

Preliminary communication

PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON ÜBERGANGSMETALL-
OLEFIN-KOMPLEXEN

IX*. ADDITIONS-SUBSTITUTIONS-REAKTION VON
2,3-DIMETHYL-1,3-BUTADIEN AN TRICARBONYL(η^6 -8,8-DIMETHYL-
HEPTAFULVEN)CHROM(0)

EDUARD MICHELS und CORNELIUS G. KREITER*

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

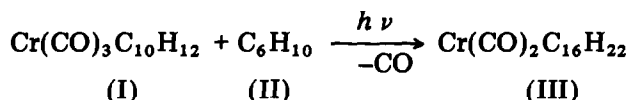
(Eingegangen den 2. Mai 1983)

Summary

Under UV irradiation tricarbonyl(η^6 -8,8-dimethylheptafulvene)chromium(0) (I) reacts with 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (II) in an unusual addition-substitution manner. A dicarbonylchromium(0) complex with a $\eta^{3:5}$ -butenylenecycloheptadienyl chelating ligand (III) is formed in good yield. Treatment of III with CO at 273 K and atmospheric pressure yields the corresponding substituted tricarbonyl(η^6 -bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene)chromium(0) complex (IV), which is the formal [4+6]-cycloadduct of I and II. The structures of III and IV are elucidated by IR, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy.

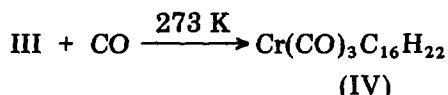
Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) reagiert unter photochemischen Bedingungen mit 1,3-Dienen in einer [4+6]-Cycloaddition zu Tricarbonyl(η^6 -bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0) [2]. In gleicher Weise erhält man [4+6]-Cycloaddukte bei der Umsetzung von Tricarbonyl(η^6 -8,8-dimethylheptafulven)chrom(0) (I) mit 1,3-Butadien bzw. in 1- und/oder 4-Stellung methylsubstituierten 1,3-Butadien-Derivaten [3].

Völlig anders ist das reaktive Verhalten von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (II) gegenüber I. Zwar wird in n-Hexan-Lösung auch II an I addiert, doch wird unter UV-Einwirkung gleichzeitig ein CO-Ligand abgespalten.



Der Dicarboxyl-Komplex III wird in Form grosser roter Kristalle isoliert. Er ist thermisch instabil und zerfällt beim Erhitzen wieder in die Ausgangsprodukte I und II. Daneben entstehen wegen des Mangels an CO noch Zersetzungsprodukte.

Leitet man andererseits in eine n-Hexan-Lösung von III bei 273 K und Normaldruck CO ein, so nimmt dieses bereitwillig ein Äquivalent CO auf und man erhält den roten, kristallinen Tricarboxyl-Komplex IV.



Das ¹H-NMR-Spektrum von III (Tab. 1, Abb. 1) zeigt neben vier Methyl-Singulets (a, b, c, e) 10 Signale, die über einen Bereich von 3 ppm verteilt sind. Man erkennt 3 Dubletts (i, j, l) ein Triplet (n), 5 Doppeldubletts (d, f, h, k, m) und ein Multiplett (g). Die Signale i und j koppeln lediglich miteinander mit 1.5 Hz und sind typisch für eine olefinische Methylgruppe; d und f bilden ein AB-System, welches mit g in Spin-Spin-Wechselwirkung steht, sie entsprechen einer aliphatischen Methylengruppe. Die Signale h, k, l, m und n sind ebenfalls mittelbar oder unmittelbar über Kopplungen mit g verknüpft. Das Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramm (Fig. 1) zeigt die Beziehung der verschiedenen Protonen von III und erlaubt die Ermittlung der Konstitution dieses Komplexes.

Die Signale l, m, n, k, h und g lassen sich den 6 Siebenringprotonen von I, d, f, i und j den Methylenprotonen des addierten Diens II zuordnen. Die Kopplungen zwischen e, f und g beweisen die Verknüpfung zwischen C(1) von I und C(1) von II im Produkt III. Hierdurch resultieren unmittelbar ein Dienyl- und ein Enyl-System, die C(2) bis C(6) und C(2') bis C(4') umfassen. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von h bis n sind mit einer Koordination von Dienyl- und Enyl-System an die Cr(CO)₂-Gruppe zu vereinbaren.

TABELLE 1

¹H- UND ¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON III IN δ ppm rel TMS. SIGNALFORMEN UND RELATIVE INTENSITÄTEN IN KLAMMERN (s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, m = Multiplett)

	1-6	7, 8	9, 10	1'-4'	CH ₂ (2', 3') CO	
¹ H	2.99 (m, 1)		1.73 (s, 3)	2.26 (dd, 1)	1.60 (s, 3)	Aceton-d ₆ , 280 K
	3.22 (dd, 1)		2.31 (s, 3)	2.38 (dd, 1)	1.97 (s, 3)	
	4.84 (dd, 1)					
	5.48 (t, 1)					
	5.40 (dd, 1)			3.57 (d, 1)		
	5.14 (d, 1)			4.13 (d, 1)		
¹³ C	55.47	127.38	24.43	54.77	21.23	Benzol-d ₆ , 298 K
	100.04	129.81	24.01	107.68	22.33	
	81.84			110.91		
	112.20			51.67		
	89.21					
	105.06					

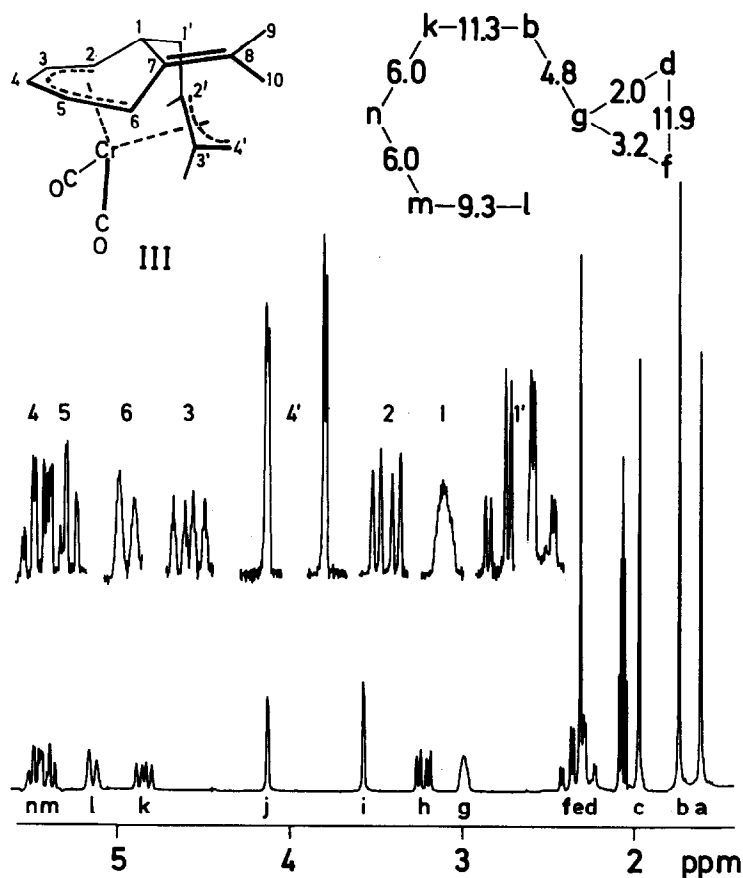
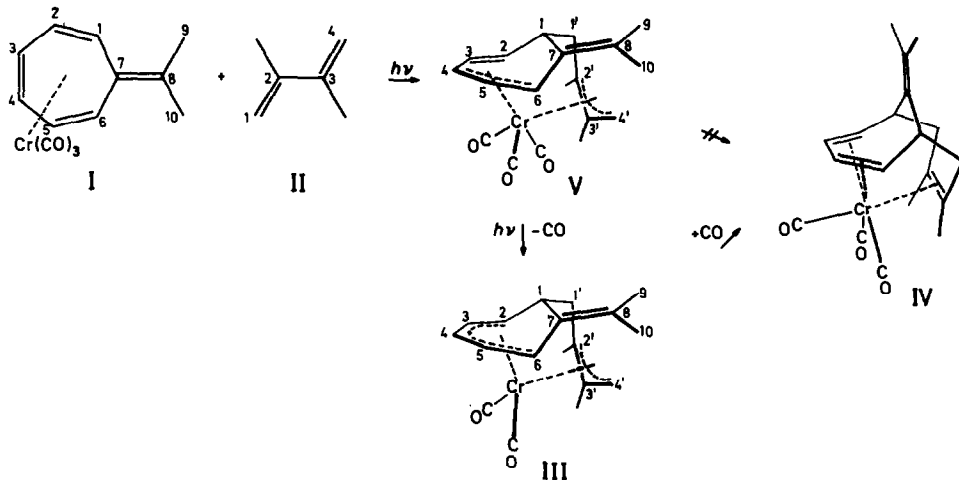


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz von Dicarbonyl $[\eta\text{-}2\text{-}6\text{:}2'\text{-}4'\text{-}[(2',3'\text{-dimethyl-1-but-}2'\text{-en-}1',4'\text{-ylen)-}7\text{-isopropylidencyclohepta-}2,4\text{-dien-}6\text{-yl}]]\text{chrom(0)}$ (III) bei 280 K in Aceton- d_6 . Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramm in Hz.

Die Elektronenbesetzung von III entspricht damit der in den Additions-Substitutions-Produkte von Pentafulvenen und Tricarbonyl(η^6 -cyclopolyen)-chrom(0) [4–6]. In diesen fungiert der Fünfring als Dienyl-, der Cyclopolyenyl-Rest als Enyl-Komponente.

Bei IV handelt es sich aufgrund NMR-spektroskopischer Befunde um das [4+6]-Cycloaddukt von I an II.

Die Entstehung von III wirft Licht auf den Ablauf der [4+6]-Cycloaddition von konjugierten Dienen an Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) [2] oder an I [3] unter photochemischen Bedingungen. Offenbar bilden sich die beiden C–C-Bindungen zwischen den konjugierten und den freien Kohlenwasserstoffen nacheinander aus. Als denkbare Zwischenprodukt ist ein Tricarbonyl($\eta\text{-}4\text{-}6\text{:}2'\text{-}4'\text{-}1\text{-but-}2'\text{-en-}1',4'\text{-ylen-cyclohepta-}2,4\text{-dien-}6\text{-yl}$)chrom(0) (V) zu diskutieren. Durch Ausbildung der zweiten C–C-Bindung zwischen den Positionen 6 und 4', die sterisch günstig zueinander liegen, resultiert das [4+6]-Cycloaddukt IV.



Nur bei der photochemischen Reaktion von I mit den Dienen II, 2-Methyl-1,3-butadien oder 2-Methyl-1,3-pentadien reagiert die postulierte Zwischenstufe unter Verlust eines CO zu III bzw. entsprechenden Komplexen.

Experimenteller Teil

Dicarbonyl{ η -2-6:2'-4'-[(2',3'-dimethyl-1-but-2'-en-1',4'-ylen)-7-isopropyliden-cyclohepta-2,4-dien-6-yl]}chrom(0) (III). Eine Lösung von 140 mg (0.52 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (I) [7] und 0.5 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (II) in 300 ml n-Hexan wird bei 253 K 35 min UV-bestrahlt. Nach Verbrauch von I wird die Lösung über Filterflocken filtriert, auf die Hälfte eingengt und auf 193 K gekühlt. Nach 2 Wochen erhält man tiefrote, analysenreine Kristalle von III. Ausbeute 105 mg (63% bez. auf I). Gef. C, 66.90; H, 7.00. $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{CrO}_2$ (322.37) ber. C, 67.06; H, 6.88%. IR: 1945, 1870 cm^{-1} .

Tricarbonyl(η^6 -8,9-dimethyl-11-isopropyliden-bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0) (IV). In eine Lösung von 120 mg (0.37 mmol) III in 150 ml n-Hexan wird bei 273 K 6 h CO eingeleitet. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert, auf ca. 30 ml eingengt und auf 253 K abgekühlt. Die abgeschiedenen, tiefroten Kristalle werden gesammelt und sind nach einmaligem Umkristallisieren aus n-Hexan analysenrein. Ausbeute an IV 88 mg (68% bez. auf III). Gef.: C, 64.90; H, 6.22. $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{CrO}_3$ (350.36) ber.: C, 65.13; H, 6.33%. IR: 1978, 1903, 1892 cm^{-1} .

Dank. Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie zu grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 C.G. Kreiter und E. Michels, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 115.
- 3 E. Michels und C.G. Kreiter, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 4 C.G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1285.
- 5 C.G. Kreiter und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 339.
- 6 C.G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1322.
- 7 J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 293.