

Preliminary communication

GEHINDERTE LIGANDENBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN

XIV*. DAS DYNAMISCHE VERHALTEN VON η -DIENCHROM(0)- UND MOLYBDÄN(0)-KOMPLEXEN

CORNELIUS G. KREJTER* und SAIM ÖZKAR**

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität München, Arcisstrasse 21, D-8000 München -2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. März 1978)

Summary

The stereochemistry of tetracarbonyl- η -1,5-cyclooctadienechromium(0) (I), tetracarbonyl- η -1,3-butadienechromium(0) (II), *mer*-tricarbonyltrimethylphosphite- η -1,5-cyclooctadienechromium(0) (III), *fac*-tricarbonyltrimethylphosphite- η -1,3-butadienechromium(0) (IV), and *cis*-dicarbonyldi- η -1,3-butadienemolybdenum(0) (V) has been investigated by ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. II, IV, and V show temperature-dependent ^{13}C NMR spectra, according to thermally activated polytopal rearrangements, possibly via trigonal prismatic transition states.

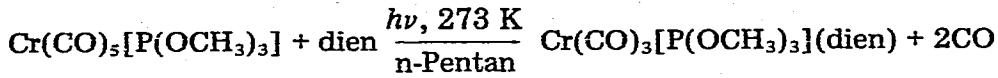
Übergangsmetallkomplexe konjugierter Di- und Triene, wie Tricarbonyl- η -1,3-butadien-eisen(0) [2,3], Tricarbonyl- η -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) [4] und mit diesen strukturell verwandte Komplexe [5,6], zeigen gehinderte Ligandenbewegungen. Diese Zuschrift soll unsere Studien über das dynamische Verhalten oktaedrischer Dienkomplexe des Chroms und Molybdäns kurz umreißen. Komplexe dieser Art, z.B. Tetracarbonyl- η -1,5-cyclooctadien-chrom(0) (I) [7], -molybdän(0) und -wolfram(0) [7,8,9], sowie *cis*-Dicarbonyl-di- η -1,3-cyclohexadien-molybdän(0) [10] sind schon lange bekannt, ihre Stereochemie wurde jedoch bisher nicht näher untersucht.

Die von uns NMR-spektroskopisch gewonnenen stereochemischen Ergebnisse sollen hier nur für fünf typische, besonders einfache Vertreter, nämlich I, Tetracarbonyl- η -1,3-butadien-chrom(0) (II) [11,12,13], *mer*-Tricarbonyltrimethylphosphit- η -1,5-cyclooctadien-chrom(0) (III), *fac*-Tricarbonyl-

*XIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

**Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Pfaffenbergstrasse 95, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.).

trimethylphosphit- η -1,3-butadien-chrom(0) (IV) und *cis*-Dicarbonyl-di- η -1,3-butadien-molybdän(0) (V) [14,15], dargelegt werden. III und IV sind gelbe, kristalline Verbindungen, die durch UV-Bestrahlung von $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]$ und 1,5- C_8H_{12} bzw. 1,3- C_4H_6 in *n*-Pentan erstmals dargestellt wurden.



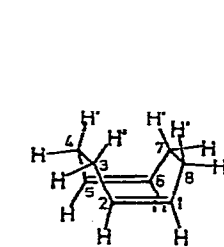
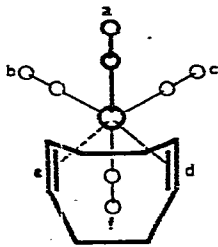
(III) dien = 1,5- C_8H_{12}

(IV) dien = 1,3- C_4H_6

1,5- C_8H_{12} und 1,3- C_4H_6 besetzen als formal zweizählige Liganden je zwei Koordinationsstellen in den oktaedrischen Komplexen I–V. Diese Vorstellung wird durch die Molekülstruktur von *cis*-Dicarbonyl-bis(η -tricyclo-[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien)molybdän(0) (VI) [16] nahegelegt. Die kleine Spannweite der Dienliganden verursacht naturgemäß eine tetraedrische Verzerrung des Koordinationsoktaeders.

Die sterischen Gegebenheiten von I–V sollen durch Strukturskizzen verdeutlicht werden, in denen das Koordinationsoktaeder längs einer dreizähligen Achse in die Ebene projiziert wird. Das Zentralmetall liegt in der Projektionsebene, durch dicke und dünne Striche werden Molekülteile vor und hinter der Ebene angedeutet.

Die vier Carbonylliganden von I befinden sich in zwei unterschiedlichen chemischen Umgebungen, die Positionen b,c sind von a,f verschieden. In II unterscheiden sich zusätzlich die Positionen a und f voneinander.



(I)

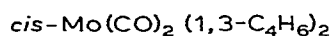
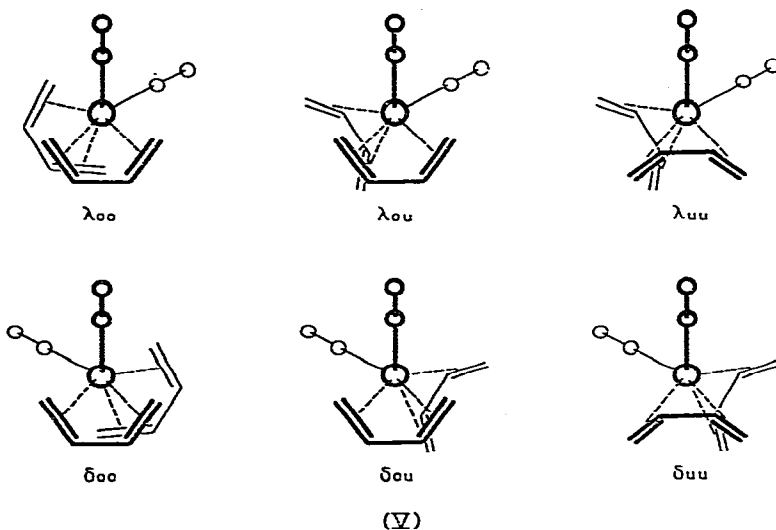
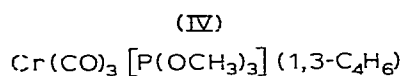
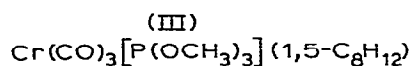
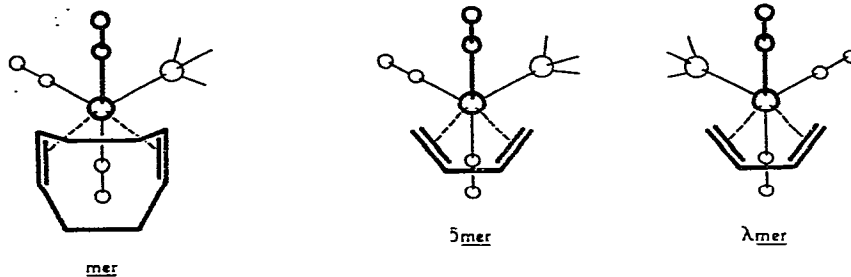
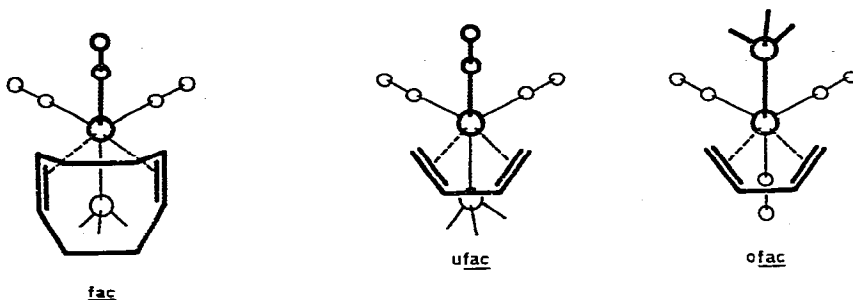
$\text{Cr}(\text{CO})_4(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})$

(II)

$\text{Cr}(\text{CO})_4(1,3\text{-C}_4\text{H}_6)$

Ersetzt man in I einen Carbonylliganden durch Trimethylphosphit, so sind zwei (*mer*, *fac*), bei II vier Isomere (*δmer*, *λmer*, *ufac*, *ofac*) möglich. Die Chiralität der enantiomeren *mer*-Isomeren wird wie üblich mit δ und λ [17], die Stellung des Phosphitliganden in den *fac*-Isomeren mit o = oben und u = unten gekennzeichnet.

Die Stereochemie von V ist wie die aller *cis*- $\text{ML}_2(\text{L-L})_2$ -Komplexe durch das Auftreten von Enantiomeren (δ , λ) bestimmt. Zusätzlich sind Orientierungen o und u der Dienliganden zu den jeweils facialen Carbonylliganden zu berücksichtigen, somit sind drei diastereomere Enantiomerenpaare (δ_{oo} , δ_{ou} , δ_{uu} , λ_{oo} , λ_{ou} , λ_{uu}) denkbar.



Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen (cm^{-1}) weisen bei III (1979w, 1898st, 1875m) auf eine meridionale, bei IV (1985m, 1913m, 1894st) auf eine faciale, und bei V (1996st, 1950st) auf eine "cis" Anordnung der Carbonylliganden hin. Ob IV die ufac oder ofac Form einnimmt, kann anhand spektroskopischer

Daten nicht eindeutig entschieden werden. $\underline{\text{V}}$ liegt mit grosser Sicherheit als δ_{00} , λ_{00} Enantiomerenpaar vor. Die Anordnungen δ_{0u} , λ_{0u} sind NMR-spektroskopisch auszuschliessen, δ_{uu} , λ_{uu} entsprechen nicht der Molekülstruktur des mit $\underline{\text{V}}$ strukturell verwandten Komplexen $\underline{\text{VI}}$ (δ_{00}) [16].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $\underline{\text{I}}$ – $\underline{\text{IV}}$ sind temperaturunabhängig und im Einklang mit den Strukturskizzen $\underline{\text{I}}$, $\underline{\text{II}}$, *mer*- $\underline{\text{III}}$ und *fac*- $\underline{\text{IV}}$ (o oder u). $\underline{\text{V}}$ zeigt bei 180 K für die 1,3-Butadienliganden ein sehr gut separiertes ABCDXY-Spektrum, entsprechend den Strukturen δ_{00} und λ_{00} . Bei 283 K wird dagegen ein AA'BB'XX'-Spektrum erhalten (Tab. 1).

TABELLE 1

$^1\text{H-NMR}$ CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON $\underline{\text{I}}$ – $\underline{\text{V}}$ (in δ (ppm) rel. TMS; relative Intensitäten [], $J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ () Hz)

	$\text{H}_{1,2}$	$\text{H}_{5,6}$	$\text{H}_{3,4,7,8}$	$\text{H}_{3',4',7',8'}$	$\text{HP}(\text{OCH}_3)_3$	T(K)
$\underline{\text{I}}$	3.65[2]	3.65[2]	2.06[4]	1.46[4]		273 ^a
$\underline{\text{III}}$	4.07[2]	3.50[2]	2.35[4]	1.64[4]	3.36[9] (10.3)	273 ^a
	$\text{H}_{2,3}$	$\text{H}_{1E, 4E}$	$\text{H}_{1Z, 4Z}$			
$\underline{\text{II}}$	5.26[2]	2.39[2]	1.17[2]			223 ^b
$\underline{\text{IV}}$	4.99[2]	1.81[2]	0.29[2] (13.9)		3.69[9] (10.3)	223 ^b
$\underline{\text{V}}$	5.18[1]	2.06[1]	0.59[1]			180 ^b
	4.25[1]	1.56[1]	0.20[1]			
$\underline{\text{V}}$	4.78[1]	1.86[1]	0.42[1]			283 ^b

^a Toluol- d_6 , ^b CS₂.

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von $\underline{\text{I}}$ und $\underline{\text{III}}$ sind temperaturunabhängig. Dagegen erfahren die Carbonylsignale von $\underline{\text{II}}$ und $\underline{\text{IV}}$, und die 1,3-C₄H₆-Signale von $\underline{\text{V}}$ bei Temperaturänderung Austauschverbreiterungen und Koaleszenz (Tab. 2).

TABELLE 2

$^{13}\text{C-NMR}$ -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON $\underline{\text{I}}$ – $\underline{\text{V}}$ (in δ ppm rel. TMS; relative Intensitäten [], $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ () Hz; Auflösung ± 2.44 Hz = ± 0.11 ppm)

	$\text{C}_{1,2,5,6}$	$\text{C}_{3,4,7,8}$	$\text{C}_P(\text{OCH}_3)_3$	C_{CO}	T[K]
$\underline{\text{I}}$	92.5	29.1		230.4[1] 226.6[1]	345 ^a
$\underline{\text{III}}$	93.4	30.0	51.7	235.8[2] 235.6[1]	275 ^a
	81.7	28.7	(4.8)	(29.3) (17.1)	
	$\text{C}_{1,4}$	$\text{C}_{2,3}$			
$\underline{\text{II}}$	56.5	86.4		229.8[2] 227.3[1] 225.4[1]	185 ^a
	56.5	86.5		228.1	253 ^a
$\underline{\text{IV}}$	51.9	85.1	51.9	237.3[1] 234.3[2]	212 ^a
			(4.8)	(14.6) (39.1)	
	52.0	85.2	51.9	234.9	305 ^a
			(4.8)	(29.3)	
$\underline{\text{V}}$	43.4	69.4		223.6	188 ^b
	45.0	92.9			
$\underline{\text{V}}$	44.5	81.1		223.6	290 ^b

^a Toluol- d_6 , ^b Toluol- d_6 /CS₂ (1/1).

Aus den temperaturabhängigen Spektren wurden die Aktivierungsbarrieren [18], die Ursache der Signalformänderungen sind, für II, IV und V mit $\Delta G_{250\text{ K}}^\ddagger$ 42.6, 52.7 und 50.3 ± 1.0 kJ mol⁻¹ bestimmt.

Innerhalb des gesamten Messbereichs zeigen die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von IV gleichbleibend Spin-Spin-Wechselwirkung des Phosphorkerns mit den Carbonyl- und dem 1,3-C₄H₆-Liganden. Daher ist ein dissoziativer Mechanismus [19] der Ligandenbewegung auch für II und V mit grosser Sicherheit auszuschliessen. Der Platzwechsel der Carbonylliganden in II und IV bzw. der Koordinationsstellenwechsel der 1,3-C₄H₆-Liganden in V könnte über trigonal prismatische (tp) [20] oder doppelt flächenzentrierte tetraedrische (dft) Übergangspolyeder [21] ablaufen. Dass 1,3-Butadien die tp-Anordnung zu stabilisieren vermag, ist an der Molekülstruktur von Tri- η -1,3-butadien-molybdän(0) [22] ersichtlich.

Präparative Vorschrift

Alle Umsetzungen wurden unter N₂ ausgeführt. I [7], II [13] und V [15] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

mer-Cr(CO)₃[P(OCH₃)₃](1,5-C₈H₁₂) (III). 640 mg (2.02 mmol) Cr(CO)₅-[P(OCH₃)₃] und 10 ml 1,5-C₈H₁₂ werden in 300 ml n-Pentan 4 h bei 273 K mit einer UV-Lampe bestrahlt. Das Reaktionsgemisch wird i.Vak. zur Trockne gebracht, mit CH₂Cl₂ aufgenommen und an Silicagel mit n-Pentan chromatographiert. Nach Abtrennen der ersten Zone, die das überschüssige Cr(CO)₅[P(OCH₃)₃] enthält, wird III mit Pentan-CH₂Cl₂ (5/1) als zweite Zone eluiert, auf ca. 5 ml eingengt und abgekühlt (203 K). Die ausgeschiedenen gelben Kristalle von III werden auf einer Fritte gesammelt und i.Vak. getrocknet. Ausbeute: 260 mg (35% bez. auf Cr(CO)₅[P(OCH₃)₃]). (Gef.: C, 45.88; H, 5.86; Cr, 13.93; P, 8.86. C₁₄H₂₁CrO₆P ber.: C, 45.66; H, 5.75; Cr, 14.12; O, 26.06; P, 8.41%).

fac-Cr(CO)₃[P(OCH₃)₃](1,3-C₄H₆) (IV). 840 mg (2.66 mmol) Cr(CO)₅-[P(OCH₃)₃] und 20 ml 1,3-C₄H₆ werden wie bei III umgesetzt und aufgearbeitet. IV fällt in Form gelber Kristalle an. Ausbeute: 200 mg (24% bez. auf Cr(CO)₅[P(OCH₃)₃]). (Gef.: C, 38.47; H, 4.79; Cr, 16.56; P, 10.66. C₁₀H₁₆CrO₆P ber.: C, 38.23; H, 4.81; Cr, 16.55; O, 30.55; P, 9.86%).

Dank

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu sehr grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 U. Koemm, C.G. Kreiter und H. Strack, J. Organometal. Chem., 148 (1978) 179.
- 2 C.G. Kreiter, S. Stüber und L. Wackerie, J. Organometal. Chem., 66 (1974) C49.
- 3 L. Kruczynski und J. Takats, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 932; Inorg. Chem., 15 (1976) 3140.
- 4 C.G. Kreiter und M. Lang, J. Organometal. Chem., 55 (1973) C27.
- 5 C.G. Kreiter, M. Lang und H. Strack, Chem. Ber., 108 (1975) 1502.
- 6 C.G. Kreiter und S. Özkar, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 408.
- 7 E.O. Fischer und W. Fröhlich, Chem. Ber., 92 (1959) 2995.

- 8 T.A. Manuel und F.G.A. Stone, *Chem. Ind.*, (1959) 1349.
- 9 M.A. Bennett, J.L. Pratt und G. Wilkinson, *Chem., Ind.*, (1959) 1516.
- 10 E.O. Fischer und W. Fröhlich, *Z. Naturforsch. B.* 15 (1960) 266.
- 11 E.A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke und O.E. Polansky, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 547.
- 12 E.A. Koerner von Gustorf, O. Jaenicke, O. Wolfbeis und C.R. Eady, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 300.
- 13 I. Fischler, M. Budzwait und E.A. Koerner von Gustorf, *J. Organometal. Chem.*, 105 (1976) 325.
- 14 E.O. Fischer, H.P. Kögler und P. Kuzel, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 3006.
- 15 M. Herberhold, Diplomarbeit, Universität München, 1961.
- 16 F.A. Cotton und B.A. Frenz, *Acta Cryst.*, B, 30 (1974) 1772.
- 17 IUPAC Nomenclature of Inorg. Chem., *Pure and Appl. Chem.*, 28 (1971) 1.
- 18 D.A. Klefer, G. Binsch, A. Staigel und J. Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3787.
- 19 J.G. Gordon und R.H. Holm, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5319.
- 20 J.C. Bailar Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8 (1958) 165.
- 21 R. Hoffmann, J.M. Howell und A.R. Rossi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98 (1976) 2484.
- 22 P.S. Skell und M.J. McGlinchey, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 215.