

Journal of Organometallic Chemistry, 431 (1991) 159–170
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22575

Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen

XL *. Synthese und dynamisches Verhalten von Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien- trimethylphosphit-metall(0)- und Dicarbonyl- η^4 - tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien- bis(trimethylphosphit)metall(0)-Komplexen der Elemente Chrom, Molybdän und Wolfram

Cornelius G. Kreiter, Michael Kotzian

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,
 W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)*

Saim Özkar und Izzet Abu-Mour

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

(Eingegangen den 12. Dezember 1991)

Abstract

Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-diene-trimethylphosphite-metal(0) and *cis*-dicarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-diene-bis(trimethylphosphite)metal(0) complexes of chromium (1, 4), molybdenum (2, 5) and tungsten (3, 6) have been prepared photochemically in high yields from the corresponding pentacarbonyl-trimethylphosphite-metal(0) or tetracarbonyl-bis(trimethylphosphite)metal(0) complexes, respectively, with tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-diene. The stereochemistry of 1–6 was determined by IR and NMR spectroscopy. In the case of tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-diene-trimethylphosphite-tungsten(0) (3), X-ray crystal and molecular structure analysis confirm the conclusions drawn from the spectroscopic data. The distorted pseudo-octahedral complexes 1–3 are obtained exclusively as *f*-isomers, and 4–6 as *af*-isomers. All of them show hindered ligand movements, according to their temperature-dependent NMR spectra. For 1–3 a carbonyl scrambling, and for 4–6 a rotation of the diene ligand is observed.

Correspondence to: Professor Dr. C.G. Kreiter, Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern, Deutschland, or Professor Dr. S. Özkar, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Ankara, Türkei.

* XXXIX. Mitteilung siehe Lit. 1.

Zusammenfassung

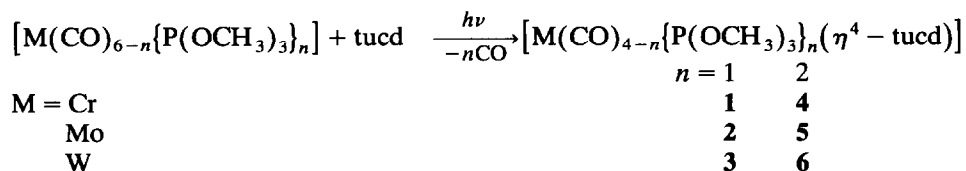
Die Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-metall(0) und *cis*-Dicarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-bis(trimethylphosphit)metall(0) Komplexe des Chroms (1, 4), Molybdäns (2, 5) und Wolframs (3, 6) wurden photochemisch in hohen Ausbeuten aus den entsprechenden Pentacarbonyl-trimethylphosphit-metall(0) oder Tetracarbonyl-bis(trimethylphosphit)-metall(0) Komplexen mit Tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien (tucd) synthetisiert. Die Stereochemie von 1–6 wurde IR- und NMR-spektroskopisch ermittelt. Im Falle von Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (3) konnten die aus den spektroskopischen Daten gezogenen Schlüsse durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt werden. Die verzerrt pseudo-oktaedrischen Komplexe 1–3 werden ausschließlich als *f*-, 4–6 als *af*-Isomere erhalten. Alle Komplexe ergeben temperaturabhängige NMR-Spektren, die gehinderte Ligandbewegungen anzeigen. Für 1–3 wird ein Carbonyl-Austausch, für 4–6 eine Rotation des Dien-Liganden beobachtet.

Einleitung

Tetracarbonyl- η^4 -1,3-dien-metall(0)-Komplexe weisen eine bewegliche, quasi-oktaedrische Koordinations-Sphäre auf [1–3]. Die gehinderte Rotation des Dien-Liganden bleibt auch erhalten, wenn ein oder zwei CO-Liganden durch Trimethylphosphan, Trimethylphosphit oder Diphosphan-Chelatliganden ersetzt werden [4–9]. Im Zuge unserer Studien der dynamischen Stereochemie quasi-oktaedrischer Dien-Komplexe sollte der Einfluß von Donorliganden auf die gehinderte Dien-Rotation an allen drei Elementen der 6. Gruppe zu untersucht werden. Als geeignetes Dien für dieses Vorhaben erschien Tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien (tucd), das auch den Zugang zu den Tetracarbonyl- η^4 -dien-metall(0)-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs ermöglicht [1].

Ergebnisse

Die UV-Bestrahlung von Pentacarbonyl-trimethylphosphit-chrom(0), -molybdän(0) bzw. -wolfram(0) [10] oder Tetracarbonyl-bis(trimethylphosphit)chrom(0), -molybdän(0) bzw. -wolfram(0) [11] in *n*-Pentan bei 253 K in Gegenwart von tucd [13] liefert in Ausbeuten zwischen 40 und 70% die Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-metall(0) und Dicarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-bis(trimethylphosphit)metall(0) Komplexe des Chroms (1, 4), Molybdäns (2, 5) und Wolframs (3, 6).



Sowohl *cis*- als auch *trans*-[M(CO)₄{P(OCH₃)₃]₂] ergeben mit tucd identische Produkte, was auf eine rasche photochemische *cis-trans*-Isomerisierung zurückzuführen ist [5].

Die Komplexe 1–6 wurden säulenchromatographisch an Kieselgel bei 253 K gereinigt. Aus *n*-Pentan scheiden sie sich beim Abkühlen der Lösung analysenrein in Form gelber Kristalle ab.

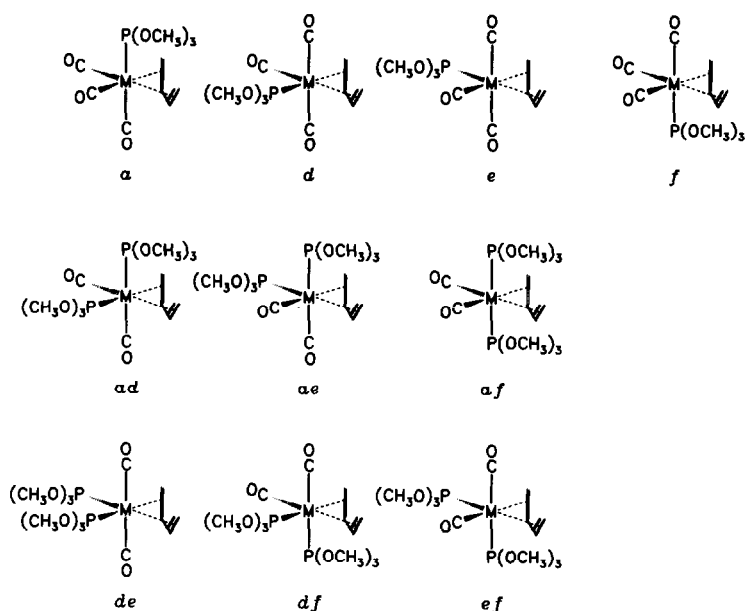


Fig. 1. Mögliche Stereoisomere der Komplexe $[M(CO)_{4-n}\{P(OCH_3)_3\}_n(\eta^4\text{-tucd})]$ ($n = 1, 2$) (1–6); der tucd-Ligand ist durch das Dienfragment angedeutet.

Stereochemie

Die Komplexe 1–6 sind wie die Tetracarbonyl- η^4 -dien-metall(0)-Verbindungen [1,3] und deren mit Donorliganden substituierte Derivate [4–9] quasi-oktaedrisch. Der η^4 -Dienligand besetzt formal zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen. Wegen der C_s -Symmetrie des tucd-Liganden sind für 1–3 vier und für 4–6 sechs Stereoisomere möglich. Werden dem tucd-Liganden willkürlich die Positionen *b* und *c* des Koordinationsoktaeders zugeordnet [9], so können die Isomeren durch die von den Phosphitliganden besetzten Stellen charakterisiert werden (Fig. 1).

IR-Spektren

Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zeigen 1–3 die typischen, praktisch gleichintensiven drei Banden von *fac*- $[M(\text{CO})_3\text{L}_3]$ -Komplexen, 4–6 ergeben zwei etwa gleichintensive $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tab. 1), was für *cis*- $[M(\text{CO})_2\text{L}_4]$ -Komplexe spricht [13]. Die

Tabelle 1

$\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungen (cm^{-1}) und CO-Kraftkonstanten (N m^{-1}) der Komplexe 1–6 in n-Pentanol-Lösung. k_1 sind die Kraftkonstanten der zu den Trimethylphosphit-Liganden *cis*-, k_2 der zu den Trimethylphosphit-Liganden *trans*-ständigen CO-Liganden, k_i sind die Wechselwirkungskonstanten

Komplex	$A'(1)$	$A'(2)$	A''	k_1	k_2	k_i
1	1986	1882	1928	1538	1449	37
2	1993	1882	1932	1546	1450	39
3	1998	1880	1935	1536	1447	40
4	1921		1842	1430		60
5	1919		1840	1427		60
6	1930		1850	1443		61

Tabelle 2

$^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen in δ ppm rel. i. TMS und $^{31}\text{P-}^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten in Klammern der Komplexe 1–6 bei Raumtemperatur in Toluol- d_8

Komplex	H4,5	H3,6	H2,7	H1,8	H9,11	H10	$\text{P}(\text{OCH}_3)_3$
1	4.89 (7.3)	3.51	2.00	1.84	1.53	1.40	3.28 (11.5)
2	5.07 (7.4)	3.78	2.05	1.89	1.52	1.39	3.24 (11.5)
3	4.97 (7.5)	3.60	1.98	1.94	1.57	1.45	3.25 (10.5)
4	5.04 (8.3)	3.29	2.01	1.66	1.56	1.37	3.53 (10.3)
5	5.06 (9.0)	3.32	2.08	1.68	1.59	1.38	3.52 (10.5)
6	5.12 (9.0)	3.21	2.10	1.98	1.60	1.39	3.45 (10.3)

Kraftkonstanten sind näherungsweise [14] unter Annahme lokaler C_s -Symmetrie für die $\text{M}(\text{CO})_3$ - bzw. $\text{M}(\text{CO})_2$ -Fragmente berechnet.

NMR-Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 1–3 sind temperaturunabhängig. Sie enthalten jeweils das intensive Dublett des Trimethylphosphit-Liganden sowie sechs Signale, die aufgrund ihrer chemischen Verschiebungen, Aufspaltungsmuster und Intensitäten den Protonen des *tu*-Liganden zugeordnet werden können (Tab. 2). Die Zuordnung ist durch Homo-Entkopplungs-Experimente abgesichert. Die Signale von H4,5 sind durch $^{31}\text{P-}^1\text{H}$ -Kopplung weiter aufgespalten. Aus der Zahl der Signale folgt C_s -Symmetrie für die Komplexe, die $^{31}\text{P-}^1\text{H}$ -Kopplung von H4,5 beweist das überwiegende Vorliegen der *f*-Isomeren. Die Molekülstruktur von 3 ist mit diesem Schluß im Einklang. Kleine Populationen der *a*-, *d*- oder *e*-Isomeren können in Lösung allerdings nicht ausgeschlossen werden. Bei Raumtemperatur gleichen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 4–6 denen von 1–3. Die Temperaturabhängigkeit der Signale läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht so gut verfolgen wie bei anderen Dicarboxyl- η^4 -dien-bis(trimethylphosphit)metall(0)-Komplexen [5,6]. Lediglich das Trimethylphosphit-Signal von 6 ist zwar deutlich temperaturabhängig, doch konnte dessen Tieftemperatur-Grenzspektrum nicht erhalten werden. Bei den tiefsten, experimentell erreichbaren Temperaturen, erscheint das Trimethylphosphit-Signal von 6 als Pseudotriplett, dessen Zentrallinie beim Erwärmen in mehrere Linien aufspaltet. Diese Aufspaltung wird naturgemäß auch an den Trimethylphosphit-Signalen der Komplexe 4 und 5 beobachtet. Hieraus können die Kopplungskonstanten J_{AX} und $J_{\text{AX}'}$ der $\text{AA}'\text{X}_9\text{X}'_9$ -Spinsysteme ermittelt werden [15].

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von 1–6 zeigen sechs Signale für den Dien-Liganden zwischen 25 und 85 ppm (Tab. 3), deren Zuordnung auf ihren chemischen Verschiebungen und auf Off-Resonance-Experimenten basiert. Die Signale der koordinierten olefinischen C-Atome sind nach höherem Feld verschoben [16].

Tabelle 3

^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen in δ ppm rel. i. TMS und ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten (Hz) der Komplexe 1–6 in Toluol- d_8

Komplex	C4,5	C3,6	C2,7	C1,8	C9,11	C10	P(OCH ₃) ₃	CO	T (K)
1	82.54	81.41	46.28	40.87	32.56	25.17	51.20	236.16 (20.6) 235.92 (33.0)	193
	82.17	81.24	46.44	41.21	32.45	25.09	51.21 (5.6)	235.76 (33.0)	223
2	84.51	84.10	47.54	40.75	32.73	25.18	50.01 (6.2)	226.15 (22.2) 220.29 (31.5)	223
	83.40	83.22	47.65	41.09	32.59	25.11	50.86	224.30 (27.2)	283
3	79.28	74.12	46.31	41.86	32.26	25.01	51.21	217.81 (19.2) 211.58 (21.0)	203
	78.81	73.27	46.50	42.47	32.14	24.97	51.19 (4.3)	215.36 (7.0)	283
4	83.58	76.10	45.73	44.60	33.14	25.79	52.06	243.94 (52.2)	273
5	83.11	75.68	45.32	44.19	32.78	25.37	51.61	243.94 (51.1)	283
6	80.32	66.07	45.82	44.94	33.10	25.85	51.86	226.52	293

Zwischen 293 und 193 K ändern weder die tcd -Signale noch das Trimethylphosphit-Signal ihre Form, sondern werden lediglich unspezifisch nach höheren oder tieferen Feldern verschoben. Dagegen sind die CO-Signale von 1–3 temperaturabhängig. Bei 283 K ergeben sie jeweils nur ein Dublett, das sich beim Abkühlen verbreitert und in zwei Dubletts mit den Intensitäten 1:2 aufspaltet.

Bei 283 K gleichen die ^{13}C -NMR-Spektren von 4–6 denen von 1–3, d. h. für den Dienliganden werden sechs, für die CO- und Trimethylphosphit-Liganden je ein Signal erhalten. Beim Abkühlen wird das Signal des Phosphit-Liganden verbreitert, jedoch nicht aufgespalten. Die übrigen Signale sind temperaturunabhängig.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren von 1–3 enthalten nur ein scharfes, temperaturunabhängiges Singulett für den Trimethylphosphit-Liganden (Tab. 4). Dagegen

Tabelle 4

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe 1–6 in Toluol- d_8 . Chemische Verschiebungen in ppm rel. H_3PO_4 -Kapillare

Komplex	δ (ppm)	$^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$	$^1J(^{181}\text{W}-^{31}\text{P})$	T (K)
1	203.53			303
2	176.10			303
3	146.39		370	303
4	211.10			173
5	207.9, 211.3,			125 ^a
	209.49			293
6	159.99, 156.87,	49.2	383	183
	157.27		383	233

^a In Dimethylether- d_6 .

ergibt **6** bei 183 K zwei Signale, die ein AB-System bilden. Jeweils ein ^{183}W -Satellit der inneren Linien dieses AB-Systems ist deutlich zu erkennen. Aus der Signalaufspaltung lassen sich die Absolutbeträge der Kopplungskonstanten bestimmen. Ein negatives Vorzeichen ist für die $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplungen anzunehmen wie es in vergleichbaren Komplexen diskutiert wird [17,18]. Temperaturerhöhung bewirkt das Koaleszieren der Signale. Bei 243 K ist bereits das Hochtemperatur-Grenzspektrum, bestehend aus einem Singulett mit ^{183}W -Satelliten erreicht. Für **5** wird die Aufspaltung des Signals der beiden Trimethylphosphit-Liganden erst bei 125 K beobachtet, das Tieftemperatur-Grenzspektrum ist damit jedoch noch nicht ganz erreicht. Noch niedriger liegt offenbar die Koaleszenztemperatur des Trimethylphosphit-Signals von **4**. Selbst bei 125 K wird lediglich eine Verbreiterung beobachtet.

Im Vergleich zu freiem Trimethylphosphit sind die ^{31}P -NMR-Signale von **1–6** wie bei anderen Trimethylphosphit-Komplexen nach tieferen Feldern verschoben [19]. Diese Verschiebungen nehmen in der Reihenfolge Wolfram, Molybdän, Chrom zu, was für eine stärkere Chrom-Phosphor-Bindung spricht.

Molekülstruktur von Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (3)

Komplex **3** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ [9]. Die Ortskoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome sind in Tab. 5, die wichtigsten Bindungslängen sowie

Tabelle 5

Lageparameter der Nichtwasserstoff-Atome von Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (3)

Atom	x	y	z
W1	0.1976(0)	0.2743(0)	0.0248(0)
P1	0.3747(2)	0.3503(1)	0.2146(3)
O12	0.4103(8)	0.3148(4)	0.4283(8)
O13	0.5287(6)	0.3385(4)	0.1129(10)
O14	0.3434(6)	0.4577(3)	0.2520(9)
O15	0.1540(8)	0.4500(4)	-0.1957(10)
O16	0.0030(7)	0.3298(5)	0.4010(9)
O17	-0.0992(6)	0.2484(4)	-0.1895(10)
C1	0.3282(9)	-0.0012(5)	-0.3243(12)
C2	0.2246(9)	0.0930(5)	-0.2794(11)
C3	0.3034(8)	0.1714(4)	-0.2531(10)
C4	0.3981(9)	0.1755(6)	-0.0876(15)
C5	0.3610(8)	0.1488(4)	0.0979(11)
C6	0.2286(8)	0.1189(4)	0.0977(11)
C7	0.1847(7)	0.0619(4)	-0.0787(11)
C8	0.2885(7)	-0.0303(4)	-0.1208(11)
C9	0.2162(9)	-0.1113(5)	-0.1730(13)
C10	0.1551(11)	-0.1011(6)	-0.3767(17)
C11	0.2686(13)	-0.0651(6)	-0.4859(14)
C12	0.5077(13)	0.3468(7)	0.5769(14)
C13	0.6349(10)	0.3952(7)	0.1380(16)
C14	0.2058(9)	0.5072(5)	0.3261(14)
C15	0.1675(8)	0.3859(5)	-0.1144(10)
C16	0.0736(9)	0.3138(5)	0.2613(12)
C17	0.0115(7)	0.2550(4)	-0.1157(11)

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (3)

W1-P1	244.2(2)	C16-O16	115.2(14)
W1-C3	244.2(8)	C17-O17	114.4(10)
W1-C4	227.7(8)	C1-C2	158.1(8)
W1-C5	228.1(6)	C1-C8	155.4(16)
W1-C6	241.5(5)	C1-C11	154.7(14)
W1-C15	197.6(7)	C2-C3	150.8(9)
W1-C16	198.8(11)	C2-C7	155.0(15)
W1-C17	199.8(8)	C3-C4	139.4(16)
P1-O12	157.8(8)	C4-C5	142.1(18)
P1-O13	159.1(7)	C5-C6	139.5(11)
P1-O14	160.1(3)	C6-C7	149.3(12)
O12-C12	143.5(15)	C7-C8	155.6(7)
O13-C13	142.7(11)	C8-C9	151.9(9)
O14-C14	144.4(11)	C9-C10	146.9(20)
C15-O15	114.2(10)	C10-C11	152.3(19)
P1-W1-M	99.6(4)	P1-O14-C14	121.8(10)
P1-W1-C15	81.0(4)	C1-C2-C3	114.0(12)
P1-W1-C16	84.6(4)	C1-C2-C7	89.5(10)
P1-W1-C17	160.1(4)	C2-C3-C4	117.4(13)
M-W1-C15	131.7(6)	C3-C4-C5	119.8(14)
M-W1-C16	127.0(6)	C4-C5-C6	115.5(13)
M-W1-C17	100.3(6)	C5-C6-C7	119.5(12)
C15-W1-C16	101.2(6)	C6-C7-C8	114.9(11)
C15-W1-C17	84.7(5)	C6-C7-C2	112.3(11)
C16-W1-C17	84.7(6)	C2-C7-C8	90.6(10)
W1-C15-O15	178.2(12)	C7-C8-C9	116.5(11)
		C7-C8-C1	90.3(10)
W1-C16-O16	174.7(13)	C1-C8-C9	105.4(11)
W1-C17-O17	175.9(12)	C8-C9-C10	105.4(13)
P1-O12-C12	125.8(11)	C9-C10-C11	105.0(15)
P1-O13-C13	129.0(11)	C10-C11-C1	103.6(15)

-winkel in Tab. 6 und die röntgenographischen Daten im experimentellen Teil (Tab. 8) zusammengefaßt, Fig. 2 zeigt eine Projektion der Molekülstruktur. Formal nehmen die Liganden um das Wolfram eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre ein, wenn das Tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien als zweizähliger Ligand

Tabelle 7

NMR-spektroskopisch bestimmte Aktivierungsparameter der gehinderten Ligandbewegungen in den Komplexen 1-6

Komplex	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K mol ⁻¹)	ΔG_{253}^\ddagger (kJ mol ⁻¹)
1	53.9	19	49.0
2	56.8	29	49.5
3	41.8	29	34.5
4	< 20	-	< 20
5	21.8	-18	26.4
6	44.8	31	36.9

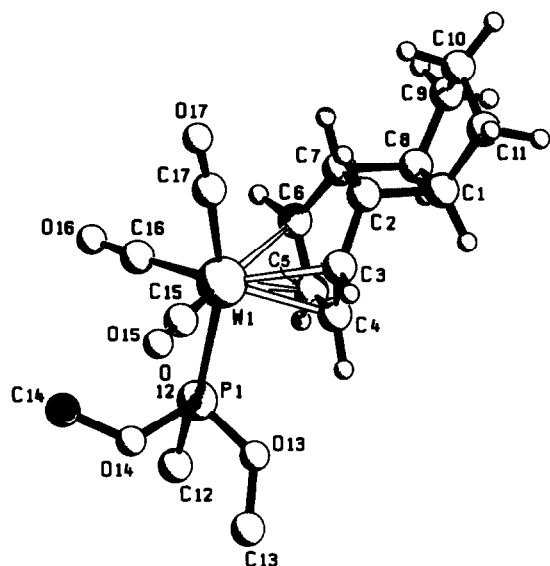
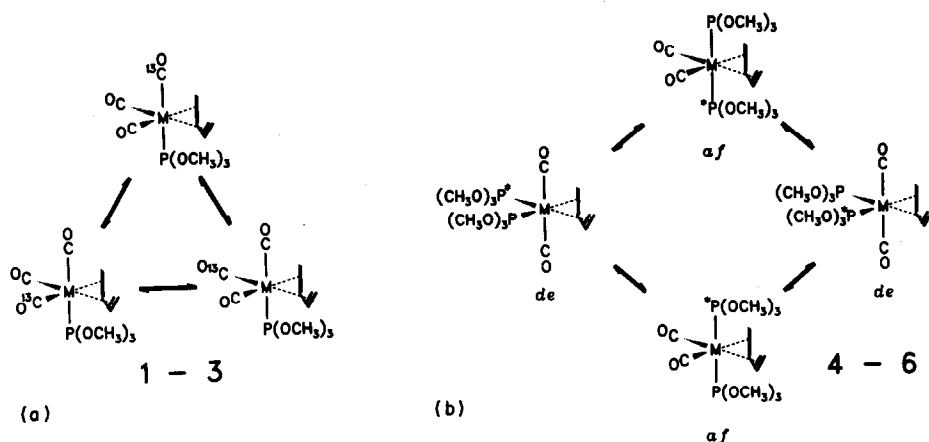


Fig. 2. SCHAKAL-Projektion der Molekülstruktur von Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0.2⁷]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (3), schräg auf die idealisierte Spiegelebene des Komplexes.

aufgefaßt wird. Wie in anderen formal oktaedrischen Komplexen mit konjugierten η^4 -Dien- [6] oder η^3 -Enyl-Liganden [20] weichen die Liganden in den Positionen *a*, *d*, *e* und *f* deutlich von den Hauptachsen des Oktaeders ab. Einerseits sind der Trimethylphosphit- und der CO-Ligand 17 von *tcud* weggebogen und der Winkel P1–W1–C17 mit 160.1(4)° verkleinert, andererseits sind die CO-Liganden 15 und 16 zum *tcud* ausgelenkt und der C15–W1–C16-Winkel mit 101.2(6)° vergrößert. Das Dien ist relativ zum Phosphit-Liganden *u*-orientiert. In Komplexen offenkettiger Diene wird dagegen die *o*-Orientierung energetisch bevorzugt. Der Grund für diese Ausnahme ist im hohen sterischen Anspruch des Tricyclus zu suchen. Der *tcud*-Ligand nimmt die gleiche Konformation wie in den Komplexen [Fe(CO)₃(η^4 -*tcud*)] [21] und [Mo(CO)₂(η^4 -*tcud*)₂] [22] ein.

Diskussion

Aus den spektroskopischen Daten der Komplexe 1–6 können sichere Rückschlüsse auf ihre Konfiguration gezogen werden. Die [M(CO)₃{P(OCH₃)₃}(η^4 -*tcud*)]-Komplexe 1–3 enthalten faciale M(CO)₃-Gruppen und liegen in Lösung praktisch ausschließlich in der *f*-Form vor. Dagegen wird für [M(CO)₃{P(OCH₃)₃}(η^4 -dien)]-Komplexe mit acyclischen Dien-Liganden überwiegend die *a*-Form gefunden. Wie die Röntgen-Strukturanalyse von 3 zeigt, wird die *f*-Konfiguration auch im festen Zustand eingenommen. Im ¹³C-NMR-Spektrum zeigen 1–3 einen gehinderten Austausch der CO-Liganden. Dieser Austausch dürfte mit einiger Sicherheit in einer Art "turnstile"-Bewegung ablaufen wobei sich die relative Lage der CO-Liganden zu den übrigen Liganden ändert. Die Aktivierungsparameter (Tab. 7) wurden durch Linienform-Analyse [23,24] der temperaturabhängigen ¹³C-NMR-Signale der CO-Liganden bestimmt.



Schema 1.

Die Tieftemperatur-Grenzspektren von 5 und 6 geben deren C_s -Symmetrie wider. Für die beiden Trimethylphosphit-Liganden werden zwei ^{31}P -NMR-Signale erhalten, was eine *af*-Anordnung beweist. Das Zusammenfallen der Signale bei Temperaturerhöhung ist auf eine gehinderte intramolekulare Ligandbewegung zurückzuführen [25–29]. Im wesentlichen ist diese Bewegung mit einer Rotation des Dien-Liganden gegen das $[\text{M}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2]$ -Komplexfragment zu beschreiben, wobei ein quasi trigonal-prismatischer Übergangszustand durchlaufen wird [4]. Die Aktivierungsparameter (Tab. 7) basieren auf dem visuellem Vergleich der temperaturabhängigen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit berechneten, zeitabhängigen Spektren [24]. Die niedrigeren Aktivierungsbarrieren der Dienrotation in 4–6 im Vergleich zum Carbonyl-Austausch in 1–3 zeigen, daß unterschiedliche Bewegungsmechanismen wirksam sind. Besonders leicht erfolgt die Dien-Rotation an dem Chrom(0)-Komplex 4, was wohl mit dem Raumanpruch des *tcud*-Liganden zusammenhängt, der vom Chrom nicht mehr ganz erfüllt werden kann.

Experimentell kann in 1–3 eine Rotation des Dienliganden, die das bevorzugte *f*-Isomer in die *a*-, *d*- und *e*-Isomeren überführt, nicht nachgewiesen werden. Dies schließt jedoch keineswegs eine solche Ligandbewegung aus, für die wie an 4–6 ersichtlich, nur eine geringe Aktivierungsbarriere überwunden werden muß. Offensichtlich sind jedoch aus sterischen Gründen die Populationen der *a*-, *d*- und *e*-Isomeren zu klein um erkennbare NMR-Signale zu liefern. Umgekehrt ist in 4–6 eine "turnstile" Bewegung nicht auszuschließen, an der insgesamt drei der CO- und der Trimethylphosphit-Liganden beteiligt sind. Diese würde das bevorzugte *af*-Isomer in *ad*-, *ae*-, *de*-, *df*- und *ef*- umwandeln. Auch hier gibt es aufgrund der Populationsverhältnisse keinen experimentellen Nachweis für eine solche Bewegung.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden bei Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter trockenem Stickstoff ausgeführt. Die benutzten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophe-

non oder Phosphorpentoxid absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Säulenchromatographie benutzte Kieselgel (Merck, Darmstadt; Korngröße 0.06–0.2 mm) wurde 8 h bei 130°C ausgeheizt. Kühlbarer Drei-Kammer-Photoreaktor, UV-Lampe TQ 150 (Original Hanau-Heraeus Quarzlampen GmbH). NMR: WP 200 (Bruker), ^1H 200.13 MHz, ^{13}C 50.29 MHz. IR: Modelle 297 und 1430 (Perkin–Elmer). CH-Elementaranalyse: Microanalyser 240 (Perkin–Elmer).

Tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien (tcud) [12], Pentacarbonyltrimethylphosphit-chrom(0), -molybdän(0) und -wolfram(0) [10] sowie Tetracarbonyl-bis(trimethylphosphit)-chrom(0), -molybdän(0) und -wolfram(0) [11] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt.

Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-chrom(0)(1)-molybdän(0) (2) und -wolfram(0) (3)

Lösungen von 300–500 mg $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}]$ (M = Cr, Mo, W) und 0.5 ml tcud in 200 ml n-Pentan werden bei 253 K einer UV-Bestrahlung ausgesetzt. Der Fortgang der Reaktion wird IR-spektroskopisch an den $\nu(\text{CO})$ -Banden des Reaktionsgemisches verfolgt. Sobald die Banden von $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}]$ weitgehend verschwunden sind, wird die Bestrahlung abgebrochen und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der trockene Rückstand wird in 5 ml n-Pentan gelöst und bei 253 K an Kieselgel chromatographiert. Zuerst wird mit n-Pentan nicht umgesetztes $[\text{M}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}]$, nachfolgend mit n-Pentan/Methylenchlorid (5 : 1) $[\text{M}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}(\eta^4\text{-tcud})]$ (M = Cr, Mo, W) als gelbe Zone eluiert. Das Solvens der Eluate wird i. Vak. bei 253 K entfernt, der Rückstand in 5 ml n-Pentan gelöst, filtriert und langsam auf 195 K gekühlt. 1–3 fallen als gelbe Kristalle an, die i. Vak. getrocknet werden.

Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-chrom(0) (1).

Ausbeute 52% bez. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}]$. Gef.: C, 50.1; H 5.65. $\text{CrC}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{P}$ (406.34) ber.: C, 50.25; H, 5.71%.

Tetracarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-molybdän(0) (2). Ausbeute 53% bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}]$. Gef.: C, 45.4; H, 5.16. $\text{MoC}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{P}$ (450.28) ber.: C, 45.35; H, 5.15%.

Tetracarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (3). Ausbeute 62% bez. auf $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}]$. Gef.: C, 38.1; H, 4.28. $\text{WC}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{P}$ (538.19) ber.: C, 37.94; H, 4.31%.

cis-Dicarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-bis(trimethylphosphit)-chrom(0) (4), -molybdän(0) (5) und -wolfram(0) (6)

Lösungen von 400–600 mg $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$ (M = Cr, Mo, W) und 0.5 ml tcud in 200 ml n-Pentan werden bei 253 K solange bestrahlt, bis die $\nu(\text{CO})$ -Banden der Ausgangsverbindungen verschwunden sind. Die Lösungen werden auf gleiche Weise wie bei 1–3) aufgearbeitet.

cis-Dicarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-bis(trimethylphosphit)-chrom(0) (4). Ausbeute 41% bez. auf $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$. Gef.: C, 45.0; H, 6.30. $\text{CrC}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{P}_2$ (502.40) ber.: C, 45.42; H, 6.42%.

cis-Dicarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-bis(trimethylphosphit)-molybdän(0) (5). Ausbeute 63% bez. auf $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2]$. Gef.: C, 43.8; H, 6.19. $\text{MoC}_{19}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{P}_2$ (546.35) ber.: C, 41.77; H, 5.90%.

Tabelle 8

Kristallographische Daten von Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (3)

Summenformel	C ₁₇ H ₂₃ O ₆ PW
<i>M</i>	538.19 g mol ⁻¹
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i>	933.3(2) pm
<i>b</i>	1519.0(3) pm
<i>c</i>	671.7(2) pm
α	95.11(2)°
β	92.53(2)°
γ	79.09(1)°
<i>V</i>	0.95226(12) nm ³
<i>Z</i>	2
ρ (ber.)	1.92 g cm ⁻³
Kristallgröße	0.22 × 0.16 × 0.12 mm
Absorptionskorrektur	empirisch
Maximale Transmission	39.28%
Minimale Transmission	25.31%
Scan-Methode	ω -Scan
2 θ -Meßbereich	4.00–45.00°
Meßgeschwindigkeit	2.2–5.0°/min
Reflexbreite	0.80 + 0.35 tan(θ)
gemessene Reflexe	3404
beobachtete Reflexe	3110
Ablehnungskriterium	$I_{\text{obs}} < 2.00\sigma(I_{\text{obs}})$
Parameterzahl	226
<i>R</i>	0.041
<i>R</i> _w	0.043
Instabilitätsfaktor <i>p</i>	0.002
Letzter Shift/esd	0.00
Restelektronendichte	1906 e nm ⁻³

cis-Dicarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-bis(trimethylphosphit)-wolfram(0) (6). Ausbeute 69% bez. auf [W(CO)₄{P(OCH₃)₃}₂]. Gef.: C, 36.0; H, 5.10. WC₁₉H₃₂O₈P₂ (662.27) ber.: C, 36.27; H, 4.87%.

Röntgenstrukturanalyse von Tricarbonyl- η^4 -tricyclo[6.3.0.0^{2,7}]undeca-3,5-dien-trimethylphosphit-wolfram(0) (3)

Die Röntgendaten von [W(CO)₃{P(OCH₃)₃}(η^4 -C₁₁H₁₄)] (3) wurden auf einem CAD4-Vierkreis-Diffraktometer (Enraf-Nonius) unter Verwendung von Mo-*K*_α-Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm) gesammelt. Die Strukturen wurden durch Patterson- und Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Die H-Atome sind anhand der geometrischen Umgebung der C-Atome berechnet und die Lageparameter in Abhängigkeit von den Bewegungen der zugehörigen C-Atome frei verfeinert. Die röntgenographischen Daten sind in Tab. 8 zusammengefaßt.

Strukturfaktorenlisten sind auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH,

W-7514 Eggenstein Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56024, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Für die Unterstützung unserer Untersuchungen sind wir der Volkswagen-Stiftung und TÜBITAK (TBAC 641) zu sehr großem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 S. Özkar, N.K. Tunali und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 428 (1992) 345.
- 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, G. Michael 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., Teil B*, 39 (1984) 1553.
- 7 M. Kotzian und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 295.
- 8 S. Özkar und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 367.
- 9 C.G. Kreiter, *Adv. Organomet. Chem.*, 26 (1986) 297.
- 10 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 11 D.J. Darensbourg und R.L. Kump, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2680.
- 12 F.A. Cotton und G. Deganello, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 396.
- 13 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Ltd., London, 1967.
- 14 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 15 R.K. Harris, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2275.
- 16 M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer und J.B. Stothers, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5087.
- 17 M.H. Chisholm und S. Godelski, *Progr. Inorg. Chem.*, 20 (1976) 299.
- 18 R.D. Bertrand, F.B. Ogilvie und J.G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 1908.
- 19 R. Matthieu, M. Lenzi und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2030.
- 20 N.-F. Wang, D.J. Wink und J.C. Dewan, *Organometallics*, 9 (1990) 335.
- 21 F.A. Cotton, V.W. Day, B.A. Frenz, K.I. Hardcastle und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4522.
- 22 F.A. Cotton und B.A. Frenz, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 30 (1974) 1772.
- 23 G. Binsch und H. Kessler, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 445; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 411.
- 24 G. Binsch und D.A. Kleier, *The Computation of Complex Exchange Broadened NMR Spectra*, Program 140, Quantum Chemistry Program Exchange, Indiana University, 1969; D.A. Kleier und G. Binsch, *J. Magn. Reson.*, 3 (1970) 146.
- 25 C.G. Kreiter, M. Lang und H. Strack, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1502.
- 26 D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 14.
- 27 D.J. Darensbourg und B.J. Baldwin, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6447.
- 28 D.J. Darensbourg, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C37.
- 29 J.G. Gordon, II und R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5319.