelbe Öle dar, die sich bei Sauerstoffzutritt sofort grün verfärbten. Ihre spektroskopischen Daten sind zusammen mit denen der Komplexe **2** und **5** in *Tabelle 1* angegeben. Man erkennt die sehr niedrige Lage der Wellenzahlen ihrer CO-Streckschwingungen, die deutlich unter denen

2) Nach *Takats et al.* [1a] zeigt Tetracarbonyl(styrol)eisen (**1**, $R^1 = C_6H_5$, $R^2 = H$) im ¹³C-NMR.-Spektrum erst bei 148 K die zu erwartenden 4 Carbonylgruppensignale im Verhältnis 1:1:1:1, während bei 193 K nur ein einziges CO-Signal beobachtet wird [2].

3) CCl₂F₂: Siedepunkt = 243,4 K; Schmelzpunkt = 115 K.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Olefin-Tetracarbonylisen-Komplexe 2-5

Ligand (L) in L-Fe(CO) ₄	Kom- plex Nr.	IR. ($\bar{\nu}$ (CO), cm ⁻¹) ^{a)}				NMR. ($\Delta\delta$, ppm) ^{b)}		δ^d
		A _{1eq}	A _{1ax} ^{c)}	B _{2ax}	B _{2eq}	¹ H	¹³ C	
Äthylen	2	2088 2087	2013 2013	2007 2007	1986 [10] 1986 [9] ^{f)}	3,36 [12]	88,1 ^{e)}	212,3 212,7; 211,9
(E)-2-Buten	3	2077,2	2000	1995,7	1974,7	- ^{g)}	62,6	213,6 215,3; 212,1
(E)-4-Octen	4	2076,9	2000	1995,9	1974,9	2,07	63,3	213,6 215,0; 212,2
(E)-Cycloocten	5 ^{h)}	2078,9	2004	1997,3	1977,2	2,30	70,3	212,8 213,5; 212,4

^{a)} IR.-Spektren in Hexan. Für die Komplexe 3-5 dienten zur Kalibrierung die $\bar{\nu}$ der (CO)-Banden vom (1,3-Butadien)tricarbonylisenkomplex [11].
^{b)} NMR.-Spektren in CDCl₃ (2 in CCl₂F₂). Es wird δ (Olefin)- δ (Komplex) der olefinischen H- bzw. C-Atome angegeben.
^{c)} Bande bei allen Komplexen nur als Schulter ausgebildet.
^{d)} Im ¹³C-NMR.-Spektrum (CCl₂F₂) δ (ppm) der CO-Gruppen bei raschem (1. Zeile) und langsamem Austausch (2. Zeile) (vgl. exper. Teil).
^{e)} Vgl. auch [13].
^{f)} Vgl. auch [14].
^{g)} ¹H-NMR.-Spektrum nicht gemessen.
^{h)} Werte, bis auf die der letzten Kolonne, aus [7].

des Äthylenkomplexes **2** und auch etwas unter denen des (E)-Cycloocten-Komplexes **5** liegen. Sie stimmen jedoch recht gut mit den Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen der Tetracarbonylisen-Komplexe von (E)-Cyclononen und (E)-Cyclodecen überein (vgl. [7]). Auch bei den Komplexen **3** und **4**, in denen der Olefinligand aufgrund des Auftretens von 4 CO-Streckschwingungen und der sehr ähnlichen Lage dieser Schwingungen im Vergleich zum Äthylenkomplex **2** zweifellos eine äquatoriale Stellung in der trigonal-bipyramidalen Anordnung der Liganden besetzt (vgl. [5] [7] und dort zitierte Literatur), scheint also eine d_{π} (Fe), p_{π} (Olefin)-Rückbindung keine Rolle mehr zu spielen. Hierfür sprechen auch die beobachteten Koordinationsverschiebungen ($\Delta\delta = \delta$ (Olefin)- δ (Komplex)) in den ¹H- und ¹³C-NMR.-Spektren der Komplexe. Sie sind bei den Komplexen **3-5** deutlich kleiner als beim Äthylenkomplex **2**, d. h. in den Komplexen **3-5** sind die olefinischen H- bzw. C-Atome wegen der geringen Rückbindung weniger abgeschirmt als im Äthylenkomplex **2**. Eine weitere Information liefern die ¹³C-Resonanzlagen der Carbonylgruppen bei raschem Austausch. Sie liegen bei deutlich tieferem Feld ($213,1 \pm 0,6$ ppm für **2-5**) als bei Tetracarbonylisen-Komplexen **1** von Olefinen mit ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften (Acrylsäureäthylester ($R^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $R^2 = \text{H}$), δ (CO) = 208,8 ppm; Fumarsäurediäthylester ($R^1 = R^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$), δ (CO) = 205,8 ppm [1]). Die wegen der schwachen Fe,Olefin-Rückbindung bei den Komplexen **2-5** zu erwartenden starken d_{π} (Fe), p_{π} (CO)-Rückbindungen stehen hiermit im Einklang⁴⁾.

⁴⁾ Im Sinne der Grenzstruktur $\geq \text{Fe}=\text{C}=\bar{\text{O}}$ erwartet man für das ¹³C-Signal der Carbonylgruppe eine Verschiebung nach tiefem Feld im Vergleich zum ¹³C-Signal für freies Kohlenmonoxid (vgl. [15]).

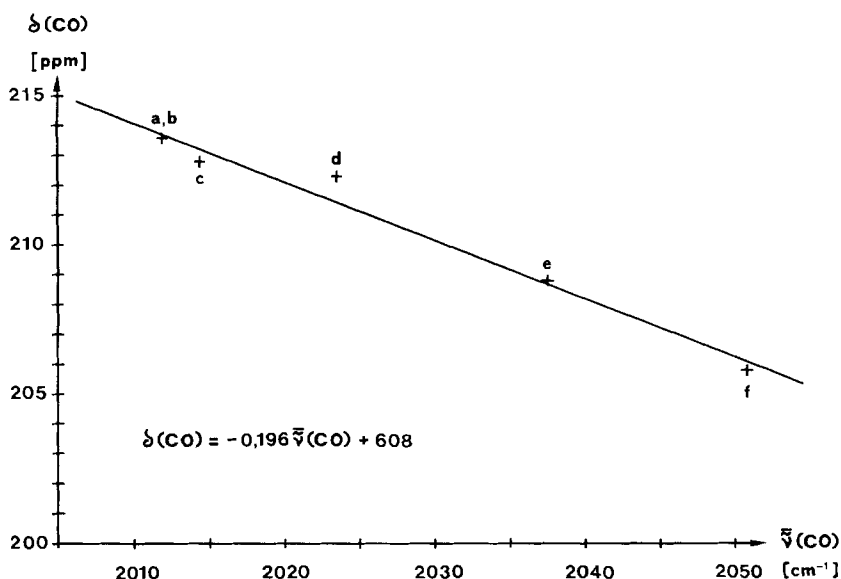


Fig. 1. Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen $\delta(\text{CO})$ der CO-Liganden bei raschem Austausch mit den gemittelten Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen ($\bar{\nu}(\text{CO})$) in Tetracarbonylisen-Komplexen. a: (*E*)-2-Butenkomplex 3; b: (*E*)-4-Octenkomplex 4; c: (*E*)-Cyclooctenkomplex 5; d: Äthylenkomplex 2 [10]; e: Acrylsäureäthylesterkomplex 1 ($\text{R}^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$) [1a] [16]; f: Fumarsäurediäthylesterkomplex 1 [1a] (bzw. Fumarsäuredimethylesterkomplex für die $\bar{\nu}(\text{CO})$ -Werte [17]) ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$ bzw. COOCH_3).

Dass sich in den IR.-Wellenzahlen (gemessen in Hexan oder Heptan) der CO-Gruppen von mono- und 1,2-disubstituierten Äthylen-Tetracarbonylisen-Komplexen und ihren entsprechenden CO- ^{13}C -NMR.-Verschiebungen (gemessen in CCl_2F_2 oder CD_2Cl_2 bei raschem Austausch) die gleichen elektronischen Effekte ($d_\pi(\text{Fe}), p_\pi(\text{CO})$ -Rückbindung) widerspiegeln, zeigt *Figur 1*, in welcher die gemittelten $\bar{\nu}(\text{CO})$ -Werte der Komplexe 2-5 sowie der Tetracarbonylisen-Komplexe 1 von Acrylsäureäthylester ($\text{R}^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$; $\bar{\nu}(\text{CO}) = 2100, 2035, 2019$ und 1996 cm^{-1} in Heptan [16]) und Fumarsäurediäthylester ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$; $\bar{\nu}(\text{CO})$ vom Dimethylester = $2109,5, 2047, 2040$ und $2006,5 \text{ cm}^{-1}$ in Hexan [17]) gegen die $\delta(\text{CO})$ -Werte aufgetragen sind. Trotz stark variierender Natur der Substituenten ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl}$ oder Alkoxy-carbonyl) wird eine lineare Abhängigkeit (Korrelationskoeffizient = 0,990) beobachtet, die sich durch die Beziehung:

$$\delta(\text{CO}) = -0,196 \bar{\nu}(\text{CO}) + 608$$

mit δ in ppm und $\bar{\nu}$ (gemittelte Wellenzahl in cm^{-1}) wiedergeben lässt. Wie die in *Tabelle 2* von disubstituierten Äthylen-Tetracarbonylisen-Komplexen zusammengestellten Werte zeigen, lässt sich aus den in der Regel leicht erhältlichen gemittelten CO-Wellenzahlen dieser Komplexe ihre CO- ^{13}C -NMR.-Verschiebung auf etwa 1 ppm genau abschätzen.

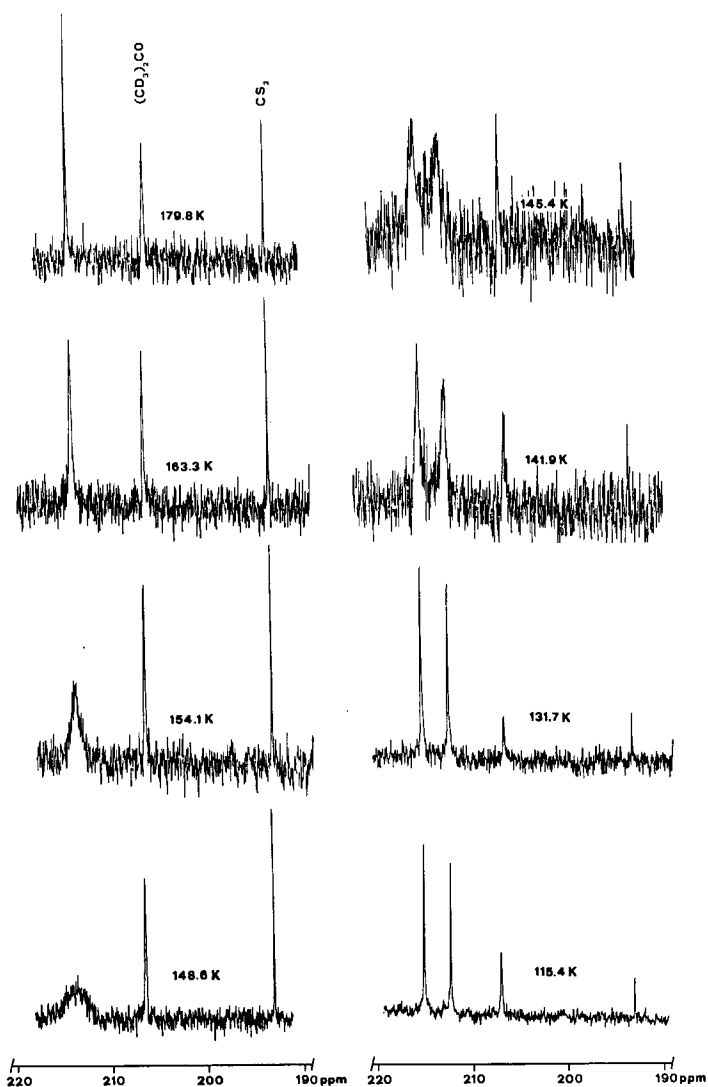


Fig.2. CO-Region im ^{13}C -NMR.-Spektrum (CCl_2F_2) von Tetracarbonyl((E)-4-octen)eisen (4) bei verschiedenen Temperaturen (Referenzsignal: CS_2)

Bis zu Temperaturen von 180 K wird in den ^{13}C -NMR.-Spektren der Komplexe 2-5 nur eine scharfe Resonanzlinie der CO-Gruppen beobachtet, was bedeutet, dass bei > 180 K ein in bezug auf die NMR.-Zeitskala rascher CO-Stellungswechsel in den Komplexen stattfindet⁵). Würde bei äquatorialer Anordnung des Olefins kein CO-Stellungswechsel eintreten, sollten unabhängig davon ob eine Olefin-

⁵) Dieser CO-Stellungswechsel muss intramolekular im Olefin-Tetracarbonyleisen-Komplex erfolgen, denn er wird von der freien Olefinkonzentration nicht beeinflusst.

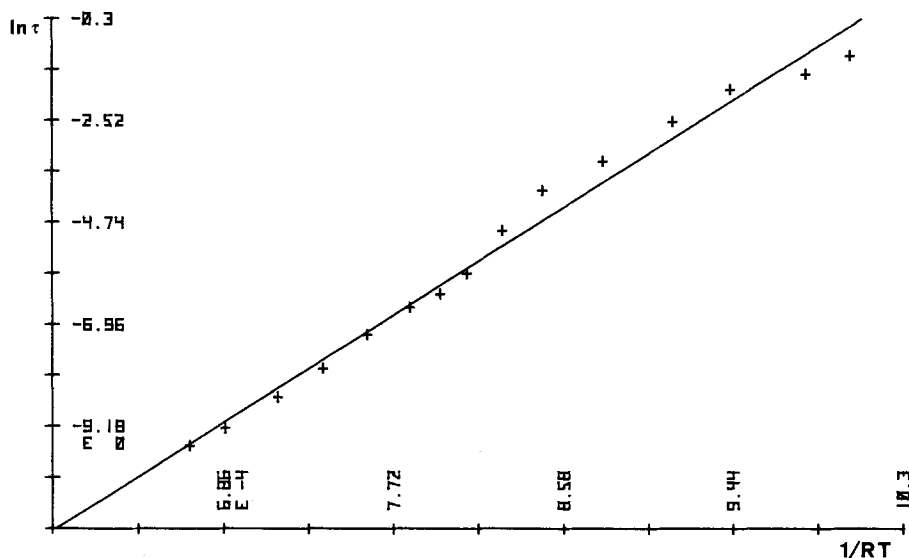


Fig. 3. Arrhenius-Diagramm des CO-Austauschprozesses in Tetracarbonyl((E)-4-octen)eisen (4) ($\ln \tau = \ln(1/k(4))$)

rotation stattfindet oder nicht bei allen Komplexen zwei ^{13}C -Resonanzlinien für die CO-Liganden beobachtet werden, nämlich eine für die homotopen äquatorialen und eine für die homotopen axialen CO-Gruppen. Grenzspektren dieser Art bilden sich tatsächlich bei weiterem Abkühlen aller 4 Komplexe aus (vgl. Fig. 2 für den (E)-4-Octenkomplex 4). Bei 120–115 K werden schliesslich in allen 4 Fällen zwei scharfe Resonanzlinien für die CO-Gruppen erhalten (vgl. Tab. 1), was nochmals die äquatoriale Stellung des Olefinliganden belegt. Da die bei höherem Feld liegende Resonanzlinie bei den 4 Komplexen in dem engen Bereich von 211,9 bis 212,4 ppm erscheint und die andere sich in dem variableren Bereich von 212,7 bis 215,3 ppm befindet, ordnen wir versuchsweise erstere den äquatorialen und letztere den axialen CO-Gruppen zu⁶⁾.

Die aus den Linienformanalysen [21] der CO-Signale abgeleiteten Aktivierungsparameter des intramolekularen CO-Austausches in den Komplexen 2–5 sind zusammen mit denen vom Acrylsäureäthylester- und Fumarsäurediäthylester-Komplex [1] in Tabelle 3 angegeben. Fig. 3 gibt das Arrhenius-Diagramm für den CO-Austausch im (E)-4-Octenkomplex 4 wieder (vgl. auch Tab. 4 im exper. Teil). Man sieht, dass die Komplexe 2–5 erwartungsgemäss wesentlich geringere Aktivierungsbarrieren des CO-Austausches besitzen als der Acryl- bzw. Fumaresterkomplex. Aber auch bei den Olefinkomplexen 2–5 lässt sich noch ein deutlicher Unterschied zwischen dem Äthylenkomplex 2 und den (E)-Olefinkomplexen 3–5 erkennen. Für letztere werden innerhalb der Fehlergrenzen nahezu gleich grosse

⁶⁾ Bei Tetracarbonyl-Eisen-Komplexen von Olefinen mit starken π -Akzeptoreigenschaften (z.B. Maleinsäurediäthylester [1]) wird gerade die umgekehrte Lage der ^{13}C -Signale der Carbonylgruppen beobachtet, d.h. hier erscheinen im Grenzspektrum die Signale der axialen CO-Gruppen bei höherem Feld als die der äquatorialen CO-Gruppen.

Tabelle 2. Berechnete und gefundene ^{13}C -NMR.-Verschiebungen der CO-Gruppen bei raschem Austausch in 1,2-disubstituierten Äthylen-tetracarbonylisen-Komplexen ($\text{L-Fe}(\text{CO})_4$)

Ligand (L) in $\text{L-Fe}(\text{CO})_4$	$\bar{\nu}(\text{CO})^a$ [cm^{-1}]	$\delta(\text{CO})$ [ppm]	
		Ber.	Gef.
Maleinsäurediäthylester	2048,0 ^b [17]	206,6	206,3 ^c [1a]
5,6-Dimethyliden-7-oxabicyclo-[2.2.1]-hept-2-en	2032,5 [18]	209,6	210,3 ^c [18]
(1Z,3E)-Cycloocta-1,3-dien	2021,1 [7]	211,9	210,9 ^d [19]
(1Z,5E)-Cycloocta-1,5-dien	2019,2 [7]	212,2	211,1 ^d [8]
(Z)-Cycloocten	2010,9 [20]	213,9	213,6 ^e [20]
(E)-Cyclodecen	2010,9 [7]	213,9	212,8 ^d [19]
(2E,8E,12Z)-trans-Bicyclo[8.4.0]-tetradeca-2,8,12-trien	2010,6 [7]	213,9	212,7 ^d [19]

^a) In Hexan. ^b) Wert für den Dimethylester. ^c) In CD_2Cl_2 . ^d) In CDCl_3 . ^e) In CCl_2F_2 .

Tabelle 3. Aktivierungsparameter für den intramolekularen CO-Austausch in den Komplexen 1–5^a)

Ligand (L) im Komplex $\text{L-Fe}(\text{CO})_4$ (Nr.)	E_a [kJ/mol]	log A	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger J/grd mol	ΔG^\ddagger [kJ/mol]	$\Delta\nu^b$) [Hz]	T_c^c) [K]
Äthylen ^d) (2)	$31,5 \pm 2,5$	$13,1 \pm 0,9$	$30,3 \pm 2,5$	$+ 3 \pm 18$	$29,3 \pm 7,8$	22,60	144
(E)-2-Buten (3)	$25,1 \pm 2,5$	$11,9 \pm 0,9$	$23,9 \pm 2,4$	$- 18 \pm 18$	$29,4 \pm 7,7$	80,64	140
(E)-4-Octen (4)	$27,3 \pm 2,0$	$12,1 \pm 0,7$	$26,1 \pm 2,0$	$- 16 \pm 14$	$30,9 \pm 6,1$	70,56	147
(E)-Cycloocten (5)	$25,1 \pm 0,9$	$12,0 \pm 0,4$	$24,0 \pm 0,9$	$- 17 \pm 7$	$29,0 \pm 2,9$	31,20	132
Acrylsäureäthylester ^e) (1, $\text{R}^1 = \text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{R}^2 = \text{H}$)	$46,5 \pm 1,3$	-	$44,8 \pm 1,3$	$- 0,4 \pm 5,4$	$44,8 \pm 2,1$	-	-
Fumarsäurediäthylester ^e) (1, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{COOC}_2\text{H}_5$)	$59,9 \pm 1,7$	-	$57,8 \pm 2,1$	$14,2 \pm 8,4$	$53,6 \pm 3,4$	-	-

^a) Fehlergrenzen beziehen sich bei den Komplexen 2–5 auf ein Signifikanzniveau von 95%.

^b) Im Grenzspektrum bestimmte maximale Verschiebungsdifferenz zwischen den axialen und äquatorialen Carbonylgruppen.

^c) Koaleszenztemperatur.

^d) Eine zweite, unabhängig ausgeführte Meßserie ergab $E_a = 33,6 \pm 3,8$ kJ/mol.

^e) Werte aus [1].

E_a -Werte gefunden. Man darf daraus schliessen, dass die untere Energiebarriere für den CO-Austausch bei dialkylsubstituierten (E)-Olefinen etwa 25 kJ mol⁻¹ beträgt⁷⁾. Auf jeden Fall findet man beim (E)-Cyclooctenkomplex 5 Aktivierungs-

⁷⁾ Nach SCF- [22a] bzw. EH (extended Hückel)-Berechnungen [22b] beträgt die Energiebarriere des *via* eine Berry-Pseudorotation mit gekoppelter Olefinrotation erfolgenden Carbonylgruppenaustausches bei 2 50 bzw. 42,3 kJ mol⁻¹. Der zweite Wert steht in relativ guter Übereinstimmung mit dem von uns gemessenen von $31,5 \pm 2,5$ kJ mol⁻¹. Der geschilderte Reaktionsweg erfordert einen quadratisch pyramidalen Komplex als Übergangszustand (vgl. Schema). Für die dafür notwendige C_{4v} -Verzerrung des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmentes wird eine Aktivierungsenergie von 31,4 kJ mol⁻¹ angegeben [22b]. Der Differenzbetrag (zu 42,3 kJ mol⁻¹) von 10,9 kJ mol⁻¹ muss für die Olefinrotation aufgewendet werden. Die C_{2v} (2)- bzw. C_2 (3–5)-Symmetrie unserer Komplexe erlaubt es nicht, festzustellen, ob bei «ausgefrorenem» CO-Stellungswechsel noch eine Olefinrotation stattfindet oder nicht. Messungen an Tetracarbonylisen-Komplexen von einfachen (Z)-Olefinen deuten darauf hin, dass bei diesen Komplexen bei 115 K zwar der CO-Stellungswechsel «ausgefroren» ist, nicht aber die Olefinrotation. Dies würde bedeuten, dass die angegebene Energiebarriere von 25 kJ mol⁻¹ nur für die C_{4v} -Verzerrung des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmentes aufgewendet werden muss.

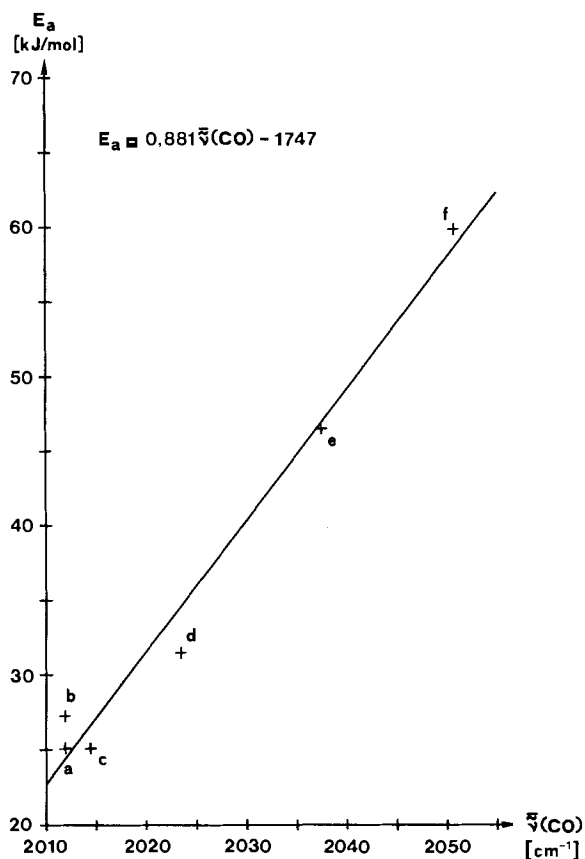


Fig. 4. Vergleich der E_a -Werte des intramolekularen CO-Austausches und der gemittelten Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen ($\bar{\nu}(\text{CO})$) in Tetracarbonyleisen-Komplexen (für a-f siehe Fig. 1)

parameter des CO-Austausches, die nahezu identisch sind mit denen für den (*E*)-2-Butenkomplex **3**, d. h. auch die CO-Austauschgeschwindigkeiten von **5** stehen im Einklang mit der Annahme, dass in **5** die (Fe, Olefin)-Rückbindung keine bzw. die gleiche Rolle spielt wie in offenkettigen (*E*)-Olefinen. Dass aber, wie schon eingangs erwähnt wurde, der intramolekulare CO-Austausch direkt von den π -Akzeptorqualitäten des Olefins bestimmt wird und sterische Faktoren – jedenfalls bei mono- und 1,2-disubstituierten Olefinen – weitgehend zu vernachlässigen sind, zeigt ein Vergleich der gemittelten Wellenzahlen der CO-Streckschwingungen oder der ¹³C-NMR.-Verschiebungen der Carbonylgruppen bei raschem intramolekularem Austausch (vgl. Tab. 1) mit den E_a -Werten des CO-Austausches (vgl. Tab. 3). Wie die Diagramme in den Figuren 4 und 5 aufzeigen, wird in beiden Fällen für die E_a -Werte eine gute lineare Abhängigkeit (Korrelationskoeffizienten = 0,989 bzw. 0,991) erhalten, die sich durch die Beziehungen:

$$E_a = 0,881 \bar{\nu}(\text{CO}) - 1747 \quad \text{und} \quad E_a = -4,457 \delta(\text{CO}) + 977$$

mit E_a in kJmol⁻¹ und $\bar{\nu}(\text{CO})$ in cm⁻¹ bzw. $\delta(\text{CO})$ in ppm ausdrücken lassen. Für den Tetracarbonyleisen-Komplex des Maleinsäurediäthylesters z. B. lassen sich

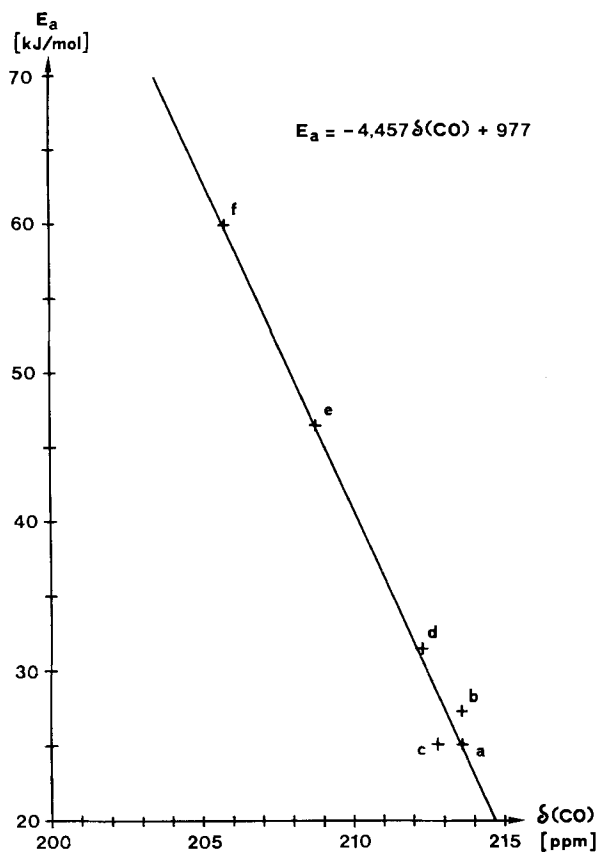


Fig. 5. Vergleich der E_a -Werte des intramolekularen CO-Austausches und der ^{13}C -Verschiebungen der CO-Gruppen bei raschem Austausch in Tetracarbonylisen-Komplexen (für a-f siehe Fig. 1)

damit E_a -Werte des CO-Austausches von 57,3 bzw. 57,5 kJmol^{-1} abschätzen; der experimentelle Wert wird mit $59,0 \pm 1,7 \text{ kJmol}^{-1}$ angegeben [1a], was eine gute Übereinstimmung darstellt.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. P. Bischofberger, Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i.Ü., für die Einrichtung von Rechenprogrammen und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. - Die ^1H -NMR.-Spektren wurden auf einem Varian EM 390, die ^{13}C -NMR.-Spektren auf einem Varian XL-100-12-Gerät, ausgerüstet mit einer Puls-Fourier-Transformeinheit und einem 620L-16K-Computer, in 10 mm Probenröhrchen (ca. 5-10proz. Lösungen) bei 25,2 MHz gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu internem Tetramethylsilan=0 angegeben; s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, qa=Quadruplett, m=Multipllett und sh=Signalhaufen. Die ^{13}C -NMR.-Übersichtsspektren wurden bei einer spektralen Breite von 6000 Hz mit einer Messdauer von 0,666 s, entsprechend 0,666 Datenpunkten pro Hz im Fourier-transformierten Spektrum aufgenommen. - IR.-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-599-Gerät gemessen. Als Eichsubstanz für den Bereich um 2000 cm^{-1} diente (1,3-Butadien)tricarbonylisen [11]; Angaben in cm^{-1} ;

S=Schulter. - UV.-Spektren wurden in Hexan auf einem *Beckman* Spectrophotometer Modell 25 gemessen; Angaben in nm, in Klammern *log ϵ* ; S=Schulter. - Massenspektren (MS.) wurden mit einem *DuPont*-21-491-Gerät gemessen; Angaben der Pike in *m/z* (%). - Präparative Dünnschichtchromatographie (präp. DC.) wurde an Kieselgel Silica *Woelm* GF-DC durchgeführt.

Herstellung der Komplexe. - (η -Äthen)tetracarbonyleisen (**2**). Eine Lösung von 100 mg (3,6 mmol) Äthen in 80 ml trockenem Diäthyläther wurde unter Argon 16 Std. bei RT. mit 1,3 g (3,6 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gerührt. Zur Zerstörung des grünen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wurde das Gemisch 1 Std. mit 25 g Aluminiumoxid, neutral (Aktivität II) gerührt, dann über Kieselgur filtriert und im Hochvakuum (HV.) bei 0° eingedampft. Der Komplex **2** wurde durch präp. DC. mit Pentan von -18° als Laufmittel gereinigt und bei 0° i.HV. von Lösungsmittelresten befreit; Ausbeute: 90 mg (13%). - IR. und $^1\text{H-NMR}$. siehe [10] bzw. [12]. - $^{13}\text{C-NMR}$. (CCl_2F_2 , 176,5-181,3 K): 212,3 (CO); 34,7 (vgl. [13]). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CCl_2F_2 , 124,9-125,7 K): 212,7/211,9 (CO); 34,7. - MS. siehe [13].

(η -*E*)-2-Buten)tetracarbonyleisen (**3**). Eine Lösung von 1,0 g (17,8 mmol) (*E*)-2-Buten in 100 ml Pentan wurde unter Argon bei 0° mit 1,83 g (5,0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 6 Tage gerührt. Dann wurde das Gemisch bei 0° filtriert und bei -18° i.HV. vom Pentan und vom überschüssigen (*E*)-2-Buten befreit. Zur Aufnahme der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurde der Komplex **3** unter Argon und bei -18° in wenig Aceton- d_6 oder in Deuteriochloroform gelöst und durch Kieselgur direkt in das auf ca. -80° gekühlte NMR.-Röhrchen filtriert. Zur Aufnahme der IR.-Spektren wurde der Komplex durch präp. DC. mit Pentan von -18° als Laufmittel gereinigt. Das gelbe **3** wurde mit Hexan von -18° eluiert. Von dieser Hexanlösung wurden die IR.-Spektren aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Hexans i.HV. wurden 290 mg (26%) des öligen Komplexes **3** erhalten. - IR. (Hexan): 2077,2, 2000 (S), 1995,7, 1974,7. - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3 , 248 K): 212,9 (CO); 63,2 (*d*, $^1J=151,8$, C(2) und C(3)); 25,4 (*qa*, $^1J=126,7$, C(1) und C(4)). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CCl_2F_2 , 165,6-166,0 K): 213,6 (CO); 63,4 (*d*, $^1J=152,4$, C(2) und C(3)); 25,8 (*qa*, $^1J=126,0$, C(1) und C(4)). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CCl_2F_2 , 114,5-114,9 K): 215,3/212,1 (CO); 63,2 (C(2) und C(3)); 26,0 (C(1) und C(4)).

Tetracarbonyl(η -*E*)-4-octen)eisen (**4**). Eine Lösung von 561 mg (5,0 mmol) (*E*)-4-Octen in 100 ml Pentan wurde unter Argon bei 0° 3 Tage mit 1,83 g (5,0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gerührt. Dann wurde bei 0° filtriert, die Pentanlösung bei -18° i.HV. eingedampft, der Komplex **4** durch präp. DC. mit Pentan von -18° als Laufmittel gereinigt und i.HV. in einem Eis-NaCl-Bad von Lösungsmittelresten befreit; Ausbeute: 100 mg (7%) öliges **4**. - IR. (Hexan): 2076,9, 2000 (S), 1995,9, 1974,9. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 250 K): 3,35 (*m*, H-C(4) und H-C(5)⁸); 2,4-0,7 (*sh*). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3 , 252 K): 212,9 (CO); 66,9 (*d*, $^1J=151,1$, C(4) und C(5)); 42,1 (*t*, $^1J=127,1$, C(3) und C(6)); 26,9 (*t*, $^1J=127,0$, C(2) und C(7)); 13,9 (*qa*, $^1J=124,5$, C(1) und C(8)). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CCl_2F_2 , 180,0 bis 180,5 K): 213,6 (CO); 67,1 (C(4) und C(5)); 43,4 (C(3) und C(6)); 28,1 (C(2) und C(7)); 14,4 (C(1) und C(8)). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CCl_2F_2 , 119,1-119,3 K): 215,0/212,2 (CO); 66,6 (C(4) und C(5)); 43,6 (C(3) und C(6)); 28,6 (C(2) und C(7)); 14,6 (C(1) und C(8)).

Tetracarbonyl(η -*E*)-cycloocten)eisen (**5**) (vgl. [7]). Das (*E*)-Cycloocten (**6**) (vgl. [23]) wurde in 4% Ausbeute gemäss [23a] aus (*Z*)-Cycloocten hergestellt. - UV. (Hexan): 201 (3,76). - IR. (Film): 3008, 2922, 2852, 1647, 1448, 988. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 307 K): 5,48 (*m*, 2 H, H-C(1) und H-C(2)); 2,50-2,18 (*m*, 2 H); 2,18-1,07 (*sh*, 8 H); 1,07-0,53 (*m*, 2 H). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3 , 300 K): 133,7 (*d*, $^1J\sim 150$, C(1) und C(2)); 35,7 (*t*, $^1J\sim 125$, C(3) und C(8)⁹); 35,6 (*t*, $^1J\sim 129$, C(4) und C(7)⁹); 29,2 (*t*, $^1J\sim 125$, C(5) und C(6)). - MS. (70 eV): 111 (7,8), 110 (90,2, M^+), 95 (24,2), 82 (60,9), 81 (57,0), 79 (7,3), 69 (19,4), 68 (40,1), 67 (100,0), 56 (7,3), 55 (19,5), 54 (60,5), 53 (10,0).

Komplex 5: Eine Lösung von 120 mg (1,09 mmol) (*E*)-Cycloocten (**6**) in 250 ml Pentan wurde unter Stickstoff bei RT. 16 Std. mit 500 mg (1,37 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gerührt. Es wurde filtriert, die Pentanlösung bei 0° i.RV. eingedampft, der Komplex **5** durch präp. DC. mit Pentan als Laufmittel gereinigt und bei 0° i.HV. von Lösungsmittelresten befreit; es wurden 270 mg (89%) **5** als gelbes Öl erhalten, das beim Stehenlassen im Eisschrank erstarrte; Smp. 12-13°. - UV. (Hexan): 212 (4,41),

⁸) Im freien Liganden erscheinen H-C(4) und H-C(5) bei 5,42 ppm, d.h. Koordinationsverschiebung=2,07 ppm.

⁹) Zuordnung unsicher.

270 (S, 3,71). - IR. (Film): 2975, 2925, 2858, 2080-1975 (CO), 1454, 1445. - IR. (Hexan): vgl. [7]. - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 263 K/ C_6D_6 , 283 K): 3,18/2,80 (*m*, 2 H, H-C(1) und H-C(2)); 2,77-0,66/2,33-0,63 (sh, 12 H)¹⁰. - $^{13}\text{C-NMR}$. (CDCl_3 , 263 K): 212,2 (CO); 63,4 (*d*, $^1J=148,1$, C(1) und C(2)); 41,3 (*t*, $^1J=126,4$, C(3) und C(8))¹¹; 36,5 (*t*, $^1J=126,0$, C(4) und C(7))¹¹; 28,9 (*t*, $^1J=124,3$, C(5) und C(6))¹¹. - $^{13}\text{C-NMR}$. (CCl_2F_2 , 178,8 K): 212,8 (CO); 63,4 (C(1) und C(2)); 42,1 (C(3) und C(8)); 37,1 (C(4) und C(7)); 29,5 (C(5) und C(6)). - $^{13}\text{C-NMR}$. (CCl_2F_2 , 119,3-119,8 K): 213,5/212,4 (CO); 63,4 (C(1) und C(2)); 41,9 (C(3) und C(8)); 36,8 (C(4) und C(7)); 29,4 (C(5) und C(6)). - MS. (70 eV): 278 (4,1, *M*⁺), 250 (5,0), 222 (4,3), 196 (11), 194 (16,5), 168 (10), 166 (22,5), 111 (7), 110 (76), 95 (26,5), 84 (15,5), 83 (6), 82 (84,5), 81 (59,5), 79 (6,5), 69 (16,5), 68 (37,8), 67 (100,0), 56 (11,1), 55 (16,8), 54 (64,7), 53 (11,6).

$^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopische Messung des intramolekularen Carbonylgruppenaustausches. Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren für die kinetischen Messungen wurden in CCl_2F_2 (mit ca. 2% CS_2 bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Referenz und ca. 5% Aceton- d_6 als Feldreferenz) protonenentkoppelt und bei einer spektralen Breite von 2000 Hz mit einer Messdauer von 2 s, entsprechend 2 Datenpunkten pro Hz im Fourier-transformierten Spektrum aufgenommen. Die Anzahl der Messdurchgänge lag zwischen 1000 und 4000. Die Temperatur wurde mit einem Digitalthermometer (*Air Products & Chemicals Inc.*; APD-T1, Typ CGI) gemessen. Das Thermoelement (Gold/Chromel) wurde während der Aufnahme der Spektren im rotierenden Probenröhrchen unter einem leichten N_2 -Überdruck belassen, so dass die Temperatur leicht überwacht werden konnte. Die Temperaturschwankungen bei den kinetischen Messungen betragen maximal $\pm 0,5^\circ$. Die aus den Linienformanalysen ermittelten *k*-Werte des intramolekularen CO-Austausches sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4. *k*-Werte des intramolekularen CO-Austausches in den Komplexen 2-5

Äthylen-Komplex 2		(E)-2-Buten-Komplex 3		(E)-4-Octen-Komplex 4		(E)-Cycloocten-Komplex 5	
Temp. [K]	<i>k</i> (2) [s^{-1}]	Temp. [K]	<i>k</i> (3) [s^{-1}]	Temp. [K]	<i>k</i> (4) [s^{-1}]	Temp. [K]	<i>k</i> (5) [s^{-1}]
173,9	2500	166,5	12200	179,8	14900	165,2	12900
166,2	1000	159,8	6090	175,1	10200	160,8	7170
161,5	526	154,8	3360	168,6	5170	154,9	3130
157,2	435	151,4	2800	163,3	2770	150,6	2130
153,4	385	150,4	2090	158,5	1310	146,2	1250
150,4	250	146,5	1170	154,1	726	140,8	564
146,6	83,3	142,6	651	151,1	544	135,3	193
142,6	44,4	139,0	170	148,6	347	130,2	95,2
140,2	28,6	134,9	119	145,4	137	127,3	45,6
137,3	14,3	130,2	48,6	141,9	56,9	124,7	27,0
135,5	11,8	125,7	23,6	137,0	30,4	122,5	20,8
132,5	4,00	120,8	13,7	131,7	12,6	120,3	10,5
129,5	2,86	114,3	6,05	127,6	6,25	114,4	4,88
125,1	0,50			122,6	4,48		
119,7	0,14			119,9	3,01		

¹⁰) Im 360-MHz-NMR.-Spektrum (C_6D_6 , 288 K) werden folgende Signale beobachtet: 2,81 (*m*, 2 H, H-C(1) und H-C(2)); 2,21 (*m*, 2 H); 1,76 (Zentrum von sh, 4 H); 1,39 (*m*, 2 H); 0,97 (*m*, 2 H); 0,86 (*m*, 2 H). - Wir danken Dr. W. Schwotzer, Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, für die Aufnahme dieses Spektrums.

¹¹) Zuordnung aufgrund der beobachteten Koordinationsverschiebungen von -5,6 (-5,7) (C(3) und C(8)), -0,9 (-0,8) (C(4) und C(7)) und +0,3 ppm (C(5) und C(6)).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *L. Kruczynski, L.K.K. LiShingMan & J. Takats*, J. Amer. chem. Soc. *96*, 4006 (1974);
b) *L. Kruczynski, J.L. Martin & J. Takats*, J. organomet. Chemistry *80*, C9 (1974).
- [2] *S.T. Wilson, N.J. Coville, J.R. Shapely & J.A. Osborn*, J. Amer. chem. Soc. *96*, 4038 (1974).
- [3] *M. Green, J.A.K. Howard, R.P. Hughes, S.C. Kellett & P. Woodward*, J. chem. Soc. Dalton Trans. *1975*, 2007.
- [4] *S. Aime & L. Milone*, Prog. NMR Spectroscopy *11*, 183 (1977).
- [5] *M. Herberhold*, 'Metal π -Complexes', Vol. II: Complexes with Mono-Olefinic Ligands, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1974, S. 59ff.
- [6] *I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie & R. Ramirez*, Accounts chem. Res. *4*, 288 (1971).
- [7] *M. von Büren & H.-J. Hansen*, Helv. *60*, 2717 (1977).
- [8] *M. von Büren, P. Bischofberger & H.-J. Hansen*, Helv. *61*, 1695 (1978).
- [9] *M. Bigorgne*, J. organomet. Chemistry *127*, 55 (1977).
- [10] *H.D. Murdoch & E. Weiss*, Helv. *46*, 1588 (1963).
- [11] *J.D. Warren & R.J. Clark*, Inorg. Chemistry *9*, 373 (1970); vgl. auch *M. Anderson Busch & R.J. Clark*, *ibid.* *14*, 219 (1975).
- [12] *M.I. Davis & C.St. Speed*, J. organomet. Chemistry *21*, 401 (1970).
- [13] *W.E. Hill, C.H. Ward, T.R. Webb & S.D. Worley*, Inorg. Chemistry *18*, 2029 (1979).
- [14] *M. Bigorgne*, J. organomet. Chemistry *160*, 345 (1978).
- [15] *O.A. Gansow & W.D. Vernon*, in 'Topics in Carbon-13 NMR-Spectroscopy', G.C. Levy Ed., John Wiley & Sons, New York 1976, Vol. 2, S. 270ff.
- [16] *E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster & H.D. Murdoch*, Helv. *46*, 288 (1963).
- [17] *F.-W. Grevels & E. Koerner von Gustorf*, Liebigs Ann. Chem. *1973*, 1821.
- [18] *T. Boschi, P. Vogel & R. Roulet*, J. organomet. Chemistry *133*, C36 (1977); *A.A. Pinkerton, P.A. Carrupt, P. Vogel, T. Boschi, N.H. Thuy & R. Roulet*, Inorg. Chim. Acta *28*, 123 (1978).
- [19] *M. von Büren & H.-J. Hansen*, unveröffentlichte Resultate.
- [20] *M. von Büren, M. Cosandey & H.-J. Hansen*, Helv., in Vorbereitung.
- [21] *H.S. Gutowsky & C.H. Holm*, J. chem. Physics *25*, 1228 (1956); *G. Binsch*, Topics Stereochemistry *3*, 97 (1968).
- [22] a) *J. Demuyneck, A. Strich & A. Veillard*, Nouveau J. Chimie *1*, 217 (1977); b) *T.A. Albright, R. Hoffmann, J.C. Thibeault & D.L. Thorn*, J. Amer. chem. Soc. *101*, 3801 (1979).
- [23] a) *J.A. Deyrup & M. Betkouski*, J. org. Chemistry *37*, 3561 (1972); b) *Y. Inoue, S. Takamuku & H. Sakurai*, Synthesis *1977*, 111.