

Journal of Organometallic Chemistry, 387 (1990) 219–231
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20598

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe

XXXIII *. Synthese und Struktur von Fulven-Komplexen des Cobalts und Rhodiums

Doris Rau und Ulrich Behrens *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6,
 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 16. November 1989)

Abstract

Diarylfulvenes react with $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ to give the η^4 -coordinated fulvene complexes $(C_5H_5)_2Co(\text{fulvene})$ (**3**). Reaction of $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$ or $(C_9H_7)Rh(C_2H_4)_2$ ($C_9H_7 = \text{indenyl}$) with diphenylfulvene yields the compounds $(C_5H_5)Rh(\eta^4\text{-fulvene})$ (**4**) or $(C_9H_7)Rh(\eta^4\text{-fulvene})$ (**5**), respectively. An X-ray diffraction study confirms an η^5 -coordination for the indenyl and η^4 -coordination for the fulvene ligand in complexes of type **5**. For comparison the structure of bis(dimethylaminophenyl)fulvene was also determined.

Zusammenfassung

Diarylfulvene reagieren mit $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ zu den η^4 -koordinierten Fulven-Komplexen $(C_5H_5)_2Co(\text{Fulven})$ (**3**). Die Umsetzung von $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$ und $(C_9H_7)Rh(C_2H_4)_2$ ($C_9H_7 = \text{Indenyl}$) mit Diphenylfulven gibt die Verbindungen $(C_5H_5)Rh(\eta^4\text{-Fulven})$ (**4**) und $(C_9H_7)Rh(\eta^4\text{-Fulven})$ (**5**). Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt eine η^5 -Koordinations für den Indenyl- und η^4 -Koordinations für den Fulvenliganden in Komplexen vom Typ **5**. Zu Vergleichszwecken wurde auch die Struktur des Bis(dimethylaminophenyl)fulvens bestimmt.

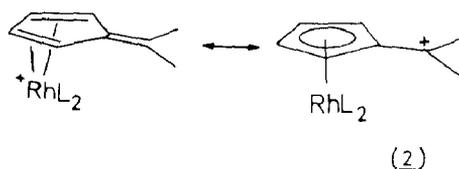
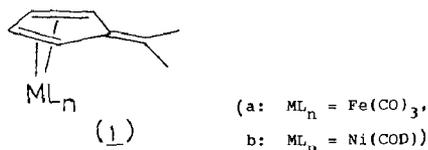
Einleitung

Die Fähigkeit der Fulvene Metall- π -Komplexe zu bilden, wird schon seit einigen Jahren von uns systematisch untersucht [siehe Ref. 1 und dort zitierte Literatur].

* XXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Mit den Metall-Ligand-Fragmenten $[\text{Fe}(\text{CO})_3]$ und $[\text{Ni}(\text{COD})]$ (COD = Cyclooctadien) erhält man η^4 -koordinierte Fulvenkomplexe, **1a** und **1b**. Die exocyclische Fulvendoppelbindung ist dabei vom Metallatom weggeknickt [2]. Das Metall-Fragment $[\text{RhL}_2]^+$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OPh})_3$ oder $\text{L}_2 = \text{COD}$) dagegen liefert $\eta^4 \leftrightarrow \eta^5$ -koordinierte Komplexe **2**, deren Bindungszustand gut durch zwei mesomere Grenzstrukturen wiedergegeben wird [3]. Hier ist die exocyclische Bindung in Richtung Metall abgewinkelt [4].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Umsetzungen von Diarylfulvenen mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{C}_9\text{H}_7 = \text{Indenyl}$).



Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

(a) Umsetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit Diarylfulvenen

Diarylfulvene reagieren mit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ bei -20 bis -40°C in guter Ausbeute zu tiefroten, luftempfindlichen Substanzen der Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{Fulven})$ (**3**). Der Diphenylfulvenkomplex **3a** wurde in schwarzglänzenden Nadeln erhalten; die Verbindungen **3b–3d** konnten nur als Pulver isoliert werden. Komplex **3a** wurde unabhängig von uns auch von Wadepohl synthetisiert und seine Struktur röntgenographisch bestimmt [5]. Das Fulven ist η^4 -koordiniert; die exocyclische Doppelbindung ist wie bei **1a** um 17° vom Metall weggeknickt.

Für die Protonen der Fulvenringe (H(1/4) und H(2/3) der Komplexe **3**) werden zwei scheinbare Triplets beobachtet ($\text{AA}'\text{XX}'$ -System). Gegenüber den Signalen der freien Liganden [6] werden die Protonen H(1/4) und H(2/3) der Komplexe um ca. 2.2 bzw. 0.9 ppm zu höherem Feld verschoben. Dagegen ist das Signal der H-Atome des Cyclopentadienylrings gegenüber dem im $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [7] um ca. 0.5 ppm tieffeldverschoben. Das Fulven ist also ein besserer Elektronenakzeptor als die beiden Ethylenliganden. Die Koordination der C-Atome 1 bis 4 des Fulvenrings an Cobalt zeigt sich auch an der starken Hochfeldverschiebung der ^{13}C -NMR-Signale gegenüber denen des freien Liganden. So werden die Signale der C-Atome 1 bis 4 der Komplexe **3c** und **3d** um 65 ppm verschoben, die der C-Atome 2 und 3 um 52 ppm. Auch die C-Atome 5 und 6 erfahren, obwohl nicht an Cobalt

gebunden, eine Hochfeldverschiebung, die jedoch weniger stark ausgeprägt ist. Die vollständigen spektroskopischen Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

(b) Umsetzung von $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$ mit Diphenylfulven

Diphenylfulven reagiert mit $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$ in Heptan unter Rückfluss zu $(C_5H_5)Rh(\text{Fulven})$ (**4**). Die Protonen H(1/4) und H(2/3) des Komplexes liefern keine Triplets wie bei den Komplexen **3**, sondern sind durch Kopplung mit dem Rhodiumkern (^{103}Rh ; Spin 1/2) zu Multipletts aufgespalten. Sie sind gegenüber dem freien Liganden um 1.49 (H(1/4)) bzw. 1.21 ppm (H(2/3)) hochfeldverschoben. Die Protonen des C_5H_5 -Rings erscheinen als Dublett bei 5.31 ppm ($J(^{103}\text{Rh}-^1\text{H})$ 1 Hz). Das Signal ist gegenüber dem des analogen Cobaltkomplexes um 0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum sind denen der Cobaltkomplexe sehr ähnlich, die Daten beweisen eindeutig die Koordination der C-Atome 1 bis 4 des Fulvenrings an Rhodium, da nur diese

Tabelle 1

Atomparameter von **5b**

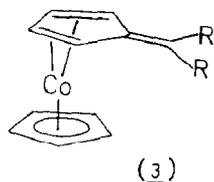
Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh	0.2851(1)	0.8113(1)	0.4841(1)	0.045(1)
C(1)	0.3545(8)	0.9425(7)	0.5371(7)	0.045(8)
C(2)	0.3393(9)	0.9836(9)	0.4103(7)	0.049(9)
C(3)	0.4453(9)	0.8772(9)	0.3761(8)	0.054(9)
C(4)	0.5237(8)	0.7720(8)	0.4832(7)	0.047(8)
C(5)	0.4871(8)	0.8179(7)	0.5862(7)	0.040(8)
C(6)	0.5537(8)	0.7508(7)	0.6995(7)	0.043(8)
C(7)	0.4923(9)	0.7961(7)	0.8010(6)	0.042(8)
C(8)	0.3396(9)	0.8474(8)	0.8196(7)	0.053(9)
C(9)	0.2817(10)	0.8920(8)	0.9132(8)	0.057(9)
C(10)	0.3760(10)	0.8855(8)	0.9972(7)	0.055(9)
C(11)	0.5296(11)	0.8347(8)	0.9793(8)	0.063(10)
C(12)	0.5854(10)	0.7902(8)	0.8850(7)	0.055(9)
C(13)	0.6910(9)	0.6245(7)	0.7265(6)	0.045(8)
C(14)	0.8156(9)	0.6131(7)	0.6577(7)	0.042(8)
C(15)	0.9435(9)	0.4937(8)	0.6794(7)	0.050(9)
C(16)	0.9479(9)	0.3799(8)	0.7752(7)	0.050(9)
C(17)	0.8266(9)	0.3898(7)	0.8480(8)	0.049(9)
C(18)	0.7005(9)	0.5080(8)	0.8240(7)	0.049(9)
N(1)	0.3351(9)	0.9231(7)	1.0929(6)	0.059(8)
C(19)	0.1832(15)	0.9888(11)	1.1052(9)	0.094(17)
N(2)	1.0654(6)	0.2560(5)	0.8062(5)	0.031(6)
C(20)	1.1886(10)	0.2426(8)	0.7326(9)	0.064(11)
C(21)	0.0542(10)	0.8225(10)	0.5098(12)	0.070(12)
C(22)	0.1068(15)	0.7833(14)	0.4127(10)	0.092(18)
C(23)	0.2308(14)	0.6629(12)	0.4490(10)	0.090(14)
C(24)	0.2492(9)	0.6168(8)	0.5760(8)	0.056(10)
C(25)	0.1379(10)	0.7144(9)	0.6165(9)	0.065(11)
C(26)	0.1323(18)	0.6912(16)	0.7404(13)	0.131(23)
C(27)	0.2372(30)	0.5760(26)	0.8190(14)	0.180(29)
C(28)	0.3446(27)	0.4864(19)	0.7753(19)	0.157(26)
C(29)	0.3574(13)	0.5002(10)	0.6604(16)	0.098(18)

Atome auch eine $^1J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ -Kopplung aufweisen (7 Hz (C(1/4)) bzw. 10 Hz (C(2/3))). Es tritt keine Kopplung zu C(5) auf. Die Rhodiumkomplexe **2** dagegen zeigen eine Rh-C-Kopplung zum C-Atom 5 [3].

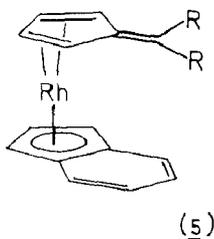
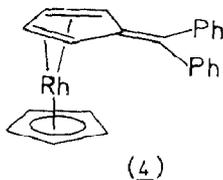
(c) Umsetzung von $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit Diphenylfulven

Bis(ethen)(indenyl)rhodium, $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, reagiert mit Diphenylfulven in Hexan bei 50°C zu dunkelrotem $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{Fulven})$ (**5a**). Die chemische Verschiebung der Protonen des Fulvenrings ist ähnlich wie im $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\text{Fulven})$ (**4**). Auch die Signale der C-Atome des Fulvens sind ähnlich wie im Komplex **4** mit dem Unterschied, dass das Signal von C(5) als Dublett erscheint ($J(^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C})$ 4 Hz). Da die η^5 -Koordination des Indenylliganden prinzipiell in eine η^3 -Koordination übergehen kann [8], ist eine Formulierung der Bindungsverhältnisse wie bei **6** skizziert nicht ausgeschlossen. Eine ähnliche Mesomerie liegt auch bei den Fulven-Rhodium-Komplexen **2** vor [3,4].

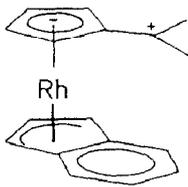
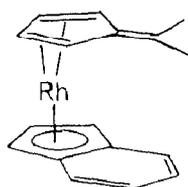
Es gelang nicht, brauchbare Einkristalle von **5a** zu züchten. Eine Röntgenstrukturanalyse konnte aber vom Bis(methylaminophenyl)fulven-Komplex **5b** durchgeführt werden, der gegenüber Verbindung **5a** sogar den Vorteil besitzt, dass die Aminophenylgruppen eine positive Ladung an C(6) stabilisieren können. Zum Vergleich wurde auch die Struktur des freien Liganden röntgenographisch bestimmt.



- (a: R = C_6H_5 ,
 b: R = $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}$,
 c: R = $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$,
 d: R = $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$)



- (a: R = C_6H_5 ,
 b: R = $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$)



Röntgenographische Untersuchungen *

(a) [Bis(*p*-methylaminophenyl)fulven](indenyl)rhodium (**5b**)

Einkristalle konnten durch Abkühlen einer Hexan-Lösung des Komplexes bei -30°C erhalten werden.

Kristalldaten. $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{Rh}$; Kristallgrösse $0.3 \times 0.3 \times 0.16 \text{ mm}^3$; triklin, $P\bar{1}$, a 976.5(2), b 1167.6(3), c 1190.9(3) pm, α 68.50(2), β 83.81(2), γ 65.59(2)°, V 1148.9(6) $\times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $d(\text{ber.})$ 1.464 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 6.8 cm^{-1} .

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 2351 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma(F)$); Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $7^\circ < 2\theta < 45^\circ$ gemessen. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden (Programmsystem SHELXS [9]). Alle Atome (ausser Wasserstoff) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome berechnet). Der abschliessende R-Wert beträgt $R = 0.054$; $R_w = 0.052$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0008F^2)^{-1}$ (Programm SHELX-76 [10]). Die Atomparameter von **5b** sind in Tabelle 1 aufgelistet; ausgewählte Abstände und Winkel in Tabelle 2. Figuren 1 und 2 zeigen SCHAKAL-Zeichnungen des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung [11].

Die Struktur des Moleküls ist in Fig. 1 und 2 abgebildet. Wie die meisten $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{RhL}_2$ -Komplexe [12] besitzt das Molekül eine Spiegelebene, die durch das Rh-Atom und die exocyclische Doppelbindung des Fulvens verläuft und sowohl den Indenyl- wie den Fulvenliganden halbiert. Dabei ist die sterische Anordnung der Methylaminophenylreste ausser acht gelassen. Bemerkenswert ist die cisoide Anordnung von exocyclischer Fulven-C-C-Bindung (136.0(10) pm) und Benzoring des Indenylliganden. Hierfür könnten durchaus sterische Faktoren verantwortlich sein, denn bei einer Rotation des Fulvens um 180° würden die koordinierten C-Atome beider Liganden auf Deckung stehen und nicht, wie im vorliegenden Fall, auf Lücke (siehe Fig. 2). Der Indenylligand ist η^5 -koordiniert; der "Slip Parameter" Δ beträgt nur 11.4 pm und ist damit kleiner als im $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (16.1 pm [13]). Das Fulven besitzt somit stärkere π -Akzeptoreigenschaften als zwei C_2H_4 -Liganden [13]. Der Faltungswinkel F ($F =$ Winkel zwischen den Ebenennormalen der LSQ-Ebenen C(21), C(22), C(23), C(24), C(25) und C(24), C(25), C(26), C(27), C(28), C(29)) beträgt nur 1.7° (vergl. $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, $F = 7.3^\circ$ [13]). Eine Verschiebung in Richtung einer η^3 -Koordination des Indenyls, wie es die Mesomerie **6** fordern würde, ist also nicht festzustellen. Im η^3 -koordinierten Iridiumkomplex ($\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7$)Ir(PPhMe₂)₃ z.B. beträgt der Faltungswinkel $F = 28^\circ$ [8].

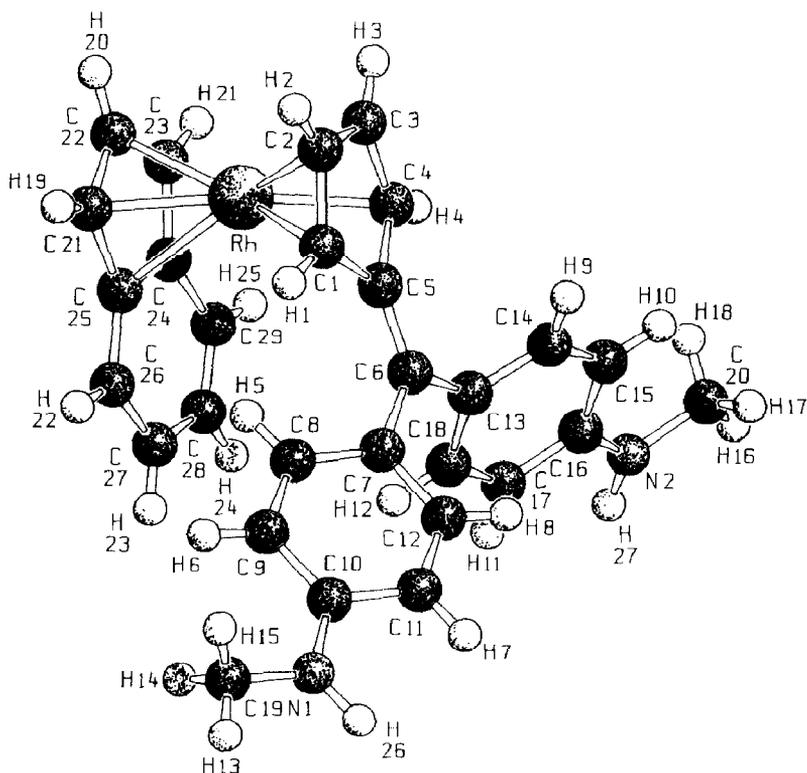
Das Fulven ist η^4 -koordiniert. Die Abstände Rh-C(1-4) liegen zwischen 212.9(8) und 220.6(7) pm. Der Δ des Fulvenfünfrings beträgt 26.3 pm in Richtung der Bindung C(2)-C(3). Damit wird der Abstand Rh-C(5) auf 246.8(7) pm aufgeweitet und ist nicht mehr als bindend anzusehen. Im Fulvenkomplex [(Fulven)Rh(COD)]⁺ (**2b**) dagegen wird ein Rh-C(5)-Abstand von nur 211.9(13) pm gefunden [4]. Damit

* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-54229 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **5b**

Rh–C(1)	220.6(7)	Rh–C(21)	219.8(9)
Rh–C(2)	214.1(8)	Rh–C(22)	220.3(9)
Rh–C(3)	212.9(8)	Rh–C(23)	219.0(8)
Rh–C(4)	218.0(7)	Rh–C(24)	228.6(7)
Rh···C(5)	246.8(7)	Rh–C(25)	232.0(8)
C(1)–C(2)	141.1(11)	C(21)–C(22)	137.1(15)
C(2)–C(3)	141.3(11)	C(22)–C(23)	137.5(15)
C(3)–C(4)	141.6(11)	C(23)–C(24)	141.1(13)
C(1)–C(5)	145.6(10)	C(24)–C(25)	140.7(12)
C(4)–C(5)	146.5(11)	C(21)–C(25)	143.9(13)
C(5)–C(6)	136.0(10)	C(25)–C(26)	139.8(15)
C(6)–C(7)	146.7(10)	C(26)–C(27)	137.0(23)
C(6)–C(13)	147.9(10)	C(27)–C(28)	135.7(25)
N(1)–C(10)	133.2(10)	C(28)–C(29)	131.5(22)
N(1)–C(19)	138.0(12)	C(24)–C(29)	142.1(14)
N(2)–C(16)	136.9(9)	C–C(Phenyl)	137.1(11)
N(2)–C(20)	139.9(10)		–140.4(10)
C(5)–C(1)–C(2)	111.1(7)	C(25)–C(21)–C(22)	107.8(9)
C(1)–C(2)–C(3)	107.5(7)	C(21)–C(22)–C(23)	109.7(10)
C(2)–C(3)–C(4)	107.2(7)	C(22)–C(23)–C(24)	107.9(9)
C(3)–C(4)–C(5)	110.7(7)	C(23)–C(24)–C(25)	108.1(9)
C(1)–C(5)–C(4)	101.2(6)	C(24)–C(25)–C(21)	106.1(8)
C(10)–N(1)–C(19)	117.8(8)	C(23)–C(24)–C(29)	132.2(11)
C(16)–N(2)–C(20)	117.1(6)	C(21)–C(25)–C(26)	135.0(11)

Fig. 1. SCHAKAL-Zeichnung von **5b** mit Angabe der Atomnummerierung.

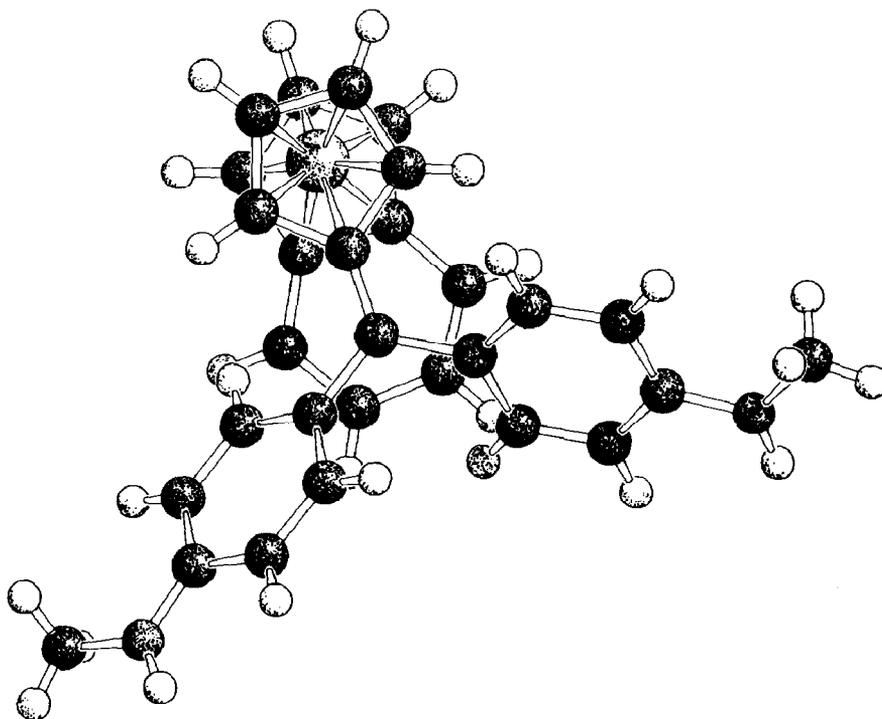


Fig. 2. SCHAKAL-Zeichnung von **5b** (Aufsicht).

ist diese Bindung die kürzeste zum Fulvenfünfring. Im Komplex **2b** ist ferner die exocyclische Doppelbindung in Richtung Metall um 5.5° abgelenkt ($\text{Rh} \cdots \text{C}(6)$ 288 pm [4]). In der hier beschriebenen Verbindung dagegen neigt sich die exocyclische Bindung um 9.4° vom Metall weg ($\text{Rh} \cdots \text{C}(6)$ 354 pm). Ähnliche Knickwinkel von 6.0 , 18.5 und 17° findet man in den η^4 -koordinierten Komplexen **1b**, **1a** und **3** [2,5]. Für eine Mesomerie gemäss Formulierung **6** gibt es somit aus der röntgenographischen Strukturbestimmung keinen Hinweis, obwohl die beiden Aminophenylreste an C(6) die dipolare mesomere Grenzform stabilisieren könnten.

(b) *6,6-Bis(p-dimethylaminophenyl)fulven*

Einkristalle wurden durch langsames Eindunsten einer Lösung der Verbindung in Dichlormethan/Hexan erhalten.

Kristalldaten. $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$; Kristallgrösse $0.8 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/n$, a 1234.5(6), b 970.8(5), c 1613.0(8) pm, β $107.67(4)^\circ$, V $1842(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.414 g cm^{-3} , lin. Absorptionskoeff. μ 4.8 cm^{-1} .

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 2883 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma(F)$; Cu- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 153^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch Direkte Methoden (Programmsystem SHELXS [9]). Alle Atome (ausser Wasserstoff) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatomlagen wurden einer Differenz-Fourier-Rechnung entnommen und die Koordinaten der H-Atome ebenfalls verfeinert, wobei die C-H-Bindungsängen auf 96 pm fixiert und für die Methylgruppen eine ideale C_{3v} -Symmetrie angenommen wurde (gemeinsamer isotroper Temperaturfaktor von $U = 0.155(3)$ für die

Tabelle 3

Atomparameter von 6,6-Bis(*p*-dimethylaminophenyl)fulven

ATOM	x	y	z	U_{eq}
N(1)	1.0510(1)	0.0468(2)	0.3892(1)	0.071(2)
N(2)	0.4523(2)	0.3079(2)	0.6095(1)	0.099(2)
C(1)	0.3740(2)	0.0877(2)	0.2145(2)	0.079(2)
C(2)	0.3311(2)	0.0644(3)	0.1283(2)	0.088(3)
C(3)	0.4223(2)	0.0519(3)	0.0914(2)	0.086(3)
C(4)	0.5217(2)	0.0671(2)	0.1548(1)	0.074(2)
C(5)	0.4975(2)	0.0930(2)	0.2364(1)	0.067(2)
C(6)	0.5742(1)	0.1204(2)	0.3156(1)	0.063(2)
C(7)	0.6971(1)	0.1006(2)	0.3317(1)	0.061(2)
C(8)	0.7745(2)	0.1989(2)	0.3771(1)	0.072(2)
C(9)	0.8902(2)	0.1831(2)	0.3952(1)	0.069(2)
C(10)	0.9359(1)	0.0631(2)	0.3706(1)	0.059(2)
C(11)	0.8584(2)	-0.0375(2)	0.3255(1)	0.063(2)
C(12)	0.7430(2)	-0.0182(2)	0.3061(1)	0.064(2)
C(13)	0.5406(1)	0.1707(2)	0.3904(1)	0.064(2)
C(14)	0.5979(2)	0.1264(2)	0.4747(1)	0.072(2)
C(15)	0.5700(2)	0.1709(2)	0.5462(1)	0.075(2)
C(16)	0.4818(2)	0.2641(2)	0.5386(1)	0.073(2)
C(17)	0.4234(2)	0.3089(3)	0.4546(2)	0.085(3)
C(18)	0.4521(2)	0.2637(2)	0.3828(1)	0.077(2)
C(19)	1.1290(2)	0.1495(3)	0.4386(2)	0.086(3)
C(20)	1.0995(2)	-0.0751(3)	0.3650(2)	0.090(3)
C(21)	0.5225(2)	0.2751(3)	0.6955(2)	0.105(3)
C(22)	0.3591(2)	0.4017(4)	0.6004(2)	0.120(4)

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 6,6-Bis(dimethylaminophenyl)fulven

C(1)–C(2)	134.8(3)	C(3)–C(4)	134.6(3)
C(1)–C(5)	145.7(3)	C(4)–C(5)	145.7(3)
C(2)–C(3)	143.0(4)	C(5)–C(6)	136.6(3)
C(6)–C(7)	147.2(2)	C(6)–C(13)	147.4(2)
C(7)–C(8)	139.1(3)	C(13)–C(14)	139.7(3)
C(7)–C(12)	140.1(2)	C(13)–C(18)	139.4(3)
C(8)–C(9)	137.7(3)	C(14)–C(15)	137.0(3)
C(9)–C(10)	140.4(2)	C(15)–C(16)	139.3(3)
C(10)–C(11)	140.6(3)	C(16)–C(17)	139.8(3)
C(11)–C(12)	137.6(2)	C(17)–C(18)	138.1(3)
N(1)–C(10)	136.9(2)	N(2)–C(16)	136.9(2)
N(1)–C(19)	144.6(3)	N(2)–C(21)	143.1(3)
N(1)–C(20)	143.3(3)	N(2)–C(22)	143.9(3)
C(5)–C(1)–C(2)	108.1(2)	C(5)–C(4)–C(3)	108.4(2)
C(1)–C(2)–C(3)	109.3(2)	C(2)–C(3)–C(4)	109.0(2)
C(1)–C(5)–C(4)	105.1(2)	C(1)–C(5)–C(6)	127.7(2)
C(4)–C(5)–C(6)	127.1(2)	C(5)–C(6)–C(7)	121.7(2)
C(5)–C(6)–C(13)	122.8(2)	C(7)–C(6)–C(13)	115.5(2)
C(10)–N(1)–C(19)	120.9(2)	C(16)–N(2)–C(21)	120.3(2)
C(10)–N(1)–C(20)	121.9(2)	C(16)–N(2)–C(22)	121.2(2)
C(19)–N(1)–C(20)	117.1(2)	C(21)–N(2)–C(22)	118.1(2)

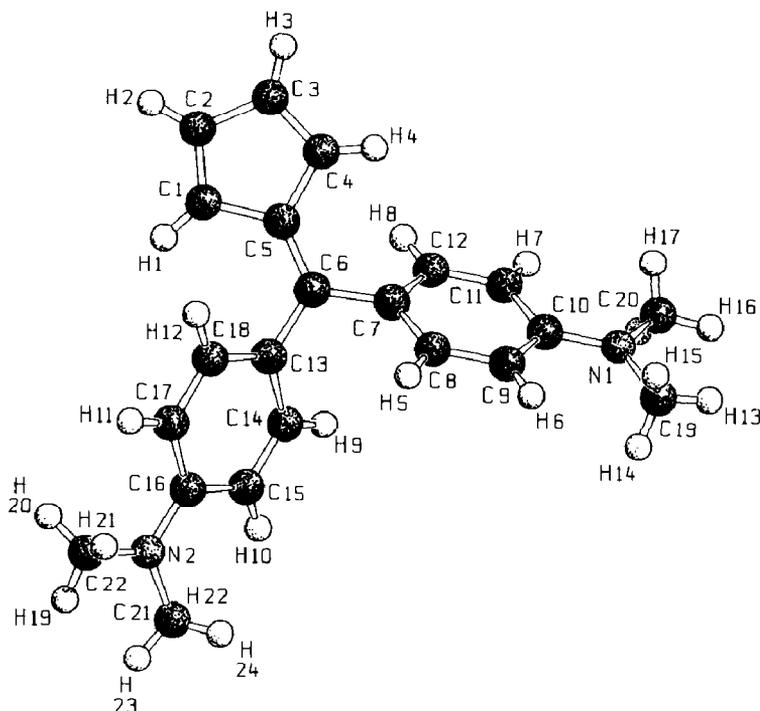
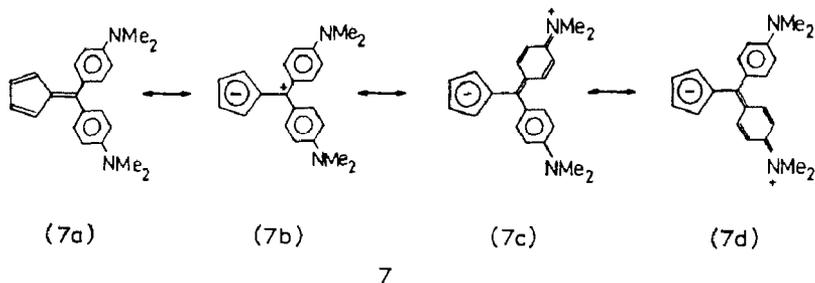


Fig. 3. SCHAKAL-Zeichnung vom Bis(p-dimethylaminophenyl)fulven.

H-Atome der Methylgruppen; für die übrigen H-Atome $U = 0.088(2)$). Der abschliessende R -Wert beträgt 0.056 ($R_w = 0.069$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0004F^2)^{-1}$; Programmsystem SHELX [10]). Die Atomparameter sind in Tabelle 3 aufgelistet; ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 4. Figur 3 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung [11] des Moleküls mit Angabe der Atomnummerierung.

Die Aminophenylreste des Moleküls sollten in der Lage sein, eine positive Ladung am exocyclischen Kohlenstoffatom C(6) durch Mesomerie zu stabilisieren (siehe mesomere Grenzformen 7). Vergleicht man die Struktur des hier beschriebenen Fulvens mit der des unpolaren 6,6-Dimethylfulvens [14] und der des polaren 6,6-Bis(dimethylamino)fulvens [15], so stellt man fest, dass Fulven 7 eine Mittelstellung einnimmt: Die Bindungslänge C(5)–C(6) beträgt im Dimethylfulven 134.3(11) pm, hier handelt es sich um eine reine Doppelbindung, im Bis(dimethylamino)fulven ist die Bindung auf 140.7(3) pm aufgeweitet, in 7 beträgt sie 136.6(3) pm. Die Bindungen C(6)–C(7) und C(6)–C(13) von 7 sind gegenüber den entsprechenden Bindungen im Dimethylfulven etwas verkürzt, 147.2(2) bzw. 147.4(2) pm, im Dimethylfulven betragen diese Abstände 152.0(9) pm. Erwartungsgemäss sind auch die Abstände der C-Atome innerhalb der Phenylringe nicht gleich, die Bindungslängen C(8)–C(9), C(11)–C(12), C(14)–C(15) und C(17)–C(18) sind gegenüber den übrigen Abständen innerhalb der Phenylringe etwas verkürzt. Sie betragen zwischen 137.0(3) und 138.1(3) pm, während die Abstände zwischen den übrigen C-Atomen Längen zwischen 139.3(3) und 140.6(3) pm aufweisen. Dieser Sachverhalt bestätigt die Grenzformeln 7c und d. Aus sterischen Gründen ist es nicht möglich, dass die Phenylringe mit dem Fulvenring in einer Ebene liegen. Die Winkel zwischen den Ebenen der Phenylringe und der des Fulvenrings betragen 54.1

bzw. 42.2° . Die Dimethylaminogruppen liegen ebenfalls nicht völlig in einer Ebene mit den Phenylringen; sie sind um 7.7 bzw. 2.6° gegenüber der Ebene des Phenylrings verdreht.



Experimenteller Teil

Die Ausgangskomplexe $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$, $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$ und $(C_9H_7)Rh(C_2H_4)_2$ wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert [7,16,17]. Diphenylfulven wurde nach [18] erhalten. Bei der Darstellung der *p*-substituierten Diarylfulvene konnten die Ausbeuten durch Abwandlung der Literaturvorschriften [18,3] erheblich gesteigert werden.

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. IR-Spektren: Perkin Elmer 325; 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP-80 bzw. AM 360; Röntgen: Syntex P21. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen.

(a) Verbesserte Darstellung der Diarylfulvene

Zu einer Lösung von Natrium (11.5 g) in 100 ml abs. Methanol gibt man 20 ml (0.24 mol) frisch dest. Cyclopentadien. Es entsteht eine Suspension von NaC_5H_5 , die durch Zugabe von 80 ml THF homogenisiert wird. Dann werden 0.1 Mol des jeweiligen Ketons zugegeben (Michlers Keton zweimal aus Toluol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert!) und erneut soviel THF, dass eine klare Lösung erhalten wird. Je nach Reaktivität des eingesetzten Ketons wird das Gemisch nun bei $50^\circ C$ gerührt (Dichlorbenzophenon 3 h; Methoxybenzophenon 12 h; Dimethylaminobenzophenon 48 h). Die Reaktion kann dabei dünnschichtchromatographisch kontrolliert werden. Die tiefroten Lösungen werden anschliessend mit 150 ml Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit Ether extrahiert. Die beim Einengen der organischen Phasen erhaltenen roten Öle werden aus Petrolether auskristallisiert. Die Ausbeuten liegen bei 60 bis 75%. Schmelzpunkte: Bis(chlorphenyl)fulven 110 ; Bis(methoxyphenyl)fulven 109 ; Bis[(dimethylamino)phenyl]fulven $190^\circ C$. ^{13}C -NMR-Daten vom Bis[(dimethylamino)phenyl]fulven (CD_2Cl_2): 123.9 (C(1/4)), 128.8 (C(2/3)), 139.5 (C(5)), 154.4 (C(6)), 129.2 (C-*ipso*), 134.2 (C-*ortho*), 110.6 (C-*meta*), 150.6 (C-*para*), 39.9 (NMe₂) ppm.

(b) Synthese von Cyclopentadienyl(diphenylfulven)cobalt (3a)

Eine auf $-40^\circ C$ gekühlte Lösung von 0.8 g (4.4 mmol) $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ in 30 ml Hexan wird langsam mit einer Lösung von 1.0 g (4.3 mmol) Diphenylfulven in 30 ml Hexan versetzt und 2 h bei $-20^\circ C$ gerührt, danach weitere 3 h bei $20^\circ C$.

Der tiefrote Ansatz wird i.Vak. eingengt, der Rückstand mit Pentan aufgenommen, filtriert und die Substanz bei -15°C auskristallisiert.

Eigenschaften: Schwarze Nadeln, löslich in Hexan, Toluol, Methylenchlorid; Ausbeute 1.12 g (70%); Schmp.: $176\text{--}183^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): Starke Banden bei 1590, 1525, 1485, 765, 700 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.45 (t, H(1/4)), 5.36 (t, H(2/3)), 4.81 (s, C_5H_5), 7.20–7.28 (m, C_6H_5) ppm. Analyse. Gef.: C, 76.3; H, 5.4. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Co}$ (354.5) ber.: C, 77.9; H, 5.4%.

(c) Synthese von Bis(p-chlorphenyl)fulven(cyclopentadienyl)cobalt (3b)

Eine auf -20°C gekühlte Lösung von 0.23 mg (1.3 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 20 ml Hexan wird langsam mit 0.38 mg (1.3 mmol) des Fulvens (gelöst in 20 ml Hexan) versetzt, eine Stunde bei -20°C und danach über Nacht bei 20°C gerührt. Man engt i.Vak. auf 20 ml ein und kristallisiert die Substanz bei -15°C aus.

Eigenschaften: Dunkelrotes Pulver, löslich in Hexan, Toluol, Dichlormethan; Ausbeute: 0.24 g (46%).

IR (KBr): Starke Banden bei 1525, 1485, 1090, 1018, 825, 810 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.44 (t, H(1/4)), 5.38 (t, H(2/3)), 4.83 (s, C_5H_5), 7.18 (s, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$) ppm. Analyse. Gef.: C, 64.4; H, 4.2. $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{Co}$ (432.4) ber.: C, 65.3; H, 4.4%.

(d) Synthese von Bis(p-methoxyphenyl)fulven(cyclopentadienyl)cobalt (3c)

Eine auf -20°C gekühlte Lösung von 0.30 mg (1.7 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 20 ml Hexan wird langsam mit 0.46 g (1.7 mmol) Bis(p-methoxyphenyl)fulven (gelöst in 20 ml Hexan) versetzt und 2 h bei -20°C , danach 20 h bei 20°C gerührt. Man engt i.Vak. ein, nimmt mit Pentan auf und kristallisiert die Substanz bei -15°C aus.

Eigenschaften: Dunkelrotes Pulver, löslich in Hexan, Toluol, Dichlormethan; Ausbeute 0.53 g (80%).

IR (KBr): Starke Banden bei 1605, 1505, 1245, 1173, 1035, 833 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 3.78 (s, CH_3); 4.32 (t, H(1/4)), 5.41 (t, H(2/3)); 4.82 (s, C_5H_5); 6.83 (d), 7.12 (d, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): 58.5 (C(1/4)), 77.3 (C(2/3)), 104.0 (C(5)), 138.0 (C(6)); 135.0 (C-*ipso*), 130.0 (C-*ortho*), 113.6 (C-*meta*), 156.9 (C-*para*); 79.2 (C_5H_5) ppm; Resonanz des Methyl-C-Atoms vom Lösungsmittel verdeckt. Analyse. Gef.: C, 70.0; H, 5.7. $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Co}$ (414.3) ber.: C, 72.4; H, 5.6%.

(e) Synthese von Bis(p-dimethylaminophenyl)fulven(cyclopentadienyl)cobalt (3d)

Eine auf -30°C gekühlte Lösung von 1.15 g (6.4 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in 30 ml Hexan wird langsam mit 2.00 g (6.3 mmol) Fulven (gelöst in 30 ml Hexan) versetzt, 2 h bei -30°C und dann noch 2 h bei 20°C gerührt. Man engt i.Vak. ein, nimmt den Rückstand in Pentan auf, filtriert und kristallisiert die Substanz bei -15°C aus.

Eigenschaften: Dunkelrotes Pulver, löslich in Hexan, Toluol, Dichlormethan; Ausbeute 2.33 g (83%); Schmp.: $206\text{--}213^{\circ}\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): Starke Banden bei 1605, 1515, 1350, 1165, 815 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): 2.90 (s, NMe_2); 4.29 (t, H(1/4)), 5.40 (t, H(2/3)); 4.79 (s, C_5H_5); 6.63 (d), 7.05 (d, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): 40.7 (NMe_2); 58.5 (C(1/4)), 77.2 (C(2/3)), 111.0 (C(5)), 126.0 (C(6)); 133.4 (C-*ipso*), 130.0 (C-*ortho*), 112.5 (C-*meta*), 148.0 (C-*para*); 79.0 (C_5H_5) ppm. Analyse. Gef.: C, 73.6; H, 7.4; N, 6.0. $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{Co}$ (440.3) ber.: C, 73.6; H, 6.6; N, 6.4%.

(f) Synthese von Cyclopentadienyl(diphenylfulben)rhodium (4)

Eine Lösung von 0.50 g (2.2 mmol) $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$ in 60 ml Heptan wird mit 0.46 mg (2.0 mmol) Diphenylfulven versetzt und 30 h unter Rückfluss gekocht. Es wird filtriert, das Heptan i.Vak. entfernt und überschüssiges $(C_5H_5)Rh(C_2H_4)_2$ im Hochvakuum absublimiert. Die Substanz wird in Pentan gelöst, filtriert und das Pentan i.Vak. abgezogen.

Eigenschaften: Braunes Pulver, löslich in Hexan, Toluol, Dichlormethan; Ausbeute 0.75 g (95%); Schmp.: 117° C (Zers.).

IR (KBr): Starke Banden bei 1590, 1570, 1545, 1487, 1442, 765, 700 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2): 4.80 (m, H(1/4)), 5.37 (m, H(2/3)); 5.31 (d, 1 Hz, C_5H_5); 7.07–7.36 (m, C_6H_5) ppm. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 60.9 (d, 7 Hz, C(1/4)), 76.8 (d, 10 Hz, C(2/3)), 103.5 (s, C(5)), 134.3 (s, C(6)); 143.6 (C-*ipso*), 124.3, 127.8, 130.0 (C-*ortho*, C-*meta*, C-*para*); 82.3 (d, 5 Hz, C_5H_5) ppm. Analyse. Gef.: C, 70.0; H, 4.8. $C_{23}H_{19}Rh$ (398.4) ber.: C, 69.3, H, 4.8%.

(g) Synthese von Diphenylfulven(indenyl)rhodium (5a)

Eine Lösung von 0.71 g (2.6 mmol) $(C_9H_7)Rh(C_2H_4)_2$ und 0.59 g (2.6 mmol) Diphenylfulven in 50 ml Hexan wird 30 h unter Rückfluss gekocht. Der Ansatz wird filtriert und i.Vak. eingengt. Man löst erneut in Hexan und kristallisiert die Substanz bei -15° C aus.

Eigenschaften: Dunkelrotes Pulver, löslich in Hexan, Toluol, Dichlormethan; Ausbeute 0.82 mg (72%); Schmp.: 68° C (Zers.).

IR (KBr): Starke Banden bei 1590, 1485, 1440, 1325, 763, 740, 700 cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2): 4.80 (m, H(1/4)), 5.15 (m, H(2/3)), 6.80–7.50 (m, C_6H_5 und C_6H_4); 5.35 (q, 3 Hz, H(2')), 5.65 (d, 3 Hz, H(1'/3')) ppm. ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): 64.8 (d, 9 Hz, C(1/4)), 70.6 (d, 7 Hz, C(2/3)), 109.0 (d, 4 Hz, C(5)), 130.3 (s, C(6)), 143.0 (C-*ipso*), 124.7, 127.6, 131.1 (C-*ortho*, C-*meta*, C-*para*); 77.8 (d, 10 Hz, C(1'/3')), 88.2 (d, 6 Hz, C(2')), 110.2 (s, C(8'/9')), 119.3, 124.7 (C(4')–C(7')) ppm. Analyse. Gef. C, 73.0; H, 5.0. $C_{27}H_{21}Rh$ (448.5) ber. C, 72.3; H, 4.7%.

Dank

Wir danken Herrn Dr. Noltemeyer, Univ. Göttingen, für die röntgenographische Vermessung des Rhodiumkomplexes, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 S. Töfke und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 338 (1988) 29.
- 2 F. Edelmann, B. Lubke und U. Behrens, Chem. Ber., 115 (1982) 1325.
- 3 J. Jeffery, E.J. Probitts und R.J. Mawby, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1984) 2423; E.J. Probitts und R.J. Mawby, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 121.
- 4 G. Moran, M. Green und A.G. Orpen, J. Organomet. Chem., 250 (1983) C15.
- 5 H. Wadepohl, Univ. Heidelberg, private Mitteilung.
- 6 B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber., 116 (1983) 11.
- 7 K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, Angew. Chem. Suppl., (1983) 1005.
- 8 J.S. Merola, R.T. Kacmarcik und D. Van Engen, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 329.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen, 1986.

- 10 G.M. Sheldrick, SHELX-76: Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1976.
- 11 E. Keller, SCHAKAL: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Freiburg, 1981.
- 12 A.K. Kakkar, N.J. Taylor, J.C. Calabrese, W.A. Nugent, D.C. Roe, E.A. Connaway und T.B. Marder, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1989) 990.
- 13 T.B. Marder, J.C. Calabrese, D.C. Roe und T.H. Tulip, Organometallics, 6 (1987) 2012.
- 14 N. Norman und B. Post, Acta Cryst., 14 (1961) 503.
- 15 R. Böhme und H. Burzlaff, Chem. Ber., 107 (1974) 832.
- 16 R.B. King, Inorg. Chem., 2 (1963) 530.
- 17 P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L.E. Smart und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980) 962.
- 18 J.H. Day, Chem. Rev., 53 (1953) 167.