

GEHINDERTE LIGANDENBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

VII*. ROTATION DER OLEFINLIGANDEN L = MALEIN- UND FUMARSÄUREDIMETHYLESTER IN KOMPLEXEN DES TYP $C_5H_5Mn(CO)_2L$ UND $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$

HELMUT ALT, MAX HERBERHOLD, CORNELIUS G. KREITER* und HANS STRACK
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)
 (Eingegangen den 7. Juli 1975)

Summary

The restricted rotation of the olefin ligands L = dimethyl maleate and dimethyl fumarate in complexes of the type $C_5H_5Mn(CO)_2L$ and $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$, respectively, has been investigated on the basis of their temperature-dependent 1H NMR spectra. The olefinic ligand is arranged preferably in a position where the C=C double bond is parallel to the plane of the cyclopentadienyl ring. The possible stereoisomers are discussed using this model. The 1H NMR spectra of $C_5H_5Cr(CO)(NO)(trans-CH_3OOC-CH=CH-COOCH_3)$ provide direct evidence that the configuration (R or S) at the metal is stable up to 120°C, and that the restricted motion of the olefin is exclusively rotation around the metal-olefin bond. The activation barriers of the olefin rotation are found to be appreciably lower in the $C_5H_5Mn(CO)_2L$ complexes ($\Delta G^\ddagger(T_C)$ 11-12 kcal mol⁻¹) than in the isoelectronic $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$ compounds ($\Delta G^\ddagger(T_C)$ 15-20 kcal mol⁻¹).

Zusammenfassung

Die gehinderte Rotation der Olefinliganden L = Malein- und Fumarsäuredimethylester in Komplexen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ bzw. $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$ wurde anhand der temperaturabhängigen 1H -NMR-Spektren untersucht. Der Olefinligand nimmt im Komplex vorzugsweise eine Position ein, bei der die C=C-Doppelbindung parallel zur Ebene des Cyclopentadienylringes angeordnet ist. Auf der Grundlage dieses Modells werden die möglichen Stereoisomeren abgeleitet. Aus den 1H -NMR-Spektren von $C_5H_5Cr(CO)(NO)(trans-CH_3OOC-CH=CH-COOCH_3)$ lässt sich direkt beweisen, dass die Konfiguration am

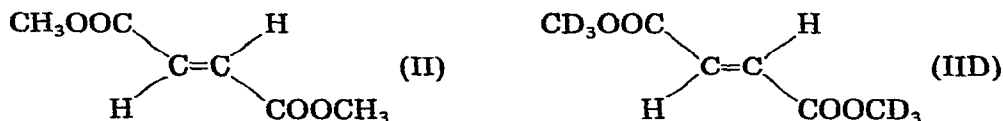
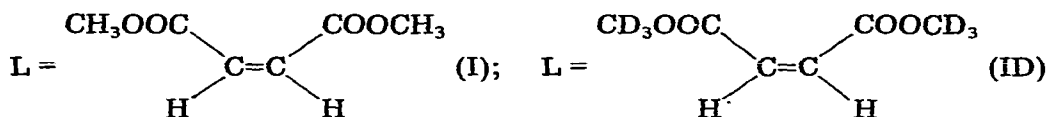
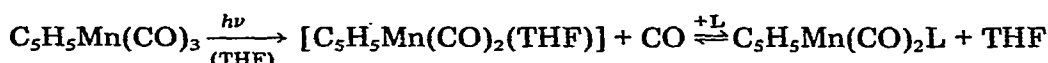
* VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Metall (R oder S) bis hinauf zu 120°C stabil bleibt und dass die gehinderte Bewegung des Olefinliganden ausschliesslich als Rotation um die Metall—Olefin-Bindung als Achse abläuft. Die Aktivierungsbarrieren der Olefinrotation liegen in den $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexen ($\Delta G^\ddagger(T_C)$ 11-12 kcal Mol⁻¹) deutlich niedriger als in den isoelektronischen Verbindungen $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$ ($\Delta G^\ddagger(T_C)$ 15-20 kcal Mol⁻¹).

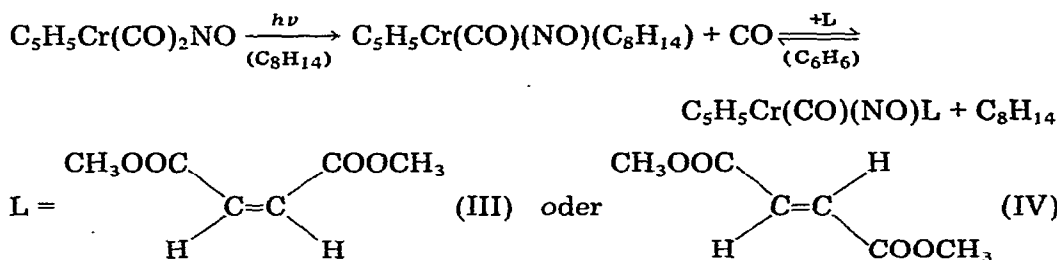
Einleitung

Mit Hilfe der temperaturabhängigen ¹H-NMR-Spektren lässt sich nachweisen [2], dass π -gebundene Olefine (L = Äthylen, *trans*-Äthylen-*d*₂) in Komplexen des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ und $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$ eine gehinderte Rotation um die Metall—Olefin-Bindung ausführen. Die vorliegende Untersuchung ist eine Erweiterung der bereits veröffentlichten Arbeit [2] auf die Komplexe der Olefine L = Malein- und Fumarsäuredimethylester. Diese Koordinationsverbindungen wurden aus der Vielzahl der bekannten $C_5H_5Mn(CO)_2$ (olefin)- bzw. $C_5H_5Cr(CO)(NO)$ (olefin)-Komplexe [3 bzw. 4] für eine detaillierte ¹H-NMR-Studie ausgewählt, weil sie wegen der Akzeptoreigenschaften des Olefins thermisch einigermaßen beständige Verbindungen sind. Zusätzlich bewirkt die gegenüber den Äthylenkomplexen [2] verstärkte Metall→Ligand-Rückbindung eine Erhöhung der Rotationsbarriere, so dass die charakteristischen Änderungen in den ¹H-NMR-Spektren in den günstigen Messbereich zwischen -100 und +120°C fallen.

Zur Darstellung der Komplexe konnte auf ausgearbeitete Methoden zurückgegriffen werden: Im Falle der bisher nicht beschriebenen Mangankomplexe wurde aus $C_5H_5Mn(CO)_3$ zunächst photolytisch der reaktive Zwischenkomplex [$C_5H_5Mn(CO)_2(THF)$] erzeugt [vgl. 5,6,7], der in einer Dunkelreaktion mit dem Akzeptorolefin umgesetzt wurde:



In ähnlicher Weise wurde zur Darstellung der Chromkomplexe zunächst durch Photolyse von $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ in Cycloocten-Lösung ein reaktiver Zwischenkomplex $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_8H_{14})$ dargestellt, der mit Malein- bzw. Fumarestern glatt unter Olefinaustausch zu den bekannten Komplexen III und IV weiterreagieren kann [4]:



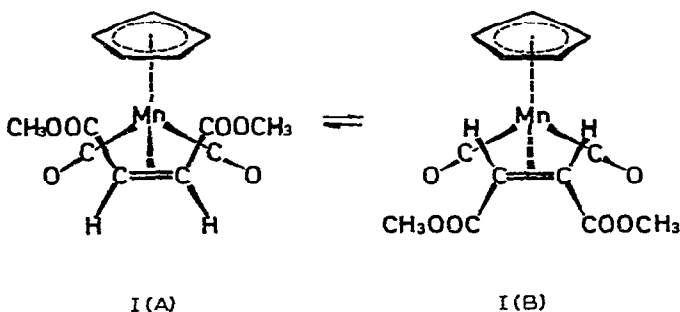
Im folgenden wird zunächst die räumliche Struktur der Komplexe I-IV beschrieben, die das Verständnis der temperaturabhängigen 1H -NMR-Daten erleichtert. Anschliessend werden die 1H -NMR-Spektren diskutiert.

Ergebnisse

Räumliche Anordnung der Liganden und Stereoisomerie in den π -Olefinkomplexen I-IV

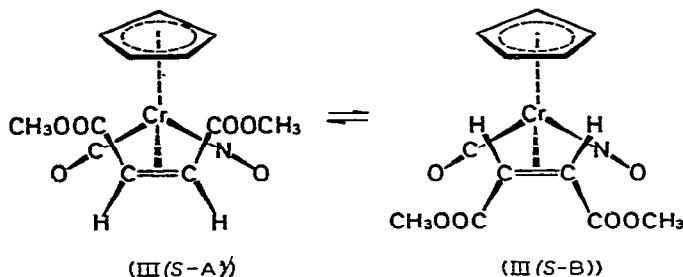
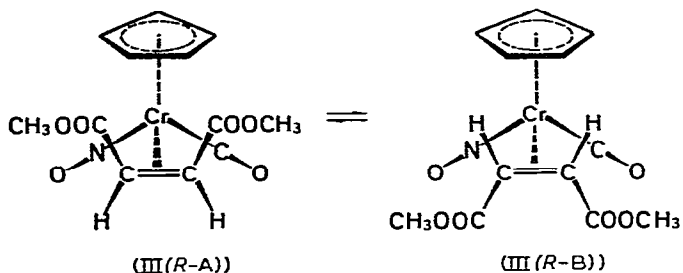
Aus der Analyse der temperaturabhängigen 1H -NMR-Spektren von $C_5H_5Mn(CO)_2(C_2H_4)$ ergibt sich [2], dass die C=C-Doppelbindung des Äthylenliganden bei tiefer Temperatur parallel zur Ebene des Cyclopentadienylringes eingestellt wird; durch Zufuhr thermischer Energie kann eine Rotation des Äthylens um die Metall-Olefin-Koordinationsbindung als Achse angeregt werden. Eine vergleichbare Anordnung des Olefins ist mit einiger Sicherheit auch für das isoelektronische $C_5H_5Cr(CO)(NO)(C_2H_4)$ [2] und für die von diesen beiden Äthylenkomplexen abzuleitenden Malein- und Fumarsäuredimethylester-Komplexe I-IV anzunehmen. Auf der Grundlage dieser Struktur sollen die möglichen Stereoisomeren der Komplexe diskutiert werden.

Ein *cis*-disubstituiertes Äthylenderivat wie Maleinsäuredimethylester kann in den Koordinationsverbindungen I und III zwei verschiedene Vorzugsorientierungen einnehmen, wobei die beiden Carbomethoxy-Substituenten entweder dem Cyclopentadienylring benachbart (A) oder vom Cyclopentadienylring abgewandt (B) sein können. Im Falle des Chromkomplexes III ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass sich am Metallatom ein Chiralitätszentrum befindet und daher Spiegelbildisomere (*R* bzw. *S*) möglich werden. Der Mangankomplex I kann somit zwei Rotamere I(A) und I(B) bilden, der Chromkomplex III zwei rotamer Enantiomerenpaare III (*R*-A), III (*R*-B) und III (*S*-A), III (*S*-B).



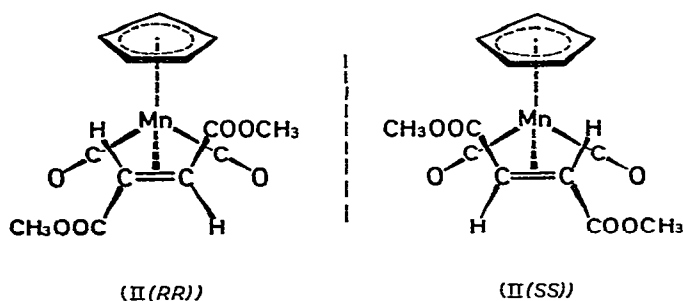
Durch eine Rotation des Olefinliganden um die Metall-Olefin-Bindung als Achse

lassen sich die Rotameren A und B ineinander überführen, nicht aber die Enantiomeren *R* und *S*.



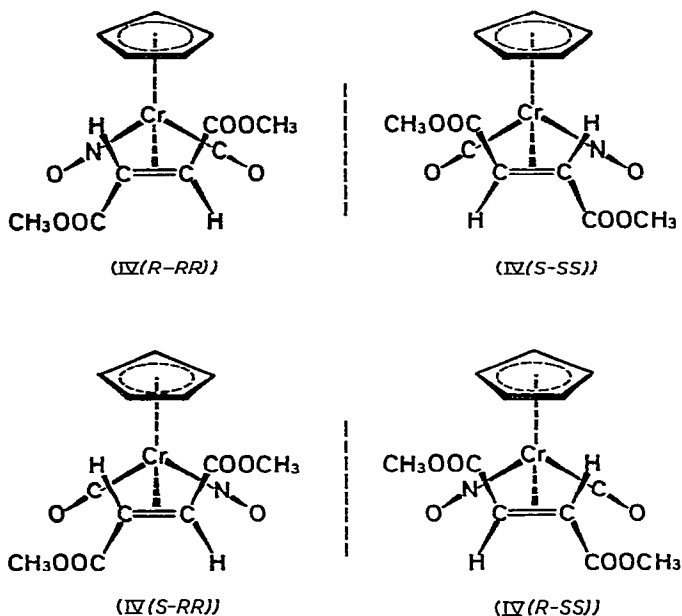
Infolge der Koordination des Maleinsäuredimethylesters an ein Metallatom entstehen an den beiden olefinischen C-Atomen Chiralitätszentren (*R* bzw. *S*) [8,9], die im Falle des *cis*-disubstituierten Olefins Maleinsäuredimethylester entgegengesetzte Konfiguration aufweisen und daher unter intramolekularer Kompensation zu einer *meso*-Form des koordinierten Olefins führen.

In analoger Weise entstehen bei der π -Komplexbildung des Fumarsäuredimethylesters an den C-Atomen der Doppelbindung zwei Chiralitätszentren [8,9], die hier im Falle des *trans*-disubstituierten Olefinisomeren dieselbe Konfiguration (*RR* bzw. *SS*) besitzen. Der Mangankomplex II liegt somit als Enantiomerenmisch II (*RR*) und II(*SS*) vor.



Die beiden Enantiomeren II(*RR*) und II(*SS*) können durch Rotation des Olefinliganden um die Metall—Olefin-Bindung nicht ineinander überführt werden. Dies wäre nur durch eine Rotation um die C=C-Doppelbindung möglich, wobei allerdings die Metall—Olefin-Bindung gelöst und neu geknüpft werden müsste [vgl. 10].

Beim Chromkomplex IV sind wegen des Asymmetriezentrums am Metall- und der Chiralität des Fumarsäuredimethylester-Liganden vier verschiedene Stereoisomere $IV(R-RR)$, $IV(S-SS)$, $IV(S-RR)$, $IV(R-SS)$ möglich, die als zwei diastereomere Enantiomerenpaare angesehen werden können:



Wie bei II wird auch bei IV jedes Isomere durch eine Rotation des Olefinliganden um die Metall—Olefin-Bindungsachse nur in sich selbst überführt. Bei einer Rotation des Olefins um die C=C-Doppelbindung könnten dagegen (unter Erhalt der Konfiguration am Chrom) die Diastereomeren $IV(R-RR)$ und $IV(S-RR)$ in $IV(R-SS)$ und $IV(S-SS)$ überführt werden, und umgekehrt. Andererseits würde eine Konfigurationsumkehr am Zentralatom Chrom (unter Erhalt der Konfiguration des Fumarsäuredimethylester-Liganden) den Übergang von $IV(R-RR)$ und $IV(R-SS)$ in $IV(S-RR)$ und $IV(S-SS)$ möglich machen, und umgekehrt. Der Fumarsäuredimethylester-Komplex IV, in dem die beiden olefinischen C-Atome immer in unterschiedlicher Umgebung vorliegen [vgl. 10], ist daher besonders gut geeignet, eine Unterscheidung zwischen den möglichen Bewegungen des Olefins im Komplex zu treffen.

¹H-NMR-Spektren der Komplexe I-IV

Die Analyse der ¹H-NMR-Spektren von I-IV ist im Prinzip einfach, da die Cyclopentadienylring-Liganden und die Carbomethoxy-Substituenten jeweils nur Singulets ergeben; die Signale der olefinischen Protonen werden entweder als Singulett oder als AB-System beobachtet. Trotzdem konnten die Olefinsignale nicht immer zweifelsfrei in den Spektren aufgefunden werden, da sie mitunter von den intensiveren Carbomethoxysignalen überlagert werden. Um diese Schwierigkeiten zu überbrücken wurden zur Interpretation der Spektren der $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexe I und II auch die Spektren der an der Carbomethoxygruppe deuterierten Derivate ID und IID herangezogen. Im Falle des Maleinsäure-

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN DER C₅H₅Mn(CO)₂L-KOMPLEXE I UND II

Komplex	Olefin L	Solvens	Temp. (°C)	δ(C ₅ H ₅)	δ(=CH)	δ(COOCH ₃)	Isomerenverhältnis
I	Maleinsäure-dimethylester	Aceton-d ₆	-70	5.16(S,5)	3.88(S,2)	3.69(S,6)	
			+30	4.92(S,5)	3.60(S,2)	3.65(S,6)	
		Toluol-d ₈	-90	4.27(S)	2.63(S)	3.45(S)	(13)
			+30	3.94(S)	3.53(S)	3.65(S)	(87)
				4.17(S,5)	3.19(S,2)	3.54(S,6)	
II	Fumarsäure-dimethylester	Aceton-d ₆	-90	5.12(S,5)	3.94(D,1) ^a	3.83(S,3)	
			+20	4.92(S,5)	3.12(D,1)	3.74(S,3)	
		Toluol-d ₈	-90	3.87(S,5)	3.50(S,2)	3.73(S,6)	
					^b	3.54(S,3)	
					^b	3.39(S,3)	
		+30	4.16(S,5)	3.66(S,2)	3.50(S,6)		

^a Kopplungskonstante ³J(*trans*) 10.3 Hz. ^b Nicht beobachtbar.

dimethylester-Komplexes III erwies sich ein Vergleich mit dem entsprechenden Maleinsäurediäthylester-Komplex IIIE als hilfreich.

In Tabelle 1 sind die ¹H-NMR-Daten der C₅H₅Mn(CO)₂L-Komplexe I und II zusammengestellt. Da die ¹H-NMR-Spektren temperaturabhängig sind, werden — soweit experimentell möglich — die chemischen Verschiebungen sowohl für den Hochtemperatur- als auch für den Tieftemperatur-Grenzfall angegeben. Tabelle 2 enthält die entsprechenden Daten für die C₅H₅Cr(CO)(NO)L-Komplexe III, IIIE und IV.

Komplexe des Typs C₅H₅Mn(CO)₂L

Der Maleinsäuredimethylester-Komplex I ergibt in Toluol-d₈ bei 30°C drei scharfe Signale bei δ 4.17(S,5), 3.54(S,6) und 3.19(S,2) ppm, die den Cyclopentadienyl-, Carbomethoxy- und Olefin-Protonen zuzuordnen sind. Bei schrittweisem Abkühlen der Lösung werden nacheinander die =CH-, C₅H₅- und schliesslich auch die COOCH₃-Signale verbreitert und in jeweils zwei Singulets aufgespalten, deren Intensitäten sich bei -90°C wie 13/87 verhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt bei dieser Temperatur 6 noch etwas verbreiterte Linien (Tab. 1). Da das intensitätsschwache Olefinsignal und die beiden Carbomethoxysignale in einem sehr engen Bereich liegen, gelang die Zuordnung nur mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums von ID; dieser Komplex besitzt wegen des kleinen Isotopeneffekts dieselben Resonanzen wie I mit Ausnahme der Carbomethoxysignale. Die temperaturabhängigen Änderungen der Signalformen können bei I nur an den C₅H₅-Signalen, bei ID an den C₅H₅- und =CH-Signalen verfolgt werden. Ein Tieftemperatur-Grenzspektrum mit scharfen, schmalen Linien liess sich für I und ID nicht erhalten, da unterhalb -90°C die zunehmende Viskosität der Lösung trotz der langsamer werdenden Olefinrotation zu einer erneuten Signalverbreiterung führt. Es ist bemerkenswert, dass in Aceton-d₆ die Signale von I und ID bei Temperaturerniedrigung nur mehr oder weniger stark zu niedrigerem Feld verschoben werden, aber nicht aufspalten.

Noch störender als bei I und ID wirkt sich die viskositätsbedingte Signalverbreiterung in Toluol-d₈-Lösung bei den Fumarsäuredimethylester-Komplexen

II und IID aus. Bei -90°C konnten nur das C_5H_5 -Signal und die beiden COOCH_3 -Signale lokalisiert werden; weder bei II noch bei IID liessen sich die Signale der Olefinprotonen beobachten.

Erfreulicherweise traten bei der Messung der ^1H -NMR-Spektren von II und IID in Aceton- d_6 keine Probleme mit viskositätsbedingten Signalverbreiterungen auf. In Aceton- d_6 werden bei Normaltemperatur für II (ähnlich wie für I) drei scharfe Singulets bei δ 4.92(S,5), 3.73(S,6) und 3.50(S,2) beobachtet, die den C_5H_5 -, COOCH_3 - und $=\text{CH}$ -Protonen zuzuordnen sind. Schon unterhalb 0°C beginnt sich das Signal der Olefinprotonen zu verbreitern; nach einer maximalen Verbreiterung bei -40°C wird ab -60°C ein AB-Muster erkennbar. Noch besser lassen sich diese Veränderungen an IID verfolgen, wo nicht die eine Hälfte des AB-Spektrums durch das COOCH_3 -Signal verdeckt wird. Bei -70°C beginnt auch das Carbomethoxysignal aufzuspalten, und unterhalb -80°C wird das Tieftemperatur-Grenzspektrum von II erreicht, das aus 5 Signalen bei δ 5.12 (S,5), 3.94(D,1), 3.83(S,3), 3.74(S,3) und 3.12(D,1) besteht. Die ^1H - ^1H -Kopplungskonstante der Olefinprotonen $^3J(\text{trans})$ beträgt 10.3 Hz.

Komplexe des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$

Für den Maleinsäuredimethylester-Komplex III lässt sich ein angenähertes Hochtemperatur-Grenzspektrum erst oberhalb 90°C erhalten. Es besteht aus 5 Signalen bei δ 4.78(S,5), 3.58(S,3), 3.57(S,3), 3.53(D,1) und 3.25(D,1); die ^1H - ^1H -Kopplungskonstante der Olefinprotonen $^3J(\text{cis})$ beträgt 9.0 Hz. Das Olefinsignal bei δ 3.53 ist teilweise unter den COOCH_3 -Singulets verborgen. Die Hochtemperaturmessung ist schwierig, weil sich III oberhalb 80°C ziemlich rasch zersetzt. Unterhalb 60°C kann die erwartete Aufspaltung beobachtet werden, und zwar spaltet das C_5H_5 -Signal in zwei Singulets bei δ 4.85 und 4.60 ppm (rel. Intensitäten 40/60), die beiden COOCH_3 -Signale ergeben drei Singulets bei δ 3.67, 3.63 und 3.50 (rel. Intensitäten 36/36/48), und die $=\text{CH}$ -Signale werden als ein Singulett bei δ 3.46 ppm und ein AB-System bei δ 3.29 und 2.88 ppm ($^3J(\text{cis})$ 10.3 Hz) registriert (Tab. 2). Das Olefinsignal bei δ 3.46 ppm überlappt mit dem COOCH_3 -Singulett bei δ 3.50, es kann aber im Spektrum des Maleinsäurediäthylester-Komplexes IIIE eindeutig lokalisiert werden.

Auch für die Fumarsäuredimethylester-Verbindung IV konnte das Hochtemperatur-Grenzspektrum wegen der beginnenden Zersetzung der Probe nicht ganz erreicht werden. Selbst bei 120°C wird für die intensitätsstärkeren $=\text{CH}$ - und COOCH_3 -Signale noch Austauschverbreiterung beobachtet. Neben den immer intensiver werdenden Signalen von Zersetzungsprodukten treten 6 Singulets auf, die den C_5H_5 -, $=\text{CH}$ - und COOCH_3 -Protonen zweier verschiedener Spezies zuzuordnen sind (Tab. 2). Das Isomerenverhältnis dieser beiden diastereomeren Enantiomerenpaare von IV ergibt sich aus den Integralen der Cyclopentadienylring-Protonensignale: Je nach Vorbehandlung der Probe werden Verhältnisse von 68/32 bis 84/16 gefunden, weil das in geringer Konzentration vorliegende Enantiomerenpaar beim Erwärmen der Lösung rasch zersetzt wird.

Beim Abkühlen einer Lösung von IV in Toluol- d_8 verschieben sich die beiden C_5H_5 -Signale etwas nach höherem Feld. Von den beiden COOCH_3 -Singulets spaltet das eine bei 100°C , das andere erst bei 22°C in zwei jeweils gleichintensive scharfe Singulets auf. Die beiden Singulets der $=\text{CH}$ -Protonen gehen dabei in AB-Systeme über, die teilweise übereinander liegen bzw. von den COOCH_3 -

TABELLE 2
¹H-NMR-DATEN DER C₅H₅Cr(CO)(NO)L-KOMPLEXE III, IIIE UND IV IN TOLUOL-d₈

Komplex	Olefin L	Temp. (°C)	δ(C ₅ H ₅)	δ(=CH)	δ(COOCH ₃)	Isomeren- verhältnis
III	Maleinsäure- dimethylester	0	4.85(S) 4.60(S)	[3.46(S)] 3.29(D); 2.88(D) ^a	3.50(S) 3.67(S); 3.63(S)	(40) (60)
		90	4.78(S,5)	[3.53(D,1)]; 3.25(D,1) ^b	3.58(S,3); 3.67(S,3)	
III E	Maleinsäure- diäthylester ^g	-10	4.89(S) 4.67(S)	3.46(S) 3.33(D); 2.93(D)	^e ^e	(35) (65)
		-20	4.66(S) 4.47(S)	4.10(D); 3.78(D) ^c 4.17(D); 3.45(D) ^d	3.60(S); 3.42(S) 3.57(S); 3.47(S)	(68) (32)
IV	Fumarsäure- dimethylester	+120	4.80(S) 4.63(S)	3.88(S) 3.70(S)	3.50(S) 3.53(S)	(84) (16) ^f

^a 3J(*cis*) 10.3 Hz. ^b 3J(*cis*) 9.0 Hz. ^c 3J(*trans*) 11.0 Hz. ^d 3J(*trans*) 12.0 Hz. ^e Methylprotonen δ(OCH₂-) 4.18(M), Methylprotonen δ(OCH₃) 1.16(M). ^f Zersetzung. ^g Ein befriedigendes Hochtemperatur-Grenzspektrum konnte nicht erhalten werden, da sich III E noch leichter zersetzt als III.

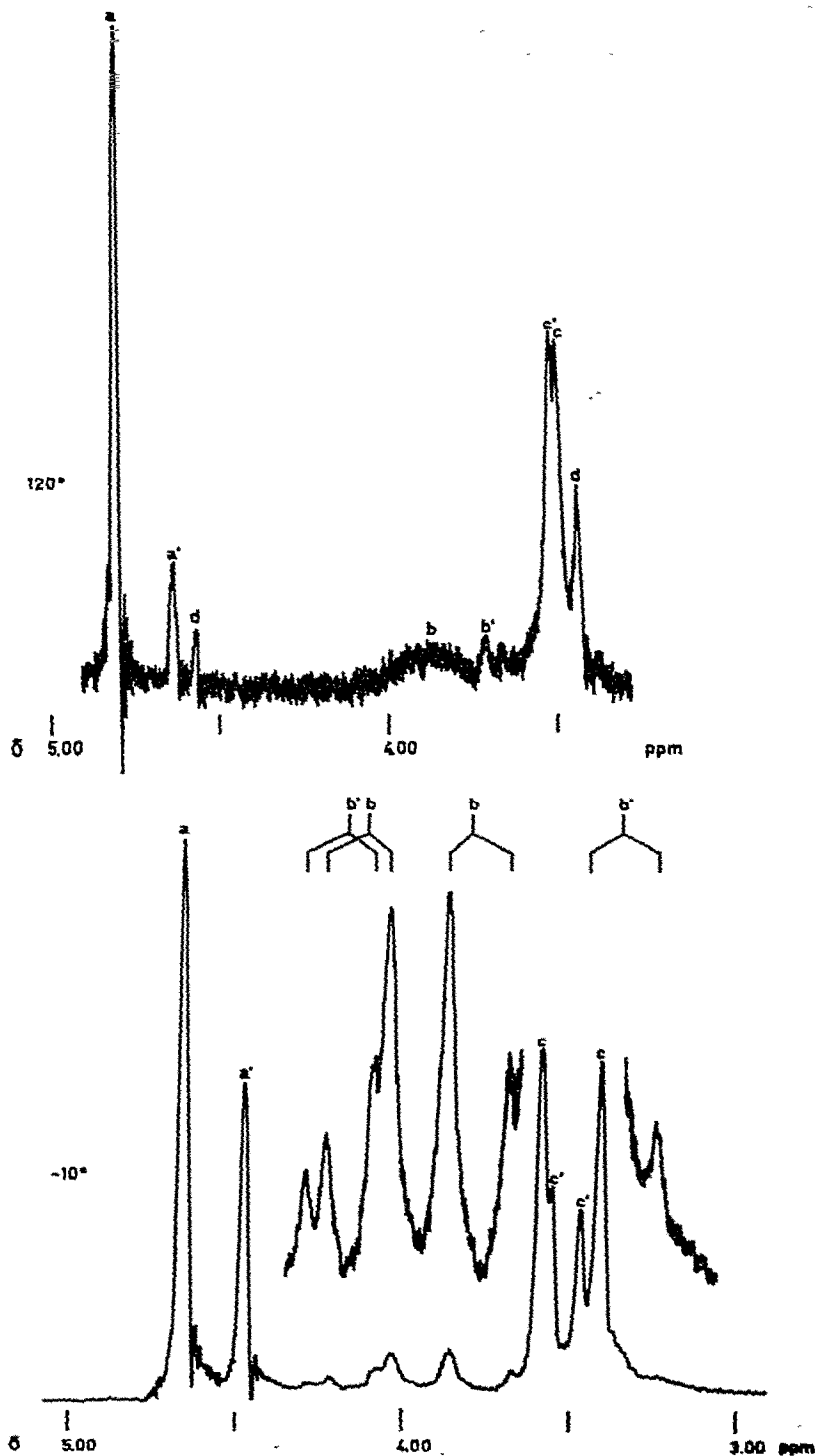


Fig. 1. 1H -NMR-Spektrum von $C_5H_5Cr(CO)(NO)(trans-CH_3OOC-CH=CH-COOCH_3)$ (IV) in Toluol- d_8 bei -10 und $+120^\circ C$: a: C_5H_5 -Signal, b: $=CH$ -Signal, c: $COOCH_3$ -Signal, d: Signal von Zersetzungsprodukten. Die indizierten Signale a', b', c' sind dem energetisch weniger begünstigten diastereomeren Enantiomerenpaar zuzuordnen.

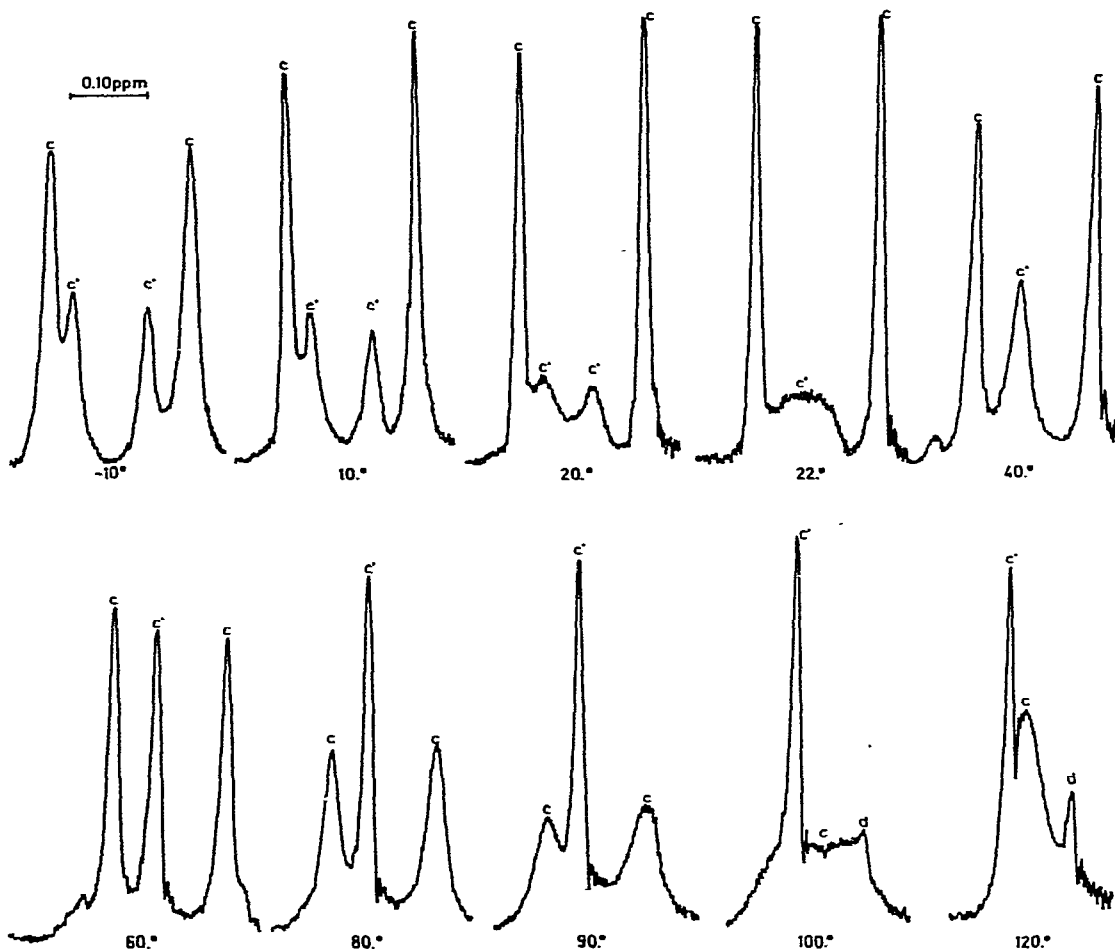


Fig. 2. Signale der Carbomethoxyprotonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{trans-CH}_3\text{OOC-CH=CH-COOCH}_3)$ (IV) in Toluol- d_8 bei verschiedenen Temperaturen.

Signalen verdeckt werden. Fig. 1 zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IV im Hochtemperatur- und im Tieftemperatur-Grenzfall; in Fig. 2 sind die charakteristischen Änderungen der Signalform bei den besonders gut beobachtbaren COOCH_3 -Signalen dargestellt.

Diskussion der Ergebnisse

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Maleinsäuredimethylester-Komplexe I und III stehen in Einklang mit den räumlichen Strukturen, die eingangs für $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{olefin})$ - und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{olefin})$ -Komplexe angenommen worden waren. Danach wären im Tieftemperaturgrenzfall für I zwei verschiedene Rotamere und für III zwei rotamere Enantiomerenpaare zu erwarten. Jedes Rotamere von III besitzt ein Spiegelbild-Isomeres; diese Tatasche kann jedoch

bei der folgenden Diskussion ausser acht gelassen werden, da Enantiomere in achiralen Solvenzien identische $^1\text{H-NMR}$ -Spektren besitzen.

Für die Komplexe I und III werden in der Tat bei ausreichend tiefen Temperaturen jeweils 2 Sätze von C_5H_5 -, $=\text{CH}$ - und COOCH_3 -Signalen beobachtet, wie es für jeweils 2 Rotamere zu erwarten ist. Die C_5H_5 -Singulets liegen in einem von den andern Signalen deutlich abgesetzten Bereich und eignen sich daher zur Bestimmung der Rotamerenverhältnisse und der Energiebarrieren der Olefinrotation. Die Rotamerenverhältnisse wurden für I zu 13/87 und für III zu 40/60 bestimmt. Hieraus ergeben sich als Enthalpiedifferenzen zwischen den beiden Rotameren $\Delta G_{183} = 0.7 \text{ kcal Mol}^{-1}$ für I und $\Delta G_{273} = 0.2 \text{ kcal Mol}^{-1}$ für III. Diese geringen Differenzen machen deutlich, dass sich die sterische Wechselwirkung zwischen den Carbomethoxygruppen des Olefins und dem Cyclopentadienylring nicht sehr von der Wechselwirkung zwischen den Carbomethoxygruppen und den Carbonyl- bzw. Nitrosyl-Liganden unterscheiden kann. Es ist denkbar, dass die sterische Behinderung der Olefinrotation durch ein Auswinkeln der Carbomethoxygruppen oder durch ein Kippen des gesamten Olefinliganden verringert wird.

Aufgrund der vorliegenden Daten lässt sich nicht abschätzen, welche der beiden Hinderungen grösser ist. Auch die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der C_5H_5 -, $=\text{CH}$ - und COOCH_3 -Protonen bei den beiden Spezies von I bzw. III liefern keine eindeutigen Hinweise, welche Signale den Rotameren I(A) bzw. III(A) (mit zum Cyclopentadienylring hingewandten Carbomethoxy-Substituenten) und welche I(B) bzw. III(B) zuzuordnen sind.

Da in den Komplexen I(A) und I(B) eine Spiegelebene vorliegt (Symmetrie C_s), kann jedes Rotamere nur je eine Sorte von $=\text{CH}$ - und COOCH_3 -Protonen besitzen. Dies wird in der Tat im Tieftemperatur-Spektrum beobachtet. Es ist somit bewiesen, dass die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des Maleinsäuredimethylesters in I senkrecht zur Spiegelebene des Komplexes und parallel zur Ebene des Cyclopentadienylringes angeordnet sein muss. Im $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$ -Komplex III fehlt die Symmetrieebene, daher können bei den Rotameren III(R-A)/III(S-A) und III(R-B)/III(S-B) in demselben Molekül jeweils zwei verschiedene $=\text{CH}$ - und COOCH_3 -Protonensorten vorliegen. Tatsächlich zeigt eines der beiden Rotameren im Tieftemperatur-Spektrum in Toluol- d_8 zwei Olefinsignale (AB-System) und zwei COOCH_3 -Singulets; für das zweite Rotamere werden allerdings keine Unterschiede in den chemischen Verschiebungen beobachtet.

Wenn durch rasche Rotation des Maleinsäuredimethylesters um die Metall-Olefin-Koordinationsbindung die Rotameren ineinander übergehen, werden ihre NMR-Signale ausgemittelt. Im Hochtemperatur-Grenzspektrum von I ist wegen der C_s -Symmetrie des Fragments $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2]$ nur je ein C_5H_5 -, $=\text{CH}$ - und COOCH_3 -Signal zu erwarten; dies stimmt mit den experimentellen Befunden überein. Dagegen können bei III im Hochtemperatur-Grenzspektrum neben einem C_5H_5 -Signal jeweils zwei $=\text{CH}$ - und COOCH_3 -Signale auftreten, da *cis*-ständige Substituenten eines π -gebundenen Äthylenderivats prochiral sind und in Gegenwart eines Chiralitätszentrums (Chromatom) diastereotop werden. Bei 90°C sind für III zwei verschiedene Olefinprotonensignale (AB-System) und zwei nahe benachbarte COOCH_3 -Singulets zu beobachten. Das beweist, dass das Chromatom auch bei 90°C seine Konfiguration nicht ändert.

Aus der Temperaturabhängigkeit der C_5H_5 -Signale wurden die Freien Akti-

vierungsenthalpien der Maleinsäuredimethylester-Rotation in Toluol- d_8 für I zu $\Delta G_{225}^\ddagger = 11.7 \pm 0.4$ kcal Mol $^{-1}$ und für III zu $\Delta G_{333}^\ddagger = 17.2 \pm 0.3$ kcal Mol $^{-1}$ bestimmt (Tab. 3). Derselbe Wert einer Energiebarriere von $\Delta G_{225}^\ddagger = 11.7 \pm 0.4$ kcal Mol $^{-1}$ ergab sich aus der Temperaturabhängigkeit der Olefinprotonen-Signale in $C_5H_5Mn(CO)_2(cis-CD_3OOC-CH=CH-COCD_3)$ (ID).

Der Fumarsäuredimethylester-Komplex II tritt als Enantiomerengemisch II(RR) und II(SS) auf; eine Lösung von II in einem achiralen Solvens sollte nur die C_5H_5 -, =CH- und $COOCH_3$ -Signale einer einzigen Spezies zeigen. Bei eingefrorener Olefinrotation befinden sich die zueinander *trans*-ständigen Olefin- bzw. Carbomethoxyprotonen in unterschiedlicher chemischer Umgebung; es werden erwartungsgemäss ein AB-Muster für die Olefinprotonen und zwei Methoxy-signale neben einem einzigen Cyclopentadienylsignal beobachtet. Zur Anregung der Olefinrotation muss eine Energiebarriere von $\Delta G_{198}^\ddagger = 11.0 \pm 0.4$ kcal Mol $^{-1}$ (in Aceton- d_6) überwunden werden, wie sich aus der Temperaturabhängigkeit der $COOCH_3$ -Signale in II bzw. der =CH-Signale in IID ergibt. Da bei der Rotationsbewegung *trans*-ständige Positionen ineinander überführt werden, fallen die Olefin- und die Methoxyprotonen im Hochtemperatur-Genzspektrum jeweils zu einem Singulett zusammen.

Im Fall des Fumarsäuredimethylester-Komplexes vom Typ $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$ (IV) schliesslich sind vier verschiedene Stereoisomere möglich, die zwei diastereomere Enantiomerenpaare bilden. Es sollten daher im gesamten Messbereich für die beiden Enantiomerenpaare verschiedene C_5H_5 -, =CH- und $COOCH_3$ -Signale auftreten, falls nur eine Rotation des Olefins um die Metall-Olefin-Koordinationsbindung stattfindet. Dagegen müsste eine rasche Konfigurationsumkehr am Chromatom oder eine Olefinrotation um die C=C-Doppelbindung im Hochtemperaturspektrum zu jeweils einem einzigen C_5H_5 -, =CH- und $COOCH_3$ -Singulett führen. Bei eingefrorener Olefinrotation befinden sich in jedem Enantiomerenpaar die *trans*-ständigen Olefin- und Carbomethoxy-Protonen in unterschiedlicher chemischer Umgebung und können somit jeweils zwei unterschiedliche Signale (2 $COOCH_3$ -Singulett und ein olefinisches AB-System) liefern. Insgesamt wären im Tieftemperatur-Spektrum vier $COOCH_3$ -Signale und zwei AB-Systeme zu erwarten; dies stimmt mit den experimentellen Befunden überein. Sobald nun die Olefinrotation rasch genug abläuft, zeigt jedes Enantiomerenpaar nur noch ein =CH- und ein $COOCH_3$ -Singulett, da die Rotation die *trans*-ständigen Substituenten an der C=C-Doppelbindung ineinander überführt. Im gesamten Messbereich (-20 bis $+120^\circ C$) fallen jedoch die verschiedenen C_5H_5 -, =CH- und $COOCH_3$ -Signale der beiden Enantiomerenpaare niemals zusammen. Damit ist eindeutig bewiesen, dass bis hinauf zu $120^\circ C$ die Konfiguration am Chrom stabil ist und dass die Olefinbewegung ausschliesslich als Rotation um die Metall-Olefin-Koordinationsbindung abläuft.

Die Freien Aktivierungsenthalpien der Fumarester-Rotation lassen sich für die beiden diastereomeren Enantiomerenpaare von IV aus den temperaturabhängigen Formänderungen der Carbomethoxy-Signale zu $\Delta G_{295}^\ddagger = 15.9 \pm 0.3$ und $\Delta G_{373}^\ddagger = 19.9 \pm 0.3$ kcal Mol $^{-1}$ bestimmen. Diese Differenz der Rotationsbarrieren von 4 kcal Mol $^{-1}$ ist überraschend gross. Zur Erklärung des Effekts können mehrere Möglichkeiten diskutiert werden, so eine verschieden starke Abwinklung der Carbomethoxygruppen an der C=C-Doppelbindung in den beiden Enantiomerenpaaren, oder eine unterschiedlich unsymmetrische Koordination des

TABELLE 3

FREIE AKTIVIERUNGSENTHALPIE DER OLEFINROTATION IN OLEFINKOMPLEXEN DES TYPUS $C_5H_5Mn(CO)_2L$ UND $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$

Olefin L	Komplex $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (kcal Mol ⁻¹)	Komplex $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$ (kcal Mol ⁻¹)	Lit.
Äthylen	$\Delta G_{168}^\ddagger = 8.4 \pm 0.2$ (CS ₂)	$\Delta G_{238}^\ddagger = 11.4 \pm 0.2$ (Toluol-d ₈)	2
Tetramethoxyäthylen	$\Delta G_{225}^\ddagger = 9.9 \pm 0.6$ (Toluol-d ₈)		11
Maleinsäuredimethylester	$\Delta G_{225}^\ddagger = 11.7 \pm 0.4$ (Toluol-d ₈)	$\Delta G_{333}^\ddagger = 17.2 \pm 0.3$ (Toluol-d ₈)	^a
Fumarsäuredimethylester	$\Delta G_{198}^\ddagger = 11.0 \pm 0.4$ (Aceton-d ₆)	$\Delta G_{295}^\ddagger = 15.9 \pm 0.3$ (Toluol-d ₈)	^a
		$\Delta G_{373}^\ddagger = 19.9 \pm 0.3$ (Toluol-d ₈)	

^a Diese Arbeit.

Olefins, die zu verschiedenen langen Cr—C(Olefin)-Abständen führen könnte. Eine Zuordnung einzelner ¹H-NMR-Signale von IV zu einem bestimmten Stereoisomeren ist - wie bei den Komplexen I-III - nicht zweifelsfrei möglich.

Tabelle 3 enthält eine Zusammenstellung der Freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger der Olefinrotation für einige Komplexe des Typs $C_5H_5Mn(CO)_2L$ und $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$. Da die ΔG^\ddagger -Werte etwas vom Lösungsmittel abhängen [vgl. 12], kann angenommen werden, dass der für II in Aceton-d₆ bestimmte Wert von $\Delta G_{198}^\ddagger = 11.0 \pm 0.4$ kcal Mol⁻¹ um etwa 1 kcal Mol⁻¹ kleiner ist als der entsprechende Wert in Toluol-d₈. Aus Tabelle 3 ergibt sich, dass die Rotationsbarrieren in den $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexen deutlich niedriger liegen als in den isoelektronischen $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$ -Komplexen; der Unterschied ist bei den Akzeptorolefinen Malein- und Fumarsäuredimethylester stärker ausgeprägt als im Falle des unsubstituierten Äthylens. Nachdem die sterischen Verhältnisse in den beiden Komplextypen vergleichbar sein sollten, kann die erschwerte Olefinrotation in der $C_5H_5Cr(CO)(NO)L$ -Reihe nur mit einer im Vergleich zu den $C_5H_5Mn(CO)_2L$ -Komplexen wesentlich stärkeren Metall→Olefin-Rückbindung gedeutet werden, die auf eine höhere Ladungsdichte in den Chromkomplexen hinweist. Auch aus dem Verlauf der Photolyse von $C_5H_5Mn(CO)_3$ und $C_5H_5Cr(CO)_2NO$ in verschiedenen Solvenzien kann abgeleitet werden [13], dass die Ladungsdichte am Zentralmetall im Chromkomplex grösser sein muss als im isoelektronischen Mangankomplex.

Beschreibung der Versuche

(1) Darstellung der deuterierten Olefine

Maleinsäuredimethylester-d₆ wurde aus Maleinsäureanhydrid und Deuteromethanol CD₃OD bei 100°C im Autoklaven dargestellt [vgl. 14]. Durch Erhitzen am Rückfluss (Sdp. 202°C) in Gegenwart einer Spur Jod lässt sich das Produkt zu Fumarsäuredimethylester-d₆ isomerisieren [vgl. 15].

(2) Darstellung der Olefinkomplexe

(a) Die Mangankomplexe $C_5H_5Mn(CO)_2L$ (L = Maleinsäuredimethylester (I), Maleinsäuredimethylester-d₆ (ID), Fumarsäuredimethylester (II) und Fumarsäuredimethylester-d₆ (IID)) wurden durch Zugabe des jeweiligen Olefins

zu einer roten THF-Lösung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})]$ dargestellt, die durch 1-stdg. Bestrahlung einer Lösung von 0.4-0.6 g (2-3 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 200-300 ml THF erhalten worden war (Quecksilber-Hochdruckbrenner Hanovia S-200W). Die Ausbeuten betragen 20-30%.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{cis-CD}_3\text{OOC-CH=CH-COOC}_3\text{D}_3)$ (ID): 0.46 g (2.25 mMol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ wurden in 200 ml THF 1 Std. lang bestrahlt; danach wurden 0.45 g (3 mMol) Maleinsäuredimethylester- d_6 zugegeben. Nach 2-stdg. Rühren wurde die nunmehr gelbe Lösung zur Trockne gebracht; restliches $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ und überschüssiges Olefin wurden i. Hochvak. bei 40°C entfernt. Der Rückstand wurde mit n-Pentan extrahiert, und die auf 10 ml eingeeengte Lösung wurde über eine mit Kieselgel in n-Pentan gefüllte Säule ($l = 30$ cm, $d = 3$ cm) chromatographiert. Der mit n-Pentan/Diäthyläther (1/1) eluierte gelbe Komplex wurde vom Solvens befreit, erneut in n-Pentan gelöst und bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Ausbeute 0.22 g (30%). IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1994 und 1936 cm^{-1} in Cyclohexan. (Gef.: C, 47.97; H + D, 5.97; Mn, 16.71; Mol. masse 326 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{D}_6\text{MnO}_6$ (326.2) ber.: C, 47.87; H + D, 5.87; Mn, 16.84%).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{trans-CD}_3\text{OOC-CH=CH-COOC}_3\text{D}_3)$ (IID) entstand analog ID in 28% Ausbeute. Gelbe Kristalle, IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1998 und 1946 cm^{-1} in Cyclohexan. (Gef.: C, 47.91; H + D, 5.89; Mn, 16.92; Mol. masse 326 (massenspektroskopisch). $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{D}_6\text{MnO}_6$ (326.2) ber. C, 47.87; H + D 5.87; Mn, 16.84%).

(b) Die Chromkomplexe $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})\text{L}$ (L = Maleinsäuredimethylester (III), Maleinsäurediäthylester (IIIE) und Fumarsäuredimethylester (IV)) wurden wie in [4] beschrieben durch Zugabe des Olefins zu einer benzolischen Lösung des Cycloocten-Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{NO})(\text{C}_8\text{H}_{14})$ dargestellt.

(3) $^1\text{H-NMR}$ -Messungen

Zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren standen 2 Geräte zur Verfügung: Varian A60 und JEOL C 60 HL. Die Temperatur der Messprobe wurde im Bereich von $+30$ bis -90°C mit Hilfe der Signalaufspaltung von Methanol bestimmt; oberhalb $+30^\circ\text{C}$ wurde Äthylenglykol verwendet. Alle chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten rel. int. TMS angegeben.

Dank

Für die finanzielle Unterstützung unserer Untersuchungen möchten wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie vielmals danken.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und H. Strack, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 H. Alt, M. Herberhold, C.G. Kreiter und H. Strack, J. Organometal. Chem., 77 (1974) 353.
- 3 M. Herberhold, Metal π -Complexes, Vol. 2; Complexes with Mono-olefinic Ligands, Part 1, General Survey, Elsevier, Amsterdam, 1972, S. 63 ff.
- 4 M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, Liebigs Ann. Chem., in Vorbereitung.
- 5 W. Strohmeier, Angew. Chem., 76 (1964) 873; Angew. Chem., Int. Ed., 3 (1964) 730.
- 6 J.-F. Guttenberger und W. Strohmeier, Chem. Ber., 100 (1967) 2807.
- 7 M. Herberhold und C.R. Jablonski, Chem. Ber., 102 (1969) 767.
- 8 G. Paiaro, P. Corradini, R. Palumbo und A. Panunzi, Makromol. Chem., 71 (1964) 184.
- 9 G. Paiaro und A. Panunzi, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 5148.

- 10 J.A. Segal und B.F.G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 677.
- 11 M. Herberhold, C.G. Kreiter, S. Stüber und G.O. Wiedersatz, *J. Organometal. Chem.*, 96 (1975) 89.
- 12 M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) 413.
- 13 M. Herberhold und H. Alt, *Liebigs Ann. Chem.*, in Vorbereitung.
- 14 R. Anschütz, *Liebigs Ann. Chem.*, 461 (1928) 155 (S. 189).
- 15 R. Anschütz, *Ber. Dt. Chem. Ges.*, 12 (1879) 2280 (S. 2283).