

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XVII¹⁾**Tricarbonyl(fulven)chrom: Struktur und Reaktivität**Otto Koch ^{*)}, 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 22. Juli 1981

Tricarbonyl(fulven)chrom (**2a**) wurde aus unsubstituiertem Fulven und $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ synthetisiert. **2a** reagiert ebenso wie (6,6-Dimethylfulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ und (1,2,3,4-Tetraphenylfulven)- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit tertiären Phosphanen und Methylenetriphenylphosphoran zu den zwitterionischen Additionsprodukten **4** – **7**. Die Strukturen von **2a** und des aus (6,6-Dimethylfulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ und Triethylphosphan erhaltenen Addukts **5b** wurden röntgenographisch bestimmt.

Transition Metal Fulvene Complexes, XVII¹⁾**Tricarbonyl(fulvene)chromium: Structure and Reactivity**

Tricarbonyl(fulvene)chromium (**2a**) has been synthesized from unsubstituted fulvene and $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$. **2a** reacts like (6,6-dimethylfulvene) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ and (1,2,3,4-tetraphenylfulvene) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ with tertiary phosphanes and methylenetriphenylphosphorane to give the zwitterionic addition products **4** – **7**. The structures of **2a** and of the addition product **5b** from (6,6-dimethylfulvene) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ and triethylphosphane have been determined by X-ray diffraction.

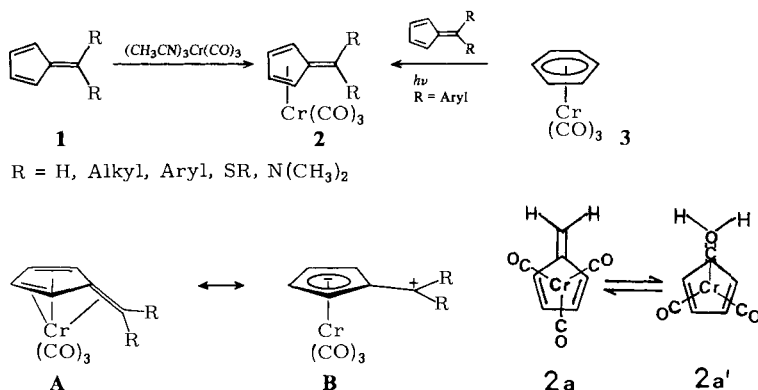
Zur Synthese von (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen (**2**) sind bisher hauptsächlich zwei allgemein anwendbare Verfahren entwickelt worden. Eine große Anzahl derartiger Komplexe konnte durch Umsetzung von Fulvenen (**1**) mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in THF synthetisiert werden^{2,3}. Tricarbonylchrom-Komplexe von arylsubstituierten Fulvenen lassen sich darüber hinaus besonders vorteilhaft durch photochemischen Aromat-Triolefin-Austausch der betreffenden Fulvene mit (Benzol)tricarbonylchrom (**3**) darstellen⁴. Beide Verfahren versagen jedoch im Fall des unsubstituierten Fulvens. Erst durch heterogene Reaktionsführung (Umsetzung von Fulven mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Pentan) konnten wir jetzt den Grundkörper der Reihe in guter Ausbeute isolieren. Damit wurde erstmals ein Isomeres des lange bekannten (Benzol)tricarbonylchroms (**3**) synthetisiert.

Tricarbonyl(fulven)chrom (**2a**) bildet je nach Kristallisationsbedingungen hellrote, feine Nadeln oder tiefrote, große Kristalle, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Polare Lösungsmittel wie THF oder Acetonitril bewirken jedoch eine rasche Zersetzung. Der Komplex ist im Vakuum (10^{-3} Torr) bei 30°C sublimierbar. Er fällt dabei in feinen hellroten Nadeln an und ist in dieser Form stark pyro-

^{*)} Neue Anschrift: Bayer AG, Zentralbereich Forschung und Entwicklung, D-5090 Leverkusen.

phor. Eine Zersetzung erfolgt bei ca. 40°C. Während reines, unsubstituiertes Fulven bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von ca. 3 h polymerisiert⁵⁾, ist der Komplex **2a** unter diesen Bedingungen einige Tage stabil. Bei -30°C läßt sich die Substanz monatelang lagern.

Der Bindungszustand der (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe (**2**) läßt sich qualitativ als mesomere Überlagerung der kovalenten Trien-Struktur **A** mit der dipolaren Grenzform **B** beschreiben.



Der Anteil der dipolaren Form **B** ist abhängig von der Fähigkeit der Substituenten R, die positive Ladung am exocyclischen C-Atom zu stabilisieren⁶⁾. Wegen des Fehlens solcher Substituenten war für den Grundkörper **2a** der geringste aromatische bzw. stärkste Trien-Charakter in der Reihe der (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe zu erwarten. Diese Annahme konnte durch die spektroskopischen Ergebnisse sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

Spektroskopische Ergebnisse

Das Auftreten von drei $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum [1995, 1921, 1897 cm⁻¹ (KBr); 2000, 1924, 1909 (CDCl₃)] zeigt, daß im Komplex die Cr(CO)₃-Gruppe nur C_{3v}-Symmetrie aufweist. Dieser Effekt wird durchweg in LCr(CO)₃-Verbindungen beobachtet, in denen L kein Aromat ist. Cr(CO)₃-Komplexe substituierter Fulvene zeigen niedrigere Wellenzahlen²⁾.

Tab. 1. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **2a** und von freiem Fulven (**1a**); CDCl₃-Lösung, δ -Werte

	2/3-H	1/4-H	6-H	C-2/3	C-1/4	C-5	C-6	CO
1a ⁷⁾	6.53 (m)	6.22 (m)	5.85 (m)	134.3	124.9	152.6	123.4	—
2a	5.32 (t)	4.52 (t)	3.97 (s)	96.6	92.4	109.0	73.7	236.8
Δ	1.21	1.70	1.88	37.7	32.5	43.6	49.7	—

Tab. 1 zeigt neben den Literaturwerten des freien Fulvenliganden die chemischen Verschiebungen (¹H, ¹³C) von **2a** sowie die Koordinationsverschiebung, $\Delta = \delta_{\text{Ligand}} -$

δ_{Komplex} . Da bei allen Signalen von **2a** eine deutliche Hochfeldverschiebung auftritt, muß auf eine Koordination aller sechs C-Atome des Fulvens geschlossen werden, wie sie auch im Tricarbonyl(6,6-diphenylfulven)chrom (**2c**) vorliegt^{8,9}. Allerdings zeigt **2a** für das exocyclische C-Atom mit $\Delta(^{13}\text{C}) = 49.7$ ppm eine wesentlich höhere Koordinationsverschiebung als die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe der Dialkyl- und Diarylfulvene, in denen $\Delta C_{\text{exo}} < 30$ ppm ist^{6,9}. In **2a** ist also eine deutlich stärkere Chrom – C_{exo} -Bindung als in **2c** zu erwarten.

Wie andere (Triolefin)chrom-Komplexe¹⁰) zeigt auch **2a** eine Temperaturabhängigkeit der CO-Signale. Bei tiefen Temperaturen (190 K) beobachtet man zwei CO-Signale im Verhältnis 1:2. Beim allmählichen Erwärmen verbreitern sich die Signale, verschmelzen und gehen schließlich bei weiterer Temperaturerhöhung in ein scharfes Singulett über. Die Resonanzen der übrigen C-Atome bleiben unbeeinflusst. Der Austausch der CO-Liganden kann plausibel mit einer gehinderten Rotation des Fulvens um die verlängerte dreizählige Achse der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe erklärt werden. Als Übergangszustand tritt eine Konfiguration **2a'** auf, in der eine CO-Gruppe und die exocyclische Fulvendoppelbindung auf Deckung stehen. Für diese Anordnung wurde aus einer EHMO-Rechnung eine um 9.3 kcal/mol geringere Stabilität ermittelt¹¹). In dieser Größenordnung liegt auch die von uns bestimmte freie Aktivierungsenthalpie (11.3 kcal/mol, Koaleszenztemperatur 229 K).

Röntgenstrukturanalyse von **2a** *)

Einkristalle von **2a** konnten durch Abkühlen einer gesättigten Pentan-Lösung erhalten werden, wobei die Substanz in großen, roten Plättchen auskristallisiert.

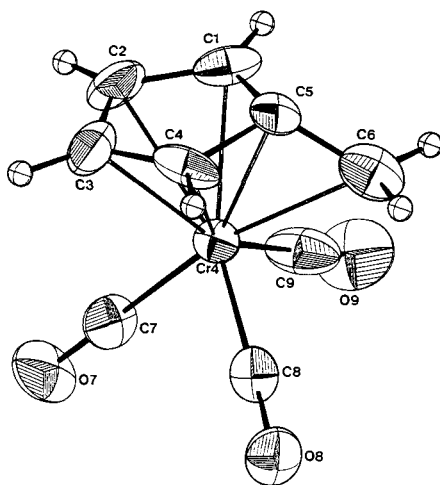


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **2a**

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50109, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Kristalldaten: $C_9H_6CrO_3$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 721.7(3)$, $b = 1102.6(6)$, $c = 2831(3)$ pm, $\alpha = 94.65(5)$, $\beta = 94.86(6)$, $\gamma = 90.86(4)^\circ$, $V = 2237 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 10$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.589 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Ein Kristall der Größe $0.2 \times 0.1 \times 0.3 \text{ mm}^3$ wurde auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer vermessen (monochromatisierte Mo-Strahlung). Bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\Theta = 19^\circ$ wurden 2073 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_o > 3\sigma(F_o)$] erhalten. Wegen der Zersetzlichkeit der Kristalle im Röntgenstrahl mußte mit sehr kurzen Bestrahlungszeiten gemessen werden. Die Struktur konnte durch Direktmethoden gelöst und anisotrop mit berechneten isotropen Wasserstofflagen bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.055$ verfeinert werden (Programm SHELX)¹².

Tab. 2 enthält die Strukturparameter, Tab. 3 die wichtigsten gemittelten Bindungslängen (Mittelung über die fünf symmetrisch unabhängigen Moleküle und über die Molekül-Spiegelebene). Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls.

Tab. 3. Gemittelte Bindungslängen von **2a** (in pm)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cr – C(1/4)	212.7 (5)	Cr – C(5)	204.4 (7)
Cr – C(2/3)	223.9 (6)	Cr – C(6)	235.2 (9)
C(1/3) – C(2/4)	136.3 (8)	C(2) – C(3)	142 (1)
C(1/4) – C(5)	144.6 (8)	C(5) – C(6)	137 (1)
Cr – CO	185.3 (5)	C – O	114.6 (5)

Strukturbeschreibung

Das Fulven ist in **2a** über alle sechs C-Atome an das Chrom gebunden. Die alternierenden Bindungslängen innerhalb des Liganden weisen deutlich den triolefinischen Charakter des koordinierten Fulvens nach. Verglichen mit dem freien Fulven¹³ sind die Fulvendoppelbindungen im Komplex etwas gedehnt, wie dies bei Koordination zu erwarten ist.

Verknüpft mit der Bindung des exocyclischen C-Atoms C(6) ist eine starke Abknickung der C(5) – C(6)-Bindung aus der Ebene des Fünfrings heraus auf das Chrom hin. Der Winkel zwischen der Ebene und der Bindung beträgt in den fünf Molekülen der asymmetrischen Einheit im Mittel 35° . Dieser Sachverhalt wurde schon aufgrund einer EHMO-Rechnung vorhergesagt; mit nur 21° wurde allerdings eine zu schwache Abknickung berechnet¹¹. Im Tricarbonyl(6,6-diphenylfulven)chrom (**2c**) wurde ein Winkel von 29° gefunden⁸.

Die $Cr(CO)_3$ -Gruppe besitzt, wie schon aus den IR-Spektren ersichtlich, C_s -Symmetrie. Zwei $CO - Cr - CO$ -Winkel liegen bei ca. 87° , der andere um 98° .

Kristallographisch bemerkenswert ist die Tatsache, daß die asymmetrische Einheit fünf unabhängige Moleküle enthält. Die Projektion des Zellinhalts auf die b, c -Ebene läßt hierbei eine Schichtung der Moleküle entlang einer Flächendiagonalen ([011]-Richtung) erkennen.

Addition von Phosphanen an (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe

Wie zu erwarten zeigt das (Fulven)Cr(CO)₃ (**2a**) ein völlig anderes Reaktionsverhalten als das isomere (Benzol)Cr(CO)₃. Eine besonders charakteristische Reaktionsweise ist der nucleophile Angriff am exocyclischen Kohlenstoffatom.

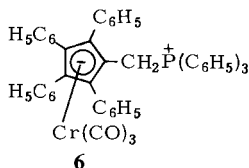
Die an freien Fulvenen ausführlich untersuchte Addition von Carbanionen konnte bereits erfolgreich auf die (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe übertragen werden²⁾. Am Beispiel des (Fulven)Cr(CO)₃ (**2a**) wurde nun erstmals eine Reaktion aufgefunden, die an unkomplexierten Fulvenen nicht durchführbar ist. Es handelt sich dabei um die Addition von tertiären Phosphanen an das exocyclische C-Atom des Fulvensystems. Sie verläuft in der Regel rasch und quantitativ unter Bildung der zwitterionischen Verbindungen **4**.



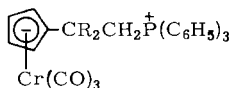
- 2a:** R = H
b: R = CH₃
c: R = C₆H₅

4, 5

4	R	R'	5	R	R'
a	H	CH ₃	a	CH ₃	CH ₃
b	H	C ₂ H ₅	b	CH ₃	C ₂ H ₅
c	H	C ₆ H ₅	c	CH ₃	<i>n</i> -C ₄ H ₉
d	H	PR' ₃ = P(C ₆ H ₅) ₂ CH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂	d	CH ₃	PR' ₃ = P(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅
			e	CH ₃	PR' ₃ = PCH ₃ (C ₆ H ₅) ₂



6



7	R
a	H
b	CH ₃

Die gelben Komplexe **4** fallen bei Zugabe des Phosphans zur (Fulven)Cr(CO)₃-Lösung innerhalb weniger Minuten aus. Die Reaktion läßt sich mit Einschränkungen auf andere (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe übertragen. Besonders glatt reagieren Tricarbonyl(fulven)chrom (**2a**) und Tricarbonyl(1,2,3,4-tetraphenylfulven)chrom, die beide am exocyclischen C-Atom keine Substituenten besitzen. Aus Tricarbonyl(6,6-dimethylfulven)chrom wurde ebenfalls eine Reihe von Phosphanaddukten (**5**) erhalten. Diarylfulven-Komplexe ließen sich mit Phosphanen nicht zur Reaktion bringen.

Triphenylphosphan läßt sich aus sterischen Gründen nicht an Tricarbonyl(6,6-dimethylfulven)chrom (**2b**) addieren. Durch Bestrahlung des Reaktionsgemisches läßt sich jedoch das Substitutionsprodukt Dicarbonyl(6,6-dimethylfulven)(triphenylphosphan)chrom erhalten. Ein Addukt **5e** aus Methyl-diphenylphosphan und **2b** kann nur isoliert werden, wenn das Phosphan in großem Überschuß eingesetzt und die Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln durchgeführt wird.

Bei Variation der nucleophilen Reagenzien ergaben sich folgende Befunde:

Sekundäre und tertiäre Amine scheinen analog zu reagieren, doch konnten die äußerst zersetzlichen Reaktionsprodukte nicht isoliert werden. Die Reaktion von Trimethylphosphit mit Tricarbonyl(fulven)chrom (**2a**) verlief uneinheitlich. Im Reaktionsgemisch konnten ^{31}P -NMR-spektroskopisch sowohl das Additionsprodukt als auch das CO-Substitutionsprodukt nachgewiesen werden. Triphenylarsan, Triphenylstiban und Di-*n*-butylsulfid ließen sich mit **2a** nicht zur Reaktion bringen. Besonders glatt ließ sich dagegen Methyltriphenylphosphoran an **2a** und **2b** addieren. Dabei wurden Verbindungen der Konstitution **7** erhalten.

Spektroskopische Ergebnisse

Die $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen der Komplexe **4**–**7** (Tab. 4) stimmen erwartungsgemäß mit denen des $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Anions überein, da es sich um zwitterionische Derivate dieses Anions handelt. In Lösung treten durchweg zwei Banden auf (Rassen $A_1 + E$), in den Feststoffspektren ist die Bande der Rasse E häufig aufgespalten.

Tab. 4. $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der Phosphanaddukte **4**, **5**, **6** und **7**

Verb.	Bandenlage [cm^{-1} ; KBr]		Verb.	Bandenlage [cm^{-1} ; KBr]			
4a	1891	1755	6	1894	1786		
4b	1883	1766	7a	1879	1755		
4c	1888	1796	1740	7b	1888	1780	1752
4d	1891	1783	1761	zum Vergleich:			
5b	1880	1780	1755	$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3^-$			
5c	1886	1780	1760	1885	1763 ¹⁴⁾		
5d	1888	1765					
5e	1884	1760					

In den ^1H -NMR-Spektren (Tab. 5) sind die üblicherweise als Triplets erscheinenden Signale der Cp-Protonen bei einigen Komplexen durch $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungen verbreitert. Im Vergleich zu den freien Phosphanen erfahren die ^{31}P -Signale in den Addukten eine starke Tieffeldverschiebung, da der Phosphor vom dreibindigen, ungeladenen Zustand in den vierbindigen, positiv geladenen Phosphoniumzustand übergeht (Tab. 5).

Röntgenstrukturanalyse von **5b***)

Zur strukturellen Charakterisierung der Phosphanaddukte wurde an dem Komplex **5b** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Kristalle der Verbindung wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung in Acetonitril erhalten.

Kristalldaten: $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{CrO}_3\text{P}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 830.4$ (2), $b = 1375.0$ (4), $c = 1555.0$ (5) pm, $\alpha = 88.46$ (2)°, $\beta = 82.06$ (2)°, $\gamma = 86.51$ (2)°, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.364 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Ein Kristall der Größe $0.2 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ wurde auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer vermessen (monochromatisierte Mo-Strahlung). Bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\theta = 22^\circ$ wurden 3202 unabhängige, signifikante Reflexe [$F_o > 3\sigma(F_o)$] erhalten. Die

*) Siehe Anmerkung *) auf S. 1315.

Struktur konnte durch Direktmethoden gelöst und anisotrop mit berechneten isotropen Wasserstofflagen bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R = 0.066$ verfeinert werden (Programm SHEL-X)¹².

Tab. 5. ¹H- und ³¹P-NMR-Daten von **4**, **5** und **7** (δ -Werte, J in Hz)

Verb.	³¹ P-Signal ^{a)}	Protonen am Cp-Ring	Sonstige Protonensignale
4a	25.4	4.42 (m, 4H)	3.22 (d, CH ₂ , ² J _{PH} = 13.7), 1.73 (d, PCH ₃ , ² J _{PH} = 14.7) ^{a)}
4b	35.5	4.45 (m, 2H) 4.38 (m, 2H)	3.33 (d, CH ₂ , ² J _{PH} = 11.7), 2.39 (oct, PCH ₂ CH ₃ , ² J _{PH} = 12.9, ³ J _{HH} = 7.6), 1.32 (sext, PCH ₂ CH ₃ , ³ J _{PH} = 18.2) ^{b)}
4c	19.4	4.34 (t, 2H) 4.11 (m, 2H)	4.55 (d, CH ₂ , ² J _{PH} = 12.5), 7.5–7.9 (m, PC ₆ H ₅) ^{a)}
4d	24.6, –12.8 $J_{PP} = 48$	4.40 (t, 2H) 4.07 (m, 2H)	3.85 (d, CH ₂ , ² J _{PH} = 10.4), 2.6–2.7 (m, PCH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂), 2.0–2.2 (m, PCH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂), 7.2–7.9 (m, PC ₆ H ₅) ^{c)}
5a	38.3	–	–
5b	45.1	4.71 (s, 2H) 4.37 (s, 2H)	1.45 (d, C(CH ₃) ₂ , ³ J _{PH} = 15.6), 2.17 (dd, PCH ₂ CH ₃ , ² J _{PH} = 12.2; ³ J _{HH} = 7.9), 1.06 (dt, PCH ₂ CH ₃ , ³ J _{PH} = 16.4) ^{a)}
5c	40.9	4.68 (s, 2H) 4.39 (s, 2H)	1.62 (m, C(CH ₃) ₂ + PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 2.08 (m, PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃), 0.94 (br s, PCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃) ^{b)}
5d	35.5	4.34 (s, 4H)	1.34 (d, C(CH ₃) ₂ , ³ J _{PH} = 17.1), 7.5–7.8 (m, PC ₆ H ₅), 2.14 (d, PCH ₃ , ² J _{PH} = 11.2) ^{a)}
7a	22.3	4.52 (t, 2H) 4.33 (t, 2H)	2.4–2.7 (m, CH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂), 3.4–3.7 (m, CH ₂ CH ₂ P(C ₆ H ₅) ₂), 7.6–8.0 (m, PC ₆ H ₅) ^{d)}
7b	17.6	4.68 (t, 2H) 4.40 (t, 2H)	1.04 (s, C(CH ₃) ₂), 3.92 (d, CH ₂ , ² J _{PH} = 12.3), 7.6–8.0 (m, PC ₆ H ₅) ^{c)}

a) In [D₆]DMSO. – b) In [D₆]Aceton. – c) In CD₂Cl₂. – d) In CD₃CN.

Tab. 6 enthält die Strukturparameter, Tab. 7 die wichtigsten gemittelten Bindungslängen (Mittelung über die beiden symmetrisch unabhängigen Moleküle und über die Molekül-Spiegelebene). Abb. 2 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die Vorstellung vom Bau der Phosphan-Additionsprodukte. Es handelt sich um zwitterionische Derivate des Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)chromat-Anions. Die Cr(CO)₃-Gruppe weicht nur wenig von der lokalen C_{3v}-Symmetrie ab. Die CO–Cr–CO-Winkel liegen bei 90°. Die C-Atome des Cyclopentadienylrings sind in einer Ebene angeordnet. Die C–C-Abstände sind

Tab. 6. Strukturparameter von **5b***

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Molekül I:									
Cr	0.2918(2)	-0.0384(1)	0.1755(1)	0.038(1)	0.029(1)	0.030(1)	0.004(1)	-0.006(1)	-0.002(1)
P	0.2085(3)	0.3073(2)	0.1013(1)	0.034(1)	0.030(1)	0.029(1)	-0.004(1)	-0.006(1)	-0.001(1)
C(1)	0.2963(12)	-0.0282(7)	0.2906(6)	0.055(6)	0.043(6)	0.031(6)	0.011(4)	-0.001(5)	-0.011(5)
O(1)	0.3049(10)	-0.0209(5)	0.3646(4)	0.108(6)	0.069(5)	0.028(4)	0.004(3)	-0.016(4)	0.006(4)
C(2)	0.5090(13)	-0.0590(7)	0.1620(6)	0.055(7)	0.039(6)	0.040(6)	0.020(4)	-0.020(5)	0.006(5)
O(2)	0.6507(10)	-0.0760(6)	0.1528(5)	0.052(5)	0.119(7)	0.059(5)	0.027(5)	-0.006(4)	0.011(5)
C(3)	0.2679(12)	-0.1689(8)	0.1883(6)	0.059(7)	0.048(7)	0.039(6)	-0.006(5)	-0.009(5)	-0.008(5)
O(3)	0.2473(9)	-0.2520(5)	0.1941(5)	0.070(5)	0.031(4)	0.083(6)	-0.004(4)	-0.007(4)	-0.013(4)
C(4)	0.0839(11)	0.0667(7)	0.1691(6)	0.031(5)	0.058(6)	0.037(5)	0.010(5)	-0.006(4)	0.007(5)
C(5)	0.0703(12)	-0.0117(7)	0.1151(7)	0.043(6)	0.041(6)	0.064(7)	-0.011(5)	-0.014(5)	-0.015(5)
C(6)	0.2028(11)	-0.0141(6)	0.0485(6)	0.041(6)	0.041(5)	0.036(6)	-0.008(4)	-0.021(5)	-0.001(4)
C(7)	0.3039(10)	0.0635(6)	0.0633(5)	0.044(5)	0.035(5)	0.028(5)	0.003(4)	-0.018(4)	-0.002(4)
C(8)	0.2264(14)	0.1150(6)	0.1380(5)	0.046(5)	0.032(5)	0.021(4)	0.004(4)	-0.012(4)	-0.011(4)
C(9)	0.2858(10)	0.2077(6)	0.1709(5)	0.047(6)	0.032(5)	0.033(5)	0.002(4)	-0.024(4)	-0.010(4)
C(10)	0.2034(15)	0.2265(7)	0.2650(6)	0.109(9)	0.035(6)	0.033(6)	-0.009(4)	-0.009(6)	0.009(6)
C(11)	0.4722(12)	0.2073(7)	0.1652(7)	0.054(7)	0.038(6)	0.077(7)	-0.004(5)	-0.031(6)	-0.001(4)
C(12)	-0.0037(11)	0.2940(6)	0.0925(7)	0.039(6)	0.031(5)	0.073(7)	0.002(5)	-0.006(5)	0.005(4)
C(13)	-0.0460(13)	0.2371(8)	0.0185(8)	0.057(7)	0.066(8)	0.086(8)	-0.005(6)	-0.037(6)	-0.009(6)
C(14)	0.3147(12)	0.3086(6)	-0.0084(6)	0.064(7)	0.035(5)	0.033(5)	-0.007(4)	-0.004(5)	0.004(5)
C(15)	0.4849(14)	0.3430(9)	-0.0224(8)	0.057(8)	0.102(9)	0.069(8)	0.003(7)	0.023(6)	-0.004(7)
C(16)	0.2265(12)	0.4243(6)	0.1499(6)	0.070(7)	0.032(5)	0.049(6)	-0.011(4)	-0.023(5)	0.001(5)
C(17)	0.1644(12)	0.5099(7)	0.0967(7)	0.057(6)	0.037(6)	0.061(7)	-0.004(5)	-0.005(5)	0.009(5)
Molekül II:									
Cr	0.7159(2)	0.4531(1)	0.3290(1)	0.035(1)	0.032(1)	0.032(1)	-0.005(1)	-0.005(1)	-0.002(1)
P	0.8021(3)	0.7911(2)	0.3967(1)	0.038(1)	0.036(1)	0.028(1)	-0.005(1)	-0.005(1)	-0.008(1)
C(1)	0.7127(10)	0.4696(6)	0.2125(6)	0.037(5)	0.026(5)	0.049(7)	-0.008(4)	-0.006(5)	0.005(3)
O(1)	0.7036(9)	0.4792(5)	0.1388(4)	0.086(6)	0.066(5)	0.025(4)	-0.002(3)	-0.012(4)	0.006(4)
C(2)	0.5013(12)	0.4440(6)	0.3372(6)	0.046(6)	0.035(5)	0.046(6)	-0.024(4)	-0.009(5)	-0.004(4)
O(2)	0.3574(8)	0.4354(6)	0.3436(5)	0.031(4)	0.121(7)	0.066(5)	-0.032(5)	-0.002(4)	-0.018(4)
C(3)	0.7445(12)	0.3224(8)	0.3127(6)	0.060(7)	0.053(7)	0.035(6)	0.001(5)	-0.007(4)	-0.004(5)
O(3)	0.7663(9)	0.2380(5)	0.3035(5)	0.071(5)	0.033(4)	0.084(6)	0.002(4)	-0.006(4)	0.002(4)
C(4)	0.9270(10)	0.5393(7)	0.3418(6)	0.026(5)	0.051(6)	0.054(6)	-0.004(5)	-0.011(4)	-0.003(4)
C(5)	0.9280(10)	0.4614(6)	0.3979(6)	0.031(5)	0.030(5)	0.064(6)	-0.014(5)	-0.019(5)	0.015(4)
C(6)	0.7862(12)	0.4679(6)	0.4598(6)	0.054(6)	0.033(5)	0.040(6)	-0.004(4)	-0.013(5)	0.004(5)
C(7)	0.6953(10)	0.5522(6)	0.4405(5)	0.030(5)	0.030(5)	0.026(5)	-0.011(4)	0.002(4)	0.000(4)
C(8)	0.7812(9)	0.5984(6)	0.3661(5)	0.020(4)	0.029(5)	0.036(5)	0.002(4)	-0.007(4)	-0.004(4)
C(9)	0.7323(11)	0.6981(6)	0.3285(5)	0.054(6)	0.031(5)	0.026(5)	-0.001(4)	-0.012(4)	0.002(4)
C(10)	0.8234(14)	0.7121(7)	0.2356(6)	0.095(8)	0.052(6)	0.030(6)	-0.005(5)	-0.011(5)	-0.013(6)
C(11)	0.5474(12)	0.7123(7)	0.3281(7)	0.054(7)	0.032(5)	0.086(8)	0.001(5)	-0.047(6)	0.004(5)
C(12)	1.0177(14)	0.7676(9)	0.4004(8)	0.055(7)	0.089(9)	0.089(9)	-0.031(7)	-0.001(6)	-0.018(6)
C(13)	1.0928(14)	0.7974(9)	0.4753(8)	0.059(7)	0.099(9)	0.082(9)	-0.012(7)	-0.035(6)	0.005(6)
C(14)	0.7049(12)	0.7893(7)	0.5081(6)	0.056(6)	0.039(5)	0.042(6)	-0.002(4)	-0.007(5)	-0.018(5)
C(15)	0.5321(13)	0.8243(10)	0.5260(8)	0.041(7)	0.125(11)	0.074(8)	-0.019(7)	0.012(6)	-0.007(7)
C(16)	0.7700(15)	0.9117(7)	0.3506(7)	0.113(9)	0.030(6)	0.053(7)	0.000(5)	-0.025(6)	-0.011(6)
C(17)	0.8300(15)	0.9949(7)	0.3991(7)	0.105(9)	0.030(6)	0.052(7)	-0.008(5)	0.000(6)	-0.002(6)

* Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-2\pi^2 (U_{11} a^{*2} h^2 + U_{22} b^{*2} k^2 + U_{33} c^{*2} l^2 + 2 U_{12} a^* b^* h k + 2 U_{13} a^* c^* h l + 2 U_{23} b^* c^* k l)]$.

Tab. 7. Gemittelte Bindungslängen von **5b** (in pm)

Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cr-C(4/7)	220.6 (5)	Cr-C(8)	222.1 (8)
Cr-C(5/6)	220.1 (7)		
Cr-CO	180.7 (7)	C-O	117.4 (6)
C(4/7)-C(8)	142.5 (6)	C(8)-C(9)	152.5 (9)
C(4/6)-C(5/7)	140.0 (13)	C(9)-C(10/11)	154.3 (6)
C(5)-C(6)	140.8 (9)		
P-C(9)	185.6 (7)	CH ₂ -CH ₃	150.2 (10)
P-CH ₂	181.0 (6)		

annähernd gleich lang (Mittelwert 141.1 pm), ebenso die Cr–C-Abstände (Mittelwert 220.6 pm). Damit werden etwas größere Werte gefunden als im $(C_5H_5)Cr(CO)_3^-$ -Anion (138 pm für C–C; 219 pm für Cr–C)¹⁴⁾.

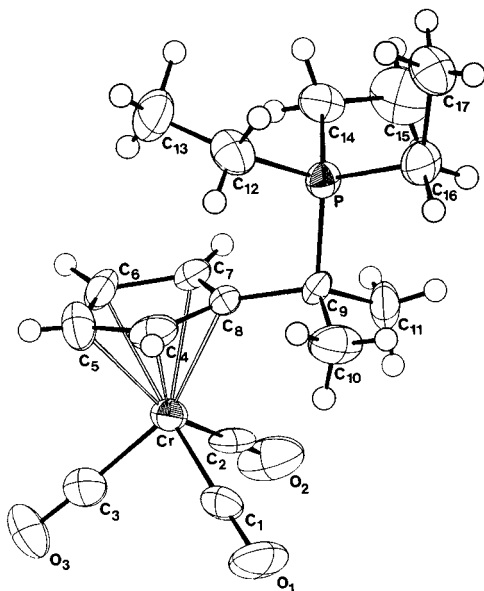


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **5b**

Herrn Dr. J. Kopf danken wir für die Vermessung von **2a** und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 der Firma Perkin-Elmer. – NMR-Spektren: Bruker WH 90.

Fulven wurde nach Lit.⁵⁾ aus 5-(Acetoxymethyl)-1,3-cyclopentadien erhalten. (6,6-Dimethylfulven)Cr(CO)₃ (**2b**) und (1,2,3,4-Tetraphenylfulven)Cr(CO)₃ wurden ebenfalls nach bekannten Literaturvorschriften²⁾ synthetisiert.

1) *Tricarbonyl(fulven)chrom (2a)*: Eine Suspension von 10.2 g (39.4 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylchrom in 350 ml Pentan wird unter kräftigem Rühren mit 3.1 ml (35.8 mmol) Fulven (**1a**) versetzt und anschließend 4 h unter Rückfluß gekocht. Bereits nach etwa 15 min färbt sich der Ansatz tiefrot. Die Lösung wird noch heiß von einem dunkelgrünen Rückstand abfiltriert (G4-Fritte). Nach weitgehendem Einengen des Filtrats und Abkühlen auf $-35^\circ C$ kristallisieren 4.3 g (56%) **2a** aus. Der Komplex kann aus wenig Hexan umkristallisiert werden, fällt dann aber in Form hellroter, äußerst luftempfindlicher Nadeln an. Schmp. $42^\circ C$ (Zers.). **2a** bildet hellrote Nadeln oder große, dunkelrote Kristalle; sehr gut löslich in Hexan, Chloroform, Benzol. In Ether, THF und Aceton erfolgt rasche Zersetzung.

$C_9H_6CrO_3$ (214.1) Ber. C 50.48 H 2.82 Cr 24.28 O 22.41

Gef. C 49.98 H 2.82 Cr 24.40 O 23.06 Molmasse 214 (MS)

2) *Darstellung der Phosphan-Additionsprodukte 4 und 5 von (Fulven)Cr(CO)₃ (2a) und (6,6-Dimethylfulven)Cr(CO)₃ (2b):* Zu 2.0 mmol **2a** bzw. **2b** in 50 ml Hexan tropft man unter Rühren eine Lösung der zweifachen Menge des Phosphans in Hexan (Triphenylphosphan wird im Molverhältnis 1:1 umgesetzt). Das ausfallende Addukt wird abgesaugt, gründlich mit Hexan gewaschen und nach dem Trocknen aus Acetonitril/Ether umkristallisiert.

Die Komplexe **4a–d** und **5a–e** bilden gelbe Kristallpulver, die in Acetonitril, DMF und DMSO gut, in CH₂Cl₂ und Aceton mäßig, in Ether und CHCl₃ kaum löslich und in Toluol und Hexan unlöslich sind.

Tricarbonyl[{(trimethylphosphonio)methyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (4a): Ausb. 92%. Das blaßgelbe Kristallpulver spaltet i. Vak. das Phosphan leicht wieder ab, so daß keine befriedigenden Analysenwerte erhalten wurden. **4a** besitzt keinen definierten Schmp. (langsame Schwarzfärbung).

Tricarbonyl[{(triethylphosphonio)methyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (4b): Ausb. 88%, Eigenschaften analog **4a**.

Tricarbonyl[{(triphenylphosphonio)methyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (4c): Ausb. 89%, Schmp. 235 °C (Zers.).

C₂₇H₂₁CrO₃P (476.4) Ber. C 68.07 H 4.44 Cr 10.91 Gef. C 67.23 H 4.65 Cr 11.30

Tricarbonyl[{(diphenyl[2-(diphenylphosphino)ethyl]phosphonio)methyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (4d): Ausb. 85%, Schmp. 188 °C (Zers.).

C₃₅H₃₀CrO₃P₂ (612.6) Ber. C 68.62 H 4.94 Cr 8.49 Gef. C 68.43 H 5.01 Cr 8.71

Tricarbonyl[{1-methyl-1-(trimethylphosphonio)ethyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (5a): Ausb. 90%, Eigenschaften analog **4a**.

Tricarbonyl[{1-methyl-1-(triethylphosphonio)ethyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (5b): Ausb. 93%, Schmp. 163–165 °C (Zers.).

C₁₇H₂₅CrO₃P (360.4) Ber. C 56.66 H 6.99 Cr 14.43 Gef. C 56.35 H 7.13 Cr 14.25

Tricarbonyl[{1-methyl-1-(tri-n-butylphosphonio)ethyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (5c): Ausb. 85%, Schmp. ca. 156 °C (Zers.).

C₂₃H₃₇CrO₃P (444.6) Ber. C 62.14 H 8.39 Cr 11.70 Gef. C 62.02 H 8.93 Cr 11.42

Tricarbonyl[{1-(dimethylphenylphosphonio)-1-methylethyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (5d): Ausb. 87%, Schmp. 154–156 °C (Zers.).

C₁₉H₂₁CrO₃P (380.4) Ber. C 60.00 H 5.57 Cr 13.67 Gef. C 59.83 H 5.71 Cr 13.66

Tricarbonyl[{1-methyl-1-(methyldiphenylphosphonio)ethyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (5e): Die Umsetzung muß mit einem dreifachen Phosphanüberschuß durchgeführt werden. In polaren Lösungsmitteln erfolgt sofortige Zersetzung des Additionsproduktes (Rückreaktion!). Ausb. 77%, Schmp. 111–114 °C (Zers.).

C₂₄H₂₃CrO₃P (442.4) Ber. C 65.16 H 5.24 Cr 11.75 Gef. C 64.87 H 5.26 Cr 11.98

3) *Tricarbonyl[1,2,3,4-tetraphenyl-5-[(triphenylphosphonio)methyl}cyclopentadienyl]chromat(–I) (6):* Äquimolare Mengen von (1,2,3,4-Tetraphenylfulven)Cr(CO)₃ und Triphenylphosphan werden in CH₂Cl₂ 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Addukt wird durch Zugabe von Ether und Pentan ausgefällt. Gelbes Pulver, Ausb. 33%.

C₅₁H₃₇CrO₃P (780.8) Ber. C 78.45 H 4.78 Cr 6.66 Gef. C 78.49 H 4.91 Cr 6.73

4) *Darstellung von 7a und b:* 2.0 mmol **2a** bzw. **2b** in 50 ml Hexan werden tropfenweise mit einer Lösung von 2.0 mmol Methyltriphenylphosphoran in 10 ml Toluol versetzt. Das sofort aus-

fallende Additionsprodukt wird abgesaugt, mit Toluol und Pentan gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

Tricarbonyl[{2-(triphenylphosphonio)ethyl}cyclopentadienyl]chromat(-I) (**7a**): Gelbe Kristalle, Ausb. 92%, Schmp. 257 °C (Zers.).

$C_{28}H_{23}CrO_3P$ (490.4) Ber. C 68.57 H 4.73 P 6.32 Gef. C 68.00 H 4.75 P 6.10

Tricarbonyl[{1,1-dimethyl-2-(triphenylphosphonio)ethyl}cyclopentadienyl]chromat(-I) (**7b**): Glänzende, orangefarbene Blättchen, Ausb. 70%.

$C_{30}H_{27}CrO_3P$ (518.6) Ber. C 69.48 H 5.25 Cr 10.71 Gef. C 69.54 H 5.33 Cr 10.63

-
- 1) XVI. Mitteil.: O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber. **115**, 1305 (1982), vorstehend.
 - 2) F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **134**, 31 (1977).
 - 3) B. Lubke, Dissertation, Univ. Hamburg 1980.
 - 4) F. Edelmann, D. Wormsbäcker und U. Behrens, Chem. Ber. **111**, 817 (1978).
 - 5) M. Neuschwander und R. Iseli, Helv. Chim. Acta **60**, 1061 (1977).
 - 6) U. Behrens, Habilitationsschrift, Hamburg 1981.
 - 7) R. Hollenstein, W. v. Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuschwander, Helv. Chim. Acta **56**, 847 (1973).
 - 8) V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, V. N. Setkina, V. I. Zdanovich, A. Zh. Zhakaeva und D. N. Kursanov, Chem. Commun. **1975**, 117; V. G. Andrianov und Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. **18**, 318 (1977) [Chem. Abstr. **87**, 135756t (1977)].
 - 9) G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Zh. Zhakaeva, V. N. Setkina, V. I. Zdanovich und D. N. Kursanov, J. Organomet. Chem. **146**, 253 (1978).
 - 10) C. G. Kreiter und M. Lang, J. Organomet. Chem. **55**, C27 (1973).
 - 11) T. A. Albright und R. Hoffmann, Chem. Ber. **111**, 1591 (1978).
 - 12) G. Sheldrick, SHEL-X, Cambridge, 1975.
 - 13) P. A. Baron, R. D. Brown, F. R. Burden, P. J. Domeille und J. E. Kent, J. Mol. Spectrosc. **43**, 401 (1972).
 - 14) R. Feld, E. Hellner, A. Klopsch und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **442**, 173 (1978).

[273/81]