

Gehinderte Ligandenbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, 26¹⁾

Synthese, Stereochemie und dynamisches Verhalten von ($\eta^{4:\text{CH}}\text{-1,3-Cycloheptadien}$)chrom(0)-Komplexen

Günther Michael, Jürgen Kaub und Cornelius G. Kreiter*

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

Eingegangen am 30. November 1984

Hexacarbonylchrom(0), Pentacarbonyl(trimethylphosphan)chrom(0) oder Pentacarbonyl(trimethylphosphit)chrom(0) ergeben mit 1,3-Cycloheptadien bei UV-Bestrahlung Cr(CO)₂L($\eta^{4:\text{CH}}\text{-C}_7\text{H}_{10}$)-Komplexe (L = CO (1), P(CH₃)₃ (2), P(OCH₃)₃ (3)). Formal sind 1–3 Elektronenmangelverbindungen, die durch Wechselwirkung von C-5 oder C-7 des C₇H₁₀-Liganden mit dem Zentralmetall über eine C–H–Cr-Brücke stabilisiert werden. Temperaturabhängige NMR-Spektren zeigen den Wechsel der C–H–Cr-Brücke zwischen C-5 und C-7 mit einer Energiebarriere von $\Delta G_{165}^\ddagger = 27.9$ (1), 28.6 (2), 28.4 (3) kJ · mol⁻¹ an. Weiterhin tauschen die drei *endo*-Protonen des C₇H₁₀-Liganden einerseits sowie die drei *exo*- und die vier olefinischen Protonen andererseits mit $\Delta G_{350}^\ddagger = 67.2$ (1), 64.1 (2), 61.4 (3) kJ · mol⁻¹ ihre Positionen. Die Molekülstruktur von 2 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Hindered Ligand Movements in Transition Metal Complexes, 26¹⁾

Synthesis, Stereochemistry, and Dynamic Behaviour of ($\eta^{4:\text{CH}}\text{-1,3-Cycloheptadiene}$)-chromium(0) Complexes

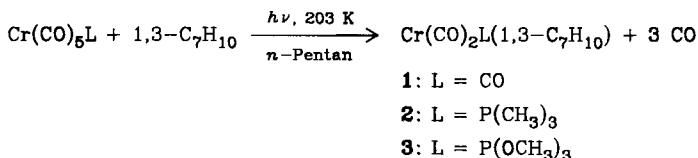
Hexacarbonylchromium(0), pentacarbonyl(trimethylphosphane)chromium(0), or pentacarbonyl(trimethylphosphite)chromium(0) react with 1,3-cycloheptadiene under UV irradiation to give Cr(CO)₂L($\eta^{4:\text{CH}}\text{-C}_7\text{H}_{10}$) complexes (L = CO (1), P(CH₃)₃ (2), P(OCH₃)₃ (3)). In a formal sense, 1–3 are electron-deficient compounds, which are stabilized by interactions between C-5 or C-7 of the C₇H₁₀ ligand and the central metal by C–H–Cr bridges. Temperature dependent NMR spectra of 1–3 show a change of the C–H–Cr bridge between C-5 and C-7 with a barrier of activation of $\Delta G_{165}^\ddagger = 27.9$ (1), 28.6 (2), 28.4 (3) kJ · mol⁻¹. Furthermore the three *endo*-protons as well as the three *exo*- and four olefin protons of the C₇H₁₀ ligand exchange their positions with $\Delta G_{350}^\ddagger = 67.2$ (1), 64.1 (2), 61.4 (3) kJ · mol⁻¹. The molecular structure of 2 was determined by an X-ray structure analysis.

Chrom(0)-Komplexe mit konjugierten Dienliganden sind auf photochemischem Weg leicht zugänglich. So wurden ausgehend von Cr(CO)_{6-n}L_n und verschiedenen Dienen Cr(CO)_{4-n}L_n(η^4 -dien)-Komplexe mit L = P(CH₃)₃, P(OCH₃)₃; n = 0^{2,3}, 1^{4,5}, 2^{6–8} bzw. L = 1/2 (CH₃)₂PC₂H₄P(CH₃)₂, n = 2⁶, synthetisiert. Dieses Syntheseverfahren ist bislang nur auf Diene anwendbar, die in 1Z- und 4Z-Stellung unsubstituiert sind. Sobald z. B. Methylgruppen in diesen Positionen stehen, treten

sie bei der Koordination des Dien an das Metall mit den anderen Liganden offenbar in starke sterische Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung ist mit Ausnahme von 1,3-Cyclohexadien, welches in den genannten Positionen Methylengruppen besitzt, zu groß, um eine stabile Koordination zu erlauben.

Im Zuge unserer stereochemischen Untersuchungen an quasi-oktaedrischen Dien-Komplexen setzten wir auch 1,3-Cycloheptadien als Dienkomponente ein, um zu prüfen, wie die Erweiterung des Ringes die sterischen Wechselwirkungen der zur Dieneinheit Z-ständigen Methylengruppen mit den übrigen Liganden beeinflußt und ob noch eine Koordination des 1,3-Cycloheptadiens an Chrom möglich ist.

Die Synthese der 1,3-Cycloheptadien-Komplexe **1–3** gelingt ausgehend von Hexacarbonylchrom(0), Pentacarbonyl(trimethylphosphoran)chrom(0) und Pentacarbonyl(trimethylphosphit)chrom(0) bei tiefen Temperaturen auf photochemischem Wege. Sie sind aufgrund ihrer Zusammensetzung als koordinativ ungesättigte Verbindungen mit 16 Valenzelektronen anzusehen und sind in der eingeengten Reaktionslösung bei 220 K 1–2 h stabil, zersetzen sich aber häufig spontan und quantitativ, wobei die Zersetzungprodukte offenbar katalytisch wirken. Durch rasche säulenchromatographische Aufarbeitung bei 220 K werden die nicht umgesetzten Ausgangskomplexe sowie Nebenprodukte der Umsetzung von den Komplexen **1–3** abgetrennt. So kann neben **1** in geringen Mengen ein thermolabiler Cr(CO)₅(C₇H₁₀)₂-Komplex, der stets mit Cr(CO)₆ verunreinigt ist, erhalten werden. Die anderen Nebenprodukte zersetzen sich am Trägermaterial. **1–3** erhält man analysenrein durch Umkristallisieren aus Pentan-Ether-Gemischen bei 193 K mit 15–70% Ausbeute in dunkelroten Kristallen.



Überraschenderweise sind die reinen Verbindungen in polaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder Tetrahydrofuran haltbar. In Toluol sind sie ohne nennenswerte Zersetzung thermisch bis 390 K belastbar. Beim längeren Erwärmen bildet sich allerdings Cr(CO)₅(toluol). Lösungen in *n*-Pantan zersetzen sich bei 298 K innerhalb weniger Stunden. Die Stabilität nimmt in der Reihenfolge **1** > **3** > **2** ab. In der gleichen Richtung nimmt die Affinität gegenüber Kohlenmonoxid zu, wobei dienfreie Cr(CO)₅L- und *cis/trans*-Cr(CO)₄L₂-Komplexe (L = CO, P(CH₃)₃, P(OCH₃)₃) gebildet werden.

IR-Spektren

Das in *n*-Pantan aufgenommene IR-Spektrum von **1** zeigt im Bereich der CO-Streckschwingungen bei 1988, 1923 und 1895 cm⁻¹ drei scharfe, etwa gleich intensive Banden, die auf eine faciale Cr(CO)₅-Gruppe hinweisen⁹⁾. Bei den Komplexen **2** (1912, 1835 cm⁻¹) und **3** (1925, 1850 cm⁻¹) beobachtet man jeweils zwei

starke Banden vergleichbarer Intensität, entsprechend einer angularen Anordnung der $\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Gruppe.

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **1–3** (Tab. 1) sind zwischen 125 und 380 K ausgeprägt temperaturabhängig und lassen zwei dynamische Prozesse mit unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren erkennen.

Tab. 1. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ [ppm] rel. i. TMS) der Komplexe **1–3** in $[\text{D}_8]$ Toluol bzw. $[\text{D}_6]$ Dimethylether (*).
³¹P-¹H-Kopplungskonstanten [Hz] in runden Klammern

| Komplex (Konfiguration) | 1-H | 2-H | 3-H | 4-H | endo-5-H | exo-5-H | endo-6-H | exo-6-H | endo-7-H | exo-7-H | L | T [K] | | | |
|----------------------------|----------|------|------|------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|-------|-------|--------|--------|-----|
| 1 | (R)* | 5.17 | 5.17 | 6.24 | 5.70 | -10.10 | 2.08 | 1.13 | 0.31 | 1.88 | 2.08 | - | 130 | | |
| | (R-S)* | 5.30 | 5.60 | 5.60 | 5.30 | - | 4.27 | 2.04 | 1.18 | 0.39 | -4.27 | 2.04 | - | 240 | |
| | (R-S) | 4.44 | 4.78 | 4.78 | 4.44 | - | 5.10 | 0.97 | 0.10 | -0.47 | -5.10 | 0.97 | - | 240 | |
| | | ~3. | ~3. | ~3. | ~3. | - | 3.19 | ~3. | -3.19 | ~3. | 3.19 | ~3. | - | 380 | |
| 2 | (dR)* | 4.22 | 4.56 | 6.12 | 5.00 | -10.66 | ~2.08 | ~0.98 | ~0.25 | ~1.7 | ~1.7 | ~1.43 | 125 | | |
| | (dR-dS)* | 4.41 | 4.75 | 5.73 | 4.66 | (11.0) | -5.67 | 1.71 | 0.96 | 0.30 | -3.35 | 1.93 | 1.45 | 240 | |
| | (dR-dS) | 4.36 | 4.69 | 5.48 | 4.04 | (11.0) | -6.14 | 1.23 | 0.42 | 0.00 | -3.67 | 1.51 | 1.05 | 240 | |
| | | ~3. | ~3. | ~3. | ~3. | - | 3.00 | ~3. | -3.00 | ~3. | -3.00 | ~3. | (7.5) | 380 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 | (dR)* | 4.55 | 4.80 | 6.32 | 5.55 | -11.05 | ~2.20 | ~1.00 | ~0.24 | 1.84 | ~1.88 | 3.61 | 125 | | |
| | (dS)* | 4.73 | 5.27 | 5.80 | 5.14 | -10.86 | ~2.20 | ~1.00 | ~0.24 | 1.64 | ~1.88 | 3.77 | (10.5) | 125 | |
| | (dR-dS)* | 4.78 | 5.12 | 5.68 | 5.04 | (11.5) | -5.04 | 1.73 | 1.03 | 0.33 | -3.48 | 1.99 | 3.68 | 240 | |
| | (dR-dS) | 4.49 | 4.80 | 5.25 | 4.65 | (11.5) | -6.03 | 1.25 | 0.32 | -0.20 | -3.53 | 1.41 | 3.50 | (10.8) | 240 |
| | | 3.2 | 3.2 | 3.2 | 3.2 | - | 2.95 | 3.2 | -2.95 | 3.2 | -2.95 | 3.2 | 3.50 | (11.0) | 390 |

Im Tieftemperaturspektrum (130 K) von **1** findet man acht Signale (1:1:1:1:2:2:1:1) in drei deutlich voneinander abgesetzten Bereichen. Besonders auffällig ist ein einzelnes Dublett bei $\delta = -10.10$ im Bereich von Hydridoliganden. Zwischen 0 und 2 ppm treten vier, im Olefinbereich zwischen 5 und 6 ppm die restlichen drei Signale auf. Da sämtliche Signale als Folge der temperaturbedingten Viskositätsverbreiterung und nicht vollständig eingefrorener Austauschvorgänge keine Feinstruktur erkennen lassen, ist eine lediglich auf diesem Spektrum basierende vollständige Zuordnung zu den Protonen des C_7H_{10} -Liganden nicht möglich. Trotzdem liefert das Spektrum wichtige Informationen. Bereits an der Signalzahl ist zu ersehen, daß **1** keine Spiegelebene besitzt, d. h. chiral ist. Das Dublett bei $\delta = -10.10$ beweist durch seine Hochfeldverschiebung eine Cr–H-Bindung. Seine Aufspaltung, deren Größe einer geminalen Kopplung entspricht, zeigt gleichzeitig die Bindung zu einem sp^3 -Kohlenstoff an. D. h. in **1** ist eine Cr–H–C-Brücke ausgebildet. Nur wenn an dieser C-5 (C-7) teilhaben, entfällt im 1,3-Cycloheptadien-Liganden die Spiegelebene. Mithin ist das Hochfeldsignal

endo-5-H (*endo*-7-H) zuzuordnen. Durch Homo-Entkopplungsexperimente kann das zugehörige *exo*-5-H (*exo*-7-H) bei $\delta = 2.08$ lokalisiert werden. Die verbleibenden Signale im Aliphatenbereich sind *exo*- und *endo*-6-H, *endo*-7-H (*endo*-5-H) sowie *exo*-7-H (*exo*-5-H) zuzuordnen. Die drei Olefinsignale entsprechen 1- bis 4-H.

Bei schrittweiser Temperaturerhöhung resultieren im Olefinbereich zwei Signale, die durch Koaleszenz von jeweils einem Signal der Intensität 1 mit dem der Intensität 2 gebildet werden. Weiterhin ergeben die Signale bei $\delta = -10.10$ und 1.88 ein Multiplett bei $\delta = -4.27$. An den übrigen Resonanzen sind lediglich geringfügige Verschiebungen und Formänderungen als Folge sich ändernder Kopplungskonstanten erkennbar. Bei 240 K ergibt **1** noch sechs linienreiche Multipletts (2:1:1:2:2:2), die ein AA'BB'MM'XX'NK-Spinsystem bilden (Abb. 1). Die hierfür ermittelten Kopplungskonstanten sind in einem Signal-Kopplungs-

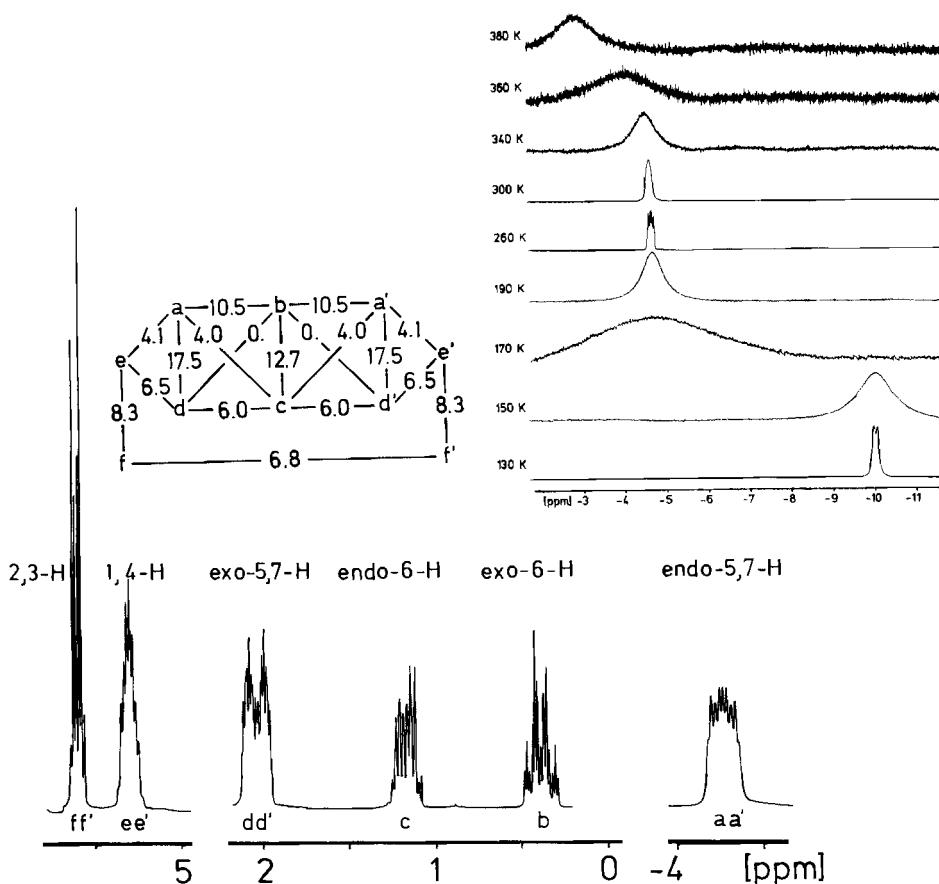


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von Tricarbonyl($\eta^4\text{-CH-}1,3\text{-cycloheptadien}$)chrom(0) (**1**) in $[\text{D}_6]$ -Dimethylether bei 240 K. Signale im Bereich $\delta = -3$ bis -11 in $[\text{D}_6]$ -Dimethylether (130–190 K) und in $[\text{D}_5]\text{Toluol}$ (260–380 K)

konstanten-Diagramm zusammengefaßt, welches eine vollständige Signalzuordnung zu den C_7H_{10} -Protonen erlaubt. Verfolgt man die temperaturbedingten Signalveränderungen zum Tieftemperaturspektrum zurück, so kann für dieses eine weitgehende Zuordnung vorgenommen werden (Tab. 1).

Aus den temperaturabhängigen Spektren wurde durch Vergleich mit zeitabhängigen, berechneten¹⁰⁾ Spektren $\Delta G_{165}^{\ddagger} = 27.9 \pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.

Komplizierter, jedoch im Prinzip analog ist das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verhalten von 2 und 3. Die Tieftemperaturspektren zeigen stark verbreiterte Signale, deren gegenseitige Spin-Spin-Verknüpfung nicht ermittelt werden kann. Neben zahlreichen intensiven Signalen treten zusätzlich weitere mit geringerer Intensität auf. Bei Temperaturerhöhung fallen, soweit man es erkennen kann, jeweils ein großes und ein kleines Signal zusammen. Bei 240 K zeigen 2 (Abb. 2) bzw. 3 jeweils zehn gleichintensive Multipletts für den C_7H_{10} -Liganden sowie das Dublett der Trimethylphosphan- bzw. Trimethylphosphit-Liganden. Zwei Signale treten im Hochfeldbereich, vier im Aliphatenbereich und vier im Olefinbereich auf. Die gut aufgelöste Feinaufspaltung erlaubt die Ermittlung der Kopplungskonstanten und die Aufstellung von

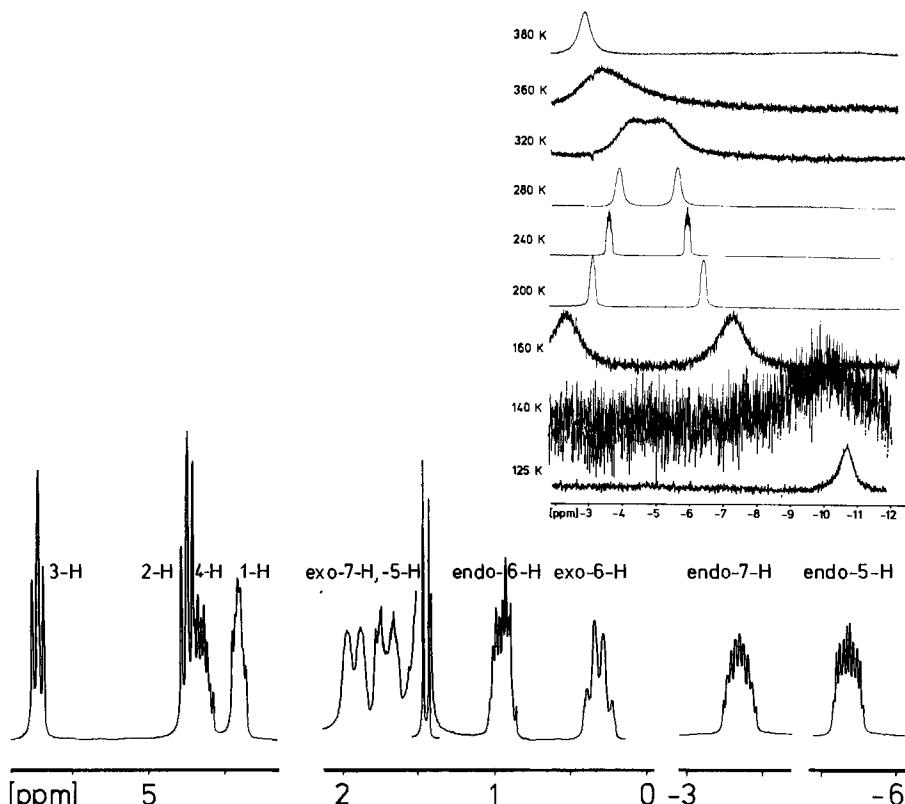


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dicarbonyl($\eta^4:\text{CH}-1,3\text{-cycloheptadien})(\text{trimethylphosphan})\text{-chrom}(0)$ (**2**) in $[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$ bei 240 K. Signale im Bereich $\delta = -3$ bis -11 in $[\text{D}_6]\text{Dimethylether}$ (125–240 K) und in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (280–380 K)

Signal-Kopplungskonstanten-Diagrammen, aus denen unmittelbar die Signalzuordnung folgt. Bemerkenswert ist, daß nur die Resonanzen von 1-H (4-H) Phosphorkopplungen aufweisen.

Das Auftreten von zehn C₇H₁₀-Signalen bei 240 K beweist Chiralität selbst bei rascher Isomerisierung für **2** und **3**. Die Aufspaltung jedes Signals beim Abkühlen in eine intensivere und eine schwächere Komponente zeigt weiter, daß jeweils zwei diastereomere Enantiomerenpaare unterschiedlicher Population ($\approx 0.2:0.8$) bei 125 K vorliegen, die nur noch langsam ineinander übergeführt werden. Besonders gut können die Populationen bei tiefen Temperaturen aus den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (s. u.) entnommen werden.

Eine weitere Möglichkeit, die Populationen der Diastereomeren bei höheren Temperaturen, d. h. selbst bei rascher Umlomerisierung, zu bestimmen, ergibt sich aus der Lage der ausgemittelten Signale von *endo*-5-H (*endo*-7-H) und *endo*-7-H (*endo*-5-H), die den Schwerpunkt der sie bildenden Signale markieren. Diese Signale rücken mit steigender Temperatur immer weiter zusammen, was eine Angleichung der Diastereomeren-Population (0.5:0.5) bedeutet. Schätzt man die Populationen **2** und **3** aus der Aufspaltung der genannten Signale und ihrer Entfernung zur Resonanz von *endo*-5-H (*endo*-7-H) bei 125 K ab, so ergibt sich praktisch eine übereinstimmende Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten für beide Komplexe. Im Bereich 180–240 K ist lnK linear von 1/T abhängig. Für **2** folgt $\Delta H = -1.385 \pm 0.031 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = 4.05 \pm 0.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; für **3** $\Delta H = -1.726 \pm 0.010 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta S = 4.72 \pm 0.05 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Wird ausgehend von 240 K die Meßtemperatur erhöht, so bleiben in **2** und **3** die Dubletts der Donorliganden unverändert. An den C₇H₁₀-Signalen von **1–3** ist jedoch eine erneute Verbreiterung zu beobachten. Bei 380 K sind nur noch zwei verbreiterte Signale mit den relativen Intensitäten 3:7 vorhanden. Das weniger intensive resultiert aus *endo*-5,6,7-H, das intensivere aus *exo*-5,6,7-H sowie 1- bis 4-H. Spinsättigung-Übertragungs-Experimente bei langsamem Austausch sichern die angegebenen, miteinander austauschenden Protonensorten ab.

Die Aktivierungsbarrieren des Protonenaustausches wurden für **1–3** zu $\Delta G_{350}^\ddagger = 67.2, 64.1$ bzw. $61.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.

¹³C-NMR-Spektren

Die ¹³C-NMR-Spektren der Komplexe **1–3** spiegeln die ¹H-NMR-spektroskopischen Befunde wider. Daher wurden die Messungen nur bei 240 K vorgenommen. Die Signale des C₇H₁₀-Liganden erscheinen zwischen 20 und 100 ppm. Ihre Zuordnung (Tab. 2) basiert auf Off-Resonance- und selektiver ¹H-Entkopplung. Erwartungsgemäß sind die olefinischen Kohlenstoffatome C-1 bis C-4 im Vergleich zu freiem 1,3-Cycloheptadien nach höheren Feldstärken verschoben. Ihre ¹³C-¹H-Kopplung läßt auf eine sp²-Hybridisierung schließen. C-6 weist die normale Kopplung einer aliphatischen Methyengruppe auf. Dagegen sind bei C-5 und C-7 zwei unterschiedliche ¹³C-¹H-Kopplungen zu erkennen, die einen weiteren Hinweis für eine C—H—Cr-Brücke liefern. Sie unterscheiden sich deutlich von den Werten normaler C—H-Bindungen sp³-hybridisierter Methyengruppen (120–130 Hz) oder fluktuierender H—Cr—C—H-Systeme (ca. 80 Hz)¹¹.

Tab. 2. ^{13}C -NMR-Spektroskopische Daten der Komplexe **1–3** in $[\text{D}_6]$ Toluol bei 240 K; $^1J_{\text{H}-\text{CH}}$ [Hz] in runden Klammern, ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten [Hz] in eckigen Klammern; chemische Verschiebungen δ [ppm] rel. i. TMS

| | C-1 | C-2 | C-3 | C-4 | C-5 | C-6 | C-7 | $\frac{\text{P}(\text{OCH}_3)_3}{\text{P}(\text{CH}_3)_3}$ | CO |
|----------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|---|----------------|-------------------------|--|--------------------------------------|
| 1 | 93.64 (167) | 100.48 (166) | 100.48 (166) | 93.63 (167) | 26.43 (110) (134) | 20.66 (132) | 26.43 (110) (134) | — | 231.58 (2) 230.64 (1) |
| 2 | 81.66 (154) | 90.97 (166) | 102.84 (164) | 84.62 (147) | 25.51 (107) (133) [8.5] [4.9] | 21.34 (130) | 28.15 (120) | 20.52 (130) [23.1] | 238.86 [12.6] 237.94 [21.5] |
| 3 | 85.69 (163) | 101.37 (163) | 94.04 (167) | 87.68 (158) | 25.63 (104) (132) [8.3] [3.2] | 20.74 (129) | 27.68 (108) (132) | 51.18 (146) [3.07] | 237.25 [18.8] 235.13 [30.0] |

Die Carbonyl-Liganden von **2** und **3** ergeben jeweils zwei gleich intensive Dubletts mit etwas unterschiedlichen ^{31}P - ^{13}C -Kopplungskonstanten. An Komplex **1** beobachtet man in Einklang mit der scheinbaren C_s -Symmetrie zwei CO-Signale mit den Intensitäten 1:2.

^{31}P -NMR-Spektren

Besonders einfach kann die Isomerisierung der Komplexe **2** und **3** an ihren ^{31}P - ^1H -NMR-Spektren verfolgt werden. Bei 130 K findet man in $[\text{D}_6]$ Dimethyl-ether jeweils zwei Signale unterschiedlicher Intensität [**2**: 29.71 (0.80), 28.14 (0.20) ppm; **3**: 201.43 (0.83), 209.72 (0.17)]. Mit Temperaturerhöhung verbreitern sich diese und fallen zu einem Singulett zusammen. (**2**: 27.39; **3**: 204.57 ppm bei 240 K).

Die den Signaländerungen zugrundeliegenden Ligandenbewegungen weisen Aktivierungsbarrieren von $\Delta G_{165}^{\pm 1} = 28.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G_{165}^{\pm 2} = 27.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für **2** sowie $\Delta G_{165}^{\pm 1} = 28.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $\Delta G_{165}^{\pm 2} = 27.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für **3** auf.

Molekülstruktur von Dicarbonyl($\eta^{4:\text{CH}-}$ 1,3-cycloheptadien)-(trimethylphosphan)chrom(0) (**2**)

Die Koordinationssphäre von **2** (Abb. 3) ist in guter Näherung oktaedrisch. Zwei Carbonyle und der Trimethylphosphan-Ligand besetzen drei faciale Koordinationsstellen. Die Dieneinheit sowie *endo*-5-H des 1,3-Cycloheptadien-Liganden nehmen die restlichen drei Plätze ein. Die Bindungswinkel (Tab. 3) der beiden Carbonyle und des Phosphan-Liganden am Chrom weichen nur wenig von 90° ab, das verbrückende *endo*-5-H ist deutlich zu P-1 und C-11 hin abgewinkelt.

Die Cr–C-Abstände (Tab. 3) von C-1 bis C-4 liegen mit 213.9(2) bis 220.8(2) pm in einem recht engen Bereich. Das Kohlenstoffatom C-5, welches über die Wasserstoffbrücke mit dem Zentralmetall verbunden ist, weist von diesem einen Abstand von 235.5(2) pm auf, der deutlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien ist. Besonders stark beeinflusst die Wasserstoffbrücke naturgemäß

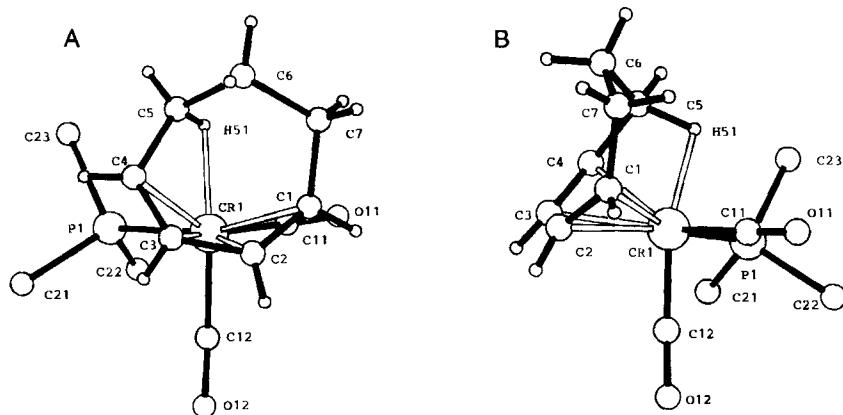


Abb. 3. Molekülstruktur von Dicarbonyl(η^4 -CH_{1,3}-cycloheptadien)(trimethylphosphan)-chrom(0) (2). A: Projektion etwa senkrecht zur koordinierten Dien-Einheit; B: Projektion etwa parallel zur koordinierten Dien-Einheit. Die Wasserstoffatome des Trimethylphosphan-Liganden sind nicht gezeichnet

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von 2

| | | | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|----------|
| CR(1)-P(1) | 231.6(1) | C(2)-C(3) | 140.2(3) | C(6)-H(6) | 98.2(2) |
| CR(1)-C(1) | 220.8(2) | C(3)-C(4) | 137.5(3) | C(6)-H(61) | 95.(2) |
| CR(1)-C(2) | 214.7(2) | C(4)-C(5) | 147.8(3) | C(7)-H(7) | 99.(2) |
| CR(1)-C(3) | 216.9(2) | C(5)-C(6) | 152.7(3) | C(7)-H(71) | 97.(2) |
| CR(1)-C(4) | 213.9(2) | C(6)-C(7) | 151.0(3) | O(11)-C(11) | 116.3(2) |
| CR(1)-C(5) | 235.5(2) | C(1)-H(1) | 90.(2) | O(12)-C(12) | 117.6(2) |
| CR(1)-C(11) | 182.1(2) | C(2)-H(2) | 90.(2) | P(1)-C(21) | 180.7(3) |
| CR(1)-C(12) | 178.7(2) | C(3)-H(3) | 94.(2) | P(1)-C(22) | 181.2(2) |
| CR(1)-H(51) | 185(2) | C(4)-H(4) | 84.(2) | P(1)-C(23) | 182.8(2) |
| C(1)-C(2) | 139.2(3) | C(5)-H(5) | 87.(2) | | |
| C(1)-C(7) | 149.9(3) | C(5)-H(51) | 116.(2) | | |
| P(1)-CR(1)-C(1) | 165.12(6) | C(2)-CR(1)-C(5) | 83.18(9) | C(11)-CR(1)-H(51) | 83.5(6) |
| P(1)-CR(1)-C(2) | 153.26(7) | C(2)-CR(1)-C(11) | 113.85(9) | C(12)-CR(1)-H(51) | 165.7(6) |
| P(1)-CR(1)-C(3) | 116.64(6) | C(2)-CR(1)-C(12) | 89.83(9) | CR(1)-H(51)-C(5) | 100.4(6) |
| P(1)-CR(1)-C(4) | 90.80(6) | C(2)-CR(1)-H(51) | 104.3(5) | C(2)-C(1)-C(7) | 127.4(2) |
| P(1)-CR(1)-C(5) | 93.03(6) | C(3)-CR(1)-C(4) | 37.23(8) | C(1)-C(2)-C(3) | 126.1(2) |
| P(1)-CR(1)-C(11) | 92.36(6) | C(3)-CR(1)-C(5) | 67.13(8) | C(2)-C(3)-C(4) | 124.5(2) |
| P(1)-CR(1)-C(12) | 85.13(6) | C(3)-CR(1)-C(11) | 150.76(9) | C(3)-C(4)-C(5) | 122.8(2) |
| P(1)-CR(1)-H(51) | 82.91(5) | C(3)-CR(1)-C(12) | 96.49(9) | C(4)-C(5)-C(6) | 115.9(2) |
| C(1)-CR(1)-C(2) | 37.26(8) | C(3)-CR(1)-H(51) | 95.8(6) | C(5)-C(6)-C(7) | 110.0(2) |
| C(1)-CR(1)-C(3) | 69.35(9) | C(4)-CR(1)-C(5) | 38.03(8) | C(1)-C(7)-C(6) | 113.9(2) |
| C(1)-CR(1)-C(4) | 87.37(9) | C(4)-CR(1)-C(11) | 148.10(9) | H(5)-C(5)-H(51) | 92.(2) |
| C(1)-CR(1)-C(5) | 76.52(8) | C(4)-CR(1)-C(12) | 122.65(9) | H(6)-C(6)-H(61) | 111.(2) |
| C(1)-CR(1)-C(11) | 81.60(9) | C(4)-CR(1)-H(51) | 65.4(6) | H(7)-C(7)-B(71) | 107.(2) |
| C(1)-CR(1)-C(12) | 108.25(9) | C(5)-CR(1)-C(11) | 110.09(8) | C(21)-P(1)-C(22) | 101.5(1) |
| C(1)-CR(1)-H(51) | 82.9(5) | C(5)-CR(1)-C(12) | 160.65(9) | C(21)-P(1)-C(23) | 101.6(2) |
| C(2)-CR(1)-C(3) | 37.91(8) | C(5)-CR(1)-H(51) | 28.9(6) | C(22)-P(1)-C(23) | 100.8(1) |
| C(2)-CR(1)-C(4) | 69.99(9) | C(11)-CR(1)-C(12) | 89.24(9) | | |

die Abstände zu den beteiligten Atomen. Mit 185(2) ist Cr-endo-5-H länger als in Cr-H-Cr-Brücken (173.5 pm)¹². Aufgeweitet ist auch der Abstand zwischen C-5 und endo-5-H (116(2) pm) gegenüber exo-5-H (87(2) pm). Die Cr-H-C-Brücke ist mit 100.4° abgewinkelt.

Innerhalb des 1,3-Cycloheptadien-Liganden liegen die C–C-Abstände im normalen Bereich. Die Dien-Einheit zeigt praktisch gleiche C–C-Bindungslängen, der Mittelwert beträgt 139.0 pm mit der Tendenz zu kurz-lang-kurz. Etwas verkürzt sind die Bindungen C-4–C-5 (147.8 ppm) sowie weniger ausgeprägt C-1–C-7 (149.9 pm). C-1 bis C-5 spannen eine Ebene auf, aus der die Atome nur wenig ausgelenkt sind. Aus dieser Ebene sind C-6 und C-7 herausgewinkelt. D. h. der Siebenring nimmt eine Halbsessel-Konformation ein.

Stereochemie

Die Röntgenstrukturanalyse von **2** ergibt für das Zentralmetall eine quasi-oktaedrische Koordinationssphäre, wenn der 1,3-Cycloheptadien-Ligand, der über eine Dien-Einheit und eine C–H-Brücke an das Chrom koordiniert ist, als dreizählig aufgefaßt wird. Die Ausbildung der C–H–Cr-Brücke hat den Verlust der Spiegelebene im Bindungssystem des 1,3-Cycloheptadiens zur Folge. Legt man für **1** und **3** ähnliche Bindungsverhältnisse wie für **2** zugrunde, so liegt **1** als Enantiomerenpaar vor (Abb. 4). Als Chiralitätszentrum fungiert C-5 (*R*) oder C-7 (*S*). Die Numerierung der Ringkohlenstoffatome wird im Uhrzeigersinn vorgenommen und

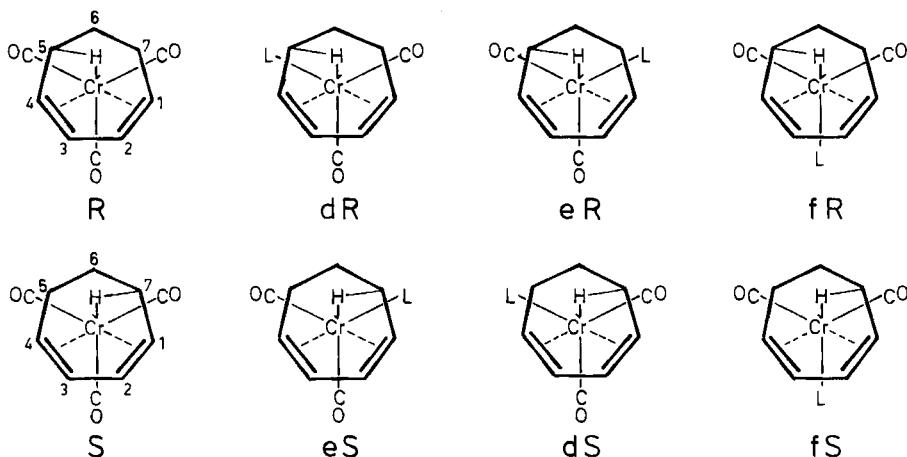


Abb. 4. Schematische Darstellung der denkbaren Stereoisomeren von **1**–**3**

der Ring von der dem Metall abgewandten Seite betrachtet. Mit der Einführung eines Donorliganden in **2** und **3** erhöht sich die Zahl möglicher Stereoisomeren auf sechs. D. h. es gibt drei diastereomere Enantiomerenpaare, die in Abb. 4 dargestellt sind. Die verschiedenen Stereoisomeren werden, entsprechend den quasi-oktaedrischen Dien-Komplexen^{3,5)}, durch Angabe der Chiralität des $\eta^{4:\text{CH}}\text{-1,3-Cycloheptadien}$ - sowie der Position des Donorliganden mit d–f gekennzeichnet. Dabei ist willkürlich festgelegt, daß die Dieneinheit b und c, die C–H–Cr-Brücke a besetzt.

Diskussion

Übergangsmetall-Komplexe mit σ - oder π -gebundenen Organyl-Liganden, die zusätzlich zwischen einem Kohlenstoffatom und dem Metall eine 2-Elektronen-3-Zentren Wasserstoff-Brücke ausbilden, werden in jüngster Zeit mit großer Aufmerksamkeit studiert^{11,13,14}. In diesen Komplexen kommt die Fähigkeit von Übergangsmetallen zum Tragen, selbst inerte C—H-Bindungen aktivieren zu können, was bei einigen katalytischen Prozessen eine bedeutsame Rolle spielt.

C—H—Metall-Brücken bilden sich mitunter in Komplexen mit koordinativ ungesättigten Zentralmetallen aus und stabilisieren diese. Ein Grund für die Entstehung solcher Komplexe dürften sterische Wechselwirkungen innerhalb des Organyl-Liganden sowie zwischen diesen und den anderen Liganden sein. Dies wird überzeugend durch die 1,3-Cycloheptadien-Komplexe **1**—**3** verdeutlicht. Während 1,3-Cyclohexadien mit Hexacarbonylchrom(0) photochemisch zu $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)$ und $\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)_2$ reagiert³, in denen das Chrom jeweils der 18-Elektronen-Regel genügt, entsteht mit dem um eine Methylengruppe größeren Siebenring die Elektronen-Mangel-Verbindung **1** und in geringfügiger Menge $\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_{10})_2$. Die Größe des Ringsystems beeinflusst offenbar die sterischen Gegebenheiten der cyclischen η^4 -Dien-Liganden.

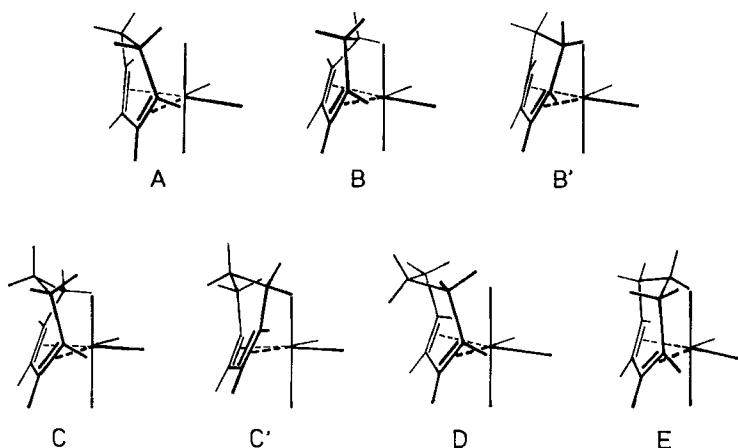


Abb. 5. Ringkonformationen von η^4 -1,3-Cyclohexadien- und η^4 -1,3-Cycloheptadien-Liganden

In den η^4 -1,3-Cyclohexadien- oder η^4 -1,3-Cycloheptadien-Liganden sind die vier sp^2 -Kohlenstoffatome der Dien-Einheit in einer Ebene fixiert. Dadurch ist die Zahl der möglichen Ringkonformationen gegenüber den freien Dienen eingeschränkt (Abb. 5). Für den η^4 -1,3-Cyclohexadien-Liganden sind drei Halbsesselformen, eine mit C_s -Symmetrie (**A**) und zwei enantiomere mit C_1 -Symmetrie (**B**, **B'**) denkbar. Bei dem η^4 -1,3-Cycloheptadien-Liganden sind zwei enantiomere Halbsesselformen (**C**, **C'**), eine Wannen- (**D**) und eine Sesselkonformation (**E**), die beiden letzteren mit C_s -Symmetrie, möglich.

Betrachtet man die sterische Anordnung der Methylengruppen von η^4 -1,3-Cyclohexadien- und η^4 -1,3-Cycloheptadien-Liganden in oktaedrischen Komplexen sowie ihre möglichen Wechselwirkungen mit einem Liganden in a-Stellung, so ergeben sich deutliche Unterschiede. Der η^4 -1,3-Cyclohexadien-Ligand besitzt in der Konformation A ekliptisch angeordnete Methylengruppen, die *endo*-Methylenprotonen haben nur geringe Wechselwirkung mit einem a-ständigen Liganden. In den Konformationen B, B' stehen zwar die Methylenprotonen auf Lücke, *endo*-5-H bzw. -6-H ragen jedoch in den Bereich der a-Position.

Eine vergleichbare Situation ist für den η^4 -1,3-Cycloheptadien-Liganden in den C, C'-Konformationen gegeben. Die *endo*-Protonen 5-H bzw. 7-H blockieren die a-Position. Bei der Wannenform D ist einerseits mit einer sterischen Wechselwirkung zwischen *endo*-5-H und *endo*-7-H zu rechnen, andererseits auch mit einer Wechselwirkung zwischen diesen Protonen und der a-Position. In der Sesselform E nimmt *endo*-6-H die a-Position ein. In allen genannten Konformationen des 1,3-Cycloheptadien-Liganden stehen die Protonen der drei Methylengruppen auf Lücke, ein oder zwei *endo*-Protonen beanspruchen mehr oder weniger Raum im Bereich der a-Position.

Diese stereochemischen Überlegungen erlauben eine Erklärung, warum bei den Komplexen 1–3 ein a-ständiger CO-Ligand fehlt und der Elektronenmangel durch eine C–H–Cr-Brücke abgebaut wird. Prinzipiell könnte die C–H–Cr-Brücke sowohl von C-5 bzw. C-7 als auch von C-6 ausgehen. Die Nachbarschaft koordinierter sp^2 -C-Atome scheint jedoch für die Aktivierung der Methylengruppe von Wichtigkeit.

Schließlich stellt sich die Frage, ob auch 1,3-Cyclohexadien als $\eta^{4:\text{CH}}$ -Dien-Ligand fungieren könnte. In der B, B'-Konformation stehen gegenüber der A-Form dem Energiegewinn durch die auf Lücke gedrehten Methylenprotonen und einer C–H–Cr-Brücken-Bindung der Energieaufwand für die Abspaltung des a-ständigen CO-Liganden gegenüber. Bei bestimmten Ligandenkombinationen sollte es daher möglich sein, $\eta^{4:\text{CH}}$ -1,3-Cyclohexadien-Komplexe zu synthetisieren.

Die ^1H -NMR-Tieftemperaturspektren von 1–3 spiegeln die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse der $\eta^{4:\text{CH}}$ -1,3-Cycloheptadien-Liganden wider. Komplex 1 liegt naturgemäß als Enantiomerenpaar vor. Die Signale von 1-, 2-, 3-, 4-H, der *endo*-Protonen 5-, 6-, 7-H und der *exo*-Protonen 5-, 6-, 7-H des R-Enantiomeren entsprechen 4-, 3-, 2-, 1-H, den *endo*-Protonen 7-, 6-, 5-H sowie *exo*-7-, -6-, -5-H des S-Enantiomeren. Bei Erhöhung der Meßtemperatur fallen bis auf die Signale von *endo*-6-H und *exo*-6-H alle übrigen paarweise zusammen und täuschen so C_s -Symmetrie für 1 vor. Als mögliche Übergangszustände bzw. Intermediate bei der gegenseitigen Umwandlung der beiden Enantiomeren sind die Wannenform D oder die Sesselform E für den 1,3-Cycloheptadien-Liganden (Abb. 6) zu diskutieren. Im Falle von D ist mit einer schwachen Wechselwirkung zwischen *endo*-5-H und -7-H mit dem Chrom zu rechnen. Die Konformation E hätte eine C–H–Cr-Brücke mit *endo*-H-6 zur Folge. Der Wannenform D ist als Übergangszustand der Vorzug einzuräumen, da sie durch geringfügige Ortsänderung der drei Methylengruppen eingenommen werden kann. Dagegen erfordert E vor Ausbildung der C–H–Cr-Brücke noch eine Ringinversion.

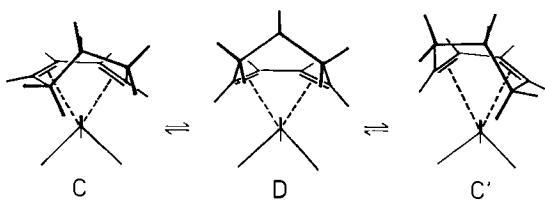


Abb. 6. Gehinderter Bindungswechsel des $\eta^{4:\text{CH}}\text{-}1,3\text{-Cycloheptadien-Liganden}$ in **1–3** mit der Wannenkonformation **D** als Übergangszustand

Die zweite, NMR-spektroskopisch beobachtete Ligandenbewegung zeigt einen Austausch der *endo*-Protonen 5-H bis 7-H sowie der Dien- und *exo*-Protonen 1-H bis 7-H an, was am Auftreten nur zweier, noch etwas austauschverbreiterter Signale bei 380 K zu ersehen ist. Die beiden am Austausch beteiligten Protonengruppen können zusätzlich noch durch Spinsättigung-Übertragungs-Experimente identifiziert werden. Durch diesen Austausch erhalten **1–3** scheinbar $C_{\infty v}$ -Symmetrie. Der Ablauf des Austausches ist mit einer raschen 1,5-H-Wanderung der *endo*-Protonen und einer damit verbundenen Verschiebung der Dien-Einheit zu erklären. Als Intermediat ist ähnlich wie bei Tricarbonyl($\eta^{3:\text{CH}}\text{-}2\text{-cyclohexen-1-yl}$)mangan^{13,14)} ein Tricarbonyl($\eta^5\text{-}2,4\text{-cycloheptadien-1-yl}$)hydridochrom nicht unwahrscheinlich. Im Falle eines durch Cokondensation aus Chrom, 1,3-Cyclooctadien und Phosphortrifluorid gewonnenen Produktes wurde eine $\text{Cr}(\text{PF}_3)_3\text{H}(\eta^5\text{-C}_8\text{H}_{11})$ -Struktur vorgeschlagen¹⁵⁾. Die Bindungsverhältnisse in diesem Komplex dürften jedoch mit denen von **1–3** vergleichbar sein.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Tieftemperaturspektrum von **3** lässt für den $\eta^{4:\text{CH}}\text{-C}_7\text{H}_{10}$ -Liganden die gleichen Signale wie **1** erkennen. Zusätzlich treten weitere, Intensitätsschwächere Resonanzen auf, von denen aber infolge austausch- und Viskositätsbedingter Linienverbreiterung nicht alle lokalisiert werden können. Bei **2** ist die Erkennung der intensitätsschwächeren Signale praktisch nicht möglich, da bei den tiefsten, noch erreichbaren Temperaturen noch eine beträchtliche Austauschverbreiterung gegeben ist. Daß **2** und **3** als Isomerengemische vorliegen, die sich gehindert ineinander umwandeln, folgt klar aus den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren.

Es ist naheliegend, den überwiegenden Isomeren von **2** und **3** eine vergleichbare Struktur, wie sie an **2** für den festen Zustand röntgenographisch gefunden wurde, d. h. *dR* und *eS*, zuzuschreiben. Die weniger begünstigten Isomeren könnten entweder *dS*, *eR* oder *fR*, *fS* sein.

Nun zeigt das Zusammenfallen der starken und schwachen Signale von **3** eine rasche Isomerisierung bei 240 K an. Trotzdem werden noch jeweils zehn verschiedene $^1\text{H-NMR}$ -Signale für den $\eta^{4:\text{CH}}\text{-C}_7\text{H}_{10}$ -Liganden beobachtet. Daraus folgt unmittelbar, daß die Chiralität der Komplexe **2** und **3** auch bei rascher Isomerisierung erhalten bleibt.

Für die Isomerisierung bieten sich verschiedene Bewegungsabläufe an. Zum einen ein Austausch der C–H–Cr-Brücke zwischen den Kohlenstoffatomen 5 und 7, entsprechend der Enantiomerisierung von **1**. Hierbei ändern die übrigen Liganden ihre Position gegenüber dem koordinierten 1,3-Cycloheptadien nicht, d. h. es findet eine *dR*–*dS*–*eR*–*eS*-Isomerisierung statt. Zum gleichen spektroskopischen Ergebnis würde allerdings auch eine *dR*–*eR*–*fR*–*dS*–*eS*–*fS*-Iso-

merisierung führen, d. h. eine Rotation der drei facialen Liganden gegen den Molekülrest, ohne daß ein Wechsel der C—H—Cr-Brücke erfolgt. Gegen eine solche Vorstellung sprechen die praktisch übereinstimmenden Aktivierungsbarrieren von 1—3. Eine Aussage, ob gleichzeitig mit dem Austausch der Ringprotonen durch 1,5-H-Verschiebung die drei Liganden ihre Orientierung zum Molekülrest ändern, ist naturgemäß nicht möglich.

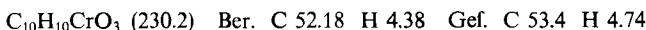
Für die Unterstützung unserer Untersuchungen danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sehr herzlich.

Experimenteller Teil

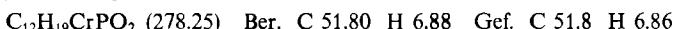
Alle Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren mit P_4O_{10} oder Natrium/Benzophenon absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (0.2—0.5 mm, Merck, Darmstadt) wurde 6 h im Hochvak. bei 433 K ausgeheizt und unter Stickstoff aufbewahrt.

UV-Lampe: TQ 150 (Original Hanau Heraeus, Quarzlampen GmbH). — Photoreaktor: Duran, kühlbar. — NMR-Spektren: WP 200, 200 MHz (1H); 81.01 MHz (^{31}P); 50.29 MHz (^{13}C) (Bruker). — IR-Spektren: Modell 297 (Perkin-Elmer). — CH-Elementaranalysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

Tricarbonyl($\eta^4\text{-CH-}$ 1,3-cycloheptadien)chrom(0) (1): Eine Lösung von 300 mg (1.36 mmol) Hexacarbonylchrom(0) und 1 ml 1,3-Cycloheptadien in 300 ml *n*-Pantan wird bei 203 K etwa 1 h mit einer UV-Lampe bestrahlt. Man leitet einen kräftigen Stickstoffstrom durch die Lösung, um abgespaltenes Kohlenmonoxid schnell auszutreiben. Der Fortgang der Reaktion wird an entnommenen Proben IR-spektroskopisch am Verschwinden der CO-Banden des Cr(CO)_6 verfolgt. Nach genügendem Umsatz wird die dunkelrote Reaktionsmischung über Filterflocken filtriert, mit 80 ml Diethylether versetzt und unter Kühlung so rasch wie möglich aufgearbeitet. Man engt die Lösung bei 238 K im Hochvak. auf etwa 5 ml ein und bringt den Rückstand auf eine mit Kieselgel und *n*-Pantan gefüllte, auf 230 K gekühlte Säule. Mit *n*-Pantan/Ether (3:1) wird zuerst das nicht umgesetzte Cr(CO)_6 und anschließend 1 eluiert. Das Eluat von 1 wird bei 248 K zur Trockene gebracht, der Rückstand mit 20 ml *n*-Pantan und 5 ml Ether aufgenommen und die Lösung zuerst schnell auf 253 K und dann langsam (3 °/h) auf 193 K abgekühlt. Die ausgeschiedenen, dunkelroten Kristalle von 1 werden 5 mal mit je 1 ml kaltem *n*-Pantan gewaschen und anschließend im Hochvak. getrocknet. Ausb. 107 mg (34%, bezogen auf Cr(CO)_6).



Dicarbonyl($\eta^4\text{-CH-}$ 1,3-cycloheptadien)(trimethylphosphan)chrom(0) (2): Eine Lösung von 300 mg (1.12 mmol) Pentacarbonyl(trimethylphosphan)chrom(0) und 1 ml 1,3-Cycloheptadien in 300 ml *n*-Pantan wird bei 203 K etwa 1 h mit einer UV-Lampe bestrahlt. Reaktionsführung und Aufarbeitung wie bei 1. Der Komplex 2 fällt in dunkelroten Kristallen an. 50 mg (16%, bezogen auf $\text{Cr(CO)}_5\text{P}(\text{CH}_3)_3$).



Dicarbonyl($\eta^4\text{-CH-}$ 1,3-cycloheptadien)(trimethylphosphit)chrom(0) (3): Eine Lösung von 300 mg (0.95 mmol) Pentacarbonyl(trimethylphosphit)chrom(0) und 1 ml 1,3-Cycloheptadien in 300 ml *n*-Pantan wird bei 203 K etwa 1 h mit einer UV-Lampe bestrahlt. Reak-

tionsführung und Aufarbeitung wie bei 1. Das Produkt fällt in dunkelroten Kristallen an. 211 mg (68%, bezogen auf $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OCH}_3)_3$).



Röntgenstrukturanalyse von 2¹⁶⁾: $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{CrPO}_2$ kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit den Gitterkonstanten $a = 995.7(4)$, $b = 1278.8(3)$, $c = 669.3(3)$ pm, $\alpha = 105.63(3)^\circ$, $\beta = 106.51(4)^\circ$, $\gamma = 69.16(4)^\circ$, $Z = 2$, $D_{\text{ber.}} = 1.37 \text{ g/cm}^3$. Ein Kristall der Größe $0.20 \times 0.30 \times 0.22$ mm wurde mit monochromatischer $\text{Mo}-K_\alpha$ -Strahlung bei Raumtemp. auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer in $\Theta-2\Theta$ -Betrieb ($2\Theta \leq 50^\circ$) vermessen. Bei den Daten wurde eine empirische Absorptionskorrektur (Ψ -Scan, $\mu(\text{Mo}-K_\alpha) = 9.28 \text{ cm}^{-1}$) angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 1923 unabhängige Reflexe mit $F_o^2 \geq 2.0 \sigma(F_o^2)$ von 2244 gemessenen Reflexen. Die Struktur wurde durch Patterson- und Differenz-Fouriersynthesen gelöst und zu $R = 0.032$, $R_w = 0.026$ verfeinert. Die Wasserstoffatome konnten aus Differenz-Fouriersynthesen eindeutig lokalisiert und mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert werden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Tab. 4. Lageparameter mit Standardabweichungen der Atome von 2 ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

| Atom | x/a | y/b | z/c | $R(\text{\AA}^2)$ | Atom | x/a | y/b | z/c | $R(\text{\AA}^2)$ |
|--------|------------|------------|------------|-------------------|----------|----------|----------|----------|-------------------|
| Cr(1) | 0.51155(5) | 0.24481(3) | 0.88450(7) | 2.58(1) | H (- 3) | 0.381(2) | 0.070(2) | 0.628(3) | 3.5(6)* |
| P (1) | 0.77153(8) | 0.20891(6) | 0.8327(1) | 3.02(2) | H (- 4) | 0.480(2) | 0.155(2) | 0.461(3) | 3.4(6)* |
| O (11) | 0.54749(3) | 0.4317(2) | 1.2566(3) | 5.51(7) | H (- 5) | 0.426(3) | 0.346(2) | 0.499(3) | 4.4(6)* |
| O (12) | 0.6778(2) | 0.0755(2) | 1.1665(3) | 5.21(6) | H (- 6) | 0.133(3) | 0.347(2) | 0.480(4) | 5.1(7)* |
| C (1) | 0.2534(3) | 0.3217(2) | 0.9122(4) | 3.78(8) | H (- 7) | 0.055(3) | 0.443(2) | 0.787(4) | 4.5(6)* |
| C (2) | 0.2871(3) | 0.2058(2) | 0.8720(5) | 4.01(8) | H (51) | 0.460(3) | 0.359(2) | 0.732(3) | 4.0(6)* |
| C (3) | 0.3607(3) | 0.1487(2) | 0.6526(5) | 4.16(8) | H (61) | 0.183(3) | 0.461(2) | 0.530(4) | 6.0(8)* |
| C (4) | 0.4244(3) | 0.1979(2) | 0.5509(4) | 3.92(8) | H (71) | 0.212(3) | 0.483(2) | 0.879(4) | 5.0(7)* |
| C (5) | 0.3842(3) | 0.3226(2) | 0.5749(4) | 3.70(7) | H(211) | 0.866(3) | 0.009(2) | 0.789(4) | 6.7(8)* |
| C (6) | 0.2053(3) | 0.3909(2) | 0.5734(5) | 4.71(9) | H(212) | 0.994(3) | 0.045(2) | 0.738(4) | 7.2(8)* |
| C (7) | 0.1735(3) | 0.4187(2) | 0.7944(5) | 4.39(9) | H(213) | 0.821(3) | 0.037(2) | 0.598(4) | 8.1(9)* |
| C (11) | 0.5368(3) | 0.3576(2) | 1.1130(4) | 3.41(7) | H(221) | 1.027(3) | 0.209(2) | 1.053(4) | 5.3(7)* |
| C (12) | 0.6085(3) | 0.1427(2) | 1.0550(4) | 3.47(7) | H(222) | 0.884(3) | 0.312(2) | 1.137(4) | 5.6(7)* |
| C (21) | 0.8701(4) | 0.0627(3) | 0.7238(5) | 5.0(1) | H(223) | 0.928(3) | 0.188(2) | 1.176(4) | 6.4(8)* |
| C (22) | 0.9196(3) | 0.2347(2) | 1.0742(2) | 4.18(8) | H(231) | 0.931(3) | 0.266(2) | 0.665(4) | 7.2(8)* |
| C (23) | 0.8069(3) | 0.2855(3) | 0.6648(5) | 5.22(9) | H(232) | 0.761(3) | 0.266(2) | 0.536(4) | 6.1(7)* |
| H (1) | 0.225(2) | 0.339(2) | 1.039(3) | 3.6(6)* | H(233) | 0.778(4) | 0.374(3) | 0.729(5) | 11(1)* |
| H (2) | 0.277(3) | 0.157(2) | 0.893(3) | 3.9(6)* | | | | | |

* Atome wurden isotrop verfeinert. Anisotrop verfeinerte Atome sind in den isotropen äquivalenten thermischen Parameter definiert als:

$$(4/3) \cdot [a^2 \cdot B(1,1) + b^2 \cdot B(2,2) + c^2 \cdot B(3,3) + ab(\cos \gamma) \cdot B(1,2) + ac(\cos \beta) \cdot B(1,3) + bc(\cos \alpha) \cdot B(2,3)].$$

¹⁾ 25. Mitteil.: M. Kotzian und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **289**, 295 (1985).

²⁾ I. Fischler, M. Budzwait und E. A. Koerner von Gustorf, J. Organomet. Chem. **105**, 325 (1976).

³⁾ M. Kotzian, C. G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem. **229**, 29 (1982).

⁴⁾ C. G. Kreiter und S. Özkar, J. Organomet. Chem. **152**, C13 (1978).

⁵⁾ M. Kotzian, C. G. Kreiter, G. Michael und S. Özkar, Chem. Ber. **116**, 3637 (1983).

⁶⁾ M. Kotzian, Dissertation, Universität Kaiserslautern 1982.

⁷⁾ C. G. Kreiter, M. Kotzian, U. Schubert, R. Bau und M. A. Bruck, Z. Naturforsch. **39b**, 1553 (1984).

⁸⁾ C. G. Kreiter und G. Michael, Z. Naturforsch. **39b**, 1738 (1984).

⁹⁾ D. M. Adams, Metall-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Ltd, London 1967.

¹⁰⁾ D. S. Stephenson und G. Binsch, Quantum Chem. Progr. Exch. **10**, 365 (1978).

¹¹⁾ M. Brookhart und M. L. H. Green, J. Organomet. Chem. **250**, 395 (1983).

- ¹²⁾ *J. L. Petersen, R. K. Brown und J. M. Williams*, Inorg. Chem. **20**, 158 (1981).
- ¹³⁾ *M. Brookhart und A. Lukacs*, Organometallics **2**, 649 (1983).
- ¹⁴⁾ *M. Brookhart, W. Lamanna und R. Pinhas*, Organometallics **2**, 638 (1983).
- ¹⁵⁾ *J. R. Blackborow, C. R. Eady, F.-W. Grevels, E. A. Koerner von Gustorf, A. Scrivanti, O. S. Wolfbeis, R. Benn, D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts und Y. H. Tsay*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 661.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51278, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[353/84]