

GEHINDERTE LIGANDBEWEGUNGEN IN ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN

XXV *. SYNTHESE UND DYNAMISCHES VERHALTEN VON DICARBONYL(η^4 -DIEN)-1,2-BIS(DIMETHYLPHOSPHINO)ETHAN-CHROM(0)

CORNELIUS G. KREITER* und MICHAEL KOTZIAN

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

(Eingegangen den 5. Januar 1985)

Summary

Dicarbonyl(η^4 -diene)-1,2-bis(dimethylphosphino)ethanechromium(0) complexes, $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{DMPE})(\eta^4\text{-diene})$, (diene = 1,3-butadiene (IA), *E*-1,3-pentadiene (IIA), 2-methyl-1,3-butadiene (IIIA), *EE*-2,4-hexadiene (IVA), *E*-2-methyl-1,3-pentadiene (VA), 2-ethyl-1,3-butadiene (VIA), *E*-5,5-dimethyl-1,3-hexadiene (VIIA)) were synthesized photochemically from $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{DMPE})$ and the corresponding dienes. ^1H , ^{13}C , and ^{31}P NMR spectra of IA, IIIA, IVA, and VIA exhibit temperature dependent signals due to hindered ligand movements of the formally octahedral bischelat complexes. A suitable model to explain the ligand movements would be rotations of the diene ligands with respect to the $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{DMPE})$ fragment with trigonal prismatic transition states and octahedral intermediates.

Zusammenfassung

Dicarbonyl(η^4 -dien)-1,2-bis(dimethylphosphino)ethan-chrom(0)-Komplexe, $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{DMPE})(\eta^4\text{-dien})$, (dien = 1,3-Butadien (IA), *E*-1,3-Pentadien (IIA), 3-Methyl-1,3-butadien (IIIA), *EE*-2,4-Hexadien (IVA), *E*-2-Methyl-1,3-pentadien (VA), 2-Ethyl-1,3-butadien (VIA), *E*-5,5-Dimethyl-1,3-hexadien (VIIA)) wurden photochemisch aus $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{DMPE})$ und den entsprechenden Dienen synthetisiert. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von IA, IIIA, IVA und VIA zeigen temperaturabhängige Signale, entsprechend einer gehinderten Ligandenbewegung der formal oktaedrischen Bischelate-Komplexe. Eine Rotation des Dienliganden gegen das $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{DMPE})$ -Fragment mit trigonal prismatischen Übergangszuständen und oktaedrischen Intermediaten ist ein geeignetes Modell zur Erklärung der Ligandenbewegung.

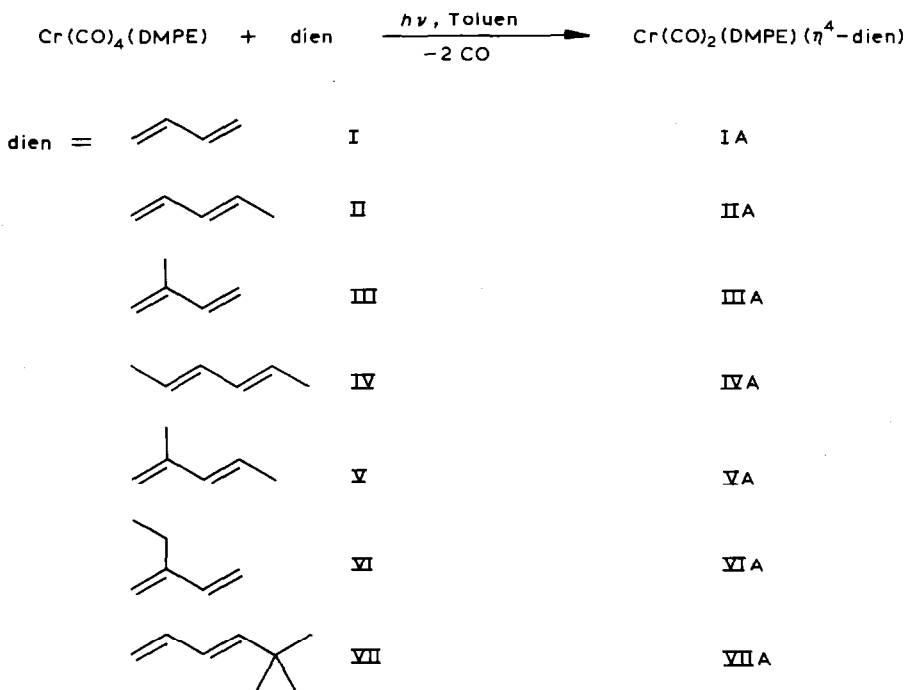
* XXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Tetracarbonyl(η^4 -dien)chrom(0)-Komplexe besitzen eine bewegliche, formal oktaedrische Koordinationssphäre [2,3]. Die Ligandenbeweglichkeit bleibt auch erhalten, wenn ein oder zwei Carbonylliganden durch Trimethylphosphan oder Trimethylphosphit ersetzt werden [2,4–7]. In den Komplexen mit zwei Donorliganden findet man diese ausschliesslich in *af*-Position, d. h. in *trans*-Stellung zueinander [5–7]. Durch die Einführung des zweizähligen Chelatliganden 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan (DMPE) anstelle zweier Donorliganden wird die *cis*-Stellung der Donoratome fixiert. Der Einfluss dieser Fixierung auf die bevorzugte Stereochemie und Dynamik von $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{DMPE})(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexen wurde untersucht.

Präparative Ergebnisse

$\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{DMPE})(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexe lassen sich auf photochemischem Wege durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{DMPE})$ (I) [8,9] mit den Dienen 1,3-Butadien (I), *E*-1,3-Pentadien (II), 2-Methyl-1,3-butadien (III), *EE*-2,4-Hexadien (IV), *E*-2-Methyl-1,3-pentadien (V), 2-Ethyl-1,3-butadien (VI) und *E*-5,5-Dimethyl-1,3-hexadien (VII) direkt in guten Ausbeuten erhalten. Wegen der Schwerlöslichkeit von $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{DMPE})$ in *n*-Hexan muss die Reaktion in Toluol durchgeführt werden.



Die Komplexe IA–VIIA werden durch Umkristallisation aus *n*-Pentan bei 195 K gereinigt. IA, IIA, IIIA, VA bilden gelbe, IVA, VIA, VIIA orange Kristalle.

Stereochemie

Den $\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{DMPE})(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexen IA–VIIA wird entsprechend den $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexen [3] und ihren donorligandsubstituierten Derivaten

[4–7] eine quasioktaedrische Ligandensphäre zugrundegelegt. Die formal zweizähligen Dienliganden sowie der DMPE-Chelatligand besetzen jeweils zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen (Fig. 1). Die kurze DMPE-Chelatbrücke schliesst eine *trans*-Anordnung der beiden Phosphoratome mit Sicherheit aus. Bezeichnet man die Koordinationsstellen des Oktaeders gemäss den IUPAC-Regeln [10] mit a–f und besetzt die Positionen b und c mit dem Dienligand in der Weise, dass die äusseren C-Atome des Diens a, die inneren f zugewandt sind, so wird die Stereochemie der Komplexe durch die Angabe der Position des DMPE-Liganden durch zwei Buchstaben eindeutig charakterisiert.

Für die Komplexe IA und IVA mit symmetrischen Dienliganden sind fünf Stereoisomere denkbar. Es handelt sich um zwei diastereomere Enantiomerenpaare **ad**, **ae** und **ef**, **df** sowie um ein Isomeres mit C_2 -Symmetrie **de**. Die Isomeren **ad** und **ef** besitzen Δ -, **ae** und **df** Λ -Konfiguration.

Da unsymmetrische Dienliganden auf zweierlei Weise (*R* oder *S*) an ein Metall koordiniert werden können, liegen ihre Komplexe als Enantiomerenpaare vor. Für IIA, VA, VIA und VIIA sind somit jeweils zehn Stereoisomere denkbar.

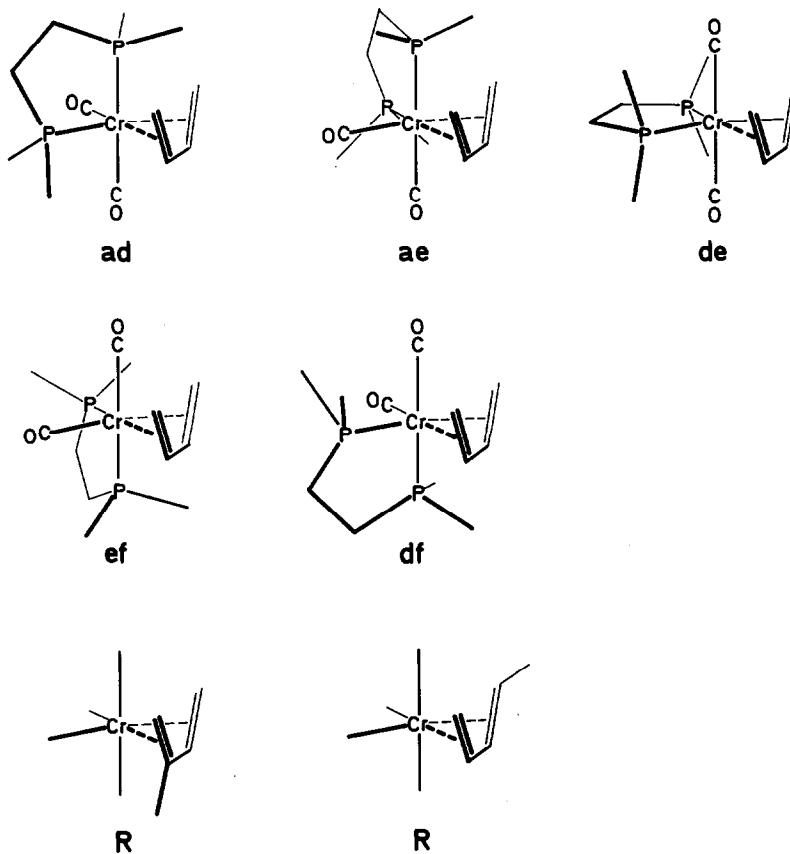


Fig. 1. Mögliche Stereoisomere von 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan- η^4 -1,3-butadien-dicarbonyl-chrom(0) (IA).

IR-Spektren

Die IR-Spektren von IA–VIIA zeigen zwei starke CO-Streckschwingungen (Tab. 1), die eine *cis*-Anordnung der Carbonyl-Liganden anzeigen [11]. Die näherungsweise [12] für lokale C_{2v} -Symmetrie berechneten CO-Kraftkonstanten (Tab. 1) geben Aufschluss über die Elektronendichten in den Komplexen. Wie bei den vergleichbaren $Cr(CO)_2L_2(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexen ($L = P(CH_3)_3, P(OCH_3)_3$) [6] sind die Unterschiede nur gering. Der 1,3-Butadien-Komplex IA besitzt die geringste, der *EE*-2,4-Hexadien-Komplex IVA die höchste Elektronendichte.

1H -NMR-Spektren

Die 1H -NMR-Spektren der Komplexe IA–VIIA wurden in Toluol- d_6 , die von IA und VIA zusätzlich bei tiefen Temperaturen in Dimethylether- d_6 aufgenommen. Die Zuordnung der in Tab. 2 zusammengestellten 1H -NMR-spektroskopischen Daten basiert auf Homo- und ^{31}P -Entkopplungsexperimenten.

Mit Ausnahme der Verbindungen IIA, VA und VIIA sind die 1H -NMR-Spektren der $Cr(CO)_2DMPE(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexe temperaturabhängig. Das Tieftemperaturgrenzspektrum des 1,3-Butadien-Komplexes IA zeigt sechs getrennte Diensignale (a, b, c, g, i, j) (Fig. 2). Die 1H - 1H -Kopplungskonstanten ergeben das in Fig. 2 gezeigte δ -*J*-Diagramm, die ^{31}P - 1H -Kopplungen sind vermerkt. Die Zuordnung der Signale zu den Protonen des Dienliganden ergibt sich aus der Grösse und Anzahl der vicinalen Kopplungen.

H(1Z), H(4Z) und H(1E) weisen unterschiedlich grosse Kopplungen mit den beiden Phosphorkernen auf, dagegen zeigen H(4E), H(2) und H(3) keine ^{31}P - 1H -Kopplungen. Der Chelatligand DMPE ergibt vier unterschiedliche Methylsubletts d, e, f und h. Die Signale der Ethylenbrücke (ABCD-Teil eines ABCDXY-Systems) wurden nicht analysiert, da sie teilweise von den Methylsubletts überlagert werden.

Bei Erhöhung der Messtemperatur fallen die Signale a und b, c und g sowie i und j zusammen. Gleichzeitig ändern sich die Signalstrukturen. Zwei der drei Diensignale zeigen eine ausgemittelte ^{31}P - 1H -Kopplungskonstante.

Die vier Methylsubletts des DMPE-Liganden d, e, f und h ergeben zwei Pseudotriplets ($A_3A'_3M_3M'_3XX'$) [13,14]. Die Methylenprotonen bilden den AA'BB'-Teil eines AA'BB'XX'-Spinsystems, das von einem Methylsignal und H(1E, 4E) überlagert ist und sich daher einer Analyse entzieht.

Komplex IVA zeigt ein ähnliches 1H -NMR-spektroskopisches Verhalten wie IA. Bei 243 K erscheinen für den *EE*-2,4-Hexadien-Liganden sechs Signale, a, b, e, h, i

TABELLE 1

$\nu(CO)$ -ABSORPTIONSBANDEN (cm^{-1}) UND CO-KRAFTKONSTANTEN [$N \cdot m^{-1}$] DER KOMPLEXE IA–VIIA IN *n*-PENTAN

Komplex	A_1	B_1	k	k_c
IA	1905	1837	1414	51
IIA	1900	1835	1409	49
IIIA	1901	1834	1409	51
IVA	1893	1826	1397	50
VA	1896	1831	1403	49
VIA	1901	1833	1408	51
VIIA	1896	1835	1406	46

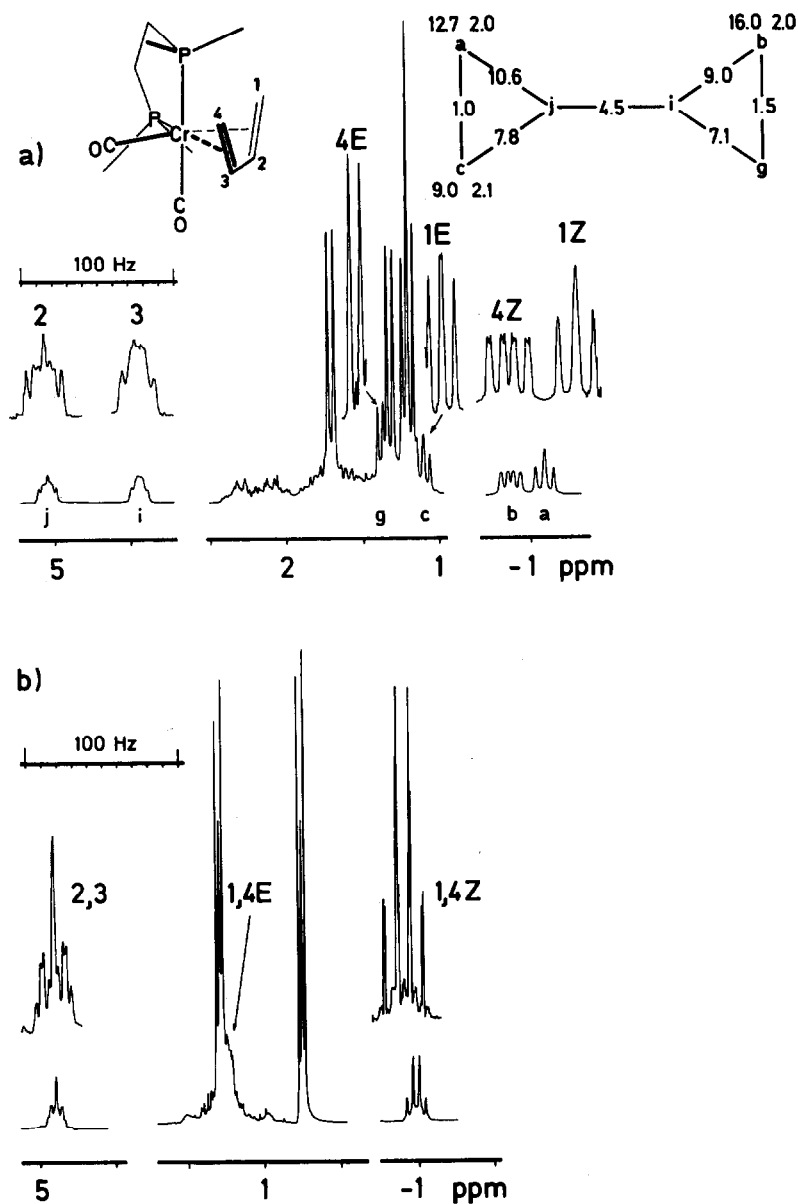


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektren von 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan- η^4 -1,3-butadien-dicarbonyl-chrom(0) (IA). (a) In Dimethylether- d_6 bei 193 K, Signal-Kopplungskonstanten-Diagramm des 1,3-Butadien-Liganden. (b) In Toluol- d_8 bei 293 K.

und j, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen sowie ^1H - ^1H - und ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten unzweideutig den einzelnen Protonen zugeordnet werden können (Fig. 3, Tab. 2). Die Signale des DMPE-Chelatliganden spalten analog zu IA auf. Bei Temperaturerhöhung koaleszieren a und b, e und h sowie i und j. Das Hochtemperaturgrenzspektrum für IVA konnte allerdings bis 363 K nicht erreicht werden.

(Fortsetzung s. S. 302)

TABELLE 2

¹H-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (in δ(ppm) rel. i. TMS) DER KOMPLEXE IA-VIIA IN TOLUEN-d₆ BZW. DIMETHYLETHER-d₆* (³¹P-¹H-Kopplungskonstanten (Hz), Absolutbeträge in runden Klammern)

Komplex	R(1E)	R(1Z)	R(2)	R(3)	R(4E)	R(4Z)	P(CH ₃) ₂	PC ₂ H ₄ P	T (K)
IA ae	1.10 (9.0,2.1)	-1.08 (12.7,2.0)	5.07	4.46	1.39	-0.86 (16.0,2.0)	1.72 (8.0)	1.24 (7.3) 1.19 (8.0)	1.45- 1.45 2.45
ad ⇌ ae	1.25 (2.8)	-0.96 (8.2)	4.89	4.89	1.25 (2.8)	-0.96 (8.2)	1.32 (8.0)	0.80 (8.2)	0.45- 1.70
IIA S-ae ⇌ S-ad	0.84 (8.5,0.8)	-1.04 (13.5,2.5)	4.97	4.48	1.52 (0.8)	-0.04 (13.3,2.1)	1.42 (7.3)	0.82 (7.0)	1.00- 1.50
IIIA S-ad	^a	-1.30 (10.5)	2.32	4.64	^a	-0.95 (12.6)	1.36 (5.7)	0.75 (6.0)	0.50- 1.60
S-ae	^a	^a	2.48	5.16	^a	^a	^a	^a	^a
S-ad ⇌ S-ae	1.30	-1.02 (8.5)	2.28	4.76	1.44	-1.05 (8.8)	1.36 (7.7)	0.92 (8.3)	0.90- 1.65
IVA ae	1.00	-0.18 (10.0)	4.37	4.94	1.58	0.08 (10.0)	1.36 (7.6)	0.88 (7.5)	0.50- 1.45
ad ⇌ ae	1.32	0.22 (≈ 6.5)	4.36	4.36	1.32	0.22 (≈ 6.5)	1.39 (7.5)	0.97 (7.0)	0.50- 1.45
VA S-ad ⇌ S-ae	1.03 (7.5)	-1.22 (15.1,1.8)	2.28 (1.9)	4.35	1.58	-0.22 (14.8,2.2)	1.40 (7.1)	0.84 (7.8)	0.50- 1.70
VIA S-ad	1.16 (8.5)	-1.22 (13.8)	1.20 2.68 1.97	4.39	1.40	-0.95 (17.0)	1.31 (8.0)	1.20 (8.0)	1.4- 2.3
S-ae	1.50	-1.03 (17.5)	^a	4.99	0.98 (9.5)	-1.24 (13.0)	1.69 (8.0)	1.20 (8.0)	1.4- 2.3
S-ad ⇌ S-ae	1.38	-1.09 (8.8)	1.36 2.87 2.24	4.82	1.17 (4.9)	-1.06 (8.5)	1.38 (9.1)	0.89 (8.3)	0.75- 1.60
VIIA S-ad ⇌ S-ae	0.81 (8.0,1.0)	-0.91 (16.3,2.0)	4.81 (1.9,0.9)	4.62 (1.5,0.7)	1.14	0.42 (9.7)	1.49 (6.5)	0.96 (7.0)	0.85- 1.40

^a Signale nicht eindeutig lokalisierbar.

TABELLE 3 ¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER KOMPLEXE IA-VIIA (in δ(ppm) rel. i. TMS) IN TOLUEN-d₆ (³¹P-¹³C-Kopplungskonstanten (Hz) in runden Klammern)

Komplex	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	PCH ₃	PCH ₂	CO	T(K)
IA ae	47.89	88.62	75.18	41.66			18.48 (27.6) 17.48 (25.6) 17.03 (19.7)	29.37 (21.6)	247.94 (40.4, 10.8) 240.62 (20.7, 10.8)	200
ad ⇌ ae	45.03 (4.4)	82.43	82.43	45.03 (4.4)			13.88 (17.7) 18.79 (26.9) 16.28 (21.0)	30.52 (20.7)	243.96 (21.7)	330
IIA S-ad	46.64 (7.5) (4.0)	85.25	80.16	56.08 (5.0) (1.0)	19.52		17.07 (20.0) 16.96 (20.0) 16.49 (23.6)	30.20 (21.9) 28.99 (20.0)	247.18 (39.4, 11.8) 240.53 (21.7, 11.8)	230
IIIA S-ad	49.93	104.28	77.38	41.31	24.94		14.06 (15.8) 18.46 (25.6) 17.56 (25.6) 17.21 (25.6)	29.37 (21.6) a	248.74 (39.4, 11.8) 240.73 (21.7, 11.8)	200
S-ae	45.54	90.69	90.10	44.92	25.18		13.31 (15.8) 18.66 (25.6) 13.56 (17.7) a	29.56 (20.6) a	a	
IVA ae	19.83	65.86 (5.0) (3.0)	75.65	90.89	54.43 (6.6) (2.8)	19.78	15.63 (21.7) 14.98 (13.8) 14.84 (15.8) 13.98 (11.8)	29.92 (19.7) 29.53 (17.7)	244.26 (36.4, 8.9) 239.74 (18.7, 8.9)	240
VA S-ad ⇌ S-ae	48.64 (6.1) (6.1)	100.32	83.68	56.13 (5.7) (1.7)	19.27	24.59	19.17 (25.6) 18.70 (18.7) 17.05 (21.7) 13.80 (17.7)	30.86 (20.6) 29.96 (19.7)	247.27 (39.4, 11.8) 240.57 (21.7, 9.9)	330
VIA S-ad	43.57	110.94	89.79	48.60	33.68	19.78	18.42 (25.6) 17.91 (25.6) 17.46 (19.7) 13.39 (15.8) a	29.45 (20.7) 29.40 (20.7)	248.67 (39.4, 9.9) 240.63 (21.7, 9.9)	200
S-ae	46.06	97.35	76.75	43.90	32.78	17.27	a	a	a	
VIIA S-ad	48.48	82.00	77.46	78.79	58.82	32.03	18.78 (29.5), 17.88 (17.7), 17.07 (23.6), 13.65 (21.7)	28.90 (21.6) 27.06 (16.7)	246.30 (37.4, 11.8) 244.73 (22.6, 11.8)	230

a Lokalisierung der Signale nicht möglich.

Bei IIIA und VIA enthält das Tieftemperaturgrenzspektrum Signale zweier Verbindungen, die den Isomeren *R-ad* (*S-ae*) und *R-ae* (*S-ad*) zugeordnet werden. Bei IIIA beträgt das Isomerenverhältnis *R-ae*/*R-ad* 71/29, bei VIA 63/37. Bei Temperaturerhöhung fallen die grösseren und kleineren Signale jeweils paarweise zusammen. Für den DMPE-Liganden werden dann vier Methyl dubletts beobachtet, die den Erhalt der Chiralität in diesen Komplexen auch bei höheren Temperaturen beweisen.

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe IIA, VA und VIIA sind praktisch temperaturunabhängig und zeigen die erwartete Zahl an Dienprotonen sowie vier Dubletts für die Methylgruppen des DMPE-Liganden. Die chemischen Verschiebungen und die ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten der Dienprotonen lassen sich zwanglos mit dem Vorliegen der *R-ad*- (*S-ae*) Form erklären.

^{13}C -NMR-Spektren

Die Tieftemperatur- ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe IA–VIIA spiegeln im wesentlichen die Ergebnisse der ^1H -NMR-Spektren wider. Im Spektralbereich von 17–110 ppm werden die Signale der Dienliganden beobachtet, die aufgrund ihrer Lage und Aufspaltung den einzelnen C-Atomen zugeordnet werden können (Tab. 3). Die Signale der olefinischen C-Atome sind, im Vergleich zum freien Dien, erwartungsgemäss nach höherem Feld verschoben [15].

IA ergibt vier, IVA sechs Signale für den Dienliganden. Daraus ist wie aus dem ^1H -NMR-Spektrum auf das Vorliegen chiraler Komplexe zu schliessen. Die Signale der Dienliganden von IIIA und VIA sind im Tieftemperaturgrenzspektrum in ungleich intensive Paare aufgespalten. D.h. diese Komplexe bilden zwei NMR-spektroskopisch unterscheidbare Isomere. Allerdings können nicht sämtliche Signale der weniger häufigen Isomeren lokalisiert werden. IIA, VA, und VIIA zeigen Signale nur einer chiralen Spezies.

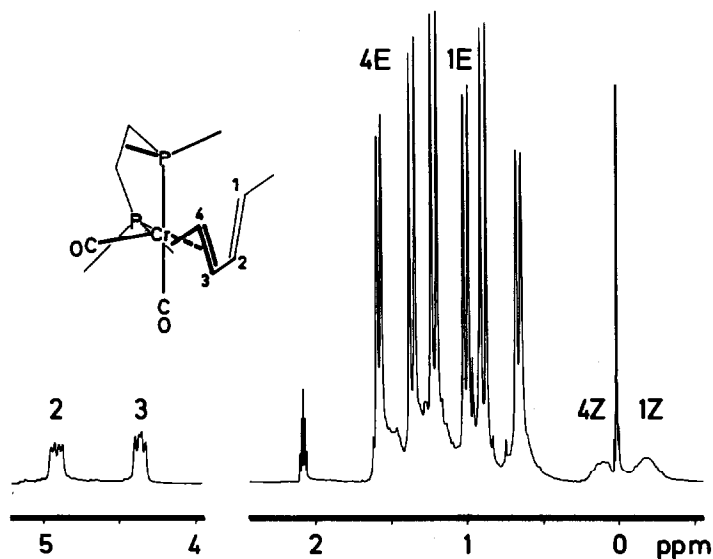


Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum von 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl- η^4 -2,4-hexadien-chrom(0) (IVA) in Toluene- d_6 bei 243 K.

Die P-Methylgruppen des DMPE-Chelatliganden ergeben bei tiefen Temperaturen Dubletts, die P-Methylengruppen Triplets als Folge gleichgrosser $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ - und $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung.

Die CO-Resonanzen von IA–VIIA bilden Doppeldubletts. Ihre $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ -Kopplungen betragen ca. 40 und 10, bzw. ca. 20 und 10 Hz. Nun ist die $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ -Kopplung zwischen *cis*-ständigen CO- und Phosphan- oder Phosphit-Liganden in $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexen ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$) [4] stets um den Faktor 2 bis 3 grösser als bei *trans*-ständigen. Eine Entscheidung, welches CO-Signal einem Liganden mit *cis*- und *trans*- bzw. mit zwei *cis*-ständigen Phosphoratomen entspricht ist aus der Grösse der beobachteten Kopplungskonstanten kaum mit Sicherheit möglich.

Lediglich für Komplex IA konnte das Hochtemperaturgrenzspektrum erreicht werden. In diesem zeigt der 1,3-Butadien-Ligand nur noch zwei Resonanzen. Für den DMPE-Chelatliganden werden zwei "virtuelle Triplets" [16] für die beiden P-Methylgruppen und ein Triplett für die P-Methylengruppen erhalten. Die Doppeldubletts der Carbonylsignale bei tiefen Temperaturen gehen ebenfalls bei Erhöhung der Messtemperatur in ein "virtuelles Triplett" über.

Die Hochtemperaturgrenzspektren der Komplexe IIA–VIIA können nicht erhalten werden, da die Verbindungen der notwendigen längeren thermischen Belastung nicht standhalten.

³¹P-NMR-Spektren

Bei tiefen Messtemperaturen zeigen IIIA und VIA im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum zwei AB-Spinsysteme ungleicher Intensität. Für die übrigen Komplexe (IA, IIA, IVA, VA, VIIA) wird jeweils nur ein AB-System erhalten (Tab. 4). Die $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten setzen sich additiv aus zwei Teilkopplungen zusammen [17,18] $|J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})| = |^3J(^{31}\text{P}-\text{C}-^{31}\text{P})| + |^2J(^{31}\text{P}-\text{Cr}-^{31}\text{P})|$. D. h. die beiden Phosphoratome des DMPE-Liganden koppeln über das Metall und über die Ethylenbrücke miteinander. Für die 2J -Kopplung wird ein negatives Vorzeichen diskutiert [17,19]. In Tab. 4 sind lediglich die Absolutbeträge der Kopplungskonstanten aufgelistet.

Auffällig ist die Abhängigkeit dieser Absolutbeträge von Grösse und Stellung der Alkylsubstituenten am η^4 -Dienliganden. Für IA, IIIA und IVA, d. h. für den 1,3-Butadien-Komplex und Komplexen mit 2-ständiger Alkylgruppe liegen die Werte der $^{31}\text{P}-^{31}\text{P}$ -Kopplung zwischen 34.0 und 37.9 Hz. Methylgruppen in 1*E*- und/oder 4*E*-Stellung am Dienliganden haben Kopplungen von 27.6–29.5 Hz zur Folge. Überraschend klein ist die Kopplung in VIIA mit der sperrigen *t*-Butylgruppe in 4*E*-Stellung mit 13.8 Hz.

Die Erhöhung der Messtemperatur wirkt sich auf das Erscheinungsbild der ^{31}P -NMR-Spektren von IA–VIIA unterschiedlich aus. Die AB-Systeme von IA und IVA kollabieren zu Singulets. In den Spektren von IIIA und IVA fallen jeweils ein grosses Hochfeld- und ein kleines Tieffeld-AB-Signal und umgekehrt zusammen. Die Hochtemperaturspektren bestehen aus AB-Systemen mit einer chemischen Verschiebungsdifferenz von nur etwa 1 ppm.

Aus der Lage der Hochtemperatursignale relativ zu den Tieftemperatursignalen kann die Population der sich ineinander umwandelnden Isomeren recht gut abgeschätzt werden. Bei IIIA ist eine kleine Verschiebung des Populationsverhältnisses von 0.29/0.71 bei 200 K nach 0.37/0.63 gegeben. Im Falle von VIA bleibt das Populationsverhältnis mit 0.37/0.63 von 200 bis 338 K unverändert.

TABELLE 4

³¹P-NMR-SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER KOMPLEXE IA–VIIA (chemische Verschiebungen rel. H₃PO₄ kapillar in δ(ppm) Kopplungskonstanten in Hz)

Komplex	δ(³¹ P)	J(³¹ P– ³¹ P)	Population		T(K)
			ad	ae	
IA	75.78	34.0	0.50	0.50	205
	68.16				
IIA	71.51	29.5	0.50	0.50	310
	76.66				
	64.92				
IIIA	75.34	25.6	0.08	0.92	360
	65.41				
	76.13				
	68.65				
IVIA	76.19	37.7	0.29	0.71	200
	67.81				
	71.88				
	71.21				
IVA	71.66	27.6	0.50	0.50	220
	62.54				
	66.92				
VA	76.74	29.5	0.50	0.50	350
	64.99				
	75.70				
VIA	75.70	27.1	0.04	0.96	350
	64.89				
	75.99				
	68.83				
VIIA	76.31	37.9	0.37	0.63	200
	67.96				
	72.17				
	35.4				
VIIA	71.11	13.8	0.37	0.63	340
	76.23				
	61.45				
	76.23				
VIIA	76.23	14.8	0.02	0.98	330
	61.90				

Die ³¹P{¹H}-NMR-Spektren eignen sich aufgrund der einfachen Signale besonders gut für die Bestimmung der Aktivierungsparameter der gehinderten Molekülbewegung von IA, IIIA, IVA und VIA (Tab. 5). Von IIA, VA und VIIA

TABELLE 5

AKTIVIERUNGSPARAMETER DER KOMPLEXE IA, IIIA, IVA UND VIA^a

Komplex	ΔG ₂₉₃ [‡] (kJ mol ⁻¹)	ΔH [‡] (kJ mol ⁻¹)	ΔS [‡] (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
IA	46.2	46.7	1.5
IIIA	48.9	40.4	-29.1
IVA	58.8	56.5	-8.0
VIA	48.4	40.8	-25.8

^a Die Werte wurden anhand der ³¹P{¹H}-NMR-Spektren durch visuellen Vergleich mit berechneten, zeitabhängigen Spektren [20] ermittelt.

lassen sich diese Parameter nicht genau ermitteln. Die ΔG^\ddagger -Werte sollten jedoch in der gleichen Grössenordnung wie bei den übrigen Komplexen liegen.

Die ^{31}P -NMR-Spektren von IIA, VA und VIIA sind ebenfalls temperaturabhängig, allerdings nicht so ausgeprägt wie die der anderen vier Komplexe. Zwischen 260 und 300 K beobachtet man eine Linienverbreiterung und eine Signalverschiebung an den AB-Systemen. Ab 330 bis 360 K werden wieder scharfe Linien erhalten. Die Verschiebungsdifferenzen sind merklich kleiner (um 0.5 bis 2 ppm) als in den Tieftemperaturspektren, jedoch wesentlich grösser als in den Hochtemperaturspektren von IIIA und VIA.

Ein solches Verhalten zeigt gehinderte Austauschvorgänge zwischen Isomeren sehr unterschiedlicher Population an. Da die Tieftemperaturgrenzspektren keine Signale der weniger bevorzugten Spezies aufweisen, liegt bei diesen Temperaturen deren Population mit Sicherheit unterhalb von 0.02. Mit zunehmender Erwärmung nimmt diese Population etwas zu. Aus dem Zusammenrücken der AB-Signale im Hochtemperaturspektrum, die die ausgemittelten Signale der Isomeren darstellen, kann, wenn man für die Isomeren vereinfacht gleiche chemische Verschiebungen im Tieftemperaturspektrum annimmt, die Population abgeschätzt werden. Man findet für IIA 0.08/0.92 bei 360 K, für VA 0.04/0.96 bei 350 K und für VIIA 0.02/0.98 bei 330 K (Tab. 4).

Diskussion

Aus den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Tieftemperaturgrenzspektren der Komplexe IA–VIIA lassen sich Rückschlüsse auf deren Konfiguration ziehen.

Das Auftreten von sechs ^1H -NMR- und vier ^{13}C -NMR-Signalen für den 1,3-Butadien-Liganden von IA bei 193 bzw. 200 K beweist das Vorliegen einer chiralen Spezies. Als mögliche Enantiomerenpaare sind *ad*-, *ae*- oder *df*-, *ef*-Isomere in Erwägung zu ziehen.

An $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}(\eta^4\text{-dien})$ [4] und $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}_2(\eta^4\text{-dien})$ ($\text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{P}(\text{OCH}_3)_3$) [6] wurde eine deutliche Abhängigkeit der $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der Dien-Protonen von der räumlichen Entfernung zwischen Phosphoratom und Protonen gefunden. So koppeln in $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{P}(\text{CH}_3)_3(\eta^4\text{-butadien})$ H(1Z,4Z) mit 13.03 Hz, H(1E,4E) mit 0.47 Hz und H(2,3) mit 0.82 Hz mit dem Phosphan-Liganden in *a*-Position.

Überträgt man diesen Befund auf IA, so wären mit den $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplungen von H(1Z) mit 12.7, 2.0 Hz, von H(4Z) mit 16.0, 2.0 Hz, von H(1E) mit 9.0, 2.1 Hz und von H(4E) mit 2, < 2 Hz nur das *ad*-, *ae*-Isomerenpaar zu vereinbaren. Die grossen Kopplungskonstanten von H(1Z) und H(4Z) wären auf Kopplung mit dem *a*-ständigen P-Atom, die kleineren auf Kopplung mit dem *d*- bzw. *e*-ständigen zurückzuführen. Gleichermassen rührt die grosse $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung des H(1E) von Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem *d*-ständigen Phosphoratom her.

Die in den ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektren von IA beobachteten Signalformänderungen bei Erhöhung der Proben temperatur sind auf eine gehinderte, gegenseitige Umwandlung der beiden Enantiomeren zurückzuführen. Bei rascher Isomerisierung zeigen die Spektren scheinbar C_s -Symmetrie für IA an. Der Schluss, dass der Übergangszustand der Molekülbewegung ebenfalls C_s -Symmetrie aufweisen und geometrisch zwischen der *ad*- und *ae*-Form liegen sollte, ist zulässig.

Ein brauchbares Modell für die gehinderte Bewegung ist, wie schon für die

verwandten $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-dien})$ - [3], $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}(\eta^4\text{-dien})$ [4] und $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}_2(\eta^4\text{-dien})$ -Komplexe [6] diskutiert, eine Rotation des Dien-Liganden gegen den Molekülrest. Mit fortschreitender Drehung ändern sich die Winkel zwischen den übrigen vier Liganden, die von *a*-, *f*- in *d*-, *e*- und von *d*-, *e*- in *a*-, *f*-Position überführt werden (Fig. 4). Eine trigonal prismatische Ligandenanordnung, in der das Dien je eine Position der beiden Dreiecksflächen besetzt, ist eine sinnvolle Beschreibung des Übergangszustandes. Für die Besetzung der restlichen vier Positionen des trigonalen Prismas gibt es im Falle von IA vier Möglichkeiten. Zwei mit dem DMPE-Liganden als Brücke zwischen den Dreiecksflächen und zwei enantiomere Formen mit dem DMPE-Liganden an der Kante einer Dreiecksfläche.

Über die letztgenannten Übergangszustände könnte *ad* in *df* und *ae* in *ef* überführt werden. Diese Isomeren lassen sich allerdings NMR-spektroskopisch nicht nachweisen und sollten daher nur in sehr geringen Populationen vorliegen. Bevorzugt dürfte sich daher der Dienligand lediglich um $+90^\circ$ bzw. -90° gegen den Molekülrest drehen. Dies entspricht der beobachteten *ad* \rightleftharpoons *ae* Isomerisierung. Bei dieser gehinderten Bewegung des Dien-Liganden wechseln die Phosphoratome des DMPE-Liganden ihre chemischen Umgebungen und ergeben entsprechend nur ein ausgemittelttes Signal. Die P-Methylgruppen zeigen jedoch auch bei rascher Isomerisierung zwei unterschiedliche Signale, worin sich ihre Orientierung, *Z*- oder *E*- zum Dien-Ligand, widerspiegelt.

Der Erhalt aller Kopplungen zwischen den P-Atomen und den CO- sowie dem Dien-Liganden und die geringe Aktivierungsentropie der Molekülbewegung (Tab. 5) beweisen deren intramolekularen Ablauf.

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse von IVA schliessen sich eng an denen

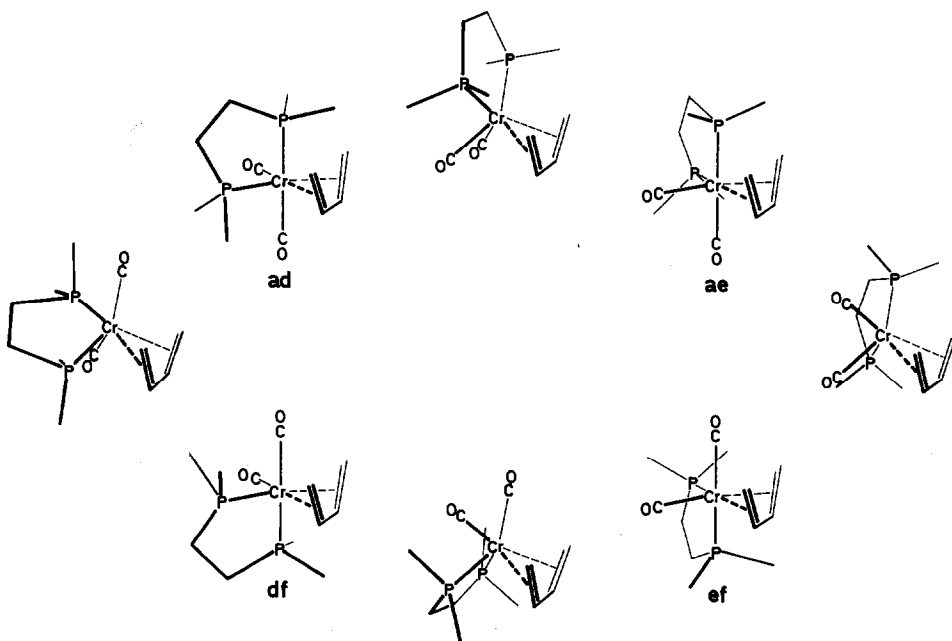


Fig. 4. Isomerisierung von 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan- η^4 -1,3-butadien-dicarbonyl-chrom(0) (IA) über trigonal prismatische Übergangszustände.

von IA an und können mit dem gleichen Modell erklärt werden. Die um 12 kJ/mol höhere Aktivierungsbarriere ist auf eine sterische Wechselwirkung der *E*-ständigen Methylgruppen mit den benachbarten Liganden zurückzuführen. Ähnliche Effekte wurden auch an $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}_2(\eta^4\text{-EE-2,4-hexadien})$ [6] aufgefunden.

Das Auftreten zweier NMR-spektroskopisch unterschiedlicher Spezies von IIIA und VIA bei 200 K ist leicht zu erklären. Die ^{31}P - ^1H -Kopplungskonstanten der Dienprotonen sprechen für die gleiche Anordnung der DMPE- und Dien-Liganden wie bei IA und IVA. Da die Methyl- bzw. Ethylgruppe am Diengerüst ein zusätzliches Chiralitätszentrum ergeben, liegen IIIA und VIA in Form zweier diastereomerer Enantiomerenpaare, *R-ad*, *S-ae* und *R-ae*, *S-ad*, vor.

Da die Signale von H(1*E*, 4*E*) der Komplexe IIIA und VIA durch die des DMPE-Liganden überdeckt werden, ist eine Aussage, welches Enantiomerenpaar bevorzugt ist, nicht mit Sicherheit möglich. Sterische Wechselwirkungen zwischen dem DMPE-Ligand und der Alkylgruppe des Diens sollten zu einer Begünstigung von *R-ae*, *S-ad* gegenüber *R-ad*, *S-ae* führen.

Bei raschen Umisomerisierungen werden *R-ad* in *R-ae* und *S-ad* in *S-ae* überführt. Da die $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen diastereotop sind, bleiben zwei ^{31}P - und vier P-Methylsignale erhalten. Zusätzlich ist am Auftreten zweier Methylsignale der Ethylgruppe von IVA auch bei 340 K der Erhalt des Chiralitätszentrums am 2-Ethyl-1,3-butadien-Liganden ersichtlich. Eine Abdissoziation des Liganden oder ein Umklappen über ein Metallapenten ist somit auszuschließen.

Die Komplexe IIA, VA und VIIA bilden bei 240 K lediglich ein Enantiomerenpaar (*R-ad*, *S-ae*). Offenbar wird eine Nachbarschaft der 4*E*-Alkylreste mit einer *e*- bzw. *d*-ständigen $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe vermieden.

Eine Rotation der Dien-Liganden kann jedoch auch bei diesen Komplexen an den Signalformänderungen und -verschiebungen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum klar erkannt werden. Hieraus lassen sich auch die Populationen von *R-ad*, *S-ae* und *R-ad*, *S-ae* bei höheren Temperaturen abschätzen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit P_2O_5 oder mit Natrium/Benzophenon absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-tetracarbonyl-chrom(0) wurde nach Literaturvorschrift erhalten [8,9].

Quecksilbertauchlampe: TQ 150 (Original Hanau Quarzlampen GmbH). Photoreaktor: kühlbar, Duran. IR-Spektren: Modell 297 (Perkin-Elmer). NMR-Spektren: WP 200 (Bruker) ^1H bei 200 MHz, ^{31}P bei 81.011 MHz, ^{13}C bei 50.28 MHz. Massenspektren: MAT 311 (Varian).

1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan-dicarbonyl-(η^4 -dien)chrom(0)-Komplexe IA–VIIA

Eine Lösung von etwa 500 mg 1,2-Bis(dimethylphosphino)ethantetracarbonyl-chrom(0) und 0.5 ml Dien in 100 ml Toluol wird bei 263 K bestrahlt. Der Fortschritt der Reaktion wird anhand der Carbonylbanden IR-spektroskopisch verfolgt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 263 K im Vakuum wird der Rückstand in 20 ml *n*-Pentan gelöst, filtriert und auf 195 K abgekühlt. Es bilden sich gelbe (IA, IIA, IIIA und VA) bzw. orange (IVA, VIA und VIIA) Kristalle, die im

TABELLE 6
ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE IA-VIIA

Komplex	Ausbeute (%) bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{-}$ $\text{P}(\text{CH}_3)_2$	Molgewicht (massen- (spektr.))	Elementaranalyse (Gef. (ber.) (%))	
			C	H
IA	90	312.25 (312)	46.4 (46.16)	7.2 (7.10)
IIA	84	326.28 (326)	47.7 (47.86)	7.2 (7.41)
IIIA	87	326.28 (326)	47.7 (47.86)	7.4 (7.41)
IVA	88	340.31 (340)	48.9 (49.41)	7.5 (7.70)
VA	85	340.31 (340)	49.1 (49.41)	7.7 (7.70)
VIA	84	340.31 (340)	49.1 (49.41)	7.6 (7.70)
VIIA	86	368.36 (368)	51.8 (52.17)	8.2 (8.21)

Hochvakuum bei 263 K getrocknet werden. Weitere präparative und analytische Daten sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Dank

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literatur

- 1 G. Michael und C.G. Kreiter, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1738.
- 2 C.G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem., 152 (1978) C13.
- 3 M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem., 229 (1982) 29.
- 4 M. Kotzian, C.G. Kreiter und S. Özkar, Chem. Ber., 116 (1983) 3637.
- 5 S. Özkar und C.G. Kreiter, J. Organomet. Chem., 256 (1983) 57.
- 6 C.G. Kreiter, M. Kotzian, U. Schubert, R. Bau und M.A. Bruck, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1553.
- 7 M. Kotzian, Dissertation U. Kaiserslautern, 1982.
- 8 R. Mathieu und R. Poilblanc, C.R. Acad. Sci. Paris, 264 (1967) 1053.
- 9 J.A. Connor, J.D. Day, E.M. Jones und G.K. McEwan, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 347.
- 10 IUPAC Nomenclature of Inorg. Chem., Pure and Appl. Chem., 28 (1971) 1.
- 11 M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Ltd., London, 1967.
- 12 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 13 R.K. Harris, Can. J. Chem., 42 (1964) 2275.
- 14 E.G. Finer und R.K. Harris, Mol. Phys., 12 (1967) 457.
- 15 M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.A. Manzer und J.B. Stothers, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 5087.
- 16 M. Akhtor, P.D. Ellis, A.G. MacDiarmid und J.D. Odom, Inorg. Chem., 11 (1972) 2917.
- 17 M.S. Chisholm und S. Godleski, Progr. Inorg. Chem., 20 (1976) 299.
- 18 P.E. Garrou, Chem. Rev., 81 (1981) 229.
- 19 R.D. Bertrand, F.B. Ogilvie und J.G. Verkade, J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 1908.
- 20 G. Binsch und D.A. Kleier, AEC-Document No.: COO-36-652; The Computation of Complex Exchange Computer Program, Dept. of Chem., Radiation Lab., Notre Dame University Indiana, 1969.