

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XXII<sup>1)</sup>**Tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)metallat-Anionen des Chroms, Molybdäns und Wolframs**

Frank Edelmann und Ulrich Behrens\*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

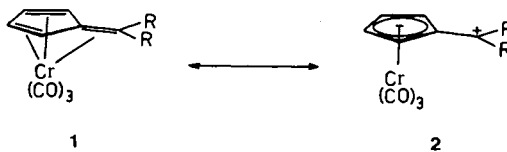
Eingegangen am 14. Dezember 1983

Es wird über die Synthese der Tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)metallat-Anionen des Chroms, Molybdäns und Wolframs berichtet. Die Struktur des Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromats wurde röntgenographisch bestimmt.

**Transition Metal Fulvene Complexes, XXII<sup>1)</sup>****Tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)metallate Anions of Chromium, Molybdenum and Tungsten**

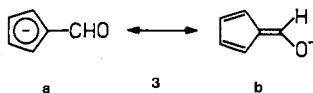
The synthesis of the tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)metallate anions of chromium, molybdenum and tungsten is reported. The structure of tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromate has been determined by X-ray diffraction.

Charakteristisch für den Bindungszustand der (Fulven)M(CO)<sub>3</sub>-Komplexe (M = Cr, Mo, W) ist die Mesomerie zwischen den beiden Grenzstrukturen **1** und **2**<sup>1)</sup>. Unpolare Fulvene [z. B. unsubstituiertes Fulven, 6,6-Diphenylfulven und 6,6-Bis(methylthio)fulven] bilden Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe, in denen der Ligand als Triolefin in der η<sup>6</sup>-koordinierten Form vorliegt<sup>1-3)</sup>. Für das unsubstituierte Fulven wird dies auch von einer EH-Rechnung gefordert<sup>4)</sup>. Diese Komplexe werden gut durch die Grenzform **1** beschrieben.

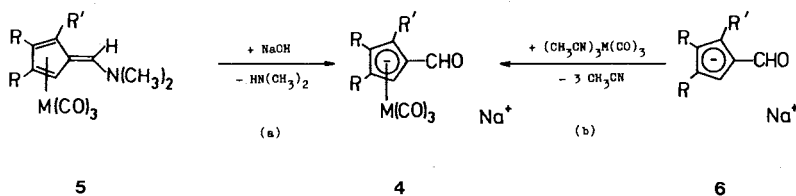


Es existiert eine Bindung vom Metallatom zum exocyclischen C-Atom 6 des Fulvens, was eine starke Abwinkelung der exocyclischen Doppelbindung gegenüber der Fünfringebene zur Folge hat (27 bis 35°). Substituenten R, die fähig sind, am exocyclischen C-Atom eine positive Ladung zu delocalisieren, stabilisieren eine Struktur **2**. So bilden die polareren Fulvene [z. B. 6-(Dimethylamino)fulven; 1,3-Dithiafulvalen] und die Azulene Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe, in denen nur die fünf Ring-C-Atome koordiniert werden<sup>1,5,6)</sup>. Eine Cr–C(6)-Bindung tritt nicht auf; die Abwinkelung der exocyclischen Bindung ist gering (6 bis 10°).

Im folgenden werden  $M(\text{CO})_3$ -Komplexe ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) des Formylcyclopentadienyl-Anions **3** beschrieben. Der Zusammenhang mit den (Fulven) $M(\text{CO})_3$ -Komplexen wird deutlich, wenn man sich die spezielle Mesomerie des resonanzstabilisierten Formylcyclopentadienyl-Anions ansieht.



Demnach läßt sich die Verbindung auch als Anion des in freier Form sehr unbeständigen 6-Hydroxyfulvens auffassen, das beim Ansäuern von **3** als leicht zersetzliches gelbes Öl entsteht<sup>7)</sup>. Nach den spektroskopischen Daten liegt das Anion des 6-Hydroxyfulvens fast ausschließlich in der energetisch begünstigten Formylcyclopentadienid-Form **3a** vor, kann aber mit bestimmten Elektrophilen durchaus im Sinn der Fulvenform reagieren, z. B. mit Acetylchlorid zum 6-Acetoxyfulven<sup>7)</sup>.



- a:  $R = R' = \text{H}; \quad M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$   
 b:  $R = \text{H}, R' = \text{CHO}; M = \text{Cr}, \text{Mo}$   
 c:  $R' = \text{H}, R = \text{CHO}; M = \text{Cr}$

Die Tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)metallat-Anionen des Chroms, Molybdäns und Wolframs (**4a**) konnten nach zwei unterschiedlichen Verfahren gewonnen werden<sup>8)</sup>:

a) Die Umsetzung der Dimethylaminofulven-Komplexe **5a** mit verdünnter Natronlauge liefert wäßrige Lösungen der Anionen **4a**, die sich durch Zugabe von  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$  als schwerlösliche Tetraphenylphosphoniumsalze ausfällen lassen.

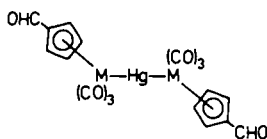
b) Präparativ einfacher ist die direkte Umsetzung von Natrium-formylcyclopentadienid **6a** mit den Tris(acetonitril)tricarbonyl-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs (vgl. auch Lit.<sup>9)</sup>). Dieser Syntheseweg liefert in allen Fällen die gesuchten Tricarbonylmetallate in Ausbeuten von 85 – 91%. Durch Abdampfen des THF und Behandeln der Eindampfrückstände mit Ether konnten die Produkte in reiner, kristallisierter Form isoliert werden. Alle drei Natriumsalze bilden intensiv gelbe, äußerst luftempfindliche Kristallpulver, die in THF, Aceton oder  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser unzersetzt löslich sind. Dabei löst sich die Chromverbindung mit roter Farbe. Trotz der gleichartigen Aufarbeitung sind die Na-Salze unterschiedlich solvatisiert. Während die Chrom- und Wolframverbindung THF enthalten, kristallisiert das Molybdänderivat mit Ether. Die Natriumsalze der  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3$ -Anionen ( $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) hingegen kristallisieren solvatfrei<sup>9)</sup>.

Die Tricarbonyl(1,2-diformylcyclopentadienyl)metallat-Anionen des Chroms und Molybdäns (**4b**) konnten nach zwei analogen präparativen Verfahren a und b gewonnen werden.

Die Natriumsalze bilden luftempfindliche, ziegelrote Kristallpulver und sind solvatrei. Vom Wolfram ließ sich kein stabiles Salz gewinnen.

Schließlich konnte auch ein Tricarbonyl(1,2,4-triformylcyclopentadienyl)chromat-Anion (**4c**) nach den beiden präparativen Verfahren a und b gewonnen werden.

Zur weiteren Charakterisierung der formylsubstituierten Tricarbonyl(cyclopentadienyl)metallat-Anionen **4** wurde eine Reihe von einfachen Derivaten synthetisiert. Durch Fällungsreaktionen mit  $N(CH_3)_4Cl$  und  $P(C_6H_5)_4Cl$  in wäßriger Lösung wurden die gut kristallisierenden Tetramethylammonium- und Tetraphenylphosphoniumsalze dargestellt, die im Gegensatz zu den Natriumverbindungen weitgehend luftstabil sind. Von der Chromverbindung **4a** und der Molybdänverbindung **4b** wurden auch ein  $Tl^+$ - und  $PPN^+$ -Derivat isoliert. Weiterhin wurden Umsetzungen der Natriumsalze mit Quecksilbercyanid durchgeführt, die zu zweikernigen, Hg-verbrückten Komplexen der Zusammensetzung  $[(C_5H_4CHO)M(CO)_3]_2Hg$  (**7**) führten. Auch diese Verbindungen sind nahezu luftstabil und ließen sich beispielsweise unzersetzt an der Luft aus Aceton/Wasser umkristallisieren.



7

Besonders bemerkenswert ist der Chromkomplex. Er bildet goldglänzende, orangefarbene Blättchen, die dem  $Fe_2(CO)_9$  täuschend ähnlich sehen.

In ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften gleichen die formylsubstituierten Salze erwartungsgemäß weitgehend den analogen Cyclopentadienyl-Komplexen.

### Röntgenstrukturanalyse\*

Zur strukturellen Charakterisierung der neuen Substanzreihe wurde am gut kristallisierenden, weitgehend luftstabilen Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromat eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Große, orangefarbene Einkristalle der Verbindung wurden durch Umkristallisieren aus Acetonitril erhalten.

Kristalldaten:  $C_{33}H_{25}CrO_4P$ , monoklin, Raumgruppe  $Cc$ ,  $a = 2302.1(8)$ ,  $b = 703.4(3)$ ,  $c = 1710.9(5)$  pm,  $\beta = 98.60(3)^\circ$ ,  $V = 2739 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{rönt.}} = 1.44$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu(Mo-K\alpha) = 4.6$  cm<sup>-1</sup>.

Ein Kristall mit den Abmessungen  $0.15 \times 0.3 \times 0.6$  mm wurde auf einem Vierkreis-Einkristalldiffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel  $\Theta = 30^\circ$  vermessen (monochromatisierte

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer 50663, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung). Insgesamt standen 3071 unabhängige, signifikante Strukturparameter [ $F > 3\sigma(F)$ ] zur Strukturlösung zur Verfügung. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst und anisotrop (Wasserstoffatome isotrop) bis zu einem Übereinstimmungsfaktor  $R = 0.043$  verfeinert (Programm SHEL-X).

Tab. 1 enthält die Strukturparameter (ohne Phenylringe und H-Atome), Tab. 2 ausgewählte Abstände. Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des  $[(C_5H_4CHO)Cr(CO)_3]^-$ -Anions.

Tab. 1. Strukturparameter von **4a** (M = Cr) ohne Phenylringe

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}^*$
Cr	0.5002	0.1889(1)	0.5001	0.045
C(1)	0.5622(2)	0.3495(7)	0.5198(3)	0.052
O(1)	0.6016(2)	0.4556(6)	0.5301(3)	0.076
C(2)	0.4622(2)	0.3698(7)	0.4375(3)	0.054
O(2)	0.4391(2)	0.4878(7)	0.3967(3)	0.085
C(3)	0.5296(2)	0.0994(8)	0.4162(4)	0.058
O(3)	0.5482(2)	0.0421(6)	0.3610(3)	0.086
C(4)	0.5080(2)	0.0829(9)	0.6231(3)	0.064
C(5)	0.5065(3)	-0.0758(9)	0.5747(4)	0.074
C(6)	0.4522(3)	-0.0751(8)	0.5246(4)	0.071
C(7)	0.4194(2)	0.0798(9)	0.5416(3)	0.060
C(8)	0.4539(2)	0.1856(9)	0.6030(3)	0.058
C(9)	0.4393(3)	0.3644(10)	0.6366(4)	0.073
O(4)	0.3931(2)	0.4441(8)	0.6225(3)	0.099
P	0.2338(1)	0.3456(1)	0.2735(1)	0.035

$$* U_{eq} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$$

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände von **4a** (M = Cr) [zum Vergleich sind die entsprechenden Werte für **5a** (M = Cr)<sup>5</sup> und für das  $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]^-$ -Anion<sup>10</sup> mit aufgeführt]

Atome	Abstand [pm] <b>4a</b> (M = Cr)	Abstand [pm] <b>5a</b> (M = Cr)	Abstand [pm] $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]^-$
C(4)-C(5)	138.7(9)	137.0(10)	137.8
C(5)-C(6)	140.6(8)	138.6(10)	[Mittelwert C-C(Fünfring)]
C(6)-C(7)	138.1(8)	139.2(9)	
C(8)-C(4)	143.7(7)	143.2(9)	
C(8)-C(9)	144.3(9)	140.4(10)	
C(9)-O(4)	119.5(8)	-	
C(9)-NMe <sub>2</sub>	-	130.3(9)	
Cr -C(4)	221.5(6)	215.8(7)	219.4
Cr -C(5)	225.3(6)	223.3(7)	[Mittelwert Cr-C(Fünfring)]
Cr -C(6)	223.2(6)	221.8(7)	
Cr -C(7)	222.3(5)	218.1(7)	
Cr -C(8)	219.1(5)	216.1(6)	
Cr ...C(9)	315.0(6)	296.5(7)	
Cr -Cp*	187.1	183.7	184.9
Cr -CO	180.2	181.6	179.7

\* Cp: Mittelpunkt vom Cyclopentadienylring

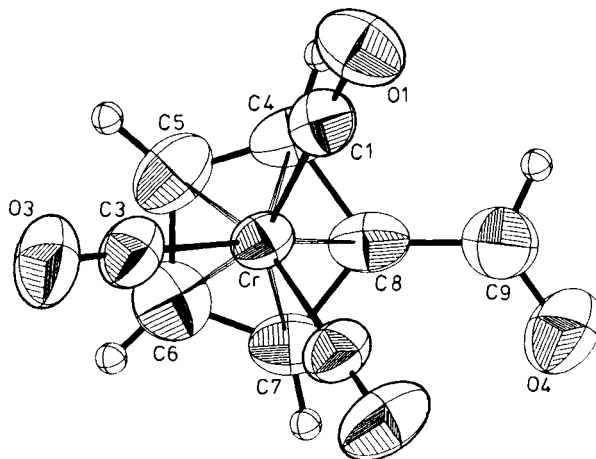


Abb. 1. ORTEP-Darstellung des  $[(C_5H_4CHO)Cr(CO)_3]^-$ -Anions

Strukturell läßt sich das Tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromat-Anion sowohl mit dem unsubstituierten  $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]^-$ -Anion<sup>10)</sup> als auch mit dem dipolaren Tricarbonylchrom-Komplex des 6-Dimethylaminofulvens (**4a**,  $M = Cr$ )<sup>5)</sup> vergleichen. Cyclopentadienylring und Formylgruppe sind nahezu koplanar ( $6.3^\circ$ ). Die Abwinkelung des Formyl-C-Atoms in Richtung zum Chrom ist mit  $3.3^\circ$  deutlich geringer als im Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom ( $10.0^\circ$ ). Mit einer Länge von 144.3 pm besitzt die exocyclische Bindung C(8)–C(9) kaum noch Doppelbindungsanteil. Die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen diesen beiden Atomen ist damit geringer als im Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom, wo die Länge der exocyclischen Bindung 140.4 pm beträgt. Wie im  $[(C_5H_5)Cr(CO)_3]^-$ -Anion besitzt die  $Cr(CO)_3$ -Gruppe nahezu  $C_{3v}$ -Symmetrie; die CO–Cr–CO-Winkel liegen bei  $90^\circ$  (88.3, 88.9, 89.2°) und für die Cr–CO-Bindungslängen findet man im Mittel 180.2 pm. Der Chrom-Ring-Abstand beträgt 187.1 pm.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für Personal- und Sachmittel.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter  $N_2$ -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und  $N_2$ -gesättigt. – IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 (Perkin-Elmer) [KBr-Preßlinge]. – NMR-Spektren: Bruker WH 90 (Lösungsmittel  $[D_6]Aceton$ ,  $\delta$ -Werte). – Röntgenmessungen: Syntex P2<sub>1</sub>.

Nach bekannten Literaturvorschriften wurden synthetisiert: Tris(acetonitril)tricarbonylchrom, -molybdän und -wolfram<sup>11)</sup>, Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom<sup>5)</sup>, Natrium-formylcyclopentadienid<sup>7)</sup>, Natrium-1,2-diformylcyclopentadienid<sup>7)</sup>, Natrium-1,2,4-triformylcyclopentadienid<sup>7)</sup>, 6-Dimethylamino-1-formylfulven<sup>12)</sup>, 6-Dimethylamino-2,3-diformylfulven<sup>12)</sup>.

## 1. Formylcyclopentadienyl-Komplexe (4a)

### 1.1. Darstellung der Natriumsalze durch Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit Natrium-formylcyclopentadienid

Zu einer Suspension von 20 mmol  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in 200 ml THF gibt man 2.3 g (20 mmol) Natrium-formylcyclopentadienid in 50 ml THF. Dabei tritt eine tiefrote Färbung auf. Der Ansatz wird 2 h unter Rückfluß gekocht, anschließend filtriert und i. Vak. eingengt. Das zurückbleibende tiefrote Öl wird mit 100 ml Ether solange kräftig gerührt, bis alle öligen Bestandteile in Lösung gegangen sind und ein gelbes Kristallpulver entstanden ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Ether und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält die Natriumsalze als sehr luftempfindliche, orangegelbe Kristallpulver, die in  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser, THF oder Aceton unzersetzt löslich sind. Wegen der gesteigerten Luftempfindlichkeit der Chrom- und Molybdänverbindung konnte nur der Wolframkomplex elementaranalytisch charakterisiert werden.

a) *Natrium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromat* · 1/2 THF: Ausb. 4.9 g (85%), kein definierter Schmp. – IR: 1902, 1798, 1764 (CO); 1631, 1601 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.21$  (s, CHO); 4.95, 4.56 (m, Cp-Ring); 3.61, 1.77 (m, THF).

b) *Natrium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)molybdat* · 1/2 Diethylether: Ausb. 5.9 g (89%), Zers. ab 238 °C. – IR: 1907, 1780 (CO); 1609 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.29$  (s, CHO); 5.57, 5.12 (t, Cp-Ring); 3.38, 1.09 (q, Ether).

c) *Natrium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)wolframat* · 1/2 THF: Ausb. 7.6 g (91%), Schmp. 261 °C (Zers.). – IR: 1895, 1790, 1753 (CO); 1617, 1600 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.28$  (s, CHO); 5.51, 5.10 (m, Cp-Ring); 3.61, 1.77 (m, THF).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{NaO}_4\text{W} \cdot 1/2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (420.0) Ber. C 31.45 H 2.16 Gef. C 30.49 H 1.98

### 1.2. Tetramethylammonium-, Tetraphenylphosphonium- und Quecksilberderivate

Die Darstellung dieser Salze erfolgt durch Fällung einer wäßrigen Lösung von  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Br}$  oder  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Im Falle der Tetramethylammonium- oder Tetraphenylphosphoniumsalze werden die erhaltenen Niederschläge gründlich mit Wasser und Ether gewaschen und gegebenenfalls aus Wasser oder Acetonitril umkristallisiert. Die Quecksilberderivate werden durch Umfällen aus Aceton/Wasser gereinigt.

a) *Tetramethylammonium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromat*: Glänzende, dunkelgelbe Blättchen (aus Wasser); Ausb. 78%, Schmp. 224–226 °C. – IR: 1892, 1800 (Sch), 1777 (CO); 1644 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.27$  (s, CHO); 4.96, 4.57 (t, Cp-Ring); 3.41 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{CrNO}_4$  (303.3) Ber. C 51.48 H 5.65 N 4.62 Gef. C 50.14 H 5.81 N 4.64

b) *Tetramethylammonium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)molybdat*: Glänzende, gelbe Blättchen (aus Wasser); Ausb. 51%, Zers. ab ca. 180 °C. – IR: 1910, 1778 (CO); 1644 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.34$  (s, CHO); 5.59, 5.13 (t, Cp-Ring); 3.42 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{MoNO}_4$  (347.2) Ber. C 44.97 H 4.94 N 4.03 Gef. C 44.83 H 5.03 N 3.97

c) *Tetramethylammonium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)wolframat*: Braungelbes Kristallpulver (aus Wasser); Ausb. 57%, Zers. ab ca. 280 °C. – IR: 1900, 1776 (CO); 1645 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.33$  (s, CHO); 5.53, 5.09 (t, Cp-Ring); 3.42 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{W}$  (435.1) Ber. C 35.88 H 3.94 N 3.22 Gef. C 34.92 H 4.47 N 3.15

d) *Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromat*: Große, orangefarbene Kristalle (aus Acetonitril); Ausb. 60%, Schmp. 145 °C. – IR: 1898, 1789, 1783, 1776 (CO); 1641 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.24$  (s, CHO); 8.03–7.77 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 4.92, 4.51 (t,

Cp-Ring). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 242.3$  (CO); 185.3 (CHO); 135.8, 134.4, 130.8, 117.2 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 93.0 (C–CHO, Cp-Ring), 85.7, 84.6 (CH, Cp-Ring).

$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{CrO}_4\text{P}$  (568.5) Ber. C 69.72 H 4.43 Gef. C 69.70 H 4.38

e) *Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)molybdat*: Braungelbes Kristallpulver; Ausb. 79%, Schmp. 155–158 °C. – IR: 1896, 1789, 1783, 1776 (CO); 1642 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.32$  (s, CHO); 8.03–7.79 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5.55, 5.08 (t, Cp-Ring). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 233.0$  (CO); 183.0 (CHO); 135.6, 131.3, 118.8 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 101.6 (C–CHO, Cp-Ring), 90.4, 89.2 (CH, Cp-Ring).

$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{MoO}_4\text{P}$  (612.5) Ber. C 64.72 H 4.11 Gef. C 63.17 H 4.13

f) *Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)wolframat*: Braungelbes Kristallpulver; Ausb. 65%, Schmp. 117 °C (Zers.). – IR: 1899, 1890, 1784, 1778, 1772 (CO); 1641 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.29$  (s, CHO); 7.92–7.79 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5.49, 5.07 (t, Cp-Ring). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 223.2$  (CO); 182.2 (CHO); 135.9, 130.7, 118.9 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 99.3 (C–CHO, Cp-Ring), 87.3, 86.7 (CH, Cp-Ring).

$\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{PW}$  (700.4) Ber. C 56.59 H 3.60 Gef. C 56.11 H 3.71

g) *Quecksilber-bis[tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromat]*: Stark glänzende, orangegelbe Blättchen; Ausb. 73%, Schmp. 131 °C. – IR: 1988, 1951, 1897, 1870 (CO); 1686 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.76$  (s, CHO); 5.79, 5.45 (t, Cp-Ring). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 237.8$  (CO); 189.4 (CHO); 98.9 (C–CHO, Cp-Ring), 89.1, 87.0 (CH, Cp-Ring).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{HgO}_8$  (658.9) Ber. C 32.81 H 1.53 Gef. C 32.45 H 1.54

h) *Quecksilber-bis[tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)molybdat]*: Lichtempfindliches, orangegelbes Kristallpulver; Ausb. 44%, Schmp. 128 °C. – IR: 1974, 1915 (Sch), 1879 (CO); 1679 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.74$  (s, CHO); 6.23, 5.87 (t, Cp-Ring). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 228.4$  (CO); 186.7 (CHO), 104.7 (C–CHO, Cp-Ring), 93.3, 90.5 (CH, Cp-Ring).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{HgMo}_2\text{O}_8$  (746.8) Ber. C 28.95 H 1.35 Gef. C 28.48 H 1.35

i) *Quecksilber-bis[tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)wolframat]*: Lichtempfindliches, leuchtend gelbes Kristallpulver; Ausb. 48%, Schmp. 155 °C. – IR: 1996, 1966, 1902, 1863, 1850 (CO); 1686 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.72$  (s, CHO); 6.29, 5.97 (t, Cp-Ring). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 216.8$  (CO); 186.5 (CHO); 103.5 (C–CHO, Cp-Ring), 92.1, 88.4 (CH, Cp-Ring).

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{HgO}_8\text{W}_2$  (922.6) Ber. C 23.43 H 1.09 Gef. C 22.98 H 1.05

### 1.3. *Thallium-tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromat*

1.6 g (5.6 mmol)  $\text{Na}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3 \cdot 1/2$  THF in 50 ml Wasser werden unter kräftigem Rühren portionsweise mit 4.75 g (17.8 mmol)  $\text{TlNO}_3$  versetzt, wobei sich ein kristalliner, dunkelroter Niederschlag bildet. Es wird mit weiteren 20 ml Wasser versetzt, filtriert und der Rückstand mit 15 ml Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Tiefrotes Kristallpulver; Ausb. 1.17 g (49%), Schmp. 186 °C (Zers.). – IR: 1945, 1902, 1838, 1792 (CO); 1563 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.27$  (s, CHO); 5.04, 4.68 (m, Cp-Ring).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{CrO}_4\text{Tl}$  (433.5) Ber. C 24.94 H 1.19 Gef. C 23.25 H 1.03

### 1.4. *Hydrolyse von Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom*

950 mg (3.7 mmol) Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom werden in 40 ml 5proz. Natronlauge suspendiert und 2 h bei 50 °C gerührt. Dabei geht der wasserunlösliche Ausgangskomplex mit orangegelber Farbe vollständig in Lösung und es entweicht Dimethylamin. Durch Zugabe von 1.45 g (3.7 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$  läßt sich das Tricarbonyl(formylcyclopentadienyl)chromat-Anion als Phosphoniumsalz fällen.

## 2. 1,2-Diformylcyclopentadienyl-Komplexe (4b)

### 2.1. Darstellung der Natriumsalze durch Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) mit Natrium-1,2-diformylcyclopentadienid

Zu 10 mmol Tris(acetonitril)tricarbonsylchrom bzw. -molybdän in 100 ml THF gibt man eine Suspension von 1.44 g (10 mmol) Natrium-1,2-diformylcyclopentadienid in 50 ml THF und erhitzt das Gemisch 1 h unter Rückfluß. Die nun tiefrote Lösung wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Der zähe, schwarzrote Rückstand wird durch längeres Rühren mit 100 ml Ether zur Kristallisation gebracht. Man wäscht mit Ether und Pentan. Die Natriumsalze bilden luftempfindliche, ziegelrote Kristallpulver.

a) *Natrium-tricarbonsyl(1,2-diformylcyclopentadienyl)chromat*: Ausb. 2.30 g (82%), Zers.  $> 300^\circ\text{C}$ . – IR: 1922, 1820 (Sch), 1800 (CO); 1653, 1622 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.70$  (s, CHO); 5.32 (d; 3,5-H;  $J = 3.0$  Hz), 4.65 (t, 4-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 241.3$  (CO); 187.8 (CHO); 95.1 (C-1,2), 92.8 (C-3,5), 83.1 (C-4).

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{CrNaO}_5$  (280.2) Ber. C 42.87 H 1.80 Gef. C 43.25 H 1.92

b) *Natrium-tricarbonsyl(1,2-diformylcyclopentadienyl)molybdat*: Ausb. 2.85 g (85%), Schmp.  $255^\circ\text{C}$  (Zers.). – IR: 1927, 1823, 1791 (CO); 1655, 1623 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.81$  (s, CHO); 5.85 (d; 3,5-H;  $J = 3.1$  Hz), 5.15 (t, 4-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{MoNaO}_5$  (324.1) Ber. C 37.06 H 1.56 Gef. C 38.26 H 1.66

### 2.2. Darstellung der Tricarbonsyl(1,2-diformylcyclopentadienyl)metallat-Anionen durch Hydrolyse von Tricarbonsyl(6-dimethylamino-1-formylfulven)chrom und -molybdän

2.2.1. *Darstellung von Tricarbonsyl(6-dimethylamino-1-formylfulven)chrom (5b; M = Cr)*: 4.6 g (17.8 mmol)  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  werden in 180 ml THF unter leichtem Erwärmen gelöst. Unter kräftigem Rühren gibt man insgesamt 2.6 g (17.6 mmol) 6-Dimethylamino-1-formylfulven in kleinen Portionen hinzu, wobei die Lösung kräftig violett wird. Nach 2stündigem Rühren bei  $40^\circ\text{C}$  wird i. Vak. zur Trockene eingeeengt und der feste, schwarze Rückstand zweimal mit je 100 ml siedendem Pentan gewaschen, um unumgesetzten Liganden zu entfernen. Der in Lösung violette Komplex wird fünfmal mit je 100 ml warmem ( $70^\circ\text{C}$ ) Toluol extrahiert. Man versetzt die vereinigten Toluolextrakte mit 500 ml Hexan und kühlt auf  $40^\circ\text{C}$  ab, wobei der Komplex kristallisiert. Ausb. 4.2 g (85%), schwarze Kristalle mit metallisch grünem Oberflächenglanz, Schmp.  $145^\circ\text{C}$ . – IR: 1929, 1841 (CO); 1666 ( $\text{C}=\overset{\text{N}}{\text{C}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.46$  (d,  $J = 1.2$  Hz, CHO); 8.64 (s, H –  $\text{C}_{\text{exo}}$ ); 5.91, 5.63, 5.20 (m, Ring-H); 3.56, 3.39 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CrNO}_4$  (285.2) Ber. C 50.53 H 3.89 N 4.91

Gef. C 50.48 H 3.89 N 4.86 Molmasse 285 (MS)

2.2.2. *Darstellung von Tricarbonsyl(6-dimethylamino-1-formylfulven)molybdän (5b; M = Mo)*: Ein Gemisch von 1.02 g (6.8 mmol) 6-Dimethylamino-1-formylfulven und 2.05 g (7.4 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonsylmolybdän in 60 ml THF wird 24 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich der Ansatz dunkelrot färbt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der zähe, schwarzrote Rückstand dreimal aus THF/Hexan umgefällt. Ausb. 750 mg (33%), tiefrotes Pulver. Die Substanz fällt nicht analysenrein an. – IR: 1929, 1848, 1813 (CO); 1662 (CHO); 1621 ( $\text{C}=\overset{\text{N}}{\text{C}}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .

2.2.3. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrolyse von Tricarbonsyl(6-dimethylamino-1-formylfulven)chrom und -molybdän*: Durch eine Suspension von 5 mmol Tricarbonsyl(6-dimethylamino-1-formylfulven)chrom oder -molybdän in 40 ml 5proz. Natronlauge wird bei  $50^\circ\text{C}$  ein kräftiger Stickstoffstrom geleitet, bis sich kein Dimethylamin mehr nachweisen läßt (ca. 1 h). Dabei geht der Ausgangskomplex mit roter Farbe vollständig in Lösung. Aus dieser Lösung lassen sich mit  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$  oder  $\text{PPN}^+\text{Cl}^-$  direkt die Tetramethylammonium-, Tetra-



phenylphosphonium- oder  $\mu$ -Nitrido-bis(triphenylphosphonium)-Salze der Tricarbonyl(1,2-diformylcyclopentadienyl)metallat-Anionen ausfällen. Die jeweiligen Niederschläge werden gründlich mit Wasser und Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

a) *Tetramethylammonium-tricarbonyl(1,2-diformylcyclopentadienyl)chromat*: Tiefrote, verfilzte Nadeln; Ausb. 94%, Zers. ab ca. 235°C. – IR: 1912, 1801 (CO); 1655, 1642 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.85$  (s, CHO); 5.28 (d, 3,5-H;  $J = 3.0$  Hz), 4.63 (t, 4-H); 3.45 (s,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{CrNO}_5$  (331.3) Ber. C 50.75 H 5.17 N 4.23 Gef. C 48.83 H 5.20 N 4.53

b) *Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(1,2-diformylcyclopentadienyl)chromat*: Orangebraunes Pulver, Ausb. 90%, Zers. ab ca. 180°C. – IR: 1911, 1818, 1803 (CO); 1642 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.76$  (s, CHO); 8.11 – 7.64 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5.26 (d, 3,5-H;  $J = 3.0$  Hz), 4.60 (t, 4-H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{CrO}_5\text{P}$  (596.5) Ber. C 68.46 H 4.22 Gef. C 69.56 H 4.20

c) Die analogen Molybdänkomplexe lassen sich zwar auf die gleiche Weise herstellen, zersetzen sich aber nach kurzer Aufbewahrung unter Bildung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Deutlich stabiler ist dagegen das nachfolgend beschriebene PPN-Derivat.

*$\mu$ -Nitrido-bis(triphenylphosphonium)-tricarbonyl(1,2-diformylcyclopentadienyl)molybdat*: Orangerote Kristalle; Ausb. 54%, Schmp. 138 – 140°C. – IR: 1917, 1815 (CO); 1658, 1648 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.82$  (s, CHO), 7.84 – 7.51 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.82 (d, 3,5-H;  $J = 3.1$  Hz), 5.12 (t, 4-H).

$\text{C}_{46}\text{H}_{35}\text{MoNO}_5\text{P}_2$  (839.7) Ber. C 65.80 H 4.20 N 1.67 Gef. C 65.40 H 4.28 N 1.47

### 3. 1,2,4-Triformylcyclopentadienyl-Komplexe (4c)

#### 3.1. Darstellung des Natriumsalzes durch Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit Natrium-1,2,4-triformylcyclopentadienid

Ein Gemisch von 1.0 g (5.8 mmol) Natrium-1,2,4-triformylcyclopentadienid und 1.5 g (5.8 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylchrom in 70 ml THF wird 1 h unter Rückfluß gekocht. Man filtriert die orangerote Lösung und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird durch Rühren mit 100 ml Ether zur Kristallisation gebracht. Man erhält 1.3 g (73%) eines leuchtend orangeroten Kristallpulvers, das keinen definierten Schmp. besitzt (langsame Dunkelfärbung beim Erhitzen) und nicht völlig analysenrein ist (enthält nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum etwas THF und Ether als Kristallsolvens). – IR: 1921, 1840 (CO); 1680, 1650, 1626 (CHO)  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.79$  (s, 1,2-CHO), 9.43 (s, 4-CHO); 5.77 (s, 3,5-H).

#### 3.2. Darstellung des Tricarbonyl(1,2,4-triformylcyclopentadienyl)chromat-Anions durch Hydrolyse von Tricarbonyl(6-dimethylamino-2,3-diformylfulven)chrom

3.2.1. *Darstellung von Tricarbonyl(6-dimethylamino-2,3-diformylfulven)chrom (5c)*: 2.90 g (11.2 mmol)  $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$  werden in 120 ml THF bei 40°C suspendiert und unter Rühren portionsweise mit insgesamt 1.98 g (11.2 mmol) 6-Dimethylamino-2,3-diformylfulven versetzt, wobei sofort eine dunkelrote Färbung auftritt. Man rührt 3 h bei 40°C und engt i. Vak. ein. Zur Entfernung eines gelben Nebenproduktes wird dreimal mit je 75 ml siedendem Pentan extrahiert. Der Rückstand wird in 200 ml THF gelöst, filtriert und mit 200 ml Toluol versetzt. Es wird auf 100 ml eingengt und der Komplex durch Zugabe von Pentan als braunviolettes Pulver ausgefällt, Ausb. 2.68 g (76%). Der Komplex ist nicht analysenrein, sondern noch geringfügig mit 6-Dimethylamino-2,3-diformylfulven verunreinigt. – IR: 1930, 1864, 1842 (CO); 1640 (breit; CHO,  $\text{C}=\dot{\text{N}}\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 9.57, 9.53$  (s, CHO); 8.95 (s, H –  $\text{C}_{\text{exo}}$ ); 6.39 (s, Ring-H), 6.09 (d, Ring-H); 3.72, 3.56 (s,  $\text{CH}_3$ ).

3.3.2. *Hydrolyse von Tricarbonyl(6-dimethylamino-2,3-diformylfulven)chrom*: 1.3 g (4.2 mmol) Tricarbonyl(6-dimethylamino-2,3-diformylfulven)chrom werden mit 40 ml 5proz. Natron-

lauge gerührt, wobei die Substanz nach kurzer Zeit mit tieferer Farbe in Lösung geht. Um abgespaltenes Dimethylamin zu entfernen, wird 10 min lang ein kräftiger Stickstoffstrom durch das Reaktionsgemisch geleitet. Aus der so erhaltenen Lösung läßt sich mit  $N(CH_3)_4Cl$ ,  $P(C_6H_5)_4Cl$  und  $PPN^+Cl^-$  das Tricarbonyl(1,2,4-triformylcyclopentadienyl)chromat-Anion ausfällen.

a) *Tetramethylammonium-tricarbonyl(1,2,4-triformylcyclopentadienyl)chromat*: Tiefrotes Kristallpulver; Ausb. 1.39 g (92%); kein definierter Schmp. – IR: 1920, 1824 (CO); 1657 (CHO)  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR:  $\delta$  = 9.85 (s, 1,2-CHO), 9.46 (s, 4-CHO); 5.78 (s, 3,5-H); 3.43 (s,  $CH_3$ ).

$C_{15}H_{17}CrNO_6$  (359.3) Ber. C 50.14 H 4.77 N 3.90 Gef. C 47.94 H 4.90 N 4.22

b) *Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(1,2,4-triformylcyclopentadienyl)chromat*: Glänzende, tiefrote Kristalle (aus Acetonitril/Ether); Ausb. 2.15 g (82%), Schmp. 146 °C. – IR: 1924, 1914, 1838, 1818 (CO); 1657 (CHO)  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9.79 (s, 1,2-CHO), 9.41 (s, 4-CHO); 7.77–7.55 (m,  $C_6H_5$ ); 5.76 (s, 3,5-H). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 237.6 (CO); 188.1 (1,2-CHO), 185.8 (4-CHO); 135.8, 134.4, 130.7, 117.5 ( $C_6H_5$ ); 95.5 (C-1,2), 93.5 (C-4), 90.3 (C-3,5).

$C_{35}H_{26}CrO_6P$  (625.6) Ber. C 67.20 H 4.19 Gef. C 67.15 H 4.29

c)  $\mu$ -*Nitrido-bis(triphenylphosphonium)-tricarbonyl(1,2,4-triformylcyclopentadienyl)chromat*: Orangerote Kristalle, Ausb. 3.04 g (88%), Schmp. 115 °C. – IR: 1927, 1842, 1821 (CO); 1662 (CHO)  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta$  = 9.80 (s, 1,2-CHO), 9.42 (s, 4-CHO); 7.67–7.33 (m,  $C_6H_5$ ); 5.77 (s, 3,5-H).

$C_{47}H_{35}CrNO_5P_2$  (823.8) Ber. C 68.53 H 4.28 N 1.70 Gef. C 69.36 H 4.37 N 1.91

- <sup>1)</sup> XXI. Mittel.: B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber. **116**, 11 (1983).
- <sup>2)</sup> O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber. **115**, 1313 (1982).
- <sup>3)</sup> V. G. Andrianov und Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. **18**, 318 (1977); V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, V. N. Setkina, V. I. Zdanovitch, A. Zh. Zhakaeva und D. N. Kursanov, Chem. Commun. **1975**, 117.
- <sup>4)</sup> T. A. Albright, R. Hoffmann und P. Hofmann, Chem. Ber. **111**, 1591 (1978).
- <sup>5)</sup> B. Lubke und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **149**, 327 (1978).
- <sup>6)</sup> O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **168**, 167 (1979); F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **232** (1982) C 24.
- <sup>7)</sup> K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploß und C. König, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).
- <sup>8)</sup> Als Zwischenprodukte wurden die Anionen erwähnt in: W. P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1196 (1980).
- <sup>9)</sup> U. Behrens und F. Edelmann, J. Organomet. Chem. **263**, 179 (1984).
- <sup>10)</sup> R. Feld, E. Hellner, A. Klopsch und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **442**, 173 (1978).
- <sup>11)</sup> D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Auge, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).
- <sup>12)</sup> Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. **25**, 1313 (1960).

[406/83]