

Preliminary communication

---

ÜBERGANGSMETALL-FULVEN-KOMPLEXE

XIX. SYNTHESE UND STRUKTUR VON TRICARBONYL(2,5,7-TRIMETHYLCYCLOPENT[*cd*]AZULEN)CHROM

FRANK EDELMANN und ULRICH BEHRENS\*

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

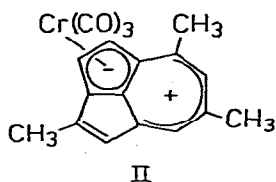
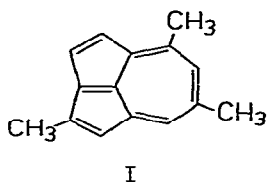
(Eingegangen den 16. März 1982)

Summary

Tricarbonyl(2,5,7-trimethylcyclopent[*cd*]azulene)chromium has been synthesized and characterized by X-ray diffraction.

---

Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen an metallorganischen Fulven-Komplexen gelang uns kürzlich die Synthese der ersten (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe [1,2]. In diesem Zusammenhang interessierten wir uns auch für den tricyclischen Liganden 2,5,7-Trimethylcyclopent[*cd*]azulen (I), der aus 4,6,8-Trimethylazulen leicht zugänglich ist. Übergangsmetall-Komplexe von Cyclopentazulen sind bisher nicht bekannt.



*Präparative und spektroskopische Ergebnisse*

Tricarbonyl(2,5,7-trimethylcyclopent[*cd*]azulen)chrom (II) konnte durch Umsetzung von (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> mit 2,5,7-Trimethylcyclopent[*cd*]azulen (I)

---

XVIII. Mitteilung s. Lit. 7.

gewonnen werden. II bildet schwarze Kristalle, die sich in organischen Lösungsmitteln mit tiefvioletter Farbe lösen.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1940, 1883, 1857 und  $1836 \text{ cm}^{-1}$ . Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erfahren nur die beiden Protonenresonanzen des unsubstituierten Fünfrings eine deutliche Koordinationsverschiebung. Auch die entsprechenden fünf  $^{13}\text{C}$ -Signale werden um ca. 30 ppm gegenüber dem freien Liganden zu höherem Feld verschoben ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten siehe exp. Teil). Die damit nahegelegte  $\eta^5$ -Koordinations des Cyclopentazulens wird durch die Röntgenstrukturanalyse von II bestätigt.

### Röntgenographische Untersuchungen

Kristalle von II wurden aus Toluol/Hexan (1/5) erhalten. Dabei zeigte sich, dass die Substanz in Zwillingskristallen anfiel (Zwillingsenebene  $hk0$ ; diese Reflexe wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt).

Kristalldaten:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrO}_3$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  914.9(3),  $b$  1139.2(4),  $c$  1516.1(6) pm;  $\alpha$  89.99(3),  $\beta$  102.51(3),  $\gamma$  94.41(3) $^\circ$ ;  $V$   $1538 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{röntg.}}$   $1.43 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$   $7.0 \text{ cm}^{-1}$ .

Auf einem Vierkreis-Diffraktometer konnten für  $\Theta < 23^\circ$  1939 symmetrieunabhängige Reflexe [ $F > 3\sigma(F)$ ; ohne  $hk0$ ] registriert werden (monochromatisierte Mo-Strahlung). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden gelöst

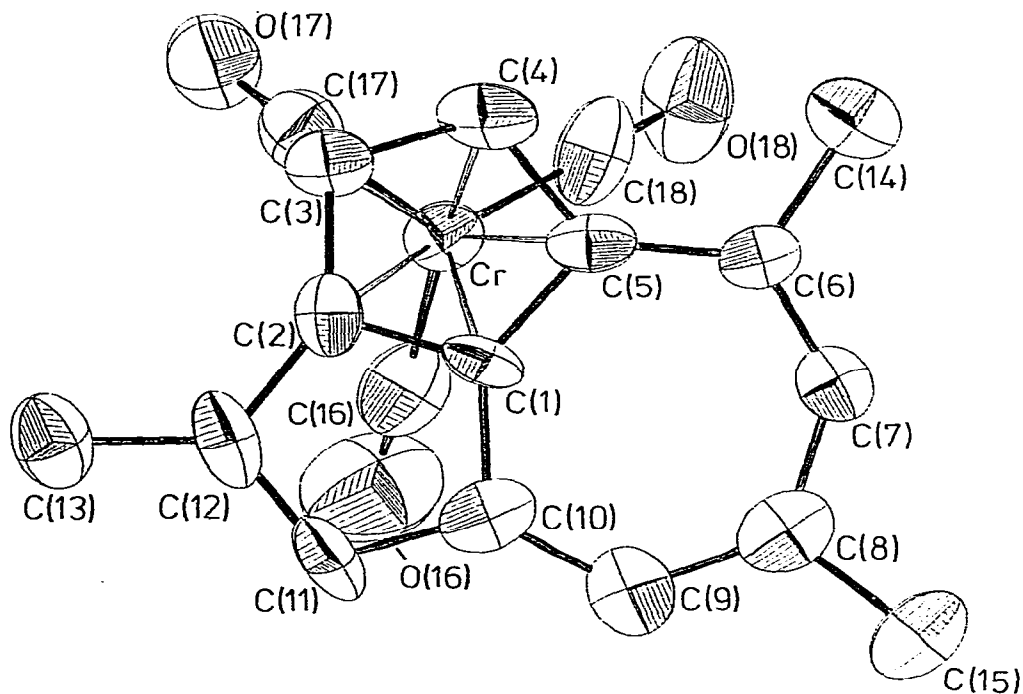


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von II. Wichtige Bindungslängen: Cr—C(1) 217.4(7); Cr—C(2) 221.1(7); Cr—C(3) 218.8(7); Cr—C(4) 218.6(8); Cr—C(5) 220.8(12); C(1)—C(2) 139(1); C(1)—C(5) 143(1); C(1)—C(10) 144(1); C(2)—C(3) 141(1); C(2)—C(12) 146(1); C(3)—C(4) 141(1); C(4)—C(5) 146(1); C(5)—C(6) 142(1); C(6)—C(7) 138(2); C(7)—C(8) 144(1); C(8)—C(9) 140(2); C(9)—C(10) 140(1); C(10)—C(11) 142(2); C(11)—C(12) 136(2); Cr—CO 183(1); C—O 116(1); C—CH<sub>3</sub>, 151(1) pm.

TABELLE I STRUKTURPARAMETER VON II

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Molekül 1:									
Cr	0.17988(22)	0.28460(17)	0.50744(13)	0.0382(12)	0.0449(12)	0.0476(12)	-0.0031(9)	0.0106(9)	-0.0015(9)
C(1)	0.3987(11)	0.3638(9)	0.4967(7)	0.020(6)	0.035(7)	0.053(8)	0.007(5)	0.001(5)	0.006(5)
C(2)	0.3915(13)	0.3723(10)	0.5859(7)	0.052(8)	0.041(8)	0.035(7)	0.001(5)	0.005(6)	-0.010(6)
C(3)	0.2716(12)	0.4399(10)	0.5921(8)	0.021(6)	0.048(8)	0.058(8)	-0.003(6)	0.009(6)	-0.010(6)
C(4)	0.3074(12)	0.4765(11)	0.5051(8)	0.016(7)	0.052(8)	0.072(9)	-0.015(7)	-0.002(6)	-0.007(6)
C(5)	0.2888(12)	0.4308(10)	0.4408(8)	0.032(7)	0.028(7)	0.059(8)	-0.011(5)	0.010(6)	-0.001(5)
C(6)	0.2053(11)	0.4363(9)	0.3445(7)	0.022(6)	0.030(6)	0.051(8)	-0.002(5)	0.015(5)	-0.012(5)
C(7)	0.3491(13)	0.3830(9)	0.2959(7)	0.048(8)	0.025(6)	0.047(7)	0.002(5)	0.004(6)	-0.006(6)
C(8)	0.4754(15)	0.3121(10)	0.3173(8)	0.058(9)	0.026(6)	0.071(9)	-0.007(6)	0.027(7)	-0.017(6)
C(9)	0.5493(15)	0.2693(11)	0.4026(9)	0.058(9)	0.042(8)	0.058(9)	-0.001(6)	0.003(7)	-0.013(7)
C(10)	0.5167(12)	0.2919(10)	0.4869(9)	0.026(7)	0.035(7)	0.070(8)	-0.004(6)	0.026(7)	-0.022(5)
C(11)	0.3650(15)	0.2603(12)	0.5751(8)	0.041(8)	0.069(9)	0.038(7)	0.022(7)	-0.010(6)	0.001(7)
C(12)	0.5065(16)	0.3035(12)	0.6379(8)	0.062(10)	0.067(10)	0.037(8)	0.013(7)	-0.011(7)	-0.005(8)
C(13)	0.5430(15)	0.2903(12)	0.7372(8)	0.055(9)	0.072(10)	0.056(9)	0.021(7)	-0.009(7)	-0.010(7)
C(14)	0.1374(15)	0.5049(11)	0.2974(9)	0.056(10)	0.056(9)	0.071(9)	0.010(7)	0.007(7)	0.008(7)
C(15)	0.5389(15)	0.2814(11)	0.2380(8)	0.055(9)	0.056(8)	0.070(9)	-0.007(7)	0.039(7)	-0.025(7)
C(16)	0.2291(17)	0.1300(14)	0.5125(9)	0.070(10)	0.064(10)	0.067(9)	0.003(8)	0.032(8)	-0.015(8)
C(17)	0.0545(15)	0.2475(12)	0.5202(9)	0.149(13)	0.067(9)	0.161(12)	0.005(8)	0.065(10)	0.011(8)
C(18)	0.0293(11)	0.2213(9)	0.5833(9)	0.049(9)	0.059(9)	0.053(8)	-0.002(7)	0.002(7)	0.000(7)
C(19)	-0.0293(11)	0.2213(9)	0.6296(6)	0.051(6)	0.101(8)	0.071(7)	0.017(6)	0.015(5)	0.000(6)
C(18)	0.0117(18)	0.2598(12)	0.4161(9)	0.084(11)	0.060(9)	0.050(8)	0.003(7)	0.032(8)	-0.030(8)
C(18)	-0.0938(12)	0.2406(11)	0.3595(6)	0.059(7)	0.160(12)	0.057(6)	-0.008(7)	-0.001(5)	-0.035(7)
Molekül 2:									
Cr	0.20563(21)	0.29655(16)	-0.04870(12)	0.040(11)	0.0324(11)	0.0450(11)	0.027(8)	0.034(8)	0.0051(8)
C(1)	0.1327(12)	0.1168(9)	-0.0204(8)	0.039(7)	0.021(6)	0.059(8)	-0.011(5)	0.008(6)	-0.001(6)
C(2)	0.1210(12)	0.1235(9)	-0.1139(8)	0.028(7)	0.026(7)	0.060(8)	-0.006(5)	0.000(6)	-0.001(5)
C(3)	0.0176(11)	0.2088(10)	-0.1464(8)	0.016(6)	0.037(7)	0.069(8)	-0.005(6)	0.000(5)	-0.004(5)
C(4)	-0.0371(12)	0.2524(10)	-0.0735(7)	0.025(6)	0.041(7)	0.056(7)	0.006(6)	0.000(5)	0.000(5)
C(5)	0.0372(13)	0.1943(9)	0.0085(7)	0.045(7)	0.024(6)	0.051(8)	0.004(5)	0.013(6)	0.003(5)
C(6)	0.0273(14)	0.2075(10)	0.1000(8)	0.048(8)	0.047(8)	0.054(8)	-0.001(6)	0.010(6)	-0.009(6)
C(7)	0.1123(14)	0.1455(11)	0.1721(7)	0.047(7)	0.052(8)	0.045(7)	0.000(6)	0.019(6)	-0.018(6)
C(8)	0.2196(13)	0.0582(12)	0.1779(10)	0.022(7)	0.054(9)	0.090(10)	0.000(7)	-0.001(7)	-0.012(7)
C(9)	0.2774(15)	0.0111(11)	0.1097(11)	0.042(8)	0.044(8)	0.088(11)	0.000(7)	0.010(8)	-0.002(6)
C(10)	0.2429(15)	0.0342(12)	0.0177(10)	0.035(8)	0.044(9)	0.091(11)	-0.006(7)	0.010(8)	-0.002(6)
C(11)	0.2916(17)	-0.0081(11)	-0.0603(11)	0.067(10)	0.032(8)	0.115(12)	-0.008(8)	0.009(7)	-0.012(7)
C(12)	0.2371(16)	0.0437(11)	-0.1365(10)	0.065(10)	0.028(7)	0.078(10)	0.000(7)	0.047(9)	0.008(7)
C(13)	0.2521(19)	0.0199(14)	-0.2296(11)	0.097(13)	0.028(7)	0.078(10)	0.000(7)	-0.002(8)	0.011(7)
C(14)	-0.0806(15)	0.2964(12)	0.1199(8)	0.062(9)	0.074(9)	0.105(13)	-0.018(9)	0.047(10)	0.000(9)
C(15)	0.2763(21)	0.0147(15)	0.2724(10)	0.120(15)	0.109(14)	0.060(8)	-0.012(7)	0.035(7)	-0.012(7)
C(16)	0.4081(15)	0.2781(12)	-0.0283(9)	0.040(9)	0.057(9)	0.059(10)	0.044(9)	0.010(9)	0.008(11)
C(17)	0.5351(11)	0.2685(9)	-0.0162(7)	0.038(6)	0.081(7)	0.182(10)	0.023(7)	-0.003(7)	-0.025(7)
C(18)	0.2306(15)	0.4019(11)	-0.1362(8)	0.071(10)	0.055(8)	0.139(9)	0.029(6)	0.013(6)	-0.019(5)
C(17)	0.2452(11)	0.4684(8)	-0.1922(6)	0.085(7)	0.068(7)	0.059(6)	0.009(6)	0.006(6)	0.034(7)
C(18)	0.2247(14)	0.4251(10)	0.0268(8)	0.065(8)	0.034(7)	0.059(6)	0.020(5)	0.029(5)	0.005(5)
C(18)	0.2376(11)	0.5079(8)	0.0725(6)	0.093(8)	0.047(6)	0.063(6)	0.022(6)	0.036(6)	0.009(6)
C(18)							-0.010(5)	0.025(5)	-0.008(5)

und anisotrop bis zu einem  $R$ -Wert von 0.071 verfeinert (Programm SHEL-X [3]).

Die Fig. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls: in der Tab. 1 sind die Strukturparameter von II aufgelistet.

Wie das Tricarbonyl(4,6,8-trimethylazulen)chrom [2] kristallisiert auch II in einer Schichtstruktur, wobei die Ebenen der Azulenringe parallel zur  $z$ -Achse liegen. Zwei unabhängige Moleküle bilden die asymmetrische Einheit. Da beide Moleküle keine wesentlichen Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln aufweisen, sind unterhalb Fig. 1 nur Mittelwerte angegeben.

Wie in den (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen [1,2] wird das Chromatom lediglich an fünf Ringkohlenstoffatome [C(1) bis C(5)] koordiniert. Somit liegt ein zwitterionisches Derivat des (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub><sup>-</sup>-Anions vor. Die positive Ladung wird in hohem Masse delokalisiert, so dass ähnlich wie in freien Azulen [4,5] keine alternierenden Bindungslängen im Liganden auftreten. Der Cyclo-pent-azulenligand ist eben (max. Abweichungen von der LSQ-Ebene 4 pm). Die Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe nimmt zum Azulensystem in II die gleiche Lage ein wie im Tricarbonyl(4,6,8-trimethylazulen)chrom [2]. Der Chrom-Ring-Abstand  $t$  beträgt 183 pm, die Chrom-CO-Bindungslängen im Mittel 183 pm. Für die CO-Cr-CO-Winkel findet man Werte zwischen 86 und 95°.

### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Gitterspektrometer PE 352 (Perkin-Elmer). NMR-Spektren: Bruker WH-90. Diffraktometer: Syntex P2<sub>1</sub>. 2,5,7-Trimethylcyclopent[*cd*]azulen wurde nach Lit. 6 dargestellt. Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N<sub>2</sub>) mit getrockneten und N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

(1) 2,5,7-Trimethylcyclopent[*cd*]azulen (I). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.71, 7.60 (H-7,9), 6.38 (H-11), 7.39, 6.86 (AB,  $J$  4.7 Hz, H-3,4), 2.80, 2.65, 2.49 (CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 150.2, 145.7, 143.9, 141.3 (C-6,8,10,12), 135.1, 131.5, 128.4 (C-7,9,11), 140.8, 136.2, 126.8 (C-1,2,5), 117.6 (C-3,4), 29.5, 22.5, 15.6 (CH<sub>3</sub>) ppm.

(2) Tricarbonyl(2,5,7-trimethylcyclopent[*cd*]azulen)chrom (II). Eine Lösung von 570 mg (2.20 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylchrom in 30 ml THF wird mit 420 mg (2.16 mmol) 2,5,7-Trimethylcyclopent[*cd*]azulen in 10 ml THF versetzt und 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Eindampfen zur Trockne wird der schwarze, kristalline Rückstand mit warmem Toluol (ca. 50°C) extrahiert und die Lösung filtriert. Das tiefviolette Filtrat wird auf 10 ml eingeeengt, mit 100 ml Hexan versetzt und sofort in die Tiefkühltruhe gestellt, wo sich 460 mg (65%) glänzende, schwarze Kristalle von II bilden. Fp. 165°C (Zers.), Molmasse 330 (MS), Gef.: C, 65.35; H, 4.36; Cr, 15.50. C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>CrO<sub>3</sub> (330.31) ber.: C, 65.45; H, 4.26; Cr, 15.74%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7.61, 7.44 (H-7,9), 6.45 (H-11), 5.66, 5.05 (AB,  $J$  2.6 Hz, H-3,4), 2.78, 2.60, 2.31 (CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 153.6, 149.8, 146.2, 141.8 (C-6,8,10,12), 136.3, 129.2, 123.2 (C-7,9,11), 109.3, 107.9, 101.7 (C-1,2,5), 86.8, 77.9 (C-3,4), 29.9, 23.5, 15.6 (CH<sub>3</sub>), 239.2 (CO) ppm.

**Dank.** Wir danken Frl. S. Töfke für ihre Hilfe bei den präparativen Arbeiten sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Personal- und Sachmittel.

## Literatur

- 1 F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber., 111 (1978) 3001.
- 2 O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, J. Organometal. Chem., 168 (1979) 167.
- 3 G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1975.
- 4 O. Bastiansen und J.L. Devisson, Acta Chem. Scand., 20 (1966) 1319.
- 5 A.W. Hanson, Acta Cryst., 19 (1965) 19.
- 6 K. Hafner und K.-F. Bangert, Ann., 650 (1961) 98.
- 7 F. Edelmann, B. Lubke und U. Behrens, Chem. Ber., 115 (1982) 1325.