

Photochemische Reaktionen von Übergangsmetall-Olefin-Komplexen, 8¹⁾

Photochemische Addition 6-substituierter Pentafulvene an Tricarbonyl(η^6 -8,8-dimethylheptafulven)chrom(0)

Cornelius G. Kreiter* und Eduard Michels

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 30. März 1983

6-Substituierte Pentafulvene (**2a–d**) verdrängen unter photochemischen Bedingungen aus Tricarbonyl(η^6 -8,8-dimethylheptafulven)chrom(0) (**1**) einen CO-Liganden unter Ausbildung einer C–C-Bindung zwischen C-6 eines Fulvens und C-1 des Heptafulven-Liganden. Es resultieren substituierte Dicarbonyl[$\eta^{5:3}$ -(cyclopentadiendiyl)(isopropylidencycloheptadiendiyl)methan]-chrom-Komplexe (**3a–5c**), und zwar stets in zwei Diastereomeren, die sich säulenchromatographisch trennen lassen. Sie unterscheiden sich in der Stellung des η^3 -Enyl-Systems. In **3a, d** umfaßt das Enyl-System C-1' bis C-3', in **4a, b, d** C-1', C-7' und C-8' und in **5b, c** C-3' bis C-5' im Isopropylidencycloheptadiendiyl-Rest. Die Konstitutionsformeln von **3a–5c** wurden spektroskopisch abgeleitet.

Photochemical Reactions of Transition Metal Olefin Complexes, 8¹⁾

Photochemical Addition of 6-Substituted Pentafulvenes to Tricarbonyl(η^6 -8,8-dimethylheptafulvene)chromium(0)

Under photochemical conditions 6-substituted pentafulvenes (**2a–d**) displace one CO ligand from tricarbonyl(η^6 -8,8-dimethylheptafulvene)chromium(0) (**1**) with formation of a C–C bond between C-6 of a fulvene and C-1 of the heptafulvene ligand leading to substituted dicarbonyl[$\eta^{5:3}$ -(cyclopentadienediyl)(isopropylidencycloheptadienediyl)methane]chromium complexes (**3a–5c**). In all cases two diastereomeric complexes are formed, which are separated by column chromatography. They differ in the location of the η^3 -enyl systems. In **3a, d** the enyl system encompasses C-1' to C-3', in **4a, b, d** C-1', C-7', and C-8', and in **5b, c** C-3' to C-5' in the isopropylidencycloheptadienediyl residue. The structures of the complexes **3a–5c** were derived from the spectra.

Pentafulvene werden unter photochemischen Bedingungen an Tricarbonyl(η^6 -cyclopolyen)chrom(0)-Komplexe in glatter Reaktion addiert^{1–4)}. Dabei entstehen durch CO-Abspaltung und C–C-Verknüpfung von C-6 des Fulvens an ein sp^2 -C-Atom des Cyclopolyen-Liganden Dicarbonyl[$\eta^{5:3}$ -(cyclopentadiendiyl)(cyclopolyendiyl)methan]-chrom-Komplexe, in denen der Kohlenwasserstoff-Chelatligand über drei C-Atome des Cyclopolyendiyl- und aller fünf C-Atome des Cyclopentadiendiyl-Restes an das Zentralmetall gebunden ist. Mitunter bilden sich, z. B. aus Tricarbonyl(η^6 -cycloheptatrien)chrom(0) und Fulvenen, durch Hydridtransfer vom Cycloheptatrien-Liganden auf C-6 des Fulvens am Fünfring substituierte Dicarbonyl(η^3 -cycloheptatrienyli)(η^5 -cyclopentadienyli)chrom-Komplexe^{2,3)}.

IR-Spektren

3a–5c ergeben im νCO -Bereich jeweils zwei praktisch gleichintensive Banden, die typisch für Dicarboxyl-Komplexe mit näherungsweise rechtwinklig angeordneten CO-Liganden sind⁶⁾. Die Bandenlage der Verbindungen **4a, b, d** stimmt nahezu überein, die νCO -Absorptionen von **3a, d** und **5b, c** sind demgegenüber deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben (Tab. 1). Die unterschiedlichen Elektronendichten spiegeln sich auch in den näherungsweise⁷⁾ berechneten CO-Kraftkonstanten wider.

Tab. 1. νCO -Schwingungen der Komplexe **3a–5c** in cm^{-1} , CO-Kraftkonstanten in $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$. Messungen an *n*-Hexan-Lösungen

	A'	A''	<i>k</i>	<i>k_i</i>
3a	1960	1900	1504	47
3d	1960	1900	1504	47
4a	1943	1885	1480	45
4b	1945	1880	1477	50
4d	1940	1880	1473	46
5b	1960	1905	1508	43
5c	1965	1905	1512	47

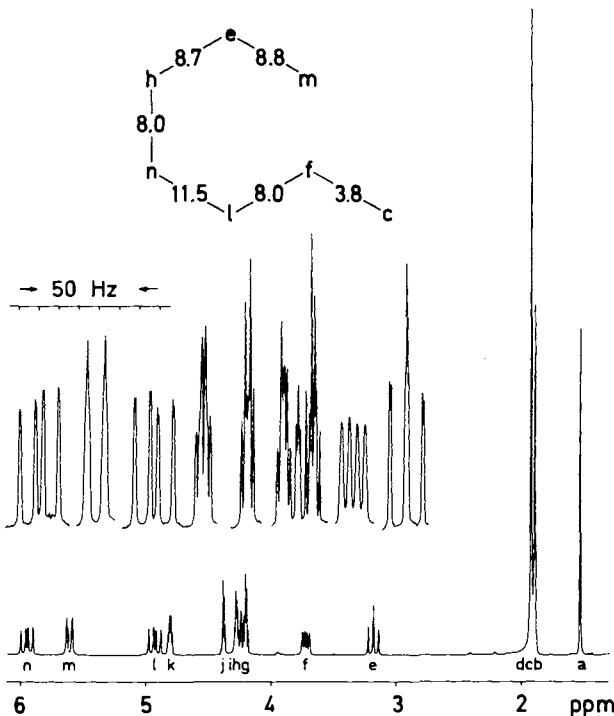


Abb. 2. ¹H-NMR-Spektrum von Dicarboxyl[1''–5'': 1'–3'-η-[(cyclopentadiendiyl)(dimethylamino)(7-isopropyliden-2,4-cycloheptadien-1,6-diy)l]methan]chrom (**3d**) in [D₆]Benzol bei 293 K. δ -J-Diagramm der Siebenringprotonen

NMR-Spektren

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **3a** – **5c** zeigen zahlreiche über einen weiten Bereich verteilte Signale und lassen ähnliche Grundmuster erkennen (Tab. 2, Abb. 2–4). Neben den beiden Methylsignalen der Isopropyliden-Gruppe und den Resonanzen der Reste R und R' beobachtet man vier Doppeltripletts mit Kopplungskonstanten zwi-

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen der Dicarbonyl[$\eta^{5:3}$ -(cyclopentadienyl)(isopropylidencycloheptadienyl)methan]chrom-Komplexe **3a** – **5c** (δ in ppm rel. i. TMS bei 293 K, Kopplungskonstanten der Siebenring-Protonen in Hz)

	1'- bis 6'-H	1''- bis 4''-H	9', 10'-H	R, R'	$^3J_{1',2' \text{ bis } 5',6'}$	Solvens
3a	5.48 (d, 1)	3.70 (dt, 1)	1.84 (s, 3)	0.88 (s, 3)	8.3	C_6D_6
	3.43 (t, 1)	4.88 (dt, 1)	1.59 (s, 3)	0.66 (s, 3)	8.0	
	4.07 (t, 1)	3.99 (dt, 1)			8.0	
	5.76 (dd, 1)	4.50 (dt, 1)			11.75	
	4.79 (dd, 1)				8.25	
	3.18 (d, 1)					
3d	5.61 (d, 1)	4.27 (dt, 1)	1.90 (s, 3)	1.93 (d, 1)	8.8	C_6D_6
	3.20 (t, 1)	4.20 (dt, 1)	1.54 (s, 3)	1.94 (s, 6)	8.7	
	4.24 (t, 1)	4.80 (dt, 1)			8.0	
	5.95 (dd, 1)	4.38 (dt, 1)			11.5	
	4.92 (dd, 1)				8.0	
	3.72 (dd, 1)				3.8*)	
4a	2.09 (d, 1)	4.17 (dt, 1)	2.02 (s, 3)	0.85 (s, 3)	4.5	C_6D_6
	6.75 (dd, 1)	4.21 (dt, 1)	0.67 (s, 3)	0.83 (s, 3)	11.3	
	5.99 (dd, 1)	4.52 (dt, 1)			6.5	
	6.21 (dd, 1)	4.33 (dt, 1)			10.5	
	5.33 (t, 1)				10.5	
	4.04 (d, 1)					
4b	2.08 (d, 1)	4.00 (dt, 1)	1.78 (s, 3)	1.12 (s, 3)	4.5	C_6D_6
	6.81 (dd, 1)	4.26 (dt, 1)	0.66 (s, 3)	≈ 7.02 (m, 5)	11.3	
	6.02 (dd, 1)	4.46 (m, 2)			6.3	
	6.27 (dd, 1)				10.5	
	5.78 (t, 1)				10.5	
	5.16 (d, 1)					
4d	2.23 (d, 1)	4.22 (dt, 1)	2.05 (s, 3)	2.94 (d, 1)	4.0	C_6D_6
	6.79 (dd, 1)	4.33 (dt, 1)	0.66 (s, 3)	1.85 (s, 6)	11.3	
	6.13 (dd, 1)	4.38 (dt, 1)			5.5	
	6.07 (dd, 1)	4.30 (dt, 1)			10.5	
	5.86 (t, 1)				9.3	
	4.01 (t, 1)				9.3*)	
5b	4.67 (d, 1)	3.50 (dt, 1)	1.46 (s, 3)	1.08 (s, 3)	11.3	C_6D_6
	5.52 (dd, 1)	3.80 (dt, 1)	1.28 (s, 3)	≈ 6.71 (m, 5)	6.5	
	4.07 (t, 1)	4.78 (dt, 1)			7.0	
	3.10 (t, 1)	5.28 (dt, 1)			7.0	
	5.19 (t, 1)				9.5	
	4.38 (d, 1)					
5c	4.93 (d, 1)	4.41 (dt, 1)	1.71 (s, 3)	7.04 (br, 3)	11.0	DCCl_3
	6.12 (dd, 1)	4.25 (dt, 1)	1.36 (s, 3)	≈ 7.36 (m, 5)	6.5	
	4.50 (t, 1)	5.39 (dt, 1)		7.75 (br, 2)	7.0	
	3.51 (t, 1)	4.73 (dt, 1)			7.0	
	5.92 (t, 1)				9.5	
	5.78 (d, 1)					

*) $^3J_{6',1}$.

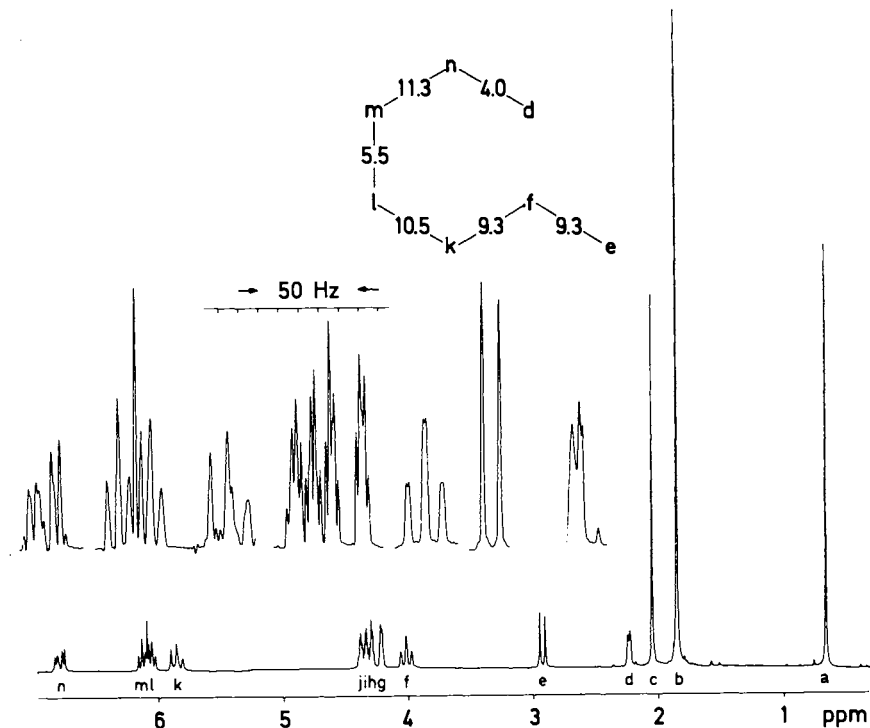


Abb. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Dicarbonyl[1''-5'':1',7',8'- η -[(cyclopentadienyl)(dimethylamino)(7-isopropyliden-2,4-cycloheptadien-1,6-diyl)methan]chrom (4c) in $[\text{D}_6]$ Benzol bei 293 K. δ - J -Diagramm der Siebenringprotonen

schen 1.6 und 2.7 Hz. Diese bilden ein AMNX-System und können mit Sicherheit den Protonen eines einfach substituierten η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden eines chiralen Komplexes zugeordnet werden. Die restlichen sechs, im Falle von **3d** und **4d** sieben, Signale zeigen einfache Strukturen; zwei Dubletts neben Doppeldubletts und Triplets, mit Kopplungskonstanten meist zwischen 7 und 12 Hz gelegen, bilden 6- bzw. 7-Spin-Systeme. Eine vollständige Analyse ist durch Homoentkopplungsexperimente möglich. Die resultierenden δ - J -Diagramme (Abb. 2 – 4) lassen sich zwanglos mit den sechs Protonen eines Isopropylidencycloheptadienyl-Restes vereinbaren. Typisch ist die sehr kleine Kopplung $^4J_{1,6}$, sie zeigt den Erhalt der Isopropyliden-Gruppe an. Bei **3d** und **4d** steht auch das Proton der verbrückenden (Dimethylamino)methylen-Gruppe mit den Siebenringprotonen in Spin-Spin-Wechselwirkung.

Drei unterschiedliche Kopplungsmuster, entsprechend den Verbindungen **3a, d**, **4a, b, d** und **5b, c** lassen sich klar erkennen. Die Größe der 3J -Kopplungskonstanten (Tab. 2) erlaubt die Festlegung der Verknüpfungsstelle des Pentafulvens am Heptafulven-Liganden, der am Chrom koordinierten η^3 -Enyl-Einheit und der beiden freien Doppelbindungen. Bei allen drei Verbindungstypen befindet sich die Verknüpfungsstelle an C-1, in unmittelbarer Nachbarschaft der Isopropyliden-Gruppe. Das Enyl-

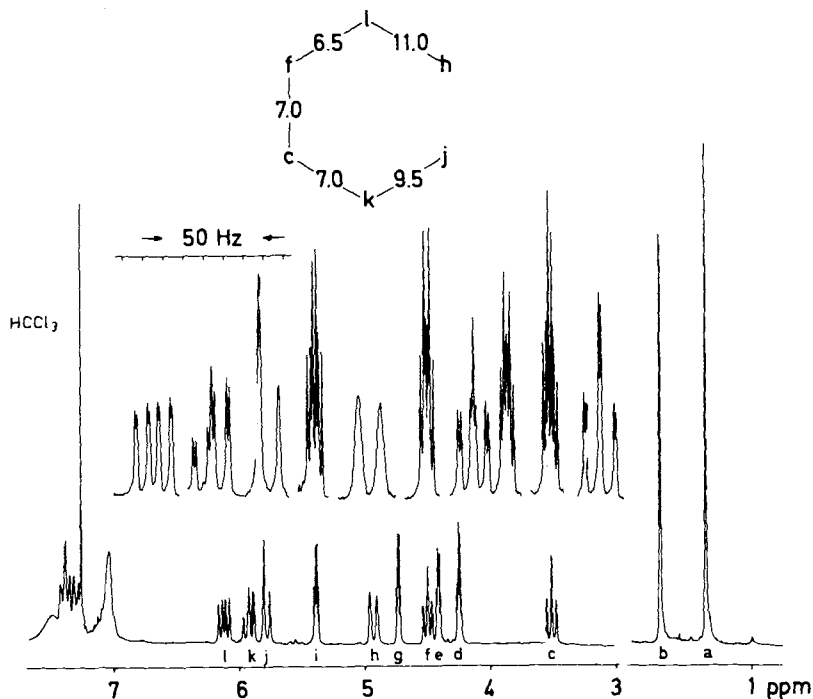


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektrum von Dicarbonyl[1''-5'':3'-5'- η^5 -(cyclopentadiendiyl)(7-isopropyliden-1,4-cycloheptadien-3,6-diyl)diphenylmethan]chrom (**5c**) in $[\text{D}_6]$ Benzol bei 293 K. δ -J-Diagramm der Siebenringprotonen

System umfaßt bei **3a, d** die Positionen 1'-3', bei **4a, b, d** 1',7',8' und bei **5b, c** 3'-5'. Entsprechend liegen die Doppelbindungen bei C-4', C-7', C-2', C-4' und C-1', C-7'.

Das Vorliegen eines monosubstituierten η^5 -Cyclopentadienyl-Restes läßt sich nur mit der Verknüpfung von C-6 der Fulvene **2a-d** an den Heptafulven-Liganden in Einklang bringen. Problematisch gestaltet sich die Zuordnung der Fünfringprotonensignale. Zwar liefern die Homoentkopplungsexperimente den linearen Zusammenhang der vier Signale, doch ist eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Zuordnungen, die nur auf der unterschiedlichen Abschirmung von 1'' und 4'' basieren muß, nicht mit Sicherheit zu treffen. Eine ähnliche Situation ergibt sich bei der Zuordnung der Methylsignale der Isopropyliden-Gruppen. Durch Vergleich der verschiedenen Derivate ist zumindest eine Unterscheidung zwischen den Methylsignalen der exocyclischen Isopropyliden-Gruppe und der verbrückenden Isopropyliden-Einheit in **3a** und **4a** möglich. Die in Tab. 2 angegebenen Zuordnungen für die oben erwähnten Signale müssen daher als vorläufig angesehen werden.

Mit Ausnahme von **5c**, welches in allen erprobten Lösungsmitteln nur wenig löslich ist, wurden auch die ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **3a-5b** aufgenommen (Tab. 3). Die Zuordnung der Signale basiert auf selektiver Protonen-Entkopplung und korreliert die ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale der Komplexe.

Von den Signalen des Isopropylidencycloheptadiendiyl-Restes sind die drei Enyl-Resonanzen sowie noch stärker das Signal von C-6', an welches das Pentafulven gebunden ist, nach höheren Feldstärken verschoben. Die Konstitutionsformeln von **4a**, **b**, **d**, bei denen die exocyclische Doppelbindung in das Enyl-System einbezogen ist, werden durch die Hochfeldverschiebung der Signale von C-1', C-7' und C-8' untermauert.

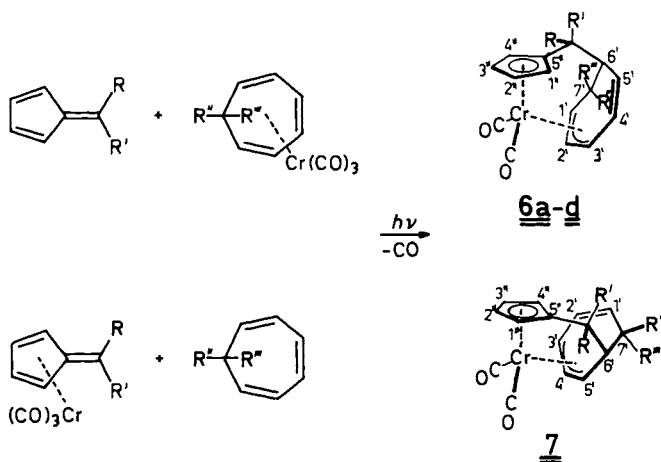
Tab. 3. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen der Dicarbonyl[$\eta^{5:3}$ -(cyclopentadiendiyl)(isopropylidencycloheptadiendiyl)methan]chrom-Komplexe **3a** – **5b** (δ in ppm rel. i. TMS, in C_6D_6 bei 293 K)

	C-1' bis -6'	C-7', -8'	C-9', -10'	C-1	C-1'' bis -5''	R, R'	CO
3a	73.62	126.64	23.59	30.50	102.08	32.00	253.94
	79.18	130.70	22.10		87.90	27.50	252.05
	66.78				79.18		
	133.17				83.70		
	122.23				111.53		
	54.55						
3d	80.15	127.30	22.76	67.23	120.30		
	80.64	131.62	22.13		103.40	43.47	
	75.26				87.76 (2)		
	132.72				106.14		
	128.71						
	67.54						
4a	59.87	78.66	31.82	42.58	87.14	27.59	250.55
	137.29	91.25	27.81		85.63	25.60	249.15
	125.50				88.28		
	130.88				84.04		
	131.10				125.13		
	61.27						
4b	60.59	78.28	31.97	52.53	86.79	25.50	249.53
	137.48	89.92	27.87		85.12	126.01	249.07
	125.81				91.83	127.78	
	131.16				84.57	128.27	
	132.48				125.42	151.93	
	59.55						
4d	59.27	81.06	26.34	68.97	87.73		250.60
	139.80	88.18	25.64		87.31	43.78	249.39
	125.81				88.08		
	127.86				82.66		
	138.07				115.52		
	54.24						
5b	122.75	126.40	30.58	41.00	87.97	22.24	253.36
	133.70	131.57	23.70		78.31	125.91	251.38
	84.84				107.91	127.37	
	79.39				67.16	128.62	
	72.37				110.62	150.79	
	50.55						

Diskussion

Die photochemische Verknüpfung von Cycloheptatrien oder 7-substituierten Cycloheptatrienen mit Pentafulvenen in der Koordinationssphäre von Chrom erfolgt ausnahmslos zwischen C-1 des Siebenrings und C-6 des Fulvens. In den entstehenden Cycloheptadiendiyl-cyclopentadiendiyl-methan-Komplexen ist der Fünfring zentro-

symmetrisch an eine $\text{Cr}(\text{CO})_2$ -Einheit gebunden. Zusätzlich wird bevorzugt ein Enyl-System, welches C-1' bis C-3' des Siebenrings umfaßt, an das Zentralmetall koordiniert (**6**)²⁻⁴). Nur in einem Fall konnte ein Komplex mit der Enyl-Einheit an C-3' bis C-5' isoliert werden (**7**), der sich allerdings thermisch rasch in **6b** umlagert⁴).

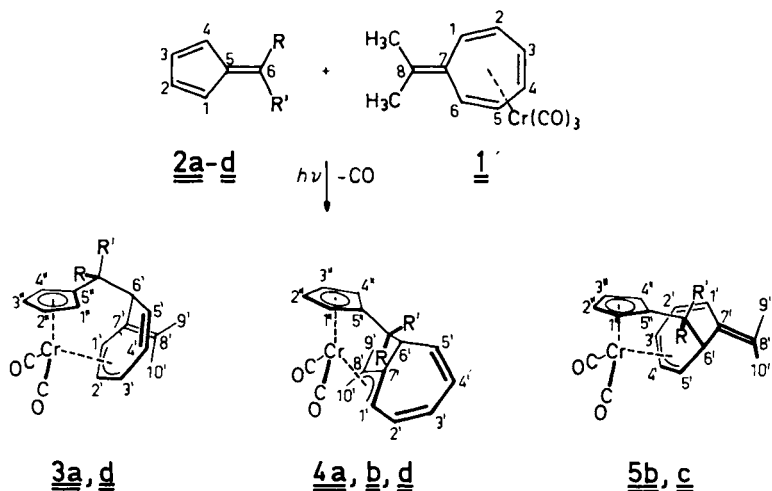


	6a	6b, 7	6c	6d
R	CH ₃	CH ₃	H	OCOCH ₃
R'	CH ₃	CH ₃	OCOCH ₃	H
R''	H	OCH ₃	H	H
R'''	OCH ₃	H	H	H

Die NMR-spektroskopisch ermittelten Konstitutionen von **3a–5c** zeigen, daß auch der Heptafulven-Ligand von **1**, wie Cycloheptatrien, die Pentafulvene **2a–d** lediglich an C-1 bindet, obwohl im Prinzip auch C-2, C-3 oder C-8 als Verknüpfungsstellen in Betracht kämen. In Abhängigkeit von den Substituenten R, R' von **2a–d** findet sich das η^3 -Enyl-System an drei unterschiedlichen Stellen.

Die Komplexe **3a, d**, in denen das Enyl-System C-1' bis C-3' umfaßt, entsprechen strukturell dem Komplextyp **6**, dagegen **5b, c**, in denen C-3' bis C-5' am Chrom koordiniert sind, dem Typ **7**. Im Gegensatz zu **7** lagern sich **5b, c** jedoch nicht in die denkbaren Komplexe **3b, c**, für deren Existenz bislang kein Hinweis gefunden wurde, um. Für die Verbindungen **4a, b, d** gibt es naturgemäß keinen korrespondierenden, aus Cycloheptatrien entstandenen Komplex, da sich in diesen das Enyl-System über C-1' und die exocyclische Doppelbindung erstreckt. Mit **2c** scheint **1** neben **5c** auch einen weiteren Komplex **4c** zu bilden. Das IR-Spektrum des Reaktionsgemisches (Abb. 1) zeigt die entsprechenden Banden bei 1936 und 1883 cm^{-1} . **4c** ist jedoch nicht isolierbar, da es sich bei der Säulenchromatographie zersetzt.

Molekülmodelle⁸⁾ zeigen, daß in **3a, d** und **5b, c** Fünfring und Enyl-System in *syn*-Position zueinander stehen, in **4a, b, d**, bedingt durch die Nähe und räumliche Anord-



	a	b	c	d
R	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H
R'	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂

nung von Fünfring und Isopropyliden-Rest, in *anti*-Stellung. Die Bezeichnungen *syn* und *anti* sollen die relative Stellung von η^5 -Cyclopentadienyl-Ring und den äußeren Enyl-C-Atomen zum Ausdruck bringen.

In **3a** – **5c** liegen chirale Chelatliganden vor. Mithin können für Komplexe mit unterschiedlichen Substituenten R, R' des Brücken-C-Atoms, d. h. für **3d**, **4b, d** und **5b** *exo-endo*-Isomere, entsprechend **6c, d** erwartet werden. Experimentell können solche Isomere allerdings nicht nachgewiesen werden, was wir auf die sehr unterschiedlichen sterischen Erfordernisse der Substituenten CH₃/C₆H₅ und H/N(CH₃)₂ und die räumliche Enge der *endo*-Positionen, die bevorzugt vom sterisch weniger anspruchsvollen Rest besetzt werden, zurückführen.

Die starken sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Phenylrest in *endo*-Stellung von **5c** und 1'-H sowie 1''-H machen sich an einer deutlichen Signalverbreiterung dieses Restes, als Folge einer gehinderten Rotation, bereits bei 298 K bemerkbar (Abb. 4). Eine genaue Ermittlung der Rotationsbarriere scheitert, wie die Aufnahme des ¹³C-NMR-Spektrums von **5c**, an dessen unzureichender Löslichkeit.

Das Produktbild der Reaktion zwischen dem Heptafulven-Komplex **1** und den Pentafulvenen **2a** – **d** zeigt, daß die Verknüpfung der beiden Kohlenwasserstoffe ausschließlich zwischen C-1 des Heptafulvens und C-6 des Pentafulvens erfolgt, was auf einen elektronischen Effekt hinweist. Die Lokalisierung des Enyl-Systems ist dagegen offenbar sterisch bedingt und hängt von der Größe der Substituenten am verbrückenden C-Atom ab.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sehr herzlich.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren absolutiert und stickstoffgesättigt. – Chromatographie: Al_2O_3 (Macherey, Nagel & Co., Super 1, neutral), mit 5 Gew.-% stickstoffgesättigtem Wasser desaktiviert, und Kieselgel (Merck, Korngröße 0.063 – 0.02 mm), 8 h bei 433 K i. Hochvak. getrocknet. – Bestrahlung: Hg-Tauchlampe TQ 150 (Original Hanau Heraeus Quarzlampen GmbH). Kühlbare Bestrahlungsapparatur aus Duranglas. – IR-Spektren: Modell 297 (Perkin-Elmer). – NMR-Spektren: WP-200 (^1H 200 MHz, ^{13}C 50.28 MHz) (Bruker). – CH-Analysen: Microanalyzer 240 (Perkin-Elmer).

Die Ausgangsverbindungen Tricarbonyl(η^6 -8,8-dimethylheptafulven)chrom(0) (**1**)⁵, 6,6-Dimethylfulven (**2a**)⁹, 6-Methyl-6-phenylfulven (**2b**)⁹, 6,6-Diphenylfulven (**2c**)⁹ und 6-(Dimethylamino)fulven (**2d**)¹⁰ wurden nach Literaturvorschrift dargestellt. Die übrigen eingesetzten Substanzen waren handelsübliche Präparate.

1) Dicarbonyl{1''–5'': 1'–3'- η - und 1''–5'': 1',7',8'- η -[2-(cyclopentadiendiyl)-2-(7-isopropyliden-2,4-cycloheptadien-1,6-diyl)propan]}chrom (**3a** und **4a**): Eine Lösung von 220 mg (0.82 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (**1**) und 0.5 ml 6,6-Dimethylfulven (**2a**) in 100 ml *n*-Hexan wird 20 min bei 263 K bestrahlt, dann über Filterflocken filtriert, auf ca. 10 ml eingengt und an einer mit Al_2O_3 gefüllten Säule (30 × 2 cm) mit *n*-Hexan als Laufmittel chromatographiert (263 K). Das Eluat der 1. Zone enthält **2a**, die 2. Zone **4a** und die 3. Zone **3a**. Der Komplex **3a** ist nur durch sehr langsames Abkühlen der eingengten *n*-Hexan-Lösung in kristalliner Form zu erhalten und muß dreibis viermal umkristallisiert werden, bevor er analysenrein in Form rotbrauner Kristalle anfällt. Ausb. 127 mg (45%, bez. auf **1**). **4a** fällt beim Abkühlen der *n*-Hexan-Lösung auf 253 K in Form rotbrauner Rhomben aus. Ausb. 79 mg (28%, bez. auf **1**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{CrO}_2$ (346.4) Ber. C 69.35 H 6.40 **3a**: Gef. C 69.70 H 6.77

4a: Gef. C 69.4 H 6.43

2) Dicarbonyl{1''–5'': 1',7',8'- η -[1-(cyclopentadiendiyl)-1-(7-isopropyliden-2,4-cycloheptadien-1,6-diyl)-1-phenylethan]}chrom (**4b**) und Dicarbonyl{1''–5'': 3'–5'- η -[1-(cyclopentadiendiyl)-1-(7-isopropyliden-1,4-cycloheptadien-3,6-diyl)-1-phenylethan]}chrom (**5b**): Eine Lösung von 240 mg (0.89 mmol) **1** und 0.5 ml 6-Methyl-6-phenylfulven (**2b**) in 100 ml *n*-Hexan wird 30 min bei 263 K bestrahlt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches analog 1) liefern die ersten beiden Zonen **1** und **2b**, die dritte Zone wird in fünf gleich große Fraktionen unterteilt. Die ersten drei Fraktionen enthalten Komplex **5b**, die 5. Fraktion Komplex **4b**. Beim Abkühlen der auf ca. 20 ml eingengten Lösungen auf 253 K erhält man **4b** in Form hellroter Rhomben, **5b** in Form tieferer Plättchen. Nach einmaligem Umkristallisieren sind **4b** und **5b** analysenrein. Ausb. 73 mg **4b** (20%, bez. auf **1**) und 116 mg **5b** (32%, bez. auf **1**).

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{CrO}_2$ (408.5) Ber. C 73.51 H 5.92 **4b**: Gef. C 73.40 H 5.93

5b: Gef. C 73.60 H 6.06

3) Dicarbonyl{1''–5'': 3'–5'- η -[(cyclopentadiendiyl)(7-isopropyliden-1,4-cycloheptadien-3,6-diyl)diphenylmethan]}chrom (**5c**): Eine Lösung von 150 mg **1** (0.56 mmol) und 210 mg (0.91 mmol) 6,6-Diphenylfulven (**2c**) in 300 ml *n*-Hexan wird bei 263 K 75 min bestrahlt. Anschließend wird die Reaktionslösung über Filterflocken filtriert, auf ca. 20 ml eingengt und an einer Kieselgel-Säule (50 × 2 cm) mit Hexan/Chloroform (3 : 1) chromatographiert. Die beiden ersten Zonen enthalten die Ausgangsverbindungen **1** und **2c**, die 3. Zone liefert nach Abziehen des Solvens, Aufnehmen in *n*-Hexan/Toluol (1 : 1) und Abkühlen auf 253 K dunkelrote, feine Kristalle. Ausb. 175 mg (41%, bez. auf **1**).

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{CrO}_2$ (470.5) Ber. C 76.58 H 5.57 Gef. C 76.70 H 5.88

4) Dicarbonyl[1''-5'':1'-3'- η - und 1''-5'':1',7',8'- η -[(cyclopentadiendiyl)(dimethylamino)-(7-isopropyliden-2,4-cycloheptadien-1,6-diyl)methan]}chrom (**3d** und **4d**): Eine Lösung von 280 mg (1.04 mmol) **1** und 225 mg (1.85 mmol) 6-(Dimethylamino)fulven (**2d**) in 100 ml *n*-Hexan wird 100 min bei 263 K bestrahlt. Anschließend wird die Lösung über Filterflocken filtriert, auf ca. 20 ml eingengt und auf 253 K abgekühlt. Hierbei scheidet sich **4d** in Form hellroter Kristalle aus und ist nach einmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan analysenrein. Ausb. 143 mg (38%, bez. auf **1**).

Die Mutterlauge wird an einer Kieselgel-Säule (20 × 2 cm) mit Hexan/Ether (2:1) chromatographiert. Die 1. Zone enthält **2d**, die 2. Zone **3d**. Das Solvens der 2. Zone wird abgezogen, der Rückstand in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen. Auf 253 K gekühlt, fällt **3d** analysenrein in Form dunkelroter Plättchen aus. Ausb. 60 mg (16%, bez. auf **1**).

$C_{20}H_{23}CrNO_2$ (361.4) Ber. C 66.47 H 6.41 **4d**: Gef. C 66.50 H 6.42

3d: Gef. C 66.23 H 6.32

-
- ¹⁾ 7. Mittel.: C. G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 841 (1983).
²⁾ C. G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1285 (1978).
³⁾ C. G. Kreiter und H. Kurz, J. Organomet. Chem. **214**, 339 (1981).
⁴⁾ C. G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1322 (1982).
⁵⁾ J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 293.
⁶⁾ F. A. Cotton und C. M. Lukehart, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2672 (1971).
⁷⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).
⁸⁾ Framework Molecular Models, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1965.
⁹⁾ J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 671 (1900).
¹⁰⁾ K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).

[116/83]