

[4 + 6]-CYCLOADDITION VON 1,3-BUTADIEN AN HEXACARBONYL- μ - $\eta^{6:6}$ -HEPTAFULVALEN-DICHROM(0)

CORNELIUS G. KREITER* und EDUARD MICHELS

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. März 1986)

Summary

The thermal reaction of heptafulvalene (I) with $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ (II) gives the hexacarbonyl- $\eta^{6:6}$ -heptafulvalenedichromium(0) complex (III). UV irradiation of complex III in THF solution, with 1,3-butadiene (IV) in successive [4 + 6]-cycloadditions and decomplexations gives the complexes tricarbonyl- η^6 -11-(2,4,6-cycloheptatrien-1-ylidene)bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene-chromium(0) (V) and tricarbonyl- η^6 -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-ylidene)-chromium(0) (VI). On warming, VI loses the bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-ylidene) hydrocarbon ligand (VII). The reaction of VII with $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{diglyme})]$ (VIII) gives the tricarbonyl- η^6 -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-ylidene)molybdenum(0) complex (IX). The compounds III, V–VII and IX were characterized by IR and NMR spectra (^1H , ^{13}C) and by C,H elemental analysis.

Zusammenfassung

Hexacarbonyl- $\eta^{6:6}$ -heptafulvalen-dichrom(0) (III) wird thermisch aus Heptafulvalen (I) und $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ (II) erhalten. III reagiert in THF-Lösung bei UV-Bestrahlung mit 1,3-Butadien (IV) in sukzessiven [4 + 6]-Cycloadditionen und unter Dekomplexierung zu Tricarbonyl- η^6 -11-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0) (V) und Tricarbonyl- η^6 -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)chrom(0) (VI). Beim Erwärmen verliert VI den Bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden) Kohlenwasserstoff-Liganden (VII). Mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{diglyme})]$ (VIII) bildet VII Tricarbonyl- η^6 -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)molybdän(0) (IX). Die Verbindungen III, V–VII und IX wurden durch IR- und NMR-Spektren (^1H , ^{13}C) und durch C,H-Elementaranalysen charakterisiert.

Obwohl Heptafulvalen (I) bereits vor 30 Jahren erstmals synthetisiert wurde [1,2], ist seine Chemie bislang nur wenig untersucht worden. Neben Cycloadditionen von

TABELLE 1

¹H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE III, V, VI, IX UND DES KOHLENWASSERSTOFFS VII IN δ (ppm) REL. TMS IN BENZOL-*d*₆ BEI 293 K

Komplex	1,6	2,5	3,4	7,10	7',10'	8,9	2,7	3,6	4,5
III							4.13 ^a	5.10 ^a	6.25 ^a
V	3.26	5.72	5.72	1.81	2.14	5.49	3.66 ^a	4.16 ^a	5.06 ^a
VI	3.20 3.43	5.56 4.48 ^a	5.56 4.73 ^a	1.85 2.66	2.45 1.66	5.56 5.80 ^a			
IX	3.25 3.47	5.62 4.43 ^a	5.62 4.82 ^a	1.88 2.75	2.48 1.94	5.62 5.75 ^a			
VII	3.39	5.61	5.77	2.08	2.52	5.77			

^a Signale von metallkoordinierten Methingruppen.

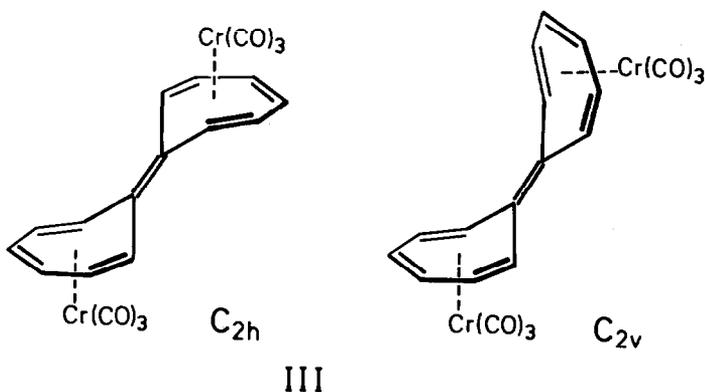
starke und eine starke Bande (VI: 1980m, 1903s; IX: 1990m, 1912s cm⁻¹) was auf Cr(CO)₃-Gruppen mit lokaler C_{3v}-Symmetrie deutet.

NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren von III, V, VI, IX und VII wurden in Benzol-*d*₆ aufgenommen, die chemischen Verschiebungen sind in Tab. 1 aufgelistet.

Für III werden drei gleichintensive Signale erhalten. Diese bilden ein AA'MM'XX'-Spinsystem, wie es für eine koordinierte 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden-Einheit zu erwarten ist. Die Zuordnung folgt aus der Signalstruktur unmittelbar. Da nur ein AA'MM'XX'-System erscheint, ist für III C_{2h} oder C_{2v}-Symmetrie zu fordern. Da für Heptafulvalen selbst, im festen Zustand C_{2h}-Symmetrie gefunden wurde [19], geben wir auch für III dieser Punktgruppe den Vorzug. Zudem sind in dieser Anordnung die beiden Cr(CO)₃-Gruppen maximal voneinander entfernt. Schliesslich weisen die drei ν (CO)-Banden auf ein Inversionszentrum in III (Schema 1) hin.

Das ¹H-NMR-Spektrum des C₂₂H₂₄-Kohlenwasserstoffs VII ist ebenfalls recht einfach und besteht aus vier gleichintensiven Signalen und einem der doppelten



SCHEMA 1

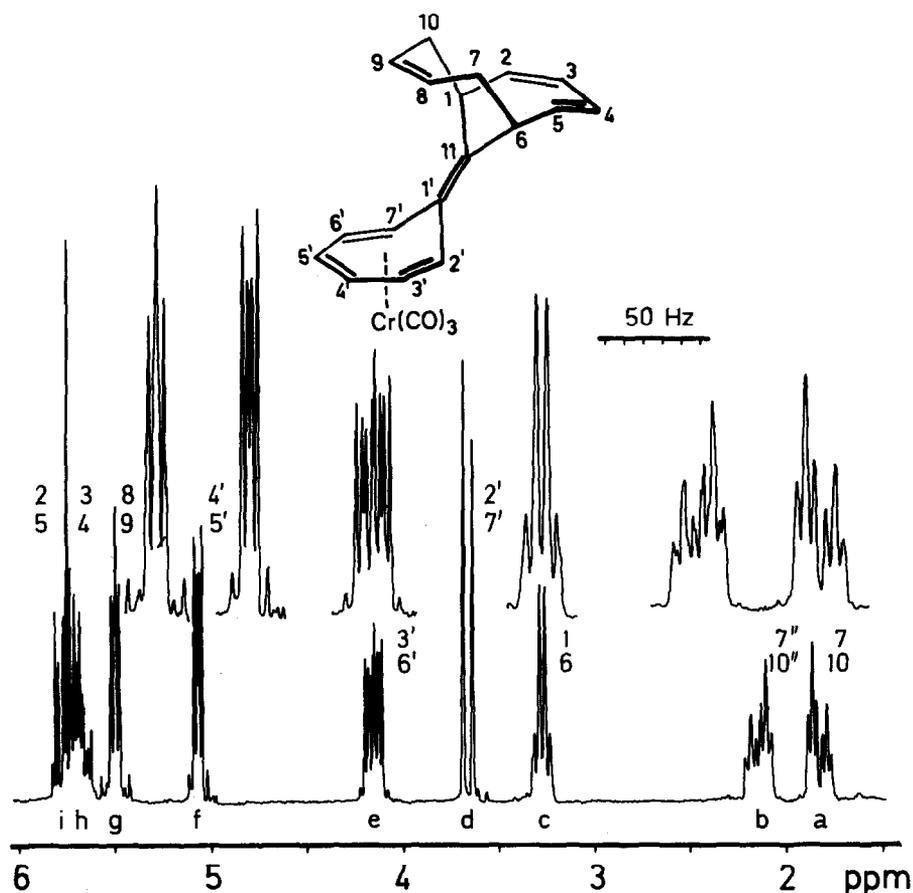


Fig. 1. ^1H -NMR-Spektrum von Tricarbonyl- η^6 -11-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0) (V) in Benzol- d_6 bei 293 K.

Intensität. Die Aufspaltungsmuster der Signale entsprechen denen in 11-Isopropyliden-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien [17], welches bereits ausführlich anderweitig diskutiert wurde. Naturgemäß fehlt im Spektrum von VII das Signal der Isopropyliden-Gruppierung. Aus den anderen Signalen folgt jedoch unmittelbar, dass in VII zwei chemisch gleiche Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden-Einheiten vorliegen. Ihre Verknüpfung über die beiden 11-Positionen durch eine CC-Doppelbindung kann wie bei III C_{2h} - oder C_{2v} -Symmetrie für das Molekül ergeben. Nimmt man allerdings für III C_{2h} für gegeben an, so folgte die gleiche Symmetrie auch für VII.

Etwas komplizierter sind die Spektren von V und VI, doch erkennt man in V die Signalstruktur einer 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden- und einer Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden-Einheit. In VI, gleiches gilt auch für IX, sind die Signale zweier verschiedener Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden-Gruppen zu erkennen.

Konkret entsprechen die Signale d, e, f von V denen von III und die übrigen sechs denen von VII (Fig. 1). Damit ist klar, dass in V eine an $\text{Cr}(\text{CO})_3$ koordinierte 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden- und eine freie Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-

TABELLE 2

¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE III, V, VI, IX UND DES KOHLENWASSERSTOFFS VII IN δ (ppm) REL. TMS IN BENZOL-*d*₆ BZW. ACETON-*d*₆ (III) BEI 293 K

Komplex	1,6	2,5	3,4	7,10	8,9	1,1' 11,11'	2,7	3,6	4,5	CO
III						132.11	77.70 ^a	101.67 ^a	97.63 ^a	232.61
V	40.32	130.63	135.35	30.08	125.60	136.40	72.78 ^a	98.68 ^a	96.41 ^a	–
VI	41.57	129.19	138.55	30.09	124.08	132.70				236.87
	48.57	96.37 ^a	97.37 ^a	39.53	120.68 ^a	138.14				233.47
IX	41.56	129.13	138.56	30.05	124.07	132.84				221.79
	47.71	94.15 ^a	95.92 ^a	41.22	117.23 ^a	138.37				221.56
VII	42.25	129.76	138.51	30.58	124.30	136.76				

^a Signale von metallkoordinierten Methin-Kohlenstoffatomen.

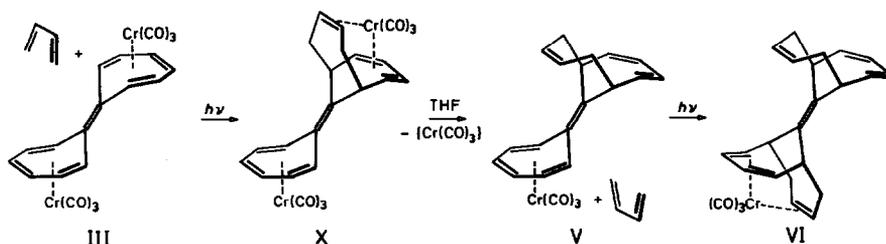
yliden-Gruppe vorliegen. Ihre Verknüpfung erfolgt zwangsläufig über die 1- bzw. 11-Stellung durch eine CC-Doppelbindung.

Die beiden verschiedenen Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden-Reste in VI und IX entsprechen einem koordinierten und einem unkoordinierten Rest. Damit ist sichergestellt, dass VI und IX die Cr(CO)₃- bzw. Mo(CO)₃-Komplexe von VII sind.

Die ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 2) ergänzen die Aussagen, die sich anhand der ¹H-NMR-Spektren ergeben. Die Zuordnung der Signale basiert auf den Vergleichsdaten von Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) [20,21] und 11-Isopropyliden-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien und Tricarbonyl- η^6 -11-isopropyliden-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0) [17]. Die Signale der CC-Doppelbindung, durch die die mono- und/bzw. bicyclischen Einheiten miteinander verknüpft sind, erscheinen bei δ 130 ppm.

Diskussion

Zieht man aus der Konstitution der Komplexe III, V, VI, IX und der des Kohlenwasserstoffs VII Rückschlüsse auf die Photoreaktion von III mit 1,3-Butadien, so erkennt man, dass an beiden 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yliden-Einheiten von III eine [4 + 6]-Cycloaddition erfolgt. Die erste [4 + 6]-Cycloaddition sollte zu einem zweikernigen Zwischenprodukt (X) führen (Schema 2). Ein solches kann unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht isoliert werden, sondern lediglich



SCHEMA 2

der Einkernkomplex V, der aus X durch Abspaltung des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments resultiert. Die Dekomplexierung der Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden-Einheit in X wird durch das Lösungsmittel THF induziert. Dieses verdrängt als Donorligand, ähnlich wie $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest aus Tricarbonyl- η^6 -11-isopropyliden-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0)-Komplexen abspaltet [17], $\text{Cr}(\text{CO})_3$ aus X. Da jedoch $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$ unbeständig ist, wird neben Zersetzungsprodukten sein Folgeprodukt $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ isoliert.

Die zweite [4 + 6]-Cycloaddition an V ergibt schliesslich den Bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)-Komplex VI. Auch aus VI wird bereits unter den Reaktionsbedingungen der Synthese $\text{Cr}(\text{CO})_3$ abgespalten. Diese Dekomplexierung erfolgt jedoch auch beim Erwärmen von VI oder bei der Chromatographie an Al_2O_3 mit n-Hexan/Ether als mobiler Phase.

Man kann die Dekomplexierung weitgehend vermeiden, wenn man VI durch [4 + 6]-Cycloaddition von IV an V in n-Hexan darstellt. Da es das einzige Reaktionsprodukt ist, kann auf eine Chromatographie verzichtet werden.

Die schwache Koordination von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen an VII ist unerwartet, da das vergleichbare Tricarbonyl- η^6 -11-Isopropyliden-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0) [17] durchaus stabil ist.

Auch die Reaktion von VII mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{diglyme})]$ (VIII) unterstreicht, dass an VII offenbar nur ein $\text{M}(\text{CO})_3$ -Rest ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) koordiniert werden kann. Von den verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten an das 14-Elektronen-System wird die verwirklicht, die auch in VI gegeben ist.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie benutzte Aluminiumoxid (Woelm) wurde 4 h bei 453 K im HV entgast und nach dem Erkalten mit 5% Wasser deaktiviert.

Photoreaktor: Duran, kühlbar, UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). IR: Gitterspektrometer 297 (Perkin-Elmer). NMR: FT-Multikern-Spektrometer WP 200, 200 MHz (^1H), 50.28 MHz (^{13}C) (Bruker). C, H-Analysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

Heptafulvalen wurde nach Literaturvorschrift [10] dargestellt. Die übrigen Reagentien sind handelsübliche Präparate.

1. Hexacarbonyl- μ -2-7:2'-7'- η -bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden-dichrom(0) (III)

Eine Lösung von 320 mg (1.77 mmol) Bi-2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden (Heptafulvalen) (I) in 200 ml THF wird mit 1.24 g (4.8 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ [22] versetzt und 4.5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der braune Rückstand solange mit n-Hexan gewaschen, bis IR-spektroskopisch kein $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ mehr nachgewiesen werden kann. Anschliessend wird das braune Pulver aus THF/n-Hexan (4/1) umkristallisiert. Hexacarbonyl- η^6 : η^6 -heptafulvalen-dichrom(0) (III) wird dabei in Form violetter, körniger Kristalle erhalten. Ausbeute 720 mg (89% bez. auf I). Gef.: C, 53.2; H, 3.06. $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Cr}_2\text{O}_6$ (452.31) ber.: C, 53.11; H, 2.67%.

2. *Tricarbonyl-2-7- η -11-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0)* (V), *Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)chrom(0)* (VI) und *Bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)* (VII)

In eine Lösung von 220 mg (0.49 mmol) III in 300 ml THF werden bei 253 K ca. 0.5 ml 1,3-Butadien (IV) einkondensiert. Man bestrahlt die Mischung bis zum Verschwinden der Banden von III (40 min). Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen und der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und an Al_2O_3 (l 15, d 2 cm) bei 268 K mit n-Hexan/Ether (5/1) chromatographiert. 1. Zone, $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$, 2. Zone, *Bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)* (VII). Das Lösungsmittel wird entfernt und der gelbliche Rückstand aus n-Hexan umkristallisiert. Lange, farblose Nadeln, Ausbeute 48 mg (34% bez. auf III). Gef.: C, 91.6; H, 8.44. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}$ (288.44) ber.: C, 91.61; H, 8.39%.

3. Zone, Gemisch von *Tricarbonyl- η^6 -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)chrom(0)* (VI) und *Tricarbonyl- η^6 -11-(2,4,6-cycloheptatrien-1-yliden)-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0)* (V) (4/1). Durch zweimaliges Umkristallisieren aus n-Hexan wird VI analysenrein erhalten. Hellrote Kristalle, Ausbeute 25 mg (12% bez. auf III). Gef.: C, 68.9; H, 5.31. $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{CrO}_3$ (424.46) ber.: C, 70.74; H, 5.70%.

4. Zone, V, nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan rote Kristalle, Ausbeute 58 mg (32% bez. auf III). Gef.: C, 68.2; H, 5.04. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CrO}_3$ (370.37) ber.: C, 68.10; H, 4.90%.

3. *Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)chrom(0)* (VI)

Eine Lösung von 70 mg (0.19 mmol) V und 0.2 ml 1,3-Butadien (IV) in 50 ml n-Hexan wird bei 253 K 6 min bestrahlt. Nach Filtration über Filterflocken wird die Lösung auf ca. 15 ml eingeeengt und auf 253 K gekühlt. Dabei kristallisiert VI aus. Ausbeute 58 mg (72% bezogen auf V).

4. *Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)molybdän(0)* (IX)

Eine Suspension von 150 mg (0.48 mmol) $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{diglyme})]$ [23] in 70 ml n-Hexan wird mit 74 mg (0.16 mmol) $\text{C}_{22}\text{H}_{24}$ (VII) versetzt und 150 min unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Filterflocken filtriert, wobei das überschüssige $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{diglyme})]$ abgetrennt wird. Die erhaltene Lösung wird auf 20 ml eingeeengt und an einer mit Kieselgel gefüllten Säule (l 20, d 2 cm) bei 273 K mit n-Hexan/Benzol (1/1) chromatographiert. nach $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ als Vorlauf erhält man eine gelborange Zone. Das Eluat dieser Zone liefert nach dem Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen in n-Hexan und Umkristallisieren bei 253 K *Tricarbonyl- η^6 -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yliden)molybdän(0)* (IX). Die Analysenwerte waren auch nach mehrfachem Umkristallisieren unbefriedigend. Die Reinheit der Verbindung wurde anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums geprüft. Ausbeute 28.5 mg (38% bez. auf VII). Gef.: C, 62.5; H, 5.92. $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{MoO}_3$ (468.41) ber.: C, 64.11; H, 5.16%.

Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 W. von E. Doering, *Angew. Chem.*, 67 (1955) 429.
- 2 W. von E. Doering, *Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium*, Academic Press, New York, (1959) 44.
- 3 W. von E. Doering, pers. Mitteil. R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 797; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 781.
- 4 I. Erden und D. Kaufmann, *Tetrahedron Lett.*, (1981) 215.
- 5 M.D. Sevilla, S.H. Flajser, G. Vincow und H.J. Dauben, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4139.
- 6 N.L. Bauld und C.-S. Chang, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 153.
- 7 C. Wentrup und K. Wilczek, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1459.
- 8 R.W. Hoffmann, I.H. Loof und C. Wentrup, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 1198.
- 9 M. Reiffen und R.W. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 1107.
- 10 W.M. Jones und C.L. Ennis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6391.
- 11 N. Morita und T. Asao, *Chem. Lett.*, (Japan), (1982) 1575.
- 12 S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 115.
- 13 C.G. Kreiter, E. Michels und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 249.
- 14 C.G. Kreiter und H. Kurz, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1494.
- 15 S. Özkar und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 229.
- 16 E. Michels und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C1.
- 17 E. Michels, W.S. Sheldrick und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 964.
- 18 E. Michels, *Dissertation U. Kaiserslautern*, (1984).
- 19 R. Thomas und P. Coppens, *Acta Cryst.*, B28 (1972) 1800.
- 20 C.G. Kreiter und M. Lang, *J. Organomet. Chem.*, 55 (1973) C27.
- 21 C.G. Kreiter, M. Lang und H. Strack, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1502.
- 22 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- 23 R.P.M. Werner und T.H. Coffield, *Chem. & Ind.*, (London), (1960) 936.