

1. Nicht-Berry Pseudorotation beim Carbonylgruppenuaustausch von Tetracarbonyl(η -(Z)-cycloalken)eisen-Komplexen

von Marcel Cosandey¹), Martin von Büren und Hans-Jürgen Hansen²)

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

(5.XI.82)

Exchange of Carbonyl Group Sites in Tetracarbonyl(η -(Z)-cycloalkene)iron Complexes via Non-Berry Pseudorotation

Summary

The tetracarbonyliron complexes of cyclobutene, cyclopentene, 4,4-dimethylcyclopentene, 2,5-dihydrofurane, cyclohexen, (Z)-cyclohepten, -octene, -nonene, and -decene were prepared by thermal or photochemical reaction of the corresponding olefins with nonacarbonyldiiron and pentacarbonyliron, respectively. The low-temperature behaviour of the mostly new complexes which can be stored over a longer period only below 250 K and which exhibit four C, O-stretching frequencies in the IR. spectra (*cf. Table 2*), indicative for a trigonal bipyramidal structure with the olefin ligand in an equatorial position, was studied in CCl_2F_2 by ^{13}C -NMR. spectroscopy between 200 and 115 K. In this temperature range all complexed olefin ligands with the exception of (Z)-cyclooctene (*cf. [11]*) show an averaged C_s -symmetry on the NMR. time scale. About 115 K the tetracarbonyliron group gives rise to three ^{13}C -signals in a ratio of 1:1:2 for the complexes of (Z)-cycloheptene, (Z)-cyclodecene and 2,5-dihydrofurane (*Cf. Table 3*). This is an agreement with the fixed equatorial position of the non-rotating olefin ligands. The complexes of cyclooctene and cyclononene give only two ^{13}C -signals in a ratio of 1:1 for the carbonyl groups. The temperature dependence of the signals indicates that in these cases the two axial carbonyl groups exhibit accidentally the same chemical shift. In all cases a complete line shape analysis of the ^{13}C -signals of the carbonyl groups could only be accomplished by using two exchange constants (*cf. Tables 4 and 5* as well as *Fig. 2-5* and *Fig. 8*). The same is true for the cyclobutene complex, but only one exchange constant could be determined (at 120 K: two ^{13}C -signals in a ratio of 1:3 with the beginning of a further coalescence). The cyclopentene and cyclohexene complexes showed only one ^{13}C -signal even at 115 K. The observed temperature-dependent line shapes of the ^{13}C -signals can be interpreted in terms of a Non-Berry pseudorotation mechanism involving a three site exchange with each of the two diastereotopic axial carbonyl groups and the two equatorial carbonyl

¹) Teil der Dissertation Nr. 853, Université de Fribourg.

²) Neue Adresse: Prof. Dr. H.-J. Hansen, F. Hoffmann-La Roche & Co., AG, Zentrale Forschungseinheiten, CH-4002 Basel.

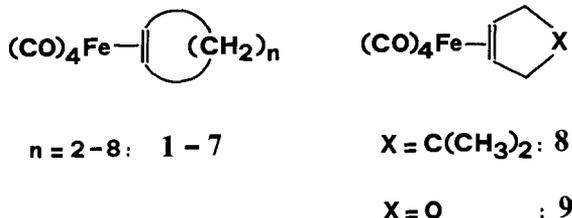
groups (for activation parameters see *Table 4*). The differences in the activation parameters can be explained on steric grounds by assuming a transition state (*cf. Fig. 8*) similar to the C_{3v} -structure of tetracarbonyliron which lies about 27 kJmol^{-1} above its C_{2v} -structure (*cf. [30]*) comparable with the ground state of our complexes with weak $d_{\pi}(\text{Fe}), p_{\pi}(\text{Olefin})$ back bonding. The transition state model implies that the reorganization process involving the axial carbonyl group in *exo*-position possesses the higher exchange barrier (*cf. Fig. 8*).

Einleitung. – Vor kurzem berichteten wir über den ^{13}C -NMR.-spektroskopisch untersuchten Carbonylgruppenaustausch in Tetracarbonyleisen-Komplexen von Äthylen und einfachen (*E*)-konfigurierten Olefinen [1]. Die Symmetrie der Komplexe (C_{2v} bzw. C_2) und das Nichtberücksichtigen von Spinwechselwirkungen erlaubte es dabei nicht, aus der Linienformanalyse der Carbonylgruppensignale näheren Aufschluss über den idealisierten Austauschmechanismus – *Berry*- oder Nicht-*Berry*-Pseudorotation³⁾ – der Carbonylgruppen zu erhalten. Die bisher vorliegenden Resultate verschiedener Arbeitsgruppen [1] [3–5] (vgl. auch [6]) stehen nicht in Widerspruch zu einer *Berry*-Pseudorotation der Carbonylgruppen mit gekoppelter Olefinrotation (vgl. [7]). Um weiteren Aufschluss über das konzertierte Austauschverhalten von Olefin-Tetracarbonyleisen-Komplexen mit schwachen $d_{\pi}(\text{Fe}), p_{\pi}(\text{Olefin})$ -Rückbindungsanteilen zu erlangen, haben wir das thermische Verhalten von Tetracarbonyl(η -*Z*-cycloalken)eisen-Komplexen ^{13}C -NMR.-spektroskopisch untersucht. Komplexe dieser Art sollten eine gemittelte C_5 -Symmetrie besitzen, wodurch – im Gegensatz zu den vergleichbaren Komplexen mit symmetrischen (*E*)-Alkenen [1] – bei trigonal-bipyramidaler Struktur der Komplexe die beiden apicalen CO-Gruppen prinzipiell anisochron und damit ^{13}C -NMR.-spektroskopisch *per se* beobachtbar werden sollten. Dies wiederum würde es gestatten, ihr mögliches unterschiedliches Austauschverhalten mit den äquatorialen CO-Gruppen in der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe zu studieren. Wir berichten im folgenden über unsere Untersuchungsergebnisse.

Tetracarbonyl(η -*Z*-cycloalken)eisen-Komplexe. – Unseres Wissens sind die Tetracarbonyleisen-Komplexe von einfachen (*Z*)-konfigurierten Alkenen und Cycloalkenen bisher noch nicht systematisch bearbeitet worden (vgl. [8]). Die von uns für die vorliegende Untersuchung durch thermische Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder photochemische Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und den entsprechenden Cycloolefinen hergestellten Komplexe sind in *Schema 1* angegeben. In konzentrierter Form sind die Verbindungen nur bei Temperaturen $< -25^\circ$ längere Zeit haltbar. Der Cyclohexen-Komplex **3** (vgl. [9]) ist besonders instabil und zerfällt schon oberhalb -60° rasch in den freien Liganden und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Auch die Cyclopenten-Komplexe **2** und **8** können nur bei Temperaturen $< -40^\circ$ gut gehandhabt werden. Keine Komplexbildung beobachteten wir bei der Umsetzung von 3,3,4,4-Tetramethylcyclobuten (vgl. *Exper. Teil*) und Bicyclo[2.2.2]oct-2-en mit den Eisencarbonylen.

³⁾ Die beiden Begriffe werden in dieser Arbeit im Sinne der in [2a] gegebenen Definition verwendet (vgl. auch [2b]).

Schema 1


 Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR.-Koordinationsverschiebungen $\Delta\delta^a$) der olefinischen H- bzw. C-Atome in den Komplexen 1-9

Ligand L in L-Fe(CO) ₄	Komplex	$\Delta\delta$ [ppm]	
		^1H -NMR. ^{b)}	^{13}C -NMR. ^{c)}
Cyclobuten	1	-3,08	-73,9
Cyclopenten	2	-	-63,3
4,4-Dimethylcyclopenten	8	-	-62,6
2,5-Dihydrofuran	9	-2,10 ^{d)}	-69,5
Cyclohexen	3	-	-62,2
(Z)-Cyclohepten	4	-2,08	-70,6
(Z)-Cycloocten	5 ^{e)}	-2,07	-66,4
(Z)-Cyclononen	6	-1,98	-65,0
(Z)-Cyclodecen	7	-1,74	-64,4

^{a)} Es wird $\delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Olefin})$ der olefinischen H- bzw. C-Atome angegeben. ^{b)} In CDCl_3 bei Temperaturen von ca. 300 K (9) und ca. 250 K (4-7) gemessen. ^{c)} In CCl_2F_2 bei Temperaturen zwischen 165 K und 210 K gemessen (vgl. *Exper. Teil*). ^{d)} [10]. ^{e)} [11].

Die relativen Stabilitäten der Komplexe 1-9 spiegeln sich gut in den ^1H - und ^{13}C -NMR.-Koordinationsverschiebungen ihrer olefinischen H- bzw. C-Atome wieder (Tab. 1). Die Komplexe mit vergleichsweise grossen Koordinationsverschiebungen sind auch die stabilsten (vgl. 1 und 4). Die Koordinationsverschiebungen sind abgesehen von Komplex 1 erwartungsgemäss deutlich kleiner als die von Äthylen ($\Delta\delta = -2,8$ bis $-2,9$ ppm [12]⁴⁾ bzw. $-88,1$ ppm [1]) und von Olefinen mit Elektronenakzeptorsubstituenten wie Maleinsäuredimethylester ($\Delta\delta = -3,02$ [13] bzw. $-84,4$ ppm⁵⁾), also von Alken-Tetracarbonylisen-Komplexen mit starken $d_\pi(\text{Fe})$, $p_\pi(\text{Olefin})$ -Rückbindungsbeiträgen. In ähnlicher Weise lassen sich auch die gemittelten Wellenzahlen ($\bar{\nu}$) der C, O-Streckschwingungen der Komplexe (Tab. 2) zur Abschätzung ihrer Stabilität heranziehen. Sie erreichen vergleichsweise grosse Werte für die stabilen Komplexe (z. B. 1 und 4; vgl. [1]). In dieses Bild fügt sich auch der Cyclobuten-Komplex 1 ein.

Struktur der Komplexe. - Die bisher an Olefin-Tetracarbonylisen-Komplexen durchgeführten Röntgenstruktur- und Elektronendiffraktionsanalysen (vgl. [17] bzw. [12a]) sowie IR.-spektroskopische Untersuchungen [15] [16] zeigen, dass Kom-

⁴⁾ Der von uns in [1] mit $-3,36$ ppm angegebene Wert ist nicht zutreffend. Er beruhte auf einer wahrscheinlich fehlerhaften Angabe der chemischen Verschiebung der Protonen von Äthylen in [12b] (Tab. 2.1. in [12b]).

⁵⁾ Eigene Messungen.

Tabelle 2. Frequenzlagen der C, O-Streckschwingungen in den Komplexen 1 und 4–7

Komplex	$\bar{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]^{\text{a}}$				$\bar{\nu}(\text{CO})^{\text{b}}$ [cm^{-1}]
	$A_{1\text{eq}}$	$A_{1\text{ax}}$	$B_{2\text{ax}}$	$B_{1\text{eq}}$	
1	2082,7	2007 S	2002,7	1980,4	2018,2
4	2077,3	2003,7	1995,2	1976,1	2013,1
5 ^{c)}	2076,3	2000 S	1994,0	1973,3	2010,9
6	2075,7	2000 S	1993,8	1972,4	2010,5
7	2075,2	2000 S	1993,9	1970,2	2009,8

^{a)} In Hexan gemessen. Zur Kalibrierung dient die $\bar{\nu}(\text{CO})$ -Banden von (1,3-Butadien)tricarbylisen [14]. Bzgl. der Bandenzuordnung vgl. [15] und [16]. ^{b)} Gemittelte Wellenzahlen der C, O-Streckschwingungen. ^{c)} [11].

plexe dieser Art eine trigonal-bipyramidale Struktur besitzen und der Olefinligand eine äquatoriale Stelle besetzt. Die beiden Olefin-C-Atome liegen dabei in der äquatorialen Ebene der trigonalen Bipyramide (vgl. [18]). Im Falle von Komplexen mit (Z)-Cycloolefinen mit gemittelter C_s -Symmetrie bedeutet dies, dass sich die beiden äquatorialen CO-Liganden der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe in enantiotopen und die beiden axialen CO-Liganden in diastereotopen Lagen befinden.

Die Komplexe 1 und 4–7^{b)} weisen im Bereich der C, O-Streckschwingungen vier Banden auf (Tab. 2) wie sie auch bei anderen Olefin-Tetracarbylisen-Komplexen auftreten (vgl. [1] [15] [16] [19]). Es darf also angenommen werden, dass auch die neuen Komplexe lokale C_{2v} -Symmetrie im $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment besitzen, d. h. der (Z)-Olefinligand eine äquatoriale Stelle in der trigonal-bipyramidalen Struktur besetzt.

Konformation der (Z)-Olefinliganden in den Komplexen. – Die Cycloolefinliganden in den Komplexen 1–4 und 8 (Cyclobuten bis -hepten) zeigen bis 120 K nur zwei, drei bzw. vier ^{13}C -NMR.-Signale für die Ring-C-Atome, was bedeutet, dass diese Liganden in bezug auf die NMR.-Zeitskala C_s -Symmetrie aufweisen [11]. Vom Di- μ -chlor-dichlorbis(cyclohepten)diplatin (II) ist eine Röntgenstrukturanalyse ausgeführt worden [20], die zeigt, dass der Cycloheptenligand in der auch im freien Liganden gefundenen stabilsten Sesselkonformation vorliegt (vgl. [21]). Das Pt-Atom ist dabei an die sterisch günstigere *exo*-Seite⁷⁾ der C, C-Doppelbindung gebunden. Wir nehmen an, dass unser Tetracarbylisen-Komplex 4 eine vergleichbare Struktur besitzt.

Die konformationellen Änderungen im (Z)-Cycloocten-Tetracarbylisen-Komplex 5 haben wir schon in einer früheren Mitteilung eingehend behandelt [11]. Unterhalb 151 K liegt (Z)-Cycloocten im Komplex in der unsymmetrischen Konformation vor (vgl. [11] und dort zitierte Literatur), welche es im freien Liganden erst bei Temperaturen < 116 K einnimmt.

Ein ähnliches Verhalten wie (Z)-Cycloocten weist auch sein Homologes (Z)-Cyclononen im Komplex 6 auf. Bei 115 K zeigt das bei höheren Temperaturen

⁶⁾ Wegen der geringen Stabilität der Komplexe 2, 3 und 8 wurden ihre IR.-Spektren nicht gemessen.

⁷⁾ Unter *exo*-Seite der (Z)-Cycloolefine verstehen wir jene Seite der durch die C-Atome 1, 2 und 3 definierten Ebene, welche von den übrigen nicht direkt an die Doppelbindung gebundenen Ring-C-Atome abgewendet ist.

scharfe ^{13}C -NMR.-Signal der beiden olefinischen C-Atome eine Koaleszenz, was erkennen lässt, dass (Z)-Cyclononen in **6** bei Temperaturen $< 115\text{ K}$ ebenfalls in einer unsymmetrischen Konformation vorliegt. Der freie Ligand zeigt im ^{13}C -NMR.-Spektrum ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten, doch wird bei 115 K die Koaleszenztemperatur des Signals der olefinischen C-Atome noch nicht ganz erreicht. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit Kräftefeldberechnungen von (Z)-Cyclononen (vgl. [21b] [22]), die für das Cycloolefin eine stabile unsymmetrische Konformation ergeben.

Im ^{13}C -NMR.-Spektrum des (Z)-Cyclodecen-Komplexes **7** weist der Olefinligand fünf ^{13}C -NMR.-Signale auf, die bis 120 K noch keine wesentliche Verbreiterung erfahren. Der Übergang in eine energetisch günstige unsymmetrische Konformation tritt hier also erst unterhalb 120 K ein. Freies (Z)-Cyclodecen weist bei 115 K zehn ^{13}C -NMR.-Signale auf, die bei einer Koaleszenztemperatur von ca. 150 K in fünf Signale übergehen. Aus dem $\Delta\nu$ der olefinischen C-Atome von 70 Hz lässt sich ein ΔG^\ddagger von 30 kJ/mol abschätzen (vgl. [12b]). Im AgNO_3 -Komplex liegt (Z)-Cyclodecen laut Röntgenstrukturuntersuchungen [23] in einer unsymmetrischen BCB-ähnlichen Konformation vor. Das Silber-Ion besetzt dabei wiederum die *exo*-Seite der C, C-Doppelbindung. Es ist anzunehmen, dass **7** eine ganz ähnliche Struktur besitzt. In diesem Falle lässt sich die konformationelle Beweglichkeit von (Z)-Cyclodecen im Tetracarbonyleisen-Komplex **7** als $+sc \rightarrow sp \rightarrow -sc$ -Umwandlung in der Butanteilkonformation der C-Atome 5–8 beschreiben (vgl. Fig. 1).



Fig. 1. Stereoskopische Darstellung der möglichen Konformationsänderungen des (Z)-Cyclodecadienyl-Liganden im Komplex **7** (Für die Darstellung wurden die C-Atom-Koordinaten der Röntgenstrukturanalyse des Bis((Z)-cyclodecen)silbernitrate verwendet [23])

Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR.-Signale der Carbonylgruppen in den Komplexen. – Bei Temperaturen $> 200\text{ K}$ findet man bei allen Komplexen nur ein ^{13}C -NMR.-Signal für die Carbonylgruppen des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmentes (Tab. 3). Die Temperaturabhängigkeit der Signale der CO-Gruppen wurde bis etwa 115 K verfolgt (vgl. *Exper. Teil*). Bei dieser Temperatur findet man bei den Komplexen **4**, **7** und **9** mit (Z)-Cyclohepten, (Z)-Cyclodecen und 2,5-Dihydrofuran als Liganden drei Resonanzlinien im Verhältnis 1:1:2 (vgl. Tab. 3), die den beiden diastereotopen axialen und den enantiotopen äquatorialen CO-Gruppen zugeordnet werden können. Das Erscheinen von drei CO-Signalen schliesst eine rasche Olefinrotation bei 115 K aus, da hierdurch die beiden axialen CO-Gruppen ^{13}C -NMR.-spektroskopisch nicht unterscheidbar wären.

Beim (Z)-Cycloocten- und (Z)-Cyclononen-Komplex **5** und **6** werden nur zwei Linien beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der Signale zeigt, dass in diesen

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen ($\delta(\text{CO})$) der CO-Liganden der Komplexe 1–9 bei raschem und bei langsamem CO-Austausch im ^{13}C -NMR.-Spektrum^{a)}

Komplex	$\delta(\text{CO})$ [ppm] bei raschem Austausch (Aufnahmetemp.)	$\delta(\text{CO})$ [ppm] bei langsamem Austausch (Aufnahmetemp.)
1	212,9 (193 K)	213,9 (3 CO) ^{b)} ; 211,7 (1 CO) (121 K)
2	213,8 (165,1 K)	– ^{c)}
8	213,6 (193 K)	– ^{d)}
9	210,7 (247 K) ^{e)}	212,5 (1 CO); 211,5 (1 CO); 211,0 (2 CO) (131,9 K)
3	214,5 (193 K)	– ^{f)}
4	213,4 (166,3 K)	214,7 (1 CO); 213,9 (1 CO); 212,5 (2 CO) (113,1 K)
5	213,6 (210 K)	214,7 (2 CO); 212,5 (2 CO) (113,9 K)
6	213,8 (193 K)	215,1 (2 CO); 212,6 (2 CO) (114,5 K)
7	213,8 (200 K)	215,6 (1 CO); 215,1 (1 CO); 212,2 (2 CO) (120 K)
8)	205,7 (323 K) ^{e)}	207,0 (2 CO); 206,7 (1 CO); 203,9 (1 CO) (231 K) ^{h)}

^{a)} In CCl_2F_2 . ^{b)} Die Linie bei 213,9 ppm beginnt sich um 120 K zu verbreitern. ^{c)} Bei 115,9 K noch eine Linie. ^{d)} Bei 115 K noch eine Linie (jedoch verbreitert). ^{e)} In CDCl_3 . ^{f)} Bei 118 K noch eine Linie. ^{g)} Tetracarbonyl(η -maleinsäuredimethylester)eisen (vgl. [4]; für den Diethylester: [3a]). ^{h)} In CD_2Cl_2 .

beiden Fällen die Resonanzlinien der zwei axialen CO-Gruppen zufälligerweise zusammenfallen und auch hier keine rasche Olefinrotation auftritt (vgl. weiter unten). Im (*Z*)-Cycloocten-Komplex 5 liegt der Ligand wie erwähnt in einer unsymmetrischen Konformation vor [11], so dass hier auch die beiden äquatorialen CO-Gruppen sich in diastereotopen Lagen befinden müssen. Offenbar fallen in 5 aber auch die Signale dieser beiden Gruppen zusammen⁸⁾.

Beim Cyclobuten-Komplex 1 treten zwei Signale im Verhältnis von 3:1 auf. Das intensivere Signal zeigt dabei gerade den Beginn einer Verbreiterung, was darauf hindeutet, dass ein weiterer Austauschprozess in der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe noch nicht zum Stillstand gekommen ist.

Im Falle der Cyclopenten- und Cyclohexen-Komplexe 2, 3 und 8 wird auch bei 115 K für die CO-Gruppen nur ein Resonanzsignal beobachtet. In diesen letztgenannten Komplexen muss also auch bei 115 K der intramolekulare CO-Austausch noch rasch erfolgen.

Während bei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen von (*Z*)-Olefinen mit Elektronenakzeptor-substituenten wie Maleinsäuredimethylester die Signale der axialen CO-Gruppen bei höherem Feld als die Signale der äquatorialen CO-Gruppen erscheinen, findet man für die (*Z*)-Cycloalken-Komplexe, mit Ausnahme von 1, gerade die umgekehrte Situation (vgl. Tab. 3). Hier liegen die Signale der axialen CO-Gruppen bei tieferem Feld.

Die Verfolgung der Temperaturabhängigkeit der Signale der CO-Gruppen im (*Z*)-Cyclododecen-Komplex 7 ergab, dass zuerst eines der Signale der axialen CO-Gruppen mit dem Signal der beiden äquatorialen CO-Gruppen koalesziert, gefolgt

⁸⁾ Im Tetracarbonyl(5-6- η -(1*Z*,5*E*)-cyclooctadien)eisen liegt der Ligand bei Temperaturen < 200 K in einer unsymmetrischen Konformation vor [24], so dass die CO-Stellungen paarweise diastereotop werden. Bei 115 K findet man hier für die axialen CO-Gruppen zwei gut separierte ^{13}C -NMR.-Signale bei 212,7 und 212,3 ppm und für die zwei äquatorialen CO-Gruppen zwei schlecht getrennte ^{13}C -NMR.-Signale um 211,3 ppm [25].

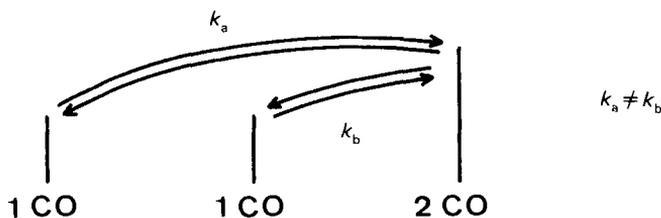


Fig. 2. Beschreibung der CO-Austauschphänomene in den (Z)-Cycloolefin-Tetracarbonylisen-Komplexen

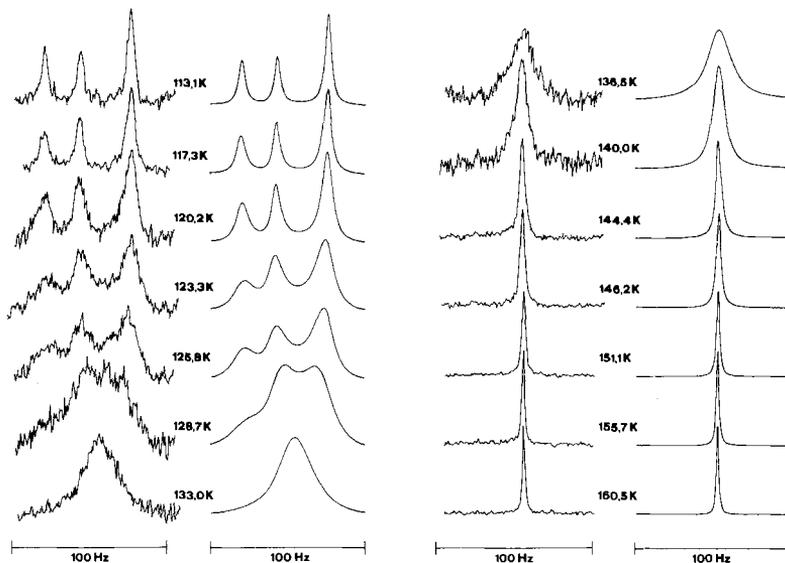


Fig. 3. Bereiche der CO-Signale im experimentellen (Lsgm.: CCl_2F_2) und im berechneten ^{13}C -NMR.-Spektrum von Tetracarbonyl(η -(Z)-cyclohepten)isen (4) bei verschiedenen Temperaturen

von der Koaleszenz des Signals der zweiten axialen CO-Gruppe mit dem noch verbliebenen Signal. Eine komplette Simulation (vgl. [12b]) der beobachteten Austauschphänomene liess sich nur unter Verwendung von zwei Austauschkonstanten k_a und k_b erreichen (vgl. Fig. 2 und Tab. 5). Das gleiche Bild bot der (Z)-Cyclohepten-Komplex 4, wobei hier allerdings nur sehr geringe Unterschiede in den Austauschkonstanten gefunden wurden. Die gemessenen und berechneten Spektren sind in Figur 3 wiedergegeben. Der für unterschiedliche Austauschkonstanten empfindliche Bereich der Koaleszenz liess sich nicht mit zwei gleich grossen Austauschkonstanten simulieren. Qualitativ gleich verhielt sich der 2,5-Dihydrofuran-Komplex 9. Eine quantitative Analyse liess sich hier aufgrund der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der CO-Signale nicht durchführen.

Ein interessantes temperaturabhängiges Verhalten der CO-Signale zeigten der (Z)-Cyclononen- und (Z)-Cycloocten-Komplex 6 und 5 (vgl. Fig. 4 und 5). Hier

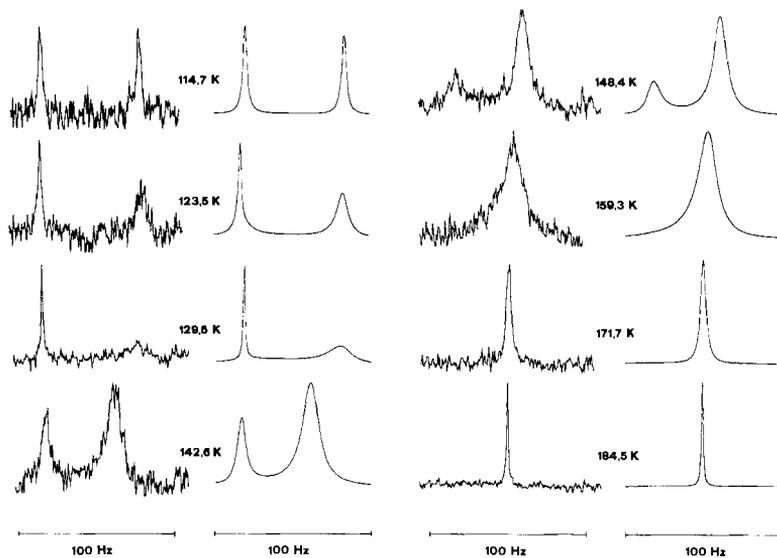


Fig. 4. Bereiche der CO-Signale im experimentellen (Lsgm.: CCl_2F_2) und im berechneten ^{13}C -NMR.-Spektrum von Tetracarbonyl(η -Z-cyclononen)isen (6) bei verschiedenen Temperaturen

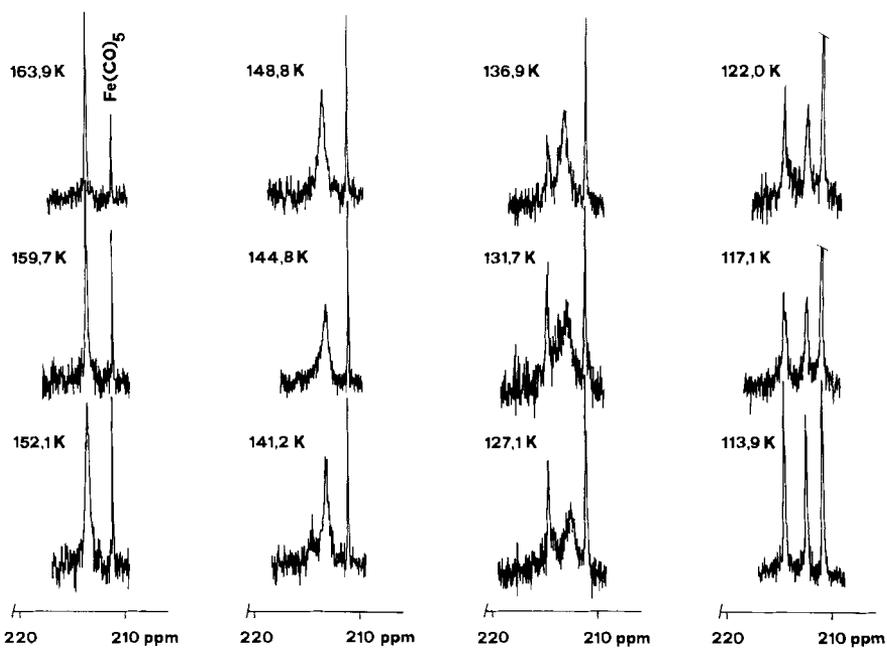


Fig. 5. CO-Region im ^{13}C -NMR.-Spektrum (Lsgm: CCl_2F_2) von Tetracarbonyl(η -Z-cycloocten)isen (5) bei verschiedenen Temperaturen (Referenzsignal: $\text{Fe}(\text{CO})_5$)

Tabelle 4. Aktivierungsparameter für den intramolekularen CO-Austausch in den Komplexen 1 und 4–7^{a)}

	1 ^{b)}	4	5	6	7
$E_a(1)$ [kJ/mol]	$28,1 \pm 0,9$	$27,3 \pm 2,3$	$26,1 \pm 1,5$	$30,6 \pm 0,8$	$34,6 \pm 0,6$
$E_a(2)$ [kJ/mol]		$25,5 \pm 1,6$	$20,2 \pm 3,5$	$24,2 \pm 1,7$	$25,0 \pm 0,5$
$\log A(1)$	$12,9 \pm 0,3$	$13,0 \pm 0,9$	$11,4 \pm 0,6$	$12,4 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,2$
$\log A(2)$		$12,4 \pm 0,6$	$10,3 \pm 1,4$	$11,8 \pm 0,7$	$12,0 \pm 0,2$
$\Delta H^\ddagger(1)$ [kJ/mol]	$26,9 \pm 0,8$	$26,2 \pm 2,3$	$24,9 \pm 1,5$	$29,2 \pm 0,8$	$33,2 \pm 0,6$
$\Delta H^\ddagger(2)$ [kJ/mol]		$24,4 \pm 1,6$	$19,2 \pm 3,5$	$23,1 \pm 1,7$	$23,8 \pm 0,5$
$\Delta S^\ddagger(1)$ [J/grd · mol]	0 ± 6	2 ± 17	-28 ± 11	-11 ± 5	-5 ± 3
$\Delta S^\ddagger(2)$ [J/grd · mol]		-9 ± 12	-48 ± 28	-20 ± 13	-18 ± 3
$\Delta G^\ddagger(1)$ [kJ/mol]	$27,0 \pm 2,6$	$25,7 \pm 7,3$	$33,4 \pm 4,6$	$32,6 \pm 2,1$	$34,7 \pm 1,5$
$\Delta G^\ddagger(2)$ [kJ/mol]		$27,2 \pm 5,2$	$33,5 \pm 11,7$	$29,0 \pm 5,6$	$29,0 \pm 1,5$

^{a)} Die Fehlergrenzen beziehen sich auf ein Signifikanzniveau von 95%. ^{b)} Da bis 118 K keine Null-Aufspaltung gemessen werden konnte, war es nicht möglich die k_2 -Werte zu bestimmen.

koalesziert zuerst das bei höherem Feld erscheinende Signal der zwei äquatorialen CO-Gruppen mit einem Teil des Signals der beiden diastereotopen, aber zufälligerweise isochronen axialen CO-Gruppen. Schliesslich tritt auch das verbleibende Signal der axialen CO-Gruppen in Koaleszenz. Die Beobachtung von zwei verschiedenen Koaleszenztemperaturen schliesst eine im Vergleich zu den beschriebenen Austauschprozessen rasche Olefinrotation auch bei diesen Komplexen aus.

Beim Cyclobuten-Komplex 1 ist bei 120 K das ^{13}C -NMR.-Grenzspektrum noch

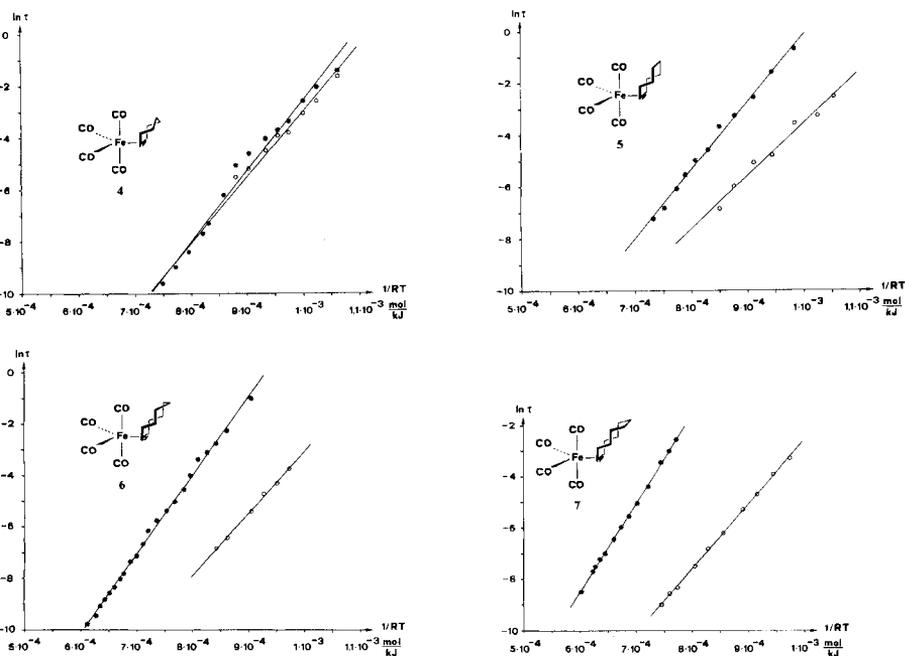


Fig. 6. Arrhenius-Diagramme der CO-Austauschprozesse in den (Z)-Cycloolefin-Tetracarbonylisen-Komplexen 4–7 ($\ln \tau = \ln(1/k)$)

nicht erreicht, da hier nur zwei Signale im Verhältnis von 3:1 sichtbar sind und sich beim weiteren Abkühlen auf 118 K eine zweite Koaleszenz abzuzeichnen beginnt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der einzelnen Austauschkonstanten (vgl. Fig. 6) wurden die in *Tabelle 4* zusammengestellten Aktivierungsparameter berechnet.

Diskussion. – Beim *Berry*-Austauschmechanismus in trigonal-bipyramidalen Komplexen tauschen simultan zwei äquatoriale Substituenten mit den beiden axialen die Plätze, wobei eine quadratisch-pyramidale Anordnung der Liganden durchlaufen wird (vgl. Fig. 7) [26]. Streng genommen gilt der *Berry*-Mechanismus nur für trigonal-bipyramidale Komplexe mit D_{3h} - oder C_{2v} -Symmetrie. Letztere Symmetrie liegt z. B. bei dem früher von uns ^{13}C -NMR.-spektroskopisch vermessenen Tetracarbonyl-eisen-Komplex von Äthylen vor [1]. Bei den hier vorgestellten Tetracarbonyl-eisen-Komplexen von (*Z*)-Cycloolefinen reduziert sich die Symmetrie mindestens zu C_s . Beim (*Z*)-Cycloocten-Komplex **5** liegt der Ligand im Temperaturbereich des intramolekularen CO-Austausches in einer unsymmetrischen Konformation vor, womit auch der Komplex seine Symmetrie verliert. Es ist also bei den Komplexen **1-9** *a priori* kein idealer *Berry*-Austauschmechanismus der CO-Gruppen zu erwarten, der mit nur einer Austauschkonstanten verknüpft ist. Unsere Untersuchungen zeigen, dass bei den Komplexen **1, 9** und **4-7** tatsächlich auch zwei Austauschkonstanten gefunden werden, was wahrscheinlich auch für die Komplexe **2, 3** und **8** gilt, die bis 115 K noch keine wesentliche Veränderung des CO-Signals im ^{13}C -NMR.-Spektrum erkennen lassen.

Damit muss der CO-Austausch bei den genannten Komplexen nach einem Nicht-*Berry*-Mechanismus erfolgen (vgl. [2]), bei dem ein Zweier- oder ein Dreier-

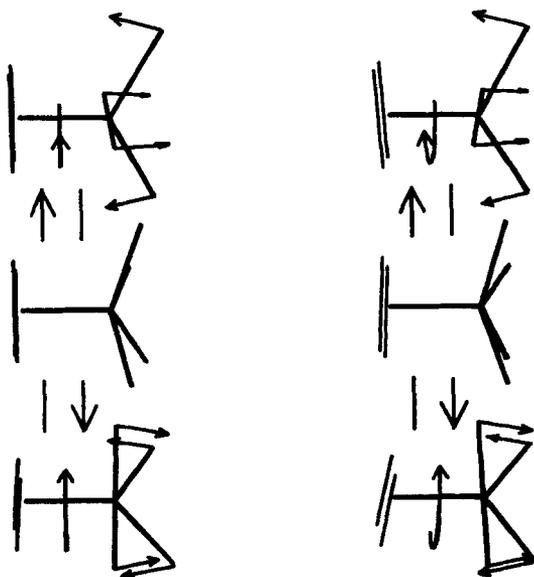


Fig. 7. Stereoskopische Darstellung des *Berry*-Austauschmechanismus

Tabelle 5. *k*-Werte des intramolekularen CO-Austausches in den Komplexen 1 und 4-7

Cyclobuten-Komplex 1			Cyclohepten-Komplex 4			Cycloocten-Komplex 5			Cyclononen-Komplex 6			Cyclodecen-Komplex 7		
Temp. [K]	$k_1(1)^a$ [s ⁻¹]		Temp. [K]	$k_1(4)$ [s ⁻¹]	$k_2(4)$ [s ⁻¹]	Temp. [K]	$k_1(5)$ [s ⁻¹]	$k_2(5)$ [s ⁻¹]	Temp. [K]	$k_1(6)$ [s ⁻¹]	$k_2(6)$ [s ⁻¹]	Temp. [K]	$k_1(7)$ [s ⁻¹]	$k_2(7)$ [s ⁻¹]
166,7	11694		160,5	15000	15000	163,9	1420		196,6	17509		199,5	4886	
162,0	7463		155,7	8000	8000	159,7	936,9		191,5	13039		192,7	2196	
158,3	4382		151,1	4500	4500	155,1	439,2		189,4	8784		191,6	1824	
155,9	2885		146,2	2200	2200	152,1	263,6		186,7	6848		189,0	1377	
152,6	1856		144,4	1500	1500	148,8	150,0		184,5	5284		186,4	1102	
149,1	1090		140,0	500	500	144,8	100,0		182,0	4247		182,1	628,6	
146,5	750		136,5	160	250	141,2	40,0	950,0	179,1	3095		178,7	395,8	
143,8	551		133,0	100	180	136,9	27,0	400,0	177,5	2508		175,2	257,3	
141,4	273		128,7	55	90	131,7	13,0	160,0	174,6	1567		171,3	155,0	
139,0	200		125,8	40	50	127,1	5,0	120,0	171,7	1238		166,7	80,0	
136,2	120		123,3	28	45	122,0	2,0	35,0	169,2	782,2		161,5	31,0	8000
121,8	7,3		120,2	13	21	117,1		26,3	166,8	471,9		158,3	20,0	5213
			117,3	7,7	13,06	113,9		12,5	163,4	319,0		155,5	12,95	4082
			113,1	3,95	5,08				159,3	220,0		149,3		1777
									156,3	150,0		145,2		912,2
									153,1	93,8		140,6		500,0
									150,9	54,7		135,1		200,0
									148,4	29,4		131,4		110,0
									145,3	22,8		127,3		50,0
									142,6	15,5	936,5	123,3		26,55
									139,3	9,55	623,1			
									132,7	2,72	220,0			
									129,6		112,1			
									126,3		73,6			
									123,5		41,1			

^{a)} Beim Cyclobuten-Komplex 1 konnte nur der CO-Austausch mit der grösseren Aktivierungsenergie gemessen werden.

austausch unter Beteiligung einer axialen und der äquatorialen CO-Gruppen stattfindet. Bei einem «Turnstile»-Mechanismus müssten die axialen und äquatorialen CO-Gruppen gleichzeitig paarweise ihre Plätze tauschen, was im Widerspruch zu den Messergebnissen steht.

Dass der intramolekulare CO-Platzwechsel bei (*Z*)-Olefin-Tetracarbonyleisen-Komplexen nicht in allen Fällen mit zwei Austauschkonstanten behaftet ist, zeigt die CO-Austauschanalyse des Tetracarbonyl(η -maleinsäurediäthylester)eisens [3]. Wir untersuchten aufgrund unserer Resultate nochmals eingehend die Temperaturabhängigkeit des CO-Austausches im Tetracarbonyl(η -maleinsäuredimethylester)eisen in CD_2Cl_2 (vgl. [4]) und fanden ebenfalls, dass sich der Austauschprozess mit nur einer Konstanten beschreiben lässt ($E_a = 57,1 \pm 2,0$ kJ/mol; $\log A = 13,1 \pm 0,5$; $\Delta H^\ddagger = 55,0 \pm 2,2$ kJ/mol; $\Delta S^\ddagger = -1,2 \pm 8,8$ J/grd.mol; $\Delta G^\ddagger = 55,4 \pm 4,8$ kJ/mol). Offenbar verhalten sich (*Z*)-Olefine mit starken $d_\pi(\text{Fe})$, $p_\pi(\text{Olefin})$ -Rückbindungsbeiträgen also anders als solche mit schwachen Rückbindungsanteilen. Dies kommt auch deutlich in den Aktivierungsparametern zum Ausdruck: Während die Tetracarbonyleisen-Komplexe der Maleinsäureester E_a -Werte des intramolekularen CO-Austausches von 57–59 kJ/mol besitzen, liegen sie bei den (*Z*)-Cycloolefin-Komplexen bei 25–35 kJ/mol (vgl. Tab. 4). Ähnliche E_a -Werte weisen auch einfache (*E*)-Olefin-Komplexe auf [1]. Auch hier sind die E_a -Werte für Fumarsäureester-Komplexe um etwa 20 kJ/mol grösser [3] [27].

Es scheint, dass sich die (*Z*)-Cycloolefin-Tetracarbonyleisen-Komplexe mit den schwachen $d_\pi(\text{Fe})$, $p_\pi(\text{Olefin})$ -Rückbindungsbeiträgen am besten mit dem nicht komplexierten $\text{Fe}(\text{CO})_4$, das C_{2v} -Symmetrie besitzt [28], vergleichen lassen. Wie *Poliakoff et al.* [29] feststellten, findet beim $\text{Fe}(\text{CO})_4$, das in einer Argonmatrix bei 20 K vorliegt, der IR.-Laserlicht-induzierte intramolekulare CO-Platzwechsel nach einem Nicht-*Berry*-Mechanismus statt. In Zusammenhang mit unseren Resultaten gesehen, kann angenommen werden, dass der Mechanismus des Laserlicht-induzierten Austauschprozesses im $\text{Fe}(\text{CO})_4$ auch dem rein thermischen Prozess entspricht.

Für die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Molekel mit C_{2v} - und C_{3v} -Symmetrie hat *Burdett* [30] eine Energiedifferenz von 27 kJ/mol berechnet. Diese steht in sehr guter Übereinstimmung mit unseren gemessenen mittleren E_a -Werten für den CO-Austausch in den Komplexen 4–7 von 23–30 kJ/mol (vgl. Tab. 4). Demnach liesse sich die von uns beobachtete Nicht-*Berry*-Pseudorotation in den (*Z*)-Cycloolefin-Tetracarbonyleisen-Komplexen als ein Dreieraustausch unter Beteiligung einer axialen und der beiden äquatorialen CO-Gruppen beschreiben, bei dem ein Übergangszustand durchlaufen wird, der im idealisierten Fall für das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment C_{3v} -Symmetrie besitzt.

Mit dieser Annahme lassen sich die unterschiedlichen $E_a(1)$ - und $E_a(2)$ -Werte gut verstehen und eine Zuordnung zu den beiden axialen CO-Gruppen vornehmen. In *Figur 8* sind die beiden Dreieraustauschprozesse wiedergegeben. Bei Beteiligung der *endo*-ständigen CO-Gruppe (CO(1)) muss ein Übergangszustand durchlaufen werden, in welchem die *exo*-ständige CO-Gruppe (CO(4)) zur durch H substituierten Olefinseite hin ausweichen muss (siehe Pfeil in **b**). Umgekehrt muss bei Beteiligung der *exo*-ständigen CO-Gruppe die *endo*-ständige zur C-substituierten Olefinseite hin ausweichen (siehe Pfeil in **c**). Es ist nun anzunehmen, dass aus sterischen Gründen der erstgenannte Prozess ($\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b} \Rightarrow \mathbf{a}'$) leichter eintreten kann als der letzt-

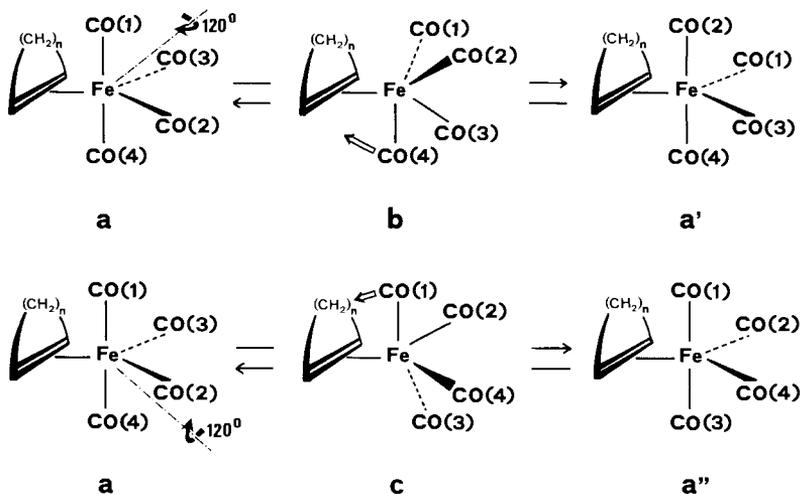


Fig. 8. Die beiden möglichen Dreieraustauschprozesse der CO-Gruppen in den (*Z*)-Cycloolefin-Tetracarbonylisen-Komplexen

genannte ($a \rightleftharpoons c \rightleftharpoons a''$)⁹⁾, d. h. der Austauschprozess unter Beteiligung der *endo*-ständigen CO-Gruppe die kleinere Aktivierungsenergie besitzt.

In *Figur 9* sind die ¹³C-NMR.-Signale der CO-Gruppen in den Komplexen 4–7 bei langsamen Austausch in Beziehung zu den beobachteten Aktivierungsenergien der CO-Austauschprozesse gesetzt. Man erkennt, dass jene axialen CO-Gruppen, die an dem Austauschprozess mit den höheren E_a -Werten beteiligt sind, nur eine geringe Variation (etwa mit derjenigen der beiden äquatorialen CO-Gruppen vergleichbar) in den chemischen Verschiebungen aufweisen. Nach dem voranstehend Gesagten muss es sich hierbei um die *exo*-ständigen CO-Gruppen handeln. Andererseits weisen die *endo*-ständigen CO-Gruppen, die an dem CO-Austauschprozess mit den kleineren E_a -Werten teilnehmen, vom Sieben- zum Zehnring eine konstante Zunahme der chemischen Verschiebung auf. Wir vermuten, dass hierfür keine über die C,C-Doppelbindung wirkenden elektronischen Effekte verantwortlich sind (die Komplexe 5–7 weisen sehr ähnliche $\bar{\nu}(\text{CO})$ - und $\delta(\text{CO})$ -Werte auf; vgl. *Tab. 2* und *3*), sondern eher die *endo*-Stellung der (*Z*)-Cycloolefine.

Abschliessend sei bemerkt, dass die E_a -Werte des intramolekularen CO-Austausches in (*E*)-Olefin-Tetracarbonylisen-Komplexen [1] von etwa 26 kJ/mol mit den mittleren E_a -Werten der Komplexe 4–7 (27 kJ/mol) sehr gut vergleichbar sind. Es kann daraus geschlossen werden, dass in den (*E*)-Olefin-Komplexen die CO-Gruppen vermutlich nach einem gleichen Mechanismus ausgetauscht werden, wobei aus strukturellen Gründen (C_2 -Symmetrie) $k_a = k_b$ ist.

⁹⁾ Im (Acenaphthen)tetracarbonylisen, das als Modell für einen (*Z*)-Cycloolefin-Komplex angesehen werden kann, beträgt laut einer Röntgenstrukturanalyse [17c] der Abstand des C-Atoms der *exo*-ständigen CO-Gruppe zu den H-Atomen an C(1) und C(2) 269 pm und derjenige des C-Atoms der *endo*-ständigen CO-Gruppe zu C(9) und C(10) 291 pm. Da sich in den Komplexen 1–9 an den betrachteten C-Atomen noch je zwei H-Atome befinden, muss die sterische Wechselwirkung mit diesen grösser sein als mit den direkt an die Doppelbindung gebundenen H-Atomen.

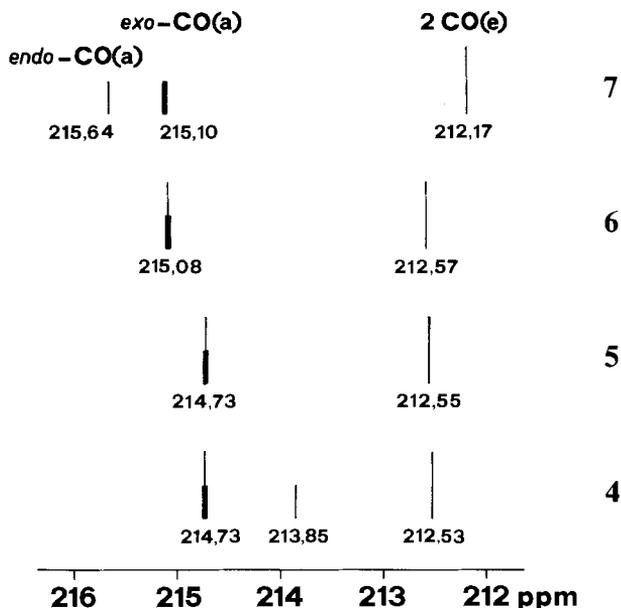


Fig. 9. Vergleich zwischen den Aktivierungsenergien (\lvert \cong grosser E_a -Wert, \lvert \cong kleiner E_a -Wert) der CO-Austauschprozesse und den chemischen Verschiebungen der axialen CO-Gruppen in den Komplexen 4–7

Überdies kann der Dreieraustauschprozess der CO-Gruppen in den Komplexen 1–9 demjenigen der CO-Gruppen in (Buta-1,3-dien)tricarbonylisen-Komplexen gleichgestellt werden, bei dem der Austausch höchstwahrscheinlich durch 120°-Rotationen der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe relativ zum Dienteil erfolgt. Die für einfache Dieneisen-Komplexe gefundenen E_a -Werte (vgl. [31]) von 28–38 kJ/mol liegen durchaus im Bereich der für die Komplexe 1 und 4–7 gefundenen E_a -Werte (Tab. 4).

Wir danken Dr. P. Bischofberger für die Einrichtung von Rechenprogrammen und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – IR.-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-509-Gerät gemessen. Als Eichsubstanz für den Bereich um 2000 cm^{-1} diente (1,3-Butadien)tricarbonylisen [14]; Angaben in cm^{-1} ; S = Schulter. – Die Tetracarbonylisen-Komplexe wurden für die Messungen mittels «Flash»-Chromatographie (FC.: vgl. [32]) an Kieselgel (Merck, 230–400 mesh) in kühlbaren Säulen bei Temperaturen von $\leq -25^\circ$ und Pentan als Eluierungsmittel ausgeführt. Das Pentan, der Rest des jeweiligen freien Olefinliganden und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wurden anschliessend bei 10^{-2} Torr und Temperaturen von $< -40^\circ$ entfernt. Alle nachfolgend beschriebenen Tetracarbonylisen-Komplexe zersetzen sich in Substanz bei Temperaturen von $> -25^\circ$ rasch in den freien Liganden und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. – Die ^1H -NMR.-Spektren wurden auf einem Varian EM 390 bzw. Bruker WP-80-CW-Gerät, 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 = Multiplett und sh = Signalhaufen; $\Delta\delta = \delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{Olefin})$. Die ^{13}C -NMR.-Übersichtspektren 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.

Herstellung der Komplexe. – *Tetracarbonyl(η-cyclobuten)eisen (1)*. Cyclobuten wurde ausgehend von Cyclobutylamin nach [33] hergestellt und als Dibromid aufbewahrt. Die Freisetzung des Cyclobutens erfolgte mit Zink in Äthanol [34]. Die Lösung von 1,07 g (5,0 mmol) Dibromid in 5 ml Äthanol wurde zu 3,27 g (50,0 mmol) Zinkpulver in 10 ml siedendem Äthanol unter N₂ getropft. Das sich bildende Cyclobuten wurde in einer mit flüssigem N₂ gekühlten Falle aufgefangen und in 20 ml Pentan aufgelöst. Die Lösung wurde mit 3,64 g (10,0 mmol) Fe₂(CO)₉ versetzt und ca. 100 Std. unter Ar bei 10° gerührt. Nach Filtration über Kieselgur wurde das Pentan bei –25°/0,1 Torr abgezogen und der Rückstand durch FC. bei –25° gereinigt. Der nach dem Einengen bei –50° erhaltene gelbe Festkörper (1 g) bestand zu ca. 50% aus dem Komplex **1** (45% Ausbeute) und zu ca. 50% aus Fe(CO)₅. – IR. (Hexan): 2082,7; 2007 S; 2002,7; 1980,4 (Fe(CO)₄). – ¹H-NMR. (CDCl₃, 300 K): 4,21 (sh, 2 H, 1H–C(3) und 1H–C(4)); 2,89 (sh, 2 H, H–C(1) und H–C(2)); 2,12 (sh, 2 H, 1H–C(3) und 1H–C(4)). – Δδ(H–C(1), H–C(2)) = –3,08 (vgl. [35]). – ¹³C-NMR. (CCl₂F₂, 193 K): 212,9 (s, CO); 63,3 (d, ¹J = 171,1, C(1) und C(2)); 33,1 (t, ¹J = 140,3, C(3) und C(4)). – ¹³C-NMR. (CCl₂F₂, 121 K): 213,9 (3 CO); 211,7 (1 CO); 63,2 (C(1) und C(2)); 32,9 (C(3) und C(4)). – Δδ(C(1), C(2)) = –73,9; Δδ(C(3), C(4)) = +1,5.

Versuche zur Herstellung von Tetracarbonyl(η-3,3,4,4-tetramethylcyclobuten)eisen. Ausgehend von Tetramethylbernsteinsäure [36] wurde *via* das entsprechende Diol [36] 3,3,4,4-Tetramethyltetrahydrothiophen [¹H-NMR. (CCl₄): 2,62 (s, 4 H, 2 H–C(2) und 2 H–C(5)); 0,99 (s, 12 H, 2 H₃C–C(3) und 2 H₃C–C(4))] bereitet (vgl. [37]). Chlorierung des Thiophenkörpers mit *N*-Chlorsuccinimid lieferte 2-Chlor-3,3,4,4-tetramethyltetrahydrothiophen, das mit Monoperphthalsäure in Äther zum entsprechenden Dioxid [¹H-NMR. (CCl₄): 4,73 (s, 1 H, H–C(2)); 3,03 (s, 2 H, 2 H–C(5))¹⁰); 1,28 (3 H), 1,15 (3 H) und 1,08 (6 H) (3 s, 2 H₃C–C(3) und 2 H₃C–C(4))] umgesetzt wurde (vgl. [37]).

Die Umsetzung des Dioxids mit *t*-BuOK in Äther bei RT. während 15 Std. führte in 94% Ausbeute zum 3,3,4,4-Tetramethylcyclobuten, das bei 40°/80 Torr destilliert wurde (Smp. ≈ 0°). – IR. (CCl₄): 3132, 3030, 2975, 2945, 2915, 2880 und 2860 (C–H), 1662 (C=C), 1476, 1457, 1448, 1384, 1364, 1304, 1260, 1126, 947. – ¹H-NMR. (CDCl₃): 5,92 (s, 2 H, H–C(1) und H–C(2)); 1,03 (s, 12 H, 2 H₃C–C(3) und 2 H₃C–C(4)).

Die thermische Umsetzung des 3,3,4,4-Tetramethylcyclobutens mit Fe₂(CO)₉ in Pentan bei 0°, 10° und 25° während 3–4 Tagen führte nur zur Bildung von Fe₃(CO)₁₂. Ebenso ergab die Bestrahlung (125-W-Hg-Hochdrucklampe mit Pyrexfilter) von 3,3,4,4-Tetramethylcyclobuten in einer Fallfilmapparat (Firma *H. Mangels*, Roisdorf bei Bonn) in Pentan bei –40° und –10° in Gegenwart von Fe(CO)₅ nicht den gewünschten Komplex. Fe₃(CO)₁₂ wurde unter diesen Bedingungen nicht gebildet, wohl aber Fe₂(CO)₉.

Tetracarbonyl(η-cyclopenten)eisen (2) [27]. Eine Lösung von 1,35 g (19,81 mmol) Cyclopenten in 120 ml Pentan wurde 5 Tage unter Ar bei 0° mit 1,83 g (5,03 mmol) Fe₂(CO)₉ gerührt. Es wurde filtriert und die Pentanlösung bei –18° i.HV. eingedampft; 0,27 g (22,7%) **2**, als gelbes Öl. – ¹³C-NMR. (CCl₂F₂, 165,1 K): 213,8 (s, CO); 67,8 (d, ¹J = 161,4, C(1) und C(2)); 34,1 (t, ¹J ≈ 129,3, C(3) und C(5)); 20,5 (t, ¹J ≈ 132,2, C(4)). – ¹³C-NMR. (CCl₂F₂, 115,9 K): 213,9 (CO); 67,8 (C(1) und C(2)); 34,0 (C(3) und C(5)); 20,4 (C(4)). – Δδ(C(1), C(2)) = –63,3; Δδ(C(3), C(5)) = +1,2; Δδ(C(4)) = –2,7.

Tetracarbonyl(η-4,4-dimethylcyclopenten)eisen (8). Eine Lösung von 9,6 g (0,1 mol) 4,4-Dimethylcyclopenten [38] und 1,96 g (0,01 mol) Fe(CO)₅ in 700 ml Pentan wurde 70 Min. unter Ar bei –25° bis –30° in der Fallfilmapparat mit einer 125-W-Hg-Hochdrucklampe durch Pyrex bestrahlt. Die bestrahlte Lösung wurde nach Filtration bei –30° über Kieselgur i.HV. bei –80° eingedampft. Der gelbe Komplex (ca. 40% Ausbeute) wurde mittels FC. bei –40° gereinigt. – ¹³C-NMR. (CCl₂F₂, 193 K): 213,6 (CO); 67,3 (d, ¹J = 164,9, C(1) und C(2)); 48,5 (t, ¹J = 126,2, C(3) und C(5)); 45,3 (s, C(4)); 32,3 und 26,3 (2 *qa*, ¹J = 138,3 und 123,6, 2 H₃C–C(4)). – Bei 135 K zeigten die CO-Liganden nur eine scharfe Linie im ¹³C-NMR.-Spektrum. Bei 115 K wurde starke Linienverbreiterung des Olefinliganden festgestellt. Auch die CO-Resonanzlinie war deutlich verbreitert. – Δδ(C(1), C(2)) = –62,6; Δδ(C(3), C(5)) = +0,5; Δδ(C(4)) = +6,6.

¹⁰) Im chlorierten Vorläufer erschienen diese Protonen wie erwartet als *AB*-System bei 2,73 ppm mit $J_{AB} = 10$ Hz.

Tetracarbonyl(η-2,5-dihydrofuran)eisen (9) (vgl. [10]). 2,5-Dihydrofuran (*Fluka AG*) wurde in üblicher Weise mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Äther bei 14° während 3 Tagen stehengelassen. Die Reinigung des Komplexes mit FC. bei -25° ergab **9** (ca. 50% Ausbeute) als gelbes Öl. - $^1\text{H-NMR.}$: vgl. [10]; $\Delta\delta(\text{H-C}(3), \text{H-C}(4)) = -2,10$. - $^{13}\text{C-NMR.}$ (CDCl_3 , 247 K): 210,7 (s, CO); 74,0 (t, $^1J = 150,0$, C(2) und C(5)); 56,4 (d, $^1J = 168,0$, C(3) und C(4)). - $^{13}\text{C-NMR.}$ (CCl_2F_2 , 131,9 K): 212,5 (1 CO); 211,5 (1 CO); 211,0 (2 CO); 74,5 (C(2) und C(5)); 56,4 (C(3) und C(4)). - $\Delta\delta(\text{C}(3), \text{C}(4)) = -69,5$; $\Delta\delta(\text{C}(2), \text{C}(5)) = -1,4$ (CDCl_3).

Tetracarbonyl(η-cyclohexen)eisen (3) (vgl. [9] [27]). Die Lösung von 8,2 g (0,1 mol) Cyclohexen und 1,96 g (0,01 mol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 700 ml Pentan wurde 70 Min. unter Ar bei -25° bis -30° in der Fallfilmapparatur bestrahlt. Es wurde eine grüne Lösung ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$) erhalten, die nach Filtration über Kieselgur bei -80° i.HV. eingedampft wurde. Die Hälfte des zurückbleibenden grügefärbten Öls wurde mittels FC. bei -40° chromatographiert und das gelbe Filtrat bei -80° wiederum i.HV. eingedampft. Es wurde 1 g (25% Ausbeute) **3** im Gemisch mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhalten. Der Komplex zersetzte sich rasch oberhalb -60° in Olefinligand und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. - $^{13}\text{C-NMR.}$ (CCl_2F_2 , 193 K): 214,5 (s, CO); 65,4 (d, $^1J = 156,6$, C(1) und C(2)); 29,6 (t, $^1J = 128,4$, C(3) und C(6)); 22,9 (t, $^1J = 123,0$, C(4) und C(5)). - Bei 118 K ($\text{CCl}_2\text{F}_2/(\text{D}_6)\text{Aceton}$ 10:1) lag noch ein s für die CO-Gruppen vor, während die Signale der Olefinligand-C-Atome sehr starke Verbreiterung zeigten. - $\Delta\delta(\text{C}(1), \text{C}(2)) = -62,2$; $\Delta\delta(\text{C}(3), \text{C}(6)) = +4,0$; $\Delta\delta(\text{C}(4), \text{C}(5)) = -0,2$.

Tetracarbonyl(η-(Z)-cyclohepten)eisen (4) [27]. Eine Lösung von 0,5 g (5,20 mmol) (Z)-Cyclohepten in 100 ml Pentan wurde 2 Tage unter Ar bei 13° mit 1,83 g (5,03 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gerührt. Es wurde über Kieselgur filtriert und die Pentanlösung im Eisbad i.RV. eingedampft. Der grügefärbte ölige Rückstand wurde durch FC. bei -25° gereinigt und i.HV. bei -75° bis -40° vom Lösungsmittel und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ befreit. Es wurden 0,67 g **4** (50,4% Ausbeute) als bei -40° gelber Festkörper erhalten. - IR. (Hexan): 2077,3; 2003,7; 1995,2; 1976,1 ($\text{Fe}(\text{CO})_4$). - $^1\text{H-NMR.}$ (CDCl_3 ; 3,62¹¹) (br. s, 2 H, H-C(1) und H-C(2)); 2,6-0,9 (sh, übrige H). - $\Delta\delta(\text{H-C}(1), \text{H-C}(2)) = -2,08$. - $^{13}\text{C-NMR.}$ (CCl_2F_2 , 166,3 K): 213,4 (s, CO); 62,8 (d, $^1J = 157,6$, C(1) und C(2)); 34,1; 33,3; 30,0 (C(3) bis C(7)). - $^{13}\text{C-NMR.}$ (CCl_2F_2 , 113,1 K): 214,7 (exo-CO(a)); 213,9 (endo-CO(a)); 212,5 (2 CO(e)); 62,5 (C(1) und C(2)). - $\Delta\delta(\text{C}(1), \text{C}(2)) = -70,6$.

Tetracarbonyl(η-(Z)-cycloocten)eisen (5). Herstellung und spektroskopische Daten: s. [11].

Tetracarbonyl(η-(Z)-cyclononen)eisen (6). Die Lösung von 800 mg (6,44 mmol) (Z)-Cyclononen [39] und 2,34 g (6,43 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 50 ml Pentan wurde 3 Tage unter Ar bei 13° gerührt. Nach dem Filtrieren über Kieselgur wurde die Pentanlösung im Eisbad i.RV. eingedampft. Der grüne ölige Rückstand wurde durch FC. bei -25° gereinigt und i.HV. bei -40° von Pentan und von bei der Komplexbildung entstandenem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ befreit. Es wurden 1,35 g eines gelben Rückstandes, welcher aus ca. 75% **6** und ca. 25% nicht umgesetztem Olefin bestand, erhalten; 53,9% Ausbeute an **6**. - IR. (Hexan): 2075,7; 2000 S; 1993,8; 1972,4 ($\text{Fe}(\text{CO})_4$). - $^1\text{H-NMR.}$ (CDCl_3 ; 3,52¹¹) (br. s, 2 H, H-C(1) und H-C(2)); 2,7-1,2 (sh, übrige H). - $\Delta\delta(\text{H-C}(1), \text{H-C}(2)) = -1,98$. - $^{13}\text{C-NMR.}$ (CCl_2F_2 , 193 K): 213,8 (s, CO); 65,6 (d, $^1J = 152,4$, C(1) und C(2)); 31,9; 29,4; 24,6; 23,6 (t, C(3) bis C(9)). - $^{13}\text{C-NMR.}$ (CCl_2F_2 , 114,5 K): 215,1 (2 CO(a)); 212,6 (2 CO(e)). - $\Delta\delta(\text{C}(1), \text{C}(2)) = -65,0$.

Tetracarbonyl(η-(Z)-cyclodecen)eisen (7). Wie bei **6** beschrieben wurden 6,15 mmol (Z)-Cyclodecen (*Fluka AG*) und 6,13 mmol $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 50 ml Pentan umgesetzt und dann aufgearbeitet. Es wurden 800 mg eines gelben Öls, welches 200 mg **7** (10,7% Ausbeute) neben 600 mg Edukt enthält, isoliert. - IR. (Hexan): 2075,2; 2000 S; 1993,9; 1970,2 ($\text{Fe}(\text{CO})_4$). - $^1\text{H-NMR.}$ (CDCl_3 , 250 K): 3,60¹¹) (br. s, 2 H, H-C(1) und H-C(2)); 2,6-0,9 (sh, übrige H). - $\Delta\delta(\text{H-C}(1), \text{H-C}(2)) = -1,74$. - $^{13}\text{C-NMR.}$ (CCl_2F_2 , 200 K): 213,8 (s, CO); 65,9 (d, $^1J = 153,0$, C(1) und C(2)); 31,2; 30,2; 26,5; 20,4 (t, C(3) bis C(10)). - $^{13}\text{C-NMR.}$ (CCl_2F_2 , 120 K): 215,6 (endo-CO(a)); 215,1 (exo-CO(a)); 212,2 (2 CO(e)). - $\Delta\delta(\text{C}(1), \text{C}(2)) = -64,4$.

$^{13}\text{C-NMR.}$ -spektroskopische Messung des intramolekularen Carbonylgruppenaustausches. Die $^{13}\text{C-NMR.}$ -Spektren für die kinetischen Messungen wurden in CCl_2F_2 (mit ca. 2% $\text{Fe}(\text{CO})_5$ als Referenz und ca. 5% (D_6)Aceton 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

¹¹) Signale durch beginnende Zersetzung stark verbreitert.

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 N₂-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 [12b] ermittelten *k*-Werte des intramolekularen CO-Austausches, die der Lebensdauer einer CO-Gruppe in axialer Lage entsprechen, sind in *Tabelle 5* angegeben.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. von Büren, M. Cosandey & H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 738 (1980).
[2] a) *G. M. Whitesides & H. L. Mitchell*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5384 (1969); b) *P. Meakin, E. L. Muetterties & J. P. Jesson*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5271 (1972).
[3] a) *L. Kruczynski, L. K. K. LiShingMan & J. Takats*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4006 (1974); b) *L. Kruczynski, J. L. Martin & J. Takats*, *J. Organomet. Chem.* **80**, C9 (1974).
[4] *S. T. Wilson, N. J. Coville, J. R. Shapley & J. A. Osborn*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4040 (1974).
[5] *M. Green, J. A. K. Howard, R. P. Hughes, S. C. Kellett & P. Woodward*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2007.
[6] *S. Aime & L. Milone*, *Prog. NMR Spectrosc.* **11**, 183 (1977).
[7] *J. Demuyne, A. Strich & A. Veillard*, *Nouv. J. Chim.* **1**, 217 (1977); *T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault & D. L. Thorn*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3801 (1979).
[8] *Gmelin-Handbuch der Anorg. Chemie, Fe, Eisen-Organische Verbindungen, Teil B3, Einkernige Verbindungen 4*, M. Drössmar-Wolf & A. Slawisch (Ed.), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1978, S. 265 ff.
[9] *R. Aumann*, *Chem. Ber.* **108**, 1974 (1975).
[10] *L. Lombardo, D. Wege & S. P. Wilkinson*, *Aust. J. Chem.* **27**, 143 (1974).
[11] *M. von Büren, M. Cosandey & H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 892 (1980).
[12] a) *M. I. Davis & C. St. Speed*, *J. Organomet. Chem.* **21**, 401 (1970); b) *H. Günther*, «NMR-Spektroskopie», Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973; c) *H. W. Quinn, J. S. McIntyre & D. J. Peterson*, *Can. J. Chem.* **43**, 2896 (1965); d) *J. Niwa*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **40**, 1512 (1967); *C. N. Banwell & N. Sheppard*, *Mol. Phys.* **3**, 351 (1960).
[13] *G. O. Schenk, E. Koerner von Gustorf & M.-J. Jun*, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 1059.
[14] *J. D. Warren & R. J. Clark*, *Inorg. Chemistry* **9**, 373 (1970); vgl. auch *M. Anderson Busch & R. J. Clark*, *ibid.* **14**, 219 (1975).
[15] *M. Bigorgne*, *J. Organomet. Chem.* **127**, 55 (1977).
[16] *F.-W. Grevels & E. Koerner von Gustorf*, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1821.
[17] a) *P. Corradini, C. Pedone & A. Sirigu*, *Chem. Commun.* **1966**, 341; b) *A. R. Luxmoore & M. R. Turner*, *Acta Crystallogr.* **15**, 1117 (1962); c) *F. A. Cotton & P. Lahuerta*, *Inorg. Chem.* **14**, 116 (1975).
[18] *A. R. Rossi & R. Hoffmann*, *Inorg. Chem.* **14**, 365 (1975).
[19] *M. von Büren & H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2717 (1977).
[20] *J. Bordner & D. W. Wertz*, *Inorg. Chem.* **13**, 1639 (1974).
[21] a) *M. St. Jacques & C. Vaziri*, *Can. J. Chem.* **49**, 1256 (1971); b) *O. Ermer & S. Lifson*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4121 (1973).
[22] *G. Buemi, G. Favini & F. Zuccarello*, *J. Mol. Struct.* **5**, 101 (1970).
[23] *O. Ermer, H. Eser & J. D. Dunitz*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2469 (1971).
[24] *M. von Büren, P. Bischofberger & H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1695 (1978).
[25] Unveröffentlichte Ergebnisse.
[26] *R. St. Berry*, *J. Chem. Phys.* **32**, 933 (1960); *P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis & I. Ugi*, *Angew. Chem.* **83**, 691 (1971); *I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie & F. Ramirez*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 288 (1971).
[27] *M. von Büren*, Dissertation Nr. 825, Universität Fribourg 1981.
[28] *M. Poliakkoff & J. J. Turner*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2276.
[29] *B. Davies, A. McNeish, M. Poliakkoff & J. J. Turner*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7573 (1977).

- [30] *J. K. Burdett*, unveröffentlichte Ergebnisse zitiert in [29].
- [31] *P. Bischofberger & H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **65**, 721 (1982); *P. Bischofberger*, Dissertation Nr. 818, Universität Fribourg 1980.
- [32] *W. C. Still, M. Kahn & A. Mitra*, *J. Org. Chem.* **43**, 2923 (1978).
- [33] *J. D. Roberts & C. W. Sauer*, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3925 (1949).
- [34] *G. B. Heisig*, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 1698 (1941).
- [35] *K. B. Wiberg & B. J. Nist*, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1126 (1961).
- [36] *M. F. Ansell, W. J. Hickinbottom & P. G. Holton*, *J. Chem. Soc.* **1955**, 349.
- [37] *L. A. Paquette, J. Ch. Philips & R. E. Wingard, jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4516 (1971); *L. A. Paquette, R. K. Russel & R. L. Burson*, *ibid.* **97**, 6124 (1975).
- [38] *H. Kwart & J. A. Ford, jr.*, *J. Org. Chem.* **24**, 2060 (1959).
- [39] *P. D. Gardner & M. Narayana*, *J. Org. Chem.* **26**, 3518 (1961).