

## PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON ÜBERGANGSMETALL-OLEFIN-KOMPLEXEN

### XI \*. [4 + 6]-CYCLOADDITION VON TRICYCLO[6.3.0.0<sup>2,7</sup>]UNDECA-3,5-DIEN AN TRICARBONYL- $\eta^6$ -1,3,5-CYCLOHEPTATRIEN-CHROM(0)

SAIM ÖZKAR

*Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara (Türkei)*

und CORNELIUS G. KREITER\*

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

(Eingegangen den 27. März 1985)

#### Summary

The photochemical reaction of tricarbonyl- $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatriene-chromium(0) (I) with tricyclo[6.3.0.0<sup>2,7</sup>]undeca-3,5-diene (II) in n-pentane at 248 K yields the [4 + 6]-cycloadduct tricarbonyl- $\eta^6$ -pentacyclo[7.6.2.1<sup>10,15</sup>.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,7</sup>]octadeca-11,13,16-triene-chromium(0) (III). Detachment of the pentacyclic triene ligand from chromium can be achieved with trimethylphosphite. The constitutions of complex III and of the pentacyclic hydrocarbon IV were determined by spectroscopic means.

#### Zusammenfassung

Die photochemische Reaktion von Tricarbonyl- $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) mit Tricyclo[6.3.0.0<sup>2,7</sup>]undeca-3,5-dien (II) in n-Pentan bei 248 K ergibt das [4 + 6]-Cycloaddukt Tricarbonyl- $\eta^6$ -pentacyclo[7.6.2.1<sup>10,15</sup>.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,7</sup>]octadeca-11,13,16-trien-chrom(0) (III). Mit Trimethylphosphit gelingt die Ablösung des pentacyclischen Trienliganden vom Chrom. Die Konstitutionen des Komplexes III und des pentacyclischen Kohlenwasserstoffes IV wurden mit spektroskopischen Mitteln bestimmt.

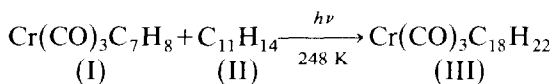
---

\* X. Mitteilung siehe Ref. 1.

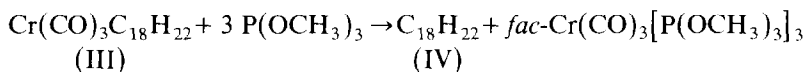
## Einleitung

1,3-Butadien und andere acyclische, konjugierte Diene bilden mit Tricarbonyl- $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) bei UV-Bestrahlung in einer glatten [4 + 6]-Cycloaddition Tricarbonyl- $\eta^6$ -bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-chrom(0)-Komplexe [2,3]. Dagegen reagiert I mit 1,3-Cyclohexadien in einer [2 + 4]-Cycloaddition mit nachfolgender H-Verschiebung [4]. An dem 1,3-Cyclohexadienderivat Tricyclo-[6.3.0.0<sup>2,7</sup>]undeca-3,5-dien (II) sollte geprüft werden, ob dieses mit I wie die offenkettigen Diene oder wie seine Stammverbindung reagiert.

Die UV-Bestrahlung einer n-Pentan-Lösung von I und II bei 248 K liefert in glatter Reaktion das 1 : 1-Addukt III. Komplex III scheidet sich nach dem Einengen



und Abkühlen der Reaktionslösung in orangen Kristallen aus. Mit Trimethylphosphit kann der photochemisch gebildete Kohlenwasserstoff-Ligand vom Chrom abgelöst werden. Er fällt als gelbes, luftempfindliches Öl an.



## Spektroskopische Befunde

Das IR-Spektrum von III zeigt im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwei Banden (1980s, 1905vs  $\text{cm}^{-1}$ ), die auf eine faciale  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe schliessen lassen.

TABELLE 1

<sup>1</sup>H- UND <sup>13</sup>C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN VON III UND IV (in  $\delta$  (ppm) rel. TMS; Lösungsmittel Benzen-*d*<sub>6</sub>)

	$\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_{18}\text{H}_{22})$		$\text{C}_{18}\text{H}_{22}$	
	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{13}\text{C})$
1, 9	2.74	51.62	2.09	43.09
2, 8	1.78	38.92	2.18	39.19
3, 7		43.79	1.94	44.57
	1.20			
4, 6		32.84	1.42	34.06
			1.48	
5	1.60	25.97	1.75	27.48
	1.46		1.88	
10, 15	2.10	48.57	2.40	42.78
11, 14	4.48	94.25		126.80
			5.70	
12, 13	4.64	95.05		138.84
16, 17	6.02	113.20	6.06	135.57
18	0.60	29.24	1.28	31.16
	0.76		1.34	
CO		233.52		
		235.36		

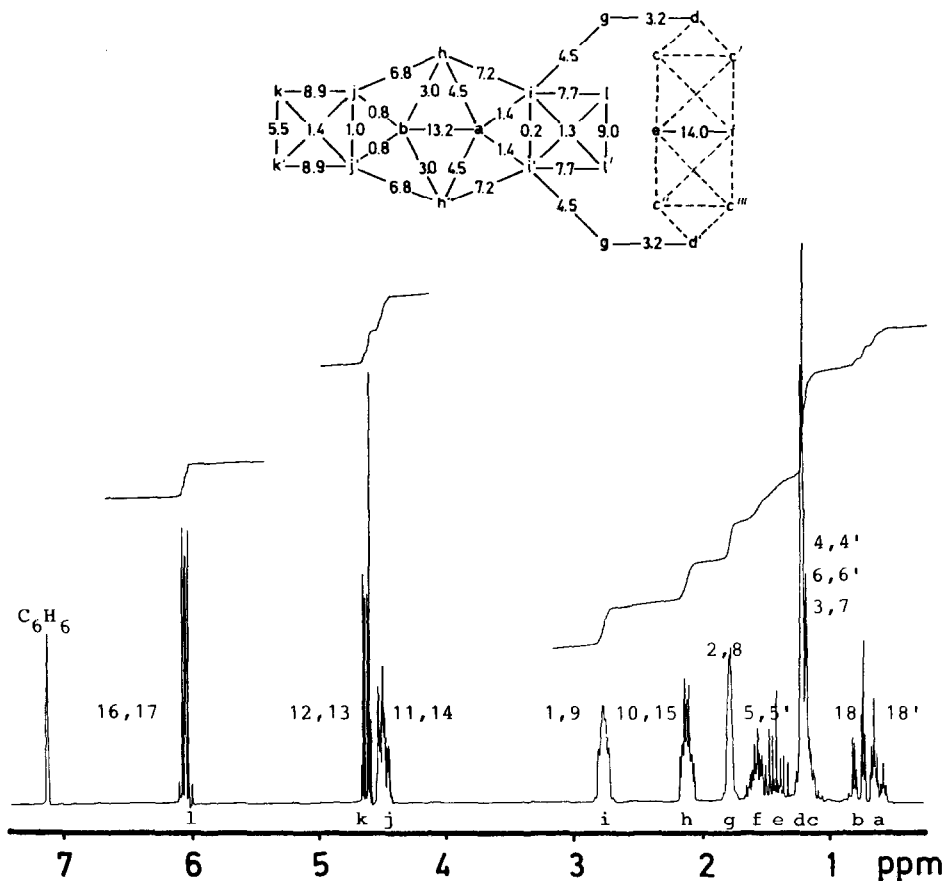


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III in  $\text{Benzen-}d_6$  bei 323 K, Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramm.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von III (Fig. 1, Tab. 1) werden 11 Multipletts (1/1/6/1/1/2/2/2/2/2/2) erhalten. Wie bei den Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-Komplexen [2,3] erscheint im Olefinbereich der  $AA'$ -Teil (l) eines  $AA'XX'$ -Spinsystems und um ca. 1.5 ppm hochfeldverschoben der  $AA'BB'$ -Teil (j,k) eines  $AA'BB'XX'$ -Spinsystems. Von den 8 Signalen im Aliphatenbereich gehören zwei Multipletts (i, h) und ein mit diesen in Spin-Spin-Wechselwirkung stehendes  $AB$ -System (a, b) ebenfalls zu einem Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-Gerüst. Mit i steht g und dieses mit d in direkter Spin-Spin-Wechselwirkung. Die Signale c, d, e und f können nur teilweise analysiert werden. Sie sind jedoch eindeutig einem annelierten Cyclopentan zuzuordnen.

Das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von III ergibt für den  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}$ -Ligand 10 Signale. Im Olefinbereich wird ein Signal erhalten. Ferner zwei durch Koordination hochfeldverschobene Signale von  $sp^2$ -Methingruppen sowie 7 Signale im Aliphatenbereich. Zwei CO-Signale treten mit den Intensitäten 1/2 auf. Die Korrelation von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signalen (Tab. 1) basiert auf Off-Resonance und selektiven  $^1\text{H}$ -Entkoppelungs-Experimenten.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren des Kohlenwasserstoffs IV entsprechen weitge-

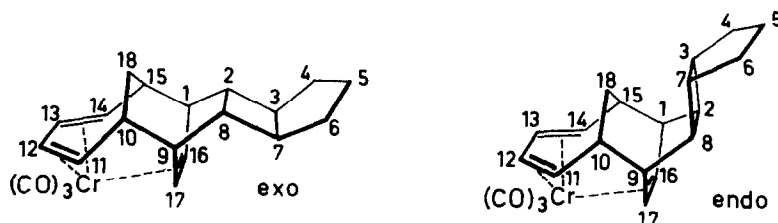
hend denen des  $C_{18}H_{22}$ -Liganden in III. Naturgemäss sind die im Komplex durch die Koordination hochfeldverschobenen Olefinsignale nunmehr im Olefinbereich anzutreffen (Tab. 1).

## Diskussion

Die Reaktionspartner I und II besitzen  $C_s$ -Symmetrie. Wie besonders deutlich am  $^{13}C$ -NMR-Spektrum von III abgelesen werden kann, gehört auch III zur selben Punktgruppe, da die Zahl der Signale des entstandenen Kohlenwasserstoff-Liganden gleich der Summe der Komponentensignale ist. Hieraus ist unmittelbar zu schliessen, dass eine Cycloaddition unter Erhalt der Spiegelebenen von I und II erfolgt ist. Denkbar sind eine [2 + 4]- oder eine [4 + 6]Cycloaddition. Aus der Verknüpfung der  $^1H$ -NMR-Signale durch ihre Spin-Spin-Kopplungskonstanten kann im untersuchten Fall eine [4 + 6]-Cycloaddition abgelesen werden.

Die Bildung des Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-Gerüsts in der Koordinationssphäre des Chroms führt zu einem pentacyclischen Kohlenwasserstoff-Liganden, dem Pentacyclo[7.6.2.1<sup>10,15</sup>0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,7</sup>]octadeca-11,13,16-trien.

Für die stufenweise ablaufende [4 + 6]-Cycloaddition [1,5] sind zwei Möglichkeiten des Angriffes von I auf II zu diskutieren. Zum einen eine Addition in *endo*-, zum anderen in *exo*-Position. Entsprechend sind zwei unterschiedlich konfigurierte Cycloaddukte zu erwarten. Eine sichere Entscheidung, welches Isomere ausschliesslich entsteht, stösst auf Schwierigkeiten, da diese lediglich auf der Grösse der geminalen Kopplung zwischen H(1) H(2) bzw. H(8) H(9), die zu 4.5 Hz gefunden wird, basiert. Für das *exo*-Isomere ist aufgrund von Molekülmodellen [6] ein



Diederwinkel von  $60^\circ$ , für das *endo*-Isomere dagegen ein Winkel von  $40^\circ$  gegeben. Aufgrund der Winkelabhängigkeit vicinaler Kopplungskonstanten [7], wäre dem *endo*-Isomeren der Vorzug zu geben.

Die beschriebenen Umsetzungen zeigen, dass die photochemische Reaktion von I mit komplizierteren, konjugierten Dienen den Aufbau polycyclischer Kohlenwasserstoffe in der Koordinationssphäre von Chrom ermöglicht. Der Kohlenwasserstoff IV enthält immerhin 2 Sieben- und je einen Sechs-, Fünf- sowie Vierring.

## Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt.

Photoreaktor: Duran, kühlbar. UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus, Quarzlampen GmbH). NMR-Spektren: WP 200, 200 MHz ( $^1H$ ); 50.29 MHz ( $^{13}C$ )

(Bruker). IR-Spektren: Modell 297 (Perkin–Elmer). CH-Elementaranalyse: Microanalyzer 240 (Perkin–Elmer).

Tricarbonyl- $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) [8] und Tricyclo[6.3.0.0<sup>2,7</sup>]undeca-3,5-dien (II) [9] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

*Tricarbonyl- $\eta^6$ -pentacyclo[7.6.2.1<sup>10,15</sup>.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,7</sup>]octadeca-11,13,16-trien-chrom(0) (III)*

Eine Lösung von 600 mg (2.63 mmol) Tricarbonyl- $\eta^6$ -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) und 0.4 ml Tricyclo[6.3.0.0<sup>2,7</sup>]undeca-3,5-dien (II) in 300 ml n-Pentan wird 80 Min lang bei 248 K bestrahlt. Die Lösung wird eingeeengt und auf ca. 195 K abgekühlt. Nach dem Abdekantieren der Mutterlauge werden die abgeschiedenen Kristalle mit n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Orange Kristalle. Ausbeute 650 mg (66% bez. auf I). Gef.: C, 67.20; H, 5.90 C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>Cr ber.: C, 67.37; H, 5.92%.

*Pentacyclo[7.6.2.1<sup>10,15</sup>.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,7</sup>]octadeca-11,13,16-trien (IV)*

600 mg (1.60 mmol) III in 20 ml n-Pentan werden mit 2 ml Trimethylphosphit unter Rückfluss bis zur vollständigen Entfärbung gekocht. Beim Abkühlen der Lösung auf 243 K fallen farblose Kristalle von Tricarbonyl-tris(trimethylphosphit)-chrom(0) aus. Nach dem Abfiltrieren wird die Lösung an Aluminiumoxid mit n-Pentan chromatographiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Eluat am Hochvakuum destilliert. Man erhält ein gelbes Öl vom Siedepunkt 427 K/0.01 Torr. Ausbeute: 120 mg (32% bez. auf III).

## Dank

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Stiftung Volkswagenwerk zu sehr grossem Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 E. Michels, W.S. Sheldrick und C.G. Kreiter, Chem. Ber., 118 (1985) 964.
- 2 S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 160 (1978) 115.
- 3 C.G. Kreiter und H. Kurz, Chem. Ber., 116 (1983) 1494.
- 4 C.G. Kreiter, E. Michels und H. Kurz, J. Organomet. Chem., 232 (1982) 249.
- 5 E. Michels und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 252 (1983) C1.
- 6 Framework Molecular Models, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., (1965).
- 7 M. Karplus, J. Chem. Phys., 30 (1959) 1.
- 8 P.L. Pauson und K.H. Todd, J. Chem. Soc. C, (1970) 2315.
- 9 F.A. Cotton und G. Deganello, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 396.