

PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON ÜBERGANGSMETALL-OLEFIN-KOMPLEXEN

IV *. PHOTOCHEMISCHE CYCLOADDITION CYCLISCHER DIENE AN TRICARBONYL- η^6 -1,3,5-CYCLOHEPTATRIEN-CHROM(0)

CORNELIUS G. KREITER *, EDUARD MICHELS UND HANS KURZ

Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, Paul-Ehrlich-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)

(Eingegangen den 18. Januar 1982)

Summary

The photochemical reaction of tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrienechromium(0) with the cyclic dienes spiro[4.4]nona-1,3-diene and 1,3-cyclohexadiene yields the cycloadducts tricarbonyl- η^6 -spiro[1'-cyclopentane-11-tricyclo[6.3.1^{2,7}.0^{1,8}]dodeca-3,5,9-triene]chromium(0) and tricarbonyltricyclo[6.3.2.0^{2,7}]trideca-3,5,9-trienechromium(0). The tetracyclic and tricyclic triene ligands are formed by a [2+6] and a [2+4] cycloaddition with successive 1,5-H-shifts. Removal of the polycyclic trienes can be achieved with trimethylphosphite. With tricarbonyldiglymolybdenum the trienes form the corresponding molybdenum complexes. The structures of these complexes were determined by NMR, IR and mass spectroscopy.

Zusammenfassung

Die photochemische Umsetzung von Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) mit den cyclischen Dienen Spiro[4.4]nona-1,3-dien (II) und 1,3-Cyclohexadien (III) ergibt die Cycloadditionsprodukte Tricarbonyl- η^6 -spiro[1'-cyclopentan-11-tricyclo[6.3.1^{2,7}.0^{1,8}]dodeca-3,5,9-trien]-chrom(0) (IV) und Tricarbonyl- η^6 -tricyclo[6.3.2.0^{2,7}]trideca-3,5,9-trien-chrom(0) (V). Die tetra- und tricyclischen Trienliganden bilden sich durch [2+6]- und [2+4]-Cycloaddition mit nachfolgenden 1,5-H-Verschiebungen. Mit Trimethylphosphit können die multicyclischen Triene abgespalten werden. Die zu IV und V korrespondierenden Molybdänkomplexe bilden sich aus den freien Trienen und Tricarbonyl-diglyme-molybdän(0). Die Konstitution der Komplexe wurde mit Hilfe der NMR-, IR- und Massenspektren bestimmt.

* III. Mitteilung siehe Ref. 1.

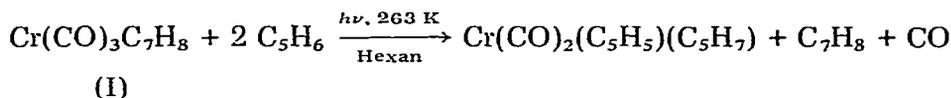
Einleitung

Die Eigenschaften von Molekülen ändern sich in oft drastischer Weise durch Koordination an Übergangsmetallen. Einerseits können in Substanz instabile Moleküle wie Cyclobutadien [2], Trimethylenmethan [3], Kohlenstoffmonosulfid [4] oder Carbene [5] stabilisiert werden. Andererseits kann die Reaktivität von Molekülen erhöht werden, was bei einer Vielzahl katalytischer Prozesse von Bedeutung ist. Vor kurzem berichteten wir über eine glatte [4+6] Cycloaddition von 1,3-Butadien und anderen acyclischen konjugierten Dienen an Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) unter photochemischen Bedingungen [6], wobei Tricarbonyl- η^6 -bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,7-trien-chrom(0), bzw. Derivate hiervon erhalten werden. Im folgenden soll über die Reaktion cyclischer, konjugierter Olefine mit I berichtet werden.

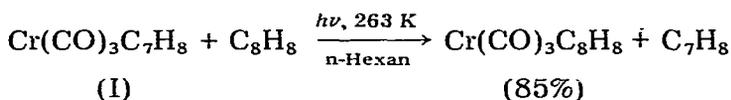
Ergebnisse

Bestrahlt man I in Pentan oder Hexan in Gegenwart cyclischer Olefine, so stellt man in Abhängigkeit vom eingesetzten Olefin ein recht unterschiedliches Verhalten fest. 1,3-Cycloheptadien, 1,3,5-Cycloheptatrien, 1,3-Cyclooctadien sowie die Heterocyclen Pyrrol, Thiophen und Furan zeigen keinerlei Reaktion.

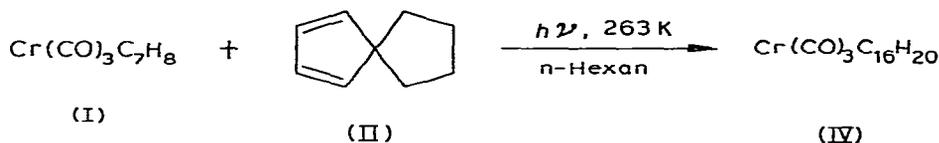
1,3-Cyclopentadien und 1,3,5,7-Cyclooctatetraen reagieren dagegen mit I ab. Zwei Cyclopentadienmoleküle verdrängen den 1,3,5-Cycloheptatrien- und einen CO-Liganden, wobei in hohen Ausbeuten das bekannte Dicarbonyl- η^3 -cyclopentenyl- η^5 -cyclopentadienyl-chrom(0) [7] anfällt.



Cyclooctatetraen substituiert den Cycloheptatrienliganden, wobei in recht guten Ausbeuten Tricarbonyl- η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen-chrom(0) erhalten wird. Diese Synthese übertrifft alle bisherigen Methoden zur Herstellung dieses Komplexes [8] an Einfachheit und Effektivität.



Um die Ausbildung des aromatischen Cyclopentadienylliganden zu blockieren wurden als 5-Ring-Diene Spiro [4.4]nona-1,3-dien (II) und Spiro[4.2]hepta-1,3-dien eingesetzt. II, wie auch 1,3-Cyclohexadien (III) bildet photochemisch mit I einfache 1/1-Additionsprodukte, was aus den Massenspektren, IR-Spektren und der Elementaranalyse gefolgert werden kann. Dagegen erhält man bei Einsatz von Spiro [4.2]hepta-1,3-dien kein definiertes Produkt. Die Ausgangsverbindung I zersetzt sich bei der Bestrahlung quantitativ.

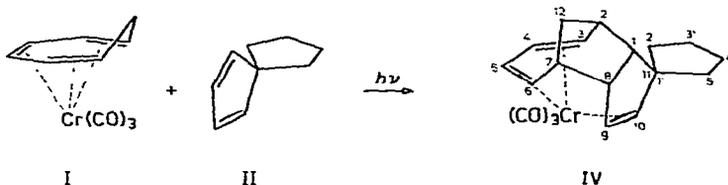


Eine Analyse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erweist sich bei 200 MHz als äusserst schwierig. Immerhin ist zu folgern, dass in den freien Liganden die C_1 -Symmetrie erhalten geblieben ist. Dies wird zusätzlich von den Molybdänkomplexen VIII und IX untermauert, die praktisch gleiche Spektren wie IV und V ergeben. Daher wurde auf eine Analyse dieser Spektren verzichtet.

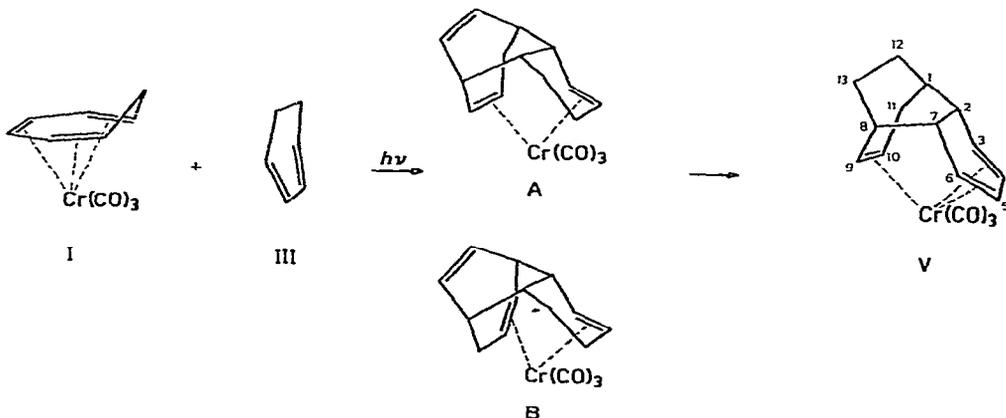
X zeigt deutlich einfachere NMR-Spektren. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum können für den $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ -Liganden nur noch 7 Signale beobachtet werden, ebenso fällt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die gegenüber V und IX deutlich verringerte Zahl von Signalen auf.

Diskussion

Das Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramm von IV zeigt im Teilbereich der 10 Protonen a, c, k, n, o, q, p, r, l und f in Bezug auf die Kopplungskonstanten nahezu C_s -Symmetrie. Dieser Teilbereich ist zwanglos mit einem in 1,6-Position substituierten 2,4-Cycloheptadienring zu vereinbaren. Aus der Spin-Spin-Wechselwirkung von s und t mit diesen 10 Protonen muss gefolgert werden, dass das Spiro [4.4]nona-1,3-dien in einer [2+6]-Cycloaddition an den Cycloheptatrienliganden gebunden wird. Eine genaue Analyse der Signale des Spiro [1'-cyclopentan]-Molekülteils stösst selbst im 500 MHz-Spektrum auf Schwierigkeiten. Probeweise werden die Signale b, d, e, g, h, i, j und m wie in Tab. 1 angegeben zugeordnet.



Aus dem Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramm von V folgt direkt die Konstitution des aus I und III entstandenen tricyclischen Trienkomplexes. Die Bildung des Cycloaddukts ist jedoch mit sigmatropen H-Verschiebungen verbunden. Formal kann eine [2+4]-Cycloaddition von III an die Positionen 1,4 des Cycloheptatrienliganden angenommen werden, wobei der Angriff von III offenbar unter Ablösung von 4 koordinierten C-Atomen des Siebenringes über das Metall erfolgt. Für die koordinativ ungesättigte Zwischenstufe sind zwei strukturelle Alternativen A und B denkbar.



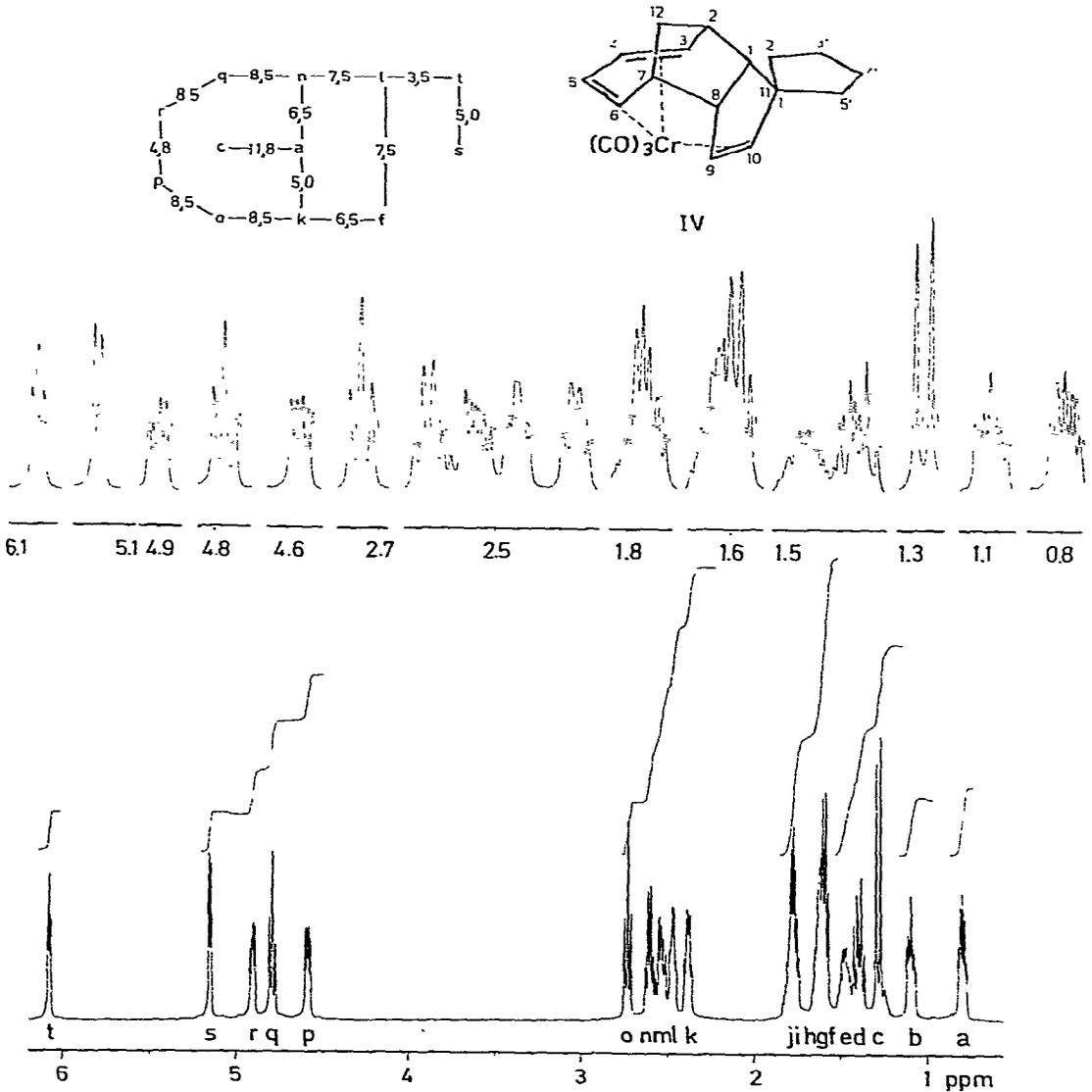


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (500 MHz) von Tricarbonyl- η^6 -spiro[1'-cyclopentan-11-tricyclo[6.3.1².7.0^{1.8}]-dodeca-3,5,9-trien]chrom(0) (IV) in Benzol- d_6 bei 293 K. Signal-Kopplungskonstanten-Diagramm.

Durch 1,5-H-Verschiebungen aus den Positionen 5 und 6 nach 12 und 13 entsteht der Trienkomplex V. Zum Nachweis dieses Reaktionsweges wurde Tricarbonyl- η -1,3,5-cycloheptatrien- d_6 -chrom(0) (I-D) mit III umgesetzt. Im Reaktionsprodukt findet man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch eine CH_2 - und zwei CHD -Gruppen, die nur durch Wanderung von Deuterium entstanden sein können. Weiterhin werden 4 Olefinsignale der Positionen 3 bis 6 beobachtet, dagegen fehlen die Signale der 9,10-Protonen, d.h. die Cycloheptatrienkomponente besitzt nur noch eine, die 1,3-Cyclohexadienkomponente wieder 2 konjugierte Doppelbindungen.

(Fortsetzung s. S. 256)

Mo(CO)₃C₁₆H₂₀ (VIII)

δ(¹³ C)	δ(¹ H)	Zuordnung
24.49 (t)	a	5'
25.37 (t)	a	4'
36.21 (t)	b	3'
41.84 (t)	a	2'
42.88 (t)	0,92 (1, ddd)	12
	1,40 (1, d)	
43.98 (d)	b	2
52.57 (d)	b	7
54.81 (s)		11,1'
56.25 (d)	a	1
62.07 (d)	b	8
72.35 (d)	2,86 (1, t)	3
88.86 (d)	4,68 (1, dd)	4
93.54 (d)	4,90 (1, dd)	5
95.79 (d)	6,12 (1, dd)	9
98.77 (d)	4,84 (1, t)	6
104.12 (d)	5,17 (1, d)	10
218.02 (s)		CO
222.51 (s)		CO
225.57 (s)		CO

Mo(CO)₃C₁₃H₁₆ (IX)

δ(¹³ C)	δ(¹ H)	Signale, Zuordnung
27.20 (t)	1,24-0,74 (4, m)	a 12, 13
28.96 (t)		
32.83 (d)	1,89 (1, dd)	e 2
33.05 (t)	1,83 (1, d)	d 11
	2,74 (1, m)	h
34.08 (d)	1,34 (1, m)	b 1
40.35 (d)	2,08 (1, dt)	f 8
42.91 (d)	1,56 (1, dt)	c 7
75.23 (d)	2,51 (1, ddd)	g 3
85.05 (d)	3,90 (1, ddd)	i 6
86.17 (d)	4,78 (1, dd)	k 4
90.40 (d)	4,68 (1, dd)	j 5
99.93 (d)	4,86 (1, m)	l 10
116.51 (d)	6,03 (1, dd)	m 9

Mo(CO)₃C₁₃H₁₆ (X)

δ(¹³ C)	δ(¹ H)	Signale, Zuordnung
26.33	0,74 (2, m)	a 11, 12
	0,97 (2, m)	c
30.12	0,84 (1, m)	b 13
48.87	0,99 (1, m)	d
49.33	2,93 (2, m)	f 1, 8
92.51	2,21 (2, m)	e 2, 7
93.68	4,45 (2, m)	g 3, 6
111.58	4,70 (2, m)	h 4, 5
	5,72 (2, m)	i 9, 10

^a 1,00-1,86 (8, m), ^b 2,36-2,62 (4, m).

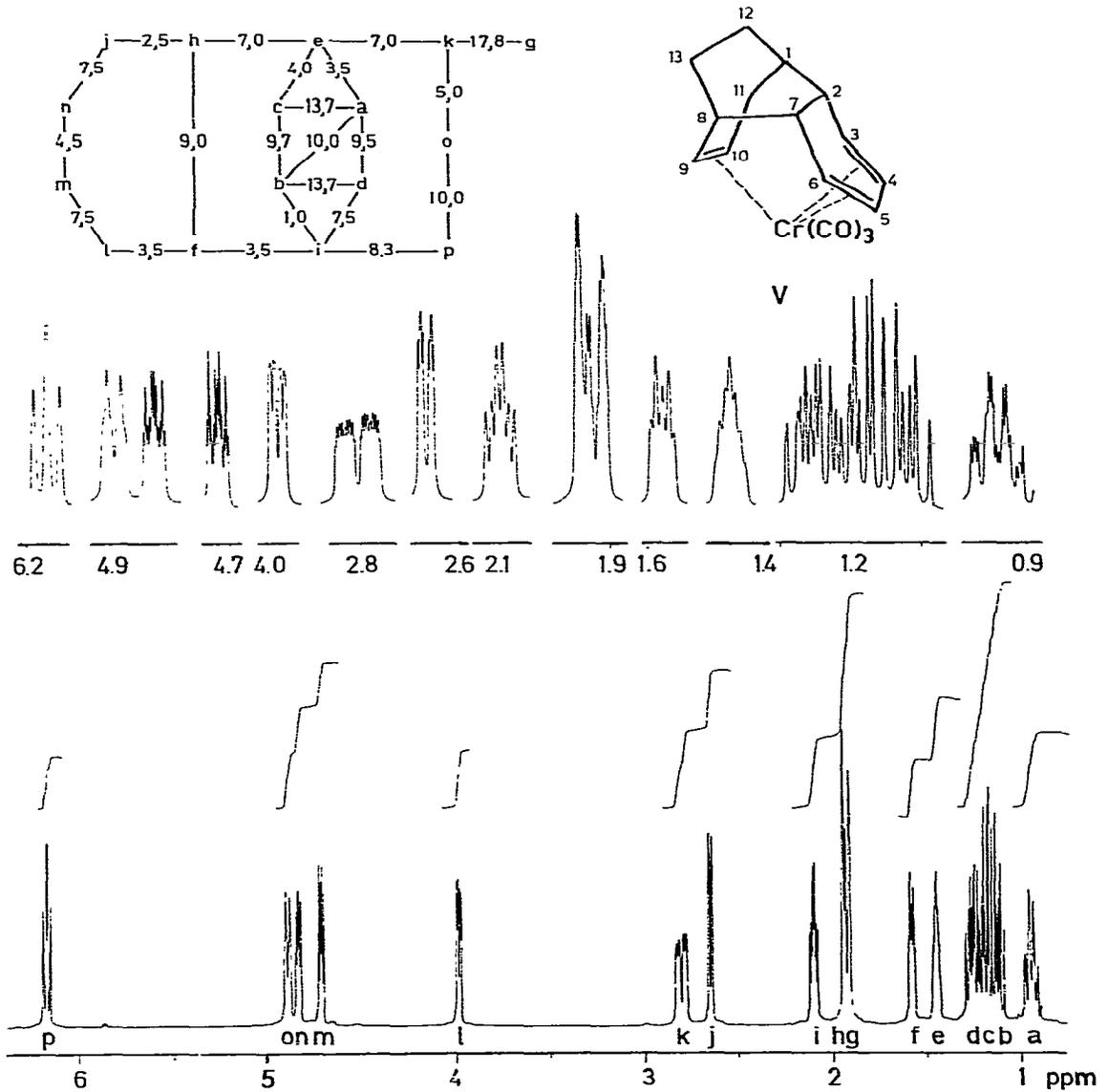
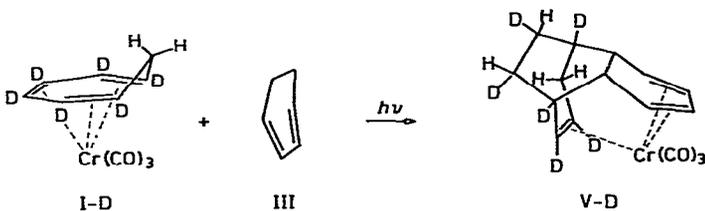
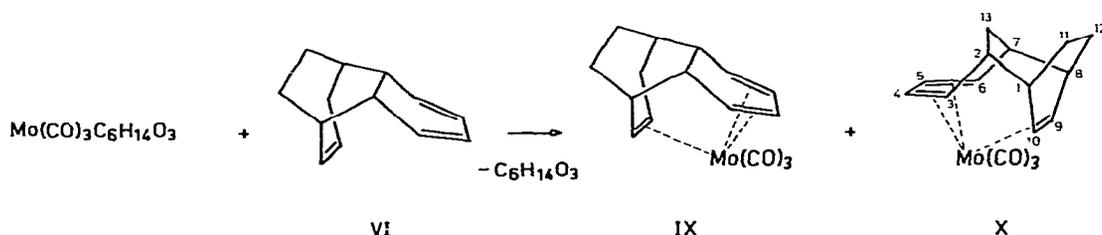


Fig. 2. ¹H-NMR-Spektrum (500 MHz) von Tricarbonyl-η⁶-tricyclo[6.3.2.1,8,0^{2,7}]trideca-3,5,9-trienchrom(0) (V) in Benzol-d₆ bei 293 K. Signal-Kopplungskonstanten-Diagramm.



Die Abspaltung der Trienliganden mit Trimethylphosphit läuft ohne weitere

Umlagerung ab. Zwar können die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der gelblichen Öle nicht analysiert werden, doch wird diese Annahme durch die Bildung der zu IV und V homologen Molybdänkomplexe abgesichert. Bemerkenswert ist das Auftreten eines zu IX isomeren Molybdänkomplexes X, der aufgrund NMR-spektroskopischer Daten C_s -Symmetrie besitzt und den Tricyclo[6.2.2.1^{2,7}]trideca-3,5,9-trien-Liganden enthält. Formal stellt dieser Komplex das Molybdänderivat des [4+6]-Cycloaddukts von I und III dar. Seine Entstehung aus Tricarbonyldiglyme-molybdän(0) und VII ist besonders begünstigt, wenn der Molybdänkomplex stärker verunreinigt ist. Offenbar läuft die Umlagerung unter katalytischer Wirkung der Zersetzungsprodukte ab. Weitere Untersuchungen sollen den Reaktionsweg dieser Umlagerung erhellen.



Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas durchgeführt; die benutzten Lösungsmittel waren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.

Die Bestrahlung der Reaktionslösungen erfolgte in einer kühlbaren Duranapparatur mit einer Hg-Tauchlampe (TQ 150, Original Hanau-Heraeus Quarzlampe GmbH, Hanau).

IR-Spektren: Perkin-Elmer, Modell 297. NMR-Spektren: Bruker, WP-200 und WM-500. Massenspektren: Varian MAT 311.

Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) [10], Trisacetonitril-tricarbonyl-chrom(0) [11], Spiro[4.4]nona-1,3-dien (II) [12] und Tricarbonyldiglyme-molybdän(0) [9] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

Tricarbonyl- η^6 -spiro[1'-cyclopentan-11-tricyclo[6.3.1^{2,7}.0^{1,8}]]dodeca-3,5,9-trien]chrom(0) (IV)

Eine Lösung von 600 mg (2.63 mmol) Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) und 370 mg (3.08 mmol) Spiro[4.4]nona-1,3-dien in 300 ml n-Hexan wird 3.5 h bei 263 K bestrahlt. Anschliessend wird die hellrote Reaktionslösung über Filterflocken filtriert und bei Raumtemperatur im Vakuum auf 50 ml eingengt. Die nach Abkühlen auf 193 K anfallenden hellroten, grobkörnigen Kristalle werden gesammelt und sind nach einmaligem Umkristallisieren aus n-Hexan analysenrein. Ausbeute: 692 mg (75% bez. auf $\text{Cr(CO)}_3\text{-C}_7\text{H}_8$). (Gef.: $M_r = 348$ (massensp.) C, 65.80; H, 6.02. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CrO}_3$ ber.: M_r 348.36; C, 65.51; H, 5.79; Cr, 14.93; O, 13.78%). IR $\nu(\text{CO})$: 1982, 1914, 1901 cm^{-1} (n-Hexan).

Tricarbonyl- η^6 -tricyclo[6.3.2.0^{2,7}]trideca-3,5,9-trien-chrom(0) (V)

Eine Lösung von 670 mg (2.93 mmol) Tricarbonyl- η^6 -1,3,5-cycloheptatrien-

chrom(0) und 0.45 ml (4.74 mmol) 1,3-Cyclohexadien in 500 ml n-Hexan wird bei 243 K 3 h bestrahlt. Anschliessend wird die hellrote Reaktionslösung über Filterflocken filtriert und bei Raumtemperatur bis auf 60 ml im Vakuum eingengt. Die nach Abkühlen auf 193 K abgeschiedenen dunkelroten, klobigen Kristalle werden gesammelt und sind nach zweimaligem Umkristallisieren aus n-Hexan analysenrein. Ausbeute: 446 mg (49 % bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$). (Gef.: $M_r = 308$ (massensp.) C, 62.20; H, 5.21. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{CrO}_3$ ber.: $M_r = 308.30$; C, 62.33; H, 5.23; Cr, 16.87; O, 15.57%). IR $\nu(\text{CO})$: 1982, 1911, 1901 cm^{-1} (n-Hexan).

Spiro[1'-cyclopentan-11-tricyclo[6.3.1^{2,7}.0^{1,8}]dodeca-3,5,9-trien] (VI)

Eine Lösung von 501 mg (1.44 mmol) IV in 70 ml n-Hexan wird mit 3.4 ml (29 mmol) Trimethylphosphit 46 h bei Raumtemperatur bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. Der farblose Niederschlag von *fac*- $\text{Cr}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_3$ wird abfiltriert. Zur vollständigen Fällung des Tricarbonyl-tris-trimethylphosphit-chrom(0)-Komplexes wird die Lösung auf 40 ml eingengt und auf 243 K abgekühlt. Nach abermaliger Filtration wird das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ bei 10^{-2} bar und Raumtemperatur abgezogen. Der braune, ölige Rückstand wird am Hochvakuum (10^{-5} bar) destilliert. Man erhält ein leicht gelb gefärbtes Öl vom Siedepunkt 333 K/ 10^{-5} bar. Ausbeute: 236 mg (76% bez. auf IV). (Gef.: C, 90.1; H, 9.30. $\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ ber.: C, 90.51; H, 9.49%).

Tricyclo[6.3.2.0^{2,7}]trideca-3,5,9-trien (VII)

Eine Lösung von 1169 mg (3.79 mmol) V in 70 ml n-Hexan wird mit 8.8 ml (75 mmol) Trimethylphosphit versetzt und bei Raumtemperatur 3 h bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei VI. VII fällt als gelbliches Öl vom Siedepunkt 318 K/ 10^{-5} bar an. Ausbeute: 400 mg (61% bez. auf V). (Gef.: C, 90.10; H, 9.25. $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ ber.: C, 90.62; H, 9.36%).

Tricarbonyl- η^6 -spiro[1'-cyclopentan-11-tricyclo[6.3.1^{2,7}.0^{1,8}]dodeca-3,5,9-trien]-molybdän(0) (VIII)

Eine Suspension von 447 mg (1.92 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ diglyme in 50 ml n-Hexan wird mit 236 mg (1.11 mmol) Spiro[1'-cyclopentan-11-tricyclo[6.3.1^{2,7}.0^{1,8}]-dodeca-3,5,9-trien (VI) versetzt und 77 h unter Rückfluss erhitzt. Die schwarzbraune Suspension wird über Filterflocken filtriert, wobei man eine gelbe Lösung erhält. Diese wird auf 5 ml eingengt und an einer mit Kieselgel gefüllten Säule ($l = 10$, $d = 2.5$ cm) mit 70 ml n-Hexan bei Raumtemperatur chromatographiert. Das Eluat enthält reines $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Anschliessend wird mit einem Benzol/n-Hexan-Gemisch 2/10 chromatographiert. Das Lösungsmittel des gelben Eluats wird abgezogen und das zurückbleibende Öl in 5 ml n-Hexan gelöst. Durch Abkühlen auf 198 K erhält man VIII in Form gelb-oranger Nadeln. Ausbeute: 125 mg (29% bez. auf VI). (Gef.: C, 58.20; H, 5.20. $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{MoO}_3$ ber.: C, 58.17; H, 5.14; Mo, 24.46; O, 12.23%). IR $\nu(\text{CO})$: 1991, 1919, 1905 cm^{-1} (n-Hexan).

Tricarbonyl- η^6 -tricyclo[6.3.2.0^{2,7}]-trideca-3,5,9-trien-molybdän(0) (IX)

Eine Suspension von 930 mg (2.96 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ diglyme in 100 ml n-Hexan

wird mit 400 mg (2.32 mmol) Tricyclo[6.3.2.0^{2,7}]trideca-3,5,10-trien (VII) versetzt und 136 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird wie bei VIII aufgearbeitet. Durch Abkühlen auf 198 K erhält man gelbe Kristalle, bestehend aus einem Isomerengemisch von IX und X im Verhältnis 6/1. Dieses Verhältnis kann durch einmaliges Umkristallisieren aus n-Hexan auf 10/1 verbessert werden. Ausbeute 70 mg (8% bez. auf VII). (Gelblich, C, 54.3, H, 1.70. C₁₆H₁₆MoO₃ ber. C, 54.6, H, 1.58, Mo, 27.24, O, 13.63%). IR $\nu(\text{CO})$: 1995, 1919, 1905 cm⁻¹ (n-Hexan).

Tricarbonyl- η^6 -tricyclo[6.2.2.1^{2,7}]trideca-1,3,7-trien-molybdän(0) (X)

220 mg (0.7 mmol) Mo(CO)₃diglyme werden mit 300 mg (2.1 mmol) VII in 30 ml n-Hexan 8 h unter Rückfluss erhitzt und wie VIII aufgearbeitet. Orangefarbene Nadeln. Ausbeute 150 mg (62% bez. auf Mo(CO)₃diglyme). (Gelblich, C, 54.6, H, 1.66. C₁₆H₁₆MoO₃ ber. C, 54.60, H, 1.58, Mo, 27.24, O, 13.63%). IR $\nu(\text{CO})$: 1993, 1912, 1912 cm⁻¹ (n-Hexan).

Tricarbonyl- η^6 -1,3,5,7-cyclooctatetraen-chrom(0)

Eine Lösung von 510 mg (2.24 mmol) I und 1 ml (8.87 mmol) frisch destilliertes Cyclooctatetraen in 300 ml n-Hexan wird bei 263 K 4 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und das verbleibende rote Öl an Kieselgel mit Hexan/Benzol (10/1) bei 278 K chromatographiert. Das rote Eluat wird eingedunstet und der Rückstand aus 20 ml n-Hexan auskristallisiert. Braune Kristalle. Ausbeute 440 mg (82% bez. auf I).

Darstellung von 1,2,3,4,5,6-d₆-1,3,5-Cycloheptatrien

Die in der Literatur beschriebene Umsetzung von Benzol mit Diazomethan [13] wurde auf Benzol-d₆ wie folgt übertragen:

Zu 15 ml (0.15 mol) C₆D₆ und 0.25 g CuO₃SCF₃ werden bei Raumtemperatur innerhalb von 1.5 h 3 mmol Diazomethan in 10 ml Benzol *l*, unter kräftigem Rühren zugegeben. Die Darstellung der Diazomethan-Lösung erfolgte analog der Literaturvorschrift. Nach Zugabe der Hälfte der Diazomethan-Lösung werden weitere 0.25 g CuO₃SCF₃ zugegeben. Man filtriert vom Katalysator ab und destilliert das überschüssige C₆D₆ über eine 30 cm Vigreux-Kolonnen ab. Zurück bleibt ein gelbes Öl, welches ohne weitere Reinigung umgesetzt wird. Ausbeute 90 mg (0.92 mmol) (31% bez. auf Diazomethan).

Darstellung von Tricarbonyl- η^6 -1,2,3,4,5,6-d₆-1,3,5-cycloheptatrien]chrom(0) (I-D)

Zu 90 mg (0.92 mmol) rohem 1,2,3,4,5,6-d₆-1,3,5-Cycloheptatrien in 50 ml wasserfreiem THF gibt man 388 mg (1.5 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ und erhitzt das Reaktionsgemisch 4 h unter Rückfluss. Man lässt abkühlen, filtriert die rote Lösung über Filterflocken und zieht das THF bei Raumtemperatur am Vakuum ab. Der rote Rückstand wird in einer mit Al₂O₃ (5% H₂O) getauften Säule (10 × 2 cm) mit Hexan chromatographiert. Die rote Fraktion enthält das gewünschte Produkt. Ausbeute 53.8 mg (0.23 mmol) (25% bez. auf C₅D₆H₂). IR (Hexan): 1991, 1928, 1905 cm⁻¹. NMR (C₆D₆) (90 MHz): δ 2.2(d, 1), 1.1(d, 1), ppm. ³J(HH) 15 Hz.

Umsetzung von Tricarbonyl- η^6 -1,2,3,4,5,6- d_6 -cycloheptatrien-chrom(0) mit 1,3-Cyclohexadien

Eine Lösung von 53.8 mg (0.23 mmol) $C_7D_6H_2Cr(CO)_3$ (I-D) und 0.1 ml (1 mmol) 1,3-Cyclohexadien in 40 ml Hexan wird bei $-10^\circ C$ 5 min bestrahlt. Anschliessend wird die gelbe Lösung über Filterflocken filtriert, auf 5 ml eingeeengt und auf 193 K gekühlt. Man erhält hellrote, nadelförmige Kristalle. Ausbeute: 50.5 mg (0.16 mmol) (70%).

Dank

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu sehr grossem Dank verpflichtet. Für die Aufnahme zahlreicher 500 MHz- 1H -NMR-Spektren gilt unser besonderer Dank Herrn Dr. W.E. Hull, Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Rheinstetten-Forchheim.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und H. Kurz, *J. Organometal. Chem.*, 214 (1981) 339.
- 2 A. Efraty, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 691;
R. Pettit, *J. Organometal. Chem.*, 100 (1973) 205.
- 3 J.S. Ward und R. Pettit, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 1419.
G.F. Emerson, K. Ehrlich, W.P. Giering und P.C. Lauterbur, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3172.
- 4 I.M. Butler, *Acc. Chem. Res.*, 10 (1977) 359.
- 5 E.O. Fischer, *Adv. Organometal. Chem.*, 14 (1976) 1.
R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 12 (1979) 98.
- 6 S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 160 (1978) 115.
- 7 E.O. Fischer und K. Ulm. *Z. Naturforsch., B*, 15 (1960) 59;
H.P. Fritz, H. Keller und E.O. Fischer, *Naturwissenschaften* 48 (1961) 518.
- 8 C.G. Kreiter, A. Maasböl, F.A.L. Anet, H.D. Kaesz und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3444;
M. Lang, Dissertation T. U. München, 1976.
- 9 R.P.M. Werner und T.H. Coffield, *Chem. & Ind.*, (1960) 936.
- 10 J.D. Munro und P.L. Fauson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 3475.
- 11 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augle, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- 12 C.F. Wilcox und R. Craig, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1961) 3866.
- 13 E. Müller und H. Fricke, *Liebigs Ann. Chem.* 661 (1963) 38.