

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Olefin-Komplexen, 10¹⁾

[4 + 6]-Cycloaddition konjugierter Diene an Tricarbonyl[1 – 6- η -(8,8-dimethylheptafulven)]chrom(0)

Eduard Michels, William S. Sheldrick und Cornelius G. Kreiter*

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

Eingegangen am 28. Februar 1984

Tricarbonyl[1 – 6- η -(8,8-dimethylheptafulven)]chrom(0) (**2**) reagiert photochemisch induziert mit konjugierten Dienen auf zwei unterschiedliche Weisen. Mit 1,3-Butadien (**3**), *trans*-1,3-Pentadien (**4**), *trans,trans*-2,4-Hexadien (**5**) und 1,3-Cyclohexadien (**6**) werden Tricarbonyl(η^6 -11-isopropylidenbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)-Komplexe **11–14** erhalten. Dagegen bilden 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**9**) und 1,2-Dimethylencyclohexan (**10**) mit **2** neuartige $\{\eta^{3:5}$ -[1-(3-Buten-1,2-diyl)-7-isopropylidenecycloheptadienyl]¹dicarbonylchrom-Komplexe **20, 21**. 2-Methyl-1,3-butadien (**7**) und 2-Methyl-1,3-pentadien (**8**) zeigen beide Reaktionsmöglichkeiten. **18–20** addieren Kohlenmonoxid mit nachfolgendem Ringschluß zu den [4 + 6]-Cycloaddukten **15–17**. Von **11–16** lassen sich die di- und tricyclischen Tetraen-Liganden **22–27** mit $P(OCH_3)_3$ abspalten. Die Konstitution der isolierten Komplexe und Kohlenwasserstoff-Liganden wurde spektroskopisch ermittelt. Zusätzlich wurde die Kristall- und Molekülstruktur von **14** röntgenographisch bestimmt.

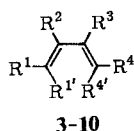
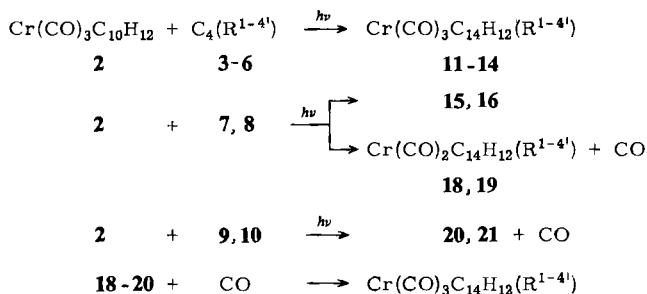
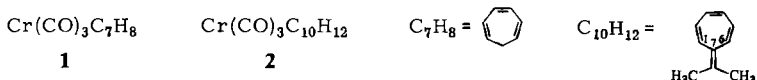
Photochemical Reactions of Transition Metal Olefin Complexes, 10¹⁾



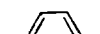





[4 + 6] Cycloaddition of Conjugated Dienes to Tricarbonyl[1 – 6- η -(8,8-dimethylheptafulvene)]chromium(0)

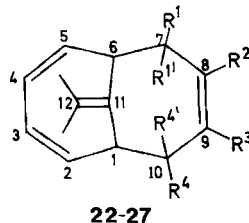
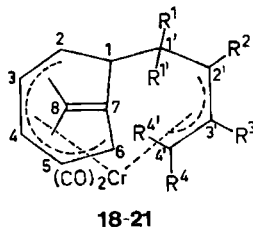
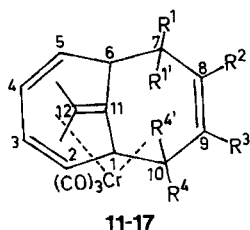
Tricarbonyl[1 – 6- η -(8,8-dimethylheptafulvene)]chromium(0) (**2**) reacts photochemically induced with conjugated dienes in two different ways. With 1,3-butadiene (**3**), *trans*-1,3-pentadiene (**4**), *trans,trans*-2,4-hexadiene (**5**), and 1,3-cyclohexadiene (**6**) tricarbonyl(η^6 -11-isopropylidenecyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene)chromium(0) complexes **11–14** are obtained. In contrast, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene (**9**) and 1,2-dimethylenecyclohexane (**10**) form with **2** novel $\{\eta^{3:5}$ -[1-(3-butene-1,2-diyl)-7-isopropylidenecycloheptadienyl]¹dicarbonylchromium complexes **20, 21**. 2-Methyl-1,3-butadiene (**7**) and 2-methyl-1,3-pentadiene (**8**) show both types of reactions. **18–20** add carbon monoxide with successive ring closure to give the [4 + 6] cycloadducts **15–17**. From **11–16** the di- and tricyclic tetraene ligands **22–27** are displaced by $P(OCH_3)_3$ in good yields. The constitutions of the isolated complexes and hydrocarbon ligands were elucidated by spectroscopic means. In addition the crystal and molecular structure of **14** was determined by X-ray structure analysis.

Die photochemische Reaktion von Tricarbonyl(η^6 -1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) (**1**) mit offenkettigen 1,3-Dienen führt in einer [4 + 6]-Cycloaddition zu Tricarbonyl-(η -bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)-Komplexen^{2,3)}. Cyclische Diene wie 1,3-Cyclohexadien und Spiro[4.4]nona-1,3-dien reagieren dagegen mit **1** unter [2 + 4]-Cycloaddition mit nachfolgender 1,5-H-Verschiebung bzw. unter [2 + 6]-Cycloaddition⁴⁾. Dieses Reaktionsprinzip erlaubt einen leichten Zugang zu bi- und tricyclischen Trienen, die auf klassischem Weg bislang noch nicht synthetisiert wurden.

Die Frage, ob das mit **1** strukturell verwandte Tricarbonyl[1-6-η-(8,8-dimethylheptafulven)]chrom(0) (**2**)⁵⁾ mit konjugierten Dienen gleichermaßen reagiert, schien von besonderem Interesse, da mit einer solchen Reaktion das in freier Form äußerst instabile 8,8-Dimethylheptafulven als Synthesebaustein ausgenutzt werden könnte.



	$\text{C}_4(\text{R}^{1-4'})$		R^1	R^4	$\text{R}^{1'}$	$\text{R}^{4'}$	R^2	R^3
3		11	22	H	H	H	H	H
4		12	23	H	CH ₃	H	H	H
5		13	24	CH ₃	CH ₃	H	H	H
6		14	25	H	H	-[CH ₂] ₂ -	H	H
7		15 18	26	H	H	H	H	CH ₃
8		16 19	27	H	CH ₃	H	H	CH ₃ H
9		17 20		H	H	H	H	CH ₃ CH ₃
10		21		H	H	H	H	-[CH ₂] ₄ -

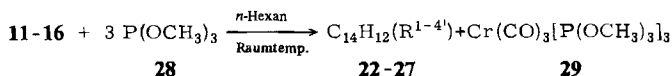


Es zeigt sich, daß **2** photochemisch mit den konjugierten Dienen **3–10** meist glatt reagiert. Andere Di- und Triene wie 1,4-Diphenyl-1,3-butadien, 2,4-Hexadienal, 1,3-Pentadien-1-carbonsäure-methylester, 1,3-Butadien-1,4-dicarbonsäure-dimethylester, Spiro[4.2]hepta-1,3-dien, Spiro[4.4]nona-1,3-dien, 1,3,5-Cycloheptatrien und 1,3-Cyclooctadien zeigen entweder mit **2** keine Reaktion oder es kommt zur Zersetzung der Reaktionspartner.

Die Bestrahlung von **2** in Gegenwart der Diene **3–6** führt in guten Ausbeuten ausschließlich zu den 1:1-Addukten **11–14**. Mit **7** und **8** als Dienkomponenten entstehen Gemische aus den 1:1-Addukten **15,16** und den um einen CO-Ligand ärmeren Dicarboxyl-Komplexen **18,19**. Absenkung der Reaktionstemperatur fördert die Bildung von **15,16**. Bei 288 K entstehen bevorzugt **18,19**. Die Diene **9** und **10** liefern photochemisch ausschließlich die thermolabilen Dicarboxyle **20¹⁾** und **21**. Mit CO reagieren **18–20** bereits unter milden Bedingungen zu den Tricarboxylen **15–17**.

Die hell- bis dunkelroten Komplexe **11–21** fallen beim Abkühlen der eingegengten Reaktionslösungen kristallin an. **21** ist besonders thermolabil und zerfällt wieder leicht in **2** und nicht näher charakterisierte Produkte. Gleichmaßen ist auch die Cycloaddition von **3–9** an **2** reversibel. Erhitzt man Lösungen von **11–17** in siedendem Hexan, so erhält man wieder den Ausgangskomplex **2**.

Von **11–16** lassen sich die ungesättigten Kohlenwasserstoff-Liganden **22–27** durch überschüssiges Trimethylphosphit (**28**) in *n*-Hexan bei Raumtemperatur abspalten. Das entstehende Tricarboxyltris(trimethylphosphit)chrom(0) (**29**) fällt dabei größtenteils aus. Durch Abkühlen der Lösung auf 235 K wird die Kristallisation von **29** vervollständigt. Die Kohlenwasserstoffe werden säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es sind mehrheitlich gelbe, hochsiedende Öle, die zur Polymerisation neigen. Lediglich **26** und **27** sind farblos und kristallin.



Spektren

Tab. 1. CO-Schwingungen der Komplexe **11–21** in cm^{-1} , CO-Kraftkonstanten in $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$. Messungen an *n*-Hexan-Lösungen

Komplex	A' (1)	A''	A' (2)	k_1	k_2	k_t
11	1980	1902	1902	1501	1501	40
12	1978	1900	1900	1497	1497	40
13	1978	1903	1903	1500	1500	38
14	1980	1905	1905	1503	1503	39
15	1978	1903	1894	1483	1503	41
16	1978	1905	1895	1484	1505	40
17	1979	1904	1895	1484	1505	40
18	1945	1871		1471		57
19	1944	1871		1471		57
20	1945	1870		1470		58
21	1940	1855		1455		65

Tab. 2. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen der Tricarbonyl(η⁶-11-isopropylidenbicyclo[4.4.1]-undeca-2,4,8-trien)chrom(0)- und {η^{3:5}-[1-(3-Buten-1,2-diyl)-7-isopropylidencycloheptadienyl]}-dicarbonylchrom-Komplexe **11** – **17** und **18** – **21** sowie der 11-Isopropylidenbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene **22** – **27** (δ ppm, rel. i. TMS). Ungefähre Signalformen und relative Intensitäten in Klammern

Verbindung	1-,6-H	2-,5-H	3-,4-H	R ^{1,4}	R ^{1',4'}	R ^{2,3}	C(CH ₃) ₂					
11 ^{a)}	3.47 (t,2)	4.48 (m,2)	4.75 (m,2)	2.69 (m,2)	1.64 (d,2)	5.83 (m,2)	1.05 (s,6)					
12 ^{a)}	3.32 (d,1)	3.49 (t,1)	4.53 (dd,1)	4.75 (m,6/3)	1.41 (d,3)	2.71 (m,1)	2.02 (q,1)	1.69 (d,1)	5.78 (dd,1)	5.56 (d,1)	1.26 (s,6)	
13 ^{a)}	3.34 (d,2)	4.77 (m,4/2)	4.77 (m,4/2)	1.45 (d,6)	2.06 (q,2)	5.52 (m,2)	1.25 (s,6)					
14 ^{a)}	3.48 (t,2)	4.68 (m,2)	4.77 (m,2)	3.18 (m,2)	0.86 – 1.06 (m,4)	6.11 (m,2)	1.30 (s,6)					
15 ^{a)}	3.62 (t,1)	3.46 (t,1)	4.60 (t,1)	4.48 (t,1)	4.83 (m,2)	2.33 (dd,1)	2.70 (m,1)	1.65 (d,1)	1.57 (d,1)	1.91 (s,3)	5.43 (d,1)	1.24 (s,6)
16 ^{a)}	3.32 (d,1)	3.64 (t,1)	4.67 (m,2)	4.84 (m,2)	2.40 (dd,1)	1.47 (d,3)	1.66 (d,1)	2.02 (q,1)	1.95 (s,3)	5.26 (s,1)	1.26 (s,6)	
17 ^{a)}	3.61 (t,2)	4.76 (m,2)	4.87 (m,2)	2.46 (dd,2)	1.61 (d,2)	1.92 (s,6)	1.28 (s,6)					
22 ^{a)}	3.68 (dd,2)	5.77 (m,4/2)	5.77 (m,4/2)	2.50 (m,2)	2.14 (m,2)	5.66 (m,2)	1.55 (s,6)					
23 ^{a)}	3.73 (m,1)	3.66 (m,1)	5.73 (m,4/2)	5.73 (m,4/2)	1.14 (d,3)	2.23 (m,1)	2.56 (m,1)	2.41 (m,1)	5.83 (t,1)	5.51 (dd,1)	1.61 (s,3)	1.60 (s,3)
24 ^{a)}	3.62 (d,2)	5.76 (m,4/2)	5.76 (m,4/2)	1.17 (d,6)	2.57 (m,2)	5.42 (m,2)	1.63 (s,6)					
25 ^{a)}	3.61 (t,2)	5.66 (m,4/2)	5.66 (m,4/2)	2.45 (m,2)	1.46 – 1.77 (m,4)	6.13 (m,2)	1.61 (s,6)					
26 ^{a)}	3.69 (m,2)	5.73 (m,4/2)	5.73 (m,4/2)	2.18 – 2.35 (m,4/2)	2.18 – 2.35 (m,4/2)	1.58 (s,3)	5.37 (t,1)	1.55 (s,6)				
27 ^{a)}	3.68 (m,2)	5.73 (m,4/2)	5.73 (m,4/2)	2.07 (dd,1)	1.15 (d,3)	2.39 (d,1)	2.58 (m,1)	1.66 (s,3)	5.11 (m,1)	1.62 (s,3)	1.60 (s,3)	
	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	R ^{1,1'}	R ²	R ³	R ^{4,4'}	C(CH ₃) ₂	
18 ^{a)}	2.45 (m,1)	2.32 (dd,1)	4.28 (dd,1)	5.09 (t,1)	4.94 (dd,1)	5.56 (d,1)	2.20 (m,1)	5.56 (t,1)	1.89 (s,3)	3.91 (d,1)	1.72 (s,3)	
							1.70 (m,1)			5.52 (d,1)	1.27 (s,3)	
19 ^{b)}	2.93 (m,1)	3.16 (dd,1)	4.72 (dd,1)	5.55 (t,1)	5.36 (dd,1)	4.98 (d,1)	2.23 (m,2)	1.96 (s,3)	4.01 (d,1)	2.00 (d,3)	2.39 (s,3)	
										4.70 (dq,1)	1.59 (s,3)	
20 ^{b)}	2.99 (m,1)	3.22 (dd,1)	4.84 (dd,1)	5.48 (t,1)	5.46 (dd,1)	5.14 (d,1)	2.26 (dd,1)		1.97 (s,3)	4.13 (d,1)	2.31 (s,3)	
							2.38 (dd,1)		1.60 (s,3)	3.57 (d,1)	1.73 (s,3)	
21 ^{c)}	3.07 (m,1)	2.69 (dd,1)	4.73 (dd,1)	5.21 (t,1)	5.61 (dd,1)	5.05 (d,1)	2.29 (m,2)	x)	x)	4.16 (d,1)	2.03 (s,3)	
										3.65 (d,1)	1.40 (s,3)	

a) [D₆]Benzol. – b) [D₆]Aceton. – c) [D₁₂]Cyclohexan.

* Die Signale der [CH₂]₄-Gruppe waren durch Resonanzen von Verunreinigungen verdeckt.

IR-Spektren: Die Komplexe **11** – **17** ergeben die typischen νCO-Banden facialer Tricarbonyle (Tab. 1). Bei **11** – **14** werden zwei Banden erhalten, die lokale C_{3v}-Symmetrie der Cr(CO)₃-Gruppen vortäuschen. **15** – **17** zeigen im Einklang mit ihrer C₁- bzw. C_s-

Symmetrie drei etwa gleich intensive Banden. Naturgemäß haben die Dicarboxyl-Komplexe **18** – **21** zwei Carbonyl-Banden (Tab. 1). Aus deren Intensitäten folgt eine angulare Anordnung der CO-Liganden. Die zugehörigen Kraftkonstanten wurden näherungsweise⁶⁾ berechnet.

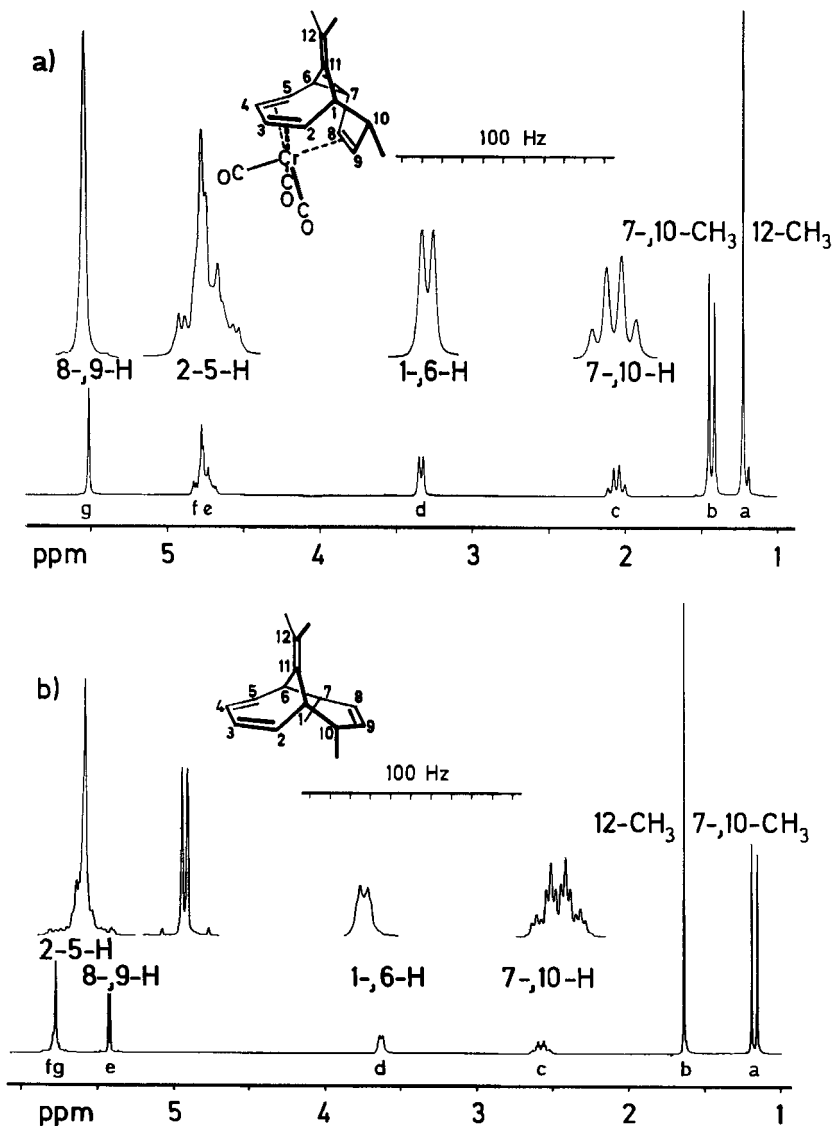


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren (200 MHz) von

- a) Tricarbonyl[2-5: 8-9-η-(11-isopropyliden-7,10-dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)]chrom(0) (**13**),
 b) 11-Isopropyliden-7,10-dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien (**24**) in [D₈]Benzol bei 298 K

¹H-NMR-Spektren: Die ¹H-NMR-Spektren von **11**–**17** unterscheiden sich nur substituentenbedingt voneinander. Besonders einfach sind die Spektren der Komplexe **11**, **13**, **14** und **17**, die aus **2** und den symmetrisch substituierten Dienen **3**, **5**, **6** und **9** direkt oder über den Dicarbonyl-Komplex **20** entstehen. Bei den übrigen erhöht sich die Zahl der Signale und zeigt C₁-Symmetrie an. Exemplarisch soll nur das Spektrum von **13** näher betrachtet werden (Abb. 1). Man erkennt im Olefin- (g) und im Aliphaten-Bereich (a) je ein Singulett. Ferner ein Quartett (c) und ein Dublett (b) einer Ethylden-Einheit sowie ein AA'BB'XX'-Spinsystem (d, e, f). Letzteres wird von vier olefinischen und zwei aliphatischen Methinprotonen gebildet. Dieses Spinsystem beweist die C_s-Symmetrie für **13**. Das Spektrum läßt unmittelbar Rückschlüsse auf die Konstitution des Kohlenwasserstoff-Liganden von **13** zu. Das AA'BB'XX'-System spricht dafür, daß **2** von C-1 und C-6 C–C-Bindungen zu **5** ausgebildet hat. Da die C_s-Symmetrie von **13** eine [2 + 6]-Cycloaddition ausschließt, muß **5** über C-2 und C-5 an **2** geknüpft sein.

Die Zuordnung der Signale zu den verschiedenen Protonensorten des resultierenden 11-Isopropyliden-7,10-dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-Liganden kann unter Berücksichtigung der relativen Intensitäten und Aufspaltungsmuster der Signale mit Sicherheit vorgenommen werden (Tab. 2). Bemerkenswert ist die geringe Kopplung zwischen 1-,6-H sowie den vicinalen 7-,10-H. Sie beruht auf Interplanarwinkel zwischen den genannten Protonen von ca. 80°. Entsprechendes gilt auch für die Wechselwirkung zwischen 7-,10-H und 9-,8-H.

Das ¹H-NMR-Grundmuster der freien Kohlenwasserstoffe **22**–**27** gleicht dem der zugehörigen Tricarbonyl-Komplexe. Die Signale der olefinischen Protonen sind nicht mehr durch die Koordination am Metall hochfeldverschoben und liegen im typischen Olefin-Bereich. Durch ihre teilweise Überlagerung gelingt bei den isolierten Tetraenen **22**–**27** nicht mehr eine vollständige Signaluordnung.

Vergleicht man die Spektren von **24** und **13** (Abb. 1), so sind vor allem die merklichen Kopplungen von 8-,9-H mit 7-,10-H (ca. 2.4 Hz) und die Hoch- bzw. Tieffeldverschiebung der 7-,10- bzw. 12-Methyl-Signale auffällig.

Die ¹H-NMR-Spektren der Dicarbonyl-Komplexe **18**–**21** sind wesentlich komplizierter als die von **11**–**17**. Selbst die aus **2** und den symmetrisch substituierten Dienen **9** und **10** resultierenden Komplexe **20**, **21** zeigen nur C₁-Symmetrie, die am Auftreten von zwei Methylsignalen der Isopropyliden-Gruppe und der großen Anzahl der übrigen Signale evident wird.

In Abb. 2 sind die Spektren der aus **2** und **9** gebildeten Komplexe **17** und **20** einander gegenübergestellt. Neben vier Methyl-Singulett (a, b, c, e) werden im Spektrum von **20** weitere zehn Signale zwischen 2 und 5.5 ppm erhalten. Es sind dies drei Dubletts (i, j, l), ein Triplet (n), fünf Doppel-dubletts (d, f, h, k, m) und ein Multipllett (g). Die Dubletts i und j sind durch eine gegenseitige Kopplung von 1.5 Hz aufgespalten, was typisch für eine sp²-Methylengruppe ist. Die Signale d und f bilden ein mit g in Spin-Spin-Wechselwirkung stehendes AB-System. Dessen Kopplungskonstante und die chemischen Verschiebungen weisen auf eine sp³-Methylengruppe. Mit g sind die übrigen Signale unmittelbar oder mittelbar gekoppelt.

Das Protonensorten-Kopplungskonstanten-Diagramm (Abb. 2) zeigt die gegenseitige Verknüpfung der Protonen von **20** und gibt stichhaltige Informationen zur Konstitution des Kohlenwasserstoff-Liganden. Die Signale l, m, n, k, h und g lassen sich den Protonen eines Siebenrings zuordnen, in welchem h und k – n einem typischen Dienyl-System angehören. Die beiden Methylengruppen i, j und d, f sind dem an **2** addierten Dien **9** zuzuordnen. Die Kopplung von d, f mit g beweist die C–C-Bindung zwischen C-1 von **2** und C-1 von **9**. Somit resultieren im Siebenring ein Dienyl- und am methylsubstituierten 1-(3-Buten-1,2-diy)-Rest ein Enyl-System, die an das Cr(CO)₂-Fragment chelatartig koordiniert sind.

Die Spektren von **18**, **19** und **21** gleichen bis auf substituentenbedingte Unterschiede dem von **20**, wodurch eine vergleichbare Konstitution bewiesen wird.

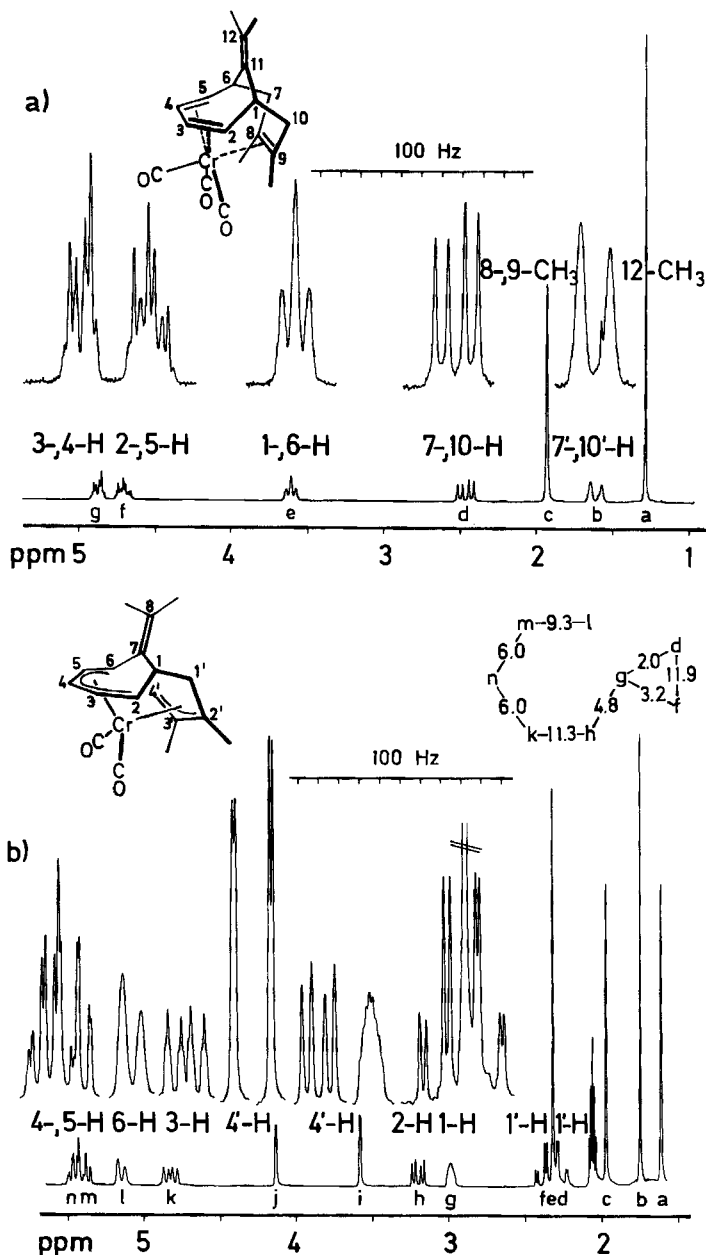


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektren (200 MHz) von
 a) Tricarbonyl[2-5:8-9- η -(11-isopropyliden-8,9-dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)]chrom(0) (**17**) in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 298 K
 b) Dicarbonyl[2-6:2'-4'- η -[1-(2,3-dimethyl-3-buten-1,2-diy)]-7-isopropyliden-3,5-cycloheptadien-2-yl)]chrom (**20**) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei 298 K

Die Verknüpfungsstellen der Diene **7** und **8** mit **2** in **18** und **19** können mit Sicherheit angegeben werden. Bei **18** sind die Signale der 1-ständigen sp^2 -Methylengruppe der Dien-Komponente **7** nur geringfügig durch gegenseitige Wechselwirkung aufgespalten, woraus folgt, daß Isopren über C-4 an **2** gebunden ist.

Bei **19** ist deutlich eine sp^3 -Methylengruppe zu erkennen mit großer geminaler Kopplung und kleiner Wechselwirkung zu 1-H des Siebenrings. Damit ist eine Verknüpfung von **8** über C-1 an **2** bewiesen.

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen der Tricarbonyl(η^6 -11-isopropylidenbicyclo[4.4.1]-undeca-2,4,8-trien)chrom(0)- und $\{\eta^{3:5}$ -[1-(3-Buten-1,2-diyl)-7-isopropylidencycloheptadienyl] $\}$ -dicarbonylchrom-Komplexe **11** – **17** und **18** – **20** sowie der 11-Isopropylidenbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene **22** – **27** (δ ppm, rel. i. TMS in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$)

Verbindung	C-1,6	C-2,5	C-3,4	C-7,10	C-8,9	C-11,12	R ^{1,4}	R ^{1',4'}	R ^{2,3}	C(CH ₃) ₂	CO
11	47.68	96.74	97.25	39.68	120.45	133.48 124.36				20.28	233.60 236.77
12	55.42 47.39	97.21 92.77	97.66 97.30	45.86 39.87	127.10 118.95	133.86 124.19	21.12			20.44 20.28	233.24 233.27 233.38
13	55.01	92.87	97.73	45.95	125.38	134.41 123.98	21.12			20.36	233.08 236.70
14	52.76	94.62	92.70	47.47	115.26	130.59 124.47		25.07		20.16	234.00 235.84
15	49.67 46.49	97.29 96.07	99.11 97.74	43.97 41.19	147.85 114.15	133.77 123.78			31.30	20.12	230.73 234.76 237.16
16	54.27 49.24	96.51 93.72	99.64 97.66	47.48 44.26	145.31 121.08	134.08 123.61	21.65		31.26	20.35 20.22	236.83 233.69 230.49
17	49.23	97.03	99.46	47.24	134.62	124.21 122.42			27.34	19.91	–
22	42.07	124.41	130.23	30.60	138.12	136.70 123.62				20.44	
23	48.62 41.60	125.89 125.17	132.69 129.31	37.58 30.24	139.29 135.07	136.14 123.50	20.55			20.82	
24	48.28	126.25	131.47	37.07	137.51	135.56 123.67	21.33			20.94	
25	46.93	125.67	134.18	34.42	134.86	132.95 125.30		25.47		20.34	
26	41.80 41.26	124.35 123.66	136.67 124.35	36.01 30.52	138.09 137.07	135.86 123.55			26.13	20.40 20.46	
27	48.96 41.04	126.07 125.18	132.42 131.97	36.32 37.89	133.54 137.53	135.48 123.16	20.72		26.82	21.41 20.54	
	C-1	C-2,6	C-3,5	C-7,8	C-1'	C-2'-4'	R ^{2,3}	R ⁴		C(CH ₃) ₂	CO
18	52.41	91.36 97.03	83.01 110.85 83.36	126.66 130.06	49.13	104.58 108.42 55.81	21.21			28.54 22.24	–
19	56.32	98.36 102.84	82.83 107.57 87.48	126.78 130.02	51.63	104.34 108.30 61.71	21.20	19.98		30.99 22.24	237.71 252.93
20	55.47	100.04 105.06	81.84 112.20 89.21	127.38 129.81	54.77	107.68 110.91 51.67	21.23 22.33			27.43 24.01	238.24 252.91

^{13}C -NMR-Spektren: Die ^{13}C -NMR-Spektren der Tricarbonyl-Komplexe **11** – **17** und der zugehörigen freien Tetraene **22** – **27** ergänzen schlüssig die Informationen der ^1H -NMR-Daten. Die Zuordnung der Signale (Tab. 3) basiert auf Off-Resonance-Experimenten sowie auf selektiver Protonenentkopplung. Ähnlich wie in den ^1H -NMR-Spektren von **11** – **17** die Signale von 8-,9-H sind die von C-8,-9 deutlich schwächer hochfeldverschoben. C-11,-12 der Isopropyliden-Gruppe erscheinen im typischen Olefin-Bereich. Für die Komplexe mit C_s -Symmetrie **11**, **13**, **14** und **17** werden zwei (relative Intensität 2:1), sonst drei CO-Signale erhalten.

Gleichmaßen konnten die ^{13}C -NMR-Signale der Dicarbonyl-Komplexe **18** – **20** (Tab. 3) mit den zugehörigen ^1H -NMR-Spektren durch selektive ^1H -Entkopplungs-experimente korreliert werden. Klar erkennt man die an das Chrom koordinierten Dien- bzw. Enyl-Einheiten. Die Verknüpfung von **2** über C-1 mit C-1 bzw. C-4 der Diene **7** – **9** zeigt sich an den bei ca. 50 ppm erscheinenden Signalen dieser C-Atome. Die unsymmetrische Konstitution der Komplexe spiegelt sich in den je zwei deutlich verschiedenen Methyl-Signalen der Isopropyliden-Gruppe und den zwei Carbonyl-ligand-Signalen wider.

Molekülstruktur von **14**

Die von Tricarbonyl[3 – 6:9-10- η -(13-isopropylidentricyclo[6.2.2.1^{2,7}]trideca-3,5,9-trien)]chrom(0) (**14**) bestimmte Molekülstruktur (Abb. 3) bestätigt die spektroskopisch ermittelten Konstitutionen von **11** – **17**. Der durch eine [4 + 6]-Cycloaddition entstandene tricyclische Tetraen-Ligand ist über die C-3 bis C-6 umfassende Dien-Einheit und die Doppelbindung zwischen C-9 und C-10 an das Chrom koordiniert. Formal ist **14** als oktaedrischer Komplex aufzufassen, in dem drei Koordinationsstellen durch einen dreizähligen Chelat-Liganden besetzt sind. Als Folge der besonderen räumlichen Gegeben-

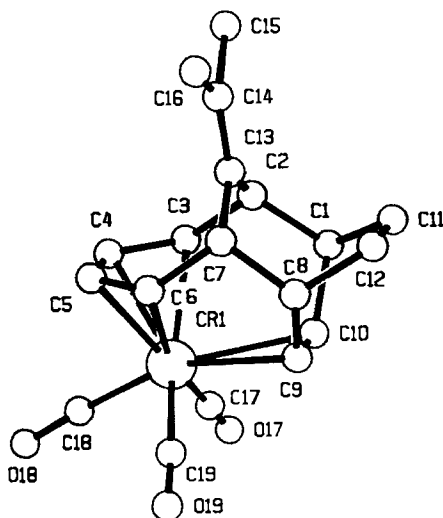


Abb. 3. Molekülstruktur von Tricarbonyl[3 – 6:9-10- η -(13-isopropylidentricyclo[6.2.2.1^{2,7}]trideca-3,5,9-trien)]chrom(0) (**14**)

heiten im Tricyclus sind die C–C-Doppelbindungen sehr unterschiedlich an das Zentralmetall koordiniert. So findet man für die Dien-Einheit Cr–C-Abstände von durchschnittlich 217.4 und 229.2 pm, die C-Atome der koordinierten Doppelbindung sind mit durchschnittlich 244.2 pm viel weiter vom Chrom entfernt (Tab. 5). Die unterschiedlich gebundenen C–C-Doppelbindungen beeinflussen auch die Anordnung der drei CO-Liganden. Man findet deutlich von 90° abweichende C–Cr–C-Winkel (Tab. 6).

Bemerkenswert sind die stereochemischen Gegebenheiten der Ethylenbrücke (C-11, C-12) mit ekliptisch angeordneten Methylengruppen. Eine denkbare Verzerrung des Sechsrings, die eine gestaffelte Anordnung ermöglichen würde, wird nicht beobachtet.

Tab. 4. Lageparameter der Nichtwasserstoffatome mit äquivalenten Temperaturparametern ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) von 14

	x/a	y/b	z/c	U _{eq}
Cr(1)	0.1806(1)	0.0550(1)	-0.0109(1)	28(1)
C (2)	0.0536(2)	0.1133(6)	0.7931(5)	35(2)
C (3)	0.0741(2)	0.0472(6)	0.9483(5)	34(2)
C (4)	0.0945(2)	0.1345(6)	1.0757(5)	37(2)
C (5)	0.1366(2)	0.2639(6)	1.0760(5)	39(2)
C (6)	0.1626(2)	0.3204(5)	0.9492(5)	32(2)
C (7)	0.1303(2)	0.3426(5)	0.7940(5)	29(2)
C (8)	0.1692(2)	0.2660(5)	0.6770(5)	33(2)
C (9)	0.1951(2)	0.1079(6)	0.7263(5)	36(2)
C(10)	0.1545(2)	-0.0146(5)	0.7255(5)	37(2)
C (1)	0.0862(2)	0.0190(5)	0.6756(5)	40(3)
C(11)	0.0852(3)	0.1033(7)	0.5216(5)	52(3)
C(12)	0.1309(3)	0.2440(6)	0.5242(5)	48(3)
C(13)	0.0624(2)	0.2898(5)	0.7830(5)	33(2)
C(14)	0.0147(2)	0.3919(6)	0.7676(6)	46(3)
C(15)	-0.0539(3)	0.3411(10)	0.7582(10)	77(5)
C(16)	0.0224(3)	0.5681(8)	0.7582(10)	75(4)
C(17)	0.1811(2)	-0.1641(5)	0.9823(6)	40(2)
O(17)	0.1799(2)	-0.2990(4)	0.9854(5)	68(3)
C(18)	0.2050(2)	0.0126(6)	1.1879(6)	48(3)
O(18)	0.2221(2)	-0.0231(6)	1.3084(4)	82(3)
C(19)	0.2657(2)	0.1037(6)	0.9868(6)	42(3)
O(19)	0.3174(2)	0.1385(5)	0.9896(5)	67(2)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen (pm) von 14

Cr(3)–Cr(1)	227.9(4)	Cr(4)–Cr(1)	216.8(5)
Cr(5)–Cr(1)	218.0(5)	Cr(6)–Cr(1)	230.6(4)
Cr(9)–Cr(1)	243.8(4)	Cr(10)–Cr(1)	244.6(4)
Cr(17)–Cr(1)	185.9(4)	Cr(18)–Cr(1)	184.4(5)
Cr(19)–Cr(1)	187.0(5)	Cr(3)–C (2)	152.4(6)
Cr(1)–C (2)	153.6(7)	Cr(13)–C (2)	151.2(7)
Cr(4)–C (3)	139.6(6)	Cr(5)–C (4)	142.1(7)
Cr(6)–C (5)	139.0(6)	Cr(7)–C (6)	150.7(6)
Cr(8)–C (7)	153.7(6)	Cr(13)–C (7)	151.5(6)
Cr(9)–C (8)	150.2(6)	Cr(12)–C (8)	154.2(6)
Cr(10)–C (9)	135.5(6)	Cr(1)–C(10)	151.7(7)
Cr(11)–C (1)	154.9(7)	Cr(12)–C(11)	154.3(8)
Cr(14)–C(13)	133.7(7)	Cr(15)–C(14)	152.7(8)
Cr(16)–C(14)	150.6(8)	O(17)–C(17)	114.3(6)
O(18)–C(18)	114.7(6)	O(19)–C(19)	114.4(6)

Tab. 6. Ausgewählte Bindungswinkel (°) von **14**

C(4)-CR(1)-C(3)	36.5(2)	C(5)-CR(1)-C(3)	67.9(2)
C(5)-CR(1)-C(4)	38.1(2)	C(6)-CR(1)-C(3)	81.5(2)
C(6)-CR(1)-C(4)	67.4(2)	C(6)-CR(1)-C(5)	36.0(2)
C(9)-CR(1)-C(3)	93.5(1)	C(9)-CR(1)-C(4)	118.1(2)
C(9)-CR(1)-C(5)	106.8(2)	C(9)-CR(1)-C(6)	72.8(2)
C(10)-CR(1)-C(3)	72.4(2)	C(10)-CR(1)-C(4)	106.8(2)
C(10)-CR(1)-C(5)	118.0(2)	C(10)-CR(1)-C(6)	93.8(1)
C(10)-CR(1)-C(9)	32.2(2)	C(17)-CR(1)-C(3)	88.5(2)
C(17)-CR(1)-C(4)	109.3(2)	C(17)-CR(1)-C(5)	145.8(2)
C(17)-CR(1)-C(6)	166.4(2)	C(17)-CR(1)-C(9)	98.7(2)
C(17)-CR(1)-C(10)	74.3(2)	C(18)-CR(1)-C(3)	110.2(2)
C(18)-CR(1)-C(4)	84.0(2)	C(18)-CR(1)-C(5)	84.9(2)
C(18)-CR(1)-C(6)	111.7(2)	C(18)-CR(1)-C(9)	156.3(2)
C(18)-CR(1)-C(10)	154.6(2)	C(18)-CR(1)-C(17)	80.5(2)
C(19)-CR(1)-C(3)	165.2(2)	C(19)-CR(1)-C(4)	142.6(2)
C(19)-CR(1)-C(5)	106.0(2)	C(19)-CR(1)-C(6)	86.1(2)
C(19)-CR(1)-C(9)	75.1(2)	C(19)-CR(1)-C(10)	100.6(2)
C(19)-CR(1)-C(17)	102.2(2)	C(19)-CR(1)-C(18)	81.9(2)

Diskussion

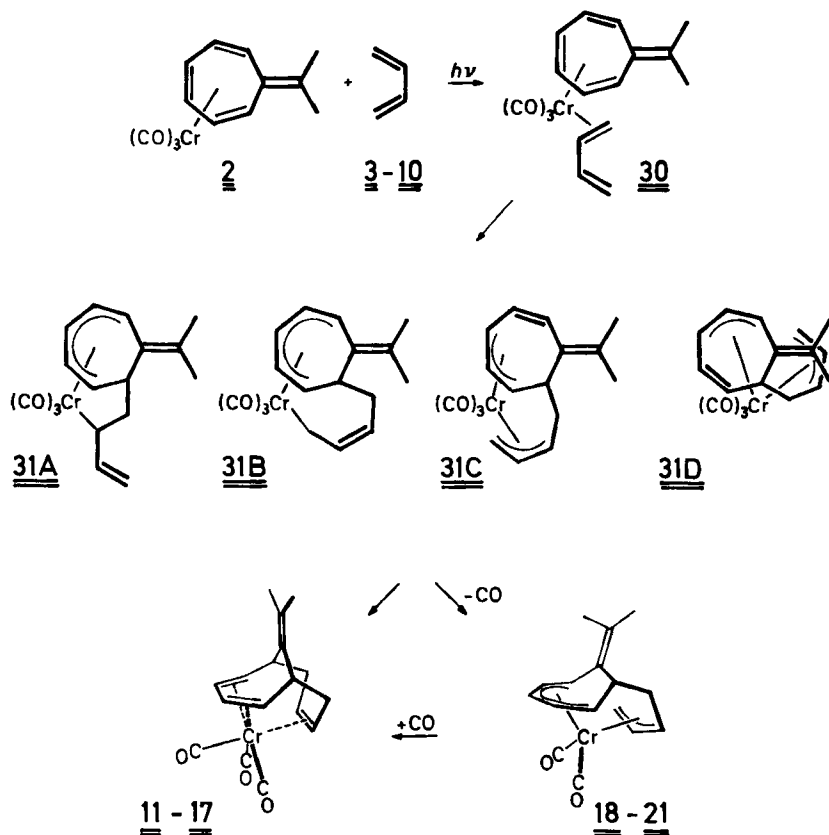
Die photochemisch induzierte [4 + 6]-Cycloaddition konjugierter Diene an komplexgebundenem Cycloheptatrien in der Koordinationssphäre des Chroms von **1** eröffnet einen bequemen Zugang zu Bicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trienen über ihre Chrom-Komplexe³⁾. Die Einführung einer Isopropyliden-Gruppe anstelle der Methylen-Protonen im 1,3,5-Cycloheptatrien-Liganden ändert das reaktive Verhalten nicht grundlegend. **2** zeigt sich ebenfalls [4 + 6]-Cycloadditionen zugänglich, wobei aber gegenüber **1** deutliche Unterschiede offenkundig werden.

Während **3** – **5** mit **2** analog wie mit **1** reagieren, ergibt **6** nicht wie bei **1** ein [2 + 4]-Cycloadditionsprodukt, welches sich durch Protonenwanderung weiter umlagert⁴⁾, sondern das [4 + 6]-Cycloaddukt **14**.

Völlig andersartig ist die Reaktivität von **2** gegenüber den Dienen **9** und **10** bei Bestrahlung. Man erhält die thermolabilen $\{\eta^{3:5}\text{-}[1\text{-(3-Buten-1,2-diyl)-7-isopropyliden-cycloheptadienyl}]\text{dicarbonylchrom-Komplexe } \mathbf{20}^{11)}, \mathbf{21}$, deren Bildung als Additions-Substitutions-Reaktion aufzufassen ist. Mit **7** und **8** werden neben **18** und **19**, vor allem bei tiefen Temperaturen, auch die [4 + 6]-Cycloaddukte **15**, **16** erhalten.

Die Elektronenbesetzung von **18** – **21** entspricht der in den Additions-Substitutions-Produkten von Pentafulvenen an Tricarbonyl($\eta^6\text{-cyclopolyen}$)chrom(0)⁷⁻¹¹⁾. In diesen ist der Fünfring als Dienyl-, der Cyclopolyenyl-Rest als Enyl-Komponente an das Dicarbonylchrom-Fragment gebunden. In **18** – **21** befindet sich das Dienyl-System am Siebenring, das Enyl-System an der Seitenkette.

Die Entstehung der Dicarbonyl-Komplexe **18** – **21** und ihre Fähigkeit, CO unter Normalbedingungen anzulagern und in die [4 + 6]-Cycloaddukte **15** – **17** überzugehen, erhellt den Ablauf der [4 + 6]-Cycloaddition von konjugierten Dienen an Komplexen wie **1** oder **2**. Der Schluß ist zwingend, daß die Verknüpfung von Siebenring und Dien in der Koordinationssphäre des Chroms nicht in einer konzertierten Reaktion, sondern stufenweise abläuft.



Voraussetzung für die Bindungsbildung zwischen Trien-Ligand und Dien ist die Koordination des letzteren an das Chrom. Die Annahme eines Zwischenproduktes mit η^4 -gebundenem Trien und η^2 -gebundenem Dien (**30**) ist plausibel. Eine π - σ -Umlagerung von **30** ergibt das Intermediat **31**, in welchem vom Dien eine σ -Bindung zum Chrom und eine C – C-Bindung zum Siebenring ausgebildet sind.

Das Intermediat vom Typ **31** erklärt sowohl die Bildung der [4 + 6]-Cycloaddukte, als auch der $\{\eta^{3:5}\text{-}[1\text{-(3-Buten-1,2-diyl)-7-isopropylidencycloheptadienyl}]\}$ dicarbonylchrom-Komplexe **18** – **21**. Die Ausbildung einer zweiten C – C-Bindung zum Siebenring ergibt die [4 + 6]-Cycloaddukte, eine Abspaltung eines CO-Liganden erlaubt die Koordination des Enylsystems der Butendiyl-Seitenkette.

Da in **31** der Kohlenwasserstoff-Ligand 8 sp^2 -C-Atome besitzt, am $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest aber nur 6 gebunden werden können, sind vier unterschiedliche Koordinations-Isomere denkbar:

1. Zwei stereoisomere Dienyl-Komplexe mit einer Cr – C-Bindung zu C-4 oder C-2 des 3-Buten-1,2-diyl-Restes **31A** und **31B**.
2. Zwei stereoisomere Bis(enyl)-Komplexe, mit Enyl-Systemen am 3-Buten-1,2-diyl-Rest und im Siebenring **31C** und **31D**.

Welche dieser vier Möglichkeiten in **31** tatsächlich gegeben ist, kann naturgemäß nicht entschieden werden.

Die Annahme eines Intermediats des Typs **31** wird zusätzlich gestützt durch die sehr leichte CO-Aufnahme von **18–20** unter Bildung der [4 + 6]-Cycloaddukte **15–17**. Hier liegen methylysubstituierte 1-(3-Buten-1,2-diyl)-7-isopropylidencycloheptadienyl-Komplexe vor, die, sobald CO zur Verfügung steht, dieses addieren und die zweite C–C-Bindung zwischen Siebenring und Dien-Komponente ausbilden.

Auch die leichte thermische Abspaltung der Diene von den Cycloaddukten wird verständlich, wenn Intermediate vom Typ **30** und **31** angenommen werden.

Prinzipiell sind bei der Reaktion von **2** mit **7** und **8** zwei in der Seitenkette unterschiedlich substituierte 1-(3-Buten-1,2-diyl)-7-isopropylidencycloheptadienyl-Komplexe denkbar, je nachdem ob die Bindung zum Siebenring von C-1 oder C-4 ausgebildet wird. Wir finden **7** über C-4, **8** über C-1 an **2** gebunden. Auch dieser Befund erklärt sich zwanglos mit den oben diskutierten Intermediaten. Die Koordination substituierter Diene als η^2 -Liganden erfolgt bevorzugt über die weniger substituierte Doppelbindung¹²⁾. Im Falle von **7** ist dies die 3-, im Falle von **8** die 1-ständige Doppelbindung. Die σ -Bindung zum Chrom sollte von der freien, die Verknüpfung mit dem Siebenring von der koordinierten Doppelbindung ausgebildet werden, daher wird **7** über C-4, **8** über C-1 an den Heptafulven-Liganden gebunden.

Unsere Untersuchungen zeigen, daß sowohl die Knüpfung als auch die Lösung von C–C-Bindungen in der Koordinationssphäre von Chrom überraschend leicht von staten geht. Die beschriebenen Reaktionen haben Modellcharakter für die katalytische Wirkung anderer Übergangsmetall-Komplexe bei der Oligomerisierung oder Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

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

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Natrium/Benzophenon oder Phosphorpentoxid getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus, Quarzlampen GmbH). – Photoreaktor: Duran, kühlbar. – NMR-Spektren: WP 200, 200 MHz (¹H); 50.288 MHz (¹³C) (Bruker). – IR-Spektren: Modell 297 (Perkin Elmer). – CH-Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

Röntgenstrukturanalyse von **14***)

C₁₉H₂₀CrO₃ (**14**) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $a = 2141.3(4)$, $b = 847.8(1)$, $c = 893.9(1)$ pm, $\beta = 94.99(2)^\circ$, $Z = 4$, $D_{\text{ber.}} = 1.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Röntgenintensitäten wurden auf einem Syntex-P₂₁-Diffraktometer im ω -Betrieb unter Verwendung von monochromatischer Mo-K α -Strahlung gesammelt. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Mo-}$

*) Eine Strukturfaktorliste ist auf Wunsch bei den Autoren abrufbar. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50964, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$K_a = 6.6 \text{ cm}^{-1}$, Kristalldimensionen $0.12 \times 0.58 \times 0.23 \text{ mm}$] angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 2151 unabhängige Reflexe ($3.0 \leq 2\theta \leq 55.0^\circ$) mit $F_o^2 \geq 2.5\sigma(F_o^2)$. Die Struktur wurde durch Patterson-Synthese bis $R = 0.046$, $R_w = 0.047$ verfeinert, wobei die Gewichte durch die Gleichung $w = k(\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2)^{-1}$ gegeben waren.

Darstellung der Verbindungen

Tricarbonyl[1-6- η -(8,8-dimethylheptafulven)]chrom(0) (**2**)⁵⁾ und 1,2-Dimethylcyclohexan (**10**)¹³⁾ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Alle übrigen Ausgangsmaterialien waren handelsübliche Präparate.

Tab. 7. Präparative und analytische Daten der Tricarbonyl(11-isopropylidenbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)chrom(0)- (**11** – **17**) und $\{\eta^{3:5}$ -[1-(3-Buten-1,2-diy)]-7-isopropylidencycloheptadienyl]dicarbonylchrom-Komplexe (**18** – **20**) sowie der 11-Isopropylidenbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-triene (**22** – **27**)

Komplex	Reaktionszeit	Ausb. (%)	Farbe	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse	
					C	H
11	50 min	65	hellrot	$C_{17}H_{18}CrO_3$ (322.3)	Ber. 63.35 Gef. 63.40	5.63 5.80
12	65 min	73	hellrot	$C_{18}H_{20}CrO_3$ (336.35)	Ber. 64.28 Gef. 64.10	5.99 5.96
13	55 min	71	hellrot	$C_{19}H_{22}CrO_3$ (350.4)	Ber. 65.13 Gef. 65.10	6.33 6.28
14	70 min	81	hellrot	$C_{19}H_{20}CrO_3$ (348.4)	Ber. 65.51 Gef. 65.50	5.79 5.82
15	40 min	56	dunkelrot	$C_{18}H_{20}CrO_3$ (336.35)	Ber. 64.28 Gef. 64.30	5.99 6.07
16	40 min	61	dunkelrot	$C_{19}H_{22}CrO_3$ (350.4)	Ber. 65.13 Gef. 64.80	6.33 6.48
17	6 h	68	dunkelrot	$C_{19}H_{22}CrO_3$ (350.4)	Ber. 65.13 Gef. 64.90	6.33 6.22
18	40 min	24	dunkelrot	$C_{17}H_{20}CrO_2$ (308.3)	Ber. 66.22 Gef. 65.90	6.54 6.54
19	40 min	17	dunkelrot	$C_{18}H_{22}CrO_2$ (322.4)	Ber. 67.07 Gef. 66.90	6.88 6.81
20	35 min	63	dunkelrot	$C_{18}H_{22}CrO_2$ (322.4)	Ber. 67.07 Gef. 66.90	6.88 7.00
22	15 h	76	farblos	$C_{14}H_{18}$ (187.2)	Ber. 89.84 Gef. 88.00	10.16 10.08
23	70 h	85	farblos	$C_{15}H_{20}$ (200.3)	Ber. 89.94 Gef. 89.50	10.06 10.11
24	68 h	86	farblos	$C_{16}H_{22}$ (214.35)	Ber. 89.65 Gef. 89.50	10.35 9.93
25	17 h	92	farblos	$C_{16}H_{20}$ (212.3)	Ber. 90.51 Gef. 90.50	9.49 9.48
26	48 h	90	farblos	$C_{15}H_{20}$ (200.3)	Ber. 89.94 Gef. 87.70	10.06 10.33
27	22 h	84	farblos	$C_{16}H_{22}$ (214.35)	Ber. 89.65 Gef. 87.40	10.35 10.76

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Tricarbonyl[2-5:8-9- η -(11-isopropylidenbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)]chrom(0)-Komplexen: Eine Lösung von 300 mg (1.12 mmol) **2** und 4.0 mmol der Diene **3** – **6** in 300 ml *n*-Hexan wird bei 263 K die in Tab. 7 angegebenen Zeiten be-

strahlt. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert, auf ca. 50 ml eingengt und auf 253 K gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle sind nach ein- bis zweimaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan analysenrein. Farbe und CH-Analyse der Komplexe **11** – **14** enthält Tab. 7.

Dicarbonyl[2 – 6:2' – 4'-η-[7-isopropyliden-1-(3-methyl-3-buten-1,2-diyl)-3,5-cycloheptadien-2-yl]]chrom (**18**), *Dicarbonyl*[2 – 6:2' – 4'-η-[7-isopropyliden-1-(2-methyl-3-penten-1,2-diyl)-3,5-cycloheptadien-2-yl]]chrom (**19**), *Tricarbonyl*[2 – 5:8-9-η-(11-isopropyliden-8-methylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)]chrom(0) (**15**) und *Tricarbonyl*[2 – 5:8-9-η-(11-isopropyliden-7,9-dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien)]chrom(0) (**16**): Eine Lösung von 160 mg (0.59 mmol) Cr(CO)₃C₁₀H₁₂ (**2**) und 0.3 ml Isopren (**7**) bzw. 2-Methyl-1,3-pentadien (**8**) in 300 ml *n*-Hexan wird bei 253 K 40 min bestrahlt. Die rotbraune Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert, auf die Hälfte eingengt und auf 193 K gekühlt. Dabei fallen die schwerer löslichen Tricarbonylkomplexe **15** und **16** praktisch vollständig aus. Einengen der Mutterlauge und erneutes Kühlen auf 193 K liefert die Dicarbonylkomplexe **18** und **19**, die nach einmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan analysenrein anfallen. Ausbeuten und CH-Analysen Tab. 7.

Dicarbonyl[2 – 6:2' – 4'-η-[1-(2,3-dimethyl-3-buten-1,2-diyl)-7-isopropyliden-3,5-cycloheptadien-2-yl]]chrom (**20**) und *Dicarbonyl*[2 – 6:2' – 4'-η-[7-isopropyliden-1-(2,3-tetramethylen-3-buten-1,2-diyl)-3,5-cycloheptadien-2-yl]]chrom (**21**): Eine Lösung von 140 mg (0.52 mmol) Cr(CO)₃C₁₀H₁₂ (**2**) und 0.5 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**9**) bzw. 1,2-Dimethylencyclohexan (**10**) in 300 ml *n*-Hexan wird bei 253 K 35 min bestrahlt. Nach Verbrauch von **2** wird die Lösung über Filterflocken filtriert, auf die Hälfte eingengt und auf 193 K gekühlt. Erst nach mehreren Tagen erhält man analysenreine Kristalle von **20**. **21** konnte aufgrund seiner Thermolabilität nur IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Umsetzung von 18 – 20 mit Kohlenmonoxid: Eine Lösung von 120 mg der Komplexe **18** – **20** in 150 ml *n*-Hexan wird bei 273 K mehrere h in einer CO-Atmosphäre belassen. Die Reaktionslösungen werden über Filterflocken filtriert, auf ca. 30 ml eingengt und auf 253 K abgekühlt. Es scheiden sich die Komplexe **15** – **17** in Form tiefroter Kristalle ab. Diese sind nach einmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan analysenrein. Ausbeuten und CH-Analysen Tab. 7.

Allgemeine Vorschrift zur Abspaltung der 11-Isopropylidenbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,8-trien-Liganden von den Komplexen 11 – 17: Eine Lösung von 1.0 mmol **11** – **17** in 150 ml *n*-Hexan wird mit 3.5 ml P(OCH₃)₃ (**28**) versetzt und bei Raumtemp. bis zur vollständigen Entfärbung gerührt. Die Lösung wird auf ca. 40 ml eingengt und an einer Kieselgelsäule mit *n*-Hexan chromatografiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhält man die reinen Kohlenwasserstoffe **22** – **27**. Reaktionszeiten, Ausbeuten und CH-Analysen Tab. 7.

- ¹⁾ 9. Mitteil.: E. Michels und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **252**, C 1 (1983).
- ²⁾ S. Özkar, H. Kurz, D. Neugebauer und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **160**, 115 (1978).
- ³⁾ C. G. Kreiter und H. Kurz, Chem. Ber. **116**, 1494 (1983).
- ⁴⁾ C. G. Kreiter, E. Michels und H. Kurz, J. Organomet. Chem. **232**, 249 (1982).
- ⁵⁾ J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 293.
- ⁶⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
- ⁷⁾ C. G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1285 (1978).
- ⁸⁾ C. G. Kreiter und H. Kurz, J. Organomet. Chem. **214**, 339 (1981).
- ⁹⁾ C. G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1322 (1982).
- ¹⁰⁾ C. G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 841 (1983).
- ¹¹⁾ C. G. Kreiter und E. Michels, Chem. Ber. **117**, 344 (1984).
- ¹²⁾ In Dicarbonyl(η⁵-1-ethylencyclopentadienyl)(η²-1,3-pentadien)molybdän ist der *trans*-1,3-Pentadien-Ligand über C-1,2 an das Metall koordiniert. Neuere Ergebnisse, W. Michels und C. G. Kreiter.
- ¹³⁾ W. J. Bailey und H. R. Golden, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4780 (1953).

[73/84]