

*Journal of Organometallic Chemistry*, 160 (1978) 115–124  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## PHOTOCHEMISCHE ADDITION KONJUGIERTER DIENE AN TRICARBONYL- $\eta$ -1,3,5-CYCLOHEPTATRIEN-CHROM(0) \*

SAIM ÖZKAR, HANS KURZ, DIETMAR NEUGEBAUER und CORNELIUS G. KREITER \*

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Pfaffenbergstr. 95, D-6750  
 Kaiserslautern (B.R.D.) und Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität  
 München, Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. Juni 1978)

### Summary

Conjugated dienes, e.g. 1,3-butadiene or *trans,trans*-2,4-hexadiene, undergo [4s + 6s] cycloaddition with tricarbonyl- $\eta$ -1,3,5-cycloheptatrienechromium(0) (I) on irradiation with UV light in n-pentane at 263 K, and the bright red tricarbonyl- $\eta$ -bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trienechromium(0) complexes Cr(CO)<sub>3</sub>C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> (II) and Cr(CO)<sub>3</sub>C<sub>13</sub>H<sub>18</sub> (III) are formed in high yields. The structures of II and III were determined by IR, NMR and mass spectra and confirmed by an X-ray structure analysis for III.

### Zusammenfassung

Konjugierte Diene, z.B. 1,3-Butadien oder *trans,trans*-2,4-Hexadien, werden in einer photochemischen [4s + 6s]-Cycloaddition bei 263 K in n-Pentanolösung an Tricarbonyl- $\eta$ -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) gebunden. Dabei entstehen die hellroten Tricarbonyl- $\eta$ -bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trien-chrom(0)-Komplexe Cr(CO)<sub>3</sub>C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> (II) und Cr(CO)<sub>3</sub>C<sub>13</sub>H<sub>18</sub> (III) in hohen Ausbeuten. Die Strukturen von II und III wurden anhand ihrer IR-, NMR- und Massenspektren bestimmt und im Falle von III durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

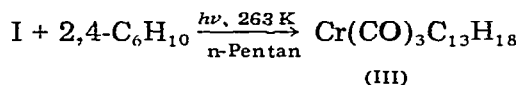
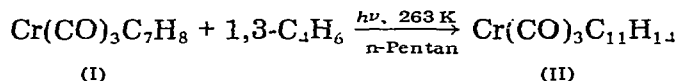
### Einleitung

In Carbonyl-Übergangsmetall-Komplexen können eine oder mehrere CO-Gruppen photochemisch gegen eine Vielzahl anderer Liganden ausgetauscht werden [1]. Ein Beispiel für dieses breit anwendbare Syntheseprinzip ist die Reaktion von Tricarbonyl- $\eta$ -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) mit Phosphenen oder Phosphiten; bei Bestrahlung in THF werden Komplexe der allgemeinen Zu-

---

\* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zu seinem 60. Geburtstag am 10. November 1978 gewidmet.

sammensetzung  $\text{Cr}(\text{CO})_{3-x}\text{C}_7\text{H}_8\text{L}_x$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3; x = 1, 2$ ) gebildet [2]. Dagegen ersetzt unter photochemischen Bedingungen 1,3-Butadien in I, nicht wie erwartet, einen oder zwei Carbonylliganden, sondern bildet ein 1/1-Addukt (II). In der gleichen Weise reagieren auch *trans,trans*-2,4-Hexadien sowie andere acyclische Diene [3], rasch und in hohen Ausbeuten mit I.



Der Ablauf der Reaktion kann bequem anhand der IR-Spektren, und zwar der  $\nu(\text{CO})$ -Banden von I und II bzw. III, verfolgt werden. Die hellroten, mässig luftstabilen Komplexe II und III kristallisieren aus den Reaktionslösungen beim Abkühlen aus und sind nach dem Umkristallisieren aus n-Hexan analysenrein.

## Spektren

### IR-Spektren

Im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich zeigen II und III jeweils zwei Banden (Tab. 1). Bandenzahl und -intensität weisen auf *faciale*  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen mit lokaler  $C_{3v}$ -Symmetrie hin, im Gegensatz zu I, dessen drei  $\nu(\text{CO})$ -Banden eine  $C_s$ -Symmetrie des Moleküls anzeigen.

Bei der Ermittlung der CO-Kraftkonstanten nach der Cotton-Kraihanzel-Näherung [4] wurde für II und III eine zufällige Entartung der  $A'_{(2)}$  und  $A''$  Schwingung angenommen.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Tab. 2) von II und III weisen jeweils 2 Carbonylsignale mit den relativen Intensitäten 1/2 auf, was für eine lokale  $C_s$ -Symmetrie der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen spricht. Weiterhin werden bei II 6 Signale des koordinierten Kohlenwasserstoffs  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$  beobachtet. Davon besitzen fünf in Gegenwart von  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  etwa gleiche Intensitäten, das sechste, am stärksten abgeschirmte Signal ist nur halb so intensiv. Der  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ -Ligand enthält mithin ein einzelnes und fünf verschiedene Paare von Kohlenstoffatomen und besitzt daher  $C_s$ -Symmetrie. Aufgrund der chemischen Verschiebungen sind drei Kohlenstoffpaare  $sp^2$ -, alle übrigen  $sp^3$ -hybridisiert; II ist also wie I ein Trienkomplex.

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGEN VON I, II und III (in  $\text{cm}^{-1}$ ) UND CO-KRAFTKONSTANTEN (in  $\text{N m}^{-1}$ ).  
LÖSUNGSMITTEL n-HEXAN

	$A'_{(1)}$	$A''$	$A'_{(2)}$	$k_1$	$k_2$	$k_i$
I	1985	1924	1900	1482	1531	36
II	1978	1901	1901	1500	1500	40
III	1982	1904	1904	1505	1505	41

Das Spektrum von III liefert die gleiche Information. Es zeigt zusätzlich ein Signal für zwei chemisch äquivalente Methylgruppen. Durch Off-Resonanz-Experimente kann gezeigt werden, dass in II und III alle  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome Methylgruppen angehören und das einzelne Kohlenstoffatom einer  $sp^3$ -Methylengruppe entspricht. Bei II sind ferner je ein Paar  $sp^3$ -Methin- und  $sp^3$ -Methylen-, bei III zwei Paare  $sp^3$ -Methylengruppen vorhanden. Die Korrelation zwischen den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen (Tab. 2) wurde sowohl durch selektive Protonenentkopplung als auch durch Hoch- und Tieffeld-Off-Resonanz-Einstrahlung und durch Auswertung der Abhängigkeit der Signalaufspaltungen von der Entfernung der zugehörigen Protonenresonanzen zur eingestrahlten Frequenz [5] getroffen.

### $^1\text{H}$ -NMR-Spektren

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von II besteht aus 8 deutlich voneinander separierten, meist sehr linienreichen Multipletts mit den relativen Intensitäten 1/1/2/2/2/2/2/2 (Fig. 1, Tab. 2). Wie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum liegen 3 Signale im Bereich der Protonen freier und koordinierter Olefine, die übrigen Signale erscheinen davon abgesetzt im Aliphatenbereich. Sämtliche Protonen des  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ -Liganden stehen miteinander in direkter oder indirekter Spin-Spin-Wechselwirkung. Die einzelnen Kopplungskonstanten zwischen den 8 verschiedenen Protonensorten (Fig. 2) können teilweise dem Spektrum direkt entnommen werden, teilweise sind sie durch Homo-Entkopplung zugänglich. So bilden die Signale a und b in erster Näherung ein AB-System. Die Linien von a sind durch Kopplung mit  $dd'$  und  $ff'$ , die von b durch Kopplung mit  $dd'$  und  $ee'$  in Tripeltripletts aufgespalten. Das Signal  $cc'$  erscheint als Dublett, dessen Linien keinerlei Feinstruktur erkennen lassen, aber infolge weiterer Spin-Spin-Wechselwirkungen deutlich verbreitert sind (Halbwertsbreite 3.2 Hz). Die Signale  $gg'$  und  $hh'$  stellen typische Teilspek-

TABELLE 2

$^{13}\text{C}$ -NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON II UND III (in  $\delta \pm 0.11$  ppm) UND ZUGEHÖRIGE  $^1\text{H}$ -NMR-SIGNALE (in  $\delta$ , ppm, rel. TMS). IN KLAMMERN RELATIVE INTENSITÄTEN UND SIGNALFORMEN (s = Singulett, d = Dublett, q = Quartett, dt = Doppeltriplett, dtt = Doppeltripeltriplett, m = Multiplett)

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{11}\text{H}_{14}$ (II)				$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{13}\text{H}_{18}$ (III)			
$\delta(^{13}\text{C})^a$	$\delta(^1\text{H})^b$	Signale, Zuordnung		$\delta(^{13}\text{C})^c$	$\delta(^1\text{H})^b$	Signale, Zuordnung	
35.58(1)	0.40 (dtt, 1)	a	11	21.36(1)	0.57 (dtt, 1)	a	11
	1.31 (dtt, 1)	b	11'		1.40 (dt, 1)	b	11'
40.00(2)	1.74 (d, 2)	$cc'$	6', 9'	46.17(2)	1.47 (d, 6)	$cc'$	6, 9 ( $\text{CH}_3$ )
	2.65 (m, 2)	$ee'$	6, 9		2.27 (q, 2)	$ee'$	6', 9'
44.21(2)	2.25 (m, 2)	$dd'$	5, 10	51.35(2)	2.17 (m, 2)	$dd'$	5, 10
97.18(2)	4.50 (m, 2)	$ff'$	1, 4	95.37(2)	4.80 (m, 2)	$ff'$	1, 4
98.15(2)	4.77 (m, 2)	$gg'$	2, 3	97.96(2)	4.90 (m, 2)	$gg'$	2, 3
119.51(2)	5.78 (m, 2)	$hh'$	7, 8	124.82(2)	5.48 (s, 2)	$hh'$	7, 8
233.02(2)			CO	232.70(2)			CO
236.36(1)			CO	236.16(1)			CO

<sup>a</sup> Lösungsmittel Toluol- $d_8$ ,  $\text{CS}_2$ ; T 245 K. <sup>b</sup> Lösungsmittel Benzol- $d_6$ ; T 303 K. <sup>c</sup> Lösungsmittel Toluol- $d_8$ ; T 273 K.

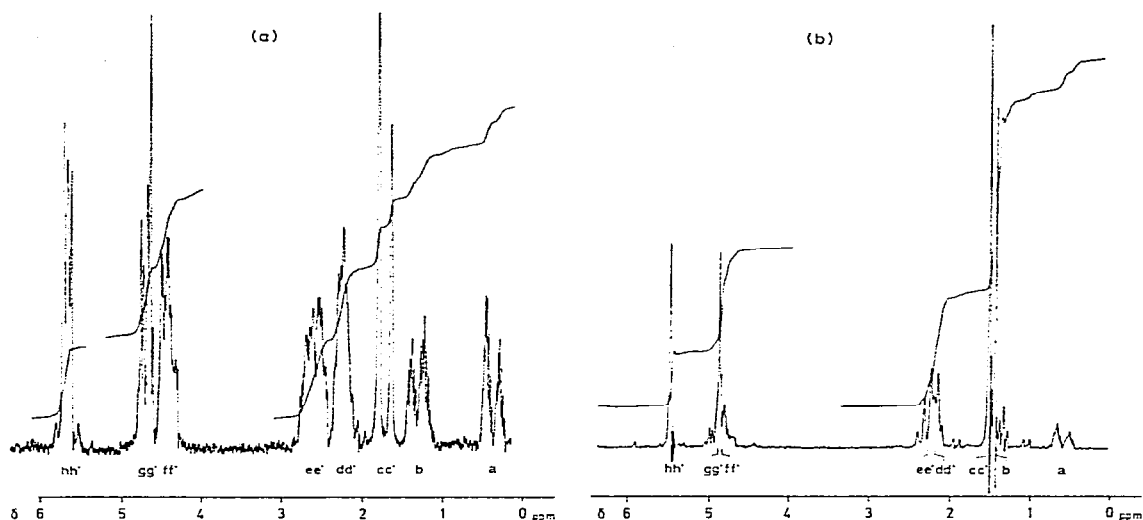


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (a)  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{11}\text{H}_{14}$  (II) und (b)  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{13}\text{H}_{18}$  (III) in Benzol- $d_6$  bei 303 K. Messfrequenz 90 MHz.

tren von  $\text{AA}'\text{BB}'$ - bzw.  $\text{AA}'\text{XX}'$ -Systemen dar, die nach den üblichen Verfahren analysierbar sind [6,7]; deren korrespondierende Signale  $\text{ff}'$  und  $\text{ee}'$  sind jedoch infolge von Spin-Spin-Wechselwirkungen mit  $\text{a}$ ,  $\text{dd}'$  bzw.  $\text{b}$ ,  $\text{dd}'$ ,  $\text{cc}'$  weiter aufgespalten.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III besteht aus 6 Signalen mit den relativen Intensitäten 1/1/6/4/4/2. Das charakteristische Methylsignal  $\text{cc}'$  erscheint als Dublett. Es überlappt teilweise mit  $\text{b}$ , welches mit  $\text{a}$  ein AB-System bildet. Die Linien von  $\text{a}$  sind durch Kopplung mit  $\text{dd}'$  und  $\text{ff}'$  zu Tripeltripletts, die von  $\text{b}$  durch Kopplung mit  $\text{dd}'$  zu Tripletts aufgespalten. Signal  $\text{ee}'$  erscheint als ein Quartett, dem ein Multiplett  $\text{dd}'$  überlagert ist. Das Doppelsignal  $\text{ff}'$ ,  $\text{gg}'$  lässt auf der Tiefeldseite ( $\text{gg}'$ ) wieder ein  $\text{AA}'\text{BB}'$ -Teilspektrum erkennen, welches jedoch wegen der unmittelbaren Nähe des korrespondierenden Signals  $\text{ff}'$  nicht mehr analysiert werden konnte. Schliesslich ist noch das Signal  $\text{hh}'$  zu erwähnen, welches im Gegensatz zur entsprechenden Resonanz in II ein etwas verbreitertes Singulett ist.

## Diskussion

Verbindet man die verschiedenen Protonensorten der Komplexe II und III graphisch durch die zugehörigen Spin-Spin-Kopplungskonstanten, so ergeben sich die Diagramme der Fig. 2. Während bei II sämtliche Protonensorten über Spin-Spin-Wechselwirkungen miteinander in Verbindung stehen, ist bei III eine Unterteilung in drei, kaum mehr in Wechselbeziehung stehende Teildiagramme zu verzeichnen.

Setzt man die Diagramme in Fig. 2 mit den Strukturen der Reaktanden  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$  und 1,3-Butadien bzw. *trans,trans*-2,4-Hexadien in Beziehung, so korrespondieren der Cycloheptatrienligand mit  $\text{a}$ ,  $\text{b}$ ,  $\text{dd}'$   $\text{ff}'$   $\text{gg}'$  und die Diene mit  $\text{cc}'$ ,  $\text{ee}'$ ,  $\text{hh}'$ . Aus dem Diagramm von II kann aufgrund der sehr ähnlichen

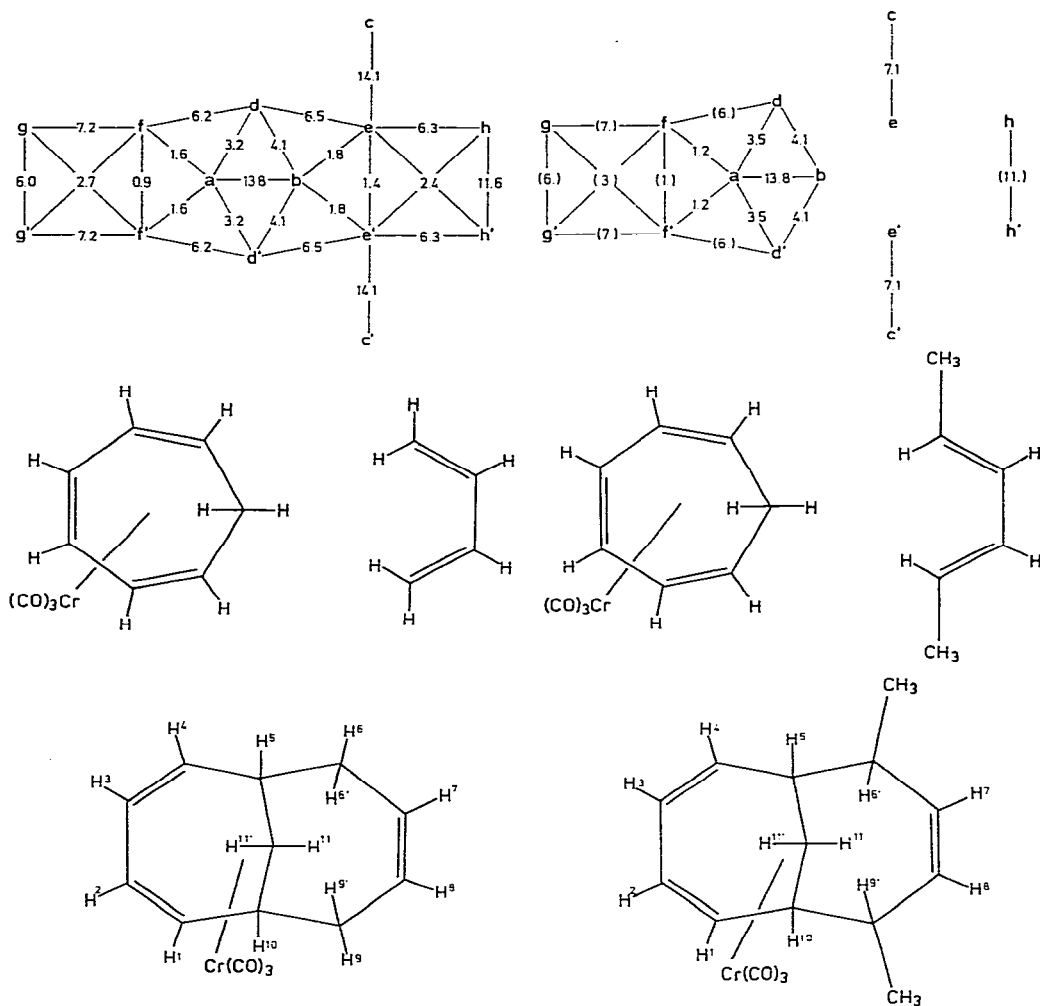


Fig. 2. Protonensorten und Kopplungskonstanten (Hz) von  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{11}\text{H}_{14}$  (II) und  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{13}\text{H}_{18}$  (III). Korrelation mit  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$  (I) und 1,3-Butadien bzw. 2,4-Hexadien und den Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trien-Komplexen II und III.

Kopplungskonstanten  $df-de$ ,  $d'f'-d'e'$ ,  $af-be$ ,  $af'-be'$ ,  $ad-bd$  und  $ad'-bd'$  für den Molekülteil, der die Protonen a, b, dd', ee' und ff' enthält, grob angenähert auf eine lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie geschlossen werden.

Daraus folgt zwangsläufig, dass die Diene in einer  $[4s + 6s]$ -Cycloaddition an den Cycloheptatrienligand von I addiert werden und somit II und III Tricarbonyl- $\eta$ -bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trien-chrom(0)-Komplexe sind. Die Korrelation zwischen den Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagrammen (Fig. 2) und dem Molekülgerüst des Bicyclo[4.4.1]-undeca-1,3,7-trien-Liganden ergibt die Zuordnung der Tab. 2. Das Signal a muss dem Methylenproton über dem Cycloheptenring (11) wegen der Kopplung mit ff' (1,4), Signal b wegen der Kopplung mit ee' (6,9) dem Methylenproton, über dem Cycloheptadienring (11'), zugeordnet werden.

Nach den Woodward–Hoffmann-Regeln [8] ist eine  $[4s + 6s]$ -Addition thermisch möglich. Man kennt dafür bereits Beispiele, wie die Addition von Cyclopentadien an Tropon [9,10] oder die Dimerisierung von *N*-Carbethoxyazepin [11]. Versuche, II oder III auch auf thermischem Weg zu erhalten, waren dagegen bislang erfolglos. Zu erwähnen bleibt, dass die von uns beobachtete  $[4s + 6s]$ -Cycloaddition, nicht wie in den bisherigen Fällen das *exo*- [9,10,11], sondern das *endo*-Addukt ergibt.

Das Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trien-System kann in verschiedenen Konformeren vorliegen, so dass die Frage nach der Konformation dieses Trienliganden in den Komplexen II und III auftaucht. Wie aus den NMR-Spektren eindeutig folgt, sind von den zahlreichen Möglichkeiten nur solche mit  $C_s$ -Symmetrie zu berücksichtigen. Da jeder der beiden Siebenringe unter Erhalt der  $C_s$ -Symmetrie Boot- oder Sesselform annehmen kann, sind 4 Konformationen denkbar (Fig. 3)

An einfachen Molekülmodellen [12] ist ersichtlich, dass die Konformationen bb und ss wegen der räumlichen Anordnung der drei CC-Doppelbindungen für eine Koordination aller  $sp^2$ -Kohlenstoffatome an ein Zentralmetall ungeeignet sind. Bei bb wäre nach einer Koordination des Dienteils die isolierte Doppelbindung vom Zentralatom abgewandt, bei ss ist dagegen der Raum zwischen den olefinischen Kohlenstoffatomen zu klein, um ein Übergangsmetall aufzunehmen. Die Anordnung sb erlaubt aufgrund der Stellung von isolierter Doppelbindung und Diensystem den Einschluss eines Metallatoms, doch blockieren die Methylprotonen 6 und 9 den Koordinationsbereich. Nur in der Anordnung bs ist sowohl der Koordinationsraum von geeigneter Grösse, als auch frei von hindernenden Gruppierungen. Bei dieser Anordnung befindet sich, nach Bindung des

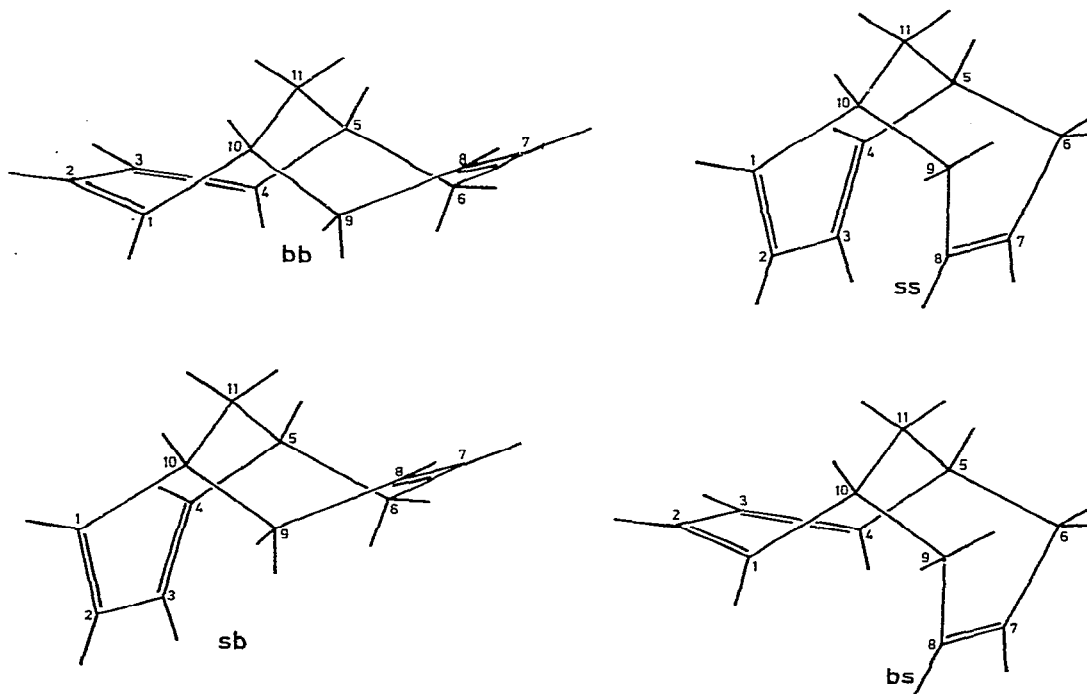


Fig. 3. Konformationen mit  $C_s$ -Symmetrie von Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trien.

TABELLE 3

ABGESCHÄTZTE DIEDERWINKEL DER METHYLENPROTONEN 6,9 UND 6',9' MIT DEN BENACHBARTEN PROTONEN 5,10 UND 7,8 FÜR DIE KONFORMATIONEN bs UND sb DES BICYCLO-[4.4.1]UNDECA-1,3,7-TRIENS; BERECHNETE (ber) UND EXPERIMENTELL BESTIMMTE (exp) VICINALE KOPPLUNGSKONSTANTEN IN HZ.

Konformation		Vicinale Protonen			
		5-6, 9-10	5-6', 9'-10	6-7, 8-9	6'-7, 8-9'
bs	Diederwinkel	40°	80°	10°	125°
	<sup>3</sup> J (ber)	4.7	0.0	8.0	2.8
sb	Diederwinkel	150°	30°	130°	10°
	<sup>3</sup> J (ber)	6.8	6.1	3.7	8.0
	<sup>3</sup> J (exp)	6.5	<0.5	8.8	<0.5

Diensystems als formal zweizähliger Ligand in einer oktaedrischen Koordinationssphäre, die isolierte Doppelbindung an einer Koordinationsstelle, sie ist jedoch deutlich weiter vom Zentrum entfernt als das Diensystem.

Stichhaltige Argumente für die bs-Konformation in II und III können aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser Komplexe entnommen werden. Die Diederwinkel der Methylenprotonen 6,9 und 6',9' zu den benachbarten Protonen 5,10 und 7,8 können am Molekülmodell [12] abgeschätzt und die zugehörigen vicinalen Kopplungskonstanten nach der einfachen Karplus-Beziehung [13] berechnet werden (Tab. 3). Es zeigt sich, dass nur die bs-Konformation eine Übereinstimmung von berechneten und experimentell bestimmten Kopplungskonstanten liefert.

Die kleinen Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>5-6'</sub> und <sup>3</sup>J<sub>9'-10</sub> machen sich bei II in der einfachen Struktur des Signals cc' bemerkbar, dessen einzige messbare Aufspaltung von <sup>2</sup>J<sub>6-6'</sub> und <sup>2</sup>J<sub>9-9'</sub> herrührt. Bei III ist der Zerfall des Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramms (Fig. 2) in drei Teile ebenfalls auf die kleinen Kopplungskonstanten <sup>3</sup>J<sub>5-6'</sub>, <sup>3</sup>J<sub>9'-10</sub>, <sup>3</sup>J<sub>6'-7</sub> und <sup>3</sup>J<sub>8-9'</sub> zurückzuführen.

### Röntgenstrukturanalyse

Die ursprünglich aus IR-, NMR- und Massenspektren gefolgerte Struktur von II und III [14] konnte neuerdings an III durch eine Röntgenstrukturanalyse\* bestätigt werden (Fig. 4).

III kristallisiert in der Raumgruppe *Pnma* mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Das Metallatom liegt auf einer kristallographischen Spiegelebene und ist angenähert oktaedrisch von den drei Carbonylliganden und den drei Doppelbindungen des 6,9-Dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-triens umgeben. Die Bindungsabstände des Chromatoms zu den 6 sp<sup>2</sup>-Kohlenstoffatomen weichen signifikant voneinander ab. Die Abstände zu den Kohlenstoffatomen der Dieneinheit liegen mit 219 bis 231 pm im Bereich der bisher untersuchten Olefinkomplexe. Dagegen ist der Abstand zu den Atomen der isolierten Doppelbindung mit

\* Orthorhombisch, *Pnma*, *Z* = 4, *a* 1562(2), *b* 1141(2), *c* 808(1) pm. *V* 1440 × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>. Messtemp. 25°C, Syntex P21/XTL, Mo-K<sub>α</sub> (λ 71.069 ppm). 596 Strukturfaktoren (*I* > 4.5, ω-scan, 2° < 2θ < 48°). Lösung konventionell, Verfeinerung nach der Vollen-Matrix-Methode, *R*<sub>1</sub> 0.069.

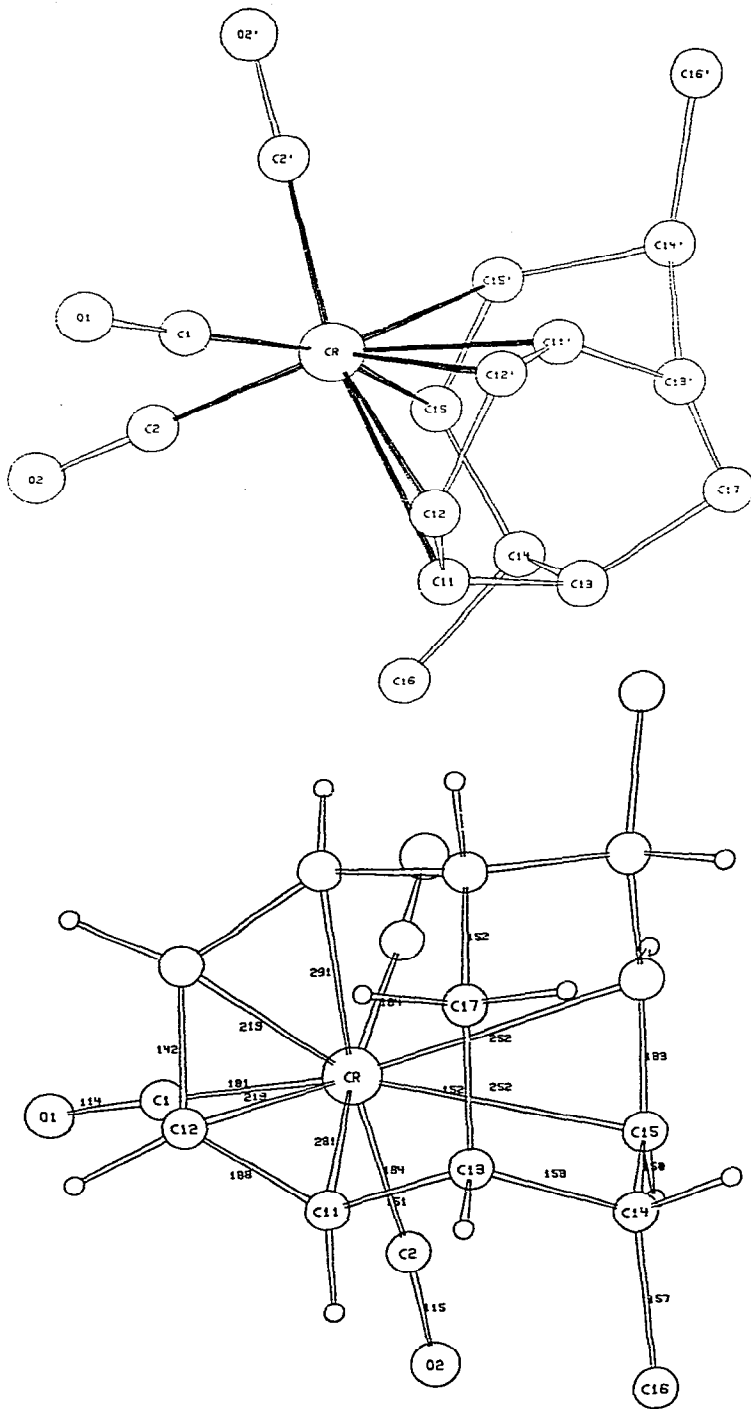


Fig. 4. Molekülstruktur von Tricarbonyl-η-6,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trien-chrom(0) (III).



252 pm aussergewöhnlich lang, jedoch vom Molekülmodell her nicht ganz unerwartet. Dieser Abstand erklärt die ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen der Atome der Methylengruppen 7 und 8. Sowohl im  $^{13}\text{C}$ - als auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man deren Signale im Olefinbereich und nicht, wie sonst als Folge der Koordination an das Metall um 1–2 ppm nach höheren Feldstärken verschoben.

## Ausblick

Die Reaktion von I mit Dienen stellt ein neues Beispiel für eine  $[4s + 6s]$ -Cycloaddition dar. Zahlreiche offenkettige Diene lassen sich an den 1,3,5-Cycloheptatrienliganden zu Bicyclo[4.4.1]-undeca-1,3,7-trien-Komplexen in sehr guten Ausbeuten addieren. Die Trienliganden sind mit Phosphinen oder Phosphiten unter milden Bedingungen praktisch quantitativ abspaltbar [3], wodurch ein interessanter Syntheseweg zu den genannten Bicyclen eröffnet wird.

## Beschreibung der Versuche

1. Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die Bestrahlung der Reaktionslösungen erfolgte mit einer Hg-Tauchlampe (TQ 150, Quarzlampen GmbH, Hanau) in einer Apparatur aus Duranglas. Die NMR-Spektren wurden mit den Spektrometern EM-360 und EM-390 der Fa. Varian und HFX-90 der Fa. Bruker bei 60 und 90 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 22.63 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Die IR-Messungen wurden mit einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer (Modell 297) durchgeführt. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Varian MAT 311.

2. Tricarbonyl- $\eta$ -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) wurde nach Literaturvorschrift [15] dargestellt; die übrigen Ausgangsmaterialien waren handelsübliche Präparate.

2.1. *Tricarbonyl- $\eta$ -bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trien-chrom(0)* (II). Eine Lösung von 1.20 g (5.26 mmol) Tricarbonyl- $\eta$ -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) und 20 ml 1,3-Butadien in 700 ml Pentan wird 1 h bei 263 K bestrahlt. Anschliessend wird die Reaktionslösung über Filterflocken filtriert, in einem Rotationsverdampfer auf 100 ml eingeeengt und auf ca. 233 K abgekühlt. Die abgetrennten Kristalle werden gesammelt und sind nach einmaliger Umkristallisation aus n-Hexan analysenrein. Hellrote Nadeln, Smp. 413–418 K (Zers.). Ausbeute 940 mg (63% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ ). (Gef.: C, 59.70; H, 5.02; Cr, 18.02; Mol.-Gew. 282 massenspektroskopisch.  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{CrO}_3$  ber.: C, 59.57; H, 5.00; Cr, 18.42%; Mol.-Gew. 282.26.)

2.2. *Tricarbonyl- $\eta$ -6,9-dimethyl-bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trien-chrom(0)* (III). 1.20 g (5.26 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$  und 1.4 ml *trans,trans*-2,4-Hexatrien werden entsprechend 2.1 umgesetzt und aufgearbeitet. Hellrote Kristalle, Smp. 408–413 K (Zers.). Ausbeute 860 mg (53% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ ). (Gef.: C, 61.93; H, 5.88; Cr, 16.67; Mol.-Gew. 310 massenspektroskopisch.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CrO}_3$  ber.: C, 61.93; H, 5.85; Cr, 16.76%; Mol.-Gew. 310.32.)

## Dank

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

## Literatur

- 1 W. Strohmeier und F.J. Müller, Chem. Ber., 102 (1969) 3608.
- 2 M. Djazayeri, C.G. Kreiter, H.M. Kurz, M. Lang und S. Özkar, Z. Naturforsch. B, 31 (1976) 1238.
- 3 H.M. Kurz und C.G. Kreiter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 4 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 5 L.A. Wilson, Varian Instrument Applications, 8/4 (1974) 8.
- 6 B. Dischler und G. Englert, Z. Naturforsch. A, 16 (1961) 1180.
- 7 D.M. Grant, R.C. Hirst und H.S. Gutowsky, J. Chem. Phys., 38 (1963) 470.
- 8 N.T. Anh, Die Woodward—Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1972.
- 9 R.C. Cookson, B.V. Drake, J. Hudec und A. Morrison, Chem. Commun., (1966) 15.
- 10 S. Ito, Y. Fujise, T. Okuda and Y. Inoue, Bull. Chem. Soc. Japan, 39 (1966) 1351.
- 11 L.A. Paquette und J.H. Barrett, J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 2590; I.C. Paul, S.M. Johnson, J.H. Barret und L.A. Paquette, Chem. Commun., (1969) 6.
- 12 Framework Molecular Models, Prentice—Hall, Inc. Englewood Cliffs, N.J., 1965.
- 13 M. Karplus, J. Chem. Phys., 30 (1959) 11.
- 14 S. Özkar, Dissertation T.U. München, 1976.
- 15 P.L. Pauson und K.H. Todd, J. Chem. Soc. C, (1970) 2315.