

PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON ÜBERGANGSMETALL–OLEFIN-KOMPLEXEN

XIII *. [4 + 6]-CYCLOADDITION KONJUGIERTER DIENE AN HEXACARBONYL- μ - $\eta^{6:6}$ -1,1'-BI(2,4,6-CYCLOHEPTATRIEN-1-YL)DICHROM(0)

CORNELIUS G. KREITER*, EDUARD MICHELS und JÜRGEN KAUB

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

(Eingegangen den 3. April 1986)

Summary

UV irradiation of hexacarbonyl- μ - $\eta^{6:6}$ -1,1'-bi(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)dichromium(0) (I) in THF in the presence of 1,3-butadiene (A), *E*-1,3-pentadiene (B) and *EE*-2,4-hexadiene (C) causes preferentially a twofold [4 + 6]-cycloaddition and formation of the hexacarbonyl- μ -2-5:8,9- η -2'-5':8',9'- η -11,11'-bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichromium(0) complexes (IVA–IVC). Partial decomplexation after the first [4 + 6]-cycloaddition yields isomeric tricarbonyl-2-5:8,9- η - (IIA–IIC) and tricarbonyl-2'-7'- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene}chromium(0) complexes (IIIA–IIIC). With 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (D) mainly dicarbonyl-2-6:2'-4'- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-(8'',9''-dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2'',4'',8''-trien-11''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}chromium(0) (VD) besides small amounts of pentacarbonyl- μ -2-6:2'-4'- η -2''-7''- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-(2'',4'',6''-cycloheptatrien-1''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}dichromium(0) (VID) and tricarbonyl-2'-7'- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene}chromium(0) (IIID) is obtained. VD adds readily CO to yield tricarbonyl-2-5:8,9- η -11,11'-bi(8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)chromium(0) (VIID). Finally D adds to VID under formation of pentacarbonyl- μ -2-6:2'-4'- η -2''-5''':8'',9''- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-(8'',9''-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2'',4'',8''-trien-11''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}dichromium(0) (VIID). From IVA–IVC the hydrocarbon ligands (IXA–IXC) can be liberated by $P(OCH_3)_3$ in good yields. The structures of the compounds IIA–IXC were determined by IR

* XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

and NMR spectroscopy (^1H , ^{13}C). The crystal and molecular structure of IVA was determined by an X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

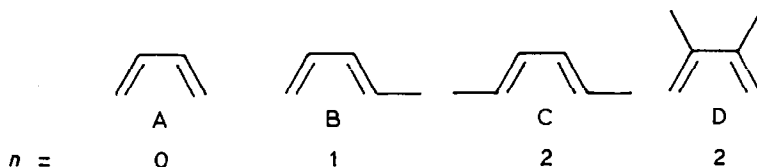
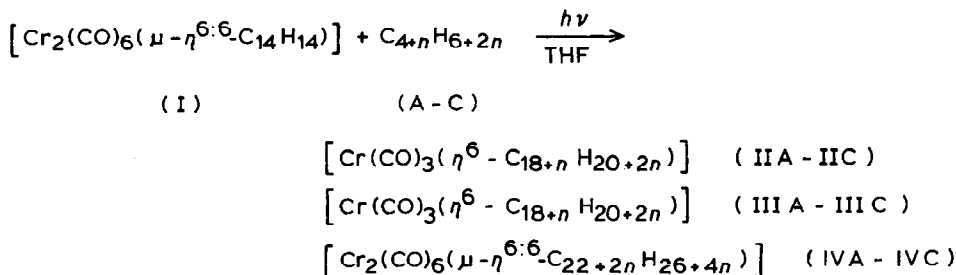
UV-Bestrahlung von Hexacarbonyl- $\mu\text{-}\eta^{6:6}\text{-1,1'}$ -bi(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)dichrom(0) (I) in THF in Gegenwart von 1,3-Butadien (A), *E*-1,3-Pentadien (B) und *EE*-2,4-Hexadien (C) ergibt durch eine zweifache [4 + 6]-Cycloaddition bevorzugt Hexacarbonyl- $\mu\text{-}2\text{-}5 : 8,9\text{-}\eta\text{-}2'\text{-}5' : 8',9'\text{-}\eta\text{-}11,11'$ -bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) Komplexe (IVA–IVC). Teilweise Dekomplexierung nach der ersten [4 + 6]-Cycloaddition führt zu isomeren Tricarbonyl- $2\text{-}5 : 8,9\text{-}\eta\text{-}$ (IIA–IIC) und Tricarbonyl- $2'\text{-}7'\text{-}\eta\text{-}\{11\text{-}(2',4',6'\text{-cycloheptatrien-1'-yl})\text{-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}\}$ chrom(0) Komplexen (IIIA–IIIC). Mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (D) wird vor allem Dicarbonyl- $2\text{-}6 : 2'\text{-}4'\text{-}\eta\text{-}\{1(2',3'\text{-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl})\text{-}7\text{-}(8'',9''\text{-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-}2'',4'',8''\text{-trien-}11''\text{-yl})\text{cyclohepta-}3,5\text{-dien-}2\text{-yl}\}$ chrom(0) (VD) neben kleinen Mengen an Pentacarbonyl- $\mu\text{-}2\text{-}6 : 2'\text{-}4'\text{-}\eta\text{-}2''\text{-}7''\text{-}\eta\text{-}\{1\text{-}(2',3'\text{-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl})\text{-}7\text{-}(2'',4'',6''\text{-cycloheptatrien-1''-yl})\text{-cyclohepta-}3,5\text{-dien-}2\text{-yl}\}$ dichrom(0) (VID) und Tricarbonyl- $2'\text{-}7'\text{-}\eta\text{-}\{11\text{-}(2',4',6'\text{-cycloheptatrien-1'-yl})\text{-}8,9\text{-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-}2,4,8\text{-trien}\}$ chrom(0) (IIID) erhalten. VD addiert CO zum Tricarbonyl- $2\text{-}5 : 8,9\text{-}\eta\text{-}11,11'$ -bi(8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)chrom(0) (VIID). Schliesslich wird D an VID zum Pentacarbonyl- $\mu\text{-}2\text{-}6 : 2'\text{-}4'\text{-}\eta\text{-}2''\text{-}5'' : 8'',9''\text{-}\eta\text{-}\{1\text{-}(2',3'\text{-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl})\text{-}7\text{-}(8'',9''\text{-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-}2'',4'',8''\text{-trien-}11''\text{-yl})\text{cyclohepta-}3,5\text{-dien-}2\text{-yl}\}$ dichrom(0) (VIID) addiert. Von IVA–IVC können die Kohlenwasserstoff-Liganden IXA–IXC durch $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in guten Ausbeuten freigesetzt werden. Die Konstitution der Verbindungen IIA–IXC wurde durch IR- und NMR-Spektroskopie (^1H , ^{13}C) ermittelt. Die Kristall- und Molekülstruktur von IVA wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Einführung

Übergangsmetall-Komplexe des 1,1'-Bi(2,4,6-cycloheptatrien-1-yls) (CH-CH) [2] sind schon länger bekannt. So reagiert $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ thermisch mit CH-CH glatt zu $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH-CH})]$ und $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{CH-CH})]$ [3]. Die homologe Chrom-Verbindung, $[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{CH-CH})]$ (I), ist durch reduktive Dimerisierung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)][\text{BF}_4]$ mit Zink [4] oder Carbonylmetallaten [5] zugänglich. Komplexe mit CH-CH-Brückenliganden zwischen unterschiedlichen Metallen wurden ebenfalls beschrieben [6]. Da in I zwei an Chrom η^6 -koordinierte Cycloheptatrien-Einheiten enthalten sind, war zu erwarten, dass diese ähnlich wie in Tricarbonyl- $\eta^6\text{-}1,3,5\text{-cycloheptatrien-chrom(0)}$ [2] oder Tricarbonyl- $\eta^6\text{-}8,8\text{-dimethylheptafulven-chrom(0)}$ [7] mit konjugierten Dienen photochemisch [4 + 6]-Cycloadditionen ergeben [8–13]. Durch zweifache [4 + 6]-Cycloaddition sollte sich zwischen den beiden Chrom-Zentren der 11,11'-Bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)-Brückenligand (BU-BU) aufbauen lassen [14]. Über die Photoreaktion von I mit einfachen Dienen soll im folgenden berichtet werden.

Präparative Ergebnisse

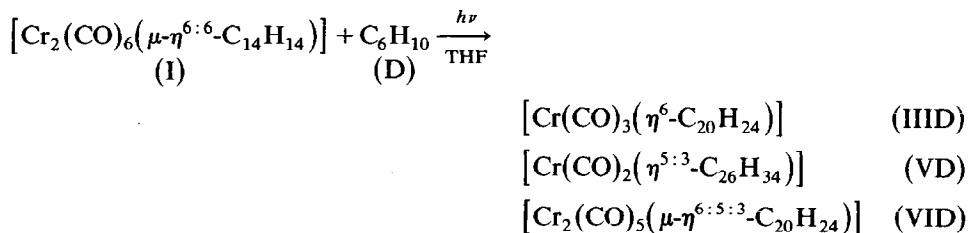
Hexacarbonyl- μ - $\eta^{6:6}$ -1,1'-bi(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)dichrom(0) (I) ist in unpolaren Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Daher müssen die Photoreaktionen mit 1,3-Butadien (A), *E*-1,3-Pentadien (B), *EE*-2,4-Hexadien (C) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (D) in THF durchgeführt werden. Die UV-Bestrahlung bei 263 K liefert Gemische aus jeweils drei Produkten.



Nach Beendigung der Photoreaktion wird das THF abgezogen und IIA–IIC sowie IIIA–IIIC werden mit *n*-Hexan bei R.T. aus dem Rohprodukt extrahiert. IIIA und IIIB entstehen nur in geringen Mengen und sind lediglich IR-spektroskopisch nachweisbar. Die hellroten Komplexe IIA und IIB kristallisieren beim Abkühlen der Lösung rein aus. Da IIC und IIIC etwa im Molverhältnis 3/1 anfallen, ist nach dem Auskristallisieren der Hauptmenge an IIC eine chromatographische Auftrennung an Al_2O_3 notwendig.

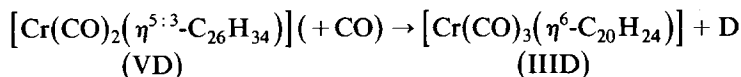
Aus den rotbraunen Rückständen der *n*-Hexan-Extraktion werden die Hauptprodukte der Umsetzung, IVA–IVC mit heissem Toluol herausgelöst. Beim Abkühlen der Toluol-Lösungen auf 253 K scheiden sie sich in Form roter Kristalle in ca. 50%-iger Ausbeute ab.

Mit D als Dien-Komponente ergibt die Photoreaktion ebenfalls drei Produkte, doch unterscheiden sich diese teilweise von denen, die mit A–C erhalten werden.

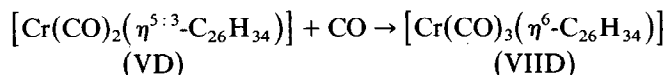


IIID–VID sind sämtlich in *n*-Hexan löslich. Ihre Auftrennung erfolgt chromatographisch an Al_2O_3 . Aus den drei Fraktionen werden IIID–VID durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan als rote Kristalle erhalten. VD fällt als Hauptprodukt an, neben nur geringen Mengen an IIID und VID.

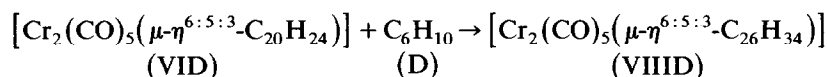
Erhitzt man VD in n-Hexan, so bildet sich unter Abspaltung von D und Aufnahme von CO aus gleichzeitig zersetztem VD in akzeptablen Ausbeuten IIID.



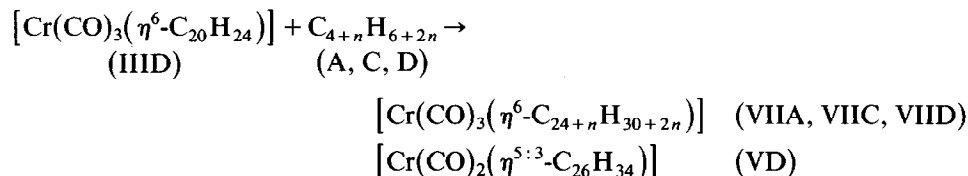
VD addiert unter Normalbedingungen CO und liefert nahezu quantitativ den tiefroten Tricarbonyl-Komplex VIID.



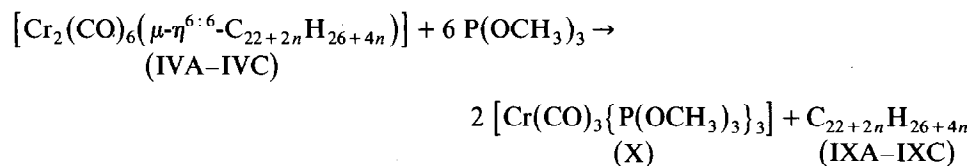
Photochemisch reagiert VID in n-Hexan mit einem zweiten Molekül D zu dem Zweikernkomplex VIIID. Da VID selbst nur in geringen Mengen anfällt, konnten von VIIID nur wenige kleine Kristalle isoliert werden, die lediglich für die Aufnahme des IR-Spektrums ausreichen.



Weiterhin wurde IIID photochemisch in n-Hexan mit A, C und D umgesetzt. Mit A und C entstehen die Tricarbonyl-Komplexe VIIA und VIIC, mit D die bereits erwähnten Komplexe VD und VIID.



Die Kohlenwasserstoff-Liganden von IVA–IVC können mit $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ in Toluol-Lösung leicht abgespalten werden.



IR-Spektren

Die Komplexe IIA–VIIID lassen sich anhand ihrer $\nu(\text{CO})$ -Spektren (Tab. 1) in vier Gruppen gliedern. IIA–IIC sowie IVA–IVC zeigen jeweils zwei Banden unterschiedlicher Intensität, wie sie für $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen mit lokaler C_{3v} -Symmetrie typisch sind. Man findet für IIA und IVA, IIB und IVB sowie IIC und IVC identische Bandenlagen. Die Ausgangsverbindung I und die Komplexe IIIC, IIID und VIID besitzen je drei etwa gleichintensive Absorptionen, die faciale $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen mit lokaler C_3 -Symmetrie anzeigen. VD ergibt zwei gleichintensive $\nu(\text{CO})$ -Banden die für eine angulare $\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Einheit sprechen. Für VID und VIIID resultieren schliesslich fünf scharfe Absorptionen, die sich einer facialen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - und einer angularen $\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Gruppe zuordnen lassen.

NMR-Spektren

Die Struktur von I wurde bislang nicht unzweideutig ermittelt. Da die Verknüpfung der beiden 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-Reste zwischen C(1) und C(1') sowohl in *exo*- als auch in *endo*-Position erfolgen kann, sind für den CH-CH-Brückenliganden prinzipiell drei Konfigurationen, nämlich die *exo-exo*-, die *exo-endo*- und *endo-endo*-Formen denkbar [15]. Eine Entscheidung zwischen diesen Konfigurationen kann wie bei 7-*exo*- oder 7-*endo*-substituierten Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0)-Komplexen anhand der vicinalen Kopplungskonstanten zwischen H(1), H(7) und H(6), H(7) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch erfolgen [16,17]. Allerdings fehlten von I bisher brauchbare $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten. Diese wurden an einer Benzol- d_6 -Lösung von I gewonnen, die, um die Löslichkeit von I zu erhöhen, bei 333 K vermessen wurde (Tab. 2). Man beobachtet vier nach höherer Ordnung aufgespaltene Multipletts (2/4/4/4), aus denen die $^1\text{H-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten des CH-CH-Liganden ermittelt werden konnten. Diese stimmen mit denen von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-1,3,5-cycloheptatrien})]$ -Komplexen [16,17] weitgehend überein. Die vicinalen Kopplungskonstanten $^3J(\text{H}(1)\text{-H}(2)) = ^3J(\text{H}(1)\text{-H}(7)) = ^3J(\text{H}(1')\text{-H}(2')) = ^3J(\text{H}(1')\text{-H}(7'))$ betragen 7.7 Hz, was für die *endo*-Stellung von H(1) und H(1') und damit für die *exo-exo*-Form spricht [16]. Dem steht zwar die chemische Verschiebung von H(1), H(1') mit δ 0.69 ppm scheinbar entgegen, die eher auf die *exo*-Stellung hindeutet, doch ist zu bedenken, dass bei Vorliegen von I in der *exo-exo*-Form, die *endo*-ständigen Protonen H(1), H(1') in den Anisotropiebereich des jeweils anderen Ringes hineinragen und daher nach höheren Feldern verschoben werden. Somit ist von den drei möglichen Konfigurationen für I, *exo-exo*, *exo-endo*, und *endo-endo*, der ersten die höchste Wahrscheinlichkeit einzuräumen. Dies wäre auch im Einklang mit einem für I gemachten Konfigurations-Vorschlag [15].

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von IIA-VIIID (Tab. 2) erkennt man die charakteristischen Signalsätze von freien [18] und η^6 -koordinierten 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl

(Fortsetzung s.S. 228)

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -BANDEN DER KOMPLEXE IIA-VIIID (cm^{-1}) IN n-HEXAN UND VON I IN THF ^a

Komplex	$\text{Cr}(\text{CO})_3$		$\text{Cr}(\text{CO})_2$	
IIA	1983m	1906s		
IIB	1980m	1905s		
IIC	1981m	1905s		
IVA	1983m	1906s		
IVB	1980m	1905s		
IVC	1981m	1905s		
VIIA	1981m	1905s		
VIIIC	1978m	1903s		
I	1973s	1915s	1888s	
IIIC	1989s	1930s	1905s	
IIID	1987s	1928s	1905s	
VIIID	1977s	1900s	1893s	
VD				1942s 1865s
VID	1988s	1929s	1905s	1947s 1872s
VIIID	1976s	1900s	1894s	1941s 1864s

^a Ungefähre Bandenintensitäten s = stark, m = mittelstark.

TABELLE 2

¹H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE IIA-VIID UND DER KOHLENWASSERSTOFFLIGANDEN IXA-IXC IN BENZOL-*d*₆ BEI 293 K (in δ (ppm) rel. TMS)

Verbindung	Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl							2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl				
	1,6	2,5	3,4	7,10	7',10'	8,9	11	1	2,7	3,6	4,5	
I												
IIA	2.59	4.13	4.60	2.78	1.70	5.73	0.64	0.69	2.55	4.03	5.06 ^b	
IIB	2.61	4.15	4.63	1.41 ^a	2.11	5.46	0.69	1.99	4.72	6.03	6.48	
IIC	2.42	4.32	4.63	2.79	1.77	5.69		1.98	4.74	6.04	6.48	
IIIC	2.45	4.34	4.64	1.43 ^a	2.16	5.41	0.74	1.96	4.76	6.05	6.50	
IIID	2.16	5.52	5.72	1.02 ^a	1.99	5.19	0.07	2.82	3.11	4.17	5.07	
IIIA	2.29	5.32	5.60	1.85	2.02	1.48 ^a	0.01	2.79	3.11	4.20	5.10	
IIIV	2.06	4.00	4.43	2.69	1.63	5.70	0.45					
IIIVB	2.02	4.02	4.55	1.41 ^a	2.10	5.42	0.47					
IIIVC	1.94	4.16	4.55	2.67	1.67	5.65						
IIIVCA	1.96	4.18	4.47	1.41 ^a	2.09	5.37	0.50					
IIIVCB	2.81	5.62	5.81	2.31	2.31	5.76	0.41					
IIIVCB	2.82	5.75	5.75	1.17 ^a	2.56	5.46	0.39					
IIIVCB	2.68	5.75	5.75	2.31	2.31	5.53						
IIIVCB	2.75	5.87	5.87	1.19 ^a	2.57	5.39	0.59					

Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl										
	1,6	2,5	3,4	7,10	7',10'	8,9	11			
VIIA	2.48	4.27	4.75	2.73	2.82	5.76	0.66			
VIIIC	2.30	4.47	4.79	2.15	1.44 ^a	5.43	0.72			
VIIID	2.57	4.43	4.84	2.11	2.57	1.90	0.62			
	1-(2',3'-Dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-cyclohepta-									
	-3,5-dien-2,7-diyl									
	1,7	2,6	3,5	4	1'	2',3'	4'			
VD	3.35	5.76	5.81	2.29	1.86	1.60 ^a	1.01			
	1.97	5.28	5.66	2.50	2.16	1.63 ^a				
	2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl									
	1	2,7	3,6	4,5						
VID	2.58	3.74	5.00	6.11						
		4.28	5.37	6.21						
	2.33	3.32	5.27	5.98	2.58	2.52 ^a	4.50			
	1.28	5.08	5.98		2.58	2.86 ^a	4.63			

^a Methylsignal, ^b Messung bei 333 K.

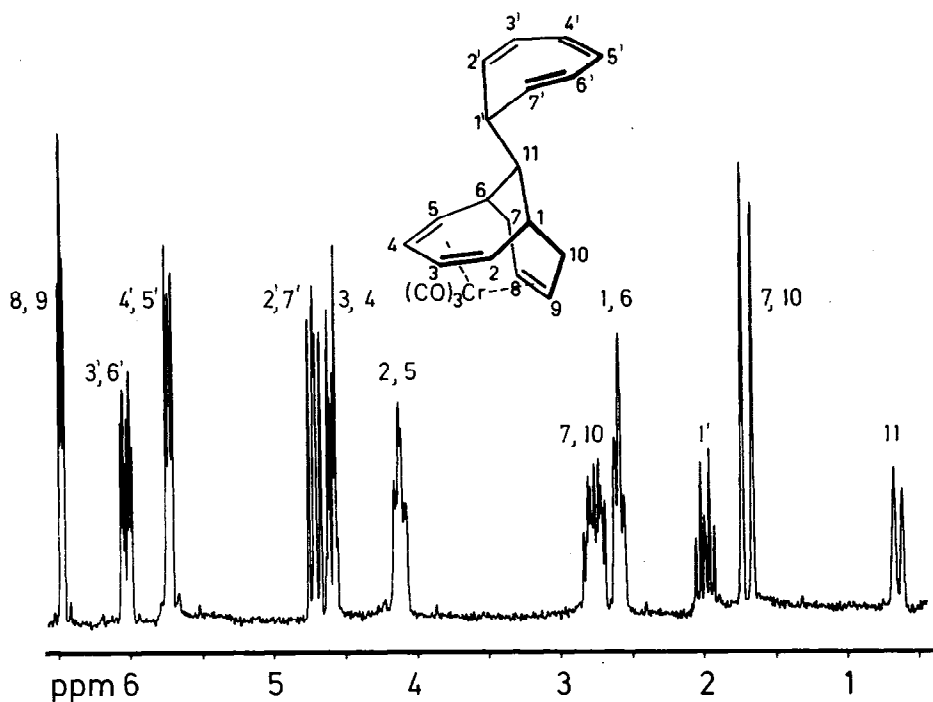


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tricarbonyl-2-5:8,9- η -(11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-bicyclo[4.4.1]-undeca-2,4,8-trien)chrom(0) (IIA) in Benzol- d_6 bei 293 K.

(CH) [16,17] sowie Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl-Einheiten (BU) und bei den Produkten VD, VID, VIID auch die von $\eta^{5:3}$ -koordinierten 1-(2',3'-Dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-cyclohepta-3,5-dien-2,7-diyl-Resten (BC). Lagen und Strukturen der zugehörigen Signale entsprechen weitgehend denen von I, von Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien sowie dessen Chrom(0)- und Molybdän(0)-Komplexen [9,10]. Ferner korrespondieren die $^1\text{H-NMR}$ -Signale des BC-Restes mit denen von Dicarboxyl- $\eta^{5:3}$ -1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-isopropyliden-cyclohepta-3,5-dien-2-yl-chrom [12,13].

Da für die genannten Verbindungen detaillierte Analysen der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren vorliegen, erübrigen sich diese für die Signale der strukturell verwandten Reste in IIA–VIID. Anhand der recht typischen Signalmuster kann die in Tab. 2 angegebene Zuordnung mit grosser Sicherheit vorgenommen werden.

Bei IIA–IIC treten Signale einer η^6 -BU- und einer freien CH-Einheit auf (Fig. 1). Aufschlussreich ist die vicinale Kopplung der Methinprotonen an der Verknüpfungsstelle zwischen der η^6 -BU- und der CH-Einheit, $^3J(\text{H}(1')\text{--H}(11))$ 11.5 Hz. Hieraus ist eine Bevorzugung der *s-trans*-Stellung von H(1) und H(11) abzulesen.

Bei IIC, IIID (IIIA und IIIB entstehen nur in sehr kleinen Mengen) ergibt sich aus den Spektren das Vorliegen einer freien BU- und einer η^6 -CH-Gruppierung, d.h. das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment ist gerade umgekehrt wie in IIA–IIC an den BU-CH Liganden koordiniert. IIA–IIC und IIIA–IIID sind mithin BU-CH-Komplexe, in denen der Kohlenwasserstoff ambident einmal über den BU-Rest, und zum andern über den CH-Rest an das Chrom gebunden ist.

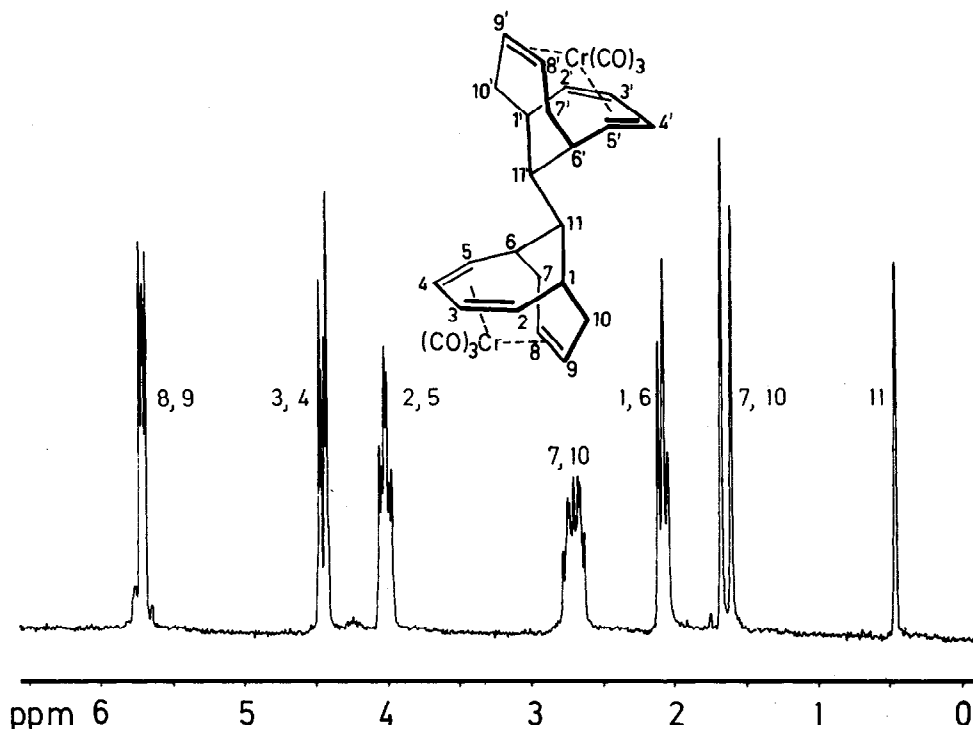


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektrum von Hexacarbonyl- μ -2-5:8,9- η -2'-5':8',9'- η -11,11'-bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVA) in Benzol- d_6 bei 293 K.

Die einfachsten ^1H -NMR-Spektren ergeben IVA und IXA. Man findet lediglich sieben Signale (2/4/4/4/4/4/4) von η^6 -BU- (IVA, Fig. 2) bzw. von BU-Resten (IXA). Damit ist IVA als zweikerniger Komplex des Kohlenwasserstoffs IXA charakterisiert. Weiterhin ist im zeitlichen Mittel für IVA und IXA C_{2h} - oder C_{2v} -Symmetrie zu folgern. Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe IVB, IVC und der daraus gewonnenen Kohlenwasserstoffe IXB, IXC unterscheiden sich nur substituentsbedingt von denen von IVA und IXA. Da die beiden Molekülhälften von Hexacarbonyl- μ -2-5:8,9- η -2'-5':8',9'- η -11,11'-bi(7-methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVB) und IXB chiral sind, sind *RR*-, *SS*- und *meso*-Formen zu erwägen. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen allerdings nur die Signale entsprechend einer Spezies. Dies könnte auf die bevorzugte Bildung nur einer der diastereomeren Formen deuten. Da andererseits die Chiralitätszentren in IVB und IXB weit voneinander entfernt sind, beeinflussen sie möglicherweise die chemischen Verschiebungen der Protonen in der anderen Molekülhälfte so wenig, dass keine Unterschiede zwischen diesen resultieren.

Nahe mit IVA-IVC und IXA-IXC sind die Einkernkomplexe VIIA, VIIC und VIID verwandt, die Signale von η^6 -BU- und BU-Resten zeigen.

Für VD sind aus dem ^1H -NMR-Spektrum ein $\eta^{5:3}$ -BC- und ein BU-Rest, für VID ein η^6 -CH- und ein $\eta^{5:3}$ -BC-Rest und schliesslich für VIID η^6 -BU- und $\eta^{5:3}$ -BC-Gruppen zu erkennen, woraus unmittelbar ihre Konstitution folgt.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von IIA-IIC, IIID, IVA-IVC, IXA-IXC und VIIA-VIIC (Tab. 3) zeigen wiederum die typischen Signale von freien und koor-

TABELLE 3. ¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE IIA-VIID UND DER KOHLENWASSERSTOFFLIGANDEN IXA-IXC IN BENZOL-d₆ BEI 293 K (in δ (ppm) rel. TMS)

Verbindung	Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl							2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl			CO
	1,6	2,5	3,4	7,10	R(7)eR(10)	8,9	11	1	2-7		
IIA	45.63	94.52	97.21	41.72		118.89	46.30	40.00	123.41 124.99		233.22 239.19
IIB	47.83	90.91	97.15	41.21	21.29	117.18	48.81	41.69	130.59 123.24		232.98 233.18
IIC	53.11	94.64	97.58	45.28		128.23			125.02 130.52		236.05 232.73
IIID	52.81	90.82	97.58	47.90	21.39	123.16	49.65	41.27	123.42 125.06 130.52		236.17 232.42
IIIA	39.69	133.13	129.83	35.97	22.17	126.84	53.12	38.47	67.56 97.31 98.63		223.71 233.10 224.13
IIIB	46.09	94.44	96.49	41.19		119.03	49.62				232.13
IIIC	47.17	89.69	98.05	37.72	21.75	116.30	48.40				232.13
IIID	48.40	93.51	98.75	40.07		124.27					223.31
IIIE	53.62	90.74	96.81	47.57	21.89	123.44	51.29				231.95
IXA	39.37	131.87	136.45	32.29		126.25	48.54				
IXB	39.91	129.71	136.18	32.33	22.12	126.68	48.81				
IXC	46.76	133.49	139.38	38.03		127.67					
IXD	46.97	133.41	137.08	38.08	22.17	127.66	49.08				

Verbindung	Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl							CO							
	1,6	2,5	3,4	7,10	R(7)- R(10)	8,9	11								
VIIA	45.76	95.63	97.18	41.46		119.38	49.08	40.20	125.96	134.63	39.47	22.04	129.95	47.35	233.56 236.77
VIIIC	53.22	91.97	97.64	47.78	21.80	123.82	50.44	40.27	126.00	134.66	39.40	21.97	129.97	47.30	233.04 236.21
VIIID	49.66	95.43	99.26	47.28	21.97	130.01	48.71	40.42	126.30	135.15	39.42	22.05	133.40	46.75	231.12 233.38

dinierten CH- und BU-Resten. Die Signale lassen sich durch Spektrenvergleich mit 1,3,5-Cycloheptatrien [19], Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien [9,10], Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) [20,21] und Tricarbonyl- η^6 -bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0) [9,10] eindeutig zuordnen. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelte Konstitution der in dieser Arbeit beschriebenen Komplexe und Kohlenwasserstoffe wird dadurch weiter untermauert.

TABELLE 4

LAGEPARAMETER DER NICHTWASSERSTOFFATOME MIT ÄQUIVALENTEN TEMPERATURFAKTOREN VON HEXACARBONYL- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -BI(BICYCLO[4.4.1]UNDECA-2,4,8-TRIEN-11-YL)DICHROM(0) (IVA) ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	B (Å ²)
Cr(1)	0.55608(3)	0.30889(3)	0.44734(3)	2.289(9)
Cr(1')	-0.06262(3)	0.13374(3)	0.24523(3)	2.73(1)
C(1)	0.4290(2)	0.1460(2)	0.3299(2)	2.25(6)
C(1')	0.1425(2)	0.2662(2)	0.2901(2)	2.53(6)
C(2)	0.4921(2)	0.2317(2)	0.3077(2)	2.52(6)
C(2')	0.0523(2)	0.2343(2)	0.3428(2)	2.80(6)
C(3)	0.4601(2)	0.3231(2)	0.3040(2)	2.69(6)
C(3')	0.0410(2)	0.1500(2)	0.3856(2)	3.02(7)
C(4)	0.4006(2)	0.3659(2)	0.3694(2)	2.74(6)
C(4')	0.0640(2)	0.0621(2)	0.3474(2)	2.86(6)
C(5)	0.3687(2)	0.3209(2)	0.4450(2)	2.43(6)
C(5')	0.1001(2)	0.0504(2)	0.2620(2)	2.80(6)
C(6)	0.3232(2)	0.2237(2)	0.4503(2)	2.21(6)
C(6')	0.1827(2)	0.1072(2)	0.2178(2)	2.42(6)
C(7)	0.3843(2)	0.1780(2)	0.5410(2)	2.86(6)
C(7')	0.1321(2)	0.1240(2)	0.1136(2)	3.49(7)
C(8)	0.5084(2)	0.1774(2)	0.5477(2)	2.80(6)
C(8')	0.0217(2)	0.1719(2)	0.1008(2)	3.41(7)
C(9)	0.5631(2)	0.1369(2)	0.4847(2)	2.86(6)
C(9')	0.0019(2)	0.2544(2)	0.1386(2)	3.47(7)
C(10)	0.5092(2)	0.0853(2)	0.3963(2)	2.91(7)
C(10')	0.0867(2)	0.3147(2)	0.1994(2)	3.51(7)
C(11)	0.3166(2)	0.1632(2)	0.3609(2)	2.03(6)
C(11')	0.2300(2)	0.1944(2)	0.2727(2)	2.15(6)
C(12)	0.6108(2)	0.4215(2)	0.4190(2)	3.11(7)
C(12')	-0.1580(2)	0.0762(2)	0.3122(2)	3.89(8)
C(13)	0.7015(2)	0.2747(2)	0.4471(2)	3.29(7)
C(13')	-0.1724(2)	0.2252(2)	0.2272(2)	3.62(7)
C(14)	0.5779(2)	0.3585(2)	0.5692(2)	2.77(6)
C(14')	-0.1243(2)	0.0491(2)	0.1528(2)	3.65(7)
O(12)	0.6501(2)	0.4925(2)	0.4036(2)	4.93(6)
O(12')	-0.2210(2)	0.0393(2)	0.3517(2)	6.21(7)
O(13)	0.7946(2)	0.2591(2)	0.4465(2)	5.29(6)
O(13')	-0.2409(2)	0.2813(2)	0.2191(2)	5.53(5)
O(14)	0.5907(2)	0.3947(1)	0.6424(1)	4.00(5)
O(14')	-0.1619(2)	-0.0074(2)	0.0990(2)	5.95(6)

^a Anisotrop verfeinerte Atome sind in Form der isotropen äquivalenten thermischen Parameter angegeben, die durch $(4/3)[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab(\cos \gamma)B(1,2) + ac(\cos \beta)B(1,3) + bc(\cos \alpha)B(2,3)]$ definiert sind.

TABELLE 5

AUSGEWÄHLTE BINDUNGLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON HEXACARBONYL- μ -2-5:8,9- η -2'-5':8',9'- η -BI(BICYCLO[4.4.1]UNDECA-2,4,8-TRIEN-11-YL)DICHROM(0) (IVA)

Cr(1)–C(2)	229.3(2)	230.4(2)	C(5)–C(6)	150.5(3)	151.7(3)
Cr(1)–C(3)	218.3(2)	218.7(2)	C(6)–C(7)	152.4(3)	152.6(3)
Cr(1)–C(4)	218.8(2)	218.9(2)	C(7)–C(8)	150.5(3)	149.9(3)
Cr(1)–C(5)	229.5(2)	229.9(2)	C(8)–C(9)	134.3(3)	133.8(3)
Cr(1)–C(8)	249.5(2)	251.9(2)	C(9)–C(10)	151.0(3)	150.4(3)
Cr(1)–C(9)	251.9(2)	251.8(3)	C(10)–C(1)	151.4(3)	152.1(3)
Cr(1)–C(12)	181.9(2)	182.8(3)	C(1)–C(11)	153.6(3)	153.5(3)
Cr(1)–C(13)	184.7(3)	186.3(3)	C(6)–C(11)	153.2(3)	153.2(3)
Cr(1)–C(14)	185.3(2)	185.1(3)	C(11)–C(11')	156.3(3)	
C(1)–C(2)	151.2(3)	151.1(3)	C(12)–O(12)	116.2(3)	115.8(3)
C(2)–C(3)	136.6(3)	137.1(3)	C(13)–O(13)	116.2(3)	115.2(3)
C(3)–C(4)	142.0(3)	142.0(3)	C(14)–O(14)	115.2(2)	115.4(3)
C(4)–C(5)	136.9(3)	137.6(3)			

M(23) = Mitte von C(2)–C(3), M(45) = Mitte von C(4)–C(5),

M(89) = Mitte von C(8)–C(9)

M(23)–Cr(1)–M(45)	61.8(2)	61.8(2)	C(2)–C(3)–C(4)	124.4(2)	124.6(2)
M(23)–Cr(1)–M(89)	97.6(2)	97.9(2)	C(3)–C(4)–C(5)	124.3(2)	124.3(3)
M(23)–Cr(1)–C(12)	95.9(2)	97.5(2)	C(4)–C(5)–C(6)	129.3(2)	129.9(2)
M(23)–Cr(1)–C(13)	103.1(2)	99.8(2)	C(5)–C(6)–C(7)	108.0(2)	107.6(2)
M(23)–Cr(1)–C(14)	159.4(2)	160.3(2)	C(6)–C(7)–C(8)	113.4(2)	113.2(2)
M(45)–Cr(1)–M(89)	98.7(2)	98.3(2)	C(7)–C(8)–C(9)	125.2(2)	125.4(3)
M(45)–Cr(1)–C(12)	96.8(3)	96.9(2)	C(8)–C(9)–C(10)	125.0(2)	125.7(3)
M(45)–Cr(1)–C(13)	164.5(2)	161.5(2)	C(9)–C(10)–C(1)	112.5(2)	112.9(2)
M(45)–Cr(1)–C(14)	97.9(2)	98.6(2)	C(10)–C(1)–C(2)	107.3(2)	107.6(2)
M(89)–Cr(1)–C(12)	163.0(2)	162.2(2)	C(10)–C(1)–C(11)	115.3(2)	113.1(2)
M(89)–Cr(1)–C(13)	86.0(2)	85.6(2)	C(2)–C(1)–C(11)	116.5(2)	118.2(2)
M(89)–Cr(1)–C(14)	88.4(2)	86.6(2)	C(5)–C(6)–C(11)	116.6(2)	116.4(2)
C(12)–Cr(1)–C(13)	80.9(1)	83.0(1)	C(7)–C(6)–C(11)	114.2(2)	115.0(2)
C(12)–Cr(1)–C(14)	82.5(1)	81.9(1)	C(1)–C(11)–C(6)	114.2(2)	114.6(2)
C(13)–Cr(1)–C(14)	97.0(1)	99.6(1)	C(1)–C(11)–C(11')	109.3(2)	117.2(2)
C(1)–C(2)–C(3)	129.2(2)	128.8(2)	C(6)–C(11)–C(11')	115.9(2)	108.7(2)

Ebenen, gewichtete Standardabweichungen (pm)

Ebene 1	C(2), C(3), C(4), C(5)	0.3	0.3
Ebene 2	C(1), C(2), C(5), C(6)	1.1	1.7
Ebene 3	C(1), C(11), C(6)	0.0	0.0
Ebene 4	C(1), C(6), C(7), C(10)	4.8	1.7
Ebene 5	C(7), C(8), C(9), C(10)	1.2	0.6

Diederwinkel zwischen Ebenen

Ebene 1	Ebene 2	149.5	150.0
Ebene 2	Ebene 3	129.1	130.4
Ebene 3	Ebene 4	121.6	120.2
Ebene 4	Ebene 5	126.9	127.5

Molekülstruktur von Hexacarbonyl- μ - $\eta^{6:6}$ -11,11'-bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVA)

Komplex IVA kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Tab. 4, 5). Die ermittelte Struktur (Fig. 3) bestätigt die NMR-spektroskopisch gefundene Konstitu-

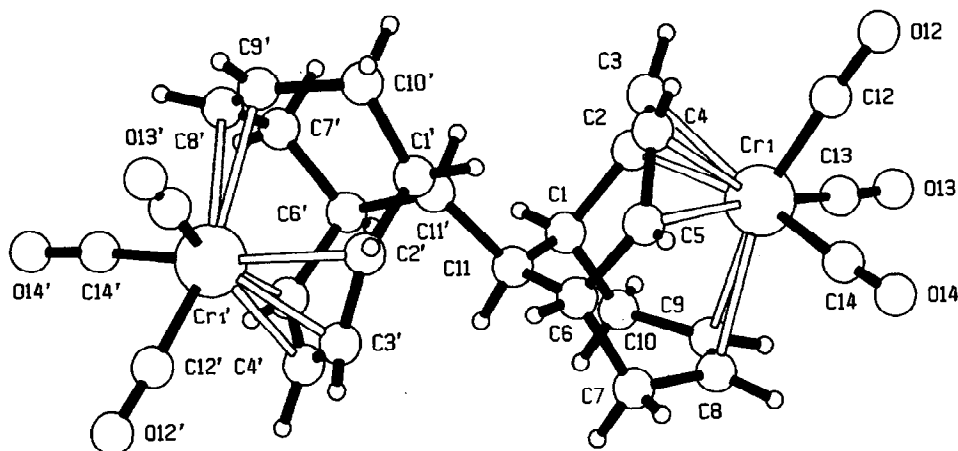


Fig. 3. Molekülstruktur von Hexacarbonyl- μ -2-5:8,9- η -2'-5':8',9'- η -11,11'-bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVA).

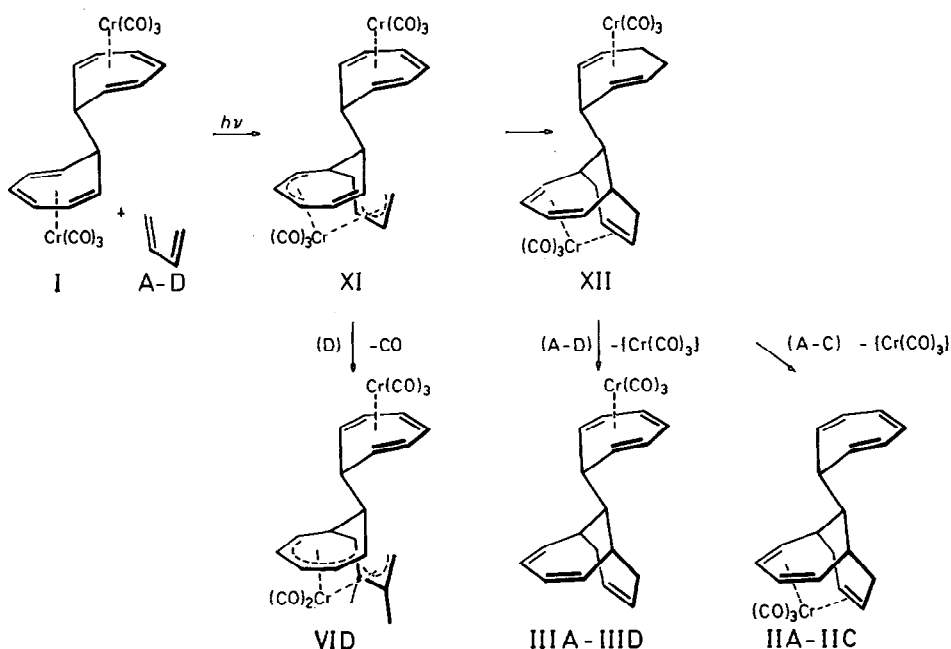
tion von IVA, sowie indirekt die *exo-exo*-Konfiguration von I. Das Molekül besitzt idealisiert C_i - anstelle der zu erwartenden C_{2h} -Symmetrie, bedingt durch eine Torsion der beiden $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-BU})]$ -Hälften um ihre Verknüpfungsachse C(11)–C(11'), abzulesen an den Torsionswinkeln C(1)–C(11)–C(11')–C(1') 144.9 und C(6)–C(11)–C(11')–C(6') 146.0°, die deutlich vom Idealwert von 180° für C_{2h} -Symmetrie abweichen.

Die interatomaren Abstände und Bindungswinkel innerhalb der beiden $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-BU})]$ -Hälften sind nahezu identisch (Tab. 5). In jeder dieser $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-BU})]$ -Hälften ist das Zentralmetall in guter Näherung oktaedrisch von drei CO-Liganden, einer konjugierten Dien-Einheit und einer isolierten CC-Doppelbindung umgeben. Die Cr(1)–C(*n*)-Abstände der koordinierten Dieneinheit werden im Mittel zu 219 pm (C(3), C(4)) bzw. 230 pm (C(2), C(5)) gefunden. C(8), C(9) der isolierten CC-Doppelbindung sind im Mittel mit 251 pm deutlich weiter von Cr(1) entfernt. Die gefundenen Bindungslängen entsprechen denen in Tricarbonyl- η^6 -7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0) [9] sowie Tricarbonyl- η^6 -13-isopropyliden-tricyclo[6.2.2.1^{2,7}]undeca-3,5,9-trien-chrom(0) [13]. In allen drei Komplexen liegt das starre Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-Gerüst vor, welches nur eine lockere Bindungsbeziehung zwischen der isolierten CC-Doppelbindung und dem Zentralmetall zulässt.

Die C–C-Bindungslängen innerhalb des 11,11'-Bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)-Liganden sowie die C–O-Bindungen der Carbonyl-Liganden liegen im üblichen Bereich [22] und weisen keine Auffälligkeiten auf.

Diskussion

Das Produktbild der Umsetzung von Hexacarbonyl- μ - $\eta^{6:6}$ -1,1'-bi(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)dichrom(0) (I) mit den konjugierten Dienen 1,3-Butadien (A), *E*-1,3-Pentadien (B), *EE*-2,4-Hexadien (C) und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (D) lässt Rückschlüsse auf den Ablauf der photochemischen Reaktion zu. Wie bereits für die

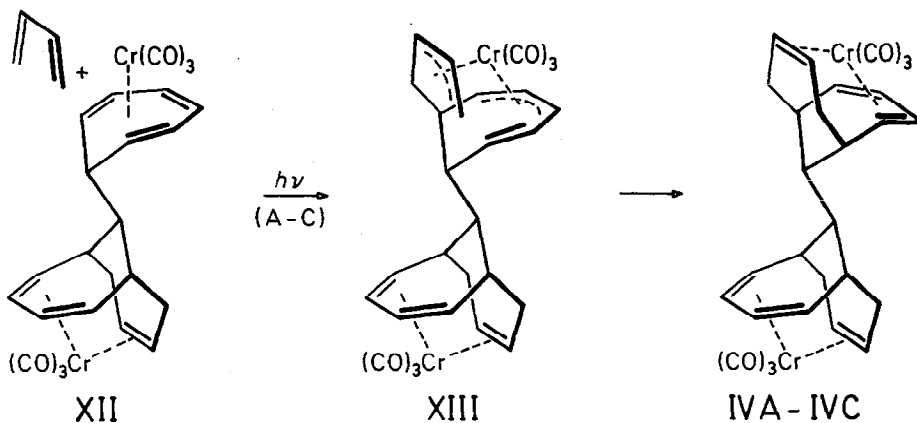


SCHEMA 1

Umsetzung von Tricarbonyl- η^6 -8,8-dimethylheptafulven-chrom(0) mit D nachgewiesen werden konnte, erfolgte die C-C-Verknüpfung zwischen Dien und koordiniertem 8,8-Dimethylheptafulven in der Koordinationssphäre des Chroms stufenweise mit Tricarbonyl- η^3 : η^3 -1-(2,3-dimethyl-3-buten-1,2-diyl)-7-isopropyliden-3,5-cycloheptadien-2-yl-chrom als Zwischenstufe [12,13]. Vergleichbare Zwischenstufen sind auch für I anzunehmen, wobei die beiden koordinierten Siebenringe nacheinander mit den eingesetzten konjugierten Dienen reagieren.

In einem ersten Schritt erfolgt C-C-Verknüpfung zwischen C(2) eines 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-Restes mit C(1) des eingesetzten Diens zu dem postulierten Intermediat XI (Schema 1). Mit D als Dien kommt es einerseits aus XI zur photochemischen CO-Abspaltung und Bildung des Nebenprodukts VID. Mit A-C und D wird andererseits durch eine weitere C-C-Verknüpfung die [4 + 6]-Cycloaddition vervollständigt und das Intermediat XII gebildet. Dieses wird zwar nicht isoliert, wohl aber dessen Folgeprodukte IIA-IIC bzw. IIIA-IIIID. Diese entstehen aus XII durch Dekomplexierung des Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl- oder des 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-Restes durch das Lösungsmittel THF. Das $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{THF})_3]$ ist instabil und zerfällt bei der Aufarbeitung der Reaktionslösung in $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ und nicht näher untersuchte Zersetzungsprodukte. Die Dekomplexierung des 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-Restes ist, wie an den Ausbeuten von IIA-IIC erkennbar, stärker bevorzugt als die der Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl-Gruppe. So lassen sich IIIA und IIIB nur IR-spektroskopisch nachweisen.

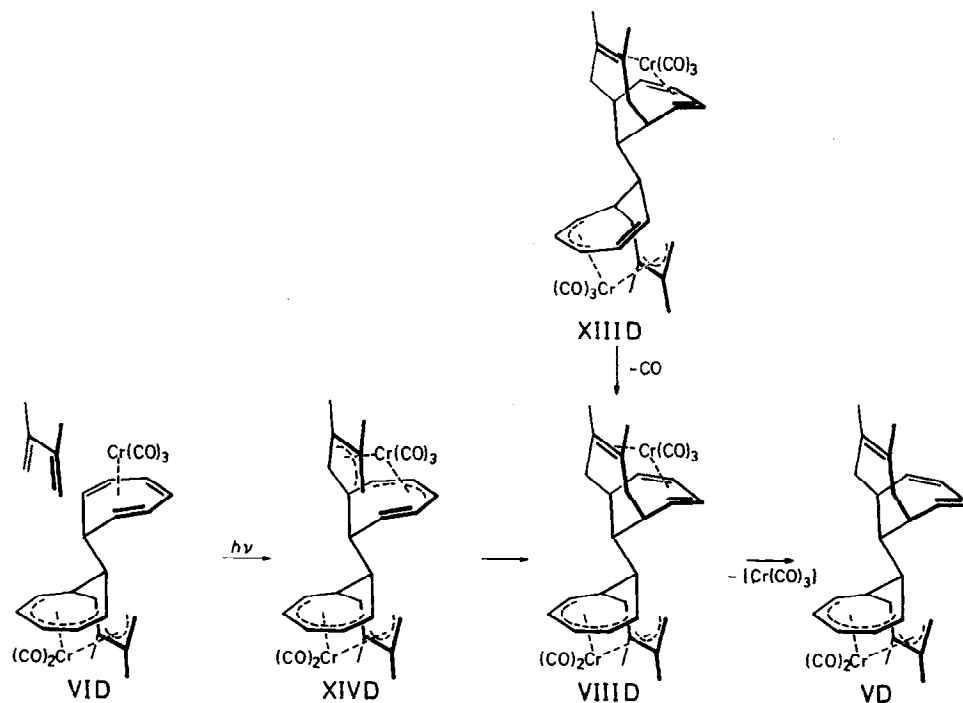
Rascher als die Dekomplexierung erfolgt der photochemisch induzierte Angriff von A-C auf XII, über das denkbare Intermediat XIII zu den Hauptprodukten der Reaktionen IVA-IVC (Schema 2).



SCHEMA 2

Bei der Umsetzung von I mit D erklärt eine photochemische CO-Abspaltung aus dem Intermediat XIII zu VIII D und dessen nachfolgende Dekomplexierung am Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl-Rest zwanglos die Entstehung des Hauptproduktes VD (Schema 3). Die Bildung von VD über VIII D ist auch ausgehend von VID über XIV D in Erwägung zu ziehen.

Die weitere Umsetzung von VD mit CO unter Vervollständigung der [4 + 6]-Cycloaddition zu III D ist der von Dicarboxyl- $\eta^{5:3}$ -1-(2,3-dimethyl-3-buten-1,2,-diyl)-



SCHEMA 3

7-isopropyliden-3,5-cycloheptadien-2-yl-chrom mit CO an die Seite zu stellen, die unter ähnlich milden Bedingungen glatt abläuft [12,13].

Vergleicht man die Ergebnisse der Umsetzung von I mit den konjugierten Dienen A–D mit denen an Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) [8–11] und Tricarbonyl- η^6 -8,8-dimethylheptafulven-chrom(0) [12–14], so fällt die Parallelität im Verhalten zu Letzterem auf, obwohl die elektronischen Gegebenheiten von I eher denen von Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) entsprechen. Die De-komplexierung in THF ist nicht unerwartet und wurde auch bei der photochemischen Umsetzung von Hexacarbonyl- μ - $\eta^{6:6}$ -heptafulvalen-dichrom(0) mit konjugierten Dienen beobachtet [1].

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter gereinigtem, trockenem Stickstoff vorgenommen. Die eingesetzten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid absolutiert und stickstoffgesättigt. Das zur Chromatographie verwandte Aluminiumoxid (Woelm) wurde 4 h bei 453 K i. Hochvak. ausgeheizt und mit 5 Gew. % stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert. Hexacarbonyl- μ - $\eta^{6:6}$ -1,1'-bi(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)dichrom(0) (I) wurde nach Literaturvorschrift [4] dargestellt. Die übrigen Reagentien waren handelsübliche Präparate. Photoreaktor: Duran, kühlbar; UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). NMR: WP 200, 200 MHz (^1H); 50.28 MHz (^{13}C) (Bruker). C-H-Elementaranalysen: Microanalyser 240 (Perkin–Elmer). IR: Modell 297 (Perkin–Elmer).

1. *Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIA) und Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVA)*

Eine Lösung von 220 mg (0.48 mmol) Hexacarbonyl- μ - $\eta^{6:6}$ -1,1'-bi(2,4,6-cycloheptatrien-1-yl)dichrom(0) (I) und 0.3 ml 1,3-Butadien (A) in 160 ml THF wird unter ständiger IR-Kontrolle bei 263 K bestrahlt. Sobald nach etwa 20 min die $\nu(\text{CO})$ -Banden von I verschwunden sind, wird das THF abgezogen und der rote Rückstand mit n-Hexan ausgewaschen. Die so erhaltene n-Hexan-Lösung wird auf ca. 50 ml eingengt und auf 253 K gekühlt. Es scheiden sich hellrote Kristalle von Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIA), ab, die einmal aus n-Hexan umkristallisiert werden. Ausbeute 25 mg (14% bez. auf I). Gef.: C, 67.5; H, 5.65. $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{CrO}_3$ (372.38) ber.: C, 67.73; H, 5.41%.

Der in n-Hexan unlösliche Rückstand des Rohproduktes wird mit heissem Toluol aufgenommen, die tiefrote Lösung über Filterflocken filtriert und auf ca. 20 ml eingengt. Bei 253 K kristallisieren nach ca. einer Woche rote Kristalle an Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVA) aus. Ausbeute 150 mg (56% bez. auf I). Gef.: C, 60.1; H, 4.79. $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{CrO}_6$ (562.50) ber.: C, 59.79; H, 4.66%.

2. *Tricarbonyl-1-5 : 8,9- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-7-methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIB) und Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(7-methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVB)*

Eine Lösung von 220 mg (0.48 mmol) I und 0.3 ml *E*-1,3-Pentadien (B) in 160 ml THF wird bei 263 K unter ständiger IR-Kontrolle bestrahlt. Nach 30 min sind die

$\nu(\text{CO})$ -Banden von I praktisch verschwunden. Das Reaktionsgemisch wird entsprechend 1. aufgearbeitet. Aus dem n-Hexan-Extrakt kristallisiert Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-7-methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIB) in hellroten Kristallen aus. Ausbeute 43 mg (23% bez. auf I). Gef.: C, 68,0; H, 5,74. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{CrO}_3$ (386,41) ber.: C, 68,38; H, 5,74%.

Mit heissem Toluol wird Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(7-methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVB) aus dem Reaktionsrückstand herausgelöst. Beim Abkühlen kristallisiert IVB in Form roter Kristalle aus, die aus Toluol umkristallisiert werden. Ausbeute 136 mg (48% bez. auf I). Gef. C, 60,0, H, 5,15. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cr}_2\text{O}_6$ (590,56) ber.: C, 61,02; H, 5,12%.

3. *Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIC), Tricarbonyl-2'-7'- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIIC) und Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVC)*

Eine Lösung von 220 mg (0,48 mmol) I und 0,3 ml *EE*-2,4-Hexadien (C) in 160 ml THF wird bei 263 K unter laufender IR-Kontrolle bestrahlt. Nach ca. 30 min sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden von I weitgehend verschwunden. Mit n-Hexan werden Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIC) und Tricarbonyl-2'-7'- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIIC) aus dem Reaktionsgemisch herausgelöst. Bei 253 K kristallisiert IIC aus. Ausbeute 40 mg (21% bez. auf I). Gef.: 69,1; H, 5,90. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{CrO}_3$ (400,44) ber.: C, 68,99; H, 6,04%.

Die Mutterlauge enthält neben etwas IIC vor allem IIIC, welches chromatographisch an Al_2O_3 gereinigt wird. Ausbeute 12 mg (6% bez. auf I). Gef.: 69,0; H, 5,94. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{CrO}_3$ (400,44) ber.: C, 68,99; H, 6,04%.

Mit heissem Toluol wird Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVC) aus dem Reaktionsrückstand herausgelöst. Bei 253 K kristallisiert IVC in roten Kristallen aus, die aus Toluol umkristallisiert werden. Ausbeute 155 mg (52% bez. auf I). Gef.: C, 62,1; H, 5,37. $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{Cr}_2\text{O}_6$ (618,61) ber.: C, 62,13; H, 5,54%.

4. *Tricarbonyl-2'-7'- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIID), Dicarbonyl-2-6 : 2'-4'- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-(8'',9''-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2'',4'',8''-trien-11''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}chrom(0) (VD) und Pentacarbonyl- μ -2-6 : 2'-4'- η -2''-7''- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-(2'',4'',6''-cycloheptatrien-1''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}dichrom(0) (VID)*

Eine Lösung von 220 mg (0,48 mmol) I und 0,3 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (D) in 160 ml THF wird unter ständiger IR-Kontrolle bestrahlt. Nach ca. 30 min sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden von I weitgehend verschwunden. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in n-Hexan aufgenommen und an einer mit Al_2O_3 gefüllten Säule (*l* 30 cm, *d* 2 cm) bei 273 K mit n-Hexan/Ether (10/1) chromatographiert. Als Vorlauf wird $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ abgetrennt.

Die 1. Zone enthält Dicarbonyl-2-6 : 2'-4'- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-

diyl)-7-(8'',9''-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2'',4'',8''-trien-11''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}chrom(0) (VD). Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand bei 193 K umkristallisiert. VD fällt in tiefroten Kristallen an. Ausbeute 118 mg (54% bez. auf I). Gef.: C, 73.9; H, 7.72. $C_{28}H_{34}CrO_2$ (454.57) ber.: C, 73.98; H, 7.54%.

Aus der 2. Zone wird Tricarbonyl-2'-7'- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIID) nach analoger Aufarbeitung erhalten. Hellrote Kristalle, Ausbeute 17 mg (9% bez. auf I). Gef.: C, 69.0; H, 5.94. $C_{23}H_{24}CrO_3$ (400.44) ber.: 68.99; H, 6.04%.

Entsprechend liefert die 3. Zone rote Kristalle an Pentacarbonyl- μ -2-6:2'-4'- η -2''-7''- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-(2'',4'',6''-cycloheptatrien-1''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}dichrom(0) (VID). Ausbeute 15 mg (6% bez. auf I). Gef.: C, 59.3; H, 4.91. $C_{25}H_{24}Cr_2O_5$ (508.45) ber.: C, 59.06; H, 4.76%.

5. *Tricarbonyl-2'-7'- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIID)*

Eine Lösung von 220 mg (0.48 mmol) VD in 100 ml n-Hexan wird 60 min unter Rückfluss erhitzt. Die orange-rote Reaktionslösung wird filtriert und auf 253 K abgekühlt. IIID scheidet sich in hellroten Kristallen ab. Ausbeute 160 mg (83% bez. auf VD). Analytische Daten s. 4.

6. *Tricarbonyl-2-5:8,9- η -11-11'-bi(8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)chrom(0) (VIID)*

Durch eine Lösung von 180 mg (0.39 mmol) VD in 100 ml n-Hexan wird bei R.T. 250 min lang CO geleitet. Man filtriert die Lösung, engt sie auf die Hälfte ein und kühlt auf 253 K ab. Tricarbonyl-2-5:8,9- η -11,11'-bi(8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)chrom(0) (VIID) scheidet sich in rotvioletten Kristallen ab, die einmal aus n-Hexan umkristallisiert werden. Ausbeute 180 mg (93% bez. auf VD). Gef.: C, 72.4; H, 7.19. $C_{29}H_{34}CrO_3$ (482.58) ber.: C, 72.18; H, 7.10%.

7. *Pentacarbonyl- μ -2-6:2'-4'- η -2''-5'':8'',9''- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-(8'',9''-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2'',4'',8''-trien-11''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}dichrom(0) (VIIID)*

Eine Lösung von 20 mg (0.04 mmol) Pentacarbonyl- μ -2-6:2'-4'- η -2''-7''- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-(2'',4'',6''-cycloheptatrien-1''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}dichrom(0) (VID) und 0.1 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (D) in 50 ml n-Hexan wird bei 263 K 7 min bestrahlt. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert, auf ca. 10 ml eingengt und auf 253 K gekühlt. Die wenigen abgeschiedenen roten Kristalle an Pentacarbonyl- μ -2-6:2'-4'- η -2''-5'':8'',9''- η -{1-(2',3'-dimethyl-3'-buten-1',2'-diyl)-7-(8'',9''-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2'',4'',8''-trien-11''-yl)cyclohepta-3,5-dien-2-yl}dichrom(0) (VIIID) reichen nur für die Aufnahme eines IR-Spektrums, nicht jedoch für weitere analytische Untersuchungen aus.

8. *Tricarbonyl-2-5:8,9- η -{11'-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl-8'-9'-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2',4',8'-trien}chrom(0) (VIIA)*

Eine Lösung von 100 mg (0.25 mmol) Tricarbonyl-2'-7'- η -{11-(2',4',6'-cycloheptatrien-1'-yl)-8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien}chrom(0) (IIID) in 100 ml n-Hexan wird mit 0.2 ml 1,3-Butadien (A) versetzt und bei 258 K 5 min lang bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert, auf ca. 30 ml

eingengt und auf 253 K gekühlt. Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -{11'-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl-8',9'-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2',4',8'-trien}chrom(0) (VIIA) fällt in rotvioioletten Kristallen an. Ausbeute 82 mg (72% bez. auf IIID). Gef.: C, 71.0; H, 6.71. C₂₇H₃₀CrO₃ (454.53) ber.: C, 71.35 H, 6.65%.

9. Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -{11'-(7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)-8',9'-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2',4',8'-trien}chrom(0) (VIIC)

Eine Lösung von 100 mg (0.25 mmol) IIIC und 0.2 ml *EE*-2,4-Hexadien (C) wird bei 258 K 9 min lang bestrahlt. Man verfährt wie unter 8. beschrieben und erhält Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -{11'-(7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)-8',9'-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2',4',8'-trien}chrom(0) (VIIC) in rotvioioletten Kristallen. Ausbeute 93 mg (77% bez. auf IIID). Gef.: C, 72.1; H, 7.25. C₂₉H₃₄CrO₃ (482.58) ber.: C, 72.18; H, 7.10%.

10. Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -11,11'-bi(8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)chrom(0) (VIID)

Eine Lösung von 100 mg (0.25 mmol) IIID und 0.2 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (D) in 100 ml n-Hexan wird bei 258 K 10 min lang bestrahlt und, wie unter 8. beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält Tricarbonyl-2-5 : 8,9- η -11,11'-bi(8,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)chrom(0) (VIID) in rotvioioletten Kristallen. Ausbeute 49 mg (41% bez. auf IIID). Analytische Daten s. 6. Die Mutterlauge von VIID wird auf ca. 15 ml eingengt und an Al₂O₃ (*l* 20 cm, *d* 2 cm) mit n-Hexan/Ether (10/1) chromatographiert. Aus der 1. roten Zone wird VD nach Umkristallisieren aus 5 ml n-Hexan erhalten. Ausbeute 47 mg (41% bez. auf IIID). Analytische Daten s. 4.

11. 11,11'-Bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl) (IXA)

Eine Lösung von 395 mg (0.7 mmol) Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVA) in 100 ml Toluol wird mit 6 ml P(OCH₃)₃ versetzt, auf 353 K erhitzt und bis zur Entfärbung bei dieser Temperatur belassen. Anschliessend wird die Lösung auf 30 ml eingengt und an Kieselgel (*l* 25 cm, *d* 2 cm) mit n-Hexan/Ether (10/1) chromatographiert. Man erhält eine blassgelbe Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels in Toluol aufgenommen wird. Abkühlen auf 253 K ergibt farblose Kristalle an 11,11'-Bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl) (IXA). Ausbeute 177 mg (87% bez. auf IVA). Gef.: C, 91.3; H, 9.02. C₂₂H₂₆ (290.45) ber.: C, 90.98; H, 9.02%.

12. 11,11'-Bi(7-methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl) (IXB)

Aus 410 mg (0.7 mmol) Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(7-methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVB) wird 11,11'-Bi(7-methyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl) (IXB) wie unter 11. beschrieben gewonnen. Farblose Kristalle, Ausbeute 183 mg (82% bez. auf IVB). Gef.: C, 90.2; H, 9.42. C₂₄H₃₀ (318.50) ber.: C, 90.51; H, 9.49%.

13. 11,11'-Bi(7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl) (IXC)

Aus 435 mg (0.7 mmol) Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVC) wird 11,11'-Bi(7,10-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl) (IXC) wie unter 11. be-

schrieben gewonnen. Farblose Kristalle, Ausbeute 197 mg (81% bez. auf IVC). Gef.: C, 90.1; H, 9.77. $C_{26}H_{34}$ (346.56) ber.: C, 90.11; H, 9.89%.

14. Röntgenstrukturanalyse von Hexacarbonyl- μ -2-5 : 8,9- η -2'-5' : 8',9'- η -11,11'-bi(bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-11-yl)dichrom(0) (IVA)

$C_{28}H_{26}Cr_2O_6$ kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit a 1224.19(23), b 1432.20(20), c 1425.88(32) pm, β 100.04(8)°, $Z = 4$, D_{ber} 1.518 g cm⁻³. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius) im ω -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo- K_α -Strahlung an einem Kristall mit den Dimensionen 0.12 × 0.28 × 0.08 mm³ gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 9.017 cm⁻¹ angebracht. Nach der Datenreduktion resultieren 3379 unabhängige Reflexe ($4.0^\circ \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$) mit $F_0^2 \geq 2.5\sigma(F_0^2)$. Die Struktur wurde zu $R = 0.037$, $R_w = 0.028$ verfeinert, wobei die Gewichte durch die Gleichung $w = k \cdot (\sigma^2(F_0) + 0.01 \cdot F_0^2)^{-1}$ gegeben waren.

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51918 der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Dank

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

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und E. Michels, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 59.
- 2 W. von E. Doering und L.H. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 352.
- 3 E.W. Abel, M.A. Bennett und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4559.
- 4 J.D. Munro und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3484.
- 5 B. Olgemüller und W. Beck, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 867.
- 6 M. Airoldi, G. Deganello, G. Dia und P. Saccone, *Inorg. Chim. Acta*, 41 (1980) 171.
- 7 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) C54.
- 8 S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 115.
- 9 C.G. Kreiter, E. Michels und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, 232 (1982) 249.
- 10 C.G. Kreiter und H. Kurz, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1494.
- 11 S. Özkar und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 229.
- 12 E. Michels und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) C1.
- 13 E. Michels, W.S. Sheldrick und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 964.
- 14 E. Michels, Dissertation Univ. Kaiserslautern, (1984).
- 15 R.W. Hoffmann, M. Lotze, M. Reiffen und K. Steinbach, *Liebigs Ann. Chem.*, (1981) 581.
- 16 P.L. Pauson, G.H. Smith und J.H. Valentine, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1057.
- 17 P.L. Pauson, G.H. Smith und J.H. Valentine, *J. Chem. Soc. C*, (1967) 1061.
- 18 H. Günther, M. Görlitz und H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron*, 24 (1968) 5665.
- 19 H. Günther und T. Keller, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3231.
- 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 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl. Clarendon Press, Oxford, (1984) 971.