

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XII¹⁾

Über (Azulen)tricarbylchrom(0)-Komplexe

Frank Edelmann* und Ulrich Behrens

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

Eingegangen am 23. Dezember 1977

Transition Metal Fulvene Complexes, XII¹⁾

(Azulene)tricarbylchromium(0) Complexes

The synthesis of (azulene)tricarbylchromium(0) (2) and tricarbonyl(4,6,8-trimethylazulene)chromium(0) (3), the first azulene derivatives of hexacarbonylchromium, is described. The Cr(CO)₃ group is coordinated to the five-membered ring of the azulene. Nucleophilic addition of CH₃Li to 3 leads to the tricarbonyl(1,7-10-η-2,4,6,6-tetramethylbicyclo[5.3.0]deca-2,4,7,9-tetraen-1-yl)chromate anion as salt 4.

Schon 1958 konnte von *Burton* und *Wilkinson*²⁾ der erste Azulen-Carbonyl-Komplex des Molybdäns synthetisiert werden, und seither wurde diese Verbindungsgruppe^{3,4)} eingehend spektroskopisch und röntgenographisch untersucht⁵⁻¹²⁾.

Auch eine analoge Wolframverbindung, Hexacarbonyl(guajazulen)diwolfram(0), wurde inzwischen beschrieben¹²⁾. Es überrascht daher, daß bis heute noch kein Azulen-Carbonyl-Komplex des Chroms isoliert werden konnte^{13,14)}.

Frühere Versuche¹⁵⁾, wie die Umsetzung von Guajazulen mit Cr(CO)₆ in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen oder der photochemische Aromat-Triolefin-Austausch¹⁶⁾ von (Benzol)tricarbylchrom(0) mit Azulen waren erfolglos. Erst durch Umsetzung von Azulenen mit Tris(acetonitril)tricarbylchrom(0) (1)¹⁷⁾ unter milden Reaktionsbedingungen konnten wir nun (Azulen)tricarbylchrom(0) (2) und Tricarbyl(4,6,8-trimethylazulen)chrom(0) (3) synthetisieren.

¹⁾ XI. Mitteil.: F. Edelmann, K.-J. Jens und U. Behrens, Chem. Ber. **111**, 2895 (1978).

²⁾ R. Burton und G. Wilkinson, Chem. Ind. (London) **1958**, 1205.

³⁾ R. Burton, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1960**, 4290.

⁴⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **4**, 475 (1965).

⁵⁾ P. H. Bird und M. R. Churchill, Chem. Commun. **1967**, 705.

⁶⁾ M. R. Churchill und P. H. Bird, Chem. Commun. **1967**, 746.

⁷⁾ J. S. McKechnie und J. C. Paul, Chem. Commun. **1967**, 747.

⁸⁾ P. H. Bird und M. R. Churchill, Inorg. Chem. **7**, 349 (1968).

⁹⁾ M. R. Churchill und P. H. Bird, Inorg. Chem. **7**, 1545 (1968).

¹⁰⁾ F. A. Cotton, D. L. Hunter und P. Lahuerta, J. Organomet. Chem. **87**, C 42 (1975).

¹¹⁾ F. A. Cotton, P. Lahuerta und B. R. Stults, Inorg. Chem. **15**, 1866 (1976).

¹²⁾ F. A. Cotton und B. Hanson, Inorg. Chem. **15**, 2806 (1976).

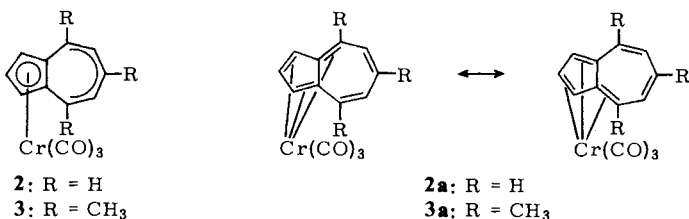
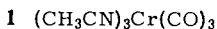
¹³⁾ R. C. Kerber und D. J. Ehntholt, Synthesis **1970**, 449.

¹⁴⁾ Azulen-Chrom-Komplexe, die kein CO enthalten, sind schon länger bekannt: E. O. Fischer und S. Breitschaft, Chem. Ber. **96**, 2451 (1963); H. P. Fritz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **1**, 70 (1963); E. O. Fischer und J. Müller, ebenda **1**, 464 (1963).

¹⁵⁾ F. Edelmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹⁶⁾ F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, Chem. Ber. **111**, 817 (1978).

¹⁷⁾ D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).



Besonders **2** ist extrem oxidationsempfindlich. Lösungen von **2** zersetzen sich bei Luftzutritt sofort unter Abspaltung von Azulen. Beide Komplexe sind gut löslich in THF, Ether und Toluol, wenig löslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen. **3** löst sich mit olivgrüner Farbe. Das Vorliegen einheitlicher Tricarbonyl-Komplexe zeigt sich in den IR- und Massenspektren. Die Massenspektren von **2** und **3** zeigen die Molekül-Ionen der einkernigen Komplexe sowie die charakteristische Abspaltung von drei CO-Liganden.

In den IR-Spektren erscheinen die für eine $\text{M}(\text{CO})_3$ -Gruppe der lokalen Symmetrie C_{3v} zu erwartenden zwei Banden.

Die Struktur der Verbindungen ergibt sich eindeutig aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die Hochfeldverschiebung der Signale der Fünfringprotonen um etwa 2.5 ppm beweist die Koordination der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe über den Cyclopentadienring. Hierfür sind prinzipiell zwei Koordinationsformen zu diskutieren, da das Azulen in der dipolaren (**2**, **3**) oder der olefinischen Grenzstruktur (**2a**, **3a**) komplexiert werden kann. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergibt sich das Vorliegen einer Spiegelebene. Sie läßt sich durch Koordination des Azulens gemäß **2**, **3** oder durch rasche Valenzisomerisierung zwischen den beiden energetisch äquivalenten Fulvenstrukturen **2a**, **3a** erklären. Da aber bis -65°C keine Veränderungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auftreten, fällt die Entscheidung zugunsten der dipolaren Struktur, wie sie auch im Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)-chrom(0) röntgenographisch nachgewiesen wurde¹⁸⁾.

Die endgültige Klärung soll eine zur Zeit in Arbeit befindliche Röntgenstrukturanalyse von **3** bringen.

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

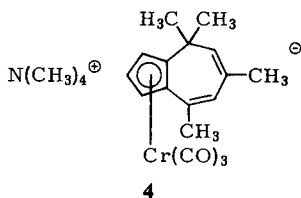
	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1} , in KBr)	$^1\text{H-NMR}$ (δ -Werte, TMS, CDCl_3)
2	1960, 1864	4.70 (d, H^1 , H^3 , $J = 2.8$ Hz), 5.44 (t, H^2), 6.26 – 6.40 (m, $\text{H}^4 - \text{H}^8$)
3	1941, 1836	2.26 (s, 6- CH_3), 2.38 (s, 4,8- CH_3), 4.92 (d, H^1 , H^3 , $J = 3.0$ Hz), 5.50 (t, H^2), 6.68 (s, H^6 , H^7)
4	1871, 1760	

Nach diesen Erkenntnissen sollte eine nucleophile Addition von Lithiumalkylen am Siebenring leicht möglich sein. Analoge Reaktionen an freien Azulenen wurden von *Hafner* et al. ausführlich untersucht¹⁹⁾. Die Alkylierung der Azulene tritt danach bevorzugt in den Positionen 4 und 8 ein. Beispielhaft wurde die Umsetzung von **3** mit Methylolithium untersucht. Die Reaktion verläuft schnell und quantitativ, und das komplexe Anion läßt sich als Tetramethylammonium-

¹⁸⁾ B. Lubke und U. Behrens, J. Organomet. Chem., im Druck.

¹⁹⁾ K. Hafner und H. Weldes, Liebigs Ann. Chem. **606**, 90 (1957).

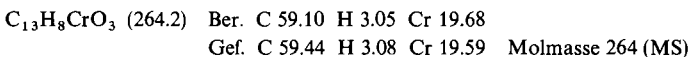
salz **4** ausfällen. Die $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen des Anions liegen im gleichen Bereich, wie sie bei substituierten Tricarbonyl(cyclopentadienyl)chromat(0)-Ionen beobachtet wurden^{20,21}. Ein NMR-Spektrum ließ sich wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Substanz nicht erhalten.



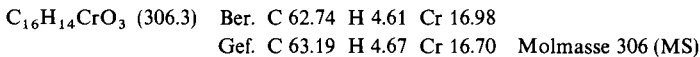
Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Luftausschluß mit getrockneten (Na/K-Legierung) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 der Fa. Perkin-Elmer. — ^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360.

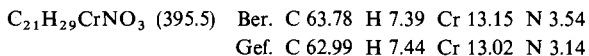
1. (*Azulen*)tricarbonylchrom(0) (**2**): 1.83 g (7.06 mmol) **1**¹⁷⁾ in 50 ml THF werden mit einer Lösung von 1.00 g (7.80 mmol) Azulen in 10 ml THF versetzt. Nach 4-stündigem Rühren bei 40°C wird über eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. abgezogen. Nach Umkristallisieren des Rückstands aus Toluol/Hexan (2:1) Ausb. 0.65 g (35%, bez. auf **1**). Schwarzbraune, in der Durchsicht dunkelgrüne Blättchen vom Schmp. 118°C.



2. Tricarbonyl(4,6,8-trimethylazulen)chrom(0) (**3**): 1.00 g (3.86 mmol) **1**¹⁷⁾ in 30 ml THF und 0.72 g (4.23 mmol) 4,6,8-Trimethylazulen in 10 ml THF werden wie unter 1. beschrieben umgesetzt. Überschüssiges 4,6,8-Trimethylazulen wird aus dem Eindampfrückstand mit Hexan extrahiert. Umkristallisieren aus Toluol/Hexan (1:2) liefert 0.96 g (81%, bez. auf **1**) schwarze, stark glänzende Kristalle vom Schmp. 168°C.



3. Tetramethylammonium-tricarbonyl(1,7-10- η -2,4,6,6-tetramethylbicyclo[5.3.0]deca-2,4,7,9-tetraen-1-yl)chromat(0) (**4**): 200 mg (0.65 mmol) **3** in 40 ml Ether werden unter Rühren mit einer etherischen Lösung von 15 mg (0.68 mmol) Methylolithium versetzt. Nach wenigen Sekunden hellt sich die Farbe von braun nach orange-gelb auf. Die Reaktionslösung wird filtriert und zur Trockne eingeeengt. Der ölige, extrem luftempfindliche Rückstand wird in 30 ml Wasser gelöst. Durch Zugabe von festem Tetramethylammoniumchlorid in geringem Überschuß wird **4** als flockiger, hellgrüner Niederschlag ausgefällt, der von der farblosen Mutterlauge abgetrennt wird. Nach gründlichem Waschen mit Wasser und Ether und Trocknen i. Vak. erhält man 200 mg (78%) grünlich-gelbes Kristallpulver. Zers. ab ca. 182°C.



²⁰⁾ R. L. Cooper, E. O. Fischer und W. Semmlinger, J. Organomet. Chem. **9**, 333 (1967).

²¹⁾ F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **134**, 31 (1977).