

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, VIII¹⁾**Photochemische Substitution des Aromaten in (Aromat)Cr(CO)₃-Komplexen durch Fulvene**

Frank Edelmann, Detlev Wormsbächer und Ulrich Behrens*

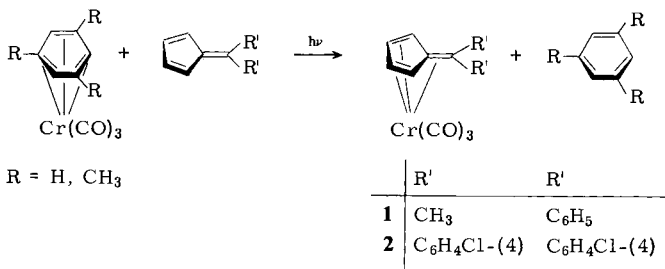
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 5. August 1977

Transition Metal Fulvene Complexes, VIII¹⁾**Photochemical Substitution of Arene in (Arene)Cr(CO)₃ Complexes by Fulvenes**

For the first time a photochemical reaction of (arene)tricarbonylchromium complexes is described, in which the arene is displaced by a cyclic triene. By this method (fulvene)Cr(CO)₃ complexes are formed nearly quantitatively.

Wie vor kurzem berichtet¹⁾, lassen sich Tricarbonyl(fulven)metall-Komplexe der sechsten Nebengruppe leicht durch Umsetzung der entsprechenden Fulvene mit den Verbindungen (CH₃CN)₃-M(CO)₃ (M = Cr, Mo, W) erhalten. In Ergänzung dieser Untersuchungen fanden wir nun ein einfaches photochemisches Verfahren, durch das die Chromkomplexe von aromatisch substituierten Fulvenen in praktisch quantitativer Ausbeute zugänglich sind.



Bei der UV-Bestrahlung von (Benzol)tricarbonylchrom bzw. Tricarbonyl(mesitylen)chrom und äquivalenten Mengen Fulven in THF-Lösung beobachtet man schon nach wenigen Minuten eine Farbvertiefung von Gelb nach Dunkelbraun. Eine CO-Entwicklung läßt sich nicht feststellen. Das Ergebnis der Reaktion ist also keine Substitution eines CO-Liganden durch eine olefinische Doppelbindung des Fulvens. Statt dessen wird der Aromat glatt durch das betreffende Fulven ersetzt. Unseres Wissens liegt hier der erste Fall eines derartigen Aromat-Trioolefin-Austausches vor.

Neben bekannten Verbindungen^{1, 2)} wurden nach dieser Methode erstmalig auch Tricarbonyl-(6-methyl-6-phenylfulven)chrom (**1**) und [6,6-Bis(4-chlorphenyl)fulven]tricarbonylchrom (**2**) in

¹⁾ VII. Mitteil.: F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **134**, 31 (1977).

²⁾ R. L. Cooper, E. O. Fischer und W. Semmlinger, J. Organomet. Chem. **9**, 333 (1967).

Form von glänzenden schwarzen Kristallen synthetisiert. Die Massenspektren der beiden neuen Verbindungen zeigen die Molekül-Ionen der monomeren Komplexe sowie die charakteristische Abspaltung von drei CO-Liganden. Die übrigen spektroskopischen Daten (IR, $^1\text{H-NMR}$) sind in der Tabelle aufgeführt.

Tab.: IR-Absorptionen im (CO)-Bereich und $^1\text{H-NMR}$ -Daten

	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1} , in KBr)	$^1\text{H-NMR}$ (δ -Werte, TMS, CDCl_3)		
1	1971, 1893	2.11 (3, s) (Methyl)	4.60 (2, t), 5.26 (2, t) (Fulvenring)	7.29 (5, m) (Phenyl)
2	1985, 1907	—	4.67 (2, t), 5.44 (2, t) (Fulvenring)	7.41 (8, m) (Aryl)

Vorläufige Ergebnisse zeigen, daß sich die Reaktion nicht auf Azulene als Fulvenkomponente übertragen läßt. Gegenstand derzeitiger Untersuchungen ist das Verhalten anderer cyclischer Triolefine wie z. B. Cyclooctatrien.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz mit getrockneten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen.

Allgemeine Vorschrift: 5 mmol (Benzol)tricarbonylchrom bzw. Tricarbonyl(mesitylen)chrom werden in 150 ml THF gelöst und nach Zugabe von 5 mmol des Fulvens 3 h unter Rühren bei Raumtemp. bestrahlt (125 Watt, Duran-Glas). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus THF (Diarylfulvene) bzw. Ether/Hexan (alkyl-substituierte Fulvene) umkristallisiert. Während die Komplexe von aryl-substituierten Fulvenen nahezu quantitativ erhalten werden, bilden sich die Tricarbonyl(dialkylfulven)chrom-Komplexe nur in Ausbeuten von 20 bis 30%. Hier ist das früher beschriebene Verfahren¹⁾ der photochemischen Synthese überlegen.

Tricarbonyl(6-methyl-6-phenylfulven)chrom (1): Schmp. 119°C (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{CrO}_3$ (304.3) Ber. C 63.16 H 3.98 Cr 17.1

Gef. C 63.30 H 4.21 Cr 17.0 Molmasse 304 (massenspektrometr.)

[6,6-Bis(4-chlorphenyl)fulven]tricarbonylchrom (2): Zers. ab 100°C ohne zu schmelzen.

$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CrO}_3$ (435.2) Ber. C 57.95 H 2.78 Cr 11.9

Gef. C 57.01 H 2.79 Cr 12.2

Molmasse 434 (massenspektrometr., bez. auf ^{35}Cl)

[274/77]