

## Chrom- $\pi$ -Sandwich-Komplexe mit Achtring-Olefinen

Jörn Müller\*, Walter Holzinger und Frank H. Köhler<sup>1)</sup>

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 28. Juli 1975

Bei der Umsetzung von  $\text{CrCl}_3$  mit  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  in Gegenwart eines Gemisches von 1,3-Cyclooctadien und 1,3,5-Cyclooctatrien entstehen nebeneinander Bis(cyclooctadienyl)chrom(II) (1) und (Cyclooctadienyl)(1,3,5-cyclooctatrien)chrom(I) (2). 1 läßt sich durch Dehydrierung in (1,3,5-Cyclooctatrien)(3a-6a- $\eta$ -2,3-dihydro-1H-pentalenyl)chrom(I) (3) überführen. Die Verbindungen 1–3 sind paramagnetisch. Das System  $\text{CrCl}_3/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr/Cyclooctatetraen}$  liefert diamagnetisches Tris(cyclooctatetraen)dichrom(0) 4. Die Eigenschaften sowie die Massen- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der  $\pi$ -Komplexe werden beschrieben.

### Chromium $\pi$ -Sandwich Complexes with Eight-Membered Cyclic Olefins

$\text{CrCl}_3$  reacts with  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  in the presence of a mixture of 1,3-cyclooctadiene and 1,3,5-cyclooctatriene to give bis(cyclooctadienyl)chromium(II) (1) and (cyclooctadienyl)(1,3,5-cyclooctatriene)chromium(I) (2). 1 can be converted into (1,3,5-cyclooctatriene)(3a-6a- $\eta$ -2,3-dihydro-1H-pentalenyl)chromium(I) (3) by dehydrogenation. The compounds 1–3 are paramagnetic. The system  $\text{CrCl}_3/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr/cyclooctatetraene}$  yields diamagnetic tris(cyclooctatetraene)dichromium(0) 4. The properties as well as the mass and <sup>1</sup>H n.m.r. spectra of the  $\pi$  complexes are described.

Übergangsmetallhalogenide reagieren mit cyclischen Dienen oder Trienen in Gegenwart von Isopropyl-Grignard-Verbindungen unter Bildung von  $\pi$ -Komplexen; dabei treten Metall- $\sigma$ -Alkyl-Verbindungen als reaktive Zwischenstufen auf<sup>2)</sup>. In der Regel werden die Cycloolefine bei der  $\pi$ -Komplexbildung durch Anlagerung oder Abspaltung von Wasserstoff derart verändert, daß das Zentralmetall eine hinreichend stabile Elektronen-Valenzschale erreicht. Diese muß jedoch nicht notwendigerweise mit einer Edelgaskonfiguration identisch sein. So entsteht zwar im System  $\text{CrCl}_3/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr/1,3-Cyclohexadien}$  diamagnetisches, edelgaskonfiguriertes Dibenzolchrom(0)<sup>3)</sup>, im System  $\text{CrCl}_3/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr/Cycloheptatrien}$  (oder 1,3-Cycloheptadien + Cycloheptatrien) wird jedoch der paramagnetische Komplex (1,3-Cycloheptadien)(cycloheptatrienyl)chrom(–I) mit einer 17-Elektronenschale am Zentralmetall gebildet<sup>4, 5)</sup>. Grundsätzlich wäre bei der Grignard-Reaktion mit Siebenring-Olefinen auch mit der Entstehung von (Cycloheptadienyl)(cycloheptatrienyl)chrom(0) zu rechnen gewesen; daß eine derartige Liganden-

<sup>1)</sup> Zugleich: NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Komplexen, X. IX. Mitteil.: F. H. Köhler und G. Matsubayashi, Chem. Ber. 109, 329 (1976).

<sup>2)</sup> J. Müller, H.-O. Stühler und W. Goll, Chem. Ber. 108, 1074 (1975), dort weitere Zitate.

<sup>3)</sup> E. O. Fischer, J. Müller und P. Kuzel, Rev. Chim. (Bucharest) 7, 827 (1962).

<sup>4)</sup> E. O. Fischer, A. Reckziegel, J. Müller und P. Göser, J. Organomet. Chem. 11, P13 (1968).

<sup>5)</sup> J. Müller und B. Mertschenk, Chem. Ber. 105, 3346 (1972).

kombination an einem Übergangsmetall möglich ist, beweist die Existenz des entsprechenden Titankomplexes, der aus  $\text{TiCl}_4$  und Cycloheptatrien in Gegenwart von  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  erhalten wird<sup>6)</sup>. Allgemein sind Vorhersagen über den Ausgang dieser Grignard-Reaktionen nur schwer zu treffen.

Das stark differierende Verhalten der Sechs- und Siebenring- $\pi$ -Systeme veranlaßte uns, entsprechende Untersuchungen auch auf Achtring-Olefine im Hinblick auf die  $\pi$ -Komplexbildung mit Chrom auszudehnen.

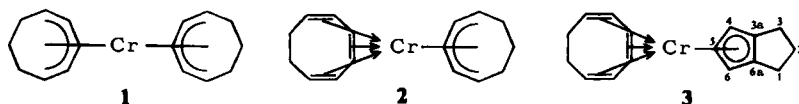
### Präparative Ergebnisse

Setzt man wasserfreies Chrom(III)-chlorid mit Isopropylmagnesiumbromid in Gegenwart von 1,3- oder 1,5-Cyclooctadien unter UV-Bestrahlung in Äther um, so erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung lediglich eine rotbraune, paramagnetische, leicht schmelzende, in Pentan gut lösliche Substanz. Die Konstitutionsermittlung gelang bisher nicht, doch steht fest, daß es sich weder um Tris(allyl)chrom noch um einen  $\pi$ -Komplex mit Achtring-Liganden handelt.

Führt man die Grignard-Reaktion von  $\text{CrCl}_3$  in Gegenwart eines Gemisches von 1,3-Cyclooctadien und 1,3,5-Cyclooctatrien durch, so entstehen nebeneinander mehrere Produkte, die sich durch Tieftemperatur-Chromatographie trennen lassen. Neben der oben erwähnten unbekanntenen Verbindung erhält man **1** in grünschwarzen Nadeln sowie die braune, kristalline Verbindung **2**. Je nach Versuchsbedingungen folgen bis zu vier weitere grüne, gelbgrüne oder gelbe Zonen, die nicht näher untersucht wurden, da sich die betreffenden Substanzen nicht in definierter kristalliner Form gewinnen ließen.

Die Ausbeuten von **1** und **2** werden sowohl durch das molare Verhältnis  $\text{CrCl}_3/i\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgBr}$  (am günstigsten 1 : 4) als auch durch das Verhältnis der eingesetzten Olefine beeinflusst. Bei einem Dien/Trien-Verhältnis von 1 : 2 resultiert ein starker Überschuß an **2**, beträgt das Verhältnis 2 : 1, so überwiegt **1**, zugleich verringert sich jedoch die Gesamtausbeute.

Aus den analytischen Daten sowie den magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften der luftempfindlichen, in Pentan gut löslichen Komplexe lassen sich die Konstitutionen von **1** und **2** ableiten.



Das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von **1** (Gouy-Methode) beträgt  $2.73 \pm 0.1$  BM, entsprechend dem Vorhandensein zweier ungepaarter Elektronen. Das Chromatom erreicht formal lediglich eine 16-Elektronen-Valenzschale, ein elektronisches Analogon zu **1** ist Bis(cyclopentadienyl)chrom(II)<sup>7)</sup>. Demgegenüber weist **2** eine 17-Elektronenkonfiguration am Zentralmetall auf, es wurde ein magnetisches Moment von  $1.93 \pm 0.1$  BM (Gouy-Methode) gemessen, entsprechend der Existenz eines ungepaarten Elektrons; **2** läßt sich elektronisch mit (1,3,5-Cyclooctatrien)(cyclopentadienyl)chrom(I)<sup>8)</sup> vergleichen.

<sup>6)</sup> H. O. van Oven und J. H. de Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **31**, 71 (1971).

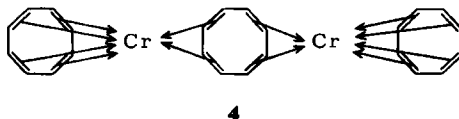
<sup>7)</sup> E. O. Fischer und W. Hafner, *Z. Naturforsch., Teil B* **8**, 444 (1953).

<sup>8)</sup> E. O. Fischer und J. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B* **18**, 1137 (1963).

Der 16-Elektronenkomplex **1** läßt sich durch Erwärmen in Hexan auf 70°C in Gegenwart dehydrierender Agenzien wie Platinmohr oder 1,3,5-Cyclooctatrien in gelbgrünes, kristallines **3** überführen. Diese Verbindung ist um drei H-Atome ärmer als **1** und besitzt ein magnetisches Moment von  $1.56 \pm 0.2$  BM ( $^1\text{H-NMR-Verschiebungsmethode}$ ), d. h. ein ungepaartes Elektron, was einer 17-Elektronen-Valenzschale am Zentralmetall entspricht. Wir ordnen dem Komplex die angegebene Konstitution zu.

Die Umwandlung eines  $\pi$ -gebundenen monocyclischen Achtringes in den 3a–6a- $\eta$ -2,3-Dihydro-1H-pentalenyl-Liganden ist mehrfach beobachtet worden, z. B. beim Erwärmen von (1,5-Cyclooctadien)(cyclooctenyl)kobalt(I) in 1,5-Cyclooctadien<sup>9)</sup>. Unter den drei genannten  $\pi$ -Sandwich-Komplexen des Chroms mit Achtring-Systemen ist **3** thermisch der stabilste; eine Umwandlung von **2** in **3** ließ sich allerdings nicht erzielen.

Führt man die Grignard-Reaktion von  $\text{CrCl}_3$  in Gegenwart von Cyclooctatetraen durch, so erhält man schwarzes, kristallines  $\text{Cr}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3$  (**4**). Ein Komplex dieser Zusammensetzung wurde bereits erwähnt<sup>10)</sup>, bislang jedoch nicht näher beschrieben. Die luftempfindliche Verbindung ist diamagnetisch; der Konstitutionsvorschlag berücksichtigt zunächst lediglich den Umstand, daß beide Chromatome im Komplex edelgaskonfiguriert vorliegen.



Im Gegensatz zu den einkernigen Verbindungen **1–3** ist **4** in Pentan unlöslich; der Komplex löst sich wenig in Äther und ist gut löslich in Benzol, Toluol und Tetrahydrofuran mit tief rotbrauner Farbe.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Grignard-Reaktionen von  $\text{CrCl}_3$  mit cyclischen Oligolefinen macht deutlich, daß bei Achtring-Liganden weitaus vielfältigere Möglichkeiten für die  $\pi$ -Komplexbildung existieren als bei Sechs- und Siebenring-Systemen. Dieses Phänomen läßt sich möglicherweise auf die ausgeprägte Tendenz der Sechs- und Siebenringe zurückführen, gegenüber Chrom als aromatische Benzol- bzw. Cycloheptatrienyl-Liganden zu fungieren, wodurch andere denkbare Alternativen der Komplexbildung unterbunden werden.

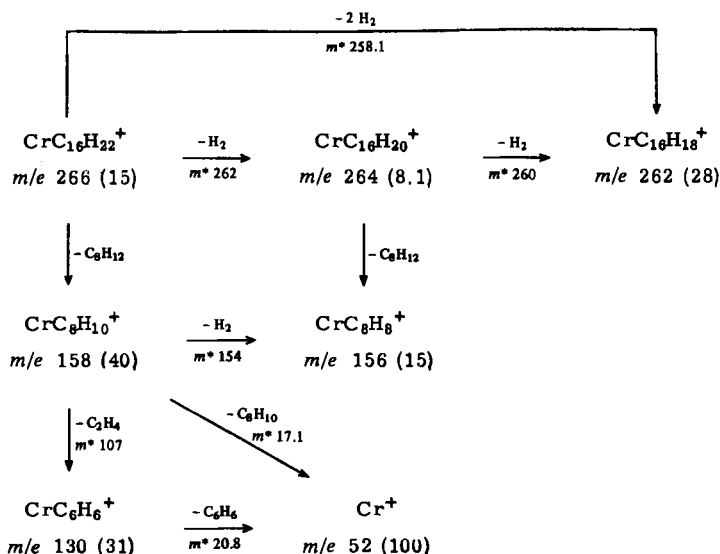
## Massenspektren

Die Komplexe **1** und **3** liefern gut interpretierbare Massenspektren. **4** erleidet vor der Verdampfung in der Ionenquelle vollständige Thermolyse, während **2** nur unter partieller Disproportionierung (Wasserstoffübertragung) in die Gasphase überführbar ist. Das Spektrum von **2** zeigt nämlich ein sich stetig veränderndes Muster von Peaks im Massenbereich zwischen 260 und 266, und nur zu Beginn der Messung tritt unter diesen das zu erwartende Molekül-Ion bei  $m/e = 265$  mit höchster Intensität in Erscheinung.

Aus dem Massenspektrum von **1** läßt sich folgendes Fragmentierungsschema ableiten (in Klammern hinter den  $m/e$ -Werten die relativen Intensitäten;  $m^*$  = metastabiles Ion):

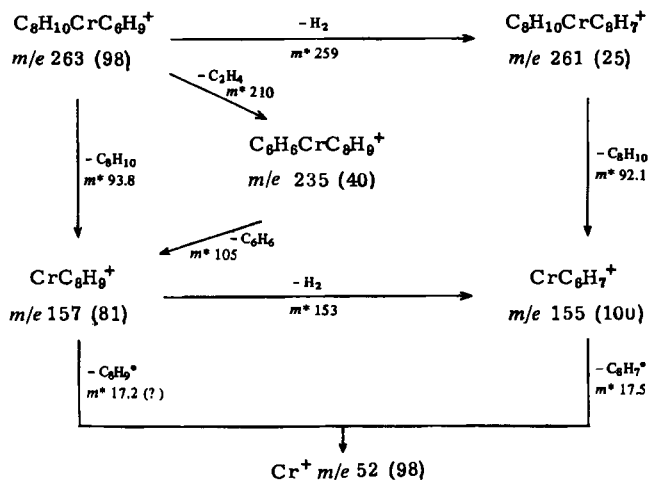
<sup>9)</sup> H. Lehmkuhl, W. Leuchte und E. Janssen, J. Organomet. Chem. **30**, 407 (1971).

<sup>10)</sup> H. Breil und G. Wilke, Angew. Chem. **78**, 942 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 898 (1966).



Schema 1. Fragmentierung von 1 im Massenspektrometer

Der vom Molekül-Ion ausgehende, über die sukzessive Abspaltung von Cyclooctadien (C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>) und Cyclooctatrien (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) verlaufende Fragmentierungsweg läßt sich sowohl mit der Struktur eines Bis(cyclooctadienyl)chroms(II) (1) (eine von 1 abgeleitete primäre C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>-Eliminierung unter Wasserstoffübertragung ist gegenüber dem Verlust eines C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>-Radikals eindeutig bevorzugt) als auch mit der Struktur eines (Cyclooctadien)-(cyclooctatrien)chroms(0) (A) vereinbaren. Gegen A spricht die Tatsache, daß das Molekül-Ion in einem parallelen Zerfallsweg nacheinander bzw. gekoppelt zwei H<sub>2</sub>-Moleküle eliminiert und das entstehende Fragment-Ion bei m/e = 262 wesentlich intensiver ist als



Schema 2. Fragmentierung von 3 im Massenspektrometer

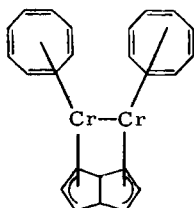
das Molekül-Ion. Läge A vor, so sollte die Abspaltung des  $C_8H_{12}$ -Liganden wesentlich leichter erfolgen als der Verlust von Wasserstoff, die  $(M - 2)^+$ - und  $(M - 4)^+$ -Ionen dürften in diesem Falle nur geringe Intensitäten aufweisen.

Das Massenspektrum und die Fragmentierung von 3 lassen sich problemlos mit der vorgeschlagenen Struktur des Komplexes vereinbaren (vgl. Schema 2). Man stellt weitgehende Analogie zur Zerfallsweise von (Cyclooctatrien)(cyclopentadienyl)chrom(I)<sup>11</sup> fest, insbesondere im Hinblick auf die primäre Teilfragmentierung des  $C_8H_{10}$ -Liganden unter Verlust von Äthylen.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $[D_8]$ Toluol) des diamagnetischen Komplexes 4 ist temperaturabhängig<sup>\*</sup>). Im gesamten untersuchten Temperaturbereich erscheint zunächst stets ein scharfes Singulett bei  $\tau = 4.8$  (16 H), das sich den Protonen zweier, offenbar um die Metall-Ligand-Achsen rotierender Cyclooctatetraen-Ringe zuordnen läßt. Bei  $-60^\circ C$  treten zusätzlich drei Triplets bei  $\tau = 4.46$  (4 H), 5.94 (2 H) und 7.57 (2 H) auf ( $J = 9$  Hz). Diese Triplets verbreitern sich beim Aufwärmen und verschwinden bei Raumtemperatur völlig im Untergrund. Bei  $80^\circ C$  beobachtet man im Schwerpunkt der Triplets des Tieftemperatur-Spektrums ein scharfes Singulett bei  $\tau = 5.4$  (8 H).

Das Spektrum von 4 bei  $-60^\circ C$  läßt sich mit folgendem Strukturvorschlag vereinbaren:



Jedes Cr-Atom ist an eines der Allylsysteme eines 3a,6a-Dihydropentalenyl-Brückenliganden und an einen Cyclooctatetraen-Ring gebunden und erhält dadurch formal eine 17-Elektronen-Valenzschale. Aufgrund des Diamagnetismus des Komplexes ist zusätzlich eine Metall-Metall-Bindung zu fordern, was zugleich *cis*-Stellung der Cr-Atome zum Brückenliganden voraussetzt. Der Zusammenfall der Triplett-Signale des Brückenliganden zu einem Singulett im Hochtemperatur-Spektrum läßt sich nur durch einen Übergang des bicyclischen in ein monocyclisches Ringsystem und dessen Rotation um die zweizählige Molekülachse interpretieren. Ein derartiges dynamisches Verhalten eines  $C_8H_8$ -Brückenliganden ist unseres Wissens bislang noch nicht beschrieben worden.

Auch von den paramagnetischen Komplexen 1–3 lassen sich <sup>1</sup>H-NMR-Signale erhalten. Ein typisches Beispiel ist das Spektrum von 1 in Abb. 1; über die Aufnahme-methode wurde kürzlich berichtet<sup>12</sup>). In den gestrichelten Bereichen von Abb. 1 befinden sich nicht wiedergegebene Modulationsseitenbanden; die Flächen der Signale sind wegen der sehr unterschiedlichen Kernspin-Relaxationszeiten nur teilweise miteinander vergleichbar.

<sup>\*</sup>) Nachtrag b. d. Korr. (22. 12. 1975).

<sup>11</sup>) J. Müller und H. Menig, *J. Organomet. Chem.* **96**, 83 (1975).

<sup>12</sup>) F. H. Köhler, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 649 (1975).

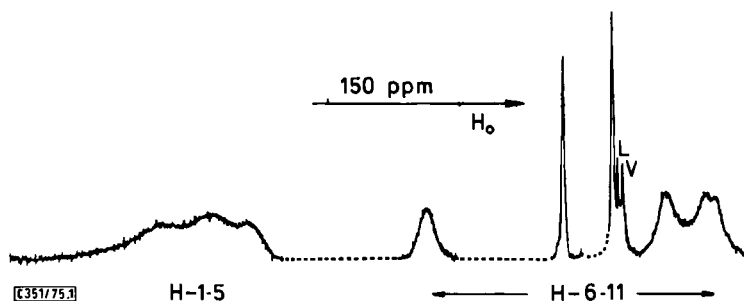


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bis(cyclooctadienyl)chrom(II) (I) bei 308 K (L = Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ , V = Verunreinigung in L, Numerierung der H-Atome s. Abb. 2; s. auch Text)

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum verhält sich **1** wie ein *ortho*-disubstituiertes Chromocen, z. B. Bis(1-5- $\eta$ -isodicyclopentadienyl)chrom(II)<sup>13)</sup>: Weit nach tiefem Feld verschoben treten die Signale des metall-gebundenen Ligandenteils auf; die geringer nach beiden Feldrichtungen verschobenen Signale gehören zu den Methylengruppen, die man als Substituenten des  $\pi$ -Systems auffassen kann. Das  $\pi$ -System liefert in den Grenzen der gegebenen Auflösung nur drei Signale und sollte deshalb weitgehend eben sein. Jedes der sechs Methylen-Protonen ergibt ein Signal. Daraus schließen wir, daß die mögliche Symmetrie  $C_{2h}$  ausscheidet und  $C_1$  (siehe Strukturvorschlag in Abb. 2) oder  $C_2$  vorliegen sollte. Die Ausbildung gestaffelter Konformationen im Methylen-Bereich  $\pi$ -gebundener gespannter Ringe und eine daraus resultierende niedrigere Symmetrie wurde auch in zu **1** verwandten Komplexen nachgewiesen, z. B. in Bis(cycloheptadienyl)ruthenium(II)<sup>14)</sup>.

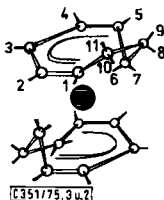


Abb. 2. Strukturvorschlag für **1**

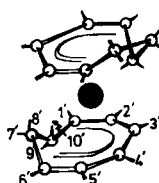


Abb. 3. Strukturvorschlag für **2**

Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** ist mit dem Strukturvorschlag in Abb. 2 in Übereinstimmung. Analog zu substituierten Chromocenen<sup>13)</sup> liegen die drei  $^{13}\text{C}$ -Signale des  $\pi$ -Systems bei weit höherem Feld als die der Methylen-C-Atome (vgl. Tabelle).

Aus den Vorzeichen der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen folgt, daß die Übertragung von ungepaarter Elektronen-Spindichte vom Metall auf den Liganden durch indirekte  $\pi$ -Delokalisierung<sup>15, 16)</sup> beherrscht wird. In den paramagnetischen Verschiebungen dürfte auch ein Pseudokontaktanteil enthalten sein, denn theoretische Arbeiten<sup>17)</sup> lassen für

<sup>13)</sup> F. H. Köhler, Veröffentl. in Vorbereitung.

<sup>14)</sup> J. Müller, C. G. Kreiter, B. Mertschen und S. Schmitt, Chem. Ber. **108**, 273 (1975).

<sup>15)</sup> D. A. Levy und L. E. Orgel, Mol. Phys. **3**, 583 (1961).

<sup>16)</sup> P. K. Burkert, H. P. Fritz, F. H. Köhler und H. Rupp, J. Organomet. Chem. **24**, C 59 (1970).

<sup>17)</sup> R. Krieger und J. Voitländer, Z. Naturforsch., Teil A **27**, 1082 (1972).

Chromocene eine erhebliche  $g$ -Faktorenanisotropie erwarten. Die Signallage der Methylen- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Atome sollte zusätzlich durch  $\sigma$ -Delokalisierung und Hyperkonjugation bestimmt sein. Das erschwert eine genaue Signalzuordnung. Die Zuordnungsvorschläge in der Tabelle orientieren sich an analogen Chromocenen<sup>13)</sup>, an den Abständen  $r$  zwischen beobachtetem Kern und Chrom ( $r$  wächst von H-6 bis H-11 und von C-6 bis C-8) sowie an den Halbwertsbreiten der Signale.

Tab.: Paramagnetische  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen<sup>a)</sup>

Komplex	Kern	Position <sup>b)</sup> 1/5	2/4	3	6	7
1	$^1\text{H}$	$-510 \pm 5$	$-455 \pm 5$	$-420 \pm 5$	$-221 \pm 2$	$+47 \pm 1$
2	$^1\text{H}^c)$	$-530 \pm 10$	$-470 \pm 10$	$-430 \pm 10$	$-223 \pm 5$	$+48 \pm 2$
3	$^{13}\text{C}^d)$	$+264$	$+178$	$-28$		$-398$
Komplex	Kern	8	9	10	11	
1	$^1\text{H}$	$-64.5 \pm 1$	$-13.0 \pm 0.5$	$+89 \pm 2$	$+101 \pm 2$	
2	$^1\text{H}^c)$	$-65 \pm 2$	$-12.5 \pm 0.5$	$+91 \pm 5$	$+101 \pm 2$	
3	$^{13}\text{C}^d)$		$-351$		$-288$	

<sup>a)</sup> In ppm; Vorzeichen bei tiefem Feld negativ; Werte relativ zu den analogen Verschiebungen in (1,5-Cyclooctadien)(cyclooctadienyl)rhodium(I)<sup>2)</sup>.

<sup>b)</sup> Zuordnung vgl. Abb. 2.

<sup>c)</sup> Signale des 1,3,5-Cyclooctadien-Liganden siehe Text.

<sup>d)</sup> Alle  $\pm 2$  ppm.

Der Komplex **2** zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die gleichen Signale wie **1**, obwohl er ein ungepaartes Elektron weniger als **1** besitzt (die Gründe dafür werden noch untersucht). Zusätzlich finden sich Resonanzen bei  $\delta = -325 \pm 10$  (H-1', -6'),  $-188 \pm 5$  (H-8'),  $-1.5 \pm 0.5$  (H-10') und  $+23 \pm 2$  ppm (H-7'), die wir dem 1,3,5-Cyclooctatrien-Liganden zuordnen. Aus Lage und Zahl der Signale leiten wir analog zu **1** den Strukturvorschlag in Abb. 3 ab. Für die Signalzuordnung werden die Protonen in Klammern vorgeschlagen; H-9' vermuten wir unter den Signalen von H-10/11.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** ergab bisher nur Signale bei  $\delta = +18.1, -2.4, +0.9$  und  $+1.3$  ppm. Im Vergleich mit **2** ordnen wir die beiden ersten Resonanzen dem  $\text{C}_8\text{H}_{10}$ -Liganden zu, die restlichen sollten zu Methylen-Protonen des  $\text{C}_8\text{H}_9$ -Ringes gehören. Zur Auffindung der noch zu erwartenden Signale werden weitere Versuche durchgeführt.

Aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Ergebnissen folgt, daß **1**–**3** bei Raumtemperatur nicht fluktuierende Moleküle sind. Versuche bei erhöhter Temperatur werden durch die Zersetzlichkeit der Komplexe in Lösung vereitelt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt, für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Massenspektren: Atlas-CH4, Ionenquelle TO 4, 50 eV. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Jeol-C60 HL, 60 MHz. Bei 4 TMS interner Standard. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker-HX 90.

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas und unter Verwendung absoluter, sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt werden.

1. *Bis(cyclooctadienyl)chrom(II)* (1) und *(Cyclooctadienyl)(1,3,5-cyclooctatrien)chrom(I)* (2): Eine Suspension von 2 g (12.63 mmol) wasserfreiem Chrom(III)-chlorid in 100 ml Äther versetzt man mit 1,3-Cyclooctadien und 1,3,5-Cyclooctatrien im Verhältnis von a) 6.4 ml : 3.2 ml bzw. b) 3.2 ml : 6.4 ml und läßt bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Grignard-Lösung, bereitet aus 1.22 g (50.2 mmol) Magnesium und 4.76 ml Isopropylbromid in 50 ml Äther, unter Rühren zutropfen. Bei langsamem Aufwärmen setzt ab ca.  $-15^\circ\text{C}$  Reaktion ein; die zunächst dunkelgrüne, sich zunehmend dunkelbraun färbende Lösung wird unter Rühren 8 h bei Raumtemp. mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner Typ Q 81, Fa. Heraeus, Hanau) bestrahlt. Sodann werden Äther und überschüssige Olefine i. Hochvak. abgezogen. Den Rückstand eluiert man mit Pentan, filtriert die erhaltene Lösung zunächst über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) und chromatographiert anschließend bei  $-30^\circ\text{C}$  mit Pentan an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) über eine 60 cm lange und 2 cm weite Säule. Die zuerst eluierte, rotbraune Zone enthält die unbekannt Verbindung (S. 1223) und wird verworfen. Aus der zweiten, grünen Zone wird nach Einengen und Abkühlen auf  $-78^\circ\text{C}$  grünschwarzes, kristallines 1 erhalten; Ausb. a) 640 mg (2.40 mmol; 19%), b) 50 mg (0.19 mmol; 1.5%). Nach Umkristallisation aus Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  Schmp.  $99-100^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{Cr}$  (266.3) Ber. C 72.15 H 8.33

Gef. C 71.83 H 8.37 Mol.-Masse 266 (MS)

Die dritte, gelbbraune Zone liefert braunes, kristallines 2; Ausb. a) 180 mg (0.68 mmol; 5.4%), b) 1.6 g (6.03 mmol; 48%). Reinigung wie bei 1; Schmp.  $72^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cr}$  (265.3) Ber. C 72.43 H 7.98

Gef. C 72.24 H 8.06 Mol.-Masse 268 (kryoskop. in Benzol)

Sollte die Trennung von 1 und 2 bei der Chromatographie nicht vollständig sein, so muß die Schnittzone erneut unter den genannten Bedingungen chromatographiert werden.

2. *(1,3,5-Cyclooctatrien)(3a-6a- $\eta$ -2,3-dihydro-1H-pentalenyl)chrom(I)* (3): 200 mg (0.75 mmol) 1 in ca. 20 ml Hexan werden mit einer Spatelspitze Platinmohr oder mit einigen Tropfen 1,3,5-Cyclooctatrien 16 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei sich die Lösung gelbgrün färbt. Anschließend wird über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert, eingeengt und bei  $-78^\circ\text{C}$  auskristallisiert. Ausb. 160 mg (0.61 mmol; 81%). Nach Umkristallisation aus Pentan unter Tiefkühlung Schmp.  $94^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Cr}$  (263.3) Ber. C 72.98 H 7.27

Gef. C 73.12 H 7.41 Mol.-Masse 263 (MS)

3. *Tris(cyclooctatetraen)dichrom(0)* 4: Umsetzung analog zu 1.; Ansatz: 1.0 g (6.31 mmol)  $\text{CrCl}_3$  und 5 ml Cyclooctatetraen in 100 ml Äther; Grignard-Lösung aus 610 mg (25.1 mmol) Mg und 2.4 ml  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  in 50 ml Äther. Nach der UV-Bestrahlung und dem Abziehen des Äthers und überschüssigen Olefins i. Hochvak. wird der Rückstand mit Benzol eluiert und die Lösung über eine mit Glaswolle beschichtete Fritte filtriert. Man zieht das Benzol ab, nimmt in THF auf und filtriert nun über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Nach Einengen kristallisieren bei  $-78^\circ\text{C}$  feine schwarze Nadeln aus. Ausb. 950 mg (2.28 mmol; 72%). Nach Rekristallisation aus THF unter Tiefkühlung Zers. ab ca.  $190^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cr}_2$  (416.4) Ber. C 69.22 H 5.81

Gef. C 69.36 H 6.11 Mol.-Masse 438 (kryoskop. in Benzol)

[351/75]