

Reaktionen von Komplexliganden, XVI¹⁾

Synthese von Inden-Derivaten aus Carben-Komplexen und Alkinen

Karl Heinz Dötz*, Robert Dietz, Charles Kappenstein*),
Dietmar Neugebauer und Ulrich Schubert

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 20. Februar 1979

Pentacarbonyl[methoxy(2,6-dimethylphenyl)carben]chrom(0) (1) reagiert mit Tolan (2) beim Erwärmen in Di-n-butylether zu Tricarbonyl[3a-7a- η^6 -(3-methoxy-1,4-dimethyl-1,2-diphenylinden)]chrom(0) (3). Daneben läßt sich das unkoordinierte Inden-Derivat 4 isolieren, das auch aus dem Tricarbonyl-Komplex 3 durch Ligandensubstitution unter CO-Druck erhalten wurde. Der Molekülbau von 4 wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen und dem von Tricarbonyl[2,3-bis(diethylamino)-1-methoxyinden]chrom(0) (9) gegenübergestellt.

Reactions of Complex Ligands, XVI¹⁾

Synthesis of Indene Derivatives from Carbene Complexes and Alkynes

Pentacarbonyl[methoxy(2,6-dimethylphenyl)carbene]chromium(0) (1) reacts with tolan (2) on warming in di-n-butyl ether to give tricarbonyl[3a-7a- η^6 -(3-methoxy-1,4-dimethyl-1,2-diphenylindene)]chromium(0) (3). Moreover the uncoordinated indene derivative 4 which is also accessible from the carbonyl complex 3 *via* ligand substitution under CO pressure can be isolated. The structure of 4 was established by an X-ray analysis, and was compared with that of tricarbonyl[2,3-bis(diethylamino)-1-methoxyindene]chromium(0) (9).

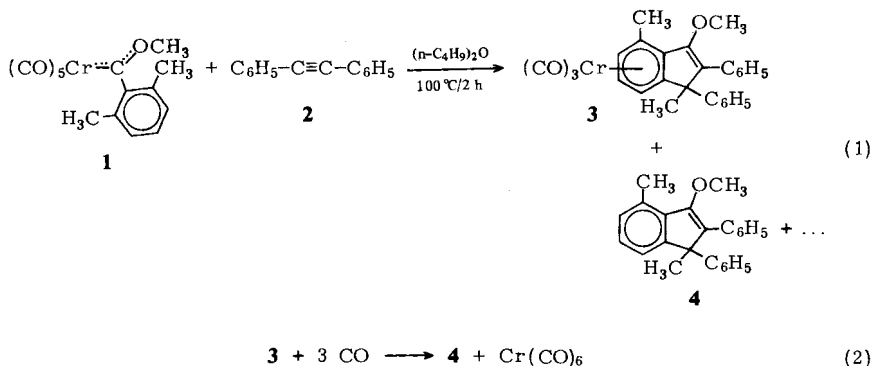
Pentacarbonyl(phenylcarben)-Komplexe des Chroms reagieren mit Alkinen beim Erwärmen in Donorlösungsmitteln zu Tricarbonyl-Komplexen substituierter 1-Naphthole²⁾. Dabei tritt unter dem koordinierenden Einfluß des Metalls eine Cyclisierung von Carbenligand, Carbonylligand und Alkin Komponente ein. Wir untersuchten nun, ob die dafür erforderliche Anellierung des Phenylcarbensusbstituenten durch 2,6-Disubstitution des aromatischen Rings blockiert werden kann.

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Das durch Addition von 2-Lithio-*m*-xylole an Hexacarbonylchrom und anschließende Alkylierung des Acylmetallats mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat zugängliche Pentacarbonyl[methoxy(2,6-dimethylphenyl)carben]chrom(0) (1) reagiert mit Tolan (2)

¹⁾ Ständige Anschrift: Laboratoire de Chimie Minerale, Université de Reims, B.P. 347 F-51062 Reims.

beim Erwärmen in Di-n-butylether zu Tricarbonyl[3a-7a- η^6 -(3-methoxy-1,4-dimethyl-1,2-diphenylinden)]chrom(0) (**3**) [Gl. (1)]. Daneben läßt sich noch das unkoordinierte Inden-Derivat **4** isolieren, das auch aus dem Komplex **3** durch Ligandensubstitution unter CO-Druck erhalten werden kann [Gl. (2)].



Erste Hinweise auf die Konstitution der Reaktionsprodukte lieferten die IR- und ^1H -NMR-Spektren. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **3** bei 1960, 1896 und 1883 cm^{-1} zeigen das Vorliegen einer $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Gruppe an. Aus den ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1) ist für **3** als charakteristisches Strukturelement ein trisubstituierter Benzolkern abzuleiten, dessen hochfeldverschobene Ringprotonen eine Koordination an das Tricarbonylchrom-Fragment beweisen. Während die beiden an den Phenylring gebundenen Methylgruppen im Carben-Komplex **1** bei Temperaturen bis hinab zu -40°C (in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) magnetisch äquivalent sind, – woraus auf eine ungehinderte Rotation des Xylylrestes um die $\text{C}_{\text{Xylyl}}\text{---}\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindung zu schließen ist –, beobachtet man im Reaktionsprodukt **4** selbst beim Erwärmen auf $+130^\circ\text{C}$ (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$) keine Koinzidenz der Methylprotonensignale. Dies spricht auch gegen eine chemische Äquivalenz dieser Methylgruppen, wie sie bei einem als Alternative denkbaren Cyclopropen-Derivat als [2+1]-Cycloadditionsprodukt des Carbenliganden an das Alkin zu erwarten wäre. Von den beiden Methylsignalen für **3** und **4** dürfte jeweils das bei höherem Feld erscheinende der Position 1, die bei tieferem Feld auftretende Resonanzabsorption der 4-Stellung des Inden-Gerüsts zuzuordnen sein.

Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren von **1**, **3** und **4**; δ -Werte, int. TMS, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$

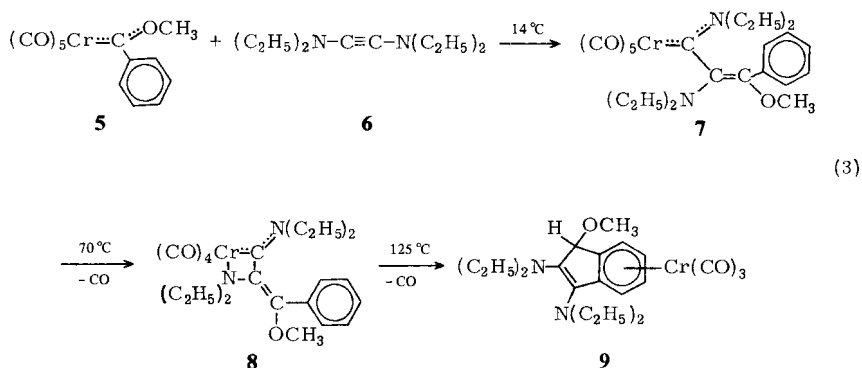
	C_6H_5	C_6H_3	$\pi\text{-C}_6\text{H}_3$	OCH_3	CH_3
1		7.28 (s, 3)		4.30 (s, 3, br)	2.22 (s, 6)
3	7.50 (m, 10)		6.15 (m, 1) 5.85 (m, 1) 5.35 (m, 1)	4.00 (s, 3)	2.56 (s, 3) 1.80 (s, 3)
4	7.29 (s, 10)	7.03 (m, 3)		3.70 (s, 3)	2.63 (s, 3) 1.65 (s, 3)

Die massenspektrometrische Fragmentierung des Komplexes **3** setzt erwartungsgemäß mit dem Verlust der CO-Gruppen ein, dem die Abspaltung des Chroms folgt. Der

sich anschließende Zerfall des Indenliganden beginnt mit der Abspaltung von Methyl- und Methoxyfunktion und stimmt vollständig mit der Fragmentierung des unkoordinierten Inden-Derivats **4** überein.

Zur Erklärung des Reaktionsablaufs könnte eine Einschlebung des Alkins in die Metall-Carben-Bindung, wie sie anhand der Umsetzung von Carben-Komplexen mit Inaminen aufgezeigt wurde³⁾, herangezogen werden. Über einen hierbei entstehenden Alkenylcarben-Liganden ließe sich die Bildung der Reaktionsprodukte als cyclisierender Angriff des Carbenkohlenstoffs am methylsubstituierten Xylylkohlenstoffatom, begleitet von einer 1,5-Methylverschiebung⁴⁾, verstehen. Ein ähnlicher Reaktionsschritt wurde bereits für die thermische Umlagerung von Arylcyclopropenen in Inden-Derivate vorgeschlagen⁵⁾.

Vor kurzem gelang es uns, aus Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) (**5**) und Bis(diethylamino)acetylen (**6**) über die isolierbaren Zwischenstufen **7** und **8** ebenfalls ein Inden-Derivat, Tricarbonyl[2,3-bis(diethylamino)-1-methoxyinden]chrom(0) (**9**), aufzubauen⁶⁾ [Gl. (3)].



Tab. 2. IR-^{a)} und ¹H-NMR^{b)}-Spektrum von **9**

$\nu(\text{CO})$	C_6H_4	1-H	OCH_3	NCH_2	NCH_2CH_3
1966, 1963 1903, 1893, 1888	4.99 (m, 4)	4.35 (s, 1)	3.31 (s, 3)	3.74 (m, 2) 2.86 (m, 6)	0.95 (t, 12)

^{a)} In n-Hexan (cm^{-1}). – ^{b)} In $[\text{D}_8]$ Toluol, δ -Werte in ppm (int. TMS), Multiplizitäten und relative Intensitäten in Klammern.

Die spektroskopischen Daten des Inden-Komplexes **9** sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Das IR-Spektrum zeigt den doppelten Satz der zu erwartenden $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden. Daraus kann gefolgert werden, daß in Lösung bevorzugt zwei Rotamere (bezüglich der Aromat-Metallachse) vorliegen. Im ¹H-NMR-Spektrum treten in $[\text{D}_8]$ Toluol neben dem hochfeldverschobenen ABCD-System des koordinierten C_6H_4 -Rings, den Singulets für die C-1-Substituenten und den zufälligerweise zusammenfallenden Triplets für die Methylgruppen der Aminofunktionen zwei komplexe Multiplets auf, die den diastereotopen *N*-Methylenprotonen zuzuordnen sind. Das Intensi-

tätsverhältnis von 2:6 der letztgenannten Signale, das auch beim Erwärmen der Probe auf +120°C unverändert bleibt, deutet auf ungleichwertige Methylengruppen innerhalb eines der beiden Aminosubstituenten und damit auf eine konjugative Wechselwirkung nur einer der beiden Aminofunktionen mit dem Indengerüst hin.

Zur Absicherung der aufgrund der spektroskopischen Untersuchungen abgeleiteten Struktur 4 haben wir eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, wobei im folgenden auch auf einen ähnlichen Aufbau des Inden-Komplexes 9 eingegangen wird.

Kristalldaten: C₂₄H₂₂O (4), Molmasse 326.4, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 1113.7 (13), b = 1055.8 (6), c = 1662.6 (11) pm, β = 112.15 (7)°, V = 1810 · 10⁶ pm³, Z = 4, d (ber.) = 1.20 g/cm³. C₂₁H₂₈CrN₂O₄ (9), Molmasse 424.4, monoklin, Raumgruppe P2₁/c, a = 1843 (2), b = 1222 (2), c = 1944 (2) pm, β = 150.7 (8)°, V = 2138 · 10⁶ pm³, Z = 4, d (ber.) = 1.32 g cm⁻³.

Tab. 3. Atomparameter von 4^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c
C1	0.3640(4)	0.0551(4)	0.1909(3)		H5	0.731	0.092	0.067
C2	0.2971(5)	0.1794(4)	0.1512(3)		H6	0.734	-0.086	0.152
C3	0.3593(5)	0.2316(4)	0.1043(3)		H7	0.569	-0.112	0.210
C3a	0.4712(5)	0.1554(5)	0.1073(3)		H12	0.365	-0.171	0.264
C4	0.5672(5)	0.1740(5)	0.0731(3)	3.8(1)	H13	0.251	-0.361	0.204
C5	0.6609(5)	0.0810(5)	0.0905(3)	4.7(1)	H14	0.095	-0.361	0.060
C6	0.6635(5)	-0.0237(5)	0.1403(3)	4.8(1)	H15	0.050	-0.169	-0.021
C7	0.5713(5)	-0.0416(5)	0.1752(3)	4.0(1)	H16	0.169	0.017	0.041
C7a	0.4744(5)	0.0500(4)	0.1583(3)		H171	0.489	-0.007	0.317
C11	0.2798(4)	-0.0625(4)	0.1562(3)	2.8(1)	H172	0.480	0.141	0.316
C12	0.3021(5)	-0.1742(5)	0.2036(3)	4.0(1)	H173	0.354	0.046	0.318
C13	0.2327(5)	-0.2834(5)	0.1681(3)	4.4(1)	H22	0.143	0.064	0.218
C14	0.1407(5)	-0.2833(5)	0.0851(3)	4.5(1)	H23	-0.041	0.143	0.241
C15	0.1152(5)	-0.1723(5)	0.0362(3)	4.1(1)	H24	-0.106	0.356	0.205
C16	0.1838(5)	-0.0634(4)	0.0728(3)	3.6(1)	H25	0.004	0.486	0.142
C17	0.4228(5)	0.0652(5)	0.2914(3)		H26	0.188	0.411	0.119
C21	0.1837(5)	0.2289(4)	0.1657(3)	2.9(1)	H311	0.151	0.336	-0.035
C22	0.1139(5)	0.1534(5)	0.2017(3)	3.9(1)	H312	0.253	0.395	-0.067
C23	0.0067(6)	0.1995(5)	0.2153(3)	4.9(1)	H313	0.253	0.251	-0.051
C24	-0.0337(5)	0.3224(5)	0.1934(3)	5.1(1)	H411	0.518	0.358	0.027
C25	0.0335(5)	0.3987(5)	0.1590(3)	4.7(1)	H412	0.534	0.271	-0.042
C26	0.1414(5)	0.3546(5)	0.1451(3)	3.8(1)	H413	0.660	0.296	0.029
C41	0.5731(5)	0.2888(6)	0.0209(4)					
O31	0.3313(3)	0.3452(3)	0.0609(2)					
O31	0.2435(6)	0.3346(6)	-0.0258(4)					

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C1	2.7(3)	2.9(2)	3.0(2)	0.2(2)	1.1(2)	-0.2(2)
C2	2.8(3)	2.8(2)	3.0(2)	-0.5(2)	1.1(2)	-0.4(2)
C3	2.9(3)	2.7(2)	3.4(2)	-0.6(2)	1.1(2)	-0.1(2)
C3a	2.6(3)	3.7(2)	2.7(2)	-0.7(2)	1.1(2)	-0.8(2)
C7a	2.7(3)	3.3(2)	3.0(2)	-0.2(2)	0.8(2)	-0.4(2)
C17	4.4(3)	4.5(3)	2.6(2)	0.1(2)	0.6(2)	-0.1(2)
C41	4.7(3)	8.0(4)	6.4(3)	-0.2(3)	3.6(3)	1.1(3)
O31	4.3(2)	4.0(2)	4.3(2)	-0.1(2)	1.6(2)	0.9(2)
O31	6.8(4)	6.9(4)	4.8(3)	0.8(3)	1.0(3)	2.4(3)

a) Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch: $T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^{*}b^{*} + 2B_{13}hla^{*}c^{*} + 2B_{23}klb^{*}c^{*})]$; B_{ij} in 10⁴ pm².

Für alle Wasserstoffatome wurde der Temperaturparameter zu 5.0 · 10⁴ pm² angenommen.

C56/79, tab. 3

Tab. 4. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von 4

C1-C2	153.0(6)	C7a-C1	152.0(7)	C2-C1-C7a	101.8(4)	C6-C7-C7a	117.7(5)
C2-C3	134.3(7)	C3a-C7a	138.9(7)	C1-C2-C3	109.2(4)	C1-C7a-C3a	110.4(4)
C3-C3a	146.6(8)	C1-C11	153.2(7)	C2-C3-C3a	111.8(4)	C2-C7a-C3a	121.2(5)
C3a-C4	140.4(8)	C1-C17	155.1(6)	C3-C3a-C7a	106.8(4)	C12-C11-C16	117.7(4)
C4-C5	138.2(8)	C2-C21	146.9(8)	C4-C3a-C7a	120.7(5)	C22-C21-C26	117.0(5)
C5-C6	137.5(8)	C3-C31	137.3(6)	C3-C4-C5	116.5(5)	C3-C31-C31	113.6(4)
C6-C7	137.0(9)	C31-C31	140.8(7)	C4-C5-C6	122.8(5)		
C7-C7a	139.6(8)	C4-C41	150.6(8)	C5-C6-C7	121.1(5)		

Mittlerer C-C-Abstand für die Phenylringe: Mittlerer C-C-C-Winkel für die 3 Phenylringe : 120.0

C3a-C7a Ring 138.6

C11-C16 Ring 138.4

C21-C26 Ring 138.6

[56/79.4]

Tab. 5. Lage- und Temperaturparameter von 9^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Cr	0.3328(2)	0.2270(1)	0.0423(2)		O(4)	0.4626(7)	0.1221(5)	-0.0208(6)	
O(11)	0.457(1)	0.1093(9)	0.141(1)	4.0(3)	C(40)	0.324(1)	0.0876(9)	-0.161(1)	
O(11)	0.5349(9)	0.0337(7)	0.2025(8)		H(40)	0.219	0.094	-0.219	5.0
O(12)	0.180(1)	0.1300(9)	-0.085(1)	4.5(2)	H(7)	0.169	0.275	-0.228	5.0
O(12)	0.0895(8)	0.0627(7)	-0.1605(8)		H(4)	0.537	0.413	0.252	5.0
O(13)	0.332(1)	0.2212(9)	0.136(1)	4.8(2)	H(5)	0.260	0.452	0.037	5.0
O(13)	0.3330(9)	0.2234(7)	0.1961(8)		H(6)	0.074	0.369	-0.208	5.0
O(7)	0.246(1)	0.3073(7)	-0.125(1)	3.6(2)	H(211)	0.732	0.314	0.420	5.0
O(7A)	0.3968(9)	0.2890(7)	-0.0085(8)	2.7(2)	H(212)	0.312	0.351	0.559	5.0
O(3A)	0.507(1)	0.3335(7)	0.1287(9)	2.9(2)	H(231)	0.895	0.498	0.478	5.0
O(4)	0.456(1)	0.3877(8)	0.145(1)	3.2(2)	H(232)	0.707	0.499	0.333	5.0
O(5)	0.303(1)	0.4069(8)	0.029(1)	4.4(2)	H(311)	0.609	0.170	-0.005	5.0
O(6)	0.196(1)	0.3665(8)	-0.107(1)	4.0(2)	H(312)	0.783	0.159	0.125	5.0
O(1)	0.4781(9)	0.2366(8)	-0.0015(9)	3.1(2)	H(331)	0.928	0.281	0.400	5.0
H(17)	0.469	0.281	-0.047	5.0	H(332)	0.958	0.283	0.338	5.0
G(2)	0.6404(9)	0.2615(8)	0.1483(9)	3.1(2)	H(321)	0.705	0.310	-0.007	5.0
C(3)	0.653(1)	0.3127(7)	0.221(1)	3.1(2)	H(322)	0.595	0.359	-0.034	5.0
N(1)	0.7874(8)	0.3537(7)	0.3632(8)		H(41)	0.338	0.004	-0.163	5.0
O(21)	0.821(1)	0.3046(9)	0.460(1)	4.7(3)	H(42)	0.309	0.131	-0.220	5.0
O(22)	0.869(1)	0.1081(9)	0.495(1)	5.7(3)	H(241)	0.825	0.605	0.325	5.0
H(22)	0.952	0.203	0.548	5.0	H(242)	0.821	0.482	0.281	5.0
O(23)	0.793(1)	0.4739(9)	0.372(1)	4.8(3)	H(341)	1.002	0.094	0.367	5.0
O(24)	0.777(1)	0.5240(9)	0.288(1)	5.7(3)	H(342)	1.079	0.126	0.508	5.0
H(24)	0.669	0.531	0.195	5.0	H(221)	0.874	0.142	0.545	5.0
N(2)	0.7453(7)	0.2292(7)	0.1898(7)		H(222)	0.811	0.136	0.410	5.0
C(31)	0.706(1)	0.2118(9)	0.084(1)	5.1(3)					
C(32)	0.699(1)	0.319(1)	0.040(1)	7.3(3)					
H(32)	0.781	0.375	0.125	5.0					
C(33)	0.908(1)	0.2344(9)	0.336(1)	4.6(2)					
C(34)	0.975(1)	0.123(1)	0.395(1)	6.1(3)					
H(34)	0.934	0.053	0.382	5.0					

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cr	3.33(7)	4.02(8)	3.02(7)	0.07(9)	2.84(7)	0.29(9)
O(11)	7.6(5)	6.4(5)	8.0(5)	3.0(4)	7.0(5)	3.4(4)
O(12)	6.2(5)	7.2(5)	3.8(5)	-3.1(4)	4.8(4)	-2.2(4)
O(13)	11.1(6)	7.8(5)	9.0(5)	-0.6(5)	9.5(5)	-0.3(5)
N(1)	3.7(4)	4.5(5)	3.4(4)	-0.5(4)	3.0(4)	-0.3(4)
N(2)	3.0(4)	6.1(5)	3.2(4)	0.2(4)	2.7(4)	0.0(4)
O(40)	3.5(4)	3.9(4)	3.5(4)	0.0(3)	2.9(4)	-0.1(3)
C(40)	2.9(5)	6.0(7)	3.0(5)	-1.1(5)	2.1(5)	-1.5(5)

a) Siehe Fußnote a) in Tab. 3.

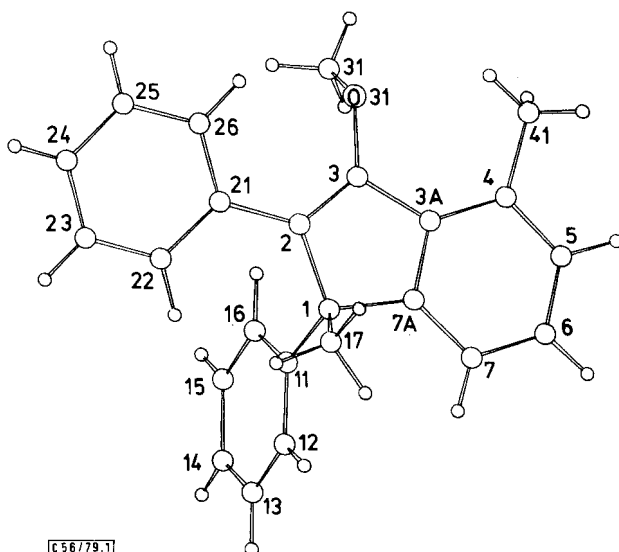
[56/79 tab.5]

Tab. 6. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von 9

Cr-C(11)	182(1)	C(1)-C(2)	152(2)	C(1)-O(4)	141(1)
Cr-C(12)	181(2)	C(2)-C(3)	137(3)	O(4)-O(40)	141(1)
Cr-C(13)	183(2)	C(3)-C(3a)	144(3)	C(2)-N(2)	135(3)
Cr-C(4)	226(1)	C(4)-C(3a)	140(3)	N(2)-O(31)	148(3)
Cr-C(5)	223(1)	C(4)-C(5)	141(2)	N(2)-O(33)	148(2)
Cr-C(6)	222(1)	C(5)-C(6)	142(2)	O(31)-C(32)	151(2)
Cr-C(7)	223(2)	C(6)-C(7)	143(3)	O(33)-C(34)	149(2)
Cr-C(7a)	223(2)	C(7)-C(7a)	139(2)	C(3)-N(1)	144(1)
Cr-C(3a)	233(2)	C(7a)-C(3a)	144(1)	N(1)-C(21)	150(3)
		C(1)-C(7a)	153(3)	N(1)-O(23)	147(1)
				O(21)-O(22)	149(2)
				C(23)-C(24)	149(3)
C(2)-C(1)-C(7a)	103.0(12)	C(2)-C(3)-C(3a)	110.0(14)	C(3)-C(2)-C(1)	110.2(13)
O(4)-C(1)-C(7a)	116.0(12)	N(1)-C(3)-C(3a)	123.0(14)	N(2)-O(2)-C(3)	130.9(14)
O(4)-C(1)-C(2)	108.1(11)	N(1)-C(3)-C(2)	126.5(14)	N(2)-O(2)-C(1)	118.9(13)
C(1)-O(4)-O(40)	114.5(12)				

Mittlerer C-O-C-Winkel im Indensechsechring : 119.9

[C56/79.Tab.6]



[C56/79.1]

Abb. 1. Ansicht von 4

Auf einem Syntex-P2₁-Diffraktometer (Mo-K α Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm, ω -scan, $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$) wurden 2266 (4) bzw. 3001 (9) unabhängige Reflexe gemessen, von denen nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur 1525 Struktur-faktoren mit $F_o \geq 3.92 \sigma(F_o)$ (4) bzw. 1318 Struktur-faktoren mit $F_o \geq 5.2 \sigma(F_o)$ (9) erhalten wurden. Die Strukturen wurden mit Hilfe von MULTAN (4) bzw. der Schweratom-Methode (9) gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix

verfeinert (Syntax-XTL). Die abschließenden Übereinstimmungsfaktoren betragen für **4**: $R_1 = R_w = 0.076$, für **9**: $R_1 = 0.067$, $R_w = 0.064$; Tab. 3 und 5 enthalten die Atomparameter, Tab. 4 und 6 die wichtigsten Abstände und Winkel von **4** und **9**. In allen Tabellen geben die eingeklammerten Zahlen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle an. Die Abb. 1 und 2 zeigen je eine Ansicht von **4** und **9**.

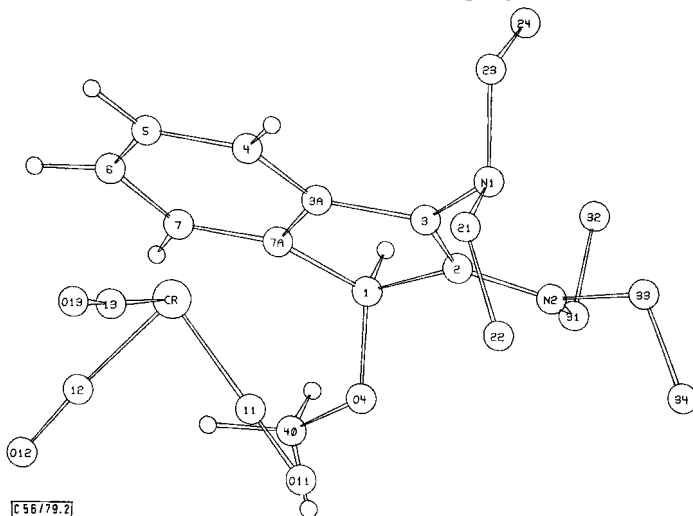


Abb. 2. Ansicht von **9**. Die Wasserstoffatome der Ethylgruppen sind der besseren Übersichtlichkeit halber weggelassen

Diskussion der Strukturen von **4** und **9**

Sowohl beim unkoordinierten Inden-Derivat **4** als auch beim Indenkomplex **9** sind Fünf- und Sechsring des Indengerüsts innerhalb der Standardabweichungen planar. Die aus den Atomen einer Indenhälfte jeweils gebildeten besten Ebenen schließen untereinander einen Winkel von 2° (**4**) bzw. 6° (**9**) ein, was zu einer leichten Faltung entlang der C3a–C7a-Bindung führt. Der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest ist dabei in **9** auf der „konvexen“ Seite des Indengerüsts an den Sechsring koordiniert. Die Kohlenstoffatome C1 sind eindeutig sp^3 -hybridisiert. Aufgrund der beobachteten Abstände muß den Bindungen C1–C7a und C1–C2 Einfach-, C2–C3 weitgehend Doppelbindungscharakter zugesprochen werden; die Bindungslängen C3–C3a sind gut mit den entsprechenden Abständen in Butadien (= $\text{CH}-\text{CH} = 148.3 \text{ pm}$)⁷⁾, Cyclooctatetraen (146.2 pm)⁸⁾ oder Cyclopentadien (146 pm)⁹⁾ vergleichbar.

Für die an C2 und C3 gebundenen Substituentenatome ist eine geringe, aber signifikante Abweichung aus der Fünfringebeine (**4**: C21 $3.6(5) \text{ pm}$, O31 $3.7(3) \text{ pm}$; **9**: N1 und N2 jeweils $6(1) \text{ pm}$) festzustellen, die stets gleichsinnig mit der Faltung des Indengerüsts, bei **9** also vom $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest weg, gerichtet ist. Die Ebene des Phenylrings C21–C26 in **4** schließt mit der Ebene des Inden-Fünfrings einen Winkel von 13° ein, was zusammen mit dem C2–C21-Abstand von 146.9 pm auf eine schwache Konjugation zwischen beiden Ringsystemen hindeutet. Der C3–O31-Abstand entspricht mit 137.3 pm der C–O-Einfachbindungslänge in Carbonsäuren oder deren Estern.

Enamin-Gruppierungen, in denen das Stickstoffatom nicht Teil eines Ringsystems ist, sind strukturell noch kaum charakterisiert worden. Eines der wenigen Beispiele ist (Dimethylaminomethylen)malonsäure-dimethylester¹⁰, in dem der Stickstoff koplanar mit den ihn umgebenden Atomen ist und einen Abstand von 133.7(4) pm zum olefinischen Kohlenstoffatom besitzt. Daraus ist eine Konjugation zwischen Aminogruppe und C=C-Doppelbindung abzuleiten. Im Komplex **9** liegen N1 und N2 41(2) bzw. 11(1) pm über den Ebenen der sie umgebenden Atome; diese Ebenen sind um 89° bzw. 17° gegenüber der Fünfring-Ebene verdrillt. Dadurch läßt sich in Verbindung mit dem großen C3–N1-Abstand eine Wechselwirkung der C3-Aminofunktion mit der C2=C3-Doppelbindung ausschließen. Dagegen ist, gestützt durch den C2–N2-Abstand von 135.0 pm sowie durch das ¹H-NMR-Spektrum (s. o.) in Analogie zu **4** eine Konjugation der C2-ständigen Aminogruppe mit der C=C-Doppelbindung anzunehmen.

Die Verbindungen **4** und **9** besitzen also trotz der unterschiedlichen Substituenten am Fünfring einen sehr ähnlichen Molekülbau. In beiden Fällen zeigt nur der C2-ständige Substituent eine Bereitschaft zur Mesomerie mit dem Indenring. Dies wird auch durch UV-spektroskopische Untersuchungen an Inden-Derivaten bestätigt. So beobachtet man bei Phenylsubstitution in 2-Stellung gegenüber der 3-Position eine bathochrome Verschiebung von etwa 30 nm^{11,12}.

Wir sind Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit sehr verbunden. C. K. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Centre National de la Recherche Scientifique sowie dem Centre des Bourses OTAN für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Alle präparativen Arbeiten wurden unter N₂-Schutz ausgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, Fa. Merck) mit N₂ gesättigt.

Pentacarbonyl[methoxy(2,6-dimethylphenyl)carben]chrom(0) (**1**): 4.1 g (22 mmol) 2-Brom-m-xylol werden in 10 ml Ether bei –40°C mit 25 mmol n-Butyllithium in Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wird noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann zu 4.85 g (22 mmol) Hexacarbonylchrom in 250 ml Ether getropft. Nach 1 h entfernt man das Lösungsmittel, löst den Rückstand in 75 ml Wasser und versetzt portionsweise mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat bis zur schwach sauren Reaktion. Man extrahiert schnell mit Pentan und filtriert die organische Phase über wasserfreies Natriumsulfat. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan und Umkristallisation aus Hexan erhält man 2.4 g ziegelrote Kristalle (Schmp. 58–59°C) von **1** [32%, bez. auf Cr(CO)₆].

C₁₅H₁₂CrO₆ (340.2) Ber. C 52.95 H 3.55 Cr 15.28

Gef. C 52.79 H 3.66 Cr 15.49 Molmasse 340 (MS)

Tricarbonyl[3a-7a-η⁶-(3-methoxy-1,4-dimethyl-1,2-diphenylinden)]chrom(0) (**3**) und *3-Methoxy-1,4-dimethyl-1,2-diphenylinden* (**4**): Eine Lösung von 2.3 g (6.7 mmol) **1** und 1.5 g (8.4 mmol) Tolan (**2**) in 15 ml Di-n-butylether wird unter Rühren 2 h auf 100°C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels löst man den Rückstand in 5 ml Methylenchlorid und chromatographiert bei –15°C an Kieselgel mit Methylenchlorid/Pentan (1:5). Nach unumgesetztem Carben-Komplex **1** eluiert man zunächst eine gelbe Zone, aus der nach Umkristallisieren aus

Ether/Pentan (1 : 7) 0.75 g **4** (34%, bez. auf **1**) in farblosen Kristallen (Schmp. 112 °C) erhalten werden. Die folgende weinrote Fraktion liefert nach dem Umkristallisieren aus Ether/Pentan (1 : 1) 0.54 g **3** (18%, bez. auf **1**) als rotbraune Kristalle (Schmp. 143 – 144 °C).

3: C₂₇H₂₂CrO₄ (462.5) Ber. C 70.12 H 4.79 Cr 11.24
Gef. C 69.92 H 4.83 Cr 11.04 Molmasse 462 (MS)

4: C₂₄H₂₂O (326.4) Ber. C 88.30 H 6.80 O 4.90
Gef. C 88.48 H 6.90 O 5.15 Molmasse 326 (MS)

Literatur

- 1) XV. Mitteil.: K. H. Dötz, R. Dietz und D. Neugebauer, Chem. Ber. **112**, 1486 (1979).
- 2) K. H. Dötz und R. Dietz, Chem. Ber. **110**, 1555 (1977); **111**, 2517 (1978).
- 3) K. H. Dötz, Chem. Ber. **110**, 78 (1977).
- 4) Vgl. G. Maier, Valenzisomerisierungen, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 5) M. A. Battiste, B. Halton und R. H. Grubbs, Chem. Commun. **1967**, 907.
- 6) K. H. Dötz und D. Neugebauer, Angew. Chem. **90**, 898 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 851 (1978).
- 7) A. Almenningen, O. Bastiansen und M. Traetteberg, Acta Chem. Scand. **12**, 1221 (1958).
- 8) O. Bastiansen, L. Hedberg und K. Hedberg, J. Chem. Phys. **27**, 1311 (1957).
- 9) V. Schomaker und L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. **61**, 1769 (1939).
- 10) U. Shmueli, H. Shanan-Atidi, H. Horwitz und Y. Shvo, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1973**, 657.
- 11) H. Christol, C. Martin und M. Mousseron, Bull. Soc. Chim. Fr. **1960**, 1696.
- 12) S. A. Galton und R. Abbas, J. Org. Chem. **38**, 2008 (1973).