

Journal of Organometallic Chemistry, 214 (1981) 339–349
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN VON ÜBERGANGSMETALL—OLEFIN-KOMPLEXEN

III *. DIE REAKTION VON TRICARBONYL- η -1,3,5-CYCLOHEPTATRIEN-CHROM(0) MIT 6-MONO- UND 6-DISUBSTITUIERTEN FULVENEN

CORNELIUS G. KREITER und HANS KURZ

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Paul-Ehrlich-Strasse, D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)

(Eingegangen den 12. Januar 1981)

Summary

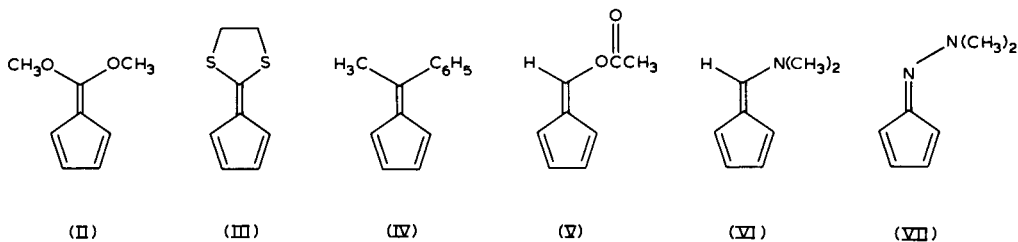
Tricarbonyl- η -1,3,5-cycloheptatrienechromium(0) (I) reacts with 6-mono- and 6-disubstituted fulvenes under UV-irradiation in two different ways. One possibility is the formation of a C—C bond between C(1) of the cycloheptatriene ligand and C(6) of the fulvene yielding dicarbonylchromium complexes of substituted η^3 -cyclohepta-2',4'-dien-1',6'-ylene- η^5 -cyclopentadienylidene-methanes. Alternatively, hydride transfer from the cycloheptatriene to C(6) of the fulvene occurs and dicarbonyl- η^3 -cycloheptatrienylchromium complexes with substituted η^5 -cyclopentadienyl ligands are obtained. There is evidence for steric influence of the 6-substituents of the fulvenes on the way of reaction.

Zusammenfassung

Tricarbonyl- η -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) reagiert mit 6-mono- und 6-disubstituierten Fulvenen bei UV-Bestrahlung auf zweierlei Art und Weise. Einerseits wird zwischen C(1) des Cycloheptatrien-Liganden und C(6) des Fulvens eine C—C-Bindung ausgebildet, wobei Dicarbonyl-chrom-Komplexe substituierter η^3 -Cyclohepta-2',4'-dien-1',6'-ylen- η^5 -cyclopentadienyliden-methane erhalten werden. Andererseits erfolgt Hydridübertragung vom Cycloheptatrien zu C(6) des Fulvens, hierbei fallen Dicarbonyl- η^3 -cycloheptatrienyl-chrom-Komplexe mit substituierten η^5 -Cyclopentadienyl-Liganden an. Es gibt Hinweise für einen sterischen Einfluss der 6-Substituenten an den Fulvenen auf die Reaktionsart.

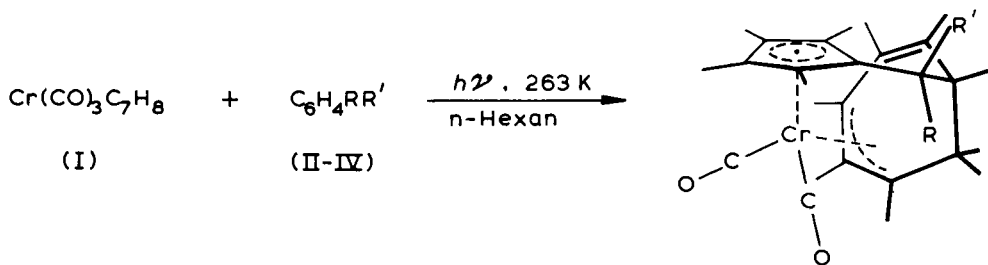
* Für II. Mitteilung siehe Ref. 1.

Tricarbonyl- η -1,3,5-cycloheptatrien-chrom(0) (I) reagiert mit 6,6-Dimethylfulven bei UV-Bestrahlung unter CO-Abspaltung und Verknüpfung der beiden Ringsysteme zu einem Dicarbonyl- η^3 -cycloheptadienyl- η^5 -cyclopentadienyliden-propan-chrom(0)-Komplex [1]. Eine strukturell analoge Verbindung, jedoch nur als Nebenprodukt, erhält man bei der Umsetzung von I mit 6,6-Diphenylfulven. Hauptprodukt dieser Reaktion ist Dicarbonyl- η^3 -cycloheptatrienyl- η^5 -diphenyl-cyclopentadienyl-methan-chrom(0) [1]. Der Einsatz weiterer 6-substituierter Fulvene wie II–VII sollte zur Klärung der Frage beitragen, ob elektro-



nische oder sterische Effekte die Reaktion in die eine oder andere Richtung lenken.

Die Fulvene II–IV reagieren wie 6,6-Dimethylfulven [1] ausschliesslich unter CO-Abspaltung und Knüpfung einer C–C-Einfachbindung zu Dicarbonyl- η^3 -cycloheptadienyl- η^5 -cyclopentadienyliden-methan-chrom(0)-Komplexen.



- (II, VIII) : R = R' = OCH₃ ;
 III, IX : RR' = -SCH₂CH₂S- ;
 IV, X : R = CH₃ ; R' = C₆H₅

(VII - X)*

Die Fulvene V und VI reagieren mit I ebenfalls zu Chelat-Komplexen. Bei der Reaktion mit Fulven V bilden sich zwei diastereomere Enantiomerenpaare, die vollständig durch Säulenchromatographie voneinander trennbar sind. Im Falle von VI entstehen drei unterschiedliche Enantiomerenpaare (XIII–XIV), von denen eines vom Gemisch der beiden anderen abgetrennt werden kann.

* VIII, IX und X sind chiral, von den beiden enantiomeren Formen ist nur eine gezeigt.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN VON DICARBONYL- η^3 -CYCLOHEPTADIENYLEN- η^5 -CYCLOPENTADIENYLIDEN-METHAN-CHROM(O)-KOMPLEXEN BEI 293 K (Rel. Intensitäten und Signalformen in Klammern; s = Singulett, m = Multiplett, t = Triplett, d = Dublett, dt = Doppeltriplett, dd = Doppeldublett)

Verbindung: Cr(CO) ₂ C ₁₃ H ₁₂ RR'			δ (ppm) rel. int. TMS					
R	R'		H(1')	H(2')	H(3')	H(4')	H(5')	H(6')
OCH ₃	OCH ₃	(VIII)	4.71 (t, 1)	3.25 (t, 1)	4.18 (t, 1)	5.94 (dd, 1)	4.87 (dd, 1)	2.76 (dt, 1)
			4.73	3.38	4.05	5.98	5.14	2.98
SCH ₂ CH ₂ S		(IX)	4.60 (t, 1)	3.20 (t, 1)	3.80 (t, 1)	5.75 (dd, 1)	5.18 (dd, 1)	2.99 (dt, 1)
CH ₃	C ₆ H ₅	(X)	4.77 (m, 1)	3.30 (t, 1)	3.93 (t, 1)	5.62 (dd, 1)	4.77 (m, 1)	2.90 (dt, 1)
			4.88	3.07	3.94	5.75	4.47	2.44
H	OCOCH ₃	(XI)	4.78 (t, 1)	3.29 (t, 1)	4.21 (t, 1)	6.08 (dd, 1)	4.97 (dd, 1)	2.74 (m, 1)
OCOCH ₃	H	(XII)	4.62 (m, 1)	3.14 (t, 1)	3.76 (t, 1)	5.54 (dd, 1)	4.36 (dd, 1)	2.60 (dt, 1)
H	N(CH ₃) ₂	(XIII)	4.76 (t, 1)	3.15 (t, 1)	3.83 (t, 1)	5.72 (dd, 1)	4.33 (dd, 1)	2.64 (m, 1)

Verbin- dung	Kopplungskonstanten (Hz)										
	³ J _{1'2'}	⁴ J _{1'3'}	³ J _{2'3'}	⁴ J _{2'4'}	³ J _{3'4'}	⁴ J _{3'5'}	³ J _{4'5'}	⁴ J _{4'6'}	³ J _{5'6'}	⁴ J _{5'7'}	⁴ J _{5'7''}
VIII	7.5	1.5	7.5	(0.0)	8.2	0.5	11.6	0.0	8.0	0.5	0.5
IX	7.7	1.7	7.7	0.4	8.1	0.6	11.4	(0.0)	7.4	0.0	1.5
XI	7.8	1.5	7.8	(0.0)	7.8	0.5	11.6	(0.0)	7.5	0.5	0.5
XIII	8.0	1.6	8.0	0.7	8.0	0.7	11.6	0.7	7.7	1.5	0.0

IR-Spektren

Die IR-Spektren der Produkte VIII–XV zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwei, etwa gleichintensive Banden, typisch für Komplexe mit zwei Carbonylgruppen, die näherungsweise rechtwinklig am Metall gebunden sind. Die Bandenlagen und Kraftkonstanten der Komplexe VIII–XIV sind nahezu identisch (Tab. 1), diejenigen von Verbindung XV sind dagegen deutlich niederfrequenter bzw. kleiner. Die CO-Kraftkonstanten wurden nach der Cotton–Kraihanzel-Näherung [6] berechnet.

NMR-Spektren

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von VIII–XIV zeigen in Signallage und Aufspaltungsmuster eine, den bereits an früherer Stelle [1] diskutierten Dicarbonyl- η^3 -cycloheptadienyliden- η^5 -cyclopentadienyliden-propan-chrom(0)-Komplexen, sehr ähnliche Grundstruktur. Man beobachtet für die Protonen des Cycloheptadienylidenrings acht, meist einzeln auftretende Signale (Fig. 1), deren Verschiebung bei Änderung des Lösungsmittels oder der Substituenten an der Methylenbrücke nur in engen Grenzen variiert.

Die drei Enylprotonen H(1'), H(2') und H(3') zeigen vereinfacht Triplettstruk-

H(7')	H(7'')	H(1'')	H(2'')	H(3'')	H(4'')	R	R'	Solvens
2.32	2.03	3.80	5.35	4.59	5.02	3.15	2.98	CD ₂ Cl ₂
(m, 1)	(m, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(s, 3)	(s, 3)	
2.57	2.28	4.04	5.37	4.46	5.10	3.25		CD ₂ Cl ₂
2.39	2.20	3.96	5.00	3.99	4.91	2.55		C ₆ D ₆
(m, 1)	(m, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(m, 4)		
	2.12	3.47	5.13	4.23	4.50	0.80	7.08	C ₇ D ₈
	(m, 2)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(s, 3)	(m, 5)	
2.15	1.39	3.78	3.87	4.07	4.37	4.74	1.55	C ₇ D ₈
2.59	1.95	4.04	5.38	4.62	4.92	4.90	1.97	CD ₂ Cl ₂
(d, 1)	(m, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(d, 1)	(s, 3)	
2.08	1.79	3.35	4.84	4.01	4.57	1.56	4.97	C ₇ D ₈
(m, 1)	(m, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(s, 3)	(d, 1)	
2.10	1.90	3.41	5.01	4.07	4.80	1.81	1.90	C ₇ D ₈
(m, 1)	(m, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(dt, 1)	(d, 1)	(s, 6)	

³ J _{6'7'}	³ J _{6'7''}	⁴ J _{6'1'}	³ J _{7'1'}	³ J _{7'1''}	⁴ J _{7'2'}	⁴ J _{7'2''}	³ J _{6'R}	² J _{7'7''}
3.8	2.7	0.4	2.4	6.0	0.4	0.4	—	15.3
3.7	2.8	0.6	2.4	6.0	1.35	0.0	—	15.5
1.8	4.5	(0.0)	1.8	6.0	0.5	0.5	4.5	15.5
2.3	3.8	0.7	2.6	6.0	1.5	0.0	2.9	15.6

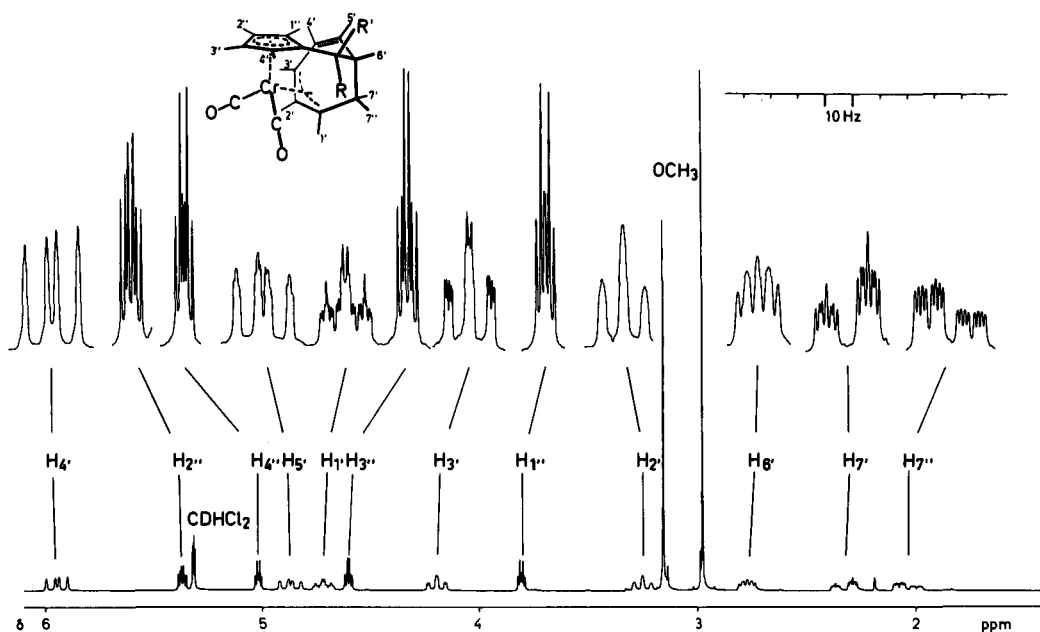


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum von Dicarboxyl-η³-1',2',3'-cyclohepta-2',4'-dien-1',6'-ylen-η⁵-cyclopentadienyliden-dimethoxy-methan-chrom(0) (VIII in Methylenchlorid-d₂), Messfrequenz: 200 MHz, R = R' = OCH₃.

tur, die beiden olefinischen Protonen H(4') und H(5') erscheinen als Doppel-doublets. Das Signal des aliphatischen Methinprotons H(6') kann als Doppeltriplett charakterisiert werden. Die Multipletts der Methylenprotonen H(7') und H(7'') stellen ein AB-System ($^2J \sim 15.5$ Hz) dar, dessen vier Linien weiter aufgespalten sind. Wesentlich einfacher sind die Signale der vier Protonen des Cyclopentadienylidenrings. Sie zeigen ohne Ausnahme Doppeltriplettstruktur. Das Molekülmodell lässt erkennen, dass die beiden Ringe an den Positionen 4' und 1'' miteinander in sterische Wechselwirkung treten. H(4') kommt etwa in der Fünfringebene zu liegen, also im Bereich zusätzlicher Abschirmung, H(1'') dagegen unterhalb des Dienylsystems wo mit einem Abschirmeffekt zu rechnen ist. Die Zuordnung der Fünfringprotonen basiert hierauf. H(1'') wird das am stärksten abgeschirmte Fünfringsignal zugeordnet.

Deutliche Unterschiede ergeben sich bei den Signalen der Substituenten am Brücken-C-Atom zwischen Fünf- und Siebenring. Chemische Verschiebungen, Zuordnung und Kopplungskonstanten sind in den Tabellen 2, 3 und 4 aufgeführt.

Diskussion

Die photochemische Umsetzung von Tricarbonyl- η -cycloheptatrien-chrom(0) mit den Fulvenen II–V führt ausschliesslich zu Dicarboxyl- η^3 -cycloheptadienyl- η^5 -cyclopentadienyliden-methan-chrom(0)-Komplexen. Die spektroskopischen Daten, die denen von Dicarboxyl- η^3 -cycloheptadienyl- η^5 -cyclopentadienyliden-propan-chrom(0) [1] entsprechen, lassen keinen anderen Schluss zu.

Mit V als Fulvenkomponente entstehen zwei getrennt isolierbare Isomere XI

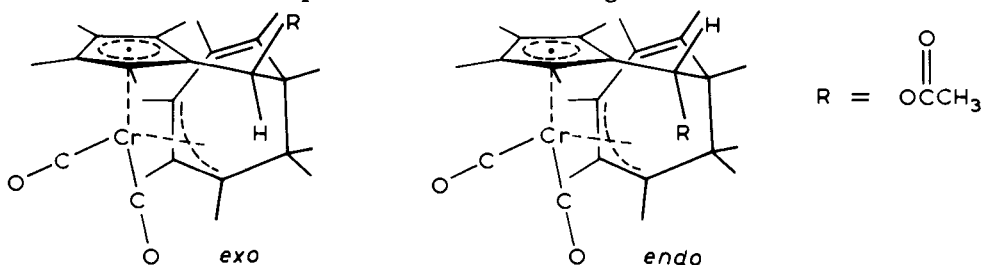


TABELLE 3

^{13}C -NMR-SPEKTREN VON DICARBONYL- η^3 -CYCLOHEPTADIENYLEN- η^5 -CYCLOPENTADIENYLIDEN-METHAN-CHROM(0)-KOMPLEXEN IN C_7D_8 BEI 298 K

Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{RR}'$			δ (ppm) rel. int. TMS							
			C(1')	C(2')	C(3')	C(4')	C(5')	C(6')	C(7')	C(1'')
R	R'									
OCH_3	OCH_3	(VIII)	73.46	80.76	69.90	133.46	122.49	49.22	25.90	104.21
	$\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$	(IX)	71.18	80.60	68.86	135.29	122.93	55.80	27.89	103.31
CH_3	C_6H_5	(X)	69.91	78.22	68.40	133.88	125.79	49.63	24.49	107.88
H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	(XIII)	72.79	81.04	67.30	134.06	124.89	56.98	21.97	103.23

und XII. Diese unterscheiden sich in der Stellung des Acetoxysubstituenten an der Verknüpfungsstelle, der zwei verschiedene Positionen einnehmen kann, die als "endo" und "exo" bezeichnet werden.

Da die beiden Isomeren XI und XII in einem Verhältnis von nahezu 1/1 auftreten, ist der sterische Anspruch des Acetoxysubstituenten im Molekül als unbedeutend zu betrachten. Die Unterschiede von XI und XII im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum treten besonders bei den chemischen Verschiebungen des Methylenprotons δ 7" (0.4 ppm) und dem Brückenmethinproton (0.2 ppm) auf. Diese Positionen werden bei "endo"—"exo"-Isomerie, wie aus Molekülmodellbetrachtungen [7] ersichtlich, am meisten beeinflusst. Anders als bei XI und XII wird bei X der hohe Raumanpruch des Phenylsubstituenten an der Brückenposition voll wirksam. Es bildet sich lediglich das Isomere, in dem der Phenylsubstituent aus dem Molekül herausragt, sich also in *exo*-Stellung befindet. Die sterische Hinderung des Phenylsubstituenten in *endo*-Position wird auch durch die verminderte thermische Stabilität der am Brücken-C-Atom zweifach phenylsubstituierten Verbindung deutlich [1].

Bei der Umsetzung von I mit VI treten nicht zwei, sondern drei isomere Verbindungen auf, wovon jedoch nur eine (XIII) isoliert und exakt charakterisiert werden konnte. XIII lässt sich anhand der NMR-Spektren eindeutig in die Reihe der Verbindungen VIII—XII einordnen. Die beiden unter XIV zusammengefassten Produkte können nicht genau charakterisiert werden, da eine chromatographische Trennung bisher nicht möglich war. Möglicherweise handelt es sich um Isomere, in denen sich das Allylsystem über C(3')—C(5') erstreckt.

Anders als die bisher diskutierten Reaktionen verläuft die Umsetzung von I mit dem Azafulven VII. Es entsteht ausschliesslich ein Dicarboxyl- η^3 -cycloheptatrienyl- η^5 -cyclopentadienyl-chrom(0)-Komplex. Im Gegensatz zur Umsetzung von I mit Diphenylfulven [1] ist keinerlei Verknüpfung der beiden Ringsysteme durch eine Dimethylhydrazonobrücke ((CH_3)₂NN=) zu beobachten. Beweise für diese Aussage liefern IR- und NMR-Spektren. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums ist bei XV eine gegenüber VIII—XIV deutliche Verschiebung der beiden CO-Banden zu niedrigeren Frequenzen erkennbar. Zu vergleichen sind die Bandenlagen mit Dicarboxyl- η^3 -cycloheptatrienyl- η^5 -(diphenylcyclopentadienyl-methan)-chrom(0) [1].

Entsprechend ähnlich ist die Signallage im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XV und

C(2'')	C(3'')	C(4'')	C(5'')	C(6'')	R	R'	CO
88.47	80.56	86.15	122.27	30.05	46.17	49.22	251.76 252.24
86.41	79.20	89.02	109.32	66.51	38.85	40.21	251.09 252.14
87.92	80.05	84.58	109.58	37.76	30.53	150.60 C1	250.93 252.12
						128.49	
						127.30 <i>o, m</i>	
						126.11 <i>p</i>	
87.89	80.24	85.53	106.01	42.85	—	43.68	—

TABELLE 4

¹H- UND ¹³C-NMR-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ ppm rel. TMS) VON DICARBONYL- η^3 -CYCLOHEPTATRIENYL- η^5 -DIMETHYL-HYDRAZYL-CYCLOPENTADIENYL-CHROM(0) (XV) (Relative Intensitäten und Signalformen in Klammern; t = Pseudotriplett, s = Singulett)

	1,4	2,3	5	1',3'	4',7'	5',6'	2'	NCH ₃	NH	CO	T (K)	Lösungsmittel
δ (¹ H)	4.15 (t, 2)	3.72 (t, 2)				4.77 (s, 7)		1.93 (s, 6)	2.77 (s, 1)		293	C ₇ D ₈
δ (¹³ C)	80.15(2)	76.24(2)	130.06(1)			102.35(7)		48.26(2)		245.63(2)	298	CD ₂ Cl ₂
	79.52(2)	76.83(2)	129.71(1)	69.83(2)	120.37(2)	138.96(2)	58.47(1)	47.98(2)		246.73(2)	183	CD ₂ Cl ₂

der zuletzt genannten Verbindung. Ebenso ist auch bei XV ^{13}C -NMR-spektroskopisch das Einfrieren einer intramolekularen Rotation des Cycloheptatrienyl-liganden bei 183 K zu beobachten. Die freie Aktivierungsenthalpie dieser Molekülbewegung wurde zu $38.7 \pm 2.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (219 K) abgeschätzt.

Berücksichtigt man die experimentellen Befunde, so ist festzuhalten: (1) Die Reaktion von Tricarbonyl- η -cyclohepta-1,3,5-trien-chrom(0) mit 6-substituierten Fulvenen führt bevorzugt zur Verknüpfung der beiden Ringsysteme durch eine substituierte Methylenbrücke. Auch bei Verwendung des sterisch ungünstigen 6,6-Diphenylfulvens tritt diese Strukturvariante als thermisch labiles Nebenprodukt auf.

(2) Sind die verwendeten Fulvene in 6-Stellung mono oder verschieden substituiert, besteht die Möglichkeit einer Isomerie der Substituenten am Brücken-C-Atom. Wie zu erwarten wird diese durch die sterischen Gegebenheiten kontrolliert. Während bei der Umsetzung von I mit 6-Methyl-6-phenylfulven (IV) ausschliesslich das sterisch günstigere Isomere entsteht, sind mit 6-Acetoxyfulven (V) die beiden Isomeren in nahezu gleicher Ausbeute isolierbar.

(3) Die Bildung eines η^3 -gebundenen Cycloheptatrienylrings unter Hydridübertragung findet offenbar bevorzugt aus sterischen Gründen statt. Substituenten, wie OCH_3 , OCOCH_3 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, die wie C_6H_5 eine polare Grenzstruktur des Fulvens begünstigen, haben dagegen auf die Reaktionsart kaum Einfluss.

(4) Eine Dimethylhydrazonobrücke bei Verwendung des Dimethylamino-azafulvens (VII) als Reaktionspartner wird, obwohl sterisch günstig, nicht ausgebildet. In diesem Fall wird die Bildung eines stabilen Hydrazinderivats XV unter Hydridübertragung bevorzugt.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt; die benutzten Lösungsmittel waren nach den üblichen Verfahren absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Aluminiumoxid (Mackerey, Nagel & Co., neutral) wurde 10 h am Hochvakuum getrocknet und anschliessend mit stickstoffgesättigtem Wasser deaktiviert. Die Bestrahlung der Reaktionslösungen erfolgte mit einer Hg-Tauchlampe (TQ 150, Original Hanau Heraeus) in einer Apparatur aus Duranglas.

Die NMR-Spektren wurden mit dem P-FT-NMR-Spektrometer WP 200 der Firma Bruker, Karlsruhe, bei 50.28 MHz (^{13}C) und 200 MHz (^1H) aufgenommen, sämtliche IR-Messungen wurden mit dem IR-Spektrophotometer 297 der Firma Perkin—Elmer durchgeführt. Zur Ausnahme der Massenspektren diente ein Varian MAT 311.

Die Ausgangsverbindungen wurden nach folgenden Vorschriften hergestellt: Tricarbonyl- η -cycloheptatrien-chrom(0) (I) [8], 6,6-Dimethoxyfulven (II) [3], 6,6-Ethylenmercaptofulven (III) [4], 6-Methyl-6-phenylfulven (IV) [2], 6-Acetoxyfulven (V) [3], 6-Dimethylaminofulven (VI) [5] und Dimethylamino-azafulven (VII) [4].

Dicarbonyl- η^3 -1',2',3'-cyclohepta-2',4'-dien-1',6'-ylen- η^5 -cyclopentadienylidenedimethoxy-methan-chrom(0) (VIII)

Eine Lösung von 290 mg (1.27 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{C}_7\text{H}_8$ (I) und 0.4 ml 6,6-Di-

methoxyfulven (II) in 300 ml n-Hexan wird bei 263 K 90 min bestrahlt. Die Reaktionslösung wird über Filterflocken filtriert, auf 5 ml eingengt und an einer mit Al_2O_3 (5% H_2O) gefüllten Säule (l 25 cm, d 4.5 cm) mit einem Hexan/Ether-Gemisch (20/1) chromatographiert. Das Eluat der zweiten roten Zone liefert nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 273 K VIII als rote, ölige Substanz, die aus n-Hexan umkristallisiert wird. Ausbeute: 300 mg (67% bez. auf I). Gef.: C, 61.8; H, 5.20. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CrO}_4$ (350.33) ber.: C, 61.71; H, 5.18; Cr, 14.84; O, 18.27%.

Dicarbonyl- η^3 -1',2',3'-(2-cyclohepta-2',4'-dien-1',6'-ylen)- η^5 -(2-cyclopentadienyliden)-1,3-dithiolan-chrom(0) (IX)

Eine Lösung von 100 mg (0.44 mmol) I und 100 mg (0.59 mmol) Ethylen-dimercaptofulven (III) in 150 ml n-Hexan wird bei 263 K 90 min bestrahlt. Anschliessend wird die Reaktionslösung über Filterflocken filtriert, auf ca. 50 ml eingengt und auf 240 K abgekühlt. Die abgeschiedenen roten Kristalle werden einmal aus n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 85 mg (52% bez. auf I) MS: $m/e = 368$ (M^+). Gef.: C, 55.5; H, 4.45. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CrO}_2\text{S}_2$ (368.43) ber.: C, 55.42; H, 4.38; Cr, 14.11; O, 8.69; S, 17.40%.

Dicarbonyl- η^3 -1',2',3'-(1-cyclohepta-2',4'-dien-1',6'-ylen)- η^5 -(1-cyclopentadienyliden)-1-phenyl-ethan-chrom(0) (X)

Eine Lösung von 610 mg (2.68 mmol) I und 500 mg (2.98 mmol) 6-Methyl-6-phenylfulven (IV) in 300 ml n-Hexan wird 50 min bei 258 K bestrahlt. Die Lösung wird über Filterflocken filtriert, auf ca. 5 ml eingengt und an einer mit Al_2O_3 (mit 5% H_2O deaktiviert) gefüllten Säule (l 25 cm, d 3.5 cm) bei 273 K mit Pentan chromatographiert. Die erste gelbrote Zone enthält beide Ausgangsverbindungen. Das Eluat der dritten Zone liefert nach dem Einengen auf ca. 40 ml und Abkühlen auf 237 K die Verbindung X als rote ölige Substanz. Ausbeute: 220 mg (22% bez. auf I). $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CrO}_2$ (368.40). Die Durchführung einer Elementaranalyse war technisch nicht möglich. Die Überprüfung der Reinheit erfolgte IR- und NMR-spektroskopisch.

Dicarbonyl- η^3 -1',2',3'-cyclohepta-2',4'-dien-1',6'-ylen- η^5 -cyclopentadienyliden-acetoxy-methan-chrom(0) (XI, XII)

Eine Lösung von 510 mg (2.24 mmol) I und 0.5 ml 6-Acetoxyfulven (V) in 300 ml n-Hexan wird 3 h bei 263 K bestrahlt. Anschliessend wird die Reaktionslösung über Filterflocken filtriert und auf ca. 5 ml eingengt. Die Chromatographie an einer mit Al_2O_3 (5% H_2O) gefüllten Säule (l 60 cm, d 3.5 cm) mit einem Gemisch von Pentan, Toluol und Ether (20/2/1) liefert zwei rote Zonen. Das Eluat der ersten Zone enthält die nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen. Die zweite Zone wird in etwa drei gleichgrosse Fraktionen geschnitten. Das Lösungsmittel der Fraktionen wird bei Raumtemperatur vollständig abgezogen, jede Fraktion mit 20 ml eines Pentan/Toluol-Gemisches (40/1) versetzt auf 237 K abgekühlt. Aus der ersten und dritten Fraktion kristallisieren die Verbindungen XI und XII mit einer Reinheit von ca. 90% (10% das jeweils andere Isomere) aus. Dunkelrote Nadeln. Ausbeute: Isomerengemisch 290 mg (20% bez. auf I). Gef.: C, 60.7; H, 4.90. $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CrO}_4$ (336.31) ber.: C, 60.7; H, 4.80; Cr, 15.46; O, 19.02%.

Dicarbonyl- η^3 -1',2',3'-cyclohepta-2',4'-dien-1',6'-ylen- η^5 -cyclopentadienyliden-dimethylaminomethan-chrom(0) (XIII, XIV)

Eine Lösung von 500 mg (2.19 mmol) I und 265 mg (2.19 mmol) 6-Dimethylaminofulven (VI) in 250 ml n-Hexan wird 145 min bei 263 K bestrahlt. Die Lösung wird anschliessend über Filterflocken filtriert, auf wenige ml eingengt und an einer mit Al_2O_3 (5% H_2O) gefüllten Säule (l 25 cm, d 4 cm) mit einem Gemisch von Hexan/Ether (6/1) chromatographiert. Die erste Zone enthält beide Ausgangsverbindungen. Aus dem Eluat der dritten Zone kann nach dem Einengen auf 20 ml und Abkühlen auf 263 K die Substanz XIII in Form schwarzer, klobiger Kristalle isoliert werden. Ausbeute: 220 mg (31% bez. auf I) MS: $m/e = 321$ (M^+).

Zone 4 enthält ein Gemisch zweier Verbindungen (XIV). Das Gemisch kann durch Einengen auf wenige ml und Abkühlen auf 263 K in Form eines hellroten Kristallpulvers isoliert werden. Ausbeute: 190 mg (27% bez. auf I).

XIII. Gef.: C, 63.0; H, 5.97; N, 4.2. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{CrNO}_2$ (321.34) ber.: C, 63.54; H, 5.96; Cr, 16.18; N, 4.36; O, 9.96%.

XIV. Gef.: C, 62.6; H, 5.94; N, 4.2. $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{CrNO}_2$ (321.34) ber.: C, 63.54; H, 5.96; Cr, 16.18; N, 4.36; O, 9.96%.

Dicarbonyl- η^3 -cycloheptatrienyl- η^5 -1,1-dimethyl-hydrazylcyclopentadienyl-chrom(0) (XV)

Eine Lösung von 620 mg (2.72 mmol) (I) und 0.5 ml 6-Dimethylamino-azulven (VII) in 300 ml n-Hexan wird bei 263 K 90 min bestrahlt. Die Lösung wird anschliessend über Filterflocken filtriert, auf ca. 5 ml eingengt und an einer mit Al_2O_3 (4.5% H_2O) gefüllten Säule (l 25 cm, d 4 cm) chromatographiert. Als Eluationsmittel dient für die Ausgangsverbindungen ein Ether/Pentan-Gemisch (1/15) (Zone 1 gelb und Zone 2 rot), für Zone 3, die XV enthält, Ether. Das Eluat der dritten Zone wird auf ca. 20 ml eingengt und auf 237 K abgekühlt. XV fällt in feinen, schwarzen Kristallen aus und ist nach einmaligem Umkristallisieren analysenrein. Ausbeute: 200 mg (22.8% bez. auf I). Gef.: C, 59.3; H, 5.67; N, 8.6. $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_2$ (322.33) ber.: C, 59.62; H, 5.63; Cr, 16.13; N, 8.69; O, 9.93%.

Dank

Für die Unterstützung unserer Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie zu sehr grossem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 2. Mittell.: C.G. Kreiter und H. Kurz, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1285.
- 2 J. Thiele, Ber. dt. chem. Ges., 33 (1900) 671.
- 3 K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner, Liebigs Ann. Chem., 678 (1964) 39.
- 4 K. Hartke, E. Schmid, M. Castillo und J. Bartullin, Chem. Ber., 99 (1966) 3268.
- 5 K. Hafner, K.H. Vöpel, G. Ploss und C. König, Liebigs Ann. Chem., 661 (1963) 52.
- 6 F.A. Cotton und C.S. Krahanzel, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 4432.
- 7 Framework Molecular Models, Prentice-Hall, Inc. Englewoods Cliffs, N.J., 1965.
- 8 M. Lang, Dissertation TU München, 1976.