

ÜBERGANGSMETALL-FULVEN-KOMPLEXE

XXVI*. DUALE REAKTIVITÄT DES $[\eta^5\text{-(C}_5\text{H}_4\text{CHO)Cr(CO)}_3]^-$ -ANIONS GEGENÜBER ELEKTROPHILEN: EIN NEUER SYNTHESEWEG ZU FUNKTIONELL SUBSTITUIERTEN CYCLOPENTADIENYL-KOMPLEXEN UND (FULVEN)Cr(CO)₃-DERIVATEN. MOLEKÜL- UND KRISTALLSTRUKTUR VON $(\eta^6\text{-FULVENYLBENZOAT)Cr(CO)}_3$ UND $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO)Cr(CO)}_3\text{Au(PPh}_3)$

FRANK EDELMANN, SUSANNE TÖFKE und ULRICH BEHRENS*

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

(Eingegangen den 14. Januar 1986)

Summary

The reactivity of the $(\eta^5\text{-formylcyclopentadienyl)M(CO)}_3$ anions ($M = \text{Cr, Mo, W}$) towards electrophilic reagents has been studied. Electrophilic attack at the metal was found for molybdenum and tungsten, while the chromium derivative exhibits a novel type of dual reactivity. Oxidation of the anions leads to the dimeric formylcyclopentadienyl complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO)M(CO)}_3]_2$. Seven-coordinated compounds of the general type $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO)M(CO)}_3\text{X}$ ($X = \text{I, Sn(CH}_3)_2\text{Cl, Au(PPh}_3)$) are obtained by treatment of the anions with I_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ and $(\text{Ph}_3\text{P)AuCl}$, respectively. The molecular structure of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO)Cr(CO)}_3\text{Au(PPh}_3)$ has been determined by X-ray diffraction. The molecule has a linear Cr–Au–P geometry and contains two semi-bridging carbonyl groups. Protonation of the $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO)M(CO)}_3]^-$ anions ($M = \text{Mo, W}$) via the unstable hydrides $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO)M(CO)}_3\text{H}$ yields the dimers $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO)M(CO)}_3]_2$. The chromium derivative $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO)Cr(CO)}_3]^-$ is also accessible to electrophilic attack at the oxygen atom of the formyl substituent. In this way a series of new $(\eta^6\text{-fulvene)Cr(CO)}_3$ complexes has been prepared by treatment of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO)Cr(CO)}_3]^-$ with various acyl halides RCOCl ($R = \text{CH}_3, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{OC}_2\text{H}_5$). A binuclear $\eta^6\text{-fulvene}$ complex has been synthesized from the Cr anion and $\text{ClOC(CH}_2)_6\text{COCl}$. The complex $(\eta^6\text{-fulvenylbenzoate)Cr(CO)}_3$ was characterized by X-ray crystallography. The fulvene ligand is coordinated in the η^6 -fashion with a strong Cr– C_{exo} interaction ($d(\text{Cr}–\text{C}_{exo})$ 238.7(5) pm).

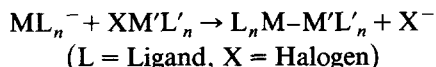
* Teil XXV siehe Ref. 1.

Zusammenfassung

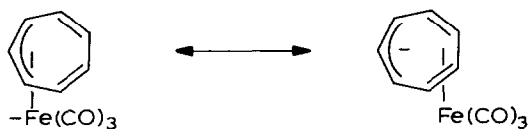
Die Reaktivität der (η^5 -Formylcyclopentadienyl) $M(\text{CO})_3$ -Anionen ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) gegenüber elektrophilen Reagenzien wurde untersucht. Im Falle des Molybdäns und Wolframs erfolgt der elektrophile Angriff am Metall, während das Chromderivat eine neuartige duale Reaktivität zeigt. Oxidation der Anionen führt zu den dimeren Formylcyclopentadienyl-Komplexen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})M(\text{CO})_3]_2$. Siebenfach koordinierte Komplexe des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})M(\text{CO})_3X$ ($X = \text{I}, \text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}, \text{Au}(\text{PPh}_3)$) werden durch Umsetzung der Anionen mit I_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ oder $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ erhalten. Die Molekülstruktur von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3\text{Au}(\text{PPh}_3)$ wurde röntgenographisch bestimmt. Das Molekül besitzt eine lineare Cr-Au-P -Anordnung und enthält zwei halbverbrückende Carbonylgruppen. Die Protonierung der $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})M(\text{CO})_3]^-$ -Anionen ($M = \text{Mo}, \text{W}$) führt über die instabilen Hydride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})M(\text{CO})_3\text{H}$ zu den Dimeren $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})M(\text{CO})_3]_2$. Beim Chromderivat $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ kann der elektrophile Angriff auch am Sauerstoffatom des Formylsubstituenten erfolgen. Auf diese Weise wurde durch Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ mit verschiedenen Acylhalogeniden RCOCl ($R = \text{CH}_3, t\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5, p\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{OC}_2\text{H}_5$) eine Reihe neuer (η^6 -Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe dargestellt. Ein zweikerniger η^6 -Fulven-Komplex wurde aus dem Cr-Anion und $\text{ClOC}(\text{CH}_2)_6\text{COCl}$ synthetisiert. Die Verbindung (η^6 -Fulvenylbenzoat) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurde röntgenographisch charakterisiert. Der Fulvenligand liegt in der η^6 -koordinierten Form vor und es besteht eine starke Cr-C_{exo} -Wechselwirkung ($d(\text{Cr-C}_{\text{exo}}) 238.7(5) \text{ pm}$).

Einführung

Eines der wichtigsten Verfahren zur Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen ist die Reaktion anionischer Metall-Komplexe mit elektrophilen Reagenzien wie Übergangsmetallhalogeniden oder Halogenokomplexen [2]. Mittels dieser Synthesemethode konnten nahezu alle Kombinationen von Metall-Metall-Bindungen für die Elemente der Gruppen 4 bis 11 verwirklicht werden. Auch für die Synthese von Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Derivaten ist die Reaktion anionischer Übergangsmetall-Komplexe mit den entsprechenden Elementhalogeniden oft die Methode der Wahl [3].



Anionkomplexe wie die Carbonylmetallate reagieren dabei in der Regel in übersichtlicher Weise unter elektrophilem Angriff am Metall. In besonders gelagerten Fällen kann es jedoch auch zu einer dualen Reaktivität kommen, d.h. alternativ zur Ausbildung der Metall-Metall-Bindung kann der Angriff des Elektrophils auch am Liganden erfolgen. Ein gut untersuchtes Beispiel ist das $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$ -Anion [4,5]:



Reaktionen von $[(C_7H_7)Fe(CO)_3]^-$ mit Organosilyl- und -germylhalogeniden (R_3SiCl bzw. R_3GeCl) führen unter elektrophilem Angriff am Cycloheptatrienylring zu η^4 -Dienkomplexen des Typs $(\eta^4-C_7H_7MR_3)Fe(CO)_3$, ($M = Si, Ge$) [6]. Analog reagieren Carbonsäurechloride [7]. Elektrophiler Angriff am Eisen erfolgt dagegen bei Reaktionen von $[(C_7H_7)Fe(CO)_3]^-$ mit Übergangsmetallhalogeniden wie $[Rh(CO)_2Cl]_2$ und $[Mn(CO)_4Br]_2$. Unter Ausbildung einer Fe-M-Bindung erhält man Heterozweikernkomplexe des Typs $(\mu-C_7H_7)Fe(CO)_3M(CO)_n$, ($M(CO)_n = Rh(CO)_2, Mn(CO)_3$) [8].

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die duale Reaktivität des kürzlich von uns beschriebenen $(\eta^5$ -Formylcyclopentadienyl)tricarboxylchromat-Anions $[(\eta^5-C_5H_4CHO)Cr(CO)_3]^-$ [9] gegenüber verschiedenartigen Elektrophilen. Durch die systematische Untersuchung dieser Chemie konnten neuartige Synthesewege zu funktionell substituierten Cyclopentadienylverbindungen sowie zu $(\eta^6$ -Fulven) $Cr(CO)_3$ -Komplexen erschlossen werden.

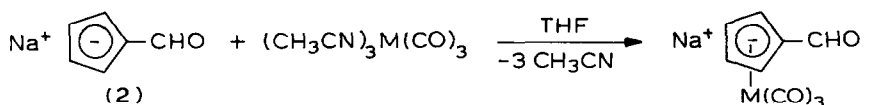
Ergebnisse und Diskussion

Das Formylcyclopentadienyl-Anion, $C_5H_4CHO^-$ (**1**) wurde erstmals 1964 von Hafner et al. [10] durch Hydrolyse von 6-Dimethylaminofulven erhalten. Reines Natrium-formylcyclopentadienid **2** ist in einfacher Weise durch Umsetzung von NaC_5H_5 mit Ameisensäureethylester zugänglich (93% Ausbeute) [10]. Als resonanzstabilisiertes Enolat-Anion lässt sich das $C_5H_4CHO^-$ -Anion **1** durch folgende Grenzformen beschreiben:



Im freien Anion ist die Aldehyd-Form **1a** energetisch begünstigt. Mit bestimmten Elektrophilen wie Carbonsäurechloriden reagiert **1** jedoch aus der Enolat-Form **1b** und man erhält Acylderivate des 6-Hydroxyfulvens [10].

Die kürzlich von uns beschriebenen $(\eta^5$ -Formylcyclopentadienyl)tricarboxylmetallate $[(\eta^5-C_5H_4CHO)M(CO)_3]^-$ ($M = Cr, Mo, W$) [9] sind auf zwei Wegen erhältlich. Hydrolyse von (6-Dimethylaminofulven) $M(CO)_3$ -Komplexen ($M = Cr, Mo$) mit Natronlauge liefert wässrige Lösungen der komplexen Anionen. Durch Fällungsreaktionen lassen sich daraus kristalline Salze mit den Kationen $[N(CH_3)_4]^+$ und $[P(C_6H_5)_4]^+$ isolieren [9]. Der günstigste Syntheseweg zu den reinen Natriumsalzen ist die Reaktion von NaC_5H_4CHO (**2**) mit den Tris(acetonitril)tricarboxyl-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs [9]:



(3, $M = Cr$, 85% ;

4, $M = Mo$, 89% ;

5, $M = W$, 91%)

Nach diesem Verfahren können die Salze **3–5** in Form von luftempfindlichen,

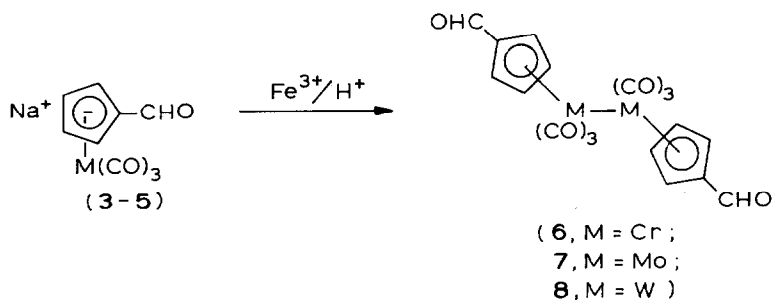
gelben Kristallpulvern isoliert werden. Die Natriumsalze 3–5 wurden kürzlich auch von Rausch und Mitarbeitern beschrieben und als Zwischenprodukte verwendet [11–15]. Das dort angegebene Darstellungsverfahren aus $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{CHO}$ und $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) liefert jedoch nur verunreinigte Präparate. So wurde beispielsweise die Chromverbindung 3 als schwarzes Öl beschrieben [13].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen wurden ausschliesslich die Natriumsalze 3–5 verwendet. Alle drei Verbindungen sind sehr oxidationsempfindlich, können jedoch unter Schutzgas jahrelang aufbewahrt werden. Die Natriumsalze sind gut löslich in THF und N_2 -gesättigtem Wasser. Beide Lösungsmittel erwiesen sich als geeignete Reaktionsmedien für Reaktionen mit Elektrophilen. Die ebenfalls bekannten Tetramethylammonium- und Tetraphenylphosphoniumsalze der $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ -Anionen sind zwar weitgehend luftstabil, bieten aber bei Reaktionen keine präparativen Vorteile gegenüber den Natriumverbindungen 3–5.

1. Elektrophiler Angriff am Metall

Die Anlagerung eines Elektrophils X an das Übergangsmetall M sollte im Falle der $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ -Anionen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zu neutralen, formal siebenfach koordinierten Formylcyclopentadienylkomplexen des Typs $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3\text{X}$ führen. Die Synthese und Chemie von solchen funktionell substituierten Übergangsmetall-Cyclopentadienyl-Komplexen sind von aktuellem Interesse [11]. Insbesondere Vinylcyclopentadienyl-Komplexe finden interessante Anwendungen als Vorstufen zu übergangsmetallhaltigen Polymeren [16]. Die dazu benötigten metallorganischen Monomeren können besonders vorteilhaft aus Formylcyclopentadienyl-Komplexen synthetisiert werden. So erhielten Rausch et al. [15] Tricarbonylmethyl (η^5 -vinylcyclopentadienyl)-wolfram in 80% Ausbeute durch Wittig-Olefinierung von Tricarbonyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)methyl-wolfram. Mit dem Vinylcyclopentadienyl-Komplex konnten verschiedenartige Polymerisationsreaktionen durchgeführt werden.

Die Oxidation der $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ -Anionen führt in mässiger Ausbeute zu den dimeren Verbindungen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]_2$ (6–8) ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Als Oxidationsmittel wurde Eisen(III)nitrat in wässriger Lösung verwendet. Bei

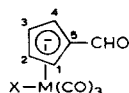


diesem Verfahren, das von Manning et al. [17] für die Grundkörper $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_3]_2$ entwickelt wurde, fallen die dimeren Oxidationsprodukte direkt in reiner Form an. In ihren physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften ähneln die Komplexe 6–8 weitgehend den unsubstituierten Stammverbindungen. Die Komplexe 7 und 8 bilden glänzende, rotviolette Blättchen, die in kristalliner Form kurzzeitig luftstabil sind. Dagegen besitzt 6 eine olivgrüne Farbe und ist pyrophor.

Die Komplexe **6–8** gehören zur kleinen Gruppe der metallorganischen Dialdehyde (vgl. 1,1'-Diformylferrocen [18]). Sie sind damit den Quecksilberderivaten der $(\eta^5\text{-Formylcyclopentadienyl})\text{M}(\text{CO})_3^-$ -Anionen [9] $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]_2\text{Hg}$ (M = Cr, Mo, W) an die Seite zu stellen.

Sehr glatt verläuft die Reaktion der Natriumsalze **3–5** mit Iod, die zu den formal siebenfach koordinierten Iodokomplexen **9–11** führt. Oxidation zu den Dimeren **6–8** tritt bei der Reaktion nicht ein. Der Chromkomplex **9** bildet glänzende, schwarzviolette Blättchen, während **10** und **11** in Form von rotbraunen Kristallen anfallen. Der Eintritt des Iodoliganden in die Koordinationssphäre wirkt sich vor allem auf die

TABELLE 1

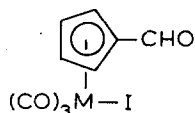
¹H-NMR- UND ¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE **6–17**¹H-NMR-Daten

Komplex	CHO	Cp-Ring	Sonstige Signale	Lösungsmittel (Messfrequenz (Hz))
6	9.83(s)	4.79(m,4H)	–	CD ₂ Cl ₂ (90)
7	9.94(s)	6.10(m,2H) 5.71(m,2H)	–	CD ₂ Cl ₂ (90)
8	9.65(s)	5.88(t,2H) 5.56(t,2H)	–	CD ₂ Cl ₂ (90)
9	9.77(s)	5.69(t,2H) 5.37(t,2H)	–	CDCl ₃ (80)
10	9.73(s)	6.02(t,2H) 5.75(t,2H)	–	CDCl ₃ (80)
11	9.71(s)	6.07(t,2H) 5.86(t,2H)	–	CDCl ₃ (80)
13	9.64(s)	5.92(m,2H) 5.53(m,2H)	0.93(s,CH ₃)	CDCl ₃ (80)
14	9.63(s)	5.98(t,2H) 5.64(t,2H)	0.95(s,CH ₃)	CDCl ₃ (80)
15	9.65(s)	5.29(t,2H) 4.79(t,2H)	7.64–7.46(m,C ₆ H ₅)	CDCl ₃ (90)
16	9.62(s)	5.79(t,2H) 5.44(t,2H)	7.58–7.18(m,C ₆ H ₅)	CDCl ₃ (80)
17	9.62(s)	5.81(t,2H) 5.50(t,2H)	7.46–7.20(m,C ₆ H ₅)	CDCl ₃ (80)

¹³C-NMR-Daten (22.63 MHz)

Komplex	CO	CHO	C(5)	C(1–4)	Sonstige Signale	Lsgsm.
9	246.1 234.4	190.7	101.6	96.4 94.2	–	CD ₃ COCD ₃
10	232.1 216.8	185.9	103.5	96.9 94.8	–	CDCl ₃
15	236.6	187.0	96.5	86.1 85.1	133.9(d), 131.5 129.3(d), 129.1(d)	CDCl ₃
17	216.9	183.9	nicht beob.	88.9 87.2	134.0(d), 131.4 129.1(d)	CDCl ₃

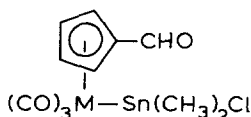
IR-Spektren der Produkte aus. Im Vergleich zu den dimeren Komplexen 6–8 beobachtet man eine deutliche Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden zu höheren Wellenzahlen.



(9, M = Cr ;

10, M = Mo ;

11, M = W)



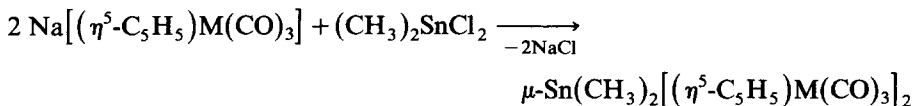
(12, M = Cr ;

13, M = Mo ;

14, M = W)

Zwei weitere Reagenzien, $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ und $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$, reagierten mit 3–5 unter elektrophilem Angriff am Metall.

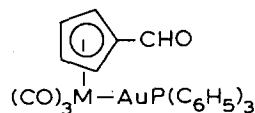
Die Umsetzung der Natriumsalze 3–5 mit $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ wurde in wässriger Lösung durchgeführt, wobei die Produkte 12–14 direkt als gelbe (14) oder orangebraune (12,13) Kristallpulver ausfielen. Die Ausbeuten stiegen in der Reihenfolge Cr (20%) < Mo (62%) < W (94%) stark an und in der gleichen Richtung nimmt auch die Stabilität der Komplexe deutlich zu. Analytische und spektroskopische Daten ergaben das Vorliegen einkerniger Komplexe der Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHO})\text{M}(\text{CO})_3\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, (12–14; M = Cr, Mo, W). Dies ist ein bemerkenswerter Unterschied zu den analogen Reaktionen der unsubstituierten $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{-M}(\text{CO})_3]^-$ -Anionen, die zu zweikernigen Verbindungen mit einem $\mu\text{-Sn}(\text{CH}_3)_2$ -Brückenliganden führten [19,20]:



(M = Cr, Mo, W)

Auch bei Verwendung von 3–5 im Überschuss konnten die analogen formylsubstituierten Zweikernkomplexe nicht isoliert werden.

Ein weiteres repräsentatives Beispiel für den elektrophilen Angriff am Metall ist die Reaktion der $(\eta^5\text{-Formylcyclopentadienyl})\text{M}(\text{CO})_3^-$ -Anionen mit Chloro(tri-phenylphosphan)gold, die zu Komplexen mit M–Au-Bindung (15–17; M = Cr, Mo, W) führt:



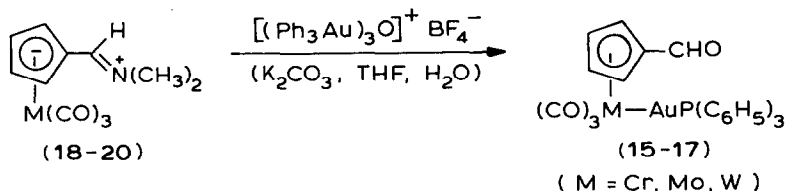
(15, M = Cr ;

16, M = Mo ;

17, M = W)

Die mit guten Ausbeuten isolierten Komplexe bilden bräunlichgelbe (15) oder elfenbeinfarbene (16,17) Kristalle, die in reiner Form nur wenig luftempfindlich sind. Aufgrund der Isolobalbeziehung $\text{H}^+ \longleftrightarrow \text{Au}(\text{PPh}_3)^+$ können die Verbindungen 15–17 als Analoge der instabilen Hydrido-Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CHO})\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$, (M = Cr, Mo, W) aufgefasst werden (siehe Abschnitt 3). Die Tri-

phenylphosphan-gold-derivate **15–17** konnten unabhängig von uns auf anderem Wege synthetisiert werden. Strunin et al. [21] beschrieben die Reaktion der (6-Dimethylaminofulven)M(CO)₃-Komplexe **18–20** (M = Cr, Mo, W) mit [(Ph₃PAu)₃O]⁺BF₄[−] in Gegenwart von K₂CO₃. Dabei entstanden ebenfalls in guter Ausbeute die η^5 -Formylcyclopentadienyl-Komplexe **15–17**:



Diese zunächst unerwartete Reaktion lässt sich leicht dadurch erklären, dass die Fulven-Komplexe **18–20** im basischen Medium (K₂CO₃) unter Abspaltung von Dimethylamin zu den (η^5 -Formylcyclopentadienyl)tricarboxylatmetallat-Anionen hydrolysiert werden [9]. Die Anionen reagieren dann mit dem Tris(triphenylphosphan-gold)oxoniumsalz im gleichen Sinne wie mit (Ph₃P)AuCl zu den Komplexen **15–17**. Die NMR-spektroskopischen Daten der η^5 -Formylcyclopentadienyl-Komplexe **6–17** sind in Tabelle 1 aufgeführt. IR-Daten finden sich im Experimentellen Teil.

2. Röntgenstrukturanalyse von Tricarboxylat(η^5 -formylcyclopentadienyl)(triphenylphosphan-gold)chrom(Cr–Au) (**15**)

Als repräsentativer Vertreter der neuen η^5 -Formylcyclopentadienyl-Komplexe wurde die Verbindung **15** durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Glänzende, gelbbraune Einkristalle dieser Verbindung erhielt man durch Umkristallisieren aus Toluol. Eine Auflistung der kristallographischen Daten findet sich im Experimentellen Teil. Tabelle 2 enthält die Strukturparameter, Tab. 3 ausgewählte Bindungslängen und Winkel. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt das Vorliegen eines formal siebenfach koordinierten η^5 -Formylcyclopentadienyl-Komplexes. Vergleichbare Verbindungen, von denen Strukturdaten vorliegen, sind [n-Bu₄N]⁺[Au[(η^5 -C₅H₅)Cr(CO)₃]₂][−] (**21**) [22] und (η^5 -C₅H₅)W(CO)₃Au(PPh₃) (**22**) [23]. Die unsubstituierte Cr–Au-Verbindung (η^5 -C₅H₅)Cr(CO)₃Au(PPh₃) wurde zwar beschrieben [24], aber nicht röntgenographisch charakterisiert. Cyclopentadienylring und Formylgruppe sind nahezu koplanar und ebenso wie im (η^5 -Formylcyclopentadienyl)tricarboxylatmetallat-Anion [9] ist das Formyl-C-Atom nur geringfügig zum Chrom hin abgewinkelt (4.0°). Der Cr–Ring-Abstand beträgt 183.8 pm und ist damit gegenüber dem [(η^5 -C₅H₄CHO)Cr(CO)₃][−]-Anion (Cr–Ring-Abstand 187.1 pm) leicht verkürzt. Mit 263.2(2) pm hat die Cr–Au-Bindung praktisch den gleichen Wert wie im [Au[(η^5 -C₅H₅)Cr(CO)₃]₂][−]-Anion (264.1(9), 263.5(8) pm). Ein längerer Cr–Au-Abstand wurde im μ -Hydrido-Komplex AuCr(μ -H)(CO)₅(PPh₃) [26,27] gefunden (Cr–Au 277.0(2) pm). Bei den Winkeln zwischen den CO-Gruppen besteht weitgehende Analogie zur Verbindung **21**. So ist der Winkel C(1)–Cr–C(2) (109.0(6)°) identisch mit den entsprechenden Winkeln in **21** (109(3) und 108(3)°). Dieser Wert ist charakteristisch für Verbindungen des Typs (η^5 -C₅H₅)M(CO)₃L [25]. Auch im Komplex **15** sind die Au–Cr–(CO)-Winkel für die zum Goldatom *cis*-ständigen

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN VON **15** (ohne Kristalltoluol)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Au	0.58614(3)	0.35478(6)	0.27772(2)
Cr	0.68387(12)	0.46029(26)	0.38426(10)
P	0.49875(19)	0.25234(37)	0.18985(15)
O(1)	0.7346(6)	0.5457(15)	0.2483(6)
O(2)	0.5093(6)	0.5286(14)	0.3947(5)
O(3)	0.7053(9)	0.7942(16)	0.4031(9)
O(4)	0.7383(10)	0.5723(22)	0.5775(6)
C(1)	0.7100(17)	0.5048(17)	0.2991(7)
C(2)	0.5753(9)	0.5002(17)	0.3856(7)
C(3)	0.6973(9)	0.6636(24)	0.3971(9)
C(4)	0.6811(10)	0.2723(23)	0.4555(8)
C(5)	0.7208(14)	0.2180(20)	0.4033(10)
C(6)	0.7906(11)	0.3108(23)	0.4034(9)
C(7)	0.7921(9)	0.4160(21)	0.4566(8)
C(8)	0.7240(10)	0.3895(21)	0.4892(7)
C(9)	0.6997(11)	0.4790(30)	0.5452(9)
C(10)	0.3956(7)	0.3310(13)	0.1867(6)
C(11)	0.3683(9)	0.3682(19)	0.2489(6)
C(12)	0.2902(9)	0.4299(23)	0.2486(8)
C(13)	0.2436(9)	0.4565(23)	0.1877(9)
C(14)	0.2700(9)	0.4198(20)	0.1261(8)
C(15)	0.3459(8)	0.3578(18)	0.1254(6)
C(16)	0.5307(7)	0.2821(13)	0.1050(6)
C(17)	0.4984(7)	0.1943(13)	0.0492(6)
C(18)	0.5226(9)	0.2233(18)	−0.0143(7)
C(19)	0.5796(9)	0.3358(20)	−0.0222(6)
C(20)	0.6117(8)	0.4195(18)	0.0344(7)
C(21)	0.5884(7)	0.3924(15)	0.0986(6)
C(22)	0.4876(7)	0.0501(14)	0.2000(6)
C(23)	0.4135(8)	−0.0264(16)	0.1841(7)
C(24)	0.4106(9)	−0.1867(18)	0.1943(8)
C(25)	0.4799(12)	−0.2634(16)	0.2195(8)
C(26)	0.5509(11)	−0.1921(17)	0.2333(10)
C(27)	0.5558(8)	−0.0351(18)	0.2251(7)

CO-Liganden recht klein (Au–Cr–C(1) 63.0(4)°, Au–Cr–C(3) 65.0(4)°; in **21**: 62(2)–68(2)°). Mit einem Cr–Au–P-Winkel von 176.4(1)° ist das Gold annähernd linear koordiniert. In den Verbindungen **21** und **22** treten dagegen stärkere Abweichungen von der Linearität auf (**21**: Cr–Au–Cr 162.2(3)°; **22**: W–Au–P 173.8(3)°). Der Au–P-Abstand hat mit 228.0(3) pm den für Triphenylphosphan-gold-Komplexe üblichen Wert. Bemerkenswert ist schliesslich das Auftreten zweier halbverbrückender Carbonyl-Gruppen zwischen den beiden Metallatomen. Offenbar wird die Elektronendichte am Gold durch die dative Cr–Au-Bindung stark erhöht. Die daraus resultierende Ladungstrennung kann durch Übertragung von Elektronendichte in unbesetzte π^* -Orbitale von CO-Gruppen abgemildert werden. Dieser Effekt hat zur Folge, dass die halbverbrückenden Carbonylgruppen deutlich gewinkelt sind (Cr–C(1)–O(1): 171.3(12)°, Cr–C(3)–O(3): 171.8(12)°). Die zum Gold *trans*-ständige CO-Gruppe ist dagegen mit 177.9(12)° nahezu linear. Erwar-

TABELLE 3

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON 15

Au–Cr	263.2(2)	Au–P	228.0(3)
Au···C(1)	242.9(13)	Au···C(2)	249.4(15)
Cr–C(1)	182.1(15)	Cr–C(2)	183.9(14)
Cr–C(3)	181.1(21)	Cr–C(4)	216.5(19)
Cr–C(5)	223.0(18)	Cr–C(6)	219.6(18)
Cr–C(7)	216.8(15)	Cr–C(8)	216.4(14)
P–C(Ph)	182.1(12)	C–O	116.6(13)
O(4)–C(9)	117(3)	C(8)–C(9)	145(3)
C(4)–C(5)	137(3)	C(4)–C(8)	137(2)
C(5)–C(6)	142(3)	C(6)–C(7)	139(3)
C(7)–C(8)	139(2)		
Cr–Au–P	176.4(1)		
Au–Cr–C(1)	63.0(4)	Au–Cr–C(2)	65.0(4)
C(1)–Cr–C(2)	109.0(6)	Au–Cr–C(3)	120.5(5)
C(2)–Cr–C(3)	85.0(7)	C(1)–Cr–C(3)	82.9(7)
Cr–C(1)–O(1)	171.3(12)	Cr–C(2)–O(2)	171.8(12)
Cr–C(3)–O(3)	177.9(16)		
C(5)–C(4)–C(8)	110(2)	C(4)–C(5)–C(6)	106(2)
C(5)–C(6)–C(7)	108(2)	C(6)–C(7)–C(8)	107(2)
C(7)–C(8)–C(4)	108(2)	C(4)–C(8)–C(9)	126(2)
C(7)–C(8)–C(9)	126(2)	C(8)–C(9)–O(4)	127(2)

tungsgemäss sind auch die Au···C(CO)-Abstände zwischen den halbverbrückenden Carbonylgruppen und dem Goldatom recht kurz (Au–C(1) 242.9(13), Au–C(3) 249.4(15) pm). Ähnliche Verhältnisse wurden schon in einer Reihe anderer

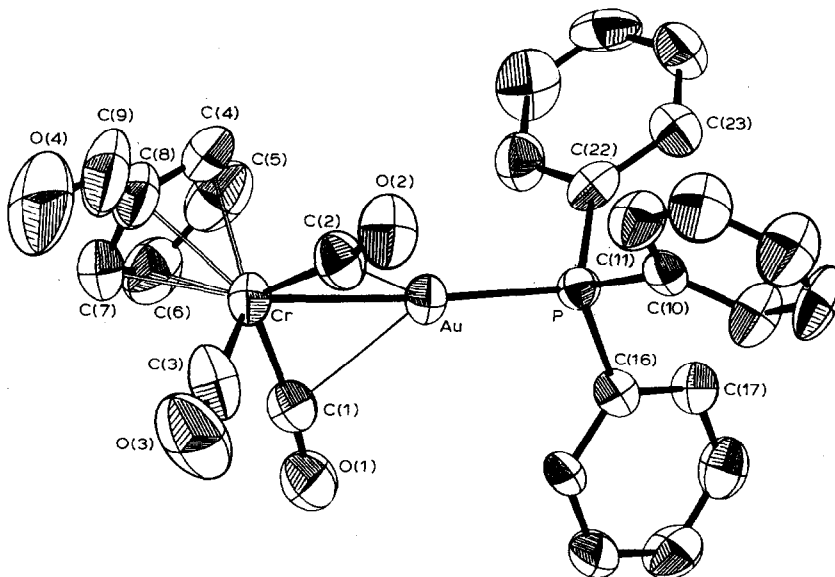
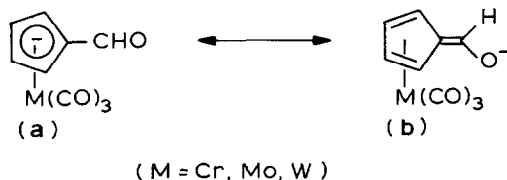


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von 15.

Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe mit Metall–Metall-Bindung gefunden (vgl. beispielsweise **21** [22], **22** [23], $(\text{CO})_6\text{V}-\text{Au}(\text{PPh}_3)$ [28] oder $\text{CuW}(\text{CO})_3(\text{PPh}_2)_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ [29]).

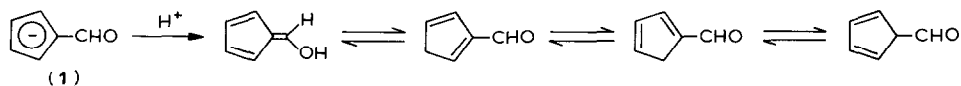
3. Elektrophiler Angriff am Formyl-Sauerstoff

Ebenso wie das unkomplexierte Formylcyclopentadienid ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CHO}^-$) lassen sich auch die Tricarbonyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)metallat-Anionen des Chroms, Molybdäns und Wolframs durch zwei mesomere Grenzformen beschreiben:



Auch bei den Tricarbonylkomplexen handelt es sich also um resonanzstabilisierte Enolat-Anionen. Der wohl interessanteste Aspekt in der Chemie dieser Anionen ist, dass sie mit geeigneten Elektrophilen auch in der 6-Hydroxyfulven-Form (**b**) zu reagieren vermögen. Während Reaktionen am Metall (Grenzform **a**) zu siebenfach koordinierten η^5 -Formylcyclopentadienyl-Komplexen führten (siehe Abschnitt 1), sollte die Anlagerung eines Elektrophils an den Sauerstoff der Formylgruppe (Grenzform **b**) neuartige (η^6 -Fulven) $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe liefern. Dieses Konzept konnte experimentell verwirklicht werden. Bemerkenswert ist dabei, dass die Synthese neuer Fulvenkomplexe nur mit der Chromverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ durchgeführt werden konnte. Ausgehend von den $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ -Anionen des Molybdäns und Wolframs liessen sich Fulvenderivate in keinem einzigen Fall isolieren.

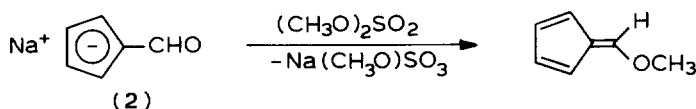
Für die nachfolgend beschriebenen Versuche dienten wiederum die Natriumsalze **3–5** als Ausgangssubstanzen. Erste Hinweise auf eine Sonderstellung der Chromverbindung lieferten Versuche zur Protonierung der $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ -Anionen. Beim Ansäuern einer wässrigen Lösung von **3** färbt sich das Gemisch tief rotbraun. Das Reaktionsprodukt lässt sich mit Ether extrahieren, zersetzt sich aber weitgehend schon bei vorsichtigem Einengen. Sowohl die charakteristische rotbraune Farbe als auch das IR-Spektrum des Rohprodukts ($\nu(\text{CO})$ 1922, 1830 cm^{-1}) sprechen für das Vorliegen des instabilen (6-Hydroxyfulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Freies 6-Hydroxyfulven (= Formylcyclopentadien) wurde als sehr thermolabiles, polymerisationsfreudiges Material bei der sauren Hydrolyse des $\text{C}_5\text{H}_4\text{CHO}^-$ -Anions erhalten [10]:



Ganz anders verhalten sich die $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]^-$ -Anionen des Molybdäns und Wolframs. Bei Zugabe von Essigsäure zu wässrigen Lösungen der Natriumsalze **4** und **5** erhielt man gelbe bis orangegelbe Niederschläge, die sich schon beim Trocknen im Vakuum in die violetten Kristalle der dimeren Komplexe **7** und **8** umwandelten. Auch wenn eine eindeutige Charakterisierung nicht gelang, steht wohl ausser Zweifel, dass es sich bei den gelben Primärprodukten um Hydrido-

komplexe der Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) handelt. Über die Instabilität der Hydride wurde schon von Rausch et al. kurz berichtet [13]. So führte die Reaktion von 4 und 5 mit Essigsäure und *N*-Nitroso-*N*-methyl-*p*-toluolsulfonamid nicht zu den gewünschten Nitrosylkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_2\text{NO}$. Dieser Befund wurde auf die geringe Bildungstendenz der intermediären Hydride $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3\text{H}$, ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), zurückgeführt. Auch der acetylsubstituierte Hydridokomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)\text{W}(\text{CO})_3\text{H}$ liess sich nur mit 7% Ausbeute isolieren [13].

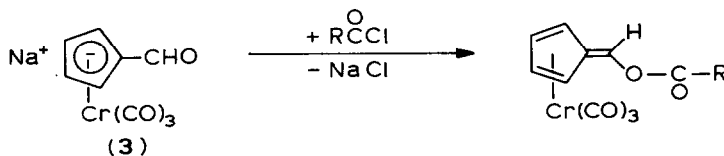
Bei der Methylierung des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ -Anions ergaben sich ebenfalls Anhaltspunkte für einen elektrophilen Angriff am Formylsauerstoff. Schon 1968 erhielten Watts et al. durch Umsetzung von 2 mit Dimethylsulfat das sehr instabile 6-Methoxyfulven [30]:



6-Methoxyfulven wurde als lichtempfindliches, gelbes Öl beschrieben, das sich bei Einwirkung von Luftsauerstoff explosionsartig zersetzt. Durch Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ konnte in geringer Ausbeute ein stabiler Eisenkomplex der Zusammensetzung $(6\text{-Methoxyfulven})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ isoliert werden [30].

Die Umsetzung des Chromkomplexes 3 mit CH_3I in THF lieferte ein intensiv rotbraunes Produkt, das schon während der Aufarbeitung teilweise polymerisierte. Wenn auch eine Reindarstellung dieser sehr zersetzlichen Verbindung nicht gelang, konnte doch IR-spektroskopisch das Vorliegen von (6-Methoxyfulven)tricarboxylchrom wahrscheinlich gemacht werden ($\nu(\text{CO})$ 1922, 1834 cm^{-1}). Analog durchgeführte Umsetzungen von 3 mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCl}$ und *p*-Toluolsulfonylchlorid hatten ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass unkomplexiertes 6-Tosylfulven als sehr zersetzliches, thermolabiles Material beschrieben wurde [31]. Überhaupt besitzen alle bisher synthetisierten Fulvene mit sauerstoffhaltigen Substituenten eine deutlich geringere Stabilität als etwa 6-Alkyl-, 6-Aryl- oder 6-Dialkylaminofulvene. Die Reaktion von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ (4) und $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{W}(\text{CO})_3]$ (5) mit Methyljodid war schon von Rausch und Mitarbeitern eingehend untersucht worden. In beiden Fällen erfolgt die Methylierung am Metall und die Methylkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3$, ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), konnten in guter Ausbeute isoliert werden [11,12,14,15].

Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde gefunden, dass insbesondere Carbonsäurechloride mit 3 unter elektrophilem Angriff am Aldehydsauerstoff zu neuartigen, stabilen $(\eta^6\text{-Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen reagieren.

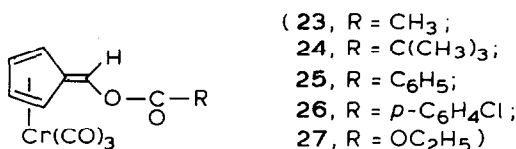


Bei den auf diese Weise am Komplex synthetisierten Fulvenliganden handelt es sich

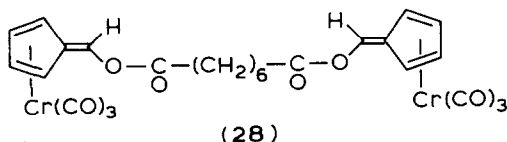
um Carbonsäurefulvenylester, von denen in der Literatur bisher nur drei Vertreter ($R = \text{CH}_3$, OC_2H_5 [10], $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ [32]) beschrieben wurden. Das p -Nitrophenyl-derivat diente kürzlich als Ausgangsmaterial für eine einfache, neue Azulensynthese [32]. Darüber hinaus wurden die Carbonsäurefulvenylester kaum untersucht und auch Übergangsmetall-Komplexe dieser Fulvenderivate waren bisher nicht bekannt.

Die Umsetzung von **3** mit Carbonsäurechloriden wurde stets bei Raumtemperatur in THF durchgeführt, wobei die Reaktionen in der Regel schon nach etwa einer Stunde beendet waren. Die Reaktionsprodukte konnten entweder chromatographisch oder durch einfaches Umkristallisieren des Eindampfrückstandes gereinigt werden. Sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen Carbonsäurechloriden liessen sich die gewünschten (η^6 -Carbonsäurefulvenylester) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe erhalten. Dagegen war mit p -Methoxythiobenzoylchlorid, $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CSCl}$, als einem Vertreter der Thiocarbonsäurechloride kein definiertes Produkt zu erhalten.

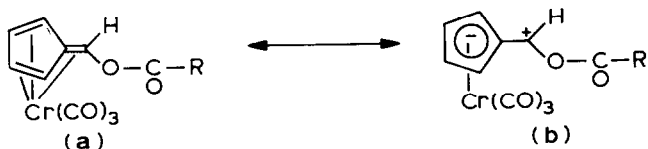
Folgende (η^6 -Carbonsäurefulvenylester) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe konnten in reiner Form isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden:



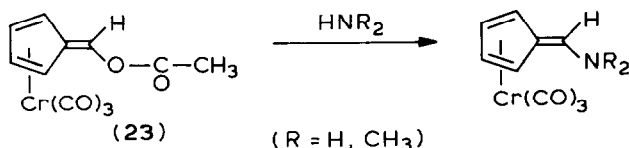
Auch zwei Dicarbonsäuredichloride wurden mit **3** zur Reaktion gebracht. Während Oxalylchlorid nur ein sehr zersetzliches Produkt lieferte, wurde bei der Umsetzung mit Hexandicarbonsäuredichlorid ein stabiler Zweikernkomplex **28** erhalten:



Alle (η^6 -Carbonsäurefulvenylester) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe bilden rote Kristalle, die bei Raumtemperatur nicht unbegrenzt haltbar sind und daher bei -20°C aufbewahrt werden sollten. Bemerkenswert ist, dass es sich bei den Verbindungen **23** bis **28** um Tricarbonylchrom-Komplexe unsymmetrisch substituierter Fulvene handelt. Bisher waren nur drei Vertreter dieser Gruppe bekannt, nämlich das (6-Methyl-6-phenylfulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [33], (6-Dimethylaminofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [34,35] sowie das (6-Dimethylamino-6-methylthiofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [36]. Spektroskopische Untersuchungen an **23–28** ergaben übereinstimmend den Befund, dass die (η^6 -Carbonsäurefulvenylester) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe den Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexen geringer Polarität zuzurechnen sind. (Eine ausführliche Diskussion der Bindungsverhältnisse in $(\text{Fulven})\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen findet sich in Lit. [36]). Ebenso wie bei den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen der 6,6-Dialkylfulvene lässt sich ihr Bindungszustand daher gut durch die Trienstruktur (a) beschreiben. Der $R\text{-CO-O}$ -Rest ist offenbar nicht in der Lage, die positive Teilladung am exocyclischen Kohlenstoffatom in nennenswertem Umfang zu stabilisieren.



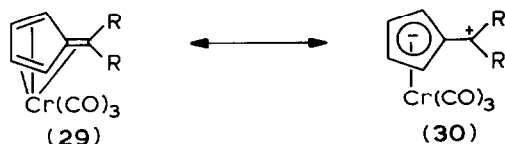
Wie orientierende Versuche mit **23** zeigten, besitzen die (η^6 -Carbonsäurefulvenylester) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe eine hohe Reaktivität gegenüber Nukleophilen. So führte die kurzzeitige Einwirkung von NH_3 zum sehr zersetzlichen (6-Amino-fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$, dem Fulven-Isomeren des lange bekannten (η^6 -Anilin) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [37]. Ebenfalls unter sehr milden Bedingungen reagiert **23** mit Dimethylamin zu (6-Dimethylaminofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [34,35]:



Die NMR-spektroskopischen Daten der (η^6 -Carbonsäurefulvenylester) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe **23–28** sind in Tab. 4 aufgeführt.

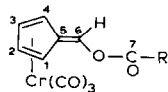
4. Röntgenstrukturanalyse von Tricarbonyl(η^6 -fulvenylbenzoat)chrom (**25**)

Zur strukturellen Charakterisierung der neuen (η^6 -Carbonsäurefulvenylester) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe wurde an der gut kristallisierenden Verbindung **25** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Zur Züchtung von Einkristallen wurde eine bei Raumtemperatur gesättigte Toluollösung von **25** vorsichtig mit der dreifachen Menge Hexan überschichtet und das Gemisch auf -20°C abgekühlt. Nach 24 h hatten sich grosse, schwarzrote Einkristalle gebildet. Die kristallographischen Daten sind im Experimentellen Teil aufgelistet. Tabelle 5 enthält die Strukturparameter, Tab. 6 ausgewählte Bindungslängen und Winkel. Wie schon im Abschnitt 3 erwähnt, lässt sich der Bindungszustand der (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe durch zwei mesomere Grenzformen (**29** und **30**) beschreiben:



Die Lage dieser Mesomerie ist durch geeignete Wahl der Substituenten am exocyclischen C-Atom in weiten Grenzen variierbar. In den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen des unsubstituierten Fulvens sowie der 6,6-Dialkyl- und 6,6-Diarylfulvene dominiert die Trienstruktur **29**, d.h. diese Fulvene sind η^6 -koordiniert. Die η^6 -Koordination hat insbesondere strukturelle Konsequenzen. Da in diesen Komplexen auch das exocyclische C-Atom C(6) des Fulvenliganden an das Chrom gebunden ist, wird dadurch die exocyclische Doppelbindung zum Metall hin stark abgewinkelt. Der Winkel zwischen der exocyclischen Doppelbindung und der Fünfringebene kann bis zu 35° betragen (im (η^6 -Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [38]). Mit zunehmender Fähigkeit der Substituenten R, die positive Ladung an C(6) und damit Grenzform **30** zu stabi-

TABELLE 4

¹H-NMR- UND ¹³C-NMR-DATEN DER KOMPLEXE 23–28¹H-NMR-Daten (CDCl₃, 80 MHz)

Komplex	H(6)	H(1–4)	R
23	7.39(s)	5.42, 5.30 5.04, 4.22(m)	2.17(s, CH ₃)
24	7.37(s)	5.42–5.30 5.01, 4.22(m)	1.24(s, CH ₃)
25	7.67(s)	5.47, 5.36 5.22, 4.31(m)	8.05, 7.49(m, C ₆ H ₅)
26	7.62(s)	5.46, 5.36 5.17, 4.31(m)	7.99, 7.44(m, C ₆ H ₅)
27	7.24(s)	5.42, 5.30 5.10, 4.21(m)	4.30(q, CH ₂ , <i>J</i> 7.1 Hz), 1.32(t, CH ₃)
28	7.41(s)	5.42, 5.29, 5.04, 4.21(m)	2.51–1.24(m, CH ₂)

¹³C-NMR-Daten (CDCl₃, 22.63 MHz)

Komplex	CO	C(7)	C(6)	C(5)	C(1–4)	R
23	236.0	166.7	113.8	92.8	93.5, 92.1, 88.3, 84.2	29.4, 20.2(CH ₃)
24	236.1	174.8	114.8	93.2	93.8, 92.1 88.2, 84.3	38.9(C(CH ₃) ₃) 26.9(CH ₃)
25	236.0	162.7	114.2	93.1	93.6, 92.1 88.3, 84.2	133.6, 129.5 128.4, 127.9(C ₆ H ₅)
26	236.0	162.0	114.0	93.4	93.8, 92.3 88.5, 84.3	140.4, 131.7 131.1, 128.9(C ₆ H ₄ Cl)

lisieren, nimmt die Abwinkelung der exocyclischen Doppelbindung ab. Im (6-Dimethylaminofulven)Cr(CO)₃ beträgt der Winkel nur noch 10° [35]. (Für eine ausführliche Diskussion der Strukturchemie von Übergangsmetallfulven-Komplexen sei auf Lit. [36], [39] und [40] verwiesen.)

Wie ein Blick auf Fig. 2 zeigt, ist der Fulvenligand in **25** η⁶-koordiniert. Darüber hinaus hatte die Strukturbestimmung noch ein überraschendes Ergebnis. Mit 36° ist die Abknickung der exocyclischen Doppelbindung des Fulvenliganden stärker als in allen anderen bisher strukturell charakterisierten (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen [35, 36, 38, 41, 42]. Offenbar überwiegt der –*I*-Effekt des –O–CO–C₆H₅ Substituenten dessen mesomeren Einfluss, so dass diese Gruppe nicht in der Lage ist, die polare Grenzform **30** in nennenswertem Masse zu stabilisieren. Mit 238.7(5) pm ist der Cr–C(6)-Abstand nur wenig länger als im (η⁶-Fulven)Cr(CO)₃ (Cr–C(6) 235.2(9) pm [38]). Entsprechend dem Trien-Charakter des koordinierten Fulvens findet man deutlich alternierende Bindungslängen im Fünfring (siehe Tab. 6). Die Cr(CO)₃-Gruppe hat die gleiche räumliche Anordnung wie in allen anderen (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen, d.h. sie steht „auf Lücke“ zur exocyclischen Doppelbindung des Fulvensystems. Wie in anderen (η⁶-Trien)Cr(CO)₃-Verbindungen be-

TABELLE 5

ATOMKOORDINATEN VON 25 (ohne Wasserstoffatome)

Atom	x/a	y/b	z/c
Cr	0.70433(9)	0.14096(8)	0.18476(6)
C(1)	0.5874(6)	0.3559(5)	0.2204(4)
C(2)	0.6797(7)	0.4155(5)	0.1059(5)
C(3)	0.6204(7)	0.3358(6)	0.0264(4)
C(4)	0.4903(6)	0.2258(5)	0.0915(4)
C(5)	0.4687(5)	0.2311(5)	0.2162(4)
C(6)	0.4434(6)	0.0861(5)	0.3147(4)
C(7)	0.3523(6)	−0.1957(5)	0.3845(4)
C(8)	0.2427(5)	−0.3165(5)	0.3593(4)
C(9)	0.2513(6)	−0.4849(6)	0.4270(4)
C(10)	0.1511(7)	−0.6005(6)	0.4026(6)
C(11)	0.0455(7)	−0.5518(7)	0.3173(6)
C(12)	0.0368(7)	−0.3859(7)	0.2505(5)
C(13)	0.1352(6)	−0.2689(6)	0.2731(4)
C(14)	0.6777(5)	−0.0716(5)	0.1742(4)
C(15)	0.7980(5)	0.0759(5)	0.3288(4)
C(16)	0.9223(7)	0.1479(5)	0.1044(4)
O(1)	0.3435(4)	−0.0396(3)	0.3030(2)
O(2)	0.4428(4)	−0.2232(4)	0.4619(3)
O(3)	0.6522(5)	−0.2040(4)	0.1708(3)
O(4)	0.8566(5)	0.0353(4)	0.4188(3)
O(5)	1.0577(5)	0.1538(5)	0.0580(4)

TABELLE 6

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON 25

Cr–C(1)	216.1(4)	C(1)–C(2)	138.3(6)
Cr–C(2)	223.8(4)	C(2)–C(3)	143.4(7)
Cr–C(3)	224.0(4)	C(3)–C(4)	139.1(7)
Cr–C(4)	216.8(4)	C(4)–C(5)	145.0(6)
Cr–C(5)	207.2(4)	C(1)–C(5)	145.9(6)
Cr–C(6)	238.7(5)	C(5)–C(6)	139.4(6)
Cr–C(14)	185.9(4)	O(3)–C(14)	115.7(5)
Cr–C(15)	185.9(5)	O(4)–C(15)	116.1(5)
Cr–C(16)	187.5(6)	O(5)–C(16)	115.0(5)
O(1)–C(6)	140.0(5)	O(2)–C(7)	120.5(5)
O(1)–C(7)	137.7(5)	C(7)–C(8)	148.7(6)
C–C(Ph)	138.8(7) Mittelwert		
C(14)–Cr–C(15)	96.1(2)	C(14)–Cr–C(16)	88.7(2)
C(15)–Cr–C(16)	86.2(2)	Cr–C(14)–O(3)	176.2(4)
Cr–C(15)–O(4)	179.9(4)	Cr–C(16)–O(5)	177.8(5)
C(2)–C(1)–C(5)	107.8(4)	C(5)–C(6)–O(1)	117.2(4)
C(1)–C(2)–C(3)	108.8(4)	C(6)–O(1)–C(7)	117.0(3)
C(2)–C(3)–C(4)	109.0(4)	O(1)–C(7)–C(8)	111.0(3)
C(3)–C(4)–C(5)	107.6(4)	O(2)–C(7)–C(8)	127.4(4)
C(1)–C(5)–C(4)	106.7(4)	O(1)–C(7)–O(2)	121.5(4)
C(1)–C(5)–C(6)	118.2(4)	C(7)–C(8)–C(9)	117.6(4)
C(4)–C(5)–C(6)	121.2(4)	C(7)–C(8)–C(13)	122.4(4)
C–C–C(Ph)	118.2(5)–121.2(5)		

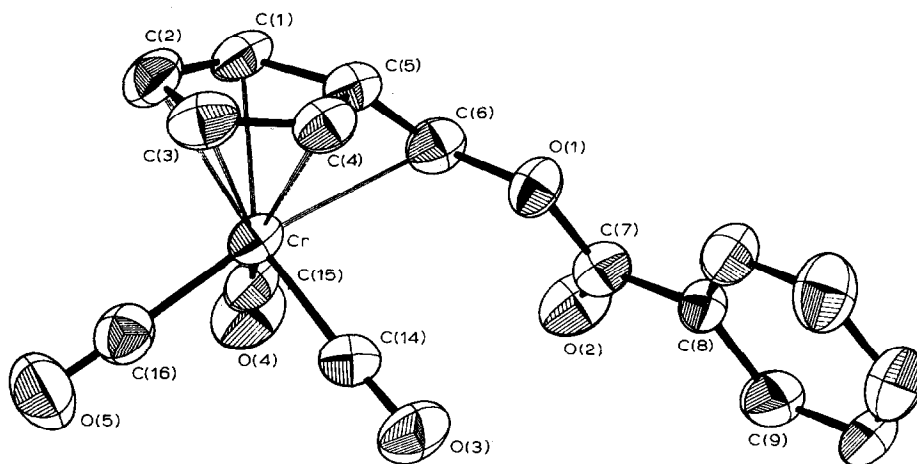


Fig. 2. ORTEP-Darstellung von **25**.

sitzt die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe in **25** C_s -Symmetrie. Ein $\text{CO}-\text{Cr}-\text{CO}$ -Winkel beträgt 96° , die beiden anderen liegen bei ca. 87° .

Wie stets bei Carbonsäureestern ist der $-\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{C}-$ Teil des Fulvenylbenzoats praktisch planar (Diederwinkel $1.2(4)^\circ$), die beiden äusseren C-Atome der Estergruppierung nehmen die *trans*-Stellung zueinander ein. Für den Abstand $\text{O}(1)-\text{C}(7)$ wird mit $137.7(5)$ pm ein etwas grösserer Wert, für $\text{O}(1)-\text{C}(6)$ mit $140.0(5)$ pm ein deutlich kleinerer Wert gefunden als sonst bei Benzoesäureestern [43].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenkrohr-Technik). Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet (THF: Na/K-Legierung) und N_2 -gesättigt. Als Füllmaterial für chromatographische Trennungen wurde stickstoffgesättigtes Kieselgel 60 (70–230 mesh) der Firma Merck eingesetzt. Zur Aufnahme der IR-Spektren dienten die IR-Spektrometer PE 225 und PE 325 der Firma Perkin-Elmer. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP-80 und WH-90 der Firma Bruker nach dem PFT-Prinzip aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit dem Gerät CH-7 (Firma Varian) mit einer Anregungsenergie von 70 eV und einer Quelltemperatur von 250°C . Unkorrigierte Schmelzpunkte wurden unter Stickstoff in abgeschmolzenen Kapillaren mit dem Schmelzpunktapparat "Elektrothermal" bestimmt.

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen und in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 16 bis 20 diffraktometrisch zentrierten Reflexen; die Bestimmung der Reflexintensitäten geschah mittels $\theta/2\theta$ -Abtastung (rechnergesteuertes Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer P2₁ der Firma Syntex, monochromatisierte $\text{Mo}-K_\alpha$ -Strahlung, λ 70.926 pm).

Für die abschliessenden Verfeinerungsrechnungen wurden nur die signifikanten Reflexe benutzt [$F_0 \geq n\sigma(F_0)$; $n = 3$ (15); $n = 4$ (25)]. Die Rechnungen wurden mit folgenden Programmen durchgeführt: Direkte Methoden, LSQ-Verfeinerungen, Abstände und Winkel (SHELX [44]); LSQ-Ebenen (XANADU [45]); Zeichnungen (ORTEP [46]). Die Natriumsalze $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3] \cdot 0.5 \text{ THF}$ (3), $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Mo}(\text{CO})_3] \cdot 0.5 \text{ Diethylether}$ (4) und $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{W}(\text{CO})_3] \cdot 0.5 \text{ THF}$ (5) [9] sowie $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ [47] wurden nach bekannten Literaturvorschriften synthetisiert. $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ und alle verwendeten Carbonsäurechloride wurden aus dem Handel bezogen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 6–8

50 mmol $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]$ (3–5; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) werden in 50 ml Wasser (N_2 -gesättigt) gelöst und mit 1 ml Essigsäure angesäuert. Unter kräftigem Rühren wird eine Lösung von 3.0 g Eisen(III)nitrat und 1 ml Essigsäure in 50 ml Wasser innerhalb von 5 min zugetropft. Dabei fällt das Reaktionsprodukt als grüner (6) bzw. roter (7,8) Niederschlag aus. Man filtriert von der fast farblosen Mutterlauge ab, wäscht mit Wasser ($2 \times 10 \text{ ml}$) und trocknet im Hochvakuum. 7 und 8 werden aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ umkristallisiert. Die Chromverbindung 6 konnte wegen ihrer enormen Oxidationsempfindlichkeit nicht weiter gereinigt werden.

Bis[tricarboxyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)chrom](Cr–Cr) (6). Pyrophores, olivgrünes Kristallpulver. Ausb. 0.84 g (73%). $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_8$ Mol.-Gew.: 458.3. Kein def. Schmp.

Bis[tricarboxyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)molybdän](Mo–Mo) (7). Glänzende, rotviolette Blättchen. Ausb. 0.46 g (34%). Kein def. Schmp. IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 2010, 1959, 1909 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 37.99; H, 1.78. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_8$ ber.: C, 39.59; H, 1.85%. Mol.-Gew. 546.2.

Bis[tricarboxyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)wolfram](W–W) (8). Glänzende, rotviolette Blättchen. Ausb. 0.96 g (53%). Schmp. ca. 200°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 1957, 1908(Sch), 1890; $\nu(\text{C=O})$ 1694 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 29.65; H, 1.69. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{W}_2$ ber.: C, 29.95; H, 1.40%. Mol.-Gew. 722.0.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 9–11

Eine Lösung von 5.0 mmol $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]$ (3–5; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in 50 ml THF wird unter Rühren teilweise mit der äquimolaren Menge Iod (5.0 mmol) versetzt. Nach 2 h wird die tiefrote Reaktionslösung zur Trockne eingedampft. Variante A (9): Der Rückstand wird aus Toluol/Hexan umkristallisiert. Variante B (10,11): Man extrahiert den Rückstand mit CH_2Cl_2 (50 ml) und versetzt das Filtrat mit dem gleichem Volumen Heptan. Das Gemisch wird im Vakuum langsam eingengt, wobei das Reaktionsprodukt auskristallisiert. Durch Abkühlen auf -30°C kann die Kristallisation vervollständigt werden.

Tricarboxyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)iido-chrom (9). Schwarzwiolette, glänzende Blättchen. Ausb. 0.71 g (40%). Kein def. Schmp. IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2030, 1966; $\nu(\text{C=O})$ 1690 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 32.50; H, 1.58. $\text{C}_9\text{H}_5\text{CrIO}_4$ ber.: C, 30.36; H, 1.42%. Mol.-Gew. 356.0.

Tricarboxyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)iido-molybdän (10). Rotbraune Kristalle. Ausb. 0.66 g (33%). Schmp. 128–130°C (Zers.). IR (KBr): $\nu(\text{CO})$ 2047, 1973, 1962; $\nu(\text{C=O})$ 1690 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 27.75; H, 1.35. $\text{C}_9\text{H}_5\text{IMoO}_4$ ber.: C, 27.03; H, 1.26%. Mol.-Gew. 400.0.

Tricarbonyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)iido-wolfram (11). Rotbraune Kristalle. Ausb. 0.63 g (26%). Beim Erhitzen langsame Zers. IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 2040, 1959, 1943; $\nu(\text{C=O})$ 1691 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 22.01; H, 1.04. $\text{C}_9\text{H}_5\text{IO}_4\text{W}$ ber.: C, 22.16; H, 1.03%. Mol.-Gew. 487.9.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 12–14

Zu 5.0 mmol $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]$ (3–5; M = Cr, Mo, W) in 30 ml N_2 -gesättigtem Wasser tropft man eine Lösung von 5.0 mmol $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ in 10 ml Wasser. Der sofort ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und mit Wasser (2×10 ml) gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum wird das Rohprodukt aus CH_2Cl_2 /Hexan umkristallisiert.

Tricarbonyl-chlordimethylstannio(η^5 -formylcyclopentadienyl)chrom (12). Braunes Pulver. Ausb. 0.41 g (20%). Kein def. Schmp. IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1988, 1935, 1891; $\nu(\text{C=O})$ 1693 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 30.37; H, 3.27; Mol.-Gew. 412 (massenspektrometrisch, bez. auf ^{118}Sn) $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClCrO}_4\text{Sn}$ ber.: C, 31.96; H, 2.68%. Mol.-Gew. 413.4. MS: m/e 412 (M^+), 384 ($M^+ - \text{CO}$), 356 ($M^+ - 2\text{CO}$), 328 ($M^+ - 3\text{CO}$), 313 ($M^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$), 302, 285, 201 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CHOCrCO}^+$), 185, 153 (SnCl^+), 118 (Sn^+), 52 (Cr^+).

Tricarbonyl-chlordimethylstannio(η^5 -formylcyclopentadienyl)molybdän (13). Orangebraunes Kristallpulver. Ausb. 1.42 g (62%). Schmp. 103°C . IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1992, 1905, 1884; $\nu(\text{C=O})$ 1688 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 28.24; H, 2.59; Mol.-Gew. 455 (massenspektrometr., bez. auf ^{118}Sn und ^{95}Mo). $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClMoO}_4\text{Sn}$ ber.: C, 28.89; H, 2.42%. Mol.-Gew. 457.3. MS: m/e 455 (M^+), 440 ($M^+ - \text{CH}_3$), 399 ($M^+ - 2\text{CO}$), 371 ($M^+ - 3\text{CO}$), 356 ($M^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$), 188 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CHOMo}^+$), 153 (SnCl^+), 95 (Mo^+), 93 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CHO}^+$).

Tricarbonyl-chlordimethylstannio(η^5 -formylcyclopentadienyl)wolfram (14). Glänzende, blassgelbe Blättchen. Ausb. 2.56 g (94%). Schmp. 115°C . IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1996, 1930, 1894; $\nu(\text{C=O})$ 1694 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 24.03; H, 2.11. Mol.-Gew. 544 (massenspektrometrisch, bez. auf ^{118}Sn und ^{184}W). $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ClO}_4\text{SnW}$ ber.: C, 24.23; H, 2.03%. Mol.-Gew. 545.2. MS: m/e 544 (M^+), 529 ($M^+ - 2\text{CO}$), 459 ($M^+ - 3\text{CO}$), 444 ($M^+ - 3\text{CO} - \text{CH}_3$), 277 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CHOW}^+$), 248 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{W}^+$), 184 (W^+), 183 ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^+$), 153 (SnCl^+).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 15–17

Zu 3.0 mmol $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{M}(\text{CO})_3]$ (3–5; M = Cr, Mo, W) in 100 ml THF tropft man eine Lösung von 3.0 mmol $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ in 20 ml THF und lässt 1 h bei 40°C rühren. Dabei hellt sich die Reaktionslösung deutlich auf und trübt sich durch ausfallendes NaCl. Der Ansatz wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Hexan umkristallisiert.

Tricarbonyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)(triphenylphosphanaurio)chrom (15). Glänzende, braungelbe Kristalle. Ausb. 1.57 g (76%). Schmp. 146°C (Zers.). IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1955, 1874, 1830; $\nu(\text{C=O})$ 1682 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 46.28; H, 2.95. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{AuCrO}_4\text{P}$ ber.: C, 47.11; H, 2.93%. Mo.-Gew. 688.4.

Tricarbonyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)(triphenylphosphanaurio)molybdän (16). Elfenbeinfarbenes Kristallpulver. Ausb. 1.32 g (60%). Schmp. 143°C . IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1955, 1881, 1840; $\nu(\text{C=O})$ 1679 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 44.98; H, 2.80. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{AuMoO}_4\text{P}$ ber.: C, 44.28; H, 2.75%. Mol.-Gew. 732.3.

Tricarbonyl(η^5 -formylcyclopentadienyl)(triphenylphosphanaurio)wolfram (17). Elfenbeinfarbene Kristalle. Ausb. 1.33 g (54%). Schmp. 152°C. IR(KBr): ν (CO) 1948, 1868, 1832; ν (C=O) 1677 cm^{-1} . Analyse: Gef.: C, 39.90; H, 2.44. $\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{AuO}_4\text{PW}$ ber.: C, 39.54; H, 2.46%. Mol.-Gew. 820.3.

Protonierung des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ -Anions

Eine Lösung von 300 mg (1.0 mmol) 3 in 50 ml N_2 -gesättigtem Wasser wurde mit 30 ml Ether überschichtet. Unter kräftigem Rühren wurde verd. H_2SO_4 (5%) langsam zugetropft. Dabei färbte sich die Etherschicht schnell rotbraun, während sich die wässrige Lösung immer mehr aufhellte und am Ende der Reaktion nur noch schwach gelb gefärbt war. Die Etherphase wurde abgetrennt, mit 20 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Ethers im Vakuum erhielt man einen festen, rotbraunen Rückstand. Schon nach kurzzeitiger Aufbewahrung (wenige Stunden) war das Produkt nicht mehr vollständig in Ether löslich. Wegen der leichten Zersetzlichkeit konnte die Verbindung nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden, so dass das Vorliegen von (6-Hydroxyfulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ nicht endgültig gesichert ist. IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1922, 1830 cm^{-1} .

Umsetzung von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3] \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (3) mit CH_3I

Ein Gemisch von 700 mg (2.4 mmol) 3 und 2 ml (32 mmol) CH_3I in 50 ml THF wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine deutliche Farbvertiefung nach rotbraun eintrat. Man zog das Lösungsmittel im Vakuum ab und reinigte den dunkelbraunen Rückstand durch zweimaliges Umfällen aus THF/Hexan. Nach Waschen mit Hexan und Trocknen im Vakuum erhielt man ein fast schwarzes Pulver ohne definierten Schmelzpunkt. Da die sehr zersetzliche Substanz nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte, kann das Vorliegen von (6-Methoxyfulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ nicht als gesichert gelten. IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1922, 1834 cm^{-1} .

Umsetzung von $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHO})\text{Cr}(\text{CO})_3] \cdot 0.5 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (3) mit $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$

1.0 g (3.5 mmol) 3 und 650 mg (3.4 mmol) p -Toluolsulfonylchlorid wurden mit 50 ml THF 1 h bei 0°C gerührt. Anschliessend wurde die tiefrote Reaktionslösung filtriert und bei 0°C zur Trockne eingeeengt. Das Rohprodukt zersetzte sich schon nach kurzer Aufbewahrung unter Braunfärbung. Daher konnte das (6-Tosylfulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ nur durch ein IR-Spektrum charakterisiert werden: $\nu(\text{CO})$ 1973, 1921, 1830 cm^{-1} .

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 23–28

Umsetzungen von 3 mit Carbonsäurechloriden wurden bei Raumtemperatur in THF (100 ml) durchgeführt. Ansatzgrössen und Reaktionszeiten sind in Tab. 7 angegeben. Anschliessend wurde die tiefrote Reaktionslösung filtriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft. Die weitere Aufarbeitung geschah nach zwei Varianten. *Variante A*: Der Eindampfrückstand wurde direkt aus Toluol/Hexan umkristallisiert. *Variante B*: Man löste den Rückstand in wenig Toluol und chromatographierte an Kieselgel (Säule: l 15 cm, $\varnothing$ 2.5 cm). Das Reaktionsprodukt wurde mit Toluol als rote Zone eluiert und anschliessend aus Toluol/Hexan (Abkühlen auf -20°C) umkristallisiert.

TABELLE 7

EXPERIMENTELLE ANGABEN ZUR DARSTELLUNG DER KOMPLEXE 23–28

Säurechlorid (ml (mmol))	3 (g (mmol))	Reaktions- dauer (h)	Variante	Produkt
CH ₃ COCl 1.5 (21.1)	3.0 (10.4)	1	B	23
(CH ₃) ₃ CCOCl 1.5 (12.5)	2.1 (7.3)	1	B	24
C ₆ H ₅ COCl 1.1 (9.5)	2.1 (7.3)	1	A	25
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ COCl 1.0 (7.9)	2.0 (6.9)	1	A	26
ClOCCOOC ₂ H ₅ 2.0 (20.9)	1.5 (5.2)	12	B	27
ClOC(CH ₂) ₆ COCl 0.36 (2.0)	1.0 (3.5)	1	B	28

Tricarbonyl(η⁶-fulvenylacetat)chrom (23). Verfilzte, rote Nadeln. Ausb. 2.52 g (89%). Schmp. 118–121°C (Zers.). IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1984, 1903, 1880; $\nu(\text{C=O})$ 1762 cm⁻¹. Analyse: Gef.: C, 48.52; H, 3.02. C₁₁H₈CrO₅ ber.: C, 48.54; H, 2.96%. Mol.-Gew. 272.2.

Tricarbonyl(η⁶-fulvenylpivalat)chrom (24). Tiefröte Nadeln. Ausb. 0.41 g (19%). Schmp. 110–112°C (Zers.). IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1991, 1900, 1888; $\nu(\text{C=O})$ 1745 cm⁻¹. Analyse: Gef.: C, 57.01; H, 4.69. C₁₄H₁₄CrO₅ ber.: C, 57.14; H, 4.80%. Mol.-Gew. 294.3.

Tricarbonyl(η⁶-fulvenylbenzoat)chrom (25). Schwarzrote Kristalle. Ausb. 1.07 g (44%). Schmp. 124°C (Zers.). IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1989, 1901, 1888; $\nu(\text{C=O})$ 1725 cm⁻¹. Analyse: Gef.: C, 57.41; H, 2.92. C₁₆H₁₀CrO₅ ber.: C, 57.49; H, 3.02%. Mol.-Gew. 334.3.

*Tricarbonyl(η⁶-fulvenyl-*p*-chlorbenzoat)chrom (26)*. Tiefröte Kristalle. Ausb. 0.76 g (30%). Schmp. 130–131°C (Zers.). IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1985, 1913, 1881; $\nu(\text{C=O})$ 1732 cm⁻¹. Analyse: Gef.: C, 52.25; H, 2.35. C₁₆H₉ClCrO₅ ber.: C, 52.12; H, 2.46%. Mol.-Gew. 368.7.

Tricarbonyl(η⁶-ethyl-fulvenylcarbonat)chrom (27). Glänzende, schwarzrote Kristalle. Ausb. 0.57 g (36%). Schmp. 88°C. IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1977, 1916, 1888; $\nu(\text{C=O})$ 1750 cm⁻¹. Analyse: Gef.: C, 47.71; H, 3.34. C₁₂H₁₀CrO₆ ber.: C, 47.69; H, 3.34%. Mol.-Gew. 302.2.

μ -(η⁶:η⁶-Difulvenylsuberat)hexacarbonyldichrom (28). Feine, hellrote Nadeln. Ausb. 0.29 g (28%). Zers. ab ca. 175°C. IR(KBr): $\nu(\text{CO})$ 1996, 1890; $\nu(\text{C=O})$ 1755 cm⁻¹. Analyse: Gef.: C, 50.65; H, 3.98. C₂₆H₂₂Cr₂O₁₀ ber.: C, 52.18; H, 3.71%. Mol.-Gew. 598.5.

Röntgenographische Daten von (η⁵-C₅H₄CHO)Cr(CO)₃Au(PPh₃) (15) [48]

Kristallgrösse: 0.1 × 0.1 × 0.1 mm; Kristallhabitus: würfelförmig; $d(\text{röntg.})$ 1.62 g cm⁻³; monoklines Kristallsystem: Raumgruppe *P*2₁/*n*; Gitterkonstanten: *a*

1659.5(17), b 877.5(3), c 1958.0(13) pm; β 97.73(7)°; V 2825×10^6 pm³; Z = 4; linearer Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 34.1 cm⁻¹; Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 3079 [$F > 3\sigma(F)$]; Messbereich $5 < 2\theta < 48^\circ$; R = 0.049 (Einheitsgewichte; keine Absorptionskorrektur; anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome ausser Wasserstoff; Wasserstoffatomlagen nicht berücksichtigt). Die Elementarzelle enthält zwei fehlgeordnete Kristalltoluolmoleküle, die unter Zugrundelegung idealer Geometrie verfeinert wurden (Besetzungsfaktor 0.5).

Röntgenographische Daten von (η^6 -Fulvenylbenzoat)Cr(CO)₃ (25) [48]

Kristallgrösse: $0.4 \times 0.3 \times 0.2$ mm; Kristallhabitus: quaderförmig; d (röntg.) 1.48 g cm⁻³; triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten: a 811.0(5), b 846.6(4), c 1162.0(7) pm; α 72.18(4), β 82.06(5), γ 88.94(4)°; V 752×10^6 pm³; Z = 2; linearer Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 7.2 cm⁻¹; Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe: 1970 [$F > 4\sigma(F)$]; Messbereich: $5^\circ < 2\theta < 57^\circ$; R = 0.051 (R_w = 0.047; Gewichtung: $w = [\sigma^2(F) + 0.0005F^2]^{-1}$); anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome ausser Wasserstoff; Wasserstoffatomlagen mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor verfeinert (C–H Abstand 96 pm)).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die 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, S. Töfke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 27.
- 2 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982, Band 6, S.763 ff.
- 3 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, 1982, Band 6, S.879 ff.
- 4 M. Maltz und B.A. Kelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 1390.
- 5 E. Sepp, A. Pürzer, G. Thiele und H. Behrens, *Z. Naturforsch.*, B, 33 (1978) 261.
- 6 L.K.K. LiShingMan, J.G.A. Reuwers, J. Takats und G. Deganello, *Organometallics*, 2 (1983) 28.
- 7 M. Moll, H. Behrens, R. Keller, H. Knöckel und P.Z. Würstl, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1019.
- 8 M.J. Bennett, J.L. Pratt, K.A. Simpson, L.K.K. LiShingMan und J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4810.
- 9 F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3463.
- 10 K. Hafner, K.H. Vöpel, G. Ploss und C. König, *Liebigs Ann. Chem.*, 678 (1964) 39.
- 11 D.W. Macomber, W.P. Hart und M.D. Rausch, *Adv. Organomet. Chem.*, 21 (1982) 1.
- 12 W.P. Hart, D.W. Macomber und M.D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1196.
- 13 D.W. Macomber und M.D. Rausch, *Organometallics*, 2 (1983) 1523.
- 14 D.W. Macomber und M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 331.
- 15 D.W. Macomber, M.D. Rausch, T.V. Jayaraman, R.D. Priester und C.U. Pittman, Jr., *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) 353.
- 16 C.U. Pittman, Jr., *Organomet. React. and Synth.*, 6 (1977) 1.
- 17 R. Birdwhistell, P. Hackett und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 239.
- 18 J.M. Osgerby und P.L. Pauson, *J. Chem. Soc.*, (1961) 4604.
- 19 R.D. Fischer und K. Noack, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) 125.
- 20 H.R.H. Patil und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1401.
- 21 E. Perevalova, K. Grandberg, E. Smyslova, N. Vasyukova und B. Strunin, Abstract, XIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Wien, September 1985.

- 22 P. Braunstein, U. Schubert und M. Burgard, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 4057.
- 23 J.P. Wilford und H.M. Powell, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 8.
- 24 R.J. Haines, R.S. Nyholm und M.H.B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)*, (1968) 46.
- 25 P. Kubáček, R. Hoffmann und Z. Havlas, *Organometallics*, 1 (1982) 180.
- 26 M. Green, A.G. Orpen, I.D. Salter und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 813.
- 27 M. Green, A.G. Orpen, I.D. Salter und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2497.
- 28 M.G.B. Drews, *Acta Cryst.*, B 38 (1982) 254.
- 29 L. Carlton, W.E. Lindsell, K.J. McCullough und P.N. Preston, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 216.
- 30 P.L. Pauson, M.A. Sandhu und W.E. Watts, *J. Chem. Soc. C*, (1968) 860.
- 31 K. Hafner, W. Bauer und G. Schulz, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 800.
- 32 Y.N. Gupta, S.R. Mani und K.N. Houk, *Tetrahedron Lett.*, (1982) 495.
- 33 F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 817.
- 34 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 801.
- 35 B. Lubke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1978) 327.
- 36 B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 11.
- 37 E.O. Fischer, K. Öfele, H. Essler, W. Fröhlich, J.P. Martensen und W. Semmlinger, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2763.
- 38 O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1313.
- 39 W.E. Watts, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 165.
- 40 J.A. Bandy, V.S.B. Mtetwa, K. Prout, J.C. Green, C.E. Davies, M.L.H. Green, N.J. Hazel, A. Izquierdo und J.J. Martin-Polo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 2037.
- 41 V.G. Andrianov, Y.T. Struchkov, V.N. Setkina, V.I. Zdanovitch, A.Z. Zhakaeva und D.N. Kursanov, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 117.
- 42 V.G. Andrianov und Y.T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.*, 18 (1977) 318 [*Chem. Abstr.*, 87 (1977) 135756t].
- 43 G. Bocelli und M.F. Grenier-Loustalot, *Acta Cryst.*, B38 (1982) 2072 und 3135; C39 (1983) 633 und 636.
- 44 G. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 45 P. Roberts und G. Sheldrick, *XANADU: Programs for Crystallographic Calculations*, Cambridge 1975.
- 46 C.K. Johnson, *ORTEP II. Report ORNL-5138*. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., 1976.
- 47 C. Kowala und J. Swan, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 547.
- 48 Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD 51746 hinterlegt und können von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.