

ÜBERGANGSMETALL-FULVEN-KOMPLEXE

XXVIII *. REAKTIONEN VON (FULVEN)Cr(CO)₃-KOMPLEXEN UND α -FERROCENYL-CARBENIUMIONEN MIT NUKLEOPHILEN

FRANK EDELMANN, PETER BEHRENS, SABINE BEHRENS 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 3. März 1986)

Summary

Tricarbonyl(fulvene)chromium complexes react with anionic nucleophiles to give functionally substituted cyclopentadienyl derivatives. The nucleophilic attack occurs at the exocyclic carbon atom of the fulvene ligand. Addition of PPh_2^- to $(\eta^6\text{-6,6-dimethylfulvene})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**1**) yields the novel anion $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$, which can be isolated as a K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$, or Ti^+ derivative (**2–5**). The potassium salt of the uncoordinated $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2^-$ anion (**7**) is obtained by treatment of 6,6-dimethylfulvene with $\text{KPPH}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Similarly, NaC_5H_5 reacts with **1** to give $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**8**). The reactions of $(6\text{-dimethylaminofulvene})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**15**) with nucleophiles are accompanied by elimination of dimethylamine. Addition of $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ to **15** gives an unstable product, but after reaction of 6-dimethylaminofulvene with $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$, the free ligand $\text{C}_5\text{H}_4=\text{CHCH}=\text{PPh}_3$ (**17**) can be isolated in moderate yields. Deeply colored anions of the type $[(\eta^5:\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{R})=\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cr}_2(\text{CO})_6]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) are synthesized by reaction of **15** or $(6\text{-dimethylamino-6-methylthiofulvene})\text{Cr}(\text{CO})_3$ with NaC_5H_5 and subsequent complexation of the mononuclear intermediate with $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$. In addition, the synthesis of the new fulvene complexes $[\text{C}_5\text{H}_4=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}]\text{M}(\text{CO})_3$ (**23, 24**; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) is described. The investigation is extended to α -ferrocenylcarbenium ions, which are isoelectronic with $(\text{fulvene})\text{Cr}(\text{CO})_3$ complexes. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ (**25**) adds tertiary phosphines at the exocyclic carbon atom to give phosphonium salts of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{PR}_3)]^+ \text{BF}_4^-$. A CO-substitution product of a tricarbonyl(fulvene)chromium complex is obtained for the first time by irradiation of $(\eta^6\text{-6,6-diphenylfulvene})\text{Cr}(\text{CO})_3$ in the presence of PPh_3 . In addition, an improved synthesis of the $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ complexes ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) is reported.

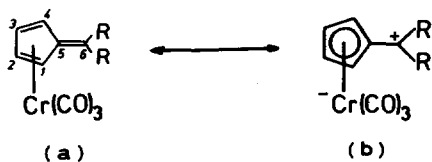
* XXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Zusammenfassung

Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexe reagieren mit anionischen Nukleophilen zu funktionell substituierten Cylopentadienylderivaten. Dabei erfolgt der nukleophile Angriff am exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden. Die Addition von PPh_2^- an $(\eta^6\text{-6,6-Dimethylfulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**1**) liefert das neuartige $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ -Anion, das als K^+ , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}^+$ - oder TI^+ -Derivat (**2–5**) isoliert werden kann. Das Kaliumsalz des unkomplexierten $\text{C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PPh}_2^-$ -Anions (**7**) entsteht bei der Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven mit $\text{KPPH}_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Analog reagiert NaC_5H_5 mit **1** zu $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (**8**). Reaktionen von (6-Dimethylaminofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**15**) mit Nukleophilen verlaufen unter Abspaltung von Dimethylamin. Während die Addition von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ an **15** zu einem instabilen Produkt führt, kann der freie Ligand $\text{C}_5\text{H}_4=\text{CHCH}=\text{PPh}_3$ (**17**) in mässiger Ausbeute durch Umsetzung von 6-Dimethylaminofulven mit $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ isoliert werden. Tieffarbige Anionen des Typs $[(\eta^5: \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{R})=\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cr}_2(\text{CO})_6]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{N}(\text{CH}_3)_2$) werden durch Reaktion von **15** oder (6-Dimethylamino-6-methylthiofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit NaC_5H_5 und anschliessende Komplexbildung des einkernigen Zwischenproduktes mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ synthetisiert. Ausserdem wird die Synthese der neuen Fulven-Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_4=\text{CH}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{Ph}]\text{M}(\text{CO})_3$ (**23, 24**; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) beschrieben. Die mit den (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen isoelektronischen α -Ferrocenylcarbeniumionen werden ebenfalls in die Untersuchung einbezogen. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ (**25**) addiert tertiäre Phosphane am exocyclischen Kohlenstoffatom unter Bildung von Phosphoniumsalzen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{PR}_3)]^+ \text{BF}_4^-$. Das erste CO-Substitutionsprodukt eines Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexes entsteht bei der Bestrahlung von $(\eta^6\text{-6,6-Diphenylfulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ in Gegenwart von PPh_3 . Ausserdem wird über eine verbesserte Synthese der $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) berichtet.

Einführung

Übergangsmetall-Komplexe von Pentafulvenen bilden mittlerweile eine recht umfangreiche und intensiv untersuchte Gruppe der Metall- π -Komplexe [2–5]. Diese Verbindungsklasse zeichnet sich durch eine grosse strukturelle Vielfalt aus und auch die Koordinationsmöglichkeiten der Fulvenliganden sind beachtlich: Fulvene können als 2-, 4-, 6- oder 8-Elektronenliganden auftreten. Eine Reihe komplizierter Strukturen konnte nur röntgenographisch aufgeklärt werden [6–9]. Bisher liegen jedoch nur wenige Arbeiten vor, die sich mit der Reaktivität dieser Verbindungen befassen. In Rahmen unserer systematischen Untersuchungen an Übergangsmetall-Fulven-Komplexen interessierten wir uns besonders für die chemische Reaktivität der (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe [10]. Diese lässt sich relativ leicht vorhersagen, wenn man sich die charakteristische Mesomerie der Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexe ansieht:

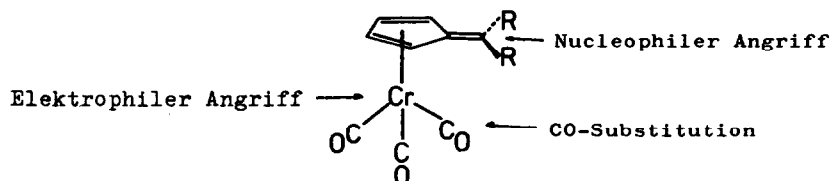


Ganz deutlich vorgezeichnet ist der Verlauf von Reaktionen mit Nukleophilen. Ein Blick auf die dipolare Grenzform (b) zeigt, dass ein nukleophiler Angriff am positivierten exocyclischen C-Atom des Fulvenliganden erfolgen sollte. Diese Annahme liess sich auch schon experimentell bestätigen. Die ersten in der Literatur beschriebenen Reaktionen von (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen waren vom Typ der nukleophilen Addition am exocyclischen C-Atom. Es handelt sich dabei um Reaktionen des (6,6-Diphenylfulven)Cr(CO)₃ mit NaBH₄ [11] sowie mit Methyl-lithium [12], die beide zu Substitutionsprodukten des (η^5 -C₅H₅)Cr(CO)₃⁻-Anions führten. Darüber hinaus konnten wir in einer früheren Arbeit zeigen, dass sich auch tertiäre Phosphane leicht an das exocyclische Kohlenstoffatom von (Fulven)-Cr(CO)₃-Komplexen addieren lassen [13]. Hierbei entstehen zwitterionische Phosphoniumderivate des (η^5 -C₅H₅)Cr(CO)₃⁻-Anions.

Mit elektrophilen Reagenzien reagieren (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe am zentralen Chromatom. Die erste Reaktion dieser Art war die von Strunin et al. [14] beschriebene Protonierung von (6-Dimethylaminofulven)Cr(CO)₃, die allerdings nur spektroskopisch untersucht wurde. Kürzlich wurde von uns gefunden, dass (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe auch gegenüber HgCl₂ und SnCl₄ als Metall-Basen fungieren können [1]. Auch in diesen Fällen erfolgt der elektrophile Angriff stets am Chrom.

Leicht vorhersagbar ist schliesslich eine Reaktionsweise der (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe, die zu den charakteristischen Reaktionen nahezu aller Metallocarbonyle gehört. Es handelt sich um die Substitution von CO-Gruppen durch Zweielektronen-Donorliganden wie Phosphane oder Arsane. Im Falle der (Fulven)-Cr(CO)₃-Komplexe waren solche Reaktionen bislang nicht bekannt, da, wie schon erwähnt, Phosphane schon unter sehr milden Bedingungen am exocyclischen Kohlenstoffatom des Fulvenliganden addiert werden [13].

Zusammenfassend ergibt sich für die charakteristischen Reaktionsweisen der Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplex folgendes Bild:



Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind neue Reaktionen von (6,6-Dimethylfulven)Cr(CO)₃ (**1**) und (6-Dimethylaminofulven)Cr(CO)₃ (**15**) mit anionischen und neutralen Nukleophilen. Ausserdem wird über die Darstellung des ersten CO-Substitutionsproduktes eines (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexes berichtet.

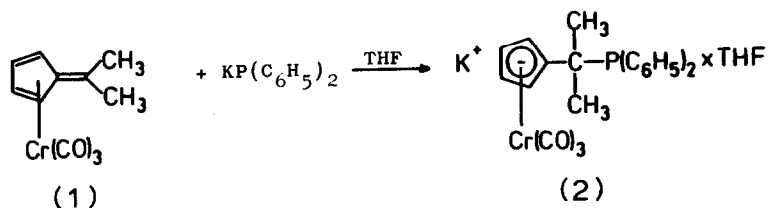
Ergebnisse und Diskussion

Reaktionen von (η^6 -6,6-Dimethylfulven)Cr(CO)₃ mit anionischen Nukleophilen

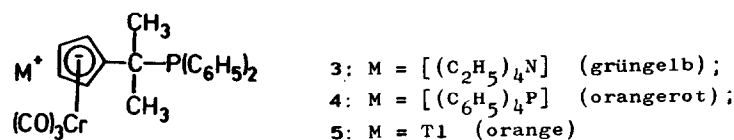
Während die Addition neutraler Nukleophile (tertiäre Phosphane, Ph₃P=CH₂) an (η^6 -Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe schon recht gut untersucht ist [3], gibt es bisher erst zwei Beispiele für entsprechende Reaktionen mit Anionen. (6,6-Diphenylfulven)Cr(CO)₃ (**9**) reagiert sowohl mit NaBH₄ [11] als auch mit Methyl-lithium [12]

unter Bildung anionischer Komplexe des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2\text{R})\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$). In der vorliegenden Arbeit sollte zunächst das Verhalten von $(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen gegenüber dem Diphenylphosphid-Anion, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^-$, untersucht werden. Dieses Reagenz wurde gewählt, weil es mit dem koordinierten Fulven zu einem polyfunktionellen Liganden reagieren sollte. Die Konstruktion von Vielelektronenliganden ist ein aktueller Teilaspekt der Komplexchemie von Übergangsmetallen [15–17]. Ziel ist es dabei, mehrere unterschiedliche Ligandenfunktionen in einem Molekül zu vereinigen. Ein typisches Beispiel ist die Kombination eines Phosphanliganden mit einem Cyclopentadienylsystem. Ausgehend von Fulvenen oder $(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen und Phosphid-Anionen sollte es möglich sein, solche Vielelektronenliganden und deren Komplexe in einem Schritt zu synthetisieren.

Die Addition von Kaliumdiphenylphosphid an $(\eta^6\text{-6,6-Dimethylfulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**1**) verlief sehr glatt und mit hoher Ausbeute. Bei der Umsetzung erfolgte ein so rascher Farbumschlag von tiefrotbraun nach gelb, dass die Lösung von **1** regelrecht mit $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ "titriert" werden konnte:

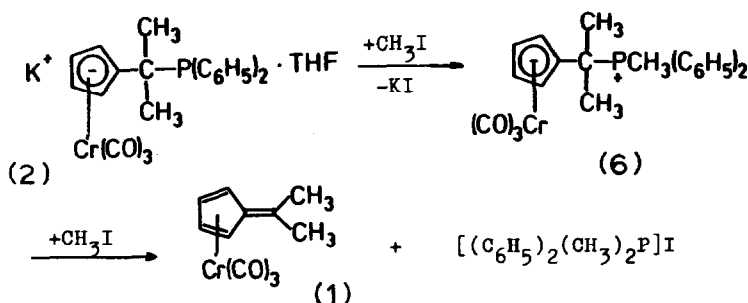


Kalium-tricarbonyl(η^5 -diphenylphosphino-2-propyl-cyclopentadienyl)chromat (**2**) wurde mit 89% Ausbeute als blassgelbes, sehr luftempfindliches Kristallpulver isoliert. Hieraus liessen sich durch Fällungsreaktionen mit $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ und TINO_3 drei weitere Derivate des neuen Anions darstellen:



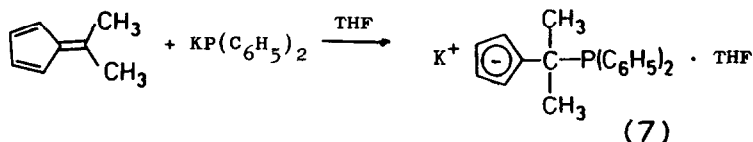
Unter diesen zeichnet sich insbesondere das Tetraphenylphosphoniumsalz **4** durch eine wesentlich verringerte Oxidationsempfindlichkeit aus.

Weiterhin wurde eine Umsetzung des Kaliumsalzes **2** mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$ durchgeführt. Der dabei isolierte gelbe Feststoff konnte jedoch aufgrund seiner leichten Zersetzlichkeit in Lösung nicht als die gesuchte Verbindung $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cr}(\text{CO})_3\text{AuP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{Cr-Au})$ identifiziert werden. Eine bemerkenswerte Reaktion wurde bei der Umsetzung von **2** mit Methyljodid beobachtet. Dabei erfolgte ein rascher Farbumschlag von gelb nach rotbraun und es entstand in guter Ausbeute $(\eta^6\text{-6,6-Dimethylfulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**1**). Die zunächst unerwartete Eliminierung des $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Substituenten lässt sich folgendermassen erklären: Unter Abspaltung von Kaliumjodid bildet sich zunächst das zwitterionische Addukt aus **1** und Methyldiphenylphosphan (**6**) [13]. Die Verbindung **6**



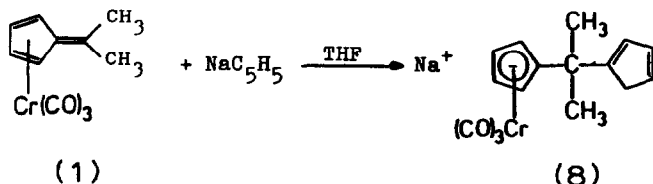
dissoziiert in polaren Lösungsmitteln (THF) leicht zu **1** und $\text{PCH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Im vorliegenden Fall dürfte die Phosphanabspaltung noch dadurch beschleunigt werden, dass das Methyl-diphenylphosphan mit überschüssigem CH_3I zum schwerlöslichen Dimethyl-diphenylphosphoniumiodid reagiert und so aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

Ausgehend von 6,6-Dimethylfulven und Kaliumdiphenylphosphid konnte auch das freie 2-Dimethyl-2-propyl-cyclopentadienid-Anion als Kaliumsalz (**7**) dargestellt werden:



Die Verbindung **7** wurde als THF-Solvat in Form eines farblosen Kristallpulvers isoliert. Eine nachfolgend durchgeführte Umsetzung mit FeCl_2 , die das entsprechende Ferrocenderivat liefern sollte, ergab jedoch kein einheitliches Reaktionsprodukt. Wie schon bei ähnlichen Reaktionen beobachtet, erfolgt offensichtlich neben der Ferrocenbildung auch eine Komplexbildung des Eisen(II)chlorids durch die Phosphansubstituenten.

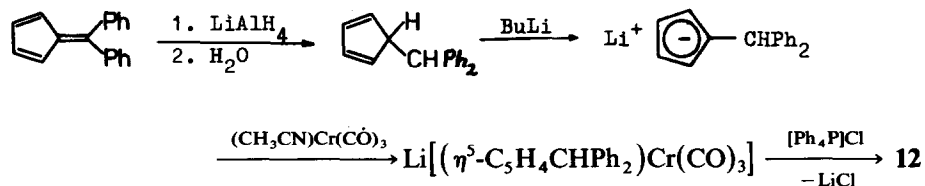
Auch ein Tricarbonylchrom-Komplex eines difunktionellen Cyclopentadienylliganden konnte aus $(\eta^6\text{-6,6-Dimethylfulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**1**) synthetisiert werden. Die Umsetzung von **1** mit NaC_5H_5 verlief rasch und quantitativ und das Natriumsalz des neuen Anions (**8**) liess sich mit 88% Ausbeute als fast farbloses Kristallpulver isolieren. Folgereaktionen waren jedoch nicht durchführbar, da die Verbindung **8** stark pyrophor ist und sich besonders in Lösung kaum handhaben lässt.



Reduktion von $(\eta^6\text{-Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen mit Kalium

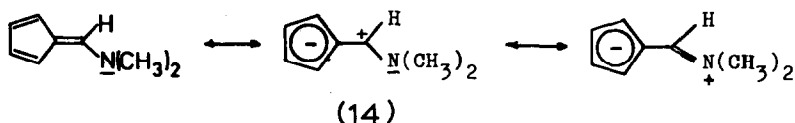
Zu den interessantesten Reaktionen der 6,6-Dialkyl- und 6,6-Diarylfulvene gehört ihre Reduktion mit Alkalimetallen [18–20]. Sie führt unter Dimerisierung zu

$(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ lieferte in guter Ausbeute das Lithiumsalz des (η^5 -Benzhydrylcyclopentadienyl) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Anions. Hieraus liess sich durch Fällung mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ wiederum das Phosphoniumsalz **12** erhalten.

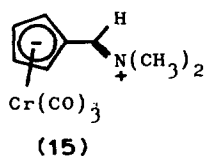


*Reaktionen von Tricarbonyl(η^5 -6-dimethylaminofulven)chrom (**15**) mit Nukleophilen*

6-Dimethylaminofulven (**14**) gehört zu den polarsten Fulvenen, da der Dimethylaminosubstituent in besonders hohem Masse die positive Teilladung am benachbarten exocyclischen C-Atom stabilisieren kann:



Der tiefrote Tricarbonylchrom-Komplex (**15**) des 6-Dimethylaminofulvens ist durch Umsetzung von **14** mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ leicht in grösseren Mengen zugänglich [23,24] (eine modifizierte Darstellung von **15** sowie von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ findet sich im Experimentellen Teil). Er bildet somit ein ideales Ausgangsmaterial für die Untersuchung stark polarer (η^5 -Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe [10].



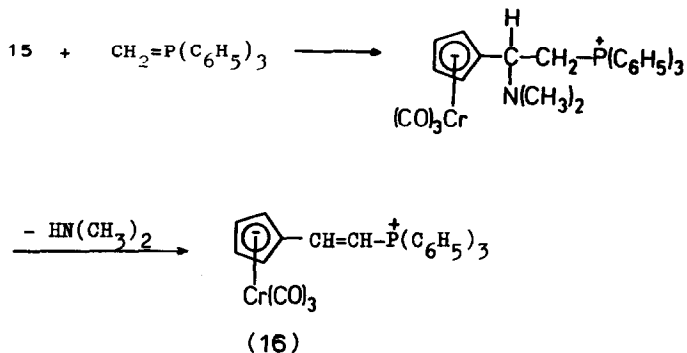
Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse [24] liegt **15** in der dipolaren Form vor. Demzufolge findet man keine $\text{Cr}-\text{C}_{\text{exo}}$ -Bindung (η^5 -Koordination) und der $\text{C}_{\text{exo}}-\text{N}$ -Abstand von 130.3 pm entspricht nahezu einer typischen $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung. Die $[\text{=CHN}(\text{CH}_3)_2]$ -Gruppierung ist planar und C_{exo} ist nur geringfügig (25 pm) aus der durch den Fulvenring vorgegebenen LSQ-Ebene zum Chrom hin verschoben. Im (η^6 -Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [13] beträgt diese Verschiebung 79 pm.

Aus der Literatur waren bisher nur Reaktionen von **15** mit elektrophilen Reagenzien bekannt. Es lag eine detaillierte Studie über die Protonierung vor, die unter elektrophilem Angriff des Protons am Chromatom zu einem kationischen Hydrido-Komplex führt [25]. Ausserdem konnten wir in der vorangegangenen Mitteilung zeigen, dass **15** als Metallbase stabile Addukte mit HgCl_2 und SnCl_4 bildet [1]. Über Reaktionen von (η^5 -6-Dimethylaminofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit nukleophilen Reagenzien lagen bisher noch keine Untersuchungen vor.

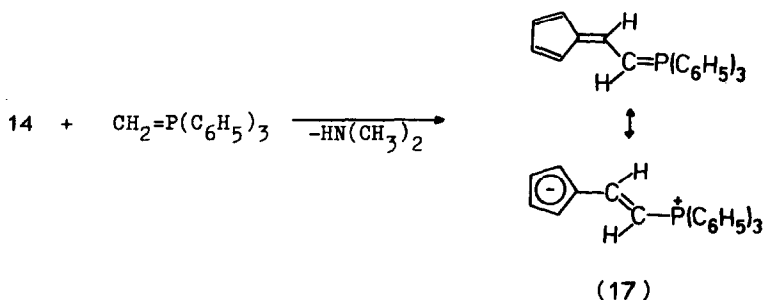
Wegen der ausgeprägten Delokalisierung der positiven Ladung am exocyclischen C-Atom des Fulvenliganden war zu erwarten, dass **15** nur mit starken Nukleophilen reagieren würde. Orientierende Versuche zeigten, dass sich tertiäre Phosphane nicht

an (η^5 -6-Dimethylaminofulven)Cr(CO)₃ addieren lassen. (Zur Reaktion von (η^6 -Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen mit tertiären Phosphanen siehe Lit. [13]).

Erfolgreicher verlief dagegen die Umsetzung von **15** mit dem stärkeren Nukleophil Methyltriphenylphosphoran. Dabei zeigte sich überraschend, dass die Reaktion nicht auf der Stufe der Addition stehenbleibt, sondern unter Abspaltung von Dimethylamin zu einem neuartigen Ylid-Komplex **16** führt.



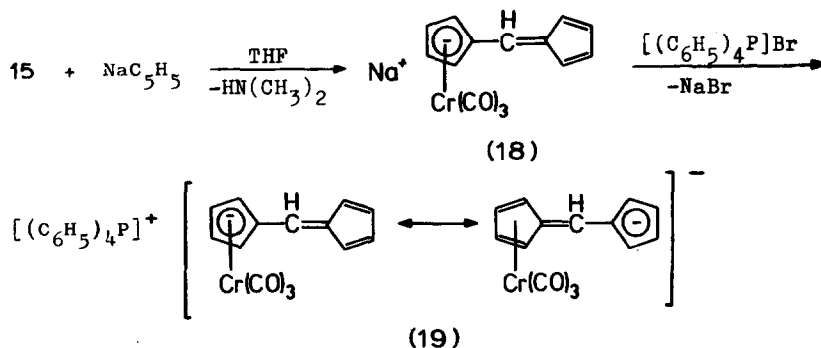
Die tiefrote Verbindung **16** konnte jedoch aufgrund unzureichender Stabilität nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Es gelang aber, durch Reaktion von **14** mit (C₆H₅)₃P=CH₂ den freien Liganden (**17**) in reiner Form zu synthetisieren:



Das 6-Fulvenylmethylen-triphenylphosphoran (**17**) wurde mit 28% Ausbeute in Form von luftempfindlichen, rotbraunen Kristallen isoliert. Es beansprucht besonderes Interesse als Vinyloges des lange bekannten Cyclopentadienylyden-triphenylphosphorans [26]. Wie dieses löst es sich in wässriger HCl unter Phosphoniumsalzbildung und lässt sich aus diesen Lösungen durch Zusatz von Natronlauge wieder ausfällen. Bei der Komplexbildung von **17** mit (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ entstand der gleiche zersetzliche Tricarbonylchrom-Komplex (**16**), der schon durch Umsetzung von **15** mit (C₆H₅)₃P=CH₂ erhalten worden war.

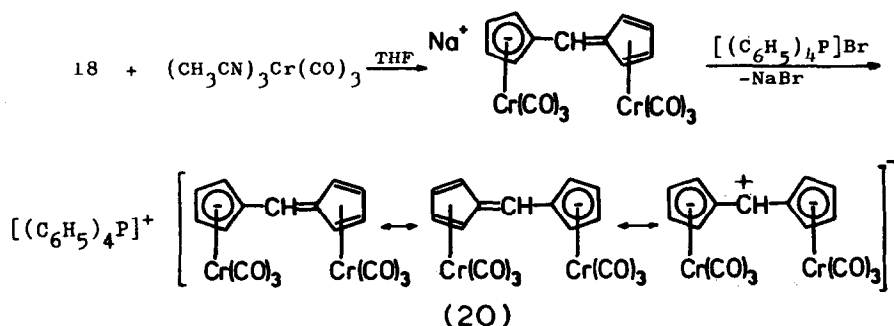
Die Umsetzung mit NaC₅H₅ ist zweifellos die interessanteste Reaktion, die im Rahmen dieser Arbeit am (η^5 -6-Dimethylaminofulven)Cr(CO)₃ durchgeführt wurde. Sie führte zur Isolierung von Verbindungen, die als metallorganische Vertreter der Polymethinfarbstoffe [27] angesehen werden können. (η^5 -6-Dimethylaminofulven)Cr(CO)₃ (**15**) reagierte mit NaC₅H₅ in THF (Molverhältnis 1/1) unter Abspaltung von Dimethylamin zu einer permanganatfarbenen Lösung. Hieraus liess sich durch Fällung mit [(C₆H₅)₄P]Br das sehr luftempfindliche, violette Tetraphenyl-

nylphosphoniumsalz **19** des neuartigen Tricarbonyl(η^5 -fulvenylcyclopentadienyl)-chromat-Anions isolieren:



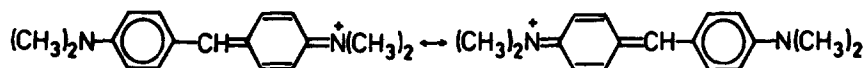
Hier reagiert also der 6-Dimethylaminofulven-Ligand als Imidoderivat des Formylcyclopentadiens [28] und lässt sich im Sinne der klassischen Fulvensynthese nach Thiele [29] mit Cyclopentadien kondensieren. Die analoge Reaktion des unkomplexierten 6-Dimethylaminofulvens mit NaC_5H_5 wurde kürzlich von Mueller-Westerhoff et al. [30] beschrieben. Das dabei entstehende Natriumfulvenylcyclopentadienid ist ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Synthese von [1,1]-Ferrocenophanen [30]. Während allerdings die Reaktion von $(\eta^5\text{-6-Dimethylaminofulven})\text{Cr(CO)}_3$ mit NaC_5H_5 schon nach wenigen Minuten bei Raumtemperatur beendet ist, erfolgt die Umsetzung des freien Liganden erst nach längerem Kochen in THF.

Nach der Isolierung des Tricarbonyl(η^5 -fulvenylcyclopentadienyl)chromat-Anions lag es nahe, das neuentstandene Fulvensystem erneut mit einer Cr(CO)_3 -Gruppe zu komplexieren. Dazu wurde zunächst das Natriumsalz **18** in situ erzeugt und anschliessend in THF-Lösung mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr(CO)}_3$ zur Reaktion gebracht. Dabei erfolgte ein auffälliger Farbumschlag nach tiefblau. Durch anschliessende Fällung mit $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$ in wässriger Lösung konnte ein dunkelblaues Tetraphenylphosphoniumsalz (**20**) isoliert werden, das nach den spektroskopischen Daten das ungewöhnliche $\mu\text{-(}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-Fulvenylcyclopentadienyl)hexacarbonyldichromat-Anion}$ enthält.



Aufgrund seiner charakteristischen Mesomeriemöglichkeit ist das $\mu\text{-(}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-Fulvenylcyclopentadienyl)hexacarbonyldichromat-Anion}$ den Polymethinfarbstoffen an die Seite zu stellen. Unter Polymethinfarbstoffen versteht man nach einer

Definition von König [31] ionische Verbindungen, bei denen zwei Heteroatome durch eine ungerade Zahl von Methingruppen ($-\text{CH}=\text{}$) verbunden sind. Farbgebend können dabei sowohl Kationen als auch Anionen sein. Eine vergleichbare "Ladungsmesomerie" liegt auch im hier beschriebenen μ -(Fulvenylcyclopentadienyl)hexacarbonyldichromat-Anion vor, wobei $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen die Rolle der Heteroatome übernehmen. Ein strukturell ähnlicher Vertreter der Polymethinfarbstoffe ist z.B. "Michlers Hydrolblau" (λ_{max} 603 nm), das zur Reihe der Diphenylmethanfarbstoffe gehört [27]:



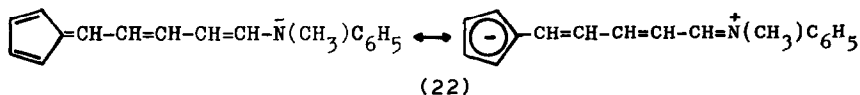
Die spektroskopischen Daten des neuartigen Anions stehen mit dieser Vorstellung im Einklang. Lediglich die Messung der Lichtabsorption konnte wegen der hohen Oxidationsempfindlichkeit in Lösung nicht durchgeführt werden. Eine röntgenographische Untersuchung scheiterte bisher an der geringen Kristallisationsneigung des Tetraphenylphosphoniumsalzes **20**.

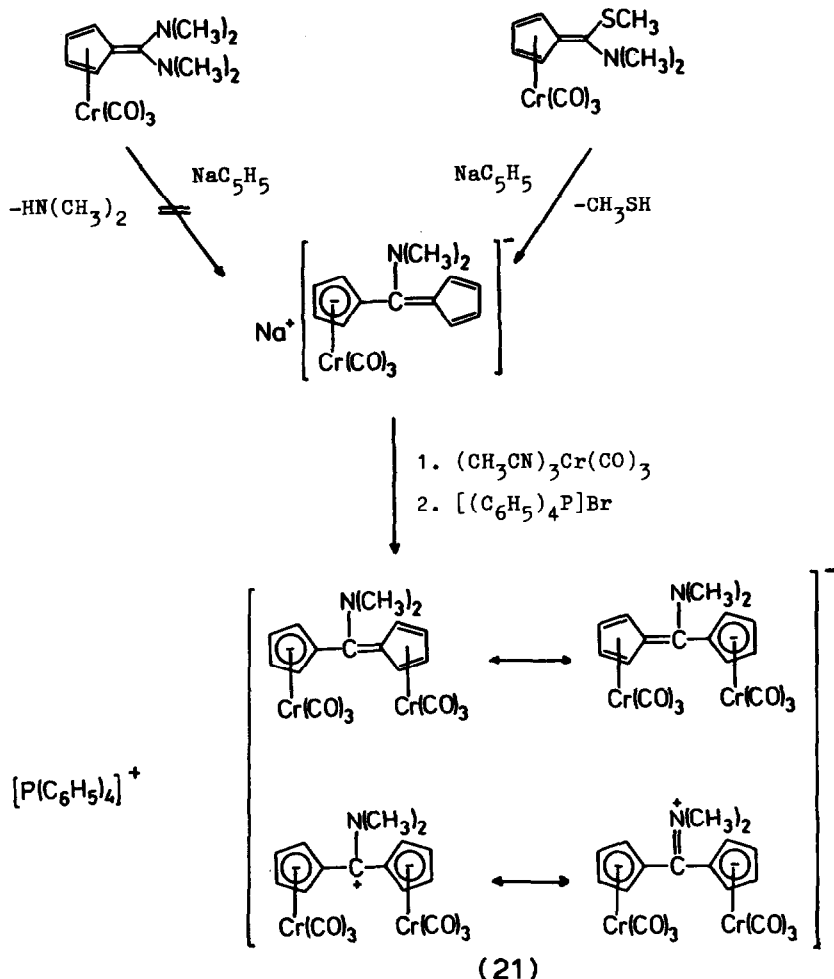
Nachdem die Bildungsweise der Farbsalze **18–20** aufgeklärt war, sollte versucht werden, durch Einführung geeigneter Substituten am Methin-C-Atom zu möglicherweise stabileren Derivaten zu gelangen. Eine zunächst durchgeführte Umsetzung von $[\eta^5\text{-6,6-Bis(dimethylamino)fulven}]\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit NaC_5H_5 führte nicht zum Erfolg. Unerwartet liess sich das gesuchte Dimethylamino-Derivat jedoch glatt aus $(\eta^5\text{-6-Dimethylamino-6-methylthiofulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ und Natriumcyclopentadienid synthetisieren. Die Reaktion verläuft hier also unter Eliminierung von Methylmercaptan. Eine Abspaltung von Dimethylamin liess sich nicht nachweisen. Das intermediär gebildete $[(\eta^5\text{-6-Dimethylamino-6-fulvenyl})\text{cyclopentadienyl}]\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Anion wurde nicht isoliert, sondern in situ mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ zur Zweikernverbindung umgesetzt. Diese wurde dann in der gewohnten Weise als Tetraphenylphosphoniumsalz **21** isoliert (Ausbeute 70%). Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild (s. Schema 1).

Das Tetraphenylphosphoniumsalz **21** des in hohem Masse mesomeriestabilisierten Anions bildet schwarzblaue Kristalle. Sowohl in Lösung als auch in kristalliner Form ist die Verbindung sehr luftempfindlich, konnte aber elementaranalytisch und spektroskopisch (IR, $^1\text{H-NMR}$) charakterisiert werden.

Synthese von $(\eta^5\text{-5-Methylanilino-pentadienylidenfulven})\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$)

In Erweiterung der Versuche, die zur Entdeckung der Farbsalze **18–21** führte, sollten auch analoge Verbindungen mit einer längeren Kette von Methineinheiten dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial wurde (5-Methylanilinopentadienyliden)fulven (**22**) gewählt. Dieses Fulven ist durch Kondensation des "Zincke-Aldehyds" (5-Methylanilinopentadienal) [32] mit Cyclopentadien leicht zugänglich. Es besitzt präparative Bedeutung als Schlüsselverbindung in der bekannten Azulen-Synthese nach Hafner [33]. Abgesehen von den unterschiedlichen Substituenten am Stickstoff kann **22** als Vinyloges des 6-Dimethylaminofulvens **14** aufgefasst werden.

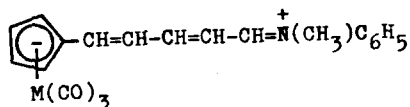




SCHEMA 1

Die Verlängerung des gekreuzt konjugierten Fulvensystems führt dazu, dass **22** im Unterschied zum blassgelben 6-Dimethylaminofulven **14** tiefrot gefärbt ist.

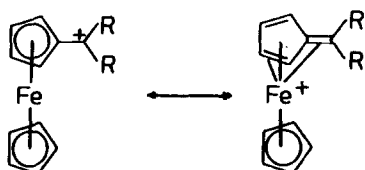
Durch Umsetzung von **22** mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in THF liess sich der Tricarbonylchrom-Komplex **23** mit 74% Ausbeute synthetisieren. Die Substanz bildet schwarzviolette, sehr luftempfindliche Kristalle. Als noch oxidationsempfindlicher erwies sich die analoge Molybdänverbindung **24**, die auf die gleiche Weise aus $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ hergestellt werden konnte. Ergebnislos verlief dagegen die nachfolgend durchgeführte Umsetzung von **23** mit NaC_5H_5 , die zu einem Vinylogen der im vorigen Abschnitt beschriebenen Farbsalze führen sollte. Zwar bildete sich unter Abspaltung von *N*-Methylanilin eine extrem luftempfindliche, grüne Lösung, doch liessen sich hieraus weder durch Fällungsreaktionen noch durch erneute Komplexbildung mit $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ definierte Produkte isolieren.



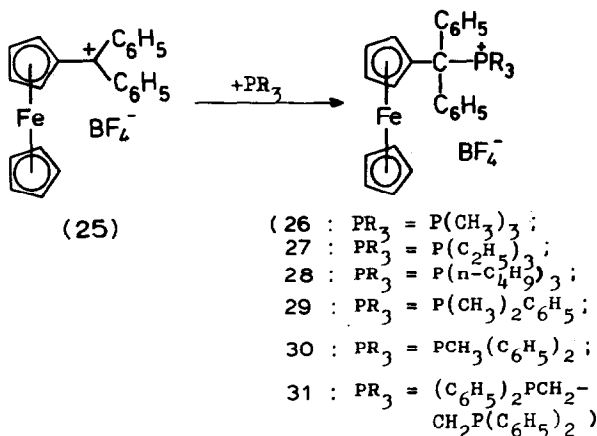
(**23** : $\text{M}=\text{Cr}$;
24 : $\text{M}=\text{Mo}$)

Nukleophile Addition tertiärer Phosphane an α -Ferrocenylcarbeniumionen

Isoelektronisch mit den hier behandelten Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexen sind die α -Ferrocenylcarbeniumionen, deren Salze sich zum Teil in kristalliner Form isolieren lassen. Die ungewöhnlich hohe Stabilität der Ferrocenylcarbeniumionen war in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Publikationen und kontroverser Diskussionen [34–36]. Neben Resonanzeffekten zwischen dem exocyclischen C-Atom und dem π -Elektronensystem des Cyclopentadienylrings scheinen auch Metallorbitale an der Stabilisierung des Carbeniumionenzentrums beteiligt zu sein. Eine kürzlich am Ferrocenyldiphenylcarbeniumtetrafluoroborat durchgeführte Röntgenstrukturanalyse [37] hatte zum Ergebnis, dass die Ferrocenylcarbenium-Kationen mit einiger Berechtigung auch als η^6 -Fulven- η^5 -cyclopentadienyl-eisen(II)-Kationen beschrieben werden können. Demnach erfolgt die Stabilisierung des Carbeniumions sowohl durch Wechselwirkung mit Molekülorbitalen des Cyclopentadienylrings als auch durch Ausbildung einer direkten Eisen- C_{exo} -Bindung. Die Bindungsverhältnisse in den Ferrocenylcarbeniumionen lassen sich also recht gut durch folgende Mesomerie beschreiben:



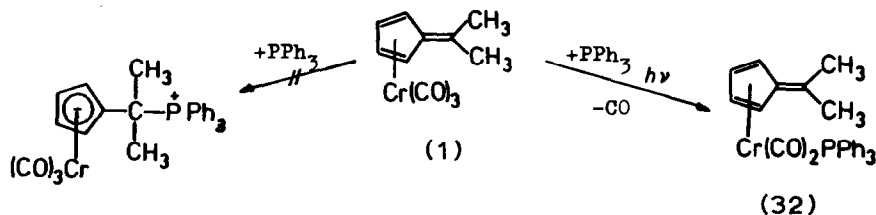
Nachdem die strukturelle Verwandtschaft der Ferrocenylcarbeniumionen mit den (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen experimentell gesichert war, sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch die Reaktivität der beiden Systeme gegenüber Nukleophilen miteinander verglichen werden. Als Modellreaktion wurde die bei den (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen sehr glatt verlaufende Addition tertiärer Phosphane an das exocyclische C-Atom ausgewählt [13]. Ausgangssubstanz für die hierbeschriebenen Versuche war das sehr stabile, leicht zugängliche Ferrocenyldiphenylcarbenium-tetrafluoroborat **25** [38]. Gegenüber den eingesetzten Phosphanen erwies sich dieses Salz als sehr reaktiv. Die bei Raumtemperatur in CH₂Cl₂ durchgeführten Umsetzungen verliefen unter auffälligem Farbumschlag von schwarzblau nach orangegelb und waren meist schon nach wenigen Minuten beendet.



Erwartungsgemäss erfolgte die Phosphanaddition in allen Fällen am Carbenium-C-Atom. Die entstandenen Ferrocenyl-substituierten Phosphoniumsalze **26–30** konnten mit ca. 70% Ausbeute problemlos als luftstabile Kristallpulver isoliert werden. Ein 1:1-Addukt mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (**31**) liess sich durch eine "inverse" Reaktionsführung synthetisieren, bei der eine Lösung von **25** zu überschüssigem Phosphan zugetropft wurde.

*Photochemische Synthese von Dicarbonyl(η^6 -6,6-dimethylfulven)triphenylphosphan-chrom (**32**)*

Zu den charakteristischsten Reaktionen der Metallocarbonyle und ihrer Derivate gehört die CO-Substitution durch Donorliganden, die sowohl thermisch als auch photochemisch durchführbar ist. Im Falle der (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe tritt dieser Reaktionstyp jedoch stark in den Hintergrund, da nukleophile Reagenzien bevorzugt am positivierten exocyclischen C-Atom des Fulvenliganden addiert werden (vgl. Einführung). Beispielweise verläuft die Addition tertiärer Phosphane an (η^6 -6,6-Dimethylfulven)Cr(CO)₃ (**1**) so rasch und vollständig, dass die alternative CO-Substitution in der Regel nicht durchführbar ist. Eine Ausnahme macht jedoch das Triphenylphosphan, das sich, vermutlich aus sterischen Gründen, nicht an **1** addieren lässt [13]. Diesem Umstand ist die Isolierung des bisher einzigen substituierten Fulven-Komplexes der Zusammensetzung (Fulven)Cr(CO)₂L, (L = Zweielektronen-Donorligand) zu verdanken.



Bei der Bestrahlung einer Pentan-Lösung von **1** und Triphenylphosphan fiel das gesuchte Dicarbonyl(η^6 -6,6-dimethylfulven)triphenylphosphan-chrom (**32**) als blass-violettes Kristallpulver aus (Ausbeute 30%). Im Vergleich zu **1** fällt die überraschend geringe Stabilität des Substitutionsproduktes **32** auf. Auch unter strengem Luftausschluss war die Dicarbonylverbindung bei Raumtemperatur nur wenige Tage haltbar und selbst beim Aufbewahren in der Tiefkühltruhe erfolgte langsame Zersetzung. Eine einwandfreie spektroskopische Charakterisierung gelang daher nur mit frisch hergestellten Proben.

Auch bei der Photoreaktion von **1** mit Trimethylphosphit konnte die Bildung eines CO-Substitutionsproduktes wahrscheinlich gemacht werden. Als einziges Reaktionsprodukt liess sich eine rotviolette Verbindung isolieren, die eine noch geringere Stabilität als das Triphenylphosphan-Derivat **32** besass. Daher konnte die Substanz nur durch ein IR-Spektrum charakterisiert werden. Es zeigt zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1895 und 1828 cm^{-1} , womit die Analogie zu **32** ($\nu(\text{CO})$ 1908, 1828 cm^{-1}) sichergestellt sein dürfte.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (Schutzgas: N₂; Schlenkrohr-Technik). Die verwendeten Lösungsmit-

tel waren sorgfältig getrocknet und N₂-gesättigt. Die spektroskopischen Messungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt: IR-Spektren: PE 225 und PE 325 (Firma Perkin-Elmer); ¹H-NMR-Spektren: WP-80, WH-90 (Firma Bruker); ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WH-90 (22.63 MHz); ³¹P-NMR-Spektren: Bruker WH 90 (36.44 MHz). Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden unter Stickstoff in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt und sind nicht korrigiert.

Folgende Ausgangssubstanzen wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert: 6,6-Dimethylfulven [29]; 6,6-Diphenylfulven [29]; 6-Dimethylaminofulven [39]; 5-Methylanilinopentadienylidenfulven (**22**) [33]; (η^6 -6,6-Dimethylfulven)Cr(CO)₃ (**1**) [10,12], (η^6 -6,6-Diphenylfulven)Cr(CO)₃ (**9**) [12]; [η^5 -6,6-Bis(dimethylamino)fulven]Cr(CO)₃ [23]; (η^5 -6-Dimethylamino-6-methylthiofulven)Cr(CO)₃ [10]; Ferrocenyldiphenylcarbenium-tetrafluoroborat (**25**) [38]; (C₆H₅)₃PAuCl [40]; NaC₅H₅ [28]; Trimethylphosphan [41], Methyltriphenylphosphoran [42] und KP(C₆H₅)₂ · 2Dioxan [43]. Cr(CO)₆ sowie alle übrigen Phosphane waren handelsübliche Präparate.

Die bekannten Komplexe (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ [44] und (η^5 -6-Dimethylaminofulven)Cr(CO)₃ (**15**) [23,24] wurden nach modifizierten Verfahren hergestellt.

1. Tris(acetonitril)tricarbonylchrom

(CH₃CN)₃Cr(CO)₃ wird nach der in Lit. [44] angegebenen Vorschrift oft in Form von harten, gelbbraunen Krusten erhalten, die sich nur schwer pulverisieren lassen. Ausserdem bereitet es Schwierigkeiten, in den Rückflusskühler sublimiertes Cr(CO)₆ in den Reaktionskolben zurückzuführen. Das folgende, modifizierte Verfahren liefert ohne Ausbeuteverlust ein kristallines, gut handhabbares Produkt.

In einen 500 ml N₂-Kolben, ausgestattet mit einem 50 cm langen Steigrohr (Ø 3 cm) und daraufgesetztem Rückflusskühler, gibt man 20 g (90.9 mmol) Cr(CO)₆ und 250 ml sorgfältig getrocknetes Acetonitril. Der Ansatz wird unter Rühren (Magnetrührer) 48 h unter Rückfluss gekocht. Dabei wird die Temperatur (Ölbad) so eingestellt, dass das Acetonitril während der ersten 24 h nur ganz schwach siedet. Dadurch wird erreicht, dass unumgesetztes Cr(CO)₆ nur in das untere Drittel des Steigrohrs sublimiert. Erhöht man nun die Badtemperatur langsam auf 140°C, wird das Cr(CO)₆ allmählich vollständig in den Reaktionskolben zurückgespült, ohne dass etwas in den Rückflusskühler gelangt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die orangefarbene Lösung im Vakuum auf ca. 50 ml eingengt, wobei die Hauptmenge des (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ kristallin ausfällt. Man gibt nun 150 ml Pentan hinzu und anschliessend soviel Diethylether, bis das Lösungsmittelgemisch gerade eine Phase bildet. Man lässt noch 5 min rühren und dekantiert dann die Mutterlauge ab. Der kristalline Rückstand wird mit 100 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 23.0 g (88.7 mmol, 98%) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ als leuchtend gelbes, pyrophores Kristallpulver. Auf die gleiche Weise lassen sich auch (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ (95%) und (CH₃CN)₃W(CO)₃ (95%) in kristalliner Form erhalten. Hier betragen die Reaktionszeiten 48 h (Mo) bzw. 7 d (W).

2. Tricarbonyl(η^5 -6-dimethylaminofulven)chrom (**15**)

Ein Gemisch von 5.8 g (47.9 mmol) **14**, 12.0 g (46.0 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ und 500 ml THF wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man filtriert die nun tiefrote Lösung, gibt 150 ml Heptan hinzu und engt im Vakuum bis auf ein Gesamtvolumen von ca. 150 ml ein. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, mit

150 ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 9.9 g (84%) **15** als rotes Kristallpulver, dessen Schmp. und spektroskopischen Daten mit denen einer authentischen Probe [23] übereinstimmen. Ganz analog lässt sich auch Tricarbonyl(η^5 -6-dimethylaminofulven)molybdän mit 86% Ausbeute synthetisieren.

3. Reaktionen mit Kaliumdiphenylphosphid

(a) *Kalium-tricarbonyl[η^5 -(2-diphenylphosphino-2-propyl)cyclopentadienyl]chromat · THF (2).* Zu 0.97 g (4.0 mmol) **1** in 20 ml THF gibt man unter Rühren eine Lösung von 1.60 g (4.0 mmol) $\text{KP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, wobei ein rascher Farbumschlag von tiefbraun nach orange erfolgt. Nach 10 min wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der zähe bräunliche Rückstand durch kräftiges Rühren mit 30 ml Diethylether zur Kristallisation gebracht. Nach Waschen mit Diethylether (10 ml) und Trocknen im Vakuum erhält man 1.66 g (77%) eines blassgelben, sehr luftempfindlichen Kristallpulvers vom Schmp. 91–92°C. Die Substanz ist mässig löslich in N_2 -gesättigtem Wasser, gut löslich in Aceton, THF und Methanol.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1880, 1758, 1718 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CD_3CN): 7.59–7.24 (m, 10H, C_6H_5); 4.23 (m, 4H, Cp-Ring); 3.64, 1.79 (m, je 4H, THF); 1.30 (d, 6H, CH_3 , $^3J(\text{PH})$ 13.3 Hz) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO): –10.6 ppm. Analyse: Gef.: C, 58.30; H, 4.99. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{CrKO}_3\text{P} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ber.: C, 60.21; H, 5.24%. Mol.-Gew. 538.6.

(b) *Tetraethylammonium-tricarbonyl[η^5 -(2-diphenylphosphino-2-propyl)cyclopentadienyl]chromat (3).* Das Tetraethylammoniumsalz **3** erhält man aus 0.8 g (1.5 mmol) **2** in 10 ml Methanol durch Fällung mit einer Lösung von 0.29 g (1.7 mmol) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ in 10 ml Wasser. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Diethylether werden 0.3 g (36%) grüngelbe Kristalle isoliert, die bei 95°C sintern. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1876, 1762, 1748 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): 7.60–7.25 (m, C_6H_5); 4.19 (s, Cp-Ring); 3.41 (q, NCH_2CH_3); 1.34 (d, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $^3J(\text{PH})$ 13.8 Hz); 1.33 (tt, NCH_2CH_3 , $^3J(\text{NH})$ 1.8 Hz) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO): –9.9 ppm. Analyse: Gef.: C, 66.50; H, 7.22; N, 2.59. $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{CrNO}_3\text{P}$ ber.: C, 66.77; H, 7.23, N, 2.51%. Mol.-Gew. 557.6.

(c) *Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl[η^5 -(2-diphenylphosphino-2-propyl)cyclopentadienyl]chromat (4).* Analog erhält man aus 0.7 g (1.3 mmol) **2** in 10 ml Methanol und einer wässrigen Lösung von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$ im Überschuss 0.25 g (26%) eines orangeroten Pulvers vom Schmp. 106–110°C. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1880, 1757 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CD_3CN): 8.02–7.20 (m, 30H, C_6H_5); 4.20 (m, 4H, Cp-Ring); 1.28 (d, 6H, CH_3 , $^3J(\text{PH})$ 13.4 Hz) ppm. Analyse: Gef.: C, 72.40, H, 5.59. $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{CrO}_3\text{P}_2$ ber.: C, 72.32; H, 5.52%. Mol.-Gew. 730.8.

(d) *Thallium-tricarbonyl[η^5 -(2-diphenylphosphino-2-propyl)cyclopentadienyl]chromat (5).* 0.45 g (0.8 mmol) **1** werden durch Erwärmen in 30 ml Wasser gelöst und unter kräftigem Rühren teilweise mit 1.0 g (3.8 mmol) TlNO_3 versetzt. Nach 10 min wird der orangerote Niederschlag von der fast farblosen Mutterlauge abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen. Man erhält 0.51 g (97%) eines orange-farbenen, sehr luftempfindlichen Pulvers, das sich ab ca. 220°C zersetzt.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1888, 1771 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): 7.61–7.35 (m, 10H, C_6H_5); 4.33 (m, 4H, Cp-Ring); 1.32 (d, 6H, CH_3 , $^3J(\text{PH})$ 13.8 Hz) ppm. Analyse: Gef.: C, 41.30; H, 3.29. $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{CrO}_3\text{PTl}$ ber.: C, 43.73; H, 3.19%. Mol.-Gew. 631.8.

(e) *Umsetzung von 2 mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$.* Eine Mischung von 0.7 g (1.3 mmol) **2**

und 0.74 g (1.5 mmol) $(C_6H_5)_3PAuCl$ in 60 ml THF wurde 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Man zog das Lösungsmittel im Vakuum ab, extrahierte den öligen, gelbbraunen Rückstand mit 100 ml Toluol und engte das Filtrat auf 25 ml ein. Nach Zugabe von 10 ml Hexan wurde die Lösung 12 h bei $-30^\circ C$ aufbewahrt, wobei 200 mg eines gelben Feststoffes ausfielen. Dieser konnte jedoch aufgrund seiner Zersetzlichkeit in Lösung nicht als das gesuchte $[\eta^5-C_5H_4C(CH_3)_2P(C_6H_5)_2]Cr(CO)_3AuP(C_6H_5)_3(Cr-Au)$ identifiziert werden.

(f) *Umsetzung von 2 mit CH_3I .* Zu 0.94 g (1.75 mmol) **2** in 30 ml THF gibt man unter kräftigem Rühren 2 ml Methyljodid. Innerhalb weniger Sekunden färbt sich der Ansatz rotbraun und es fällt ein feiner, farbloser Niederschlag aus. Nach 1 h gibt man 20 ml Hexan hinzu, filtriert und engt das Filtrat zur Trockene ein. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus 20 ml siedendem Hexan erhält man 0.32 g (75%) rotviolette Kristalle, bei denen es sich nach den spektroskopischen Daten um reines **1** [10] handelt.

(g) *Kalium-(2-diphenylphosphino-2-propyl)cyclopentadienid · THF (7).* Zu 1.7 g (4.3 mmol) $KP(C_6H_5)_2 \cdot 2C_4H_8O_2$ in 10 ml THF tropft man unter Rühren eine Lösung von 0.45 g (4.2 mmol) 6,6-Dimethylfulven in 10 ml THF. Dabei hellt sich die Farbe von orangerot nach gelb auf. Der Ansatz wird noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend zur Trockene eingedampft. Das zurückbleibende zähe Öl kann durch Behandeln mit Diethylether in eine kristalline Form gebracht werden. Man erhält 0.6 g (35%) eines farblosen Kristallpulvers, das sich bei $175-180^\circ C$ unter Braunfärbung zersetzt.

IR (KBr): 3050, 2855, 1477, 1430, 1115, 1042, 741, 697 cm^{-1} . 1H -NMR (90 MHz, CD_3CN): 7.82–7.29 (m, C_6H_5 + Cp-Ring); 3.61, 1.77 (m, THF); 1.45 (d, CH_3 , $^3J(PH)$ 15.0 Hz) ppm. Analyse: Gef.: C, 71.31, H, 6.80. $C_{20}H_{20}KP \cdot C_4H_8O$ ber.: C, 71.61; H, 7.01%. Mol.-Gew. 402.6.

(h) *Umsetzung von 7 mit Eisen(II)chlorid.* Zu 0.65 g (5 mmol) wasserfreiem $FeCl_2$ in 50 ml THF tropfte man unter Rühren eine Lösung von 1.6 g (4 mmol) **7** in 50 ml THF, wobei eine rotbraune Färbung auftrat. Der Ansatz wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend filtriert und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Durch Umkristallisieren des Rückstands aus 40 ml Toluol/Hexan (1/1) erhielt man 1.0 g gelbbraune Kristalle, die sich jedoch spektroskopisch und analytisch nicht eindeutig als das gesuchte 1,1'-Bis(2-diphenylphosphino-2-propyl)ferrocen identifizieren liessen.

4. Natrium-tricarbonyl $\{\eta^5-[2-(1,3-cyclopentadienyl)-2-propyl]cyclopentadienyl\}$ chromat · 0.5THF (**8**)

Zu 0.9 g (3.7 mmol) **1** in 20 ml THF tropft man unter Rühren 4 ml einer 1-molaren Lösung von NaC_5H_5 in THF, wobei eine rasche Farbaufhellung von rotbraun nach gelb eintritt. Die nun äusserst luftempfindliche Reaktionslösung wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Durch kräftiges Rühren mit 20 ml Diethylether lässt sich der zunächst ölige Rückstand verfestigen. Nach Waschen mit Diethylether (10 ml) und Trocknen im Vakuum erhält man 1.32 g (88%) eines feinen, fast farblosen Pulvers. Die Verbindung **8** besitzt keinen definierten Schmp. und entzündet sich beim geringsten Luftzutritt.

IR(KBr): $\nu(CO)$ 1875, 1736, 1697 cm^{-1} . 1H -NMR (80 MHz, CD_3CN): 6.62, 6.30–6.08, 5.88 (m, CH unkoord.); 4.45, 4.24, (m, je 2H, Cp koordiniert.); 3.64 (m, 4H, THF); 2.89 (m, CH_2 unkoord.); 1.79 (m, THF); 1.40, 1.39 (s, CH_3) ppm. $C_{16}H_{15}CrNaO_3 \cdot 0.5C_4H_8O$ Mol.-Gew. 402.4.

5. Reduktion von (η^6 -Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen mit Kalium

(a) *Kalium-tricarbonyl(η^5 -isopropylcyclopentadienyl)chromat (10).* 0.8 g (3.3 mmol) **1** in 30 ml THF werden 1.5 h mit 1.7 g (43.5 mmol) blanken Kaliumstückchen gerührt. Dabei erfolgt ein Farbumschlag von rotbraun nach gelb. Nach Abfiltrieren des unverbrauchten Kaliums zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Durch mehrstündiges Rühren mit 50 ml Diethylether kann der ölige Rückstand zur Kristallisation gebracht werden. Man erhält 0.43 g (46%) eines pyrophoren, beigefarbenen Pulvers, das keinen definierten Schmp. besitzt. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1883, 1740 cm^{-1} . Auf eine Elementaranalyse musste wegen der extremen Luftempfindlichkeit der Substanz verzichtet werden.

(b) *Kalium-(η^5 -benzhydrylcyclopentadienyl)tricarbonylchromat · 0.5THF (11).* Eine Lösung von 1.10 g (3.0 mmol) **9** in 60 ml THF wird 2 h mit ca. 3 g blanken Kaliumstückchen gerührt. Dabei hellt sich die Farbe des Ansatzes deutlich nach hellbraun auf. Man filtriert unumgesetztes Kalium ab, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und löst das zurückbleibende braune Öl in 5 ml THF. Durch langsame Zugabe von 100 ml Diethylether kann das Kaliumsalz **11** ausgefällt werden. Man erhält 0.64 g (48%) eines pyrophoren, blassgelben Pulvers, das sich ab ca. 240°C zersetzt.

IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 1868, 1710 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, Aceton- d_6): 7.23–7.13 (m, 10H C_6H_5); 5.18 (s, CH); 4.27, 4.07 (m, je 2H, Cp-Ring); 3.61, 1.77 (m, THF) ppm. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{CrKO}_3 \cdot 0.5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ Mol.-Gew. 442.5.

(c) *Tetraphenylphosphonium-(η^5 -benzhydrylcyclopentadienyl)tricarbonylchromat (12).* 0.6 g (1.6 mmol) **9** werden in der oben angegebenen Weise reduziert. Nach Filtration und Eindampfen wird der Rückstand in 30 ml N_2 -gesättigtem Wasser gelöst und durch Zugabe von 0.84 g (2 mmol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$ das Tetraphenylphosphoniumsalz **12** ausgefällt. Man erhält 1.0 g (88%) eines orangeroten Kristallpulvers ohne definierten Schmp. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1884, 1758 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 7.89–7.04 (m, 30H, C_6H_5); 5.08 (s, CH); 4.33, 4.15 (m, je 2H, Cp-Ring) ppm. Analyse: Gef.: C, 78.08; H, 5.14. $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{CrO}_3\text{P}$ ber.: C, 76.48; H, 4.99%. Mol.-Gew. 706.8.

(d) *(η^5 -Benzhydrylcyclopentadienyl)tricarbonyl(triphenylphosphanaurio)chrom-(Cr–Au) (13).* 0.6 g (1.6 mmol) **9** in 30 ml THF werden in der unter 5(b) angegebenen Weise mit 1.5 g Kalium reduziert. Nach Filtration der Reaktionslösung tropft man 0.8 g (1.6 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PAuCl}$ in 20 ml THF langsam (1 h) zu. Der Ansatz wird 1 h bei 40°C und anschliessend 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, nimmt den Rückstand in 20 ml Toluol auf und filtriert das entstandene KCl ab. Nach Einengen auf 10 ml wird **13** durch langsame Zugabe von Hexan (ca. 100 ml) ausgefällt. Man isoliert 0.3 g (22%) eines gelbbraunen Pulvers vom Schmp. 144°C (Zers.).

IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 1930, 1851, 1816 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 7.61–7.02 (m, 25H, C_6H_5); 5.12 (s, CH); 4.73 (m, Cp-Ring) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol): 44.7 ppm. Analyse: Gef.: C, 55.98; H, 3.70. $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{AuCrO}_3\text{P}$ ber.: C, 56.67; H, 3.66%. Mol.-Gew. 826.6.

6. Synthese des (η^5 -Benzhydrylcyclopentadienyl) $\text{Cr}(\text{CO})_3^-$ -Anions aus 6,6-Diphenylfulven

(a) *Benzhydrylcyclopentadien.* Zu 3.0 g (7.91 mmol) LiAlH_4 in 200 ml Diethylether gibt man unter Rühren eine Lösung von 8.6 g (37.3 mmol) 6,6-Diphenylfulven in 50 ml Diethylether. Das Gemisch wird 12 h unter Rückfluss gekocht. Dabei färbt

sich die orange-braune Lösung gelb und es bildet sich ein dichter, farbloser Niederschlag. Die entstandene Suspension wird vorsichtig mit 100 ml Methanol solvolysiert. Anschliessend gibt man soviel 2N HCl zu, bis eine klare Lösung entstanden ist (ca. 125 ml). Die Etherphase wird abgetrennt, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 7.6 g (88%) Benzhydrylcyclopentadien als blassgelbes Öl, das im Kühlschrank kristallisiert. Das Rohprodukt kann direkt für die Darstellung des Lithiumderivats verwendet werden.

(b) *Lithium-benzhydrylcyclopentadienid*. Zu 7.6 g (32.7 mmol) Benzhydrylcyclopentadien in 140 ml Diethylether tropft man bei -78°C 25.6 ml einer 1.35 molaren n-Butyllithium-Lösung in Hexan. Dabei fällt Lithiumbenzhydrylcyclopentadienid als dichter, farbloser Niederschlag aus, der nach Erwärmen auf Raumtemperatur abfiltriert, mit Diethylether (30 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

(c) *Tetraphenylphosphonium-(η^5 -benzhydrylcyclopentadienyl)tricarbonylchromat (12)*. 3.0 g (12.6 mmol) Lithium-benzhydrylcyclopentadienid und 3.55 g (13.7 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ werden in 160 ml THF 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird filtriert, das Lösungsmittel in Vakuum abgezogen und der Rückstand in 75 ml N_2 -gesättigtem Wasser aufgenommen. Bei Zugabe von $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Cl}$ entsteht ein orangeroter Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser (2×20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält 4.63 g (52%) eines orangefarbenen Phosphoniumsalzes, das nach den spektroskopischen Daten mit der aus $(\eta^6\text{-6,6-Diphenylfulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ durch Reduktion erhaltenen Verbindung **12** identisch ist.

7. Reaktionen von $(\eta^5\text{-6-Dimethylaminofulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**15**) mit Nukleophilen

(a) *Umsetzung von 15 mit Methylentriphenylphosphoran*. Zu 0.72 g (2.8 mmol) **15** in 100 ml THF tropfte man eine Lösung von 1.74 g (6.3 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 20 ml THF. Nach kurzer Zeit liess sich die Abspaltung von Dimethylamin nachweisen. Der Ansatz wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in wenig THF auf und fällte das Produkt mit Hexan. Man erhielt 0.8 g (59%) eines braunen Pulvers vom Schmp. $110\text{--}115^\circ\text{C}$ (Zers.). Die Substanz erwies sich als so zersetzlich, dass sie nur durch ein IR-Spektrum [KBr , $\nu(\text{CO})$ 1900, 1789, 1775 cm^{-1}] charakterisiert werden konnte. Das Vorliegen des gesuchten Tricarbonyl(η^5 -fulvenylmethylen-triphenylphosphoran)chroms konnte daher nicht eindeutig nachgewiesen werden.

(b) *6-Fulvenylmethylen-triphenylphosphoran (17)*. Eine Lösung von 0.93 g (7.7 mmol) **14** und 2.12 g (7.7 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 120 ml Toluol wird 3 h bei 50°C gerührt. Dabei entweicht Dimethylamin. Anschliessend wird filtriert und das Filtrat 12 h bei -30°C aufbewahrt. Das ausgeschiedene Produkt wird durch Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Man erhält 0.73 g (28%) glänzende, rotbraune Nadeln vom Schmp. 111°C .

IR (KBr): 1537, 1245, 1222, 847 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 7.79–7.49 (m, C_6H_5); 7.22 (m, 2H, CH); 6.82–6.71 (m, 1H, Cp-Ring); 6.38 (m, 1H, Cp-Ring); 6.15 (m, 2H, Cp-Ring) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2): 17.6 ppm. Analyse: Gef.: C, 85.09; H, 6.36. $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{P}$ ber.: C, 85.21; H, 6.01%. Mol.-Gew. 352.4.

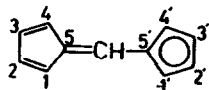
(c) *Tetraphenylphosphonium-tricarbonyl(η^5 -fulvenylcyclopentadienyl)chromat (19)*. Zu 1.0 g (3.9 mmol) **15** in 60 ml THF gibt man tropfenweise 4 ml einer 1N NaC_5H_5 -Lösung in THF. Dabei tritt eine intensive, permanganatähnliche Färbung

auf. Man lässt 2 h bei 50°C rühren, wobei man das abgespaltene Dimethylamin mehrmals durch N₂ verdrängt. Nach Filtration wird mit 200 ml N₂-gesättigtem Wasser verdünnt und das Phosphoniumsalz **19** durch Zugabe von 2 g [(C₆H₅)₄P]Br ausgefällt. Der violette Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.3 g (54%) glänzende, violette Blättchen vom Schmp. 88–90°C.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1880, 1752 cm⁻¹. ¹H-NMR (80 MHz, Aceton-d₆): 7.89–7.79 (m, 20H, C₆H₅); 6.78–6.06 (m, 5H, H6 + Fulven-Ring); 4.97, 5.54 (t, je 2H, Cp-Ring) ppm. Analyse: Gef.: C, 73.03; H, 4.60. C₃₈H₂₉CrO₃P ber.: C, 74.02; H, 4.74%. Mol.-Gew. 616.6.

(d) *Tetraphenylphosphonium-μ-(η⁵: η⁵-fulvenyl-cyclopentadienyl)hexacarbonyldichromat (20)*. 1.06 g (4.1 mmol) **15** in 50 ml THF werden mit 4 ml einer 1 N NaC₅H₅-Lösung in THF versetzt. Die nun permanganatfarbene Reaktionslösung wird 15 min bei 50°C gerührt, während das abgespaltene Dimethylamin mehrmals abgepumpt wird. Anschliessend wird eine Lösung von 1.08 g (4.2 mmol) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ in 50 ml THF zugegeben, wobei die Farbe nach tiefblau umschlägt. Man lässt noch 30 min bei 50°C rühren und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der tiefblaue Rückstand wird mit 30 ml Ether gewaschen und in einer Mischung von 30 ml THF und 200 ml N₂-gesättigtem Wasser gelöst. Bei Zugabe von 2.5 g [(C₆H₅)₄P]Br entsteht ein dunkelblauer Niederschlag, der abfiltriert mit Wasser (2 × 20 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Durch Umkristallisieren aus CH₃CN/Diethylether erhält man 1.85 g (61%) schwarzblaue, kupferglänzende Blättchen vom Schmp. 172°C (Zers.). Die Substanz löst sich nur in polaren Lösungsmitteln wie THF, Aceton oder Acetonitril und ist sehr luftempfindlich.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1883, 1788 cm⁻¹. ¹H-NMR (90 MHz, Aceton-d₆): 8.07–7.77 (m, C₆H₅); 4.94 (s, C₅H₄); 4.28 (s, CH) ppm. ¹³C-NMR (Aceton-d₆): 242.1 (CO); 136.4(s),



135.6 (d, $J(\text{CP})$ 11 Hz), 131.4 (d, $J(\text{CP})$ 9 Hz), 122.6 (d, $J(\text{CP})$ 78 Hz)[C₆H₅]; 117.0 (CH); 94.4 (C(5,5')); 88.7, 88.3 (Cp-Ringe) ppm. Analyse: Gef.: C, 65.17; H, 4.03; P, 4.41. C₄₁H₂₉Cr₂O₆P ber.: C, 65.43; H, 3.88; P, 4.11%. Mol.-Gew. 752.7.

8. Umsetzung von [η⁵-6,6-Bis(dimethylamino)fulven]Cr(CO)₃ mit NaC₅H₅

Zu 1.32 g (4.4 mmol) [η⁵-6,6-Bis(dimethylamino)fulven]Cr(CO)₃ in 50 ml THF gibt man 6 ml einer 1.1 N NaC₅H₅-Lösung in THF. Im Gegensatz zur analogen Umsetzung von **15** mit NaC₅H₅ konnte bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden. Der Ansatz wurde nun 24 h unter Rückfluss gekocht, filtriert und zur Trockene eingedampft. Man löste den zurückbleibenden Feststoff in Wasser (100 ml), filtrierte die hellrote Lösung und fällte durch Zugabe von 2.8 [(C₆H₅)₄P]Br. Man erhielt 2.46 g eines hellbraunen Pulvers, dessen IR-Spektrum nur sehr schwache CO-Absorptionen aufwies.

9. Tetraphenylphosphonium-μ-[η⁵: η⁵-(6-dimethylamino-fulven-6-yl)-cyclopentadienyl]-hexacarbonyldichromat (21)

Eine Mischung aus 0.42 g (1.4 mmol) (η⁵-6-Dimethylamino-6-methyl-

thiofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ und der äquimolaren Menge NaC_5H_5 in 40 ml THF wird 3 h bei 50°C gerührt. Anschliessend versetzt man mit 0.36 g (1.4 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in 20 ml THF, wobei die Farbe des Ansatzes von violett und tiefblau wechselt. Nach 1 h wird filtriert, auf 20 ml eingengt, mit 150 ml Wasser verdünnt und das Produkt durch Zugabe von überschüssigem $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{Br}$ ausgefällt. Nach Abfiltrieren und Trocknen erhält man 0.78 g (70%) eines schwarzblauen, sehr luftempfindlichen Kristallpulvers, das sich ab ca. 225°C zersetzt.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1894, 1787 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, Aceton- d_6): 7.92–7.69 (m, C_6H_5); 5.20, 4.70 (t, je 4H, Cp-Ringe); 3.67 (s, 6H, CH_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 66.21; H, 4.60; N, 1.46. $\text{C}_{43}\text{H}_{34}\text{Cr}_2\text{NO}_6\text{P}$ ber.: C, 64.91; H, 4.31; N, 1.76%. Mol.-Gew. 795.7.

10. $(\eta^5\text{-5-Methylanilino-pentadienylidenfulven})\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$)

(a) *Tricarbonyl*($\eta^5\text{-5-methylanilino-pentadienylidenfulven}$)chrom (**23**). Eine Mischung von 2.21 g (10.0 mmol) **22** und 2.59 g (10.0 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ in 50 ml THF wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich der Ansatz tief braunviolett. Nach Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum erhält man einen öligen Rückstand, der bald zu violetten, grünschillernden Kristallen erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Toluol/Hexan (1/2) erhält man 2.75 g (74%) glänzende, violette Kristalle vom Schmp. 168°C (Zers.).

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1918, 1842, 1813 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 7.43–6.93 (m, C_6H_5); 6.72, 6.15, 6.03, 5.77, 5.51 (m, je 1H, CH); 5.36, 5.18, 5.09, 4.56 (m, Fulvenring); 3.25 (s, CH_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 64.52; H, 4.69; N, 3.47. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{CrNO}_3$ ber.: C, 64.68; H, 4.62; N, 3.77%. Mol.-Gew. 371.4.

(b) *Tricarbonyl*($\eta^5\text{-5-methylanilino-pentadienylidenfulven}$)molybdän (**24**). 1.7 g (7.3 mmol) **22** und 2.0 g (7.3 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ werden in 60 ml THF gelöst, wobei eine tiefviolette Färbung auftritt. Der Ansatz wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration gibt man 50 ml Heptan hinzu und engt im Vakuum auf ca. 40 ml ein. Der dabei entstandene Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.15 g (70%) eines braunvioletten Kristallpulvers, das sich ab ca. 150°C zersetzt. Die Substanz ist noch oxidationsempfindlicher als die Chromverbindung **23**.

IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1925, 1840, 1813 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 55.80; H, 3.98; N, 3.45. $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{MoNO}_3$ ber.: C, 57.84; H, 4.13; N, 3.39%. Mol.-Gew. 415.3.

11. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe **26–30**

Zu einer Lösung von 0.76 g (2 mmol) Ferrocenyldiphenylcarbenium-tetrafluoroborat (**25**) in 30 ml CH_2Cl_2 tropft man unter kräftigem Rühren das unverdünnte Phosphan, bis ein rascher Farbumschlag von schwarzblau nach orangegelb erfolgt. Anschliessend wird langsam Diethylether zugesetzt, wobei das Reaktionsprodukt als kristalliner, orangegelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgesaugt, gründlich mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die auf diese Weise hergestellten Phosphoniumsalze bilden luftstabile, orangegelbe Kristalle, die nur in polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 , Aceton oder Acetonitril gut löslich sind.

(a) *(Ferrocenyldiphenyl-methyl)trimethylphosphonium-tetrafluoroborat* (**26**). Ausb.: 0.89 g (86%); Schmp. 191°C. IR (KBr): 1488, 1441; 1058 (BF_4) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 7.48 (m, C_6H_5); 4.42, 3.78 (m, je 2H, C_5H_4); 4.08 (s, C_5H_5); 1.70

(d, CH_3 , $^2J(\text{PH})$ 12.4 Hz) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3): 138.2 ($\alpha\text{-C}_{\text{Phenyl}}$), 129.8, 129.6, 128.4 (*o*, *m*, *p*- C_{Phenyl}), 88.1 ($\text{C}_5\text{-Cp-Ring}$), 69.7 (unsubst. $\text{Cp-Ring} + \text{C}_{1-4}\text{-Cp-Ring}$) 54.5 (d, C_6 , $J(\text{PC})$ 46 Hz), 9.5 (d, CH_3 , $J(\text{PC})$ 50 Hz) ppm. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 36.0 ppm. Analyse: Gef.: C, 60.65; H, 5.67. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BF}_4\text{FeP}$ ber.: C, 60.62; H, 5.67%. Mol.-Gew. 515.1.

(b) (*Ferrocenyldiphenyl-methyl*)triethylphosphonium-tetrafluoroborat (27). Ausb.: 1.01 g (91%); Schmp. 157–158°C. IR(KBr): 1487, 1440; 1060 (BF_4) cm^{-1} . ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): 7.49 (m, 10H, C_6H_5); 4.42, 3.84 (m, je 2H, C_5H_4); 4.05 (s, C_5H_5); 2.24 (dq, CH_2 , $^2J(\text{PH})$ 11.2, $^3J(\text{HH})$ 7.3 Hz); 0.90 (dt, CH_3 , $^3J(\text{PH})$ 17.3 Hz) ppm. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 42.9 ppm. Analyse: Gef.: C, 62.69; H, 6.26. $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{BF}_4\text{FeP}$ ber.: C, 62.62; H, 6.16%. Mol.-Gew. 556.2.

(c) *Tributyl(ferrocenyldiphenyl-methyl)phosphonium-tetrafluoroborat* (28). Ausb. 1.3 g (88%); Schmp. 135°C. IR(KBr): 1487, 1463; 1070, 1044 (BF_4) cm^{-1} . ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): 7.52 (m, C_6H_5), 4.45, 3.83 (m, je 2H, C_5H_4); 4.08 (s, C_5H_5); 2.23–2.00 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 1.37–0.92 (m, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 0.78 (t, $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^3J(\text{HH})$ 5.9 Hz) ppm. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 38.6 ppm. Analyse: Gef.: C, 65.80; H, 7.25. $\text{C}_{35}\text{H}_{46}\text{BF}_4\text{FeP}$ ber.: C, 65.65; H, 7.24%. Mol.-Gew. 640.4.

(d) (*Ferrocenyldiphenyl-methyl*)dimethylphenylphosphonium-tetrafluoroborat (29) Ausb.: 1.03 g (89%); Schmp. 161°C. IR(KBr): 1582, 1488, 1434; 1048 (BF_4) cm^{-1} . ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): 7.46, 6.94–6.73 (m, 15H, C_6H_5); 4.39, 3.52 (m, je 2H, C_5H_4); 4.02 (s, C_5H_5); 2.14 (d, CH_3 , $^2J(\text{PH})$ 12.2 Hz) ppm. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 28.4 ppm. Analyse: Gef.: C, 64.64; H, 5.29. $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{BF}_4\text{FeP}$ ber.: C, 64.62; H, 5.25%. Mol.-Gew. 576.2.

(e) (*Ferrocenyldiphenyl-methyl*)methyldiphenylphosphonium-tetrafluoroborat (30). Ausb.: 0.88 g (69%); Schmp. 153°C. IR (KBr): 1585, 1490, 1436; 1058 (BF_4) cm^{-1} . ^1H -NMR (90 MHz, CDCl_3): 7.63–6.88 (m, 20H, C_6H_5); 4.46, 3.55 (m, je 2H, C_5H_4); 3.97 (s, C_5H_5); 2.50 (d, CH_3 , $^2J(\text{PH})$ 11.2 Hz) ppm. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): 21.0 ppm. Analyse: Gef.: C, 67.87; H, 5.13. $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{BF}_4\text{FeP}$ ber.: C, 67.74; H, 5.05%. Mol.-Gew. 638.3.

(f) (*2-Diphenylphosphino-ethyl*)(ferrocenyldiphenyl-methyl)diphenylphosphonium-tetrafluoroborat (31). Für die Umsetzung mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan wurde die Allgemeine Arbeitsvorschrift folgendermassen abgewandelt: Zu 2.1 g (5.8 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan in 40 ml CH_2Cl_2 /Diethylether (1/2) tropft man sehr langsam (~ 1 h) unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1.1 g (2.5 mmol) **25** in 30 ml CH_2Cl_2 . Jeder Tropfen reagiert unter Farbumschlag nach orange und nach kurzer Zeit beginnen orangefarbene Kristalle auszufallen. Nach Zugabe von 30 ml Diethylether wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und der Niederschlag anschliessend abgesaugt. Der Rückstand wird gründlich mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.30 g (41%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 230–232°C (Zers.).

IR (KBr): 1582, 1490, 1435; 1050 (BF_4) cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 68.98; H, 5.02. $\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{BF}_4\text{FeP}_2$ ber.: C, 70.36; H, 5.18%. Mol.-Gew. 836.5.

12. Dicarbonyl(η^5 -6,6-dimethylfulven)(triphenylphosphan)chrom (32)

Eine Lösung von 1.0 g (4.1 mmol) **1** und 1.2 g (4.6 mmol) Triphenylphosphan in 150 ml Pentan wird unter Rühren bei Raumtemperatur bestrahlt (Umlaufapparat: Firma Mangels; 125 W-Quecksilber-Hochdrucklampe: Firma Philips). Nach kurzer Zeit setzt eine stetige CO -Entwicklung ein und nach ca. 15 min beginnt die Bildung

eines sehr feinen, violetten Niederschlags. Nach 8 h wird der Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Durch erneute Zugabe von 1.2 g Triphenylphosphan und achttündige Bestrahlung kann ein weiterer Anteil der Substanz isoliert werden. Man erhält 0.59 g (30%) eines violetten, sehr luftempfindlichen Pulvers, das sich ab ca. 260°C zersetzt. Die Verbindung **32** löst sich in Toluol, THF oder Aceton mit braunvioletter Farbe und ist auch unter Schutzgas nur wenige Tage haltbar.

IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1908, 1828 cm^{-1} . ^1NMR (80 MHz, Aceton- d_6): 7.38 (m, 15H, C_6H_5); 4.66 (t, 2H, Fulvenring); 4.39 (m, 2H, Fulvenring); 2.30 (s, 6H, CH_3) ppm. Analyse: Gef.: C, 69.55; H, 5.20. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{CrO}_2\text{P}$ ber.: C, 70.58; H, 5.29%. Mol.-Gew. 476.5

13. Photochemische Reaktion von **1** mit Trimethylphosphit

Eine Lösung von 0.5 g (2.1 mmol) **1** und 0.48 ml (4.1 mmol) Trimethylphosphit in 150 ml Pentan wurde 8 h bei Raumtemperatur bestrahlt (Apparatur siehe oben). Dünnschichtchromatographisch liess sich neben geringen Mengen des Ausgangskomplexes **1** nur ein rotes Reaktionsprodukt nachweisen. Nach Filtration engte man die Lösung auf 20 ml ein und liess bei -30°C kristallisieren (12 h). Das ausgefallene Produkt wurde durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt und im Vakuum getrocknet. Es wurden 0.18 g (25%) rotviolette Kristalle erhalten, die wegen ihrer Unbeständigkeit nur durch ein IR-Spektrum charakterisiert werden konnten. IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1895, 1828 cm^{-1} .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln. Der Studienstiftung des Deutschen Volkes sind wir für die Gewährung eines Promotionsstipendiums (an F.E.) zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 109.
- 2 R.C. Kerber und D.J. Ehnthold, *Synthesis*, (1970) 449.
- 3 U. Behrens, *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg 1981.
- 4 W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 165.
- 5 V.I. Zdanovich, A.Z. Seitembetova und V.N. Setkina, *Russ. Chem. Rev.*, 51 (1982) 659.
- 6 E. Weiss und W. Hübel, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1186.
- 7 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 335.
- 8 U. Behrens und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 96 (1975) 399.
- 9 O. Koch, F. Edelmann, B. Lubke und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3049.
- 10 B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 11 und dort zitierte Literatur.
- 11 R.L. Cooper, E.O. Fischer und W. Semmlinger, *J. Organomet. Chem.*, 9 (1967) 333.
- 12 F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 31.
- 13 O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 313.
- 14 V.N. Setkina, B.N. Strunin und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 325.
- 15 T. Kauffmann, J. Ennen, H. Lhotak, A. Rensing, F. Steinseifer und A. Woltermann, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 328.
- 16 T. Kauffmann, J. Ennen und K. Berghus, *Tetrahedron Lett.*, (1984) 1971.
- 17 T. Kauffmann, E. Antfang und J. Olbrich, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1022.
- 18 J.H. Day, *Chem. Rev.*, 53 (1953) 167.
- 19 E.D. Bergmann, *Progr. Org. Chem.*, 3 (1955) 81.

- 20 P. Yates, *Adv. Alicycl. Chem.*, 2 (1968) 59.
- 21 K.L. Rinehart, A.K. Frerichs, P.A. Kittle, L.F. Westmann, D.H. Gustafson, R.L. Pruett und J.E. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4111.
- 22 H.B. Laing und K.N. Trueblood, *Acta Cryst.*, 19 (1965) 373.
- 23 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 801.
- 24 B. Lubke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1978) 327.
- 25 V.N. Setkina, B.N. Strunin und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 325.
- 26 F. Ramirez und S. Levy, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 67.
- 27 H.A. Staab, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- 28 K. Hafner, K.H. Vöpel, G. Ploss und C. König, *Liebigs Ann. Chem.*, 661 (1963) 52.
- 29 J. Thiele, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 33 (1900) 666.
- 30 A. Cassens, P. Eilbracht, A. Nazzari, W. Prössdorf und V.T. Mueller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 6367.
- 31 W. König, *J. Prakt. Chem.*, [2]112 (1926) 1.
- 32 Th. Zincke und W. Würker, *Liebigs Ann. Chem.*, 338 (1905) 107.
- 33 K. Hafner, *Liebigs Ann. Chem.*, 606 (1957) 79.
- 34 J.H. Richards und E.A. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 3484.
- 35 M. Cais, *Organomet. Chem. Rev.*, 1 (1966) 435.
- 36 R. Pettit und L.W. Maynes in G.A. Olah und P.v.R. Schleyer (Hrsg.), *Carboniumions*, Vol. V, Wiley New York-London-Sydney-Toronto, 1976, S. 2293.
- 37 U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) 89.
- 38 S. Allenmark, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 371.
- 39 K. Hafner, K.H. Vöpel, G. Ploss und C. König, *Org. Synth.*, 47 (1967) 52.
- 40 C. Kowala und J. Swan, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 547.
- 41 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Metal-Organ. Chem.*, 4 (1974) 149.
- 42 R. Köster, D. Simic und M.A. Grassberger, *Liebigs Ann. Chem.*, 739 (1970) 211.
- 43 W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 458 (1979) 26.
- 44 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 433.