

ÜBERGANGSMETALL–FULVEN-KOMPLEXE

XXIX *. BENZOFULVEN-KOMPLEXE DES CHROMS UND EISENS

FRANK EDELMANN, OTTO KOCH 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 7. März 1986)

Summary

The reaction of 1,2-benzofulvenes with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ gives the $(\eta^6\text{-1,2-benzofulvene})\text{tricarboxylchromium}$ complexes. In the case of 6-phenyl-1,2-benzofulvene two isomers can be isolated, in which the ligand is coordinated either via the benzo ring or the fulvene system. Analogous reactions of 1,2,3,4-dibenzofulvenes with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ yield exclusively the benzo-coordinated isomers. The reaction of 6,6-dimethyl-1,2-benzofulvene with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gives $\mu\text{-(1-5-}\eta^5\text{:6-}\eta^1\text{-6,6-dimethyl-1,2-benzofulvene)hexacarbonyldiiron(Fe-Fe)}$ which has been characterized by an X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

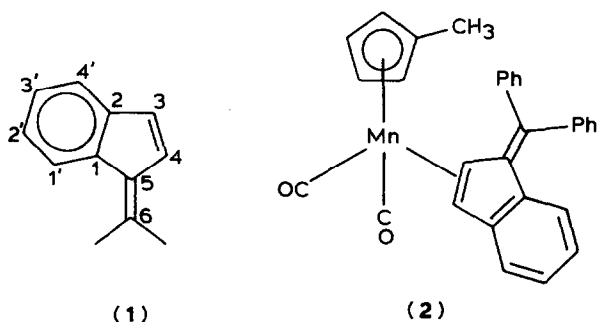
Durch Umsetzung von 1,2-Benzofulvenen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ werden $(\eta^6\text{-1,2-Benzofulven})\text{tricarboxylchrom-Komplexe}$ synthetisiert. Im Falle des 6-Phenyl-1,2-benzofulvens können zwei Isomere isoliert werden, in denen der Ligand entweder über den Benzoring oder über das Fulvensystem koordiniert ist. Analog durchgeführte Reaktionen von 1,2,3,4-Dibenzofulvenen mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ liefern ausschliesslich die benzo-koordinierten Isomeren. 6,6-Dimethyl-1,2-benzofulven reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu $\mu\text{-(1-5-}\eta^5\text{:6-}\eta^1\text{-6,6-dimethyl-1,2-benzofulven)hexacarbonyldiisen(Fe-Fe)}$, das durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.

Einführung

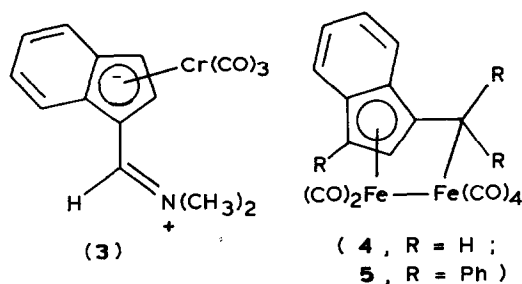
In der Literatur wurden bisher nur wenige Übergangsmetall-Derivate von 1,2-Benzofulvenen beschrieben, obwohl diese Liganden eine vielseitige Komplexchemie

* XXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

erwarten lassen. Drei unterschiedliche Koordinationsweisen des 1,2-Benzofulven-systems konnten bisher nachgewiesen werden. Ein η^2 -koordiniertes 1,2-Benzofulven



tritt in der von uns beschriebenen Manganverbindung 2 auf. Dieser Komplex entsteht durch Photolyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$ in Gegenwart von 6,6-Diphenyl-1,2-benzofulven [2]. Strunin et al. beschrieben kürzlich die Synthese und Charakterisierung von $(6\text{-Dimethylamino-1,2-benzofulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (3) [3]. In dieser Verbindung ist der Benzofulvenligand η^5 -koordiniert. Darüber hinaus wurden zwei Komplexe der Zusammensetzung $(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-1,2-Benzofulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (4,5) erwähnt. Bei diesem Verbindungstyp kommt es zur Ausbildung eines η^5 -Cyclopentadienyl-systems sowie einer Fe-C_{exo} -Einfachbindung. Der unsubstituierte Komplex 4 wurde durch Umsetzung von Benzobenzvalen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ erhalten [4].

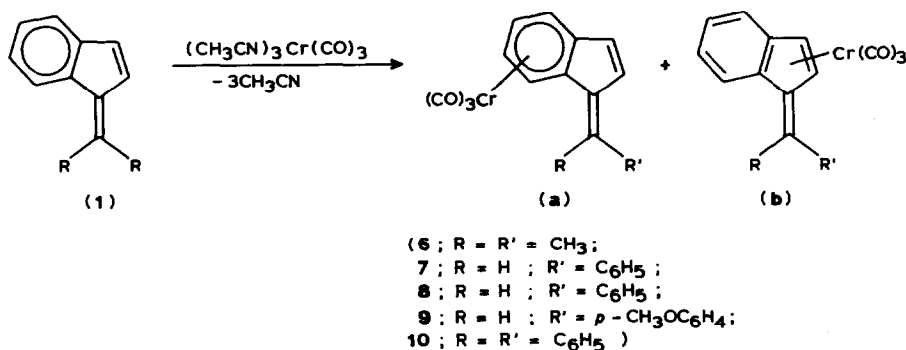


Bei der Reaktion von 1,1-Dibrom-2,2-diphenylethylen mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ entstand in minimaler Ausbeute der $(1',6,6\text{-Triphenylbenzofulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplex 5 [5]. Dabei bildet sich das Benzofulvensystem vermutlich in der Koordinationssphäre des Eisens durch Dimerisierung von intermediär gebildetem 1,1-Diphenylmethylen-carben. Durch direkte Umsetzung von 1',6,6-Triphenylbenzofulven mit Eisencarbonylen liess sich der Komplex 5 nicht synthetisieren. Weitere Übergangsmetall-komplexe von 1,2-Benzofulvenen wurden unseres Wissens bisher nicht beschrieben, obwohl verschieden substituierte Vertreter dieser Liganden leicht durch Kondensation von Inden mit Aldehyden oder Ketonen zugänglich sind. Im Rahmen unserer systematischen Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Übergangsmetall-Fulven-Komplexen haben wir auch nach neuen Synthesewegen zu 1,2-Benzofulven-Komplexen gesucht. Über die Ergebnisse dieser Versuche soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese von (η^6 -1,2-Benzofulven)Cr(CO)₃-Komplexen

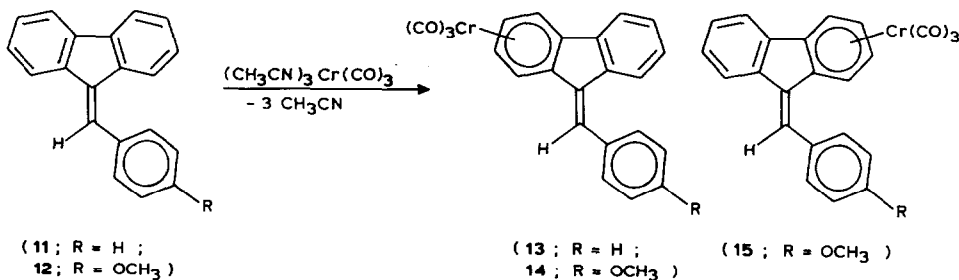
Pentafulvene sind die gekreuzt konjugierten Isomeren der Benzolderivate [6,7]. Im Benzofulvensystem **1** sind nun beide potentiellen η^6 -Liganden in einem Molekül vereinigt. Für die Bildung von Übergangsmetall-Komplexen von 1,2-Benzofulvenen ergeben sich daraus interessante Konsequenzen. Im Falle des Chroms kennt man sowohl eine Vielzahl von Derivaten des (η^6 -Benzol)Cr(CO)₃ [8] als auch eine ganze Reihe stabiler (η^6 -Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe [9]. Es sollte daher prinzipiell möglich sein, von bestimmten (η^6 -1,2-Benzofulven)Cr(CO)₃-Komplexen sowohl ein Benzo-Isomeres (**a**) als auch ein Fulven-Isomeres (**b**) zu isolieren. Darüber hinaus schien es reizvoll, durch geeignete Wahl der Substituenten R und R' die bevorzugte Bildung des einen oder anderen Isomeren zu beeinflussen. So sollten beispielsweise + M-Substituenten am exocyclischen Kohlenstoffatom wie im Falle von **3** die Stabilität des Fulven-Isomeren (**b**) erhöhen.



Eine Reihe von (1,2-Benzofulven)Cr(CO)₃-Komplexen (**6–10**) liess sich durch Reaktion der Liganden mit dem vielfach bewährten Reagenz (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ [10] synthetisieren. In diesen Verbindungen liegt der 1,2-Benzofulven-Ligand erstmals η^6 -koordiniert vor. In einem Fall (**7,8**) gelang es, beide Isomere in reiner Form zu isolieren und zu charakterisieren. Bei anderen Reaktionen von 1,2-Benzofulvenen mit Tris(acetonitril)tricarbonylchrom liessen sich die beiden Isomeren dünnstschichtchromatographisch ebenfalls nachweisen. Die an ihrer braunen bis violetten Färbung leicht erkennbaren Fulven-Isomeren (**b**) erwiesen sich jedoch als recht zersetzlich. Da für die Umsetzungen stets längere Reaktionszeiten und erhöhte Temperaturen (60–70°C) nötig waren, verschob sich das Produktverhältnis meist während der Reaktion zugunsten des offenbar thermodynamisch begünstigten Benzo-Isomeren (**a**). Insgesamt konnten vier Benzo-Isomere (**6,7,9,10**) sowie ein Fulven-koordinierter Komplex (**8**) in reiner Form dargestellt werden. Wenn sich auch nach diesen Ergebnissen keine quantitativen Aussagen machen lassen, wird doch eine Grundtendenz ganz deutlich:

Bei der Komplexbildung von 1,2-Benzofulvenen mit dem Cr(CO)₃-Fragment bildet sich bevorzugt das thermodynamisch stabilere Benzo-Isomere (**a**). Entscheidend für die geringe Bildungstendenz der η^6 -Fulven-koordinierten (1,2-Benzofulven)-Cr(CO)₃-Komplexe ist offenbar die damit verbundene Störung des aromatischen Systems im ankondensierten Benzolring. Dieser Nachteil lässt sich auch durch + M-Substituenten wie *p*-Methoxyphenyl oder *p*-Dimethylaminophenyl im

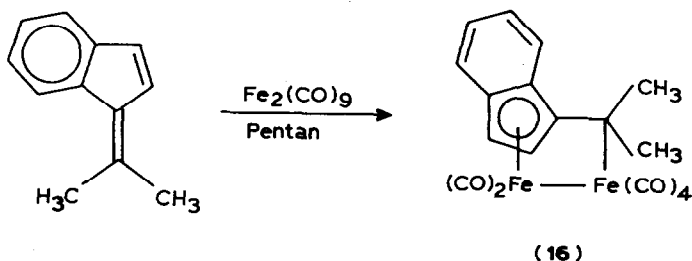
lysierte Kondensation von Fluoren mit Aldehyden oder Ketonen leicht zugänglich. Für die hier beschriebenen Versuche wurden neben **11** auch das Anisylidenfluoren **12** (6-*p*-Methoxyphenyl-1,2,3,4-dibenzofulven) als Ausgangsmaterial verwendet. In beiden Fällen führte die Umsetzung mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ zu η^6 -koordinierten Benzo-Isomeren. Für eine Koordination der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den zentralen Fulvenring ergaben sich keinerlei Anhaltspunkte. Der tiefrote Tricarbonylchrom-



Komplex des Benzalfluorens (**13**) konnte als einheitliches Isomeres isoliert werden. Dagegen erwies sich das aus 6-*p*-Methoxyphenyl-1,2,3,4-dibenzofulven (**12**) erhaltene Produkt als nicht trennbares 1/1-Gemisch der *E*- und *Z*-Isomeren **14** und **15**, was sich durch eine Signalverdoppelung im ^{13}C -NMR-Spektrum bemerkbar machte.

*Synthese und Strukturbestimmung von μ -(1-5- η^5 :6- η^1 -6,6-Dimethyl-1,2-benzofulven)hexacarbonyldieisen(Fe-Fe) (**16**)*

Mit Eisencarbonylen bilden 1,2-Benzofulvene zweikernige Komplexe des Typs (1,2-Benzofulven) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$. Wie schon in der Einführung erwähnt, konnte das triphenylsubstituierte Derivat **5** nicht durch Reaktion von 1',6,6-Triphenyl-1,2-benzofulven mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ dargestellt werden [5]. Auch die Bildung des Grundkörpers **4** erfolgte auf indirektem Wege [4]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun ein repräsentativer Vertreter durch direkte Synthese gewonnen und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Dazu wurde 6,6-Dimethyl-



1,2-benzofulven mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in siedendem Pentan zur Reaktion gebracht. Nach chromatographischer Aufarbeitung konnte das gesuchte μ -[1-5- η^5 :6- η^1 -6,6-Dimethyl-1,2-benzofulven]hexacarbonyldieisen(Fe-Fe) (**16**) in Form von roten Kristallen isoliert werden. Als Nebenprodukt entstanden Gemische substituierter (η^5 -Indenyl) $_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ -Derivate. Diese Nebenreaktion ist bei Reaktionen von Fulvenen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ schon länger bekannt. So erhält man bei der Umsetzung des unsubstituierten Fulvens mit Enneacarbonyldieisen neben anderen Verbindungen den dimeren Komplex (η^5 - $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) $_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ [13].

TABELLE 2
ATOMKOORDINATEN VON 16

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Fe(1)	0.69421(8)	0.43281(7)	0.28787(5)
Fe(2)	0.53368(8)	0.10872(8)	0.31807(5)
C(1)	0.5681(6)	0.3974(5)	0.1317(3)
C(2)	0.6602(6)	0.5725(5)	0.1628(4)
C(3)	0.5903(6)	0.6072(5)	0.2537(4)
C(4)	0.4556(6)	0.4583(6)	0.2776(4)
C(5)	0.4387(5)	0.3213(5)	0.2064(3)
C(6)	0.3282(6)	0.1437(5)	0.2183(3)
C(7)	0.6129(6)	0.3351(6)	0.0374(4)
C(8)	0.7382(7)	0.4421(7)	−0.0176(4)
C(9)	0.8311(7)	0.6138(7)	0.0159(4)
C(10)	0.7934(7)	0.6783(6)	0.1009(4)
C(11)	0.1638(6)	0.1170(6)	0.2740(4)
C(12)	0.2691(7)	0.0287(6)	0.1187(4)
C(13)	0.8927(7)	0.4253(6)	0.2557(4)
O(13)	1.0231(5)	0.4248(5)	0.2287(3)
C(14)	0.7823(6)	0.4248(5)	0.4156(4)
O(14)	0.8399(6)	0.5736(6)	0.5004(3)
C(15)	0.6359(7)	0.0756(6)	0.2044(4)
O(15)	0.7058(5)	0.0482(5)	0.1377(3)
C(16)	0.7205(7)	0.1051(6)	0.3982(4)
O(16)	0.8352(5)	0.0966(6)	0.4472(4)
C(17)	0.3733(7)	−0.0994(6)	0.3259(4)
O(17)	0.2708(6)	−0.2319(5)	0.3302(4)
C(18)	0.4813(7)	0.2095(6)	0.4286(4)
O(18)	0.4463(6)	0.2639(5)	0.5009(3)
H(3)	0.624(6)	0.706(6)	0.283(4)
H(4)	0.407(7)	0.460(6)	0.329(4)
H(7)	0.550(6)	0.218(6)	0.014(4)
H(8)	0.759(7)	0.402(6)	−0.073(4)
H(9)	0.891(8)	0.675(7)	−0.024(5)
H(10)	0.843(6)	0.789(5)	0.119(3)
H(111)	0.083(7)	0.134(6)	0.221(4)
H(112)	0.113(7)	−0.004(7)	0.298(4)
H(113)	0.194(6)	0.189(6)	0.339(4)
H(121)	0.210(5)	−0.090(5)	0.136(3)
H(122)	0.193(7)	0.064(6)	0.071(4)
H(123)	0.368(6)	0.025(6)	0.080(4)

Rote Kristalle des Komplexes **16** wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Hexanlösung auf -20°C erhalten. Eine Auflistung der kristallographischen Daten findet sich im Experimentellen Teil. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 aufgeführt.; Tab. 3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Im Komplex **16** ist eine $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{--Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit an das $\eta^5\text{:}\eta^1$ -koordinierte Benzofulven gebunden. Dieser Strukturtyp wurde auch in der röntgenographisch charakterisierten Verbindung $(\text{Fulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ gefunden [14]. Treibende Kraft für das Entstehen dieser Verbindungen ist offenbar die Ausbildung des energetisch

TABLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON 16

Fe(1)–Fe(2)	267.1(1)		
Fe(1)–C(1)	214.9(4)	Fe(1)–C(2)	214.0(5)
Fe(1)–C(3)	209.3(6)	Fe(1)–C(4)	207.9(6)
Fe(1)–C(5)	211.4(4)	Fe(2)–C(6)	219.5(5)
Fe(1)–C(13)	175.2(6)	C(13)–O(13)	116.1(7)
Fe(1)–C(14)	175.3(5)	C(14)–O(14)	116.2(6)
Fe(2)–C(15)	181.0(6)	C(15)–O(15)	113.8(7)
Fe(2)–C(16)	181.5(6)	C(16)–O(16)	113.6(8)
Fe(2)–C(17)	178.5(5)	C(17)–O(17)	113.6(6)
Fe(2)–C(18)	181.1(6)	C(18)–O(18)	113.6(7)
C(1)–C(2)	143.5(6)	C(1)–C(5)	146.3(6)
C(1)–C(7)	144.2(7)	C(2)–C(3)	141.5(7)
C(3)–C(4)	139.7(6)	C(4)–C(5)	143.3(7)
C(5)–C(6)	147.6(6)	C(6)–C(11)	152.3(7)
C(6)–C(12)	151.6(6)	C(7)–C(8)	135.4(7)
C(8)–C(9)	141.6(7)	C(9)–C(10)	132.2(8)
C(10)–C(2)	144.1(6)		
Fe(2)–Fe(1)–C(13)	95.2(2)	Fe(2)–Fe(1)–C(14)	100.9(2)
C(13)–Fe(1)–C(14)	92.8(2)	Fe(1)–Fe(2)–C(6)	78.6(1)
Fe(1)–Fe(2)–C(15)	85.4(2)	Fe(1)–Fe(2)–C(16)	94.7(2)
Fe(1)–Fe(2)–C(17)	164.1(2)	Fe(1)–Fe(2)–C(18)	76.8(2)
C(6)–Fe(2)–C(15)	90.9(2)	C(6)–Fe(2)–C(16)	173.2(2)
C(6)–Fe(2)–C(17)	86.2(2)	C(6)–Fe(2)–C(18)	89.7(2)
C(15)–Fe(2)–C(16)	87.9(3)	C(15)–Fe(2)–C(17)	99.4(2)
C(15)–Fe(2)–C(18)	161.7(2)	C(16)–Fe(2)–C(17)	100.6(2)
C(16)–Fe(2)–C(18)	89.3(3)	C(17)–Fe(2)–C(18)	98.8(2)
C(5)–C(6)–C(11)	113.2(4)	C(5)–C(6)–C(12)	116.0(4)
C(11)–C(6)–C(12)	107.6(3)	C(1)–C(5)–C(6)	130.1(4)
C(1)–C(5)–C(4)	104.4(3)	C(4)–C(5)–C(6)	125.1(4)
C(3)–C(4)–C(5)	111.2(4)	C(2)–C(3)–C(4)	107.9(4)
C(1)–C(2)–C(3)	108.1(4)	C(1)–C(2)–C(10)	119.8(4)
C(3)–C(2)–C(10)	132.1(4)	C(5)–C(1)–C(2)	108.4(4)
C(5)–C(1)–C(7)	113.9(4)	C(2)–C(1)–C(7)	117.6(4)
C(1)–C(7)–C(8)	119.4(4)	C(7)–C(8)–C(9)	122.1(5)
C(8)–C(9)–C(10)	121.0(5)	C(9)–C(10)–C(2)	120.0(4)

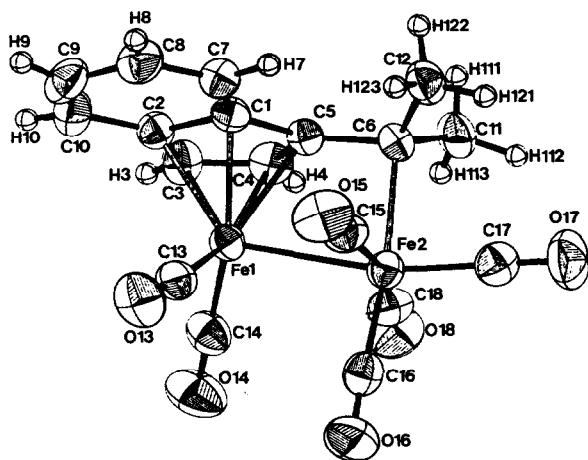
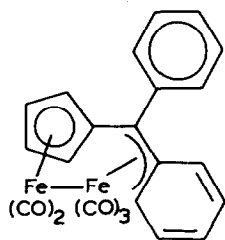


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von 16.

begünstigten η^5 -Cyclopentadienyl-Fe-Systems. In **16** ist die $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe an alle fünf C-Atome des Fulvenrings, die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit über eine Eisen-Kohlenstoff- σ -Bindung an das exocyclische Atom C(6) gebunden. Eine Eisen-Eisen-Bindung vervollständigt die Edelgaskonfiguration der Metallatome. Das Eisenatom Fe(1) steht nicht exakt über der Mitte des aus den Atomen C(1) bis C(5) gebildeten Fünfrings. Die Fe-C(3)- und Fe-C(4)-Abstände sind mit 209.3(6) bzw. 207.9(6) pm deutlich kürzer als die Fe-C(1)- und Fe-C(2)-Bindungslängen (214.9(4) bzw. 214.0(5) pm). Dieser Effekt kann auf die Wirkung des am C(1)-C(2) anellierten Benzolrings zurückgeführt werden, der die Elektronendichte an C(1) und C(2) verringert. Im Vergleich mit dem $(\text{Fulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [14] sind die Fe-C-Abstände im Mittel etwas grösser ($(\text{Fulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$: 206.8 pm; **16**: 211.5 pm).

Durch die Koordination des Eisenatoms Fe(1) an den Fulvenring wird das aromatische System des Benzolrings gestört. Dies äussert sich im Auftreten alternierender Bindungslängen im Sechsring (C(7)-C(8) 135.4(7); C(8)-C(9) 141.6(7); C(9)-C(10) 132.2(8) pm). Sehr ähnliche strukturelle Verhältnisse wurden auch im (η^5 : η^3 -6,6-Diphenylfulven) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5$ (**17**) gefunden, in dem ein Phenylring über eine Doppelbindung an Eisen koordiniert ist [15]:



(17)

Auch in der Verbindung **17** kommt es zur Ausbildung eines Diensystems (Abstände: 135.7(9), 139.9(9) und 134.0(10) pm), doch sind die alternierenden Bindungslängen in **16** noch stärker ausgeprägt. Mit 143.5(6) pm ist die C(1)-C(2)-Bindung deutlich länger als der C(3)-C(4)-Abstand (139.7(6) pm), was sich auch auf den elektronischen Einfluss des Benzolrings zurückführen lässt. Der Winkel zwischen der Fünfringebene und der Ebene des Diensystems beträgt 2.7° . Für die Fe(2)-C(6)-Bindung findet man eine Länge von 219.5(5) pm. Im $(\text{Fulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ist die entsprechende Bindung mit 212.3 (15) pm etwas kürzer. Wie erwartet, ist das exocyclische Kohlenstoffatom C(6) annähernd sp^3 -hybridisiert. Nur der Fe(2)-C(6)-C(5)-Winkel ist aus sterischen Gründen mit $94.2(4)^\circ$ wesentlich kleiner als der Tetraederwinkel. Das Eisenatom Fe(2) ist verzerrt oktaedrisch umgeben. Der Fe(1)-Fe(2)-Abstand von 267.1(1) pm entspricht einer Eisen-Eisen-Einfachbindung und stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem im $(\text{Fulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ gefundenen Wert von 267.9(3) pm [14] überein.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenkrohrtechnik, Schutzgas: N_2). Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. Als Füllmaterial für chromatographische Trennungen diente Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck. Zur Aufnahme

der IR-Spektren dienten die Gitterspektrometer PE 225 und PE 325 der Firma Perkin-Elmer. ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP-80 und WH-90 der Firma Bruker bei 80 bzw. 90 MHz aufgenommen. Die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren erfolgte mit dem Gerät WH-90 (22.63 MHz). Massenspektren wurden mit dem Gerät CH-7 der Firma Varian bei einer Anregungsenergie von 70 eV und einer Quelltemperatur von 250°C aufgenommen. Unkorrigierte Schmelzpunkte wurden unter Stickstoff in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt.

Folgende Ausgangssubstanzen wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert: 6,6-Dimethyl-1,2-benzofulven [16]; 6-Phenyl-1,2-benzofulven [17]; 6-(*p*-Chlorphenyl)-1,2-benzofulven [18]; 6-(*p*-Methoxyphenyl)-1,2-benzofulven [18]; 6-(*p*-Dimethylaminophenyl)-1,2-benzofulven [18]; 6,6-Diphenyl-1,2-benzofulven [16]; 6-Phenyl-1,2,3,4-dibenzofulven [11,12], 6-(*p*-Methoxyphenyl)-1,2,3,4-dibenzofulven [11,12] und Tris(acetonitril)tricarbonsäurechrom [10].

Tricarbonsäure(1,2,1',2',3',4'- η^6 -6,6-dimethyl-1,2-benzofulven)chrom (6)

Eine Suspension von 5.6 g (21.6 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in 100 ml Hexan wird mit 3.0 g (19.2 mmol) 6,6-Dimethyl-1,2-benzofulven versetzt und 5 d unter Rückfluss gekocht. Unumgesetztes $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum auf das halbe Volumen eingengt. Dabei fällt **6** als orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Pentan (10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 0.4 g (7%) eines orangefarbenen Kristallpulvers vom Schmp. 135–136°C (Zers.).

Dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: Toluol/Hexan 1/1) liess sich bei dieser Reaktion neben dem orangefarbenen **6** auch ein braunes Produkt, vermutlich das Fulven-Isomere, nachweisen. Durch Chromatographie der Mutterlauge von **6** konnte jedoch keine nennenswerte Substanzmenge erhalten werden. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1937, 1870, 1844 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (CDCl_3): 234.1 (CO); 144.2 (C(6)); 134.6 (C(5)); 131.4 (C(3)); 125.7 (C(4)); 113.8 (C(2)); 103.6 (C(1)); 90.6, 90.6, 89.2, 88.0 (C(1',2',3',4'))); 24.9, 22.7 (CH_3) ppm. MS: m/e 292 ($M^+ = \text{LCr}(\text{CO})_3^+$, rel. Int. 7%), 236 ($M^+ - 2\text{CO}$, 8%), 208 ($M^+ - 3\text{CO}$, 32%), 156 (L^+ , 10%), 141 ($L^+ - \text{CH}_3$, 13%), 128 ($L^+ - 2\text{CH}_3$, 7%), 115 ($L^+ - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{CH}_3$, 13%), 52 (Cr^+ , 100%). Analyse: Gef.: C, 61.51; H, 4.33; Mol.-Gew. 292 (MS). $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{CrO}_3$ ber.: C, 61.65; H, 4.14%. Mol.-Gew.: 292.3.

Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Komplexe 7–10

Eine Mischung von je 10 mmol 1,2-Benzofulven und $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ (2.6 g) in 60 ml THF wird 24 h unter Rückfluss gekocht, wobei sich der Ansatz tiefrot färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum nimmt man den Rückstand in möglichst wenig Toluol (20–30 ml) auf und chromatographiert an Kieselgel (Säule: l 30 cm, ϕ 4.5 cm). Unumgesetztes 1,2-Benzofulven (gelb) wird mit Toluol/Hexan (1/4) von der Säule gewaschen. Mit Toluol/Hexan (1/1) werden dann die isomeren (1,2-Benzofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe als rote oder violette, getrennte Zonen eluiert. Man dampft zur Trockene ein und kristallisiert aus Toluol/Hexan um.

(a) 6-Phenyl-1,2-benzofulven

Tricarbonsäure(1,2,1',2',3',4'-6-phenylbenzofulven)chrom (7). Aus der ersten roten Zone erhält man 1.09 g (32%) glänzende, tiefrote Kristalle von Schmp. 112–113°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1949, 1890, 1856 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 67.32; H, 3.46; $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{CrO}_3$ ber.: C, 67.06; H, 3.56%. Mol.-Gew. 340.3.

Tricarbonyl(1-6- η -6-phenyl-1,2-benzofulven)chrom (8). Die zweite, ebenfalls rote Zone lieferte ein rotbraunes Kristallpulver (0.31 g, 9%) von Schmp. 182–186°C. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1979, 1900 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 67.46; H, 3.70; $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{CrO}_3$ ber.: C, 67.06; H, 3.56%. Mol.-Gew. 340.3.

(b) 6-(p-Chlorphenyl)-1,2-benzofulven

Man erhielt zunächst eine rote Zone, die keine nennenswerten Substanzmengen lieferte. Aus dem Eluat der zweiten, violetten Zone isolierte man 0.67 g (18%) violette Kristalle vom Schmp. 136°C, die jedoch auch durch mehrfaches Umkristallisieren nicht in analysenreiner Form erhalten werden konnten. Nach dem IR-Spektrum (KBr) handelt es sich um das Benzoisomere *Tricarbonyl[1,2,1',2',3',4'- η -6-(p-chlorphenyl)-1,2-benzofulven]chrom* ($\nu(\text{CO})$ 1952, 1879 cm^{-1}).

(c) 6-(p-Methoxyphenyl)-1,2-benzofulven

Bei dieser Umsetzung entstanden eine rote und eine violette Verbindung in einem Mengenverhältnis von ca. 10/1. Das violette Isomere (Schmp. 182–183°C) konnte nicht eindeutig charakterisiert werden. Aus der ersten, roten Zone erhielt man 1.69 g (46%) rotviolette, metallisch glänzende Blättchen vom Schmp. 133°C.

Tricarbonyl(1,2,1',2',3',4'- η -6-(p-methoxyphenyl)-1,2-benzofulven)chrom (9). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1949, 1872, 1840 cm^{-1} . MS: m/e 370 ($M^+ = \text{LCr}(\text{CO})_3^+$, rel. Int. 12%), 342 ($M^+ - \text{CO}$, 1%), 314 ($M^+ - 2\text{CO}$, 18%), 286 ($M^+ - 3\text{CO}$, 100%), 271 ($M^+ - \text{CO} - \text{CH}_3$, 5%), 255 ($M^+ - 3\text{CO} - \text{OCH}_3$, 3%), 234 (L^+ , 92%), 219 ($L^+ - \text{CH}_3$, 53%), 203 ($L^+ - \text{OCH}_3$, 17%). Analyse: Gef.: C, 64.40; H, 3.56; Mol.-Gew. 370 (MS). $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{CrO}_4$ ber.: C, 64.87; H, 3.81%. Mol.-Gew. 370.3.

(d) 6-(p-Dimethylaminophenyl)-1,2-benzofulven

Bei dieser Reaktion wurden drei Isomere (orange, rot, violett) beobachtet, die jedoch auch durch wiederholte Chromatographie nicht in reiner Form isoliert werden konnten.

(e) 6,6-Diphenyl-1,2-benzofulven

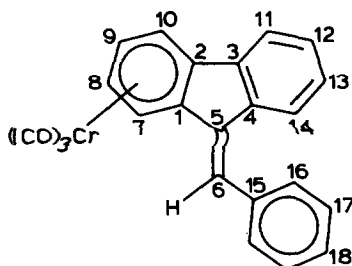
Bei der Chromatographie dieses Ansatzes wurde nur eine langgestreckte, intensiv rotviolette Zone beobachtet. Man erhielt 1.17 g (28%) glänzende, rotviolette Kristalle vom Schmp. 159°C.

Tricarbonyl(1-6- η -6,6-diphenyl-1,2-benzofulven)chrom (10). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1948, 1862 cm^{-1} . ^{13}C -NMR (CDCl_3): 234.1 (CO); 146.9 (C(6)); 141.3, 140.6 (q-Phenyl); 136.8 (C(5)); 134.4 (C(3)); 131.2, 130.9, 129.6, 129.1, 128.7, 128.1 (o, m, p-Phenyl + C(4)); 114.2 (C(2)); 102.8 (C(1)); 91.2, 91.0, 89.1, 87.6 (C(1',2',3',4')) ppm. Analyse: Gef.: C, 72.42; H, 4.04. $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{CrO}_3$ ber.: C, 72.11; H, 3.87%. Mol.-Gew. 416.4.

Tricarbonyl(η^6 -6-phenyl-1,2,3,4-dibenzofulven)chrom (13)

Ein Gemisch von 2.5 g (9.8 mmol) **11** und 2.6 g (10 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in 100 ml THF wird 5 h unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Reaktionslösung tiefrot färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Säule: l 20 cm, ϕ 5 cm). Das Produkt wird mit Toluol/Hexan (1/1) als langgestreckte, rote Zone eluiert. Nach Eindampfen des Eluats und Umkristallisieren des Rückstands aus Toluol/Hexan (1/10) erhält man 0.4 g (10%)

leuchtend rote Kristalle von Schmp. 137°C . IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1957, 1947, 1886, 1876, 1858 cm^{-1} . MS: m/e 390 (M^+), 334 ($M^+ - 2\text{CO}$), 306 ($M^+ - 3\text{CO}$), 254 (Ligand $^+$), 166, 127, 92.

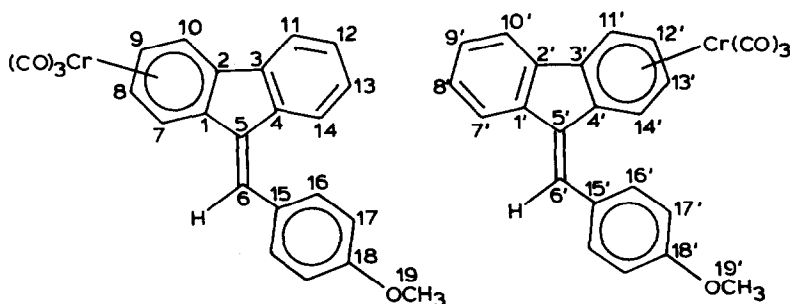


^1H -NMR (80 MHz, CDCl_3): 7.79–7.20 (m, 10H, H(6,11–14,16–18)); 5.94, 5.79 (d, je 1H, H(7,10)); 5.48, 5.09 (t, je 1H, H(8,9)) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3): 232.8 (CO); 138.8 (C(6)); 135.9, 135.6, 134.6 (C(3,4,5,15)); 128.7, 128.5 (hohe Intensität), 127.5 (C(12,13,16,17,18)); 120.0 (C(11,14)); 109.9 (C(2)); 102.2 (C(1)); 91.8, 90.7, 89.4, 84.6 (C(7,8,9,10)) ppm.

Analyse: Gef.: C, 70.56; H, 3.67; Cr, 13.01; Mol.-Gew. 390 (MS). $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{CrO}_3$ ber.: C, 70.77; H, 3.62; Cr, 13.32%. Mol.-Gew.: 390.4.

Tricarbonyl(η⁶-6-(p-methoxyphenyl)-1,2,3,4-dibenzofulven)chrom (14/15)

Eine Lösung von 1.65 g (6.4 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ und 1.80 g (6.3 mmol) **12** in 70 ml THF wird 15 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum löst man den öligen, roten Rückstand in 60 ml Toluol/Hexan (2/1) und chromatographiert an Kieselgel (Säule: l 20 cm, ϕ 6 cm). Unumgesetztes **12** (gelb) wird mit Hexan von der Säule gewaschen. Mit Toluol folgt nach einem kurzen gelben Vorlauf das Hauptprodukt (**14/15**) als langgestreckte dunkelrote Zone. Der Eindampfrückstand des Eluats wird in Ether (50 ml) aufgenommen, mit dem gleichen Volumen Hexan versetzt und langsam auf ca. 40 ml eingengt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.4 g (53%) eines orangefarbenen Kristallpulvers vom Schmp. 165°C . IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1948, 1871, 1849 cm^{-1} . MS: m/e 420 ($M^+ = \text{LCr}(\text{CO})_3^+$, rel.Int. 11%), 392 ($M^+ - \text{CO}$, 1%), 364 ($M^+ - 2\text{CO}$, 10%), 336 ($M^+ - 3\text{CO}$, 76%), 321 ($M^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$, 4%), 284 (L^+ , 100%), 269 ($L^+ - \text{CH}_3$, 18%), 253 ($L^+ - \text{OCH}_3$, 26%), 240 (38%). ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): 7.71–6.90 (m, H(6,11–14,16,17)); 6.07–5.91 (m, H(7,10)); 5.48, 5.13 (m, je 1H, H(8,9)) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3): 233.3, 233.1 (CO,



(CO'); 159.9 (18,18'); 139.1, 138.0, 136.1, 135.9, 133.7, 133.3 (1',2',3,4,5,5',6,6',15,15'); 130.7, 130.4 (16,16'); 128.6, 128.2, 127.8, 123.8, 120.0, 119.8 (11,12,13,14,7',8',

9',10'); 114.0, 113.9 (17,17'); 109.7, 107.1, 106.6, 102.5 (1,2,3',4'); 91.7, 90.5, 89.6, 85.8, 85.6, 84.8 (7,8,9,10,11',12',13',14'); 55.2 (19,19') ppm.

Analyse: Gef.: C, 68.05; H, 3.67. Mol.-Gew. 420 (MS). $C_{24}H_{16}CrO_4$ ber.: C, 68.57; H, 3.84%. Mol.-Gew. 420.4.

μ -(1-5- η^5 :6- η^1 -6,6-Dimethyl-1,2-benzofulven)hexacarbonyldieisen(Fe-Fe) (**16**)

1.0 ml (5.7 mmol) 6,6-Dimethyl-1,2-benzofulven und 4.2 g (11.5 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden mit 150 ml Pentan 4 h unter Rückfluss gekocht, wobei sich der Ansatz tiefrot färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit entstandenes $Fe(CO)_5$ im Hochvakuum entfernt. Der ölige Rückstand wird in 40 ml Hexan/Toluol (10/1) aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule: l 25 cm, ϕ 4.5 cm; Laufmittel Hexan). Nach wenig unumgesetztem Fulven (blassgelb) und grünem $Fe_3(CO)_{12}$ folgt **16** als rote Zone. Das Eluat wird zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Hexan (20 ml, $-35^\circ C$) umkristallisiert. Man erhält 0.35 g (15%) rote, quaderförmige Kristalle vom Schmp. $104^\circ C$ (Zers.).

IR (KBr): $\nu(CO)$ 2058, 1992, 1972, 1960 cm^{-1} . MS: m/e 436 (M^+ , rel.Int. 5%), 408 ($M^+ - CO$, 2%), 380 ($M^+ - 2CO$, 3%), 352 ($M^+ - 3CO$, 5%), 324 ($M^+ - 4CO$, 9%), 296 ($M^+ - 6CO$, 36%), 240 ($M^+ - Fe - 5CO$, 18%), 212 ($M^+ - Fe - 6CO$, 9%) 156 (Ligand = L^+ , 100%), 141 ($L^+ - CH_3$, 98%). 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$): 7.49–7.01 (m, H(1',2',3',4')); 5.63 (d, H(3), J 2.6 Hz); 3.81 (d, H(4)); 2.03, 1.68 (s, je 3H, CH_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 50.03; H, 2.84; Fe, 25.31. Mol.-Gew. 436 (MS). $C_{18}H_{12}Fe_2O_6$ ber.: C, 49.59; H, 2.77; Fe, 25.62%. Mol.-Gew. 436.0.

Kristallographische Daten von μ -(1,5- η^5 :6- η^1 -6,6-Dimethyl-1,2-benzofulven)hexacarbonyldieisen(Fe-Fe) (**16**)

Kristallgrösse: $0.15 \times 0.2 \times 0.3\text{ mm}$; Kristallhabitus: quaderförmig $d(\text{röntg.})$ 1.70 g cm^{-3} . Raumgruppe: $P\bar{1}$; Gitterkonstanten: a 830.2(1), b 879.7(2), c 1286.9(2) pm; α 92.65(2), β 93.92(1), γ 114.03(1) $^\circ$; V $852.9 \times 10^6\text{ pm}^3$; $Z = 2$; linearer Absorptionskoeffizient: $\mu(Mo-K_\alpha)$ 17.8 cm^{-1} ; 2698 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2061 signifikant [$F_0 \geq 3\sigma(F_0)$]; Syntex P2₁-Vierkreisdiffraktometer: Mo- K_α -Strahlung, λ 70.926 pm; Messbereich: $5^\circ \leq \theta \leq 48^\circ$; $R = 0.037$ (Einheitsgewichte, Verfeinerung nur mit den signifikanten Reflexen); Strukturlösung: Direktmethoden; Verfeinerung: Nichtwasserstoffatome mit anisotropen, H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren; verwendete Programme: Strukturlösung und Verfeinerung: SHELX [19], LSQ-Ebenen: XANADU [20], Molekülzeichnung: ORTEP [21] *.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Studienstiftung des Deutschen Volkes sind wir für die Gewährung eines Promotionsstipendiums (an F.E.) dankbar.

* Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51826, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Literatur

- 1 F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 333.
- 2 F. Edelmann, K.-J. Jens und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2895.
- 3 B.N. Strunin, V.I. Bakhmutov, N.I. Vasyukova, V.N. Trembovler, V.N. Setkina und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 169.
- 4 R.M. Moriarty, K.N. Chen und J.L. Flippen, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 6489.
- 5 K.K. Joshi, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 594.
- 6 K. Hafner, K.H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K.H. Vöpel, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 35.
- 7 P. Yates, *Adv. Alicycl. Chem.*, 2 (1968) 59.
- 8 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, Band 3, S. 1001ff.
- 9 B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 11 und dort zitierte Literatur.
- 10 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.
- 11 J. Thiele und F. Henle, *Liebigs Ann. Chem.*, 347 (1906) 290.
- 12 J.L. Kice, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 348.
- 13 O. Koch, F. Edelmann, B. Lubke und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3049.
- 14 J. Meunier-Piret und M. van Meersche, *Acta Cryst.*, 19 (1965) 85.
- 15 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 399.
- 16 J. Thiele und K. Merck, *Liebigs Ann. Chem.*, 415 (1918) 257.
- 17 J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 33 (1900) 851.
- 18 G. Kresze, H.-G. Henkel und H. Goetz, *Liebigs Ann. Chem.*, 674 (1964) 18.
- 19 G. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 20 P. Roberts und G. Sheldrick, *XANADU, Programs for Crystallographic Calculations*, 1975.
- 21 C.K. Johnson, ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1976).
- 22 M. Neuenschwander, R. Vögeli, H.-P. Fahrni, H. Lehmann und J.-P. Ruder, *Helv. Chim. Acta*, 60 (1977) 1073.