Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Olefin-Komplexen, V [1]

Die Umsetzung von Tricarbonyl- η -6,6-dimethylfulven-chrom(0) mit 7-Methyl- und 7-Methoxycycloheptatrien

Photochemical Reactions of Transition Metal Olefin Complexes, V [1]

The Reactions of Tricarbonyl- η -6,6-dimethylfulvene-chromium(0) with 7-Methyl- and 7-Methoxycycloheptatriene

Cornelius G. Kreiter* und Hans Kurz

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Z. Naturforsch. **37b**, 1322–1326 (1982); eingegangen am 7. Mai 1982

η^3 -Cycloheptadienylene- η^5 -cyclopentadienylidene-propane Chelate Complexes, Isomery

The stereochemistry of the photo reaction products of tricarbonyl- η -6,6-dimethylfulvene-chromium(0) (**1**) with 7-methyl- and 7-methoxycycloheptatriene was studied by NMR-spectroscopy. Both trienes add to **1**, displace a CO ligand, and form substituted dicarbonyl- η^3 -2-cycloheptadienylene- η^5 -2-cyclopentadienylidene-propane-chromium(0) complexes. With $C_7H_7CH_3$ only one isomer (**3**) is formed with the methyl-group in *endo*-position and the enyl system encompassing C(1')–C(3') of the seven membered ring. $C_7H_7OCH_3$ yields 3 isomers which were separated by column chromatography. **5** has the same constitution as **3**. The isomers **4** and **5** bear the OCH_3 -group in *exo*-position. The enyl system of **4** is located on C(1')–C(3'), that of **6** on C(3')–C(5'). **6** rearranges at room temperature to **4**.

Einführung

Setzt man unter photochemischen Bedingungen Tricarbonyl- η -6,6-dimethylfulven-chrom(0) (**1**) [2,3] mit Cycloheptatrien um, so erhält man unter Abspaltung eines CO-Liganden und Verknüpfung der Position 6 beider Reaktanden Dicarbonyl- η^3 -1'-3'-(2-cyclohepta-2',4'-dien-1',6'-ylen)- η^5 -(2-cyclopentadienyliden)propan-chrom(0) (**2**) [4].

Die sterischen Gegebenheiten in **2** sind analog wie in $C_5H_5(CO)_2Mo(\eta^3-CH_2C_6H_4CH_3)$ [5], in $C_5H_5(CO)_2Mo(\eta^3-C_3H_4R)$ ($R=H, CH_3$) [6] oder in $(CO)_2Cr(\eta^8-C_5H_4-C(CH_3)_2-C_5H_4=C(CH_3)_2)$ [7] anzunehmen. Die beiden Carbonylliganden und das Enylsystem des Cycloheptadienylrings besetzen die Basisfläche einer tetragonalen Pyramide, deren

Spitze vom Cyclopentadienylidenring eingenommen wird.

Durch Verwendung von 7-Methyl- [8] und 7-Methoxycyclohepta-1.3.5-trien [9] als Reaktionspartner von **1** sollte untersucht werden, ob exo-endo-Isomerie am Siebenring beim Reaktionsprodukt möglich ist.

Die Reaktion von 7-Methylcyclohepta-1.3.5-trien mit **1** liefert in glatter Reaktion ein einheitliches Produkt der Zusammensetzung $Cr(CO)_2C_{16}H_{20}$

Dagegen ergibt die Umsetzung von 7-Methoxycyclohepta-1.3.5-trien mit **1** ein Gemisch, aus dem sich drei Verbindungen gleicher Summenformel mit praktisch identischen ν CO-Banden isolieren lassen.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. C. G. Kreiter.

Bei der säulenchromatographischen Auftrennung an Al_2O_3 sind vier Zonen zu beobachten. Die erste enthält **1**, aus der zweiten können durch Schneiden **4** und **5**, aus der vierten **6** in Form dunkelroter Kristalle erhalten werden. Die dritte Zone enthält ein bislang nicht charakterisierbares Substanzgemisch.

IR-Spektren

Im $\nu\text{-CO}$ -Bereich zeigen die Komplexe **3–6** jeweils zwei, etwa gleich intensive Banden, die für Dicarboxylkomplexe mit angularen CO-Gruppen typisch sind. Bandenlagen und Kraftkonstanten der vier Verbindungen **3, 4, 5** und **6** zeigen keine signifikanten Unterschiede (Tab. I).

NMR-Spektren

Die vier isolierten Verbindungen zeigen die für Dicarboxyl- η^3 -(2-cycloheptadienyl)- η^5 -(2-cyclopentadienyliden)-propan-chrom(0)-Komplexe [4] typischen, signalreichen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. Sie unterscheiden sich jedoch untereinander deutlich in Signalfolge und -aufspaltung.

Tab. I. $\nu\text{-CO}$ -Absorptionen (cm^{-1}) und CO-Kraftkonstanten (Nm^{-1}) von **3–6** in *n*-Hexan.

	A'	A''	k	k_1
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ (3)	1949	1891	1489	45
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_{16}\text{H}_{20}$ (4, 5, 6)	1946	1890	1486	43

Tab. II. ^1H -NMR-Chemische Verschiebungen von 7'-substituierten Dicarboxyl- η^3 -cycloheptadienyl- η^5 -cyclopentadienyliden-propan-chrom(0)-Komplexen in C_6D_6 bei 293 K in δ ppm rel. TMS. Intensitäten und Signalformen in Klammern.

3			4			5			6		
Signal	δ	Zuordnung	δ	Zuordnung	δ	Zuordnung	δ	Zuordnung	δ	Zuordnung	Zuordnung
a	0,64 (s, 3)	$-\text{CH}_3$	0,83 (s, 3)	$-\text{CH}_3$	0,72 (s, 6)	$-\text{CH}_3$	1,03 (s, 3)	$-\text{CH}_3$			
b	0,77 (s, 3)	$-\text{CH}_3$	1,16 (s, 3)	$-\text{CH}_3$	2,26 (dd, 1)	$-\text{CH}_3$	1,27 (s, 3)	$-\text{CH}_3$			
c	1,17 (d, 3)	$-\text{CH}_3(\text{Ring})$	2,32 (d, 1)	6'	3,28 (s, 3)	6'	2,91 (s, 3)	$-\text{OCH}_3$			
d	1,69 (m, 1)	6'	3,11 (s, 3)	$-\text{OCH}_3$	3,47 (t, 1)	2'	3,30 (d, 1)	7'			
e	2,02 (m, 1)	7'	3,47 (t, 1)	2'	3,63 (dt, 1)	1''	3,37 (t, 1)	2'			
f	3,23 (t, 1)	2'	3,64 (dt, 1)	1''	3,83 (m, 1)	7'	3,39 (dt, 1)	1''			
g	3,65 (dt, 1)	1''	3,69 (m, 1)	7'	4,00 (dt, 1)	3''	3,92 (m, 1)	6'			
h	4,00 (t, 1)	3'	3,76 (t, 1)	3'	4,18 (t, 1)	3'	3,92 (dt, 1)	3''			
i	4,06 (dt, 1)	3''	4,04 (dt, 1)	3''	4,47 (dt, 1)	4''	4,26 (t, 1)	3'			
j	4,40 (dt, 1)	4''	4,59 (dd, 1)	5'	4,53 (t, 1)	1'	4,87 (dt, 1)	4''			
k	4,57 (t, 1)	1'	4,61 (dt, 1)	4''	4,82 (dt, 1)	2''	5,10 (d, 1)	5'			
l	4,73 (dd, 1)	5'	4,78 (dd, 1)	1'	4,86 (dd, 1)	5'	5,34 (t, 1)	1'			
m	4,96 (dt, 1)	2''	4,91 (dt, 1)	2''	5,82 (dd, 1)	4'	5,39 (dt, 1)	2'			
n	5,77 (dd, 1)	4'	5,54 (dd, 1)	4'			5,88 (m, 1)	4'			

Anstelle der bei **2** auftretenden Signale [4] $\text{H}(7')$ bzw. $\text{H}(7'')$ sind im ^1H -NMR-Spektrum von **3** ein Dublett für die CH_3 -Gruppe und bei **4, 5** und **6** ein Singulett für eine OCH_3 -Gruppe erkennbar.

Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse sind in den Tabn. II und III zusammengefaßt.

Diskussion

Aus den spektroskopischen Daten der Verbindungen **3, 4, 5** und **6** geht eindeutig hervor, daß sie der Substanzklasse der Dicarboxyl- η^3 -cycloheptadienyl- η^5 -cyclopentadienyliden-propan-chrom(0)-Komplexe angehören. Interessant ist die Tatsache, daß die Reaktion mit 7-Methylcycloheptatrien nur zu einer Verbindung (**3**), die Umsetzung mit 7-Methoxycycloheptatrien (**4, 5, 6**) zu drei isomeren Verbindungen führt.

Die Position 7' in **2** trägt zwei nicht äquivalente Methylenprotonen. Bei **3** ist die Position 7' methylsubstituiert, damit sind zwei isomere Komplexe zu erwarten, die mit „endo“- und „exo“- bezeichnet werden sollen.

Abb. 1. δ -J-Diagramme der Siebenringprotonen von **3-6**, 7'-substituierte Cycloheptadienylidenpropan-Liganden.

Aus Homoentkopplungs- [10] und DRDS-Experimenten [11] können die Protonensorten(δ)-Kopplungskonstanten(J)-Diagramme (Abb. 1) von **3-6** ermittelt werden. Das δ -J-Diagramm der Siebenringprotonen von **3** ergibt, daß die Signale n und l den Protonen an der freien Doppelbindung, hfk

Tab. III. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen von 7-substituierten Dicarboxyl- η^3 -cycloheptadienyliden- η^5 -cyclopentadienylidenpropan-chrom(0)-Komplexen in C_6D_6 bei 293 K in δ ppm rel. TMS.

3		4		5	
δ	Zuordn.	δ	Zuordn.	δ	Zuordn.
26,66	7'	28,39	6''	27,33	CH_3
27,63	CH_3	28,78	CH_3	30,66	CH_3
29,73	CH_3	33,87	CH_3	30,66	6''
30,56	CH_3	57,01	6'	55,99	OCH_3
32,71	6''	57,29	OCH_3	58,50	6'
61,50	6'	67,08	3'	65,90	1'
69,49	3'	74,44	4''	71,86	3'
77,69	1'	78,55	2'	71,86	4''
78,87	3''	79,49	7'	78,75	3''
79,82	2'	79,57	3''	78,98	7'
83,43	4''	84,07	1'	83,21	2'
87,96	2''	87,99	2''	88,26	2''
101,86	1''	100,87	1''	102,95	1''
112,22	5''	111,29	5''	114,12	5''
123,46	5'	121,43	5'	123,62	5'
133,90	4'	133,53	4'	133,06	4'
252,20	CO	245,80	CO	251,75	CO
		250,89	CO		

dagegen den Enylprotonen zuzuordnen sind. Da e mit den Methylprotonen koppelt, muß d sich an der Verknüpfungsstelle von Siebenring und Fulvensystem befinden. Damit ist für **3** eine 2 entsprechende Struktur gesichert und eine vollständige Zuordnung obiger Signale möglich. Aus den Kopplungskonstanten von H(7') mit H(1') und H(6') kann schließlich die Position der Methylgruppe festgelegt werden. Ein Vergleich der experimentellen und aus den Diederwinkeln abgeschätzten Kopplungskonstanten [12] (Tab. IV) für die *exo*- und *endo*-Position zeigt, daß in **3** die Methylgruppe in *endo*-Position vorliegt.

Gleichmaßen kann die Konstitution für **4-6** aus den δ -J-Diagrammen gefolgert werden. Das δ -J-Diagramm von **5** entspricht weitestgehend dem von **3**, d. h. *endo*-Stellung der Methoxygruppe; das Enylsystem umfaßt die Positionen 1'-3', die freie Doppelbindung befindet sich wieder zwischen 4' und 5'. **4** unterscheidet sich von **5** deutlich durch die Kopplungskonstante zwischen den Protonen H(1'), H(7') und H(6'). Die gemessenen Werte legen die *exo*-Stellung der Methoxygruppe nahe. Die Verknüpfungsstelle folgt aus den chemischen Verschiebungen der aliphatischen Methinsignale. Es sind dies c bei **4** mit δ 2,32 ppm und b bei **5** mit δ 2,26 ppm.

6 ist schwer isolierbar, da es sich bereits bei etwas erhöhter Raumtemperatur in **4** umwandelt. Die

	H(1')-H(7') (exo)	H(1')-H(7'') (endo)	H(6')-H(7') (exo)	H(6')-H(7'') (endo)
Diederwinkel	$\sim 20^\circ$	$\sim 120^\circ$	$\sim 45^\circ$	$\sim 80^\circ$
3J (ber.)	7,2	2,1	4,0	0
3 3J (exp.)		6,3		3,0
4		3,5		3,3
5		6,2		3,5
6		3,5		3,2

Tab. IV. Aus Molekülmodellen abgeschätzte Diederwinkel und daraus berechnete Kopplungskonstanten der Protonen 1' und 6' mit 7' und 7''. Experimentelle Kopplungskonstanten von **3-6**.

Signale k und n gehören zur freien Doppelbindung, i, e und l dem Enylsystem an. Die Signale d mit δ 3,30 ppm und g mit δ 3,92 ppm entsprechen zwei aliphatischen Methin-Protonen. Aufgrund der höheren Abschirmung und seiner Aufspaltung ordnen wir d dem Proton an der Verknüpfungsstelle zu. Daraus folgt, daß sich in **6** das Enylsystem in 3'.4'.5'-Stellung befindet. Bislang konnte diese Art der Isomerie noch in keiner analogen Verbindung beobachtet werden. Die Umisomerisierung in **4** zeigt, daß die Koordination der Position 1'.2'.3' energetisch günstiger ist.

Aus den Kopplungskonstanten zwischen H(1'), H(7') und H(6') folgt die exo-Stellung der Methoxygruppe. Bei der Umlagerung von **6** in **4** verschieben sich das koordinierte Enylsystem und die Doppelbindung. Gleichzeitig drehen sich die beiden Methylgruppen und der Siebenring gegen den Cyclopentadienylring um etwa 120°. Ohne diese Drehung würde das Enylsystem stark aus seiner bevorzugten Orientierung ausgelenkt sein.

In der dritten Zone des Reaktionsgemisches der Umsetzung von **1** mit 7-Methoxycycloheptatrien ist möglicherweise das vierte denkbare Isomere enthalten. Als Ergebnis bleibt festzuhalten, daß in 7-Stellung substituierte Cycloheptatriene an **1** photochemisch über C(6) gebunden werden. Mit der Methylgruppe als Substituenten erfolgt der Angriff von **1** offenbar ausschließlich auf der substituierten Seite. Dagegen zeigt die Methoxygruppe keine sterische Lenkung des Angriffs.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die benutzten Lösungsmittel waren nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Aluminiumoxid (Makerey, Nagel & Co., neutral) wurde 10 h am Hochvakuum getrocknet und anschließend mit 3,0 Gew.-% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert.

UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH); Photoreaktor: Duran, drei Kammern; NMR: EM-390, 90 MHz (^1H) (Varian); WP-200, 200 MHz (^1H); 50,288 MHz (^{13}C) (Bruker); IR: Modell 297 (Perkin-Elmer); Masse: MAT 311 (Varian); CH-Elementaranalyse: Microanalyser 240 (Perkin-Elmer).

Die Ausgangsmaterialien Tricarbonyl- η^6 -6,6-dimethylfulvenchrom(0) [**2**], 7-Methylcyclohepta-1,3,5-trien [**8**] und 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien [**9**] wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Die übrigen Stoffe waren handelsübliche Präparate.

Dicarbonyl- η^3 -1'-3'-[2-(7-methyl-cyclohepta-2'.4'-dien-1'.6'-ylen)]- η^5 -2-(cyclopentadienyliden)-propan-chrom(0) (**3**)

Eine Lösung von 141 mg (0,58 mmol) Tricarbonyl-6,6-dimethylfulvenchrom(0) (**1**) und 0,2 ml 7-Methylcyclohepta-1,3,5-trien in 35 ml in *n*-Hexan wird 110 min bei 263 K bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert, auf ca. 5 ml eingengt und auf 240 K abgekühlt. Die abgeschiedenen roten Kristalle werden aus *n*-Hexan umkristallisiert.

3 dunkelrote, prismatische Kristalle.

Ausbeute: 110 mg (60% bez. auf **1**).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CrO}_2$ (320,35)

Ber.	C 67,49	H 6,29	Cr 16,23	O 9,99,
Gef.	C 67,40	H 6,32	—	—

Dicarbonyl- η^3 -1'-3'-[2-(7-methoxy-cyclohepta-2'.4'-dien-1'.6'-ylen)]- η^5 -2-(cyclopentadienyliden)-propan-chrom(0) (**4**, **5**) und

Dicarbonyl- η^3 -3'-5'-[2-(7-methoxy-cyclohepta-1'.3'-dien-5'.6'-ylen)]- η^5 -2-(cyclopentadienyliden)-propan-chrom(0) (**6**)

Eine Lösung von 1,1 g (4,55 mmol) Tricarbonyl- η^6 -6,6-dimethylfulvenchrom(0) und 1,3 ml 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien in 700 ml *n*-Hexan wird 240 min bei 273 K bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert und bei 273 K am Ölvakuum auf 10 ml eingengt. Anschließend wird das Isomerengemisch an Al_2O_3 bei 243 K mit Ether/Pentan 1:40 chromatographiert. Es ergeben sich 4 rote Zonen. Zone 1 enthält die Ausgangssubstanzen. Aus der langgestreckten Zone 2 kann durch Fraktionierung in etwa drei gleich große Teile **4** aus Fraktion 1 und **5** aus Fraktion 3 eluiert werden. Nach dem Einengen beider Fraktionen auf wenige ml und Abkühlen auf 237 K kristallisieren die Substanzen aus. Das Eluat der vierten Zone liefert nach dem Einengen und Abkühlen **6**.

4 dunkelrote Nadeln:

Ausbeute: 200 mg (13% bez. auf **1**).

6 dunkelrote Nadeln:

Ausbeute: 50 mg (3,5% bez. auf **1**).

5 dunkelrote Prismen:

Ausbeute: 210 mg (14% bez. auf **1**).

$C_{18}H_{20}CrO_3$ (336,35)

für alle drei Substanzen.

4:

Ber. C 64,28 H 5,99 Cr 15,46 O 14,27,

Gef. C 64,3 H 6,05 — —

Mol.-Gew.: 336 (MS).

5:

Ber. C 64,28 H 5,99 Cr 15,46 O 14,27,

Gef. C 64,2 H 6,04 — —

6:

Ber. C 64,28 H 5,99 Cr 15,46 O 14,27,

Gef. C 64,4 H 6,13 — —

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

-
- [1] IV. Mitteilung: C. G. Kreiter, E. Michels und H. Kurz, *J. Organomet. Chem.* **232**, 249 (1982).
 [2] M. Djazayeri, Dissertation TU München 1975.
 [3] F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **134**, 31 (1977).
 [4] C. G. Kreiter und H. Kurz, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1285 (1978).
 [5] F. A. Cotton und M. D. La Prade, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5418 (1968).
 [6] J. W. Faller und M. J. Incorvia, *Inorg. Chem.* **7**, 840 (1968); J. W. Faller und A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.* **31**, C 75 (1971).
 [7] F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Chem. Ber.* **113**, 3120 (1980).
 [8] H. J. Dauben (Jr.), L. R. Honnen und K. M. Harmon, *J. Org. Chem.* **25**, 1442 (1960).
 [9] E. Doering und L. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3203 (1954).
 [10] R. A. Hofmann und S. Forsén, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Pergamon Press, Oxford 1966.
 [11] J. Feeney und P. Partington, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 611.
 [12] M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959).