

95. Über die Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR.-Spektren von Tetracarbonyl(η -(*Z*)-cycloocten)eisen und (*Z*)-Cycloocten

von Martin von Büren¹⁾, Marcel Cosandey und Hans-Jürgen Hansen
 Institut de chimie organique de l'Université, Péroilles, CH-1700 Fribourg

(19.III.80)

On the Temperature Dependence of the ^{13}C -NMR.-Spectra of Tetracarbonyl(η -(*Z*)-cyclooctene)iron and of (*Z*)-Cyclooctene

Summary

Reaction of (*Z*)-cyclooctene (**1**) with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in pentane at 0° yielded tetracarbonyl(η -(*Z*)-cyclooctene)iron (**2**) as a yellow oil which can be stored over a longer period only at -78° .

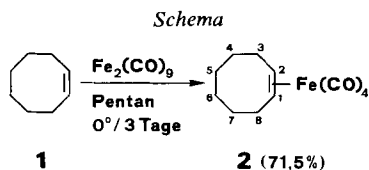
It is shown that the title compounds (**1** and **2**, respectively) are fluxional.

The activation parameters for the conformational C-atom site exchange of (*Z*)-cyclooctene (**1**) and tetracarbonyl(η -(*Z*)-cyclooctene)iron (**2**) (in CCl_2F_2) have been determined between 113 K and 151 K for **1** and between 151 K and 205 K for **2**, respectively, by a complete line shape analysis of the temperature dependent proton noise-decoupled ^{13}C -NMR. signals of the olefinic C-atom. The kinetic data and activation parameters are given in *Tables 1* and *2*.

Vor kurzem berichteten wir über die Herstellung relativ beständiger Tetracarbonyl(*E*-cycloalken)eisen-Komplexe durch Umsetzung von (*E*)-Cycloalkenen mit einer Suspension von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Pentan bei 20° [1] [2]. Nach der gleichen Methode gelang uns jetzt auch die Bereitung des Tetracarbonyleisenkomplexes **2** von (*Z*)-Cycloocten (**1**; *Schema*)²⁾, der aber wesentlich unbeständiger ist als der entsprechende (*E*)-Cyclooctenkomplex (vgl. [1]) und nur bei -78° über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden kann. Der bei -20° als gelbes Öl vorliegende Komplex **2** lässt sich eindeutig durch sein IR.-Spektrum (Hexan; 4 Carbonylstreckschwingungen der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe) und seine ^1H - und ^{13}C -NMR.-Spektren charakterisieren (vgl. exper. Teil). Die Koordinationsverschiebungen (δ (Olefin)- δ (Komplex)) der olefinischen Protonen bzw. C-Atome betragen 2,07 (CDCl_3) bzw. 66,4 ppm (CCl_2F_2). Sie weichen damit signifikant von den

¹⁾ Teil der geplanten Dissertation, Université de Fribourg.

²⁾ Ebenso lassen sich die Tetracarbonyleisenkomplexe von Cyclopenten und Cyclohepten herstellen [3]. Als vergleichbare Komplexe scheinen bisher nur Tetracarbonyl(η -(1*Z*,5*Z*)-cyclooctadien)- und -(η -cyclohexen)eisen durch thermische ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) bzw. photochemische ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) Reaktion synthetisiert worden zu sein [4] [5] (vgl. auch [6]).



Werten des (*E*)-Cyclooctenkomplexes ab (2,30 bzw. 70,3 ppm [1]), stimmen aber sehr gut mit jenen des (*E*)-Cyclononenkomplexes überein (2,08 und 65,0 ppm [1])³⁾.

Bei 210 K (CCl_2F_2) werden im protonenkoppelten ^{13}C -NMR.-Spektrum von **2** 5 Signale beobachtet, von denen sich eines (213,6 ppm) den C-Atomen der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe, eines (64,1 ppm) C(1) und C(2) und die restlichen drei (33,1; 32,5 und 26,7 ppm) C(3–8) zuordnen lassen. Beim Abkühlen verbreitern sich die Resonanzsignale des olefinischen Liganden rasch (vgl. *Fig. 1*) und bei einer Temperatur von 151 K, bei welcher immer noch ein einziges, aber leicht verbreitertes Signal der 4 CO-Gruppen vorliegt, treten 8 ^{13}C -Signale auf, d.h. der olefinische Ligand besitzt 8 nicht äquivalente C-Atome⁴⁾. Der freie Ligand **1** zeigt bei 151 K (CCl_2F_2) und Protonenkopplung nur 4 scharfe ^{13}C -Signale, die sich bei weiterem Abkühlen jedoch ebenfalls verbreitern (vgl. *Fig. 1*). Bei 116 K findet man auch hier zwei Signale für C(1) und C(2) (131,7 und 129,5 ppm) und 5 Signale für C(3–8), wobei zwei Signale sich offenbar überlagern, d.h. auch (*Z*)-Cycloocten (**1**) besitzt 8 nicht äquivalente C-Atome. Weitere Signale sind weder im Tieftemperatur- ^{13}C -Spektrum des komplexierten noch des freien (*Z*)-Cyclooctens (**1**) erkennbar. In beiden Fällen muss **1** also in einer einzigen, nicht symmetrischen Konformation vorliegen. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Konformationsenergieberechnungen an **1** von *Favini et al.* [7] sowie mit verbesserten Kräftefeldern von *Allinger & Sprague* [8] wie auch *Ermer & Lifson* [9]⁵⁾, die alle eine unsymmetrische Konformation von **1** (mit angenäherter C_S -Symmetrie im Molekülfragment C(3)–C(2)–C(1)–C(8) und angenäherter C_2 -Symmetrie im Molekülfragment C(4)–C(5)–C(6)–C(7); vgl. *Fig. 2*) als günstiger ausweisen als die symmetrischen Sessel-, Wannens- (C_S -Symmetrie) bzw. Twistkonformationen (C_2 -Symmetrie). Auch eine frühere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR.-Spektren von $[\text{H}]_{12}$ - und $[\text{H}]_{13}$ -Derivaten von **1** [11] (vgl. auch [12]) liess erkennen, dass **1** bei tiefer Temperatur in einer unsymmetrischen Konformation vorliegt und es beim Aufwärmen zu zwei verschiedenen Austauschprozessen der Stellungen der Ringprotonen an C(4), C(5) und C(6) kommt, die mit ΔG^\ddagger -Werten von 24,3 ($T_c = 118$ K) und 34,3 kJ/mol ($T_c = 163$ K) verknüpft sind.

Wir haben den Austauschprozess von C(1) und C(2) im ^{13}C -NMR.-Spektrum von **1** und **2** durch eine komplette Linienformanalyse [13] bestimmt und dabei die in

³⁾ Auch die Wellenzahlen der Carbonylstreckschwingungen der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe entsprechen jenen des (*E*)-Cyclononenkomplexes und weichen etwas von denen des (*E*)-Cyclooctenkomplexes ab [1].

⁴⁾ Bei weiterem Abkühlen verändert sich das ^{13}C -NMR.-Spektrum des (*Z*)-Cyclooctenliganden in **2** nicht mehr. Dafür treten aber Veränderungen in der CO-Region (213,6 ppm) auf und bei 114 K werden schliesslich zwei Signale (214,7 und 212,5 ppm) erhalten. Hierüber soll später im Zusammenhang mit dem Studium der Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR.-Spektren von anderen Tetracarbonylisenkomplexen noch ausführlich berichtet werden.

⁵⁾ Vgl. hierzu auch noch [10].

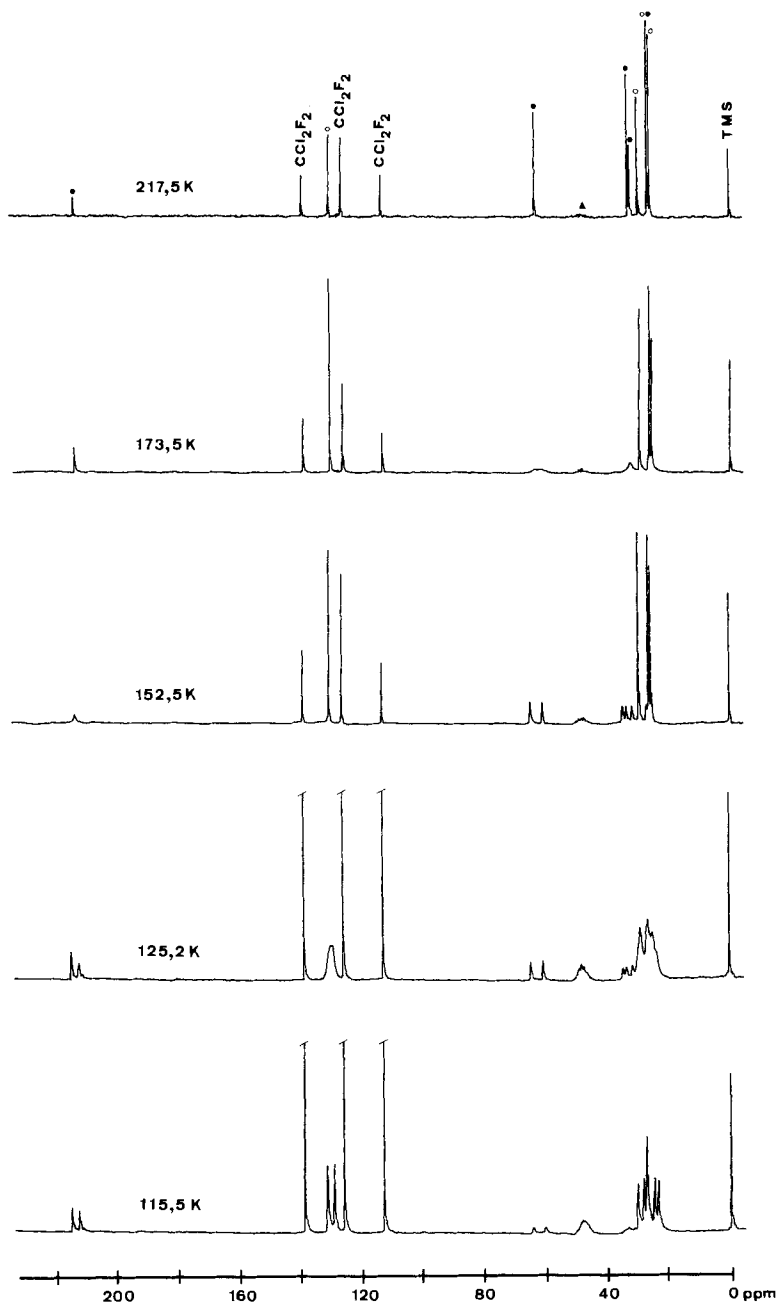


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR.-Spektren eines ca. (1:1)-Gemisches von (Z)-Cycloocten (1) und Tetracarbonyl(η -(Z)-cycloocten)eisen (2) in CCl_2F_2 mit ca. 5% CD_3OD als Feldreferenz. Signale von 1 mit O, von 2 mit ● und von der Feldreferenz mit ▲ bezeichnet: olefinische C-Atome von 1 bei 130 ppm und von 2 bei 64 ppm. Im Spektrum bei 115,5 K ist schon ein Teil von 2 auskristallisiert.

Tabelle 1. *k*-Werte des Austauschprozesses von C(1) und C(2) in (Z)-Cycloocten (1) bzw. in seinem Tetracarbonyleisenkomplex 2^{a)}

1		2	
Temp. [K]	<i>k</i> (1) [s ⁻¹]	Temp. [K]	<i>k</i> (2) [s ⁻¹]
151,1	12800	205,3	20700
148,7	10300	200,3	9630
146,9	7620	196,1	5910
144,8	5300	192,1	3470
142,6	3570	187,1	1960
139,3	1930	182,4	1200
138,2	1460	179,2	683
135,3	1420	174,2	392
132,6	791	169,4	200
129,1	474	165,0	69,6
126,5	298	160,4	48,6
123,8	177	157,9	28,1
120,8	107	155,6	23,4
118,7	67,7	151,1	13,3
115,3	33,9		
113,2	24,8		

a) ¹³C-NMR.-Spektren in CCl₂F₂.

Tabelle 1 angegebenen *k*(1)- bzw. *k*(2)-Werte berechnet, aus denen die in Tabelle 2 zusammengestellten Aktivierungsgrößen ermittelt wurden. Hieraus ergibt sich $\Delta G_{118}^\ddagger = 23,9 \pm 1,6$ kJ/mol, was in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von St. Jacques [11] ermittelten ΔG^\ddagger -Wert für den Tieftemperatur-Austauschprozess der Ringprotonen von 1 steht, der *via* eine Übergangszustandskonformation mit C₂-Symmetrie - die c₂-Achse läuft dabei durch die Bindungen C(1), C(2) und C(5), C(6) - erfolgen soll. Aufgrund ihrer Kräftefeldberechnungen an 1 kommen Allinger & Sprague [8] allerdings zu dem Schluss, dass der Tieftemperatur-Austauschprozess der Ringprotonen von 1 *via* eine Sessel-Übergangszustandskonformation mit C_s-Symmetrie - die Spiegelebene schneidet dabei die Bindungen C(1), C(2) und C(5), C(6) (vgl. Fig. 3 für den Komplex 2) - abläuft. Der für diesen Prozess berechnete ΔH^\ddagger -Wert von 31,2 kJ/mol [8] weicht allerdings deutlich von dem von uns experimentell ermittelten Wert von $22,5 \pm 0,8$ kJ/mol ab. Der Austauschprozess der C-Atome in 1 erlaubt es nicht, zwischen den beiden möglichen

Tabelle 2. Aktivierungsparameter für den Austauschprozess von C(1) und C(2) in (Z)-Cycloocten (1) bzw. in seinem Tetracarbonyleisenkomplex 2^{a)}

	1	2
E _a (kJ/mol)	23,60 ± 0,85	35,35 ± 1,58
logA	12,22 ± 0,34	13,16 ± 0,47
ΔH^\ddagger (kJ/mol)	22,52 ± 0,84	33,79 ± 1,56
ΔS^\ddagger (J/grd.mol)	-12 ± 6	+3 ± 9
ΔG_{298}^\ddagger (kJ/mol)	26,21 ± 2,73	32,85 ± 4,22

a) Fehlergrenzen beziehen sich auf ein Signifikanzniveau von 95%.

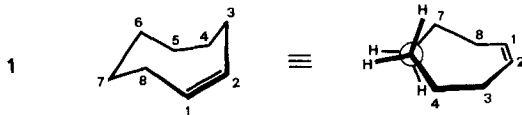
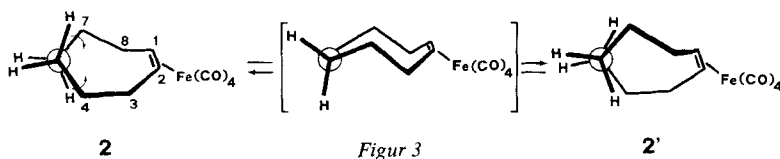


Fig. 2. *Unsymmetrische Konformation von (Z)-Cycloocten nach [7-9] und [11]. Der Torsionswinkel C(4)-C(7) beträgt nach Kräftefeldberechnungen 103° [9].*

Übergangszustandskonformationen zu entscheiden. Nimmt man jedoch an, dass der von *St. Jacques* [11] gefundene zweite Austauschprozess der Ringprotonen von **1** mit $\Delta G_{63}^\ddagger = 34,3 \text{ kJ/mol}^{-1}$ ebenfalls einen ΔS^\ddagger -Wert von *ca.* -12 J/grd.mol (vgl. *Tab. 2*) besitzt, so lässt sich für diesen Prozess $\Delta H^\ddagger \approx 32,3 \text{ kJ/mol}$ abschätzen. Dieser Wert kommt dem für die Sessel-Übergangszustandskonformation berechneten Wert von $31,2 \text{ kJ/mol}$ [8] recht nahe, so dass es möglicherweise der durch die höhere freie Aktivierungsenthalpie gekennzeichneten Austauschprozess der Ringprotonen ist, der - wie schon von *St. Jacques* [11] vorgeschlagen - über die geschilderte C_5 -Konformation von **1** verläuft.

Im Komplex **2** lässt sich der von uns gefundene Austauschprozess der C-Atome des Olefinliganden eindeutiger analysieren als in **1**. Schon bei Temperaturen um 150 K liegt der Olefinligand in **2** in einer unsymmetrischen Konformation vor, die wahrscheinlich nicht stark von der des freien Liganden abweicht⁶⁾. In der unsymmetrischen Konformation besitzt die C, C-Doppelbindung des Liganden diastereotope Seiten, so dass prinzipiell mit dem Vorliegen von zwei diastereoisomeren Tetracarbonylisenkomplexen gerechnet werden muss. Aufgrund des ^{13}C -NMR-Spektrums von **2** liegt aber bei Temperaturen $< 150 \text{ K}$ nur ein Komplex vor⁷⁾. Ein Austauschprozess der Ring-C-Atome bei gleicher Lage der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe kann hier nur über eine Übergangszustandskonformation mit C_5 -Symmetrie erfolgen, wie es in *Figur 3* dargestellt ist⁸⁾. Dabei wird der unsymmetrische Komplex **2** in sein Spiegelbild **2'** übergeführt. Bei diesem Prozess treten die wesentlichen internen Bewegungen im Molekülfragment C(4), C(5), C(6), C(7) auf⁹⁾, so dass angenommen



- 6) Man vergleiche hierzu die Kristallstrukturanalyse von 9,9-Dimethyl-9-azonia-bicyclo[6.1.0]nonan-jodid [14], aus der sich für den entsprechenden Torsionswinkel (vgl. *Fig. 2*) ein Wert von 115° berechnen lässt.
- 7) Aufgrund der ^{13}C -NMR.-Verschiebungen können wir nicht entscheiden, ob sich in diesem Komplex die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe in der *syn*- oder *anti*-Lage zu den Bindungen C(3), C(4) und C(7), C(8) befindet. Bei der *anti*-Lage scheinen geringere sterische Wechselwirkungen der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe mit den Ringatomen aufzutreten (vgl. *Fig. 3*).
- 8) Die andere denkbare Konformationsänderung des Olefinliganden - dem Austauschprozess *via* eine C_2 -Konformation im freien Liganden 1 entsprechend - müsste zu einer *anti/syn*-Isomerisierung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe im Komplex **2** führen.
- 9) Im wesentlichen entspricht der Prozess einer $+sc \rightarrow sp \rightarrow -sc$ -Umwandlung (und *vice versa*) in einer Butanteilkonformation.

werden kann, dass die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe die freie Aktivierungsenthalpie nicht wesentlich beeinflusst. Tatsächlich stimmt der aus den Aktivierungsgrößen von **2** für 163 K berechenbare ΔG^\ddagger -Wert von $33,3 \pm 3,1$ kJ/mol sehr gut mit dem von *St. Jacques* [11] am freien Liganden **1** ermittelten Wert von 34,3 kJ/mol überein.

Unser Dank gilt Herrn Dipl.-Chem. *P. Bischofberger*, Institut für Organische Chemie der Universität Freiburg i.Ue., für die Einrichtung von Rechenprogrammen und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung der 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 Proberöhrchen (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*=Triplet, *m*=Multiplet und *sh*=Signalhaufen. Die ^{13}C -Übersichtsspektren wurden bei einer spektralen Breite von 6000 Hz mit einer Messzeit von 0,666 s, entsprechend 0,666 Datenpunkten pro Hz, die Spektren für die kinetischen Messungen wurden protonenentkoppelt bei einer spektralen Breite von 2000 Hz mit einer Messdauer von 2s, entsprechend 2 Datenpunkten pro Hz im Fourier-transformierten Spektrum aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CCl_2F_2 (mit ca. 5% d_6 -Aceton als Feldreferenz) eingesetzt, dessen Signale auch als Referenz dienten. Die Anzahl der Messdurchgänge lag bei **1** zwischen 65 und 500 und bei **2** zwischen 430 und 1460. 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 Proberöhrchen unter einem leichten N_2 -Überdruck belassen, so dass die Temperatur leicht überwacht werden konnte. Die Temperaturschwankungen bei den kinetischen Messungen betragen maximal $\pm 0,5^\circ$. - IR.-Spektren wurden mit einem *Perkin-Elmer 599*-Gerät gemessen. Als Eichsubstanz für den Bereich um 2000 cm^{-1} diente Butadienetricarbonylisen [15]; S=Schulter.

1. *(Z)-Cycloocten (1)*. Ein Präparat der *Fluka AG* wurde ohne weitere Reinigung verwendet. - ^1H -NMR.-($\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$, 307 K): 5,60/5,60 (sym. *m*, H-C(1) und H-C(2)); 2,13/2,10 (*sh*, 2 H-C(3) und 2 H-C(8)); 1,50/1,50 (*sh*, je 2 H-C(4,5,6,8)). - ^{13}C -NMR. (CCl_2F_2 , 209,0-211,0 K; vgl. auch [16]): 130,5 (*d*, $^1J = 154,0$, C(1) und C(2)); 29,9 (*t*, $^1J \sim 122$, C(5) und C(6)); 26,8 (*t*, $^1J \sim 124$, C(4) und C(7)); 26,0 (*t*, $^1J \sim 127$, C(3) und C(8)). - ^{13}C -NMR. (CCl_2F_2 , 115,6-116,0 K): 131,7 und 129,5 (C(1) und C(2)); 30,6 und 28,6 (C(5) und C(6)); 27,5 und 25,0 (C(4) und C(7)); 27,5 und 23,8 (C(3) und C(8)).

2. *Tetracarbonyl(η -(Z)-cycloocten)eisen (2)*. Eine Lösung von 650 mg (5,90 mmol) *(Z)-Cycloocten (1)* in 100 ml Pentan wurde 3 Tage unter Argon bei 0° mit 1,83 g (5,03 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gerührt. Es wurde filtriert, die Pentanlösung bei -18° i.HV. eingedampft, der Komplex **2** durch präp. Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (Silica *Woelm GF-DC*) mit Pentan von -18° als Laufmittel gereinigt und bei der gleichen Temperatur i.HV. von Lösungsmittelresten befreit; gelbes Öl, Ausbeute: 1,0 g (71,5%). - IR. (Hexan): 2076,3, 2000(S), 1994,0, 1973,3. - ^1H -NMR. (CDCl_3 , 273 K/ C_6D_6 , 283 K): 3,53/3,13 (*sh*, H-C(1) und H-C(2)); 2,12/2,09 (*sh*); 1,53/1,46 (*sh*). - ^{13}C -NMR. (CCl_2F_2 , 209,0-211,0 K): 213,6 (CO); 64,1 (*d*, $^1J = 150,3$, C(1) und C(2)); 33,1 (*t*, $^1J \sim 128$, C(3) und C(8))¹⁰⁾; 32,5 (*t*, $^1J \sim 128$, C(4) und C(7))¹⁰⁾; 26,7 (*t*, $^1J \sim 122$, C(5) und C(6))¹⁰⁾. - ^{13}C -NMR. (CCl_2F_2 , 113,8-114,1 K): 214,7 und 212,5 (CO); 65,3 und 61,4 (C(1) und C(2)); 35,0; 33,8; 31,9; 30,0; 29,4; 25,5 (C(3)-(8)).

¹⁰⁾ Die Zuordnung erfolgte aufgrund der beobachteten Koordinationsverschiebungen (δ (Olefin)- δ (Komplex)) von $-7,1$ für C(3), C(8), $-5,7$ für C(4), C(7) und $+3,2$ für C(5), C(6).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. von Büren & H.-J. Hansen*, *Helv.* 60, 2717 (1977).
- [2] *M. von Büren, P. Bischofberger & H.-J. Hansen*, *Helv.* 61, 1695 (1978).
- [3] *M. von Büren und H.-J. Hansen*, unveröffentlichte Resultate.
- [4] *B.J. Bulkin & J.A. Lynch*, *Inorg. Chemistry* 7, 2654 (1968).
- [5] *E. Koerner von Gustorf & J.C. Hogan*, *Tetrahedron Letters* 1968, 3191.
- [6] *R.B. King*, in 'The Organic Chemistry of Iron', E.A. Koerner von Gustorf, F.-W. Grevels & I. Fischler, Ed. Academic Press, New York 1978, Vol. 1, Seite 397ff.; *J.C. Barborak, L.W. Dasher, A.T. McPhail, J.B. Nichols & K.D. Onan*, *Inorg. Chemistry* 17, 2936 (1978); *A. Salzer & W. von Philipsborn*, *J. organomet. Chemistry* 161, 39 (1978).
- [7] *G. Favini, G. Buemi & M. Raimondi*, *J. Mol. Struct.* 2, 137 (1968).
- [8] *N.L. Allinger & J.T. Sprague*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 5734 (1972).
- [9] *O. Ermer & S. Lifson*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 4121 (1973).
- [10] *R. Pauncz & D. Ginsburg*, *Tetrahedron* 9, 40 (1960).
- [11] *M.R. St. Jacques*, Dissertation, University of California 1967; vgl. *Diss. Abstr.* B28, 4076 (1968).
- [12] *M. St. Jacques, M.A. Brown & F.A.L. Anet*, *Tetrahedron Letters* 1966, 5947.
- [13] *H.S. Gutowsky & C.H. Holm*, *J. chem. Physics* 25, 1228 (1956); *G. Binsch*, *Topics Stereochemistry* 3, 97 (1968).
- [14] *L.M. Trefonas & R. Majeste*, *Tetrahedron* 19, 929 (1963).
- [15] *J.D. Warren & R.J. Clark*, *Inorg. Chemistry* 9, 373 (1970); vgl. auch *M. Anderson Busch & R.J. Clark*, *ibid.* 14, 219 (1975).
- [16] *D.E. Dorman, M. Jautelat & J.D. Roberts*, *J. org. Chemistry* 36, 2757 (1971).