

## GEHINDERTE LIGANDENBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

### XV \*. DAS DYNAMISCHE VERHALTEN VON TETRACARBONYL- $\eta$ -DIEN-CHROM(0)-KOMPLEXEN

MICHAEL KOTZIAN, CORNELIUS G. KREITER \* und S. ÖZKAR \*\*

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

(Eingegangen den 16. November 1981)

#### Summary

Tetracarbonyl- $\eta$ -dienechromium(0) complexes (diene = 1,3-butadiene (I), *trans*-1,3-pentadiene (II), 2-methyl-1,3-butadiene (III), *trans,trans*-2,4-hexadiene (IV), 2-methyl-1,3-pentadiene (V), 2-ethyl-1,3-butadiene (VI), 2,4-pentadienoic acid methylester (VII), 2,4-hexadienoic acid methylester (VIII), 1,3-cyclohexadiene (IX) and 1,5-cyclooctadiene (X)) have been prepared photochemically and studied by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. The  $^{13}\text{C}$  carbonyl ligand signals of I–VIII were found to be temperature dependent, indicating hindered ligand mobility of the formally octahedral complexes. The activation barriers were found to lie between 39–47 kJ mol $^{-1}$ . IX and X differ markedly from I–VIII. The spectroscopic results can for IX be explained from rapid ligand movement even at 190 K, but X shows no ligand movement up to 345 K.

#### Zusammenfassung

Tetracarbonyl- $\eta$ -dien-chrom(0)-Komplexe (dien = 1,3-Butadien (I), *trans*-1,3-Pentadien (II), 2-Methyl-1,3-butadien (III), *trans,trans*-2,4-Hexadien (IV), 2-Methyl-1,3-pentadien (V), 2-Ethyl-1,3-butadien (VI), 2,4-Pentadiensäuremethylester (VII), 2,4-Hexadiensäuremethylester (VIII), 1,3-Cyclohexadien (IX) and 1,5-Cyclooctadien (X)) wurden photochemisch synthetisiert und  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Carbonylliganden von I–VIII sind temperaturabhängig und zeigen gehinderte Ligandenbewegungen der formal oktaedrischen Komplexe an. Die Aktivierungsbarrieren wurden zwischen 39–47 kJ mol $^{-1}$  gefunden. IX und X unterscheiden sich deutlich von I–VIII. Die spektroskopischen Ergebnisse können für IX mit einer raschen Ligandenbewegung selbst bei 190 K erklärt werden. Dagegen zeigt X bis 345 K noch keine Ligandenbewegung.

\* XIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

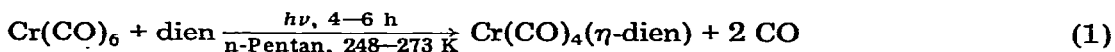
\*\* Dr. Saim Ozkar, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, İnönü Bulvarı, Ankara (Türkei).

## Einführung




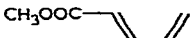

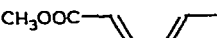


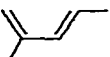

Die ersten Diolefin Komplexe der Elemente der VI. Nebengruppe wurden vor mehr als 20 Jahren beschrieben [2]. Verglichen mit den schon länger bekannten Tricarbonyl- $\eta$ -dien-eisen(0)-Komplexen [3] ist ihre Zahl klein geblieben, was auf die schwierigere Zugänglichkeit dieser Diolefin Komplexe zurückzuführen ist. Immerhin kennt man heute drei Komplextypen des Chroms, Molybdäns oder Wolframs, die einen, zwei oder drei Dienliganden enthalten. Typische Beispiele sind die Komplexe Tetracarbonyl- $\eta$ -1,5-cyclooctadien-chrom(0) [2], *cis*-Dicarbonyl-bis( $\eta$ -1,3-cyclohexadien)molybdän(0) [4] und Tris( $\eta$ -1,3-butadien)molybdän(0) [5]. Da die Stereochemie dieser Komplexe bisher nur wenig studiert worden ist, haben wir versucht mit Hilfe spektroskopischer Methoden vor allem die dynamische Stereochemie einiger typischer Vertreter zu erhellen. Hier soll über unsere Untersuchungen an Tetracarbonyl- $\eta$ -dien-chrom(0)-Komplexen berichtet werden, die spektroskopischen Ergebnisse an Carbonyl-donorligand-dien-metall(0) ( $M(\text{CO})_3\text{L-dien}$ ,  $M(\text{CO})_2\text{L}_2\text{-dien}$ ) und an Dicarbonyl-bis( $\eta$ -dien)-metall(0) (Cr, Mo, W) sollen an anderer Stelle diskutiert werden.

Für die Synthese von Tetracarbonyl- $\eta$ -dien-chrom(0)-Komplexen sind drei Wege gangbar: 1. Die thermische Umsetzung von Hexacarbonyl-chrom(0) mit Dienen [2]. 2. Die Cokondensation von Chromatomen und Dienen, gefolgt von einer Umsetzung des Cokondensats mit Kohlenmonoxid [6]. 3. Die photochemische Umsetzung von Hexacarbonyl-chrom(0) mit überschüssigen Dienen [7,8].

Da die letztgenannte Methode die höchsten Ausbeuten liefert, haben wir sie zur Darstellung der für unsere spektroskopischen Untersuchungen benötigten Dienkomplexe genutzt. Es zeigte sich, dass die Bestrahlungsdauer verkürzt und die Ausbeute erhöht werden kann, wenn die Bestrahlung nicht bei 233 K sondern zwischen 248 und 273 K vorgenommen wird (Gl.1).



Die Reinigung der Komplexe erfolgte durch Umkristallisieren oder durch Chromatographie an Kieselgel mit n-Pentan bei 248 K. Aus den eingegangenen

dien =		Ausbeute	dien =	Ausbeute
	I	84%		VI 89%
	II	91%		VII 68%
	III	89%		VIII 55%
	IV	76%		IX *
	V	89%		X 50%

\* Angabe der Ausbeute nicht möglich, da der Komplex disproportioniert.

Eluaten kristallisieren beim starken Abkühlen die gelbgefärbten Komplexe I–VIII und X analysenrein aus. Die Bestrahlung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 1,3-Cyclohexadien liefert ein Gemisch von IX und *cis*-Dicarbonyl-bis( $\eta$ -1,3-cyclohexadien)chrom(0) (XI). Bisher konnte eine völlige Auftrennung von IX und XI nicht erreicht werden. Auch nach mehrfachem Umkristallisieren enthalten Proben von IX mindestens 10% an XI, sowohl bei der Chromatographie, als auch in Lösung, disproportioniert IX in  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und XI.

### Sterische Gegebenheiten der $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta\text{-dien})$ -Komplexe

Die Molekülstrukturen von Tetracarbonyl- $\eta$ -hexamethyl-bicyclo[2.2.0]-hexa-2,5-dien-chrom(0) [9] und Tetracarbonyl- $\eta$ -7,7-dimethoxy-2-norbornen-chrom(0) [10] lassen Rückschlüsse auf die sterischen Gegebenheiten in I–X zu. Die formal zweizähligen Liganden besetzen zwei Koordinationsstellen in den deutlich verzerrten oktaedrischen Komplexen. Diese Verzerrung ist in erster Linie durch den kleinen Bindungswinkel der Chelatliganden am Metall ( $70^\circ$  bzw.  $76^\circ$ ) bedingt. In beiden Komplexen schliessen die *af*-ständigen Carbonylliganden Winkel von  $170$  bzw.  $169^\circ$  miteinander ein. Die Metall–Kohlenstoff-Bindungen der *af*-Carbonyle sind signifikant länger als die der *bc*-Carbonyle.

Einen analogen Aufbau nehmen wir für I–X an und legen ihn den Strukturzeichnungen (Fig. 1), die die sterischen Verhältnisse in den Komplexen verdeutlichen sollen, zugrunde. An den Skizzen ist zu ersehen, dass in X zwei chemisch verschiedene Sorten von Carbonylliganden vorliegen *af* und *bc*. In I, IV und IX sind drei, *a*, *f* und *bc*, in den übrigen alle vier Carbonylliganden voneinander verschieden. II, III und V–VIII liegen naturgemäss als Enantiomerenpaare *R* und *S*, je nach Auflagerung der Dienliganden, vor.

### IR-Spektren

I–X zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich die für *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe typischen vier Banden (Tab. 1). Bei der Berechnung der C–O-Kraftkonstanten nach Cotton–Kraihanzel [11] wird näherungsweise für den  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Teil lokale  $C_{2v}$ -Symmetrie angenommen,  $k_1$  bezieht sich auf die *bc*-,  $k_2$  auf die *af*-ständigen Carbonylliganden. Für die Wechselwirkungskonstanten  $k_c(\text{bc})$ ,  $k'_c(\text{ab}, \text{ac}, \text{bf}, \text{cf})$  und  $k_t(\text{af})$  wird die Beziehung  $k_i = k_c = k'_c = k_t/2$  verwendet. Die C–O-Kraftkonstanten von I–IX liegen in einem engen Bereich um  $1516$  und  $1621 \text{ N m}^{-1}$  (Tab. 1)

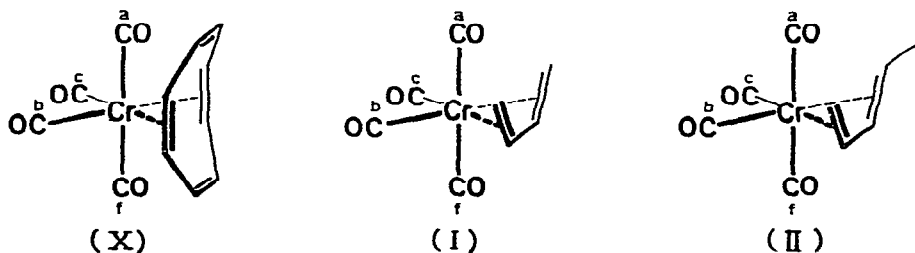


Fig. 1. Strukturskizzen der Komplexe Tetracarbonyl- $\eta$ -1,5-cyclooctadien-chrom(0) (X), Tetracarbonyl- $\eta$ -1,3-butadien-chrom(0) (I) und Tetracarbonyl- $\eta$ -1,3-pentadien-chrom(0) (II).

TABELLE 1

$\nu(\text{CO})$ -ABSORPTIONSBANDEN ( $\text{cm}^{-1}$ ) UND C—O-KRAFTKONSTANTEN ( $\text{N m}^{-1}$ ) DER  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta\text{-dien})$ -KOMPLEXE I—X (Lösungsmittel n-Pentan)

	$A_1(1)$	$B_1$	$A_1(2)$	$B_2$	$k_1$	$k_2$	$k_i$	$\bar{K}$
I	2040	1978	1948	1936	1525	1623	22	1574
II	2030	1938	1964	1923	1510	1603	23	1557
III	2036	1939	1976	1931	1510	1619	21	1565
IV	2028	1933	1957	1920	1502	1595	24	1549
V	2032	1940	1970	1928	1512	1610	22	1561
VI	2039	1944	1980	1938	1518	1625	21	1572
VII	2050	1965	1995	1948	1552	1646	19	1599
VIII	2046	1963	1986	1940	1550	1634	21	1592
IX	2027	1964	1942	1923	1517	1601	22	1559
X	2019	1946	1929	1900	1497	1578	24	1538

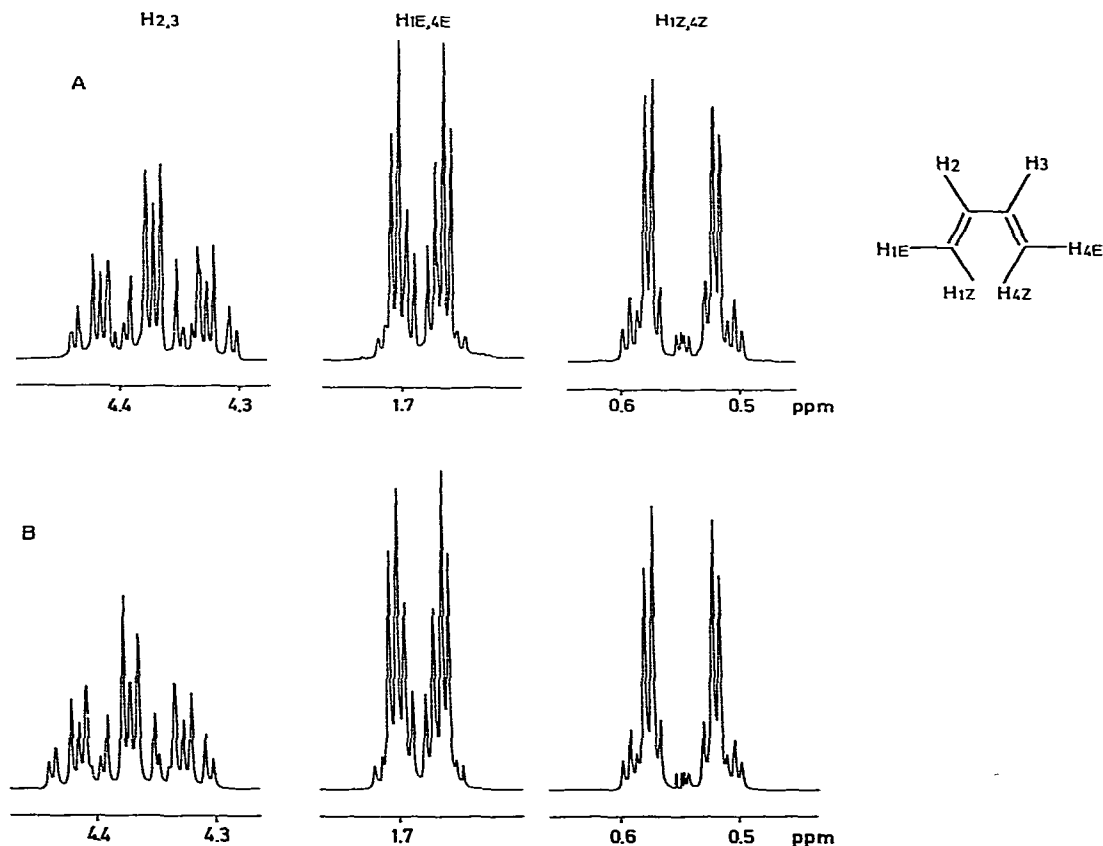


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von Tetracarbonyl- $\eta$ -1,3-butadien-chrom(0) (I) rel. i. TMS. A. Experimentelles Spektrum in Benzol- $d_6$  bei Raumtemperatur, künstliche Linienverschmälerung  $-0.2$  Hz. B. Berechnetes Spektrum, Linienbreite  $0.45$  Hz, zugehörige Kopplungskonstanten in Hz ( $^2J_{1E,1Z} = 1.254$ ,  $^3J_{1E,2} = 7.928$ ;  $^3J_{1Z,2} = 12.084$ ;  $^3J_{2,3} = 5.100$ ;  $^4J_{1E,3} = 0.997$ ;  $^4J_{1Z,3} = -0.694$ ;  $^5J_{1E,4E} = -0.013$ ;  $^5J_{1E,4Z} = -0.006$ ;  $^5J_{1Z,4Z} = -0.004$  Hz).

und sind somit deutlich grösser als für X, was auf eine stärkere Rückbindung zum 1,5-Cyclooctadienliganden in diesem Komplex hinweist.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von I–X sind erwartungsgemäss temperaturunabhängig. Die Zuordnung der meist linienreichen Signale (Tab. 2) basiert auf vollständig (I–VIII) bzw. teilweise analysierten Spektren (IX, X). Die durch Doppelresonanzexperimente bestimmten Kopplungskonstanten wurden durch Spektrensimulation [12] abgesichert. Als typisches Beispiel ist in Fig. 2 das experimentelle <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von I dem simulierten gegenübergestellt. Die Zuordnung der Multipletts bei  $\delta$  2.39 und 1.17 ppm zu den Protonen 1E, 4E und 1Z, 4Z wird wie beim Tricarbonyl- $\eta$ -1,3-butadien-eisen(0) anhand der vicinalen Kopplungskonstanten getroffen. Dabei wird angenommen, dass die *trans*-Kopplungskonstante  ${}^3J_{1Z2}$  grösser als die *cis*-Kopplungskonstante  ${}^3J_{1E2}$  ist, was mit den Befunden an Olefinen übereinstimmt. Es ergibt sich somit, dass die Olefinprotonen 1E, 4E deutlich schwächer abgeschirmt sind als 1Z, 4Z.

Bei VI (Tab. 2) beobachtet man für die prochirale Methylengruppe des Ethylrestes in 2-Stellung zwei getrennte Signale, aus denen die geminale Kopplungskonstante mit  ${}^2J = -14.0$  Hz entnommen werden kann.

Damit ist eindeutig der Beweis erbracht, dass auch bei raschem Platzwechsel der CO-Liganden der Dienligand stets dieselbe Seite dem Metall zuwendet, wodurch die Chiralität beibehalten wird.

### <sup>13</sup>C-NMR-Spektren

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe I–VIII ergeben die erwartete Zahl an Signalen für den Dienliganden im Spektralbereich von 0 bis 175 ppm. Die Signale wurden mit Hilfe der Off-Resonance-Teilentkopplung und der selektiven Entkopplung identifiziert. Sie sind, soweit es sich um olefinische C-Atome handelt, im Vergleich zum freien Dien, wie erwartet, nach höherem Feld verschoben. Im Messtemperaturbereich zwischen 170 und 293 K zeigen sie keine Formänderung, sondern nur geringfügige Verschiebungen nach höheren oder tieferen Feldern.

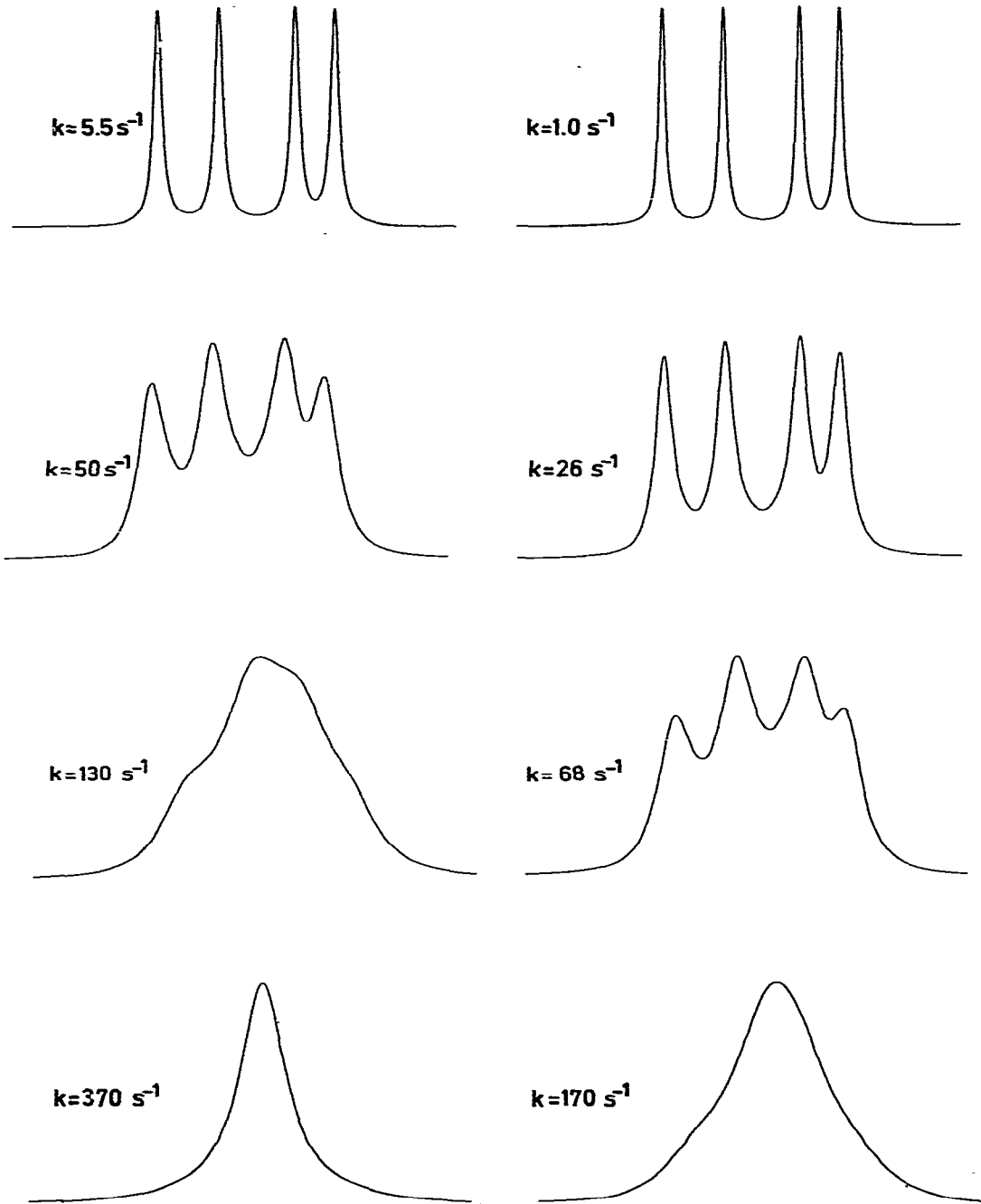
Im Carbonylbereich der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erscheinen für I–VIII bei ungefähr 230 ppm temperaturabhängige Signale. Bei tieferen Temperaturen sind für die Komplexe mit unsymmetrisch substituierten Dienen vier Carbonylsignale, für die Komplexe I und IV drei Carbonylsignale zu beobachten. Die Intensitäten verhalten sich wie etwa 1/1/1/1 bzw. 1/1/2. IX weist bis 190 K nur ein, X zwischen 255 und 345 K zwei temperaturunabhängige Carbonylsignale auf.

Die Zuordnung der Carbonylsignale folgt für I und IV aufgrund ihrer Intensität. <sup>13</sup>C-Carbonylliganden in bc-Stellung sind doppelt so wahrscheinlich wie in den Positionen a und f, mithin sind das intensivere Signal bei 229.79 ppm den Ersteren, die beiden kleineren Signale bei 227.31 und 225.37 ppm den Letzteren zuzuschreiben. Eine eindeutige Entscheidung welches Signal dem <sup>13</sup>C-Carbonylligand in der a oder in der f Position zukommt, ist vorläufig nicht möglich. Für die Komplexe mit unsymmetrisch substituierten Dienliganden



III	173	55.87	104.81	88.87	54.79	23.03	230.61	48.3	44.4
							230.35		
							228.76		
IV	293	56.67	104.72	89.03	54.18	23.16	225.98		
	198	18.22	77.88	85.33	85.33	77.88	228.82	39.2	46.2
						18.22	230.01 <sup>b</sup>		
V	267	18.22	77.88	85.33	85.33	77.88	227.10		
	193	54.53	103.28	89.44	77.69	18.21	225.91	54.1	43.4
						18.22	228.17		
VI	293	55.26	103.09	90.22	77.20	18.01	231.42		
	179	54.38	110.61	88.76	54.97	31.27	229.82	43.2	40.5
						17.34	228.92		
VII	293	54.53	110.90	88.86	54.82	31.42	227.00		
	183	169.75	56.23	85.12	88.66	59.92	228.75	64.0	39.3
						16.56	225.93		
VIII <sup>a</sup>	293	169.22	57.59	84.83	88.86	59.19	228.85		
	203	170.58	54.87	87.45	86.33	84.49	229.62	64.0	39.3
						19.28	228.99		
IX	293	170.09	55.94	87.64	86.62	84.39	227.49		
	190	79.50	81.55	81.55	79.50	22.23	223.84	55.1	46.4
						52.30	227.34		
						18.79	228.60		
						22.23	226.86		
						51.91	225.16		
						22.23	227.63		
						22.23	230.11		

<sup>a</sup> In Methylchlorid-d<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Die relative Intensität ist 2.



werden entsprechend die beiden CO-Signale bei tiefstem Feld b und c, die bei höherem Feld a und f zugeordnet. Gleiche Kriterien wurden auch bei Zuordnung der Signale von X angewandt.

Bei sukzessiver Erhöhung der Messtemperatur verbreitern sich die Signale und fallen schliesslich zu einem scharfen Signal zusammen. Zur Verdeutlichung



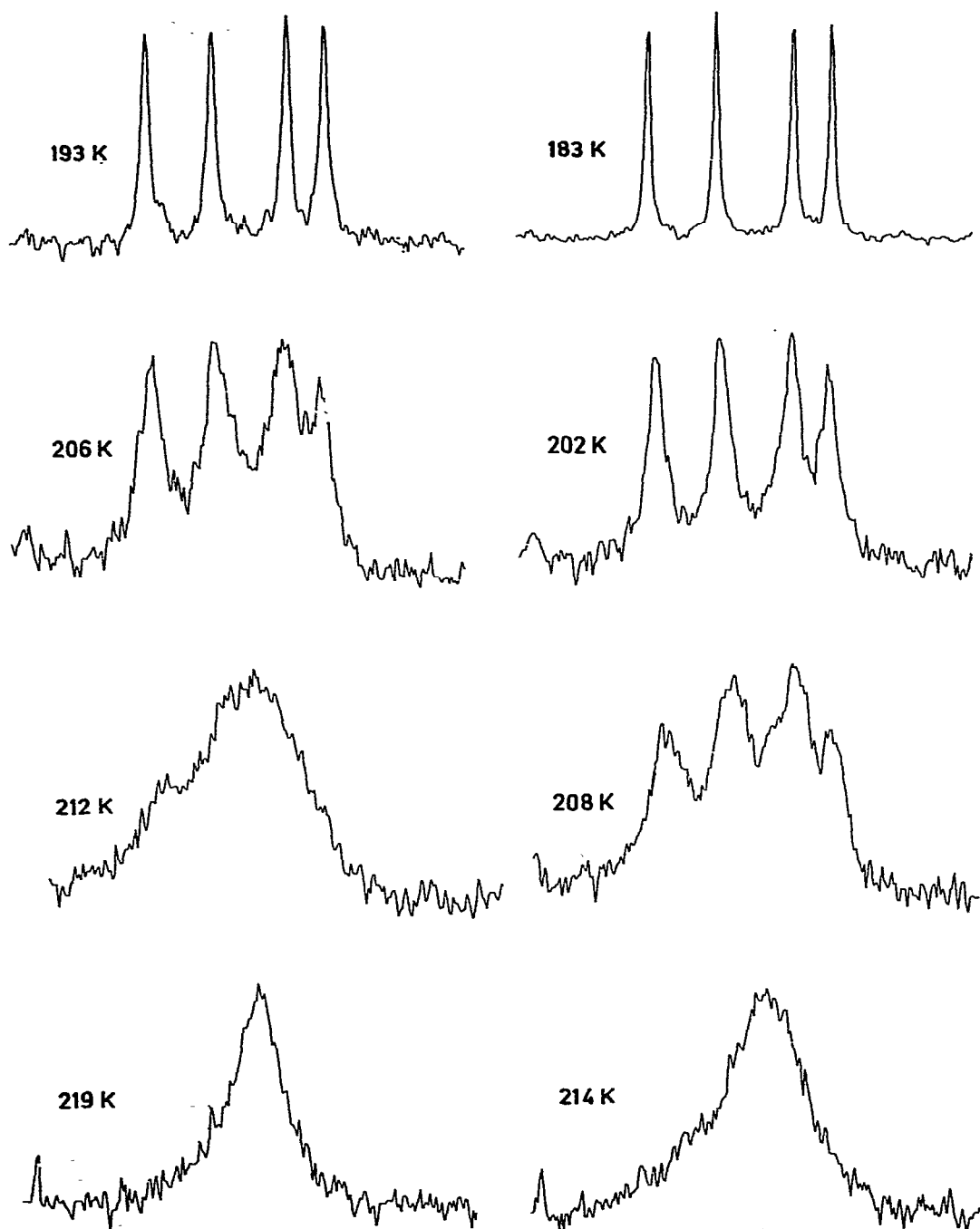


Fig. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der CO-Liganden von Tetracarbonyl- $\eta$ -2-methyl-1,3-pentadien-chrom(0) (V) in Toluol- $d_8$  bei verschiedenen Temperaturen. Berechnete Signale für Austauschgeschwindigkeitskonstanten zwischen 1 und  $370\text{ s}^{-1}$ .

dieses Phänomens sind in Fig. 3 die beobachteten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der Carbonylliganden des Komplexes V in Toluol- $d_8$  bei verschiedenen Temperaturen gezeigt, weiterhin sind jeweils die berechneten Spektren [13] den gemessenen Signalen gegenübergestellt. Aus den  $T/K$  Wertepaaren lassen sich mit Hilfe der Eyring Gleichung die Aktivierungsparameter ermitteln [14,15].

Die Tabelle 3 gibt einen Überblick über die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten und die Aktivierungsparameter.

## Diskussion

Gehinderte, intramolekulare Bewegungen sind in fünffach koordinierten Systemen eher die Regel als die Ausnahme [16,17], dagegen zeichnen sich Verbindungen mit den Koordinationszahlen 4 und 6 durch grosse stereochemische Stabilität aus. Dies findet seinen Niederschlag in der Vielzahl fünffach koordinierter Systeme, an denen polytope Umlagerungen beobachtet wurden, denen nur wenige Beispiele beweglicher vier- und sechsfach koordinierter Komplexe gegenüberstehen. Die Komplexe I–VIII sind ein Beispiel für oktaedrische Komplexe mit einem zweizähligen Chelatliganden, in denen polytope Ligandenbewegungen thermisch induziert werden können.

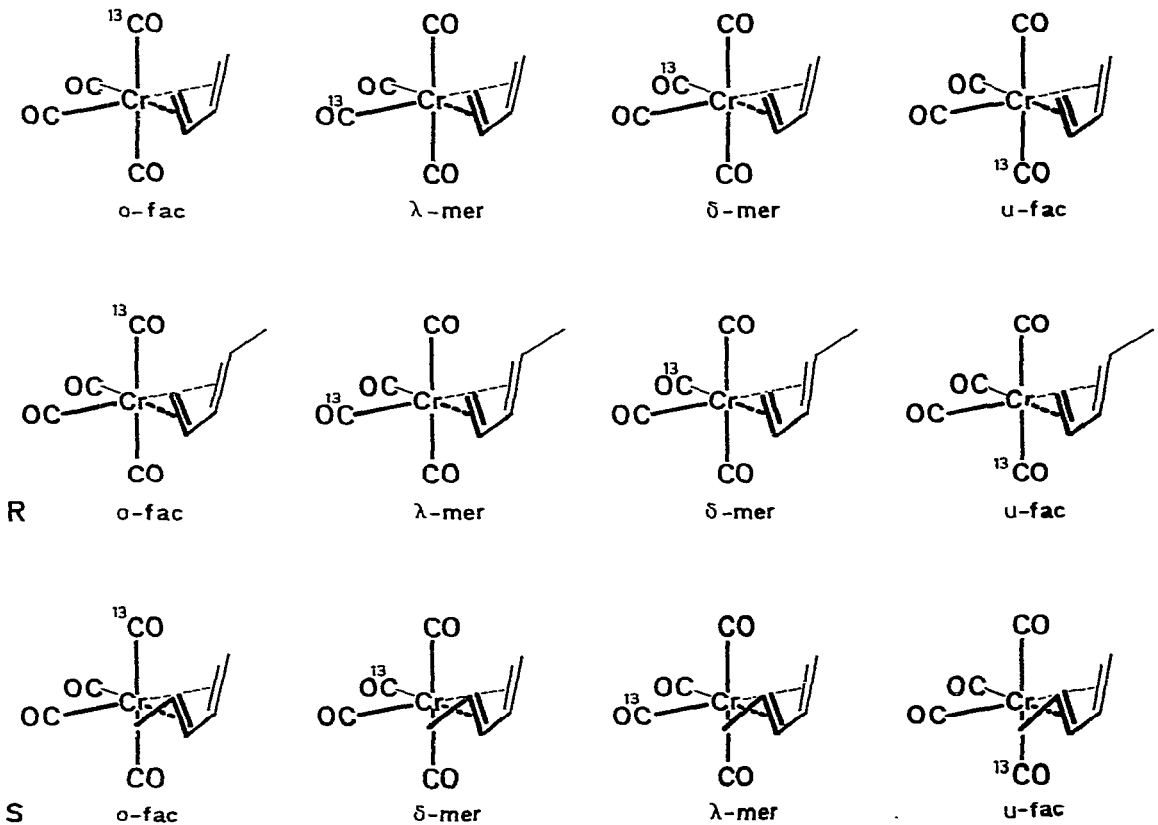


Fig. 4. Isotopomere von Tetracarbonyl- $\eta$ -1,3-butadien-chrom(0) (I) und Tetracarbonyl- $\eta$ -1,3-pentadien-chrom(0) (II).

Als Folge der geringen natürlichen Konzentration des Kohlenstoffisotops  $^{13}\text{C}$  bilden I und IV vier Isotopomere, die sich in der Stellung des  $^{13}\text{C}$ -Carbonylliganden zum koordinierten 1,3-Butadien unterscheiden. Die Position des  $^{13}\text{C}$ -Carbonylliganden wird in den beiden chiralen *mer*-Isotopomeren mit  $\delta$  und  $\lambda$ , in den diastereomeren *fac*-Isotopomeren mit o (oben) und u (unten) gekennzeichnet (Fig. 4). Für jedes Isotopomere wird ein Carbonylsignal im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet, wobei naturgemäss die Enantiomeren  $\delta$ -*mer* und  $\lambda$ -*mer* in achiralen Lösungsmitteln nur ein Signal zeigen. Bei II, III und V–VIII verdoppelt sich die Zahl des Isotopomeren wegen der zwei Koordinationsmöglichkeiten (*R* und *S*) der unsymmetrisch substituierten Dien-Liganden. Es liegen dann jeweils vier verschiedene isotopomere Enantiomerenpaare mit einem  $^{13}\text{C}$ -Carbonylligand vor (Fig. 4). Erwartungsgemäss beobachtet man jeweils 4 getrennte Carbonylsignale (s. Fig. 3), jedes entspricht einem isotopomeren Enantiomerenpaar.

Das Zusammenfallen der Carbonylsignale bei höheren Temperaturen zeigt eine Umwandlung der Isotopomeren ineinander an. Hier stellt sich die Frage nach dem möglichen Mechanismus dieser Umwandlung und der wahrscheinlichen Molekülgeometrie im Übergangszustand. Zwar ist eine genaue Zuordnung der CO-Signale zu den einzelnen Isotopomeren nicht möglich, doch können mit einiger Sicherheit die bei tiefstem Feld erscheinenden CO-Signale den  $\delta$ - und  $\lambda$ -*mer*-Isomeren zugeschrieben werden und die weniger entschirmten den *o-fac*- und *u-fac*-Isomeren.

Aus den Signalformen der CO-Liganden von II, III und V–VIII lässt sich entnehmen, dass ein gleich rascher Übergang der *u-fac*- und *o-fac*-Isomeren in  $\delta$ -*mer* und  $\lambda$ -*mer* und umgekehrt abläuft. Dagegen ist ein vergleichbar rascher Übergang zwischen den *fac*-Isomeren bzw. den *mer*-Isomeren nicht zu beobachten.

Die Komplexität der Stereochemie der Tetracarbonyl-dien-metall-Verbindungen I–VIII erlaubt aufgrund der NMR-Information naturgemäss keine sichere Aussage über den tatsächlichen Umlagerungsmechanismus. Immerhin wäre ein Übergangszustand plausibel, dessen Geometrie z.B. zwischen den Isomeren *o-fac*- und  $\delta$ -*mer* liegt. Während dieser Molekülbewegung wendet der Dienligand stets dieselbe Seite dem Metall zu, was aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von VI, welches den Erhalt der Chiralität beim Carbonylaustausch zeigt, unzweideutig folgt. Ebenso sind dissoziative Mechanismen aufgrund der Ergebnisse an phosphit-substituierten Komplexen mit Sicherheit auszuschliessen. Als mögliche Übergangszustände einer polytopen Ligandbewegung an oktaedrischen Komplexen kommen das trigonale Prisma (tp) oder das doppelt flächenzentrierte Tetraeder (dft) in Frage [18].

Das trigonale Prisma entsteht aus dem Oktaeder durch  $60^\circ$ -Rotation dreier facialer Positionen um deren dreizählige Achse, das doppelt flächenzentrierte Tetraeder durch eine  $90^\circ$ -Drehung zweier *cis*-ständiger Liganden um ihre Winkelhalbierende. Gleichzeitig ändern sich die Bindungswinkel der übrigen vier Liganden, wobei sie schliesslich eine quadratisch pyramidale Anordnung einnehmen.

Bei der polytopen Umlagerung eines oktaedrischen Komplexes mit 6 gleichartigen, einzähligen Liganden hat die Wahl der Ligandensätze, die ihre Positionen zueinander ändern, keinen Einfluss auf die Energie des Übergangszustandes. Beim

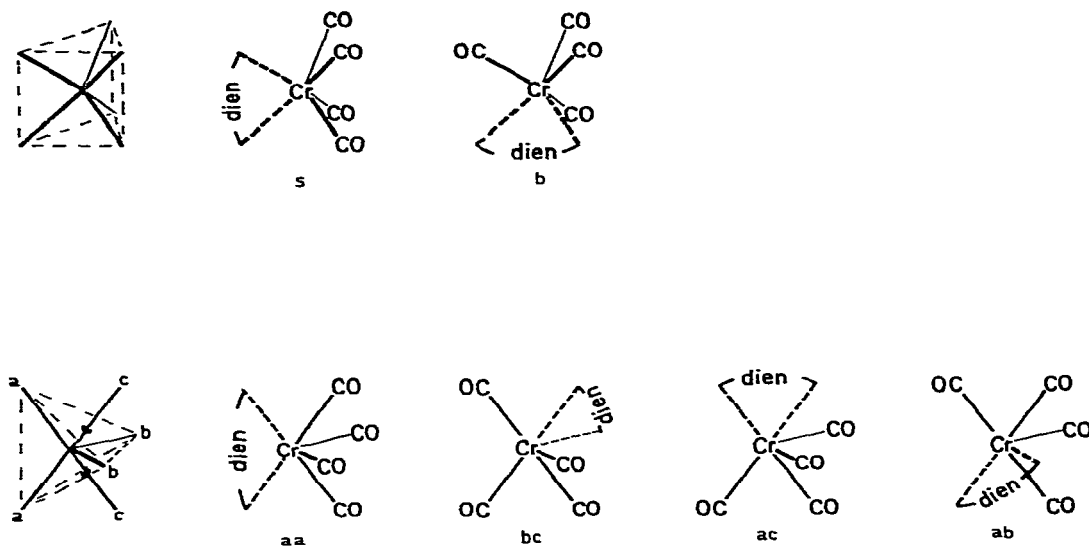


Fig. 5. Denkbare Übergangszustände für die polytope Umlagerung von Tetracarbonyl- $\eta$ -dien-chrom(0)-Komplexen.

tp kann jede der dreizähligen Achsen als Drehachse benutzt werden, beim dft können entsprechend der Kantenzahl des Oktaeders 12 cisoide Ligandenpaare für die  $90^\circ$ -Drehung gewählt werden.

Diese Möglichkeiten sind bei oktaedrischen Komplexen mit einem zweizähligen Liganden, wie I–VIII, eingeschränkt. Weiterhin sollten diese Übergangszustände nur *mer-fac*-Isomerisierungen ermöglichen.

Im tp-Übergangszustand kann der Dienligand eine der drei Seitenkanten (s) oder eine der 6 Dreieckskanten (b) überbrücken (Fig. 5). Beim dft-Übergangszustand sind 4 Möglichkeiten gegeben. Kennzeichnet man die 6 Ecken entsprechend Fig. 5 mit a, b und c, so kann der Dienligand die Kanten aa, bc, ac and ab unmittelbar benachbarter Ecken überbrücken. Eine Überbrückung bb oder cc ist ausser acht zu lassen, da diese Positionen bei der Umlagerung ins Oktaeder in *trans*-Position kommen bzw. vorher waren.

Die räumlichen Anordnungen der Liganden in tp-s und dft-aa sind nahe verwandt. Sie lassen sich durch eine  $45^\circ$ -Drehung des Diens relativ zum  $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Rest ineinander überführen. Nicht ausser acht gelassen werden sollten Abweichungen der Bindungswinkel der Liganden im Übergangszustand von der idealen Geometrie tp und dft.

Von allen aufgeführten Möglichkeiten erlaubt nur tp-s ausschliesslich *mer-fac*-Isomerisierungen.

Die experimentellen Befunde an I–VIII sind mit polytopen Ligandbewegungen, die über tp-s Übergangszustände ablaufen, zwanglos zu erklären. Dies schliesst jedoch keineswegs andere Übergangszustände aus. Die Aktivierungsenergien für die Ligandbewegungen liegen überraschend niedrig. Theoretische Überlegungen für I lassen wesentlich höhere Energiebarrieren ( $245 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) erwarten [19].

Die Einbindung des konjugierten Diensystems in einen Sechsring beeinflusst die Energiebarriere des Carbonylaustausches. Ein Einfrieren der Bewegung an IX kann bis zu den tiefsten experimentell erreichten Temperaturen nicht beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu ist der 1,5-Cyclooctadien-Komplex X völlig starr.

### Präparative Vorschrift

Die IR-Messungen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich wurden mit einem Gerät der Firma Perkin—Elmer (Modell 297, Gitterspektrometer) durchgeführt. Die NMR-Spektren wurden am WP 200 der Firma Bruker bei 200 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 50.28 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit dem Spektrometer Varian MAT 311 aufgezeichnet. Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das als Lösungsmittel verwendete n-Pentan war über Natrium absolutiert und stickstoffgesättigt. 2,4-Pentadien- und 2,4-Hexadiensäuremethylester [20] sowie die Komplexe I und IV [7] wurden nach Literaturvorschriften erhalten.

Die Tetracarbonyl- $\eta$ -dien-chrom(0)-Komplexe können nach folgender allgemeiner Methode hergestellt werden: Eine Lösung von etwa 200 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 1 ml Dien in 100 ml n-Pentan wird bei 253 K mit einer gekühlten Quecksilbertauchlampe (TQ 150, Original Hanau Quarzlampen GmbH) bestrahlt. Die anfangs farblose Lösung färbt sich im Laufe der Bestrahlung gelb, der Fortschritt der Reaktion wird am Verschwinden der Carbonylbanden des Hexacarbonylchrom(0) IR-Spektroskopisch verfolgt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 253 K wird der Rückstand in 5 ml n-Pentan gelöst, filtriert und auf 195 K abgekühlt. Es bilden sich gelbe (bei VII und VIII orange) Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet werden. Die analytischen Daten sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

TABELLE 4

ANALYTISCHE DATEN FÜR TETRACARBONYL- $\eta$ -DIEN-CHROM(0)-KOMPLEXE

Komplex	Ausbeute (%) bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$	Mol.-Gew. berechnet (massensp.)	Elementaranalyse (Gef. (ber.) (%))		
			C	H	Cr
II	91	232.15 (232)	46.30 (46.56)	3.53 (3.47)	22.54 (22.40)
III	89	232.15 (232)	45.94 (46.56)	3.43 (3.47)	22.20 (22.40)
V	89	246.19 (246)	48.6 (48.79)	4.06 (4.09)	— (21.12)
VI	89	246.19 (246)	48.9 (48.79)	4.11 (4.09)	— (21.12)
VII	68	276.17 (276)	43.3 (43.49)	2.88 (2.92)	— (18.83)
VIII	55	290.20 (290)	45.5 (45.53)	3.39 (3.47)	— (17.92)
IX	— <sup>a</sup>	244.16 (244)			<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Tetracarbonyl- $\eta$ -1,3-cyclohexadien-chrom(0) (IX) kann nicht analysenrein präpariert werden.

## Dank

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

## Literatur

- 1 C.G. Kreiter und S. Özkar, *J. Organometal. Chem.*, **152** (1978) C13.
- 2 E.O. Fischer und W. Fröhlich, *Chem. Ber.*, **92** (1959) 2995.
- 3 H. Reihlen, A. Grühl, G. v. Hessling und O. Pfrengle, *Liebigs Ann. Chem.*, **482** (1930) 161.
- 4 E.O. Fischer und W. Fröhlich, *Z. Naturforsch. B*, **15** (1960) 266.
- 5 P.S. Skell und M.J. McGlinchey, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 215; W. Gausing und G. Wilke, *ibid.*, **93** (1981) 176.
- 6 E.A. Koerner v. Gustorf, O. Jaenicke und O. Wolfbeis, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 300.
- 7 I. Fischler, M. Budzwait und E.A. Koerner v. Gustorf, *J. Organometal. Chem.*, **105** (1976) 325.
- 8 S. Özkar, Dissertation T.U. München, 1976.
- 9 G. Huttner und O.S. Mills, *J. Organometal. Chem.*, **29** (1971) 275.
- 10 P.D. Brotherton, D. Wege, H. White und E.N. Masler, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 1876.
- 11 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **84** (1962) 4432.
- 12 PANIC-NMR-Simulation/Iteration, Bruker Spectrospin, Zürich-Fällanden, Schweiz, 1980.
- 13 G. Binsch und D.A. Kleier, AEC-Document No: COO-36-652; The Computation of Complex Exchange Computer Program DNMR-3, Dept. of Chem. Radiation Lab., Notre Dame University, Indiana, 1969.
- 14 G. Binsch, in L.M. Jackman und E.A. Cotton (Hrsg.) *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1975, S. 45.
- 15 G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 445.
- 16 R.S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **42** (1960) 933.
- 17 P. Meakin, J.P. Jesson, F.N. Tebbe und E.L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 1797.
- 18 R. Hoffmann, J.M. Howell und A.R. Rossi, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2484.
- 19 T.A. Albright, R. Hoffmann, Y. Tse und T. D'Ottavio, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101** (1979) 3812.
- 20 O. Doebner und A. Wolf, *Chem. Ber.*, **34** (1901) 2221.