

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XII<sup>1)</sup>

## 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, XII<sup>1)</sup>

## (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)<sub>3</sub> group is coordinated to the five-membered ring of the azulene. Nucleophilic addition of CH<sub>3</sub>Li 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*<sup>2)</sup> der erste Azulen-Carbonyl-Komplex des Molybdäns synthetisiert werden, und seither wurde diese Verbindungsgruppe<sup>3,4)</sup> eingehend spektroskopisch und röntgenographisch untersucht<sup>5-12)</sup>.

Auch eine analoge Wolframverbindung, Hexacarbonyl(guajazulen)diwolfram(0), wurde inzwischen beschrieben<sup>12)</sup>. Es überrascht daher, daß bis heute noch kein Azulen-Carbonyl-Komplex des Chroms isoliert werden konnte<sup>13,14)</sup>.

Frühere Versuche<sup>15)</sup>, wie die Umsetzung von Guajazulen mit Cr(CO)<sub>6</sub> in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen oder der photochemische Aromat-Triolefin-Austausch<sup>16)</sup> von (Benzol)tricarbylchrom(0) mit Azulen waren erfolglos. Erst durch Umsetzung von Azulenen mit Tris(acetonitril)tricarbylchrom(0) (1)<sup>17)</sup> unter milden Reaktionsbedingungen konnten wir nun (Azulen)tricarbylchrom(0) (2) und Tricarbyl(4,6,8-trimethylazulen)chrom(0) (3) synthetisieren.

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

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

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

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

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

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

<sup>7)</sup> J. S. McKechnie und J. C. Paul, Chem. Commun. **1967**, 747.

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

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

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

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

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

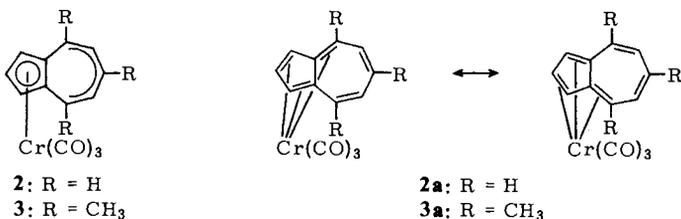
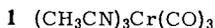
<sup>13)</sup> R. C. Kerber und D. J. Ehntholt, Synthesis **1970**, 449.

<sup>14)</sup> 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).

<sup>15)</sup> F. Edelmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

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

<sup>17)</sup> 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  $-65^\circ\text{C}$  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 wurde<sup>18)</sup>.

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

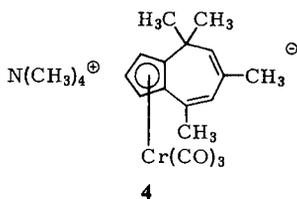
	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ , in KBr)	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ -Werte, TMS, $\text{CDCl}_3$ )
<b>2</b>	1960, 1864	4.70 (d, $\text{H}^1$ , $\text{H}^3$ , $J = 2.8$ Hz), 5.44 (t, $\text{H}^2$ ), 6.26 – 6.40 (m, $\text{H}^4 - \text{H}^8$ )
<b>3</b>	1941, 1836	2.26 (s, 6- $\text{CH}_3$ ), 2.38 (s, 4,8- $\text{CH}_3$ ), 4.92 (d, $\text{H}^1$ , $\text{H}^3$ , $J = 3.0$ Hz), 5.50 (t, $\text{H}^2$ ), 6.68 (s, $\text{H}^6$ , $\text{H}^7$ )
<b>4</b>	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 untersucht<sup>19)</sup>. 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-

<sup>18)</sup> B. Lubke und U. Behrens, J. Organomet. Chem., im Druck.

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

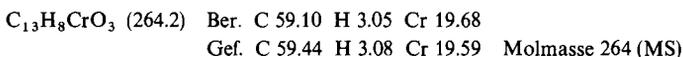
salz **4** ausfällen. Die  $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen des Anions liegen im gleichen Bereich, wie sie bei substituierten Tricarbonyl(cyclopentadienyl)chromat(0)-Ionen beobachtet wurden<sup>20,21</sup>. Ein NMR-Spektrum ließ sich wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Substanz nicht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



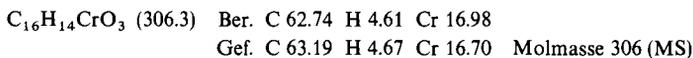
## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengstem Luftausschluß mit getrockneten (Na/K-Legierung) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 der Fa. Perkin-Elmer. —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian EM 360.

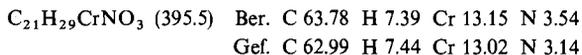
1. (*Azulen*)tricarbonylchrom(0) (**2**): 1.83 g (7.06 mmol) **1**<sup>17)</sup> in 50 ml THF werden mit einer Lösung von 1.00 g (7.80 mmol) Azulen in 10 ml THF versetzt. Nach 4-stündigem Rühren bei 40°C wird über eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvak. abgezogen. Nach Umkristallisieren 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**<sup>17)</sup> 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- $\eta$ -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.



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

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