

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XV¹⁾

Photochemische Synthese von (Fulven)₂Cr(CO)₂-Komplexen

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 10. Januar 1980

Überschüssiges 6,6-Dialkylfulven reagiert photochemisch mit (Aren)tricarbonsylchrom-Komplexen unter Verdrängung des Aromaten und CO-Abspaltung zu Komplexen des Typs (Fulven)₂Cr(CO)₂ (1–3). Die Verbindung 1 [= (Dimethylfulven)₂Cr(CO)₂] wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Der Ligand besteht aus zwei über eine C–C-Einfachbindung verknüpften Fulvenmolekülen und wird über ein η^5 -Cyclopentadienyl- sowie η^3 -Allylsystem an die Cr(CO)₂-Gruppe koordiniert.

Transition Metal Fulvene Complexes, XV¹⁾

Photochemical Synthesis of (Fulvene)₂Cr(CO)₂-Complexes

6,6-Dialkylfulvene in excess reacts photochemically with (arene)tricarbonsylchromium complexes by substitution of the arene and cleavage of CO to give complexes of the type (fulvene)₂Cr(CO)₂ (1–3). Compound 1 [= (dimethylfulvene)₂Cr(CO)₂] was characterized by an X-ray structure analysis. The ligand is made up of two fulvene molecules joined by a C–C single bond and is coordinated via a η^5 -cyclopentadienyl and η^3 -allyl system to the Cr(CO)₂-group.

Bei der photochemischen Reaktion von Tricarbonsyl(6,6-dimethylfulven)chrom mit Cycloheptatrien wird das Cycloheptatrien an das exocyclische C-Atom des koordinierten Fulvens addiert und gleichzeitig ein CO-Ligand abgespalten²⁾. Es entstehen Derivate des (Allyl)dicarbonyl(cyclopentadienyl)chroms. Wir fanden nun, daß sich auch ein zweites Dialkylfulvenmolekül an Tricarbonsyl(6,6-dialkylfulven)chrom-Komplexe unter CO-Abspaltung addieren läßt. Die Reaktionsprodukte stehen strukturell in enger Beziehung zu Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(η^3 -cyclopentadienyl)chrom, das von Fischer³⁾ bei der Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)chrom mit Wasserstoff und Kohlenmonoxid im Autoklaven als Nebenprodukt erhalten wurde. Alle diese Verbindungen leiten sich vom bisher nicht in der Literatur beschriebenen (Allyl)dicarbonyl(cyclopentadienyl)chrom ab.

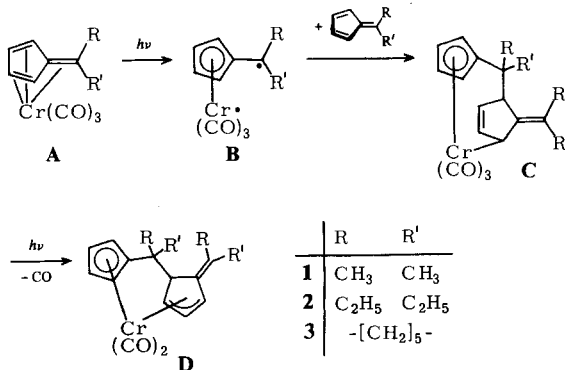
Präparative Ergebnisse

Die aromatischen Liganden in (Aren)tricarbonsylchrom-Komplexen werden photochemisch durch substituierte Fulvene verdrängt⁴⁾. Bestrahlt man längere Zeit in Gegenwart von überschüssigem Dialkylfulven, so lassen sich orange-rote Komplexe der Zusammensetzung (Fulven)₂Cr(CO)₂ gewinnen. Sie entstehen durch Addition eines zwei-

ten Fulvenmoleküls an die in situ gebildeten Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexe. Die analoge Umsetzung von vorher isoliertem Tricarbonyl(fulven)chrom mit weiterem Fulven bringt keine präparativen Vorteile. In beiden Fällen sind die Ausbeuten annähernd gleich.

Die Verbindungen (Dimethylfulven)₂Cr(CO)₂ (**1**) und (Diethylfulven)₂Cr(CO)₂ (**2**) konnten analysenrein isoliert werden. Sie bilden rote, kompakte Kristalle, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Eine Reindarstellung von (Pentamethylenfulven)₂Cr(CO)₂ (**3**) war auch nach zweimaliger Chromatographie nicht möglich, da sich das überschüssige Fulven nicht quantitativ abtrennen ließ. So konnte die Verbindung lediglich als rotes Öl erhalten und IR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Die neuen Komplexe enthalten als Liganden ein dimeres Dialkylfulven, das an eine Cr(CO)₂-Gruppe koordiniert ist. Die Struktur wurde am Beispiel von (Dimethylfulven)₂Cr(CO)₂ röntgenographisch aufgeklärt. Solche dimeren Fulvene sind bisher nicht isoliert worden; lediglich durch Cokondensation von Nickel mit Dimethylfulven konnte vor kurzem 4,4,8,8-Tetramethyl-1,4,5,8-tetrahydro-*s*-indacen, ein dimeres Dimethylfulven, erhalten werden⁵. Als Liganden in Carbonylkomplexen des Eisens und Rutheniums sind dimere Fulvene dagegen schon länger bekannt⁶. Hier existieren Komplexe der Zusammensetzung (Fulven)₂M(CO)₂ [M = Fe, Ru] und (Fulven)₂Fe₂(CO)₅. Ihre Bildung wird mit der Annahme einer diradikalischen Zwischenstufe erklärt⁷. Einen analogen Reaktionsverlauf nehmen wir bei der Bildung der (Fulven)₂Cr(CO)₂-Komplexe an: Das hypothetische Diradikal **B** sollte leicht ein Fulvenmolekül unter Bildung von **C** addieren. Ein Komplex der Struktur **C** konnte bei der Umsetzung von 6,6-Bis(methylthio)fulven mit (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ isoliert werden⁸. Nach photolytischer Abspaltung eines CO-Liganden kann sich dann das Allylsystem **D** ausbilden.



Spektren

In den *IR-Spektren* beobachtet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils zwei Banden gleicher Intensität, wie sie für Cr(CO)₂-Komplexe mit angularen Carbonylliganden zu erwarten sind. Zum Vergleich sind in Tab. 1 die Lagen der $\nu(\text{CO})$ -Banden weiterer (Allyl)dicarbonyl(cyclopentadienyl)chrom-Komplexe aufgeführt⁹. Es ergibt sich eine Zunahme der CO-Kraftkonstanten und damit Abnahme der Elektronendichte am Metall, wenn

von offenkettigen zu cyclischen Allylliganden übergegangen wird. Die hier beschriebenen Komplexe zeigen nahezu die gleichen Lagen in den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen wie die Additionsprodukte von Cycloheptatrien an $(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe²⁾ (siehe Tab. 1, Verbindungen a, b und c).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1** zeigt im Bereich von $\delta = 2.5 - 6$ sieben durch Spin-Spin-Wechselwirkung aufgespaltene Signale für die acht chemisch verschiedenen Ring-

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Banden von (Allyl)dicarbonyl(cyclopentadienyl)chrom-Komplexen in cm^{-1} , CO-Kraftkonstanten in Nm^{-1} (Näherung nach Cotton-Kraihanzel¹⁰⁾)

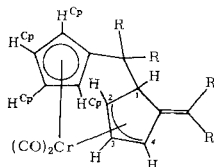
Verbindung	A'	A''	k	k _i	Phase
(Allyl)CpCr(CO) ₂	1928	1851	1442	59	KBr ¹¹⁾
(Crotyl)CpCr(CO) ₂	1916	1835	1421	61	KBr ¹¹⁾
C ₁₅ H ₁₈ Cr(CO) ₂ (a) ²⁾	1957	1902	1504	43	Hexan ²⁾
C ₂₅ H ₂₂ Cr(CO) ₂ (b) ²⁾	1960	1902	1507	45	Hexan ²⁾
C ₂₅ H ₂₂ Cr(CO) ₂ (c) ²⁾	1949	1891	1489	45	Hexan ²⁾
1	1945	1874	1473	55	KBr
	1966	1907	1515	46	Hexan
2	1944	1880	1477	49	KBr
	1964	1906	1512	45	Hexan
3	1850	1885	1485	50	Film

a: Dicarbonyl{ δ -[1-(η^5 -cyclopentadienyl)-1-methylethyl]-(1,2,3- η)-2,4-cycloheptadien-1-yl}-chrom(0).

b: Dicarbonyl{ δ -[(η^5 -cyclopentadienyl)diphenylmethyl]-(1,2,3- η)-2,4-cycloheptadien-1-yl}-chrom(0).

c: Dicarbonyl(η^3 -cycloheptatrienyl)[η^5 -(diphenylmethyl)cyclopentadienyl]chrom(0).

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten von **1** und **2** (δ -Werte, CDCl₃, bez. auf CHCl₃ $\delta = 7.24$); Multiplizitäten und rel. Intensitäten in Klammern



	1 (R = CH ₃)		2 (R = CH ₂ CH ₃)	
1	5.56 (1, q)	H ^{Cp}	5.47 (1, q)	H ^{Cp}
2	5.01 (1, q)	H ^{Cp}	5.03 (1, q)	H ^{Cp}
3	4.92 (2, m)	H ² , H ⁴	4.85 (2, m)	H ² , H ⁴
4	4.40 (1, q)	H ^{Cp}	4.44 (1, q)	H ^{Cp}
5	4.13 (1, q)	H ^{Cp}	4.08 (1, q)	H ^{Cp}
6	3.84 (1, t)	H ³	3.86 (1, t)	H ³
7	2.97 (1, s br)	H ¹	3.26 (1, d)	H ¹
8	1.93 (3, s)	CH ₃	2.39 (2, m)	CH ₂
			1.13 (3, t)	CH ₃
9	1.57 (3, s)	CH ₃	1.98 (4, m)	CH ₂
10	1.36 (3, s)	CH ₃	0.89 (6, t)	CH ₃
11	0.93 (3, s)	CH ₃	1.33 (2, m)	CH ₂
			0.49 (3, t)	CH ₃

protonen (Tab. 2). Durch Spinentkopplungsversuche ließ sich zeigen, daß zwei voneinander unabhängige Vierspinsysteme vorliegen, die sich schon vom äußeren Erscheinungsbild her unterscheiden. Das ABCD-System des Cyclopentadienylrings tritt in Form von vier scheinbaren Quartetts (Signale 1,2,4,5) in Resonanz. Deutlich abgesetzt bei $\delta = 2.97$ erscheint das Signal des Methinprotons (H^1 , Signal 7) als stark verbreitertes Singulett. Die Resonanzen 3 (2H) und 6 (1H) sind dem Allylsystem zuzuordnen. Einstrahlung auf das Methinproton H^1 vereinfacht das Multiplett des Signals 3 zum Dublett und läßt die Resonanz 6 als Triplett erscheinen. Daraus folgt, daß die beiden äußeren Allylprotonen zufällig die gleiche chemische Verschiebung besitzen; das Signal spaltet durch Kopplung mit H^3 ($J = 3.5$ Hz) zum Dublett auf. Unterhalb von 2.5 ppm treten die vier Methylgruppen als vier Singulets in Resonanz. Die Signale 8 und 9 ordnen wir dabei den Methylgruppen des Isopropylidensubstituenten zu.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** zeigt oberhalb von 2.5 ppm im wesentlichen das gleiche Bild wie **1**. Von den Signalen der vier chemisch nicht äquivalenten Ethylgruppen haben zwei die gleiche chemische Verschiebung (Signal 9). Die Kopplungskonstanten $J_{\text{CH}_2, \text{CH}_3}$ betragen 7.4 Hz.

Röntgenstrukturanalyse

Zur strukturellen Charakterisierung der Substanzklasse wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **1** durchgeführt. Einkristalle der Verbindung konnten durch langsames Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung erhalten werden.

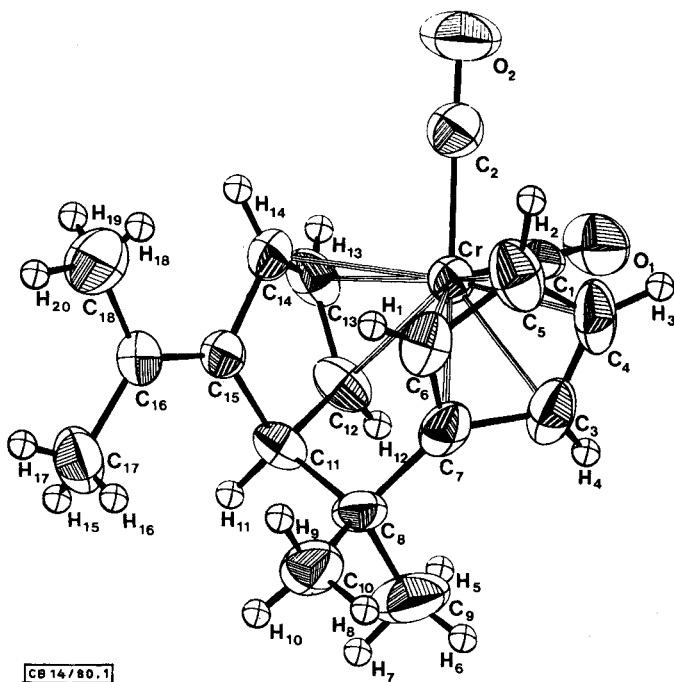


Abb.: ORTEP-Zeichnung von **1**

Kristalldaten: $C_{18}H_{20}CrO_2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 993.0(8)$, $b = 2012.5(14)$, $c = 1598.6(14)$ pm, $\beta = 91.68(7)^\circ$, $V = 3193 \cdot 10^6 \text{pm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.333 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 6.64 \text{ cm}^{-1}$.

Ein Einkristall der Größe $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm wurde auf einem Synthes $P2_1$ -Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\Theta = 22^\circ$ vermessen (monochromatisierte Mo- K_α -Strahlung). Insgesamt wurden 2876 symmetriunabhängige, signifikante Reflexe [$F > 3 \sigma(F)$] erhalten. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst und anisotrop (Wasserstoffatome isotrop) bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.048$ verfeinert.

Tab. 3 enthält die Strukturparameter, die Abb. zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls. Die asymmetrische Einheit wird von zwei unabhängigen Molekülen gebildet, die sich in ihren interatomaren Abständen und Bindungswinkeln innerhalb der Fehlergrenzen nicht unterscheiden. Die wichtigsten über beide Moleküle gemittelten Bindungslängen sind in Tab. 4 aufgeführt. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt den Strukturvorschlag für den Bau des Ligandensystems. Die $\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Gruppe ist im we-

Tab. 3. Strukturparameter von 1 mit Standardabweichungen

Atom	x/a	y/b	z/c	U11 (Å)	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	0.37879(8)	0.13809(4)	0.04078(5)	0.0338(5)	0.0380(5)	0.0334(5)	0.0019(4)	0.0011(4)	-0.0032(4)
O(1)	0.1813(4)	0.2210(2)	-0.0371(3)	0.067(3)	0.073(3)	0.094(3)	0.004(2)	-0.015(2)	0.026(3)
O(2)	0.4303(5)	0.0882(3)	-0.1327(3)	0.079(4)	0.106(4)	0.052(3)	-0.029(3)	-0.002(3)	0.011(3)
O(3)	0.2628(5)	0.1407(3)	0.0412(3)	0.053(4)	0.049(4)	0.029(3)	-0.011(3)	-0.003(3)	-0.004(3)
O(4)	0.4128(6)	0.1070(3)	-0.0654(4)	0.048(4)	0.051(4)	0.029(3)	-0.005(3)	0.002(3)	0.009(3)
O(5)	0.2312(6)	0.1255(3)	0.1355(4)	0.074(3)	0.080(5)	0.054(4)	0.024(4)	0.005(3)	-0.001(3)
O(6)	0.2111(6)	0.0751(3)	0.0345(3)	0.037(4)	0.042(4)	0.068(4)	0.004(3)	-0.008(3)	-0.027(3)
O(7)	0.3278(7)	0.0356(3)	0.0746(4)	0.061(5)	0.025(4)	0.012(3)	-0.012(3)	-0.014(4)	-0.019(4)
O(8)	0.1595(6)	0.0681(3)	0.1345(4)	0.043(4)	0.036(3)	0.059(4)	0.018(3)	0.004(3)	-0.002(3)
O(9)	0.4381(5)	0.1666(3)	0.2331(3)	0.045(3)	0.040(4)	0.025(3)	-0.002(3)	0.004(3)	0.019(3)
O(10)	0.3426(7)	0.2811(4)	0.2474(4)	0.086(5)	0.115(7)	0.037(4)	-0.017(4)	0.010(3)	-0.003(3)
O(11)	0.4979(6)	0.1868(4)	0.3074(4)	0.058(4)	0.092(5)	0.037(3)	0.012(3)	0.004(3)	0.014(4)
O(12)	0.5408(6)	0.1996(4)	0.1766(3)	0.053(4)	0.039(3)	0.025(3)	-0.004(2)	-0.007(3)	-0.007(3)
O(13)	0.1660(6)	0.2300(3)	0.0998(4)	0.061(4)	0.089(3)	0.046(4)	-0.002(3)	-0.013(3)	0.002(3)
O(14)	0.2299(6)	0.2122(3)	0.0273(3)	0.060(4)	0.062(4)	0.033(3)	0.014(3)	-0.010(3)	-0.022(3)
O(15)	0.6243(5)	0.1560(3)	0.0492(3)	0.033(3)	0.063(4)	0.045(3)	0.003(3)	0.006(3)	-0.009(3)
O(16)	0.6831(5)	0.1552(3)	0.1353(3)	0.031(3)	0.042(3)	0.045(3)	0.000(3)	0.003(3)	-0.009(3)
O(17)	0.7546(5)	0.1266(3)	0.1693(3)	0.034(3)	0.053(4)	0.048(3)	-0.003(3)	-0.001(3)	-0.007(3)
O(18)	0.8071(6)	0.1379(3)	0.2567(4)	0.048(4)	0.079(5)	0.058(4)	0.007(3)	-0.013(3)	-0.014(3)
O(19)	0.8405(7)	0.0802(5)	0.1803(5)	0.050(5)	0.143(8)	0.092(6)	-0.037(5)	-0.001(4)	0.024(3)
Cr(2)	0.88380(8)	0.38393(4)	0.24166(5)	0.0357(5)	0.0411(5)	0.0297(5)	-0.0011(4)	0.0004(4)	0.0029(4)
O(21)	0.7114(5)	0.2969(2)	0.3456(3)	0.095(4)	0.074(3)	0.055(3)	0.002(2)	0.031(3)	-0.020(3)
O(22)	0.9203(5)	0.4322(2)	0.4130(3)	0.092(4)	0.092(4)	0.079(5)	-0.022(3)	-0.011(3)	0.010(3)
O(23)	0.7818(6)	0.3286(3)	0.3050(4)	0.061(4)	0.056(4)	0.032(3)	-0.005(3)	0.006(3)	-0.001(3)
O(24)	0.9381(6)	0.4141(3)	0.3482(4)	0.051(4)	0.054(4)	0.046(4)	-0.003(3)	0.002(3)	0.001(3)
O(25)	0.1668(6)	0.3965(3)	0.1259(4)	0.072(3)	0.072(3)	0.051(4)	0.002(3)	-0.010(3)	0.001(3)
O(26)	0.1074(6)	0.4452(3)	0.2131(4)	0.051(4)	0.069(5)	0.056(4)	-0.001(3)	0.005(3)	0.019(4)
O(27)	0.2979(6)	0.4802(3)	0.2669(4)	0.069(5)	0.069(5)	0.059(4)	0.004(3)	0.000(3)	0.017(4)
O(28)	0.9050(5)	0.4637(3)	0.1487(3)	0.043(3)	0.043(3)	0.036(3)	0.004(3)	-0.002(3)	0.006(3)
O(29)	0.8446(6)	0.4075(3)	0.1104(3)	0.045(4)	0.051(4)	0.034(3)	0.004(3)	-0.009(3)	-0.001(3)
O(30)	0.9112(6)	0.3659(3)	0.0678(3)	0.051(4)	0.051(4)	0.024(3)	-0.003(3)	0.001(3)	0.006(3)
O(31)	0.8122(7)	0.3109(4)	0.0138(3)	0.081(5)	0.092(5)	0.050(4)	-0.021(4)	0.000(4)	-0.015(4)
O(32)	0.6631(6)	0.4071(3)	-0.0286(4)	0.069(5)	0.071(5)	0.046(4)	-0.003(3)	0.001(3)	-0.015(4)
O(33)	1.0253(6)	0.3264(3)	0.0996(3)	0.055(4)	0.036(3)	0.037(3)	0.005(3)	-0.005(3)	-0.011(4)
O(34)	0.9627(6)	0.2940(3)	0.1769(4)	0.061(4)	0.035(3)	0.048(4)	0.007(3)	0.018(3)	0.008(3)
O(35)	1.0820(6)	0.3102(3)	0.2695(4)	0.061(4)	0.060(4)	0.041(4)	0.018(3)	0.007(3)	0.001(3)
O(36)	1.0071(5)	0.3694(3)	0.2311(3)	0.037(3)	0.039(3)	0.039(3)	-0.005(3)	-0.001(3)	0.012(3)
O(37)	1.1340(5)	0.3712(3)	0.1405(4)	0.038(2)	0.047(2)	0.037(3)	-0.001(3)	0.008(3)	0.007(3)
O(38)	1.2379(6)	0.4001(3)	0.1047(4)	0.039(4)	0.039(4)	0.036(4)	-0.003(3)	0.000(3)	0.005(3)
O(39)	1.2776(7)	0.3995(3)	0.0155(4)	0.071(4)	0.072(4)	0.046(4)	0.008(4)	0.032(4)	0.004(4)
O(40)	1.3397(7)	0.4449(4)	0.1543(5)	0.077(5)	0.122(7)	0.068(5)	-0.012(5)	0.005(4)	-0.018(4)
H(1)	0.487(7)	0.038(3)	0.145(4)	0.072(2)					
H(2)	0.139(6)	-0.026(3)	0.034(4)	0.076(2)					
H(3)	0.139(6)	0.067(3)	0.044(4)	0.048(18)					
H(4)	0.170(6)	0.162(3)	0.144(4)	0.070(2)					
H(5)	0.204(6)	0.243(3)	0.226(4)	0.090(2)					
H(6)	0.275(6)	0.196(3)	0.302(4)	0.099(2)					
H(7)	0.388(6)	0.287(3)	0.307(4)	0.117(2)					
H(8)	0.429(6)	0.105(3)	0.342(4)	0.091(20)					
H(9)	0.529(6)	0.287(3)	0.343(4)	0.104(16)					
H(10)	0.550(6)	0.151(3)	0.345(4)	0.089(2)					
H(11)	0.560(6)	0.235(3)	0.208(3)	0.073(13)					
H(12)	0.560(6)	0.166(3)	0.166(3)	0.101(16)					
H(13)	0.404(6)	0.231(3)	0.023(4)	0.088(19)					
H(14)	0.526(6)	0.231(3)	-0.023(4)	0.088(19)					
H(15)	0.665(6)	0.156(3)	0.088(3)	0.088(18)					
H(16)	0.815(6)	0.177(3)	0.273(4)	0.166(2)					
H(17)	0.761(6)	0.120(3)	0.290(4)	0.163(20)					
H(18)	0.894(6)	0.293(3)	0.142(2)	0.142(2)					
H(19)	0.803(6)	0.047(3)	0.101(4)	0.108(2)					
H(20)	0.973(6)	0.098(3)	0.079(4)	0.110(2)					
H(21)	0.919(6)	0.067(3)	0.148(2)	0.148(2)					
H(22)	0.986(5)	0.480(3)	0.134(3)	0.084(17)					
H(23)	0.893(6)	0.527(3)	0.251(4)	0.096(22)					
H(24)	0.689(6)	0.444(3)	0.290(3)	0.091(17)					
H(25)	0.661(5)	0.336(3)	0.136(3)	0.136(3)					
H(26)	0.793(6)	0.282(3)	0.051(4)	0.082(2)					
H(27)	0.792(6)	0.282(3)	-0.010(4)	0.082(2)					
H(28)	0.863(6)	0.284(3)	-0.025(4)	0.084(2)					
H(29)	0.895(6)	0.427(3)	-0.048(4)	0.089(2)					
H(30)	1.035(6)	0.437(3)	-0.028(4)	0.088(2)					
H(31)	1.025(6)	0.373(3)	-0.068(4)	0.096(20)					
H(32)	1.072(6)	0.293(3)	0.066(3)	0.090(16)					
H(33)	0.910(6)	0.254(3)	0.171(3)	0.093(18)					
H(34)	1.041(6)	0.287(2)	0.297(3)	0.071(13)					
H(35)	1.166(6)	0.389(3)	0.389(3)	0.217(3)					
H(36)	1.292(6)	0.348(3)	0.008(4)	0.169(2)					
H(37)	1.294(6)	0.284(3)	-0.023(4)	0.150(20)					
H(38)	1.344(6)	0.408(3)	0.006(4)	0.160(2)					
H(39)	1.293(6)	0.478(3)	0.180(4)	0.150(2)					
H(40)	1.382(6)	0.424(3)	0.292(4)	0.150(2)					
H(41)	1.390(6)	0.464(3)	0.323(4)	0.144(2)					

Tab. 4. Die wichtigsten Bindungslängen von 1. Die Werte sind über beide kristallographisch unabhängigen Moleküle gemittelt (Abstände in pm)

Chrom-Cyclopentadienylring		Cyclopentadienylring	
Cr – C(3)	216(1)	C(3) – C(7)	143(1)
Cr – C(4)	218(1)	C(3) – C(4)	140(1)
Cr – C(5)	220(1)	C(4) – C(5)	140(1)
Cr – C(6)	221(1)	C(5) – C(6)	141(1)
Cr – C(7)	217(1)	C(6) – C(7)	142(1)
Chrom-Allylsystem		Chrom-Carbonylgruppen	
Cr – C(12)	224(1)	Cr – CO	185(1)
Cr – C(13)	214(1)	C – O	116(1)
Cr – C(14)	226(1)		
Sonstige Abstände			
C(7) – C(8)	152(1)	C(8) – CH ₃	153(1)
C(8) – C(11)	155(1)	C(11) – C(12)	154(1)
C(12) – C(13)	139(1)	C(13) – C(14)	138(1)
C(14) – C(15)	148(1)	C(15) – C(16)	134(1)
C(16) – CH ₃	151(1)		

sentlichen symmetrisch an den Cyclopentadienylring gebunden. Der Abstand des Chromatoms zur Ringebene beträgt 182(1) pm, der mittlere Cr – C-Abstand 218(1) pm und die mittlere C – C-Bindungslänge 141(1) pm. Das η^3 -Allylsystem des zweiten Fünfrings ist ebenfalls symmetrisch an das Chromatom koordiniert. Der Abstand zu den beiden äußeren C-Atomen beträgt hier 225(1) pm, zum mittleren C-Atom 214(1) pm. Die C – C-Bindungslängen im Allylsystem haben einen Wert von 139(1) pm. Cyclopentadienylring und Allylsystem bilden miteinander einen Winkel von 63°. Bis auf die Doppelbindung der Isopropylidengruppe mit 134(1) pm zeigen alle übrigen C – C-Abstände im Liganden Werte, wie sie für reine C – C-Einfachbindungen zu erwarten sind. Die Isopropylidendoppelbindung ist aus sterischen Gründen leicht verdreht (Winkel 11°). Die Cr(CO)₂-Gruppe ist gewinkelt (82°); die CO-Gruppen sind praktisch linear.

Unseres Wissens wurde mit dieser Strukturanalyse erstmals eine η^3 -Allyl- η^5 -cyclopentadienyl-chrom-Verbindung röntgenographisch untersucht.

Wir danken Herrn Dr. J. Kopf für die Vermessung des Kristalls und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N₂-gesättigt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 der Firma Perkin-Elmer. – ¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 90. – Die Darstellung der 6,6-Dialkylfulvene erfolgte nach bekannten Vorschriften¹²⁾.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der (Fulven)₂Cr(CO)₂-Komplexe: Die Lösung von 5,0 mmol (Benzol)tricarbonylchrom¹³⁾ bzw. Tricarbonyl(mesitylen)chrom¹⁴⁾ und 50 mmol 6,6-Dialkylfulven in 150 ml THF wird unter Rühren 7 h bei Raumtemp. bestrahlt (125 Watt, Duran-Glas). Lösungsmittel sowie überschüssiges 6,6-Dialkylfulven werden im Hochvakuum ab-

destilliert. Aus dem Rückstand wird das Produkt mit warmem Hexan (ca. 20 ml) extrahiert und an Kieselgel (Merck, Akt.-Stufe 2–3) chromatographiert (Säule: l = 20 cm, Ø = 2.5 cm). Mit Hexan läßt sich eine langgestreckte orangefarbene Zone eluieren. Anschließend wird die Chromatographie mit dem Eindampfrückstand des Eluats wiederholt. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein tiefrotes Öl, das zur Kristallisation einige Tage bei -40°C aufbewahrt wird. Durch Waschen mit wenig kaltem Pentan (ca. -100°C) erhält man die Substanz in reiner, kristalliner Form. Anmerkung: Für die Gewinnung eines kristallinen Produktes ist es unerlässlich, das überschüssige 6,6-Dialkylfulven vollständig abzudestillieren. Bei Verwendung schwer flüchtiger 6,6-Dialkylfulvene erhält man daher meist ölige, mit etwas Fulven verunreinigte Substanzen. Die Ausbeuten betragen 20 bis 25%.

Dicarbonyl [1-[1-[(2,3,4- η)-5-isopropyliden-3-cyclopenten-1,2-diyl]-1-methylethyl]- η^5 -cyclopentadienyl]chrom(0) (1): Orangerote Kristalle, Schmp. 75°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{CrO}_2$ (320.4) Ber. C 67.49 H 6.29 Cr 16.23 O 9.99

Gef. C 68.16 H 6.64 Cr 15.07 O 9.84 Molmasse 320 (MS)

Dicarbonyl [1-[1-ethyl-1-[(2,3,4- η)-5-(1-ethylpropyliden)-3-cyclopenten-1,2-diyl]propyl]- η^5 -cyclopentadienyl]chrom(0) (2): Orangerote Kristalle, Schmp. 61°C .

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CrO}_2$ (376.5) Ber. C 70.19 H 7.50 Cr 13.81

Gef. C 70.19 H 7.52 Cr 13.71 Molmasse 376 (MS)

Literatur

- 1) XIV. Mittel.: U. Behrens, J. Organomet. Chem. **182**, 89 (1979).
- 2) C. G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1285 (1978).
- 3) E. O. Fischer und K. Ulm, Z. Naturforsch., Teil B **15**, 59 (1960); Chem. Ber. **94**, 2413 (1961); H. P. Fritz, H. Keller und E. O. Fischer, Naturwissenschaften **48**, 518 (1961).
- 4) F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, Chem. Ber. **111**, 817 (1978).
- 5) N. Hao, J. F. Sawyer, B. G. Sayer und K. J. Mc Glinchey, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2203 (1979).
- 6) U. Behrens und E. Weiss, J. Organomet. Chem. **96**, 399 (1975); **94**, 435 (1975); U. Behrens, D. Karnatz und E. Weiss, ebenda **117**, 171 (1976).
- 7) R. C. Kerber und D. J. Ehntholt, Synthesis **1970**, 449.
- 8) B. Lubke, Dissertation, Univ. Hamburg, 1980.
- 9) Einfache (Allyl)dicarbonyl(cyclopentadienyl)chrom-Komplexe sind in der Literatur kaum beschrieben. Sie sind leicht durch Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit NaCp in THF und Zugabe des Allylhalogenids unter Bestrahlung erhältlich (F. Edelmann, unveröffentlicht).
- 10) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
- 11) F. Edelmann, unveröffentlicht.
- 12) J. H. Day, Chem. Rev. **53**, 167 (1953).
- 13) W. Strohmeier, Chem. Ber. **94**, 2490 (1961).
- 14) B. Nicholls und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1959**, 551.