

JOM 23482

Dimethylencyclobuten als Komplexlignand. Synthese und Struktur von Tricarbonyl(η^6 -diisopropylidencyclobuten)chrom und Bis(η^2 -dimethylencyclobuten)(η^5 -indenyl)rhodium

Doris Rau und Ulrich Behrens

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13 (Deutschland)

(Eingegangen den 30. November 1992)

Abstract

Diisopropylidencyclobutene reacts with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ to give the η^6 -coordinated complex (η^6 -diisopropylidencyclobutene) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**8**). An X-ray structure determination confirms the η^6 -coordination of the ligand with two long $\text{Cr}-\text{C}_{\text{exo}}$ bonds (248.2(5) and 259.0(4) pm). Dimethylencyclobutene and $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{C}_9\text{H}_7 = \text{indenyl}$) react to give bis(η^2 -dimethylencyclobutene) $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)$ (**9**) with two η^2 -bonded cyclobutene ligands as shown by an X-ray diffraction study.

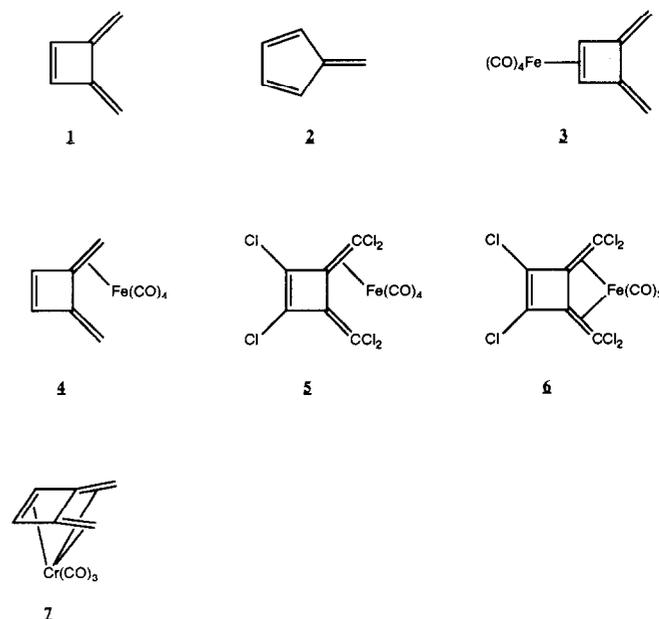
Zusammenfassung

Diisopropylidencyclobuten reagiert mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ zu dem η^6 -koordinierten Komplex (η^6 -Diisopropylidencyclobuten) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**8**). Eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt die η^6 -Koordination des Liganden mit zwei langen $\text{Cr}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Bindungen (248.2(5) bzw. 259.0(4) pm). Dimethylencyclobuten und $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{C}_9\text{H}_7 = \text{Indenyl}$) reagieren zu Bis(η^2 -dimethylencyclobuten) $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)$ (**9**) mit zwei η^2 -gebundenen Cyclobutenliganden (Röntgenstrukturanalyse).

1. Einleitung

Dimethylencyclobuten **1** ist wie Fulven **2** ein monocyclisches Isomer von Benzol mit drei konjugierten Doppelbindungen im Molekül. Die Olefine **1** und **2**, die in der Vergangenheit erhebliches Interesse bei Theoretikern fanden [1–3], sind nach MO-Rechnungen polare Moleküle [4]. Das Komplexierungsverhalten des Benzols und der Fulvene ist gut untersucht [5]; dagegen sind die Ligandeneigenschaften von Dimethylencyclobutenen bisher kaum erforscht worden. Es sind nur vier Eisencarbonyl-Komplexe bekannt, in denen ein Dimethylencyclobuten-Ligand vorliegt: zwei strukturell unterschiedliche $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe **3** und **4** mit unsubstituiertem Dimethylencyclobuten [6] und zwei Eisenkomplexe des Perchlordimethylencyclobutens **5** und **6** [7]. Durch eine Röntgenstrukturanalyse wurde bisher keiner der erwähnten Komplexe untersucht. Kürzlich berichteten wir über die Synthese und Struktur von (η^6 -Dimethylencyclobuten) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**7**) [8], einem Komplex, in dem alle sechs C-Atome des Olefinliganden am Chrom koordiniert sind.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Reaktion von Dimethylencyclobutenen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{C}_9\text{H}_7 = \text{Indenyl}$).



Correspondence to: Prof. Dr. U. Behrens.

2. Umsetzung von Dimethylencyclobutenen mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom

2.1. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Tris(acetonitril)tricarbonylchrom ist eine günstige Ausgangsverbindung für die Synthese von (Trien)Cr(CO)₃-Komplexen, da das Acetonitril leicht abgespalten und durch die drei Doppelbindungen des Triens ersetzt werden kann. Entsprechend reagieren auch Dimethylen- und Diisopropylidencyclobuten mit (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ in Pentan bzw. THF zu den Komplexen **7** und **8**. Über Synthese und Struktur von **7** wurde von uns bereits kurz berichtet [8]. Zwischen Perchlordimethylencyclobuten und (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ wurde keine Reaktion beobachtet.

In den IR-Spektren [KBr] von **7** und **8** findet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich jeweils drei Banden bei 1994, 1950 und 1883 cm⁻¹ (**7**) bzw. 1965, 1901 und 1852 cm⁻¹ (**8**). Die Schwingungen des Komplexes **8** sind gegenüber denen des Komplexes **7** dabei zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Diisopropylidencyclobuten ist also der bessere π -Elektronendonator. In den ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) von **7** und **8** wird bei $\delta = 5.45$ bzw. 5.53 ppm jeweils ein Singulett für die zwei Ringprotonen gefunden. Die deutliche Verschiebung der Signale zu höherem Feld im Vergleich zum freien Liganden (Verschiebung um ca. 1.5 ppm) beweist die Koordination der Ringdoppelbindung an Chrom. Für Komplex **7** findet man ferner zwei Dubletts ($J = 2.3$ Hz) bei 3.22 und 2.60 ppm (exocyclische CH₂-Protonen), für Komplex **8** zwei Singuletts bei 1.75 und 1.67 ppm (exocyclische CH₂-Protonen).

2.2. Röntgenstrukturanalyse [9] von Tricarbonyl(η^6 -diisopropylidencyclobuten)chrom (**8**)

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

Kristalldaten: C₁₃H₁₄CrO₃; Kristallgröße 1.0 × 0.3 × 0.3 mm³; monoklin, $P2_1/c$, a 792.0(2), b 931.0(2), c 1802.6(3) pm, β 101.14(2)°, V 1304.1(5) 10³ pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.376 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 8.7 cm⁻¹.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 1708 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma(F)$; Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ gemessen. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte durch Direkte Methoden (Programmsystem SHELXS [10]). Alle Atome (außer Wasserstoff) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert (H-Atome berechnet). Der abschließende R -Wert beträgt $R = 0.051$; $R_w = 0.051$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0001F^2)^{-1}$ (Programm SHELX-76 [11]). Die Atomparameter von **8** sind in Tabelle 1 aufgelistet; ausgewählte Abstände

TABELLE 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von **8**

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cr	0.62503(8)	0.23268(6)	0.63583(3)	0.0560(2)
C(1)	0.7473(6)	0.1921(5)	0.7537(2)	0.073(2)
C(2)	0.7939(6)	0.3285(5)	0.7339(3)	0.078(2)
C(3)	0.8817(5)	0.2755(4)	0.6770(2)	0.062(2)
C(4)	0.8368(5)	0.1246(4)	0.6995(2)	0.060(2)
C(5)	0.8947(5)	0.3421(5)	0.6112(3)	0.072(2)
C(6)	0.7989(5)	0.0035(5)	0.6629(2)	0.063(2)
C(7)	0.8813(7)	0.5055(5)	0.6080(3)	0.102(3)
C(8)	0.9717(7)	0.2793(6)	0.5486(3)	0.099(2)
C(9)	0.8801(6)	0.0630(5)	0.6020(3)	0.085(2)
C(10)	0.7026(6)	-0.1144(4)	0.6999(3)	0.080(2)
C(11)	0.5841(6)	0.1851(5)	0.5338(3)	0.073(2)
C(12)	0.5023(6)	0.3990(5)	0.6164(3)	0.079(2)
C(13)	0.4282(6)	0.1469(5)	0.6505(3)	0.079(2)
O(1)	0.5663(5)	0.1561(4)	0.4719(2)	0.115(2)
O(2)	0.4210(5)	0.5029(4)	0.6045(2)	0.118(2)
O(3)	0.3031(5)	0.0962(4)	0.6617(2)	0.122(2)

und Winkel in Tabelle 2. Abbildung 1 zeigt eine Zeichnung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Wie in Komplex **7** liegt auch in **8** eine η^6 -Koordination des Liganden vor. Die Abstände der C-Atome C1 bis C4 zum Chromatom sind gegenüber denen im Komplex **7** nur unwesentlich länger (1 bis 5 pm). Auffällig sind aber die großen Abstände der beiden exocyclischen C-Atome zum Chrom. Diese Bindungen sind zudem unterschiedlich lang: 248,2 bzw. 259,0 pm. Bei **7** werden deutlich kürzere und gleich lange Bindungen von 232 pm beobachtet [8]. Ein ähnlicher

TABELLE 2. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **8**

Cr-C(1)	219.2(4)	Cr-C(2)	219.0(4)
Cr-C(3)	206.3(4)	Cr-C(4)	209.7(4)
Cr-C(5)	248.2(5)	Cr-C(6)	259.0(4)
Cr-C(11)	185.8(5)	Cr-C(12)	182.6(5)
Cr-C(13)	181.6(5)	C(1)-C(2)	138.8(7)
C(1)-C(3)	205.4(7)	C(1)-C(4)	145.6(7)
C(2)-C(3)	143.3(7)	C(2)-C(4)	204.6(7)
C(3)-C(4)	152.4(6)	C(3)-C(5)	135.9(7)
C(4)-C(6)	136.8(6)	C(5)-C(7)	152.5(7)
C(5)-C(8)	150.1(7)	C(6)-C(9)	148.2(7)
C(6)-C(10)	151.3(6)	C(11)-O(1)	113.6(6)
C(12)-O(2)	115.9(6)	C(13)-O(3)	114.9(7)
C(11)-Cr-C(12)	91.6(2)	C(11)-Cr-C(13)	92.8(2)
C(12)-Cr-C(13)	87.8(2)	C(2)-C(1)-C(4)	91.9(4)
C(1)-C(2)-C(3)	93.4(4)	C(2)-C(3)-C(4)	87.5(4)
C(2)-C(3)-C(5)	126.6(4)	C(4)-C(3)-C(5)	135.5(4)
C(1)-C(4)-C(3)	87.1(3)	C(1)-C(4)-C(6)	127.6(4)
C(3)-C(4)-C(6)	135.7(4)	C(3)-C(5)-C(7)	118.1(4)
C(3)-C(5)-C(8)	126.0(4)	C(7)-C(5)-C(8)	113.3(4)
C(4)-C(6)-C(9)	126.6(4)	C(4)-C(6)-C(10)	117.7(4)
C(9)-C(6)-C(10)	113.5(4)	Cr-C(11)-O(1)	177.1(4)
Cr-C(12)-O(2)	178.3(5)	Cr-C(13)-O(3)	177.6(5)

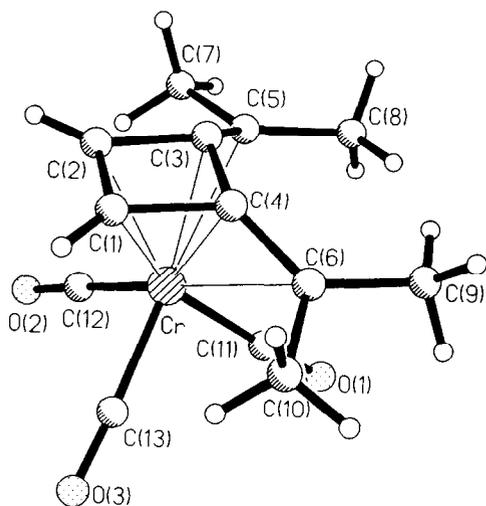
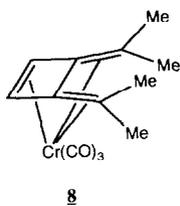
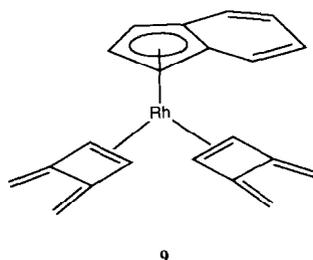


Abb. 1. Molekülstruktur von 8.

Effekt tritt auch bei den η^6 -koordinierten (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen auf. Für den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex des unsubstituierten Fulvens wird ein $\text{Cr}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Abstand von nur 235.2 pm beobachtet [13], während z.B. für die η^6 -koordinierten $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe des 6,6-Diphenylfulvens und 6,6-Bis(methylthio)fulvens deutlich größere $\text{Cr}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Bindungslängen von 255 pm gefunden werden [14,15]. Die exocyclischen Doppelbindungen der hier untersuchten Verbindung 8 sind um 25.5 bzw. 22.2° aus der Vierringebene in Richtung Chrom abgewinkelt.



8



9

3. Umsetzung von Dimethylencyclobuten mit Bis(ethen)(indenyl)rhodium

3.1. Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Beide Ethenliganden in $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ($\text{C}_9\text{H}_7 = \text{Indenyl}$) lassen sich leicht durch konjugierte Dien-systeme ersetzen [16], z.B. auch durch Fulvene [17]. Um mit Dimethylencyclobuten eine Umsetzung zu erzielen, waren lange Reaktionszeiten und hohe Konzentrationen des Liganden erforderlich. So wurde Bis(ethen)(indenyl)rhodium in einem Überschuß an Dimethylencyclobuten gelöst und ohne weiteres Lösungsmittel bei Raumtemperatur gerührt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der neu erhaltenen Verbindung 9 zeigt, daß zwei Liganden Dimethylencyclobuten jeweils über die Ringdoppelbindung an das Rhodiumatom gebunden werden. Erkennbar ist dies an der starken Hochfeldverschiebung der Signale der Ringprotonen (5.69 ppm im freien Liganden gegenüber 3.71 ppm im Komplex $[\text{CD}_2\text{Cl}_2]$), sowie an der Kopplung (2 Hz) mit dem Rh-Atom. Die Methylenprotonen erscheinen wie im freien Liganden als Singulets bei 4.49 und 4.70 ppm. Das IR-Spektrum von 8 weist u.a. zwei starke Banden bei 1666 und 1637 cm^{-1} auf, die auch im freien Liganden auftreten und Streck-schwingungen der exocyclischen Methylengruppen zuzuordnen sind.

3.2. Röntgenstrukturanalyse [9] von Bis(dimethylencyclobuten)indenylrhodium (9)

Einkristalle wurden erhalten, indem eine Lösung des Komplexes in Hexan auf -78°C abgekühlt wurde.

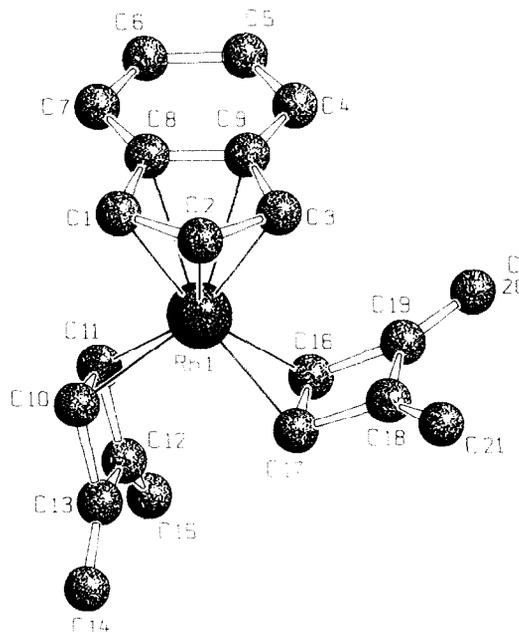
Kristalldaten: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Rh}$; Kristallgröße $0.4 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$; monoklin, $P2_1/c$, a 939.2(3), b 624.5(2), c 2823.9(9) pm, β 97.23(2)°, V 1643(1) · 10⁶ pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber.})$ 1.513 g cm⁻³, lin. Absorptionskoeff. μ 10.3 cm⁻¹.

Auf einem automatischen Vierkreis-Einkristalldiffraktometer wurden 2038 unabhängige, signifikante Reflexe ($F > 4\sigma(F)$; Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\omega/2\theta$ -Scan) im Bereich $5^\circ < 2\theta < 55^\circ$ gemessen. Die Lösung der Struktur erfolgte durch Direkte Methoden (Programmsystem SHELXS [10]). Alle Atome (außer Wasserstoff) wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Wasserstoffatomlagen wurden berechnet. Der abschließende R -Wert beträgt 0.053 ($R_w = 0.057$; Gewichtung $w = (\sigma_F^2 + 0.0004 F^2)^{-1}$; Programmsystem SHELX [11]). Die Atomparameter sind in Tabelle 3 aufgelistet; ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 4. Abbildung 2 zeigt eine SCHAKAL-Zeichnung [12] des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

In der untersuchten Verbindung sind zwei Dimethylencyclobutenmoleküle über die Ringdoppelbindung an ein (Indenyl)rhodium-Fragment gebunden. Die Liganden sind nicht symmetrisch zum Indenyl-Liganden angeordnet, sondern stehen, in grober Näherung, senkrecht zueinander, so daß die Methylengruppen des einen Liganden senkrecht vom Rhodiumatom wegeneigt sind, während die anderen zur Seite zeigen. Nach NMR-Beobachtungen sind beide Liganden im zeitlichen Mittel äquivalent, so daß in Lösung ein Austauschprozess stattfinden muß. Die Atome C16, C17, C18, C19 sowie C18, C19, C20, C21 des seitlich weggeneigten Liganden bilden jeweils eine Ebene, die in einem Winkel von 7.6° zueinander stehen, wobei die *exo*-Methylengruppen etwas aus der Ebene des Vier-

TABELLE 3. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von **9**

Atom	x	y	z	U _{eq}
Rh(1)	0.27792(7)	0.31616(11)	0.39195(2)	0.0292(2)
C(1)	0.4620(10)	0.1262(17)	0.3740(4)	0.052(4)
C(2)	0.3346(10)	0.0078(17)	0.3590(4)	0.054(4)
C(3)	0.2510(10)	0.1310(14)	0.3251(3)	0.042(3)
C(4)	0.3114(10)	0.4810(16)	0.2802(3)	0.044(3)
C(5)	0.4141(12)	0.6305(16)	0.2770(3)	0.053(4)
C(6)	0.5429(12)	0.6266(16)	0.3081(4)	0.055(4)
C(7)	0.5706(10)	0.4709(18)	0.3411(4)	0.053(4)
C(8)	0.4678(9)	0.3138(18)	0.3440(3)	0.038(3)
C(9)	0.3367(8)	0.3127(17)	0.3130(3)	0.037(3)
C(10)	0.3718(8)	0.3355(18)	0.4661(3)	0.042(3)
C(11)	0.3721(8)	0.5422(15)	0.4455(3)	0.035(3)
C(12)	0.2671(9)	0.6236(14)	0.4764(3)	0.041(3)
C(13)	0.2687(9)	0.4043(15)	0.4989(3)	0.037(3)
C(14)	0.2195(11)	0.3254(20)	0.5367(3)	0.061(4)
C(15)	0.2069(11)	0.8088(18)	0.4844(3)	0.058(4)
C(16)	0.0845(8)	0.5040(16)	0.3843(3)	0.041(3)
C(17)	0.0623(8)	0.3143(17)	0.4089(3)	0.038(3)
C(18)	-0.0360(9)	0.2296(15)	0.3676(3)	0.041(3)
C(19)	-0.0114(9)	0.4284(16)	0.3411(3)	0.038(3)
C(20)	-0.0659(10)	0.5139(18)	0.3003(3)	0.057(4)
C(21)	-0.1237(11)	0.0587(19)	0.3593(4)	0.060(4)

Abb. 2. Molekülstruktur von **9**.TABELLE 4. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **9**

Rh(1)–C(1)	220.8(10)	Rh(1)–C(2)	223.2(11)
Rh(1)–C(3)	220.0(9)	Rh(1)–C(8)	237.0(9)
Rh(1)–C(9)	236.3(8)	Rh(1)–C(10)	217.1(7)
Rh(1)–C(11)	217.4(8)	Rh(1)–C(16)	215.0(8)
Rh(1)–C(17)	213.8(8)	C(1)–C(2)	142.5(14)
C(1)–C(8)	145.1(14)	C(2)–C(3)	139.0(13)
C(3)–C(9)	145.6(13)	C(4)–C(5)	135.3(14)
C(4)–C(9)	140.2(13)	C(5)–C(6)	140.3(14)
C(6)–C(7)	134.8(15)	C(7)–C(8)	138.6(14)
C(8)–C(9)	141.8(10)	C(10)–C(11)	141.6(14)
C(10)–C(13)	148.6(12)	C(11)–C(12)	148.7(13)
C(12)–C(13)	150.9(13)	C(12)–C(15)	132.0(14)
C(13)–C(14)	131.2(14)	C(16)–C(17)	140.2(14)
C(16)–C(19)	149.6(12)	C(17)–C(18)	149.0(12)
C(18)–C(19)	148.2(14)	C(18)–C(21)	135.1(14)
C(19)–C(20)	131.5(13)	C(2)–C(1)–C(8)	109.7(8)
C(1)–C(2)–C(3)	107.3(9)	C(2)–C(3)–C(9)	108.2(8)
C(5)–C(4)–C(9)	119.9(8)	C(4)–C(5)–C(6)	120.8(9)
C(5)–C(6)–C(7)	121.4(9)	C(6)–C(7)–C(8)	118.5(8)
C(1)–C(8)–C(9)	133.2(8)	C(1)–C(8)–C(9)	105.2(8)
C(7)–C(8)–C(9)	121.6(9)	C(3)–C(9)–C(4)	133.4(7)
C(3)–C(9)–C(8)	108.7(8)	C(4)–C(9)–C(8)	117.8(9)
C(11)–C(10)–C(13)	91.6(8)	C(10)–C(11)–C(12)	92.0(7)
C(11)–C(12)–C(13)	88.0(7)	C(11)–C(12)–C(15)	136.9(9)
C(13)–C(12)–C(15)	134.9(9)	C(10)–C(13)–C(12)	88.4(7)
C(10)–C(13)–C(14)	136.3(10)	C(12)–C(13)–C(14)	134.3(9)
C(17)–C(16)–C(19)	91.5(7)	C(16)–C(17)–C(18)	91.6(7)
C(17)–C(18)–C(19)	88.6(7)	C(17)–C(18)–C(21)	136.1(9)
C(19)–C(18)–C(21)	134.8(8)	C(16)–C(19)–C(18)	88.3(7)
C(16)–C(19)–C(20)	135.5(9)	C(18)–C(19)–C(20)	135.6(9)

rings abgewinkelt sind (5.3 bzw. 5.4°). Im zweiten, nach unten weisenden Liganden liegen die Atome des Vierrings ebenfalls in einer Ebene; die Methylengruppen weisen hier stark unterschiedliche Abwinkelungen von der Vierringebene auf (2.9 bzw. 8.1°). Die an Rhodium koordinierten Doppelbindungen sind, im Vergleich zum freien Liganden um 5.8 bzw. 4.4 ppm aufgeweitet, die Rh–C-Bindungen sind unterschiedlich lang: So betragen sie 217.2 pm im nach unten weisenden Liganden, im anderen Liganden sind die entsprechenden Bindungen nur 215.0 und 213.8 pm lang.

Der "Slip-Parameter" Δ des Indenyl-Liganden ($\Delta = d(\text{Rh}-\text{C}8/9) - d(\text{Rh}-\text{C}1/3)$) beträgt in der untersuchten Verbindung 16.2 pm und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie beim Bis(ethen)(indenyl)rhodium: hier beträgt $\Delta = 16$ pm [18]. Dieser Parameter wird von guten σ -Donatoren erhöht, von Alkenen mit guten π -Akzeptoreigenschaften erniedrigt [18]. Das η^2 -gebundene Dimethylencyclobuten besitzt also annähernd gleiche π -Akzeptoreigenschaften wie Ethen. Der Faltungswinkel, d.h. der Winkel der Ebenennormalen der LSQ-Ebenen C1/2/3/8/9 sowie C4/5/6/7/8/9 beträgt 2.1° und ist somit vergleichsweise gering. Im Bis(ethen)(indenyl)rhodium ist dieser Winkel 7.3° [18].

4. Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen Bis(ethen)(indenyl)rhodium, Tris(acetonitril)tricarbonylchrom, Dimethylencyclobuten und Diisopropylidencyclobuten wurden nach

bekanntes Literaturvorschriften synthetisiert [16,19–21]. Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N₂-gesättigt. IR-Spektren Perkin-Elmer 325; ¹H-NMR-Spektren: Bruker WP-80 bzw. AM 360; Röntgen: Syntex P21. Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen.

4.1. Synthese von Tricarbonyl(η^6 -diisopropylidencyclobuten)chrom (8)

Eine Suspension von 0.70 g (2.7 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylchrom in 30 ml Pentan wird mit 0.40 g (2.9 mmol) Diisopropylidencyclobuten versetzt und 6 h unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wird filtriert, das orangefarbene Filtrat eingeeengt und in Hexan aufgenommen. Bei –30°C bilden sich tiefrote, nadelförmige Kristalle. Eigenschaften: Rote, luftempfindliche Kristalle, gut löslich in Pentan, Hexan, Toluol und Dichlormethan; Ausbeute 0.13 g (13%); Schmp.: Zersetzung ab 70°C. IR (KBr): ν (CO) 1965, 1901, 1852 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): 5.53 (s, 2H, Ringprotonen); 1.75 (s, 6H, CH₃); 1.67 (s, 6H, CH₃) ppm. Analyse: Gef.: C, 55.9; H, 5.7. C₁₃H₁₄CrO₃ (385.2) ber.: C, 57.8; H, 5.2%.

4.2. Synthese von Bis(η^2 -dimethylencyclobuten)(indenyl)rhodium (9)

Bis(ethen)(indenyl)rhodium (275 mg; 1.00 mmol) wird unter Stickstoff in 3 ml Dimethylencyclobuten gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Anfangs wird ca. alle 30 min, später in größeren Abständen, der Hahn zum Hg-Überdruckventil geöffnet, um den durch freiwerdendes Ethen entstehenden Überdruck entweichen zu lassen. Nach 4 Tagen wird der überschüssige Ligand im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und filtriert. Bei –78°C bilden sich orangefarbene Kristalle. Eigenschaften: Luftempfindliche, orangefarbene Kristalle, gut löslich in Toluol und Dichlormethan, mäßig löslich in Hexan; Ausbeute: 170 mg (45%); Schmp.: 80–90°C (Zers.). ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 7.30 (s, 4H, H4-7); 6.22 (q, 1H, J(Rh–H) = 3 Hz, H2); 4.70 (s, 4H, CH₂); 4.49 (m, 6H, H1/3 und CH₂); 3.71 (d, 4H, J(Rh–H) = 2 Hz, CH) ppm. Analyse: Gef.: C, 66.3; H, 5.5. C₂₁H₁₉Rh (374.3) ber.: C, 67.4; H, 5.1%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 B.A.W. Collier, M.L. Heffernan und A.J. Jones, *Austr. J. Chem.*, **21** (1968) 1807.
- 2 J. Waite und M.G. Papadopoulos, *Z. Naturforsch., Teil A*, **40** (1985) 142.
- 3 R.D. Brown, P.D. Godfrey, B.T. Hart, A.L. Ottrey, M. Onda und M. Woodruff, *Austr. J. Chem.*, **36** (1983) 639.
- 4 R.D. Brown und F.R. Burden, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1966) 448.
- 5 Über Fulvene als Komplexliganden wurde insbesondere in eigenen Arbeiten berichtet (siehe z.B. Edelmann, O. Koch und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **311** (1986) 111 und dort zitierte Literatur).
- 6 R.B. King und C.A. Harmon, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976) 2409.
- 7 T. Matsukura, K. Mano und A. Fijino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48** (1975) 2464.
- 8 D. Rau und U. Behrens, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 847; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 870.
- 9 Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-56842 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 10 G.M. Sheldrick, *SHELXS-86: Programs for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.
- 11 G.M. Sheldrick, *SHELX-76: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- 12 E. Keller, *SCHAKAL: Ein Fortran-Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Freiburg 1981.
- 13 O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 1313.
- 14 V.G. Andrianov und Yu.T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, **18** (1977) 318; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 117.
- 15 B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, **116** (1983) 11.
- 16 P. Caddy, M. Green, E. O'Brian, L.E. Smart und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 962.
- 17 D. Rau und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, **387** (1990) 219.
- 18 T.B. Marder, J.C. Calabrese, D.C. Roe und T.H. Tulip, *Organometallics*, **6** (1987) 2012.
- 19 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, **1** (1962) 433.
- 20 W.D. Hunstman und H.J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 342.
- 21 D.J. Pasto und D.K. Mitra, *J. Org. Chem.*, **47** (1982) 1381.