

## ÜBERGANGSMETALL-FULVEN-KOMPLEXE

### XXVII \*. BASISCHE FULVEN-KOMPLEXE

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 22. Januar 1986)

#### Summary

Tricarbonyl(fulvene)chromium complexes,  $(C_5H_4CR_2)Cr(CO)_3$ , react with  $HgCl_2$  and  $SnCl_4$ , respectively, to give stable 1:1 adducts. The metal basicity of the tricarbonyl(fulvene)chromium complexes is largely determined by the electronic properties of the substituents R at the exocyclic carbon atom of the fulvene ligand. The first crystalline protonation product of a fulvene complex was obtained by treatment of  $[\eta^5\text{-}6,6\text{-bis(dimethylamino)fulvene}]Cr(CO)_3$  with  $HBF_4$ .

#### Zusammenfassung

Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexe,  $(C_5H_4CR_2)Cr(CO)_3$ , reagieren mit  $HgCl_2$  und  $SnCl_4$  zu stabilen 1:1-Addukten. Die Metall-Basizität der Tricarbonyl(fulven)chrom-Komplexe wird weitgehend durch die elektronischen Eigenschaften der Substituenten R am exocyclischen C-Atom des Fulvenliganden bestimmt. Das erste kristalline Protonierungsprodukt eines Fulvenkomplexes konnte durch Reaktion von  $[\eta^5\text{-}6,6\text{-Bis(dimethylamino)fulven}]Cr(CO)_3$  mit  $HBF_4$  erhalten werden.

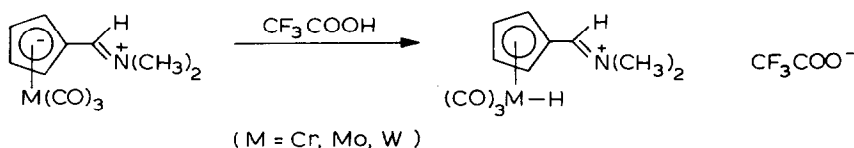
#### Einführung

Das Zentralatom elektronenreicher Übergangsmetallkomplexe  $ML_n$  kann gegenüber Lewis-Säuren als Base fungieren [1]. Zu den ersten Beispielen einer solchen Metallbasizität gehören die Synthesen von Metallcarbonyl-Hydriden durch Hieber [2–4]. Voraussetzung für basisches Reaktionsverhalten ist eine hohe Elektronendichte am Zentralmetall, die naturgemäss von der Basizität der Liganden L abhängt.

\* XXVI. Mitteilung siehe Ref. 22.

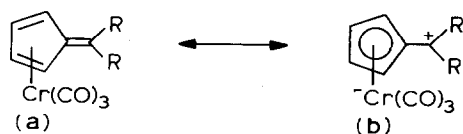
So wird etwa in der Reihe  $\text{Ni}(\text{CO})_4 < \text{Ni}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_4 < \text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$  [5,6] ein Ansteigen des nukleophilen Charakters gefunden. Dieses Konzept der Metall-Basizität hat sich mittlerweile zu einem besonders fruchtbaren Synthesekonzept in der metallorganischen Chemie entwickelt. Seit Erscheinen des ersten Übersichtsartikels im Jahre 1970 [1] wurde nukleophiles Reaktionsverhalten bei zahlreichen Übergangsmetall-Komplexen nachgewiesen. Beispiele für Komplexe, die bereitwillig mit Lewis-Säuren reagieren, sind  $\text{Fe}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_5$  [7],  $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$  [8] oder  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\text{DAB})$  [9]. Gut untersuchte Metall-Basen sind auch die Systeme  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ML}_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MLL}'$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}$ ;  $\text{L}, \text{L}' = \text{Zweielektronendonatorligand}$ ) [10]. Geeignete Lewis-Säuren sind neben dem Proton auch das Methylierung [11] und verschiedene Halogenide wie  $\text{BF}_3$  [12],  $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$  [13] und  $\text{HgCl}_2$  [14]. Insbesondere von  $\text{HgCl}_2$  konnte eine ganze Reihe von 1:1- und 1:2-Addukten mit basischen Metallkomplexen dargestellt werden.

In der Literatur gab es vor Beginn dieser Untersuchung schon einen konkreten Hinweis darauf, dass auch (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe als Metall-Basen zur Addition von Lewis-Säuren in der Lage sind. In zwei Arbeiten von Strunin et al. [15,16] wurde die Protonierung der  $(\eta^5\text{-6-Dimethylaminofulven})\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\text{CF}_3\text{COOH}$  untersucht. Dabei konnte NMR-spektroskopisch die Bildung kationischer Hydridokomplexe nachgewiesen werden:

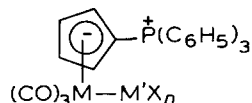


Kristalline Protonierungsprodukte wurden jedoch in keinem Fall isoliert.

Der Bindungszustand der (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe lässt sich durch eine Mesomerie zwischen der Trien-Form **a** ( $\eta^6$ -Koordination) und der  $\eta^5$ -koordinierten Struktur **b** beschreiben [17]:



+M-Substituenten am exocyclischen C-Atom des Fulvenliganden erhöhen den Anteil der dipolaren Grenzform **b** und damit die Basizität am Chrom. In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass auch die  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Komplexe des Cyclopentadienylidetriphenylphosphorans ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit verschiedenen Lewis-Säuren wie  $\text{HgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ),  $\text{CdI}_2$  oder  $\text{InBr}_3$  zu stabilen Addukten reagieren [18]:



(  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$  ;

$\text{M}'\text{X}_n = \text{HgCl}_2, \text{HgBr}_2, \text{HgI}_2, \text{CdI}_2, \text{InBr}_3$  )

Da nun die Ligandeneigenschaften des Cyclopentadienylidetriphenylphosphorans

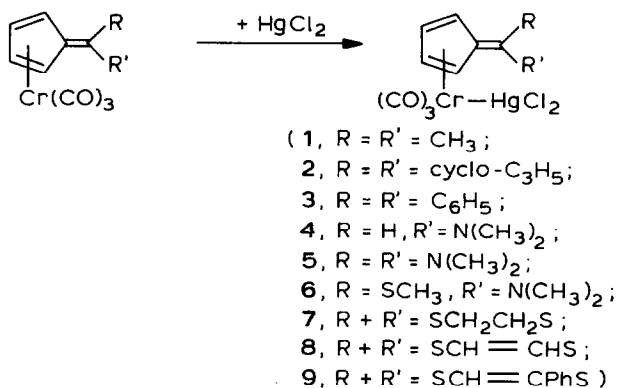
durchaus mit denen der stark polaren Fulvene (z.B. 6-Dimethylaminofulven; 1,3-Dithiafulvalen) vergleichbar sind, sollten diese Reaktionen auch mit (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen durchführbar sein.

In der vorliegenden Arbeit wird über Reaktionen von (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen mit HgCl<sub>2</sub> und SnCl<sub>4</sub> sowie über die Synthese eines kristallinen Protonierungsproduktes berichtet.

## Ergebnisse und Diskussion

### Reaktionen mit HgCl<sub>2</sub>

Reaktionen von (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen mit HgCl<sub>2</sub> wurden bei Raumtemperatur in Aceton durchgeführt. Die Umsetzungen verliefen sehr rasch und mit hohen Ausbeuten. In allen Fällen hatten die Reaktionsprodukte die Zusammensetzung von 1:1-Addukten:



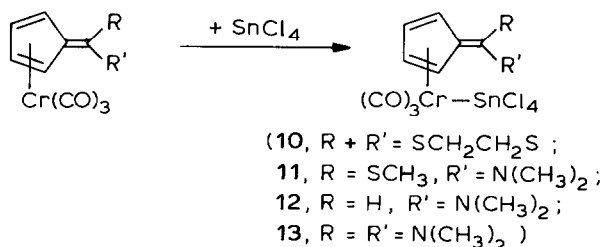
Aufgrund ihrer Erscheinungsformen lassen sich die HgCl<sub>2</sub>-Addukte 1–9 qualitativ in drei Gruppen einteilen. Die gelb bis gelbbraun gefärbten Komplexe 1–3 sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln gut löslich. Allen drei Verbindungen gemeinsam ist die hohe Lichtempfindlichkeit im kristallinen Zustand. Schon kurzzeitige Einwirkung von Tageslicht (ca. 1 h) führt zu oberflächlicher Dunkelfärbung durch Abscheidung von elementarem Quecksilber. Die Tricarbonylchrom-Komplexe von 6-Dimethylaminofulvenen bilden mit HgCl<sub>2</sub> ebenfalls gelb bis orangegelb gefärbte Addukte (4–6), die jedoch nur in stark polaren Lösungsmitteln wie *N,N*-Dimethylformamid oder DMSO mässig löslich sind. Auch die Verbindungen 4–6 sind in kristalliner Form sehr lichtempfindlich. Eine auffällige Veränderung beobachtet man schliesslich bei (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen mit S-haltigen Substituenten. Hier entstehen bei der Umsetzung mit HgCl<sub>2</sub> tiefviolette Produkte, die in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich und daher möglicherweise polymer gebaut sind. Voraussetzung für die Bildung dieses Addukt-Typs sind offenbar zwei schwefelhaltige Substituenten, da die gemischt substituierte Verbindung (6-Dimethylamino-6-methylthiofulven)Cr(CO)<sub>3</sub> ein gelbes HgCl<sub>2</sub>-Addukt liefert. Über eine spezifische Wechselwirkung der Schwefelatome mit dem HgCl<sub>2</sub>-Liganden können jedoch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden, da eine eingehende Untersuchung der Verbindungen 7–9 an ihrer Unlöslichkeit scheiterte.

Alle spektroskopischen Daten von 1–9 stehen mit der Vorstellung im Einklang, dass die Addition der Lewis-Säure  $\text{HgCl}_2$  am Zentralatom erfolgt. Da bei der Adduktbildung die Elektronendichte am Cr erniedrigt wird, findet man in den IR-Spektren im Vergleich zu den Ausgangskomplexen eine deutliche Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden zu höheren Wellenzahlen.

Erwähnung verdient auch die Beobachtung, dass sich der  $\text{HgCl}_2$ -Ligand durch Einwirkung von Lewis-Basen (z.B. Phosphane) wieder abspalten lässt. Versetzt man beispielsweise eine Suspension des gelben (6-Dimethylaminofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{HgCl}_2$  (4) in Aceton mit Tri-n-butylphosphan, so geht die Substanz mit tieferer Farbe vollständig in Lösung. Durch Fällung mit Hexan erhält man in guter Ausbeute (6-Dimethylaminofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Dies kann als weiterer Beweis dafür gewertet werden, dass die Adduktbildung mit  $\text{HgCl}_2$  am Chromatom erfolgt und nicht zu einer Veränderung des Fulvenliganden führt.

#### Reaktionen mit $\text{SnCl}_4$ und $\text{TiCl}_4$

Zur weiteren Untersuchung der Metall-Basizität von (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen wurden auch Reaktionen mit  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$  durchgeführt. Während mit  $\text{TiCl}_4$  keine stabilen Produkte erhalten wurden, konnten vier  $\text{SnCl}_4$ -Addukte in reiner, kristalliner Form isoliert werden. Dabei zeigte sich, dass nur die Tricarbonylchrom-Komplexe stark polarer Fulvene mit Dimethylamino- oder Alkylthio-Substituenten zur Adduktbildung mit  $\text{SnCl}_4$  befähigt sind:



Die Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durchgeführt, wobei die Produkte 10–13 als gelbe bis orangegelbe Kristallpulver ausfielen. Im Gegensatz zu den  $\text{HgCl}_2$ -Addukten 1–9 sind die  $\text{SnCl}_4$ -Komplexe sehr feuchtigkeitsempfindlich und auch mit polaren Lösungsmitteln wie Aceton erfolgt sofortige Rückreaktion. Eine Sonderstellung der [Bis(alkylthio)fulven] $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe, wie sie bei der Addition von  $\text{HgCl}_2$  beobachtet wurde, trat im Falle der  $\text{SnCl}_4$ -Derivate nicht auf.

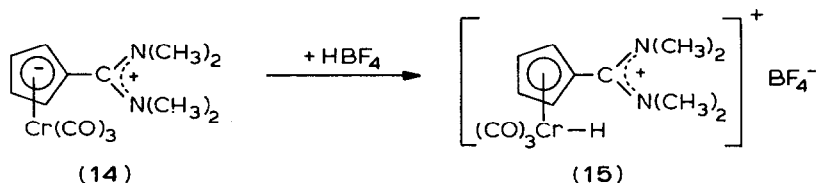
Die  $\text{SnCl}_4$ -Addukte 10–13 zeigen ebenso wie die  $\text{HgCl}_2$ -Komplexe 1–9 in den IR-Spektren eine charakteristische Verschiebung der Carbonylfrequenzen zu höheren Wellenzahlen (ca.  $100\text{ cm}^{-1}$ ).

#### Protonierung

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, war zu Beginn dieser Arbeit nur eine Reaktion bekannt, in der ein (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex als Metall-Base fungiert. Strunin et al. [15,16] beobachteten, dass sich der rote (6-Dimethylaminofulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex mit gelber Farbe in  $\text{CF}_3\text{COOH}$  löst.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass die Protonierung des Fulven-Komplexes am Chromatom erfolgt ( $\delta(\text{Cr}-\text{H}) - 3.89\text{ ppm}$ ). Tricarbonyl(6-dimethyl-

aminofulven)molybdän und -wolfram reagierten analog, doch die Reindarstellung eines Hydridkomplexes gelang nicht.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte nun erstmals ein protonierter (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplex in reiner, kristalliner Form isoliert werden. Als Ausgangsmaterial diente [6,6-Bis(dimethylamino)fulven]tricarboxylchrom (**14**), das sich von allen bisher beschriebenen (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen durch die höchste Polarität auszeichnet. Bei der Reaktion von **14** mit etherischer HBF<sub>4</sub> entstand [6,6-Bis(dimethylamino)fulven]tricarboxylhydrido-chrom-tetrafluorborat (**15**) als feinkristalliner, gelber Niederschlag.



Das Tetrafluorborat **15** ist extrem hydrolyseempfindlich. Selbst die Einwirkung von Lösungsmitteln mit Donorcharakter wie Diethylether, THF oder Aceton führt zu sofortiger Zersetzung unter Rückreaktion. Die spektroskopischen Daten von **15** stehen mit der Formulierung als kationischer Hydridkomplex im Einklang. Im Vergleich zu **14** sind die Carbonylfrequenzen um ca. 100 cm<sup>-1</sup> erhöht und im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheint das Signal des an Chrom koordinierten H-Atoms bei -4.84 ppm, also in einem Bereich, der für kationische Übergangsmetall-Hydride charakteristisch ist.

Zusammenfassend ergibt sich für die Metall-Basizität von (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen folgendes Bild: Gegenüber den elektrophilen Reagenzien HgCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>4</sub> und H<sup>+</sup> zeigen (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe eine deutlich abgestufte Reaktivität, die sich leicht aus der speziellen Mesomerie dieser Verbindungen erklären lässt. Alle untersuchten Komplexe bilden stabile 1 : 1-Addukte mit HgCl<sub>2</sub>. Mit der Lewis-Säure SnCl<sub>4</sub> reagieren nur noch solche (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Derivate, in denen die polare Grenzform durch +M-Substituenten stabilisiert ist. Die Tricarboxylchrom-Komplexe von 6,6-Dialkyl- und 6,6-Diarylfulven liessen sich nicht mit SnCl<sub>4</sub> zur Reaktion bringen. Nur im Falle des η<sup>5</sup>-koordinierten [6,6-Bis(dimethylamino)fulven]Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexes gelang die Synthese eines stabilen Protonierungsproduktes.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenkrohr-Technik; Schutzgas: N<sub>2</sub>). Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N<sub>2</sub>-gesättigt. Unkorrigierte Schmelzpunkte wurden unter Stickstoff in abgeschmolzenen Kapillaren bestimmt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente das Gitterspektrometer PE 325 der Firma Perkin-Elmer. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten WP-80 und WH-90 der Firma Bruker gemessen. Die (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe wurden nach bekannten Literaturverfahren synthetisiert [17,19–21].

#### 1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der HgCl<sub>2</sub>-Addukte 1–3

Zur Lösung von 1.0 g des (Fulven)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexes in 60 ml Aceton gibt man unter Rühren HgCl<sub>2</sub> in geringem Überschuss (ca. 10%). Dabei erfolgt ein rascher

Farbumschlag von braun nach gelbgrün. Man filtriert (G4-Fritte), engt bis zur beginnenden Kristallisation ein und vervollständigt die Fällung durch Zugabe von Pentan (50–100 ml). Das Produkt wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

*Tricarbonyl-dichlormercurio(6,6-dimethylfulven)chrom(Cr–Hg) (1).* Gelbes, luft- und lichtempfindliches Kristallpulver; Ausb. 1.55 g (73%); Schmp. 97–100°C (Zers.). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  1978, 1916, 1890  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.31, 5.05 (m, je 2H, Fulvenring); 1.92 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Analyse: Gef.: C, 24.90; H, 2.01.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{CrHgO}_3$  ber.: C, 25.72; H, 1.96%. Mol.-Gew. 513.7.

*Tricarbonyl-dichlormercurio(6,6-dicyclopropylfulven)chrom(Cr–Hg) (2).* Die Substanz fiel zunächst in gelbbraunen Kristallen an, wandelte sich aber während der Aufarbeitung wegen der enorm gesteigerten Lichtempfindlichkeit in ein grünes Öl um. IR(Film):  $\nu(\text{CO})$  1987, 1905  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  5.57, 5.11 (t, je 2H, Fulvenring); 1.46–1.27 (m, CH); 1.00–0.44 (m,  $\text{CH}_2$ ) ppm.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{CrHgO}_3$  Mol.-Gew. 565.8.

*Tricarbonyl-dichlormercurio(6,6-diphenylfulven)chrom(Cr–Hg) (3).* Gelbbraune, luft- und lichtempfindliche Kristalle; Ausb. 0.89 g (51%); Schmp. 140–143°C (Zers.). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  1990, 1907  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.30 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 5.09, 5.00 (m, je 2H, Fulvenring) ppm. Analyse: Gef.: C, 39.22; H, 2.30.  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CrHgO}_3$  ber.: C, 39.54; H, 2.21%. Mol.-Gew. 637.8.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der $\text{HgCl}_2$ -Addukte 4–9

Je 2.0 mmol (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex werden in 100 ml Aceton gelöst und unter kräftigem Rühren mit 0.55 g (2.0 mmol)  $\text{HgCl}_2$  in 10 ml Aceton versetzt. Nach 1 h wird der Niederschlag von der fast farblosen Mutterlauge abgesaugt, mit Aceton ( $2 \times 20$  ml) und Pentan (20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Produkte sind nur in stark polaren Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO mässig löslich und in kristalliner Form sehr lichtempfindlich (Dunkelfärbung). Von den schwefelhaltigen Komplexen 6–9 konnten aufgrund zu geringer Löslichkeit keine brauchbaren NMR-Spektren erhalten werden.

*Tricarbonyl-dichlormercurio(6-dimethylaminofulven)chrom(Cr–Hg) (4).* Orangefarbene, verfilzte Nadeln; Ausb. 0.92 g (87%); Schmp. 226–236°C (Zers.). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  1983, 1963, 1922, 1876;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1663  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  8.71 (s,  $\text{H-C}_{\text{exo}}$ ); 5.71, 5.46 (m, je 2H, Fulvenring); 3.65, 3.48 (s, je 3H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Analyse: Gef.: C, 25.32; H, 2.00; N, 2.36.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{CrHgNO}_3$  ber.: C, 24.99; H, 2.10; N, 2.65%. Mol.-Gew. 528.7.

*Tricarbonyl[6,6-bis(dimethylamino)fulven]dichlormercuriochrom(Cr–Hg) (5).* Feines, zitronengelbes Kristallpulver; Ausb. 0.87 g (76%); Schmp. 145–155°C (Zers.). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  1959, 1909, 1900, 1867  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta$  5.64, 5.33 (t, je 2H, Fulvenring); 3.59 (s,  $\text{CH}_3$ ) ppm. Analyse: Gef.: C, 29.47; H, 3.41; N, 4.38.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CrHgN}_2\text{O}_3$  ber.: C, 27.31; H, 2.82; N, 4.90%. Mol.-Gew. 571.8.

*Tricarbonyl-dichlormercurio(6-dimethylamino-6-methylthiofulven)chrom(Cr–Hg) (6).* Gelbes Kristallpulver; Ausb. 1.01 g (88%). Schmp. 177–180°C (Zers.). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  1969, 1911, 1886, 1866  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 24.88; H, 2.40; N, 2.31.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{CrHgNO}_3\text{S}$  ber.: C, 25.08; H, 2.28; N, 2.44%. Mol.-Gew. 574.8.

*Tricarbonyl-dichlormercurio(6,6-ethylendithiofulven)chrom(Cr–Hg) (7).* Tiefvioletttes Kristallpulver, Ausb. 0.92 g (80%); Schmp. 165°C (Zers.). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  1974, 1920, 1910, 1890  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 23.32; H, 1.48.  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{CrHgO}_3\text{S}_2$  ber.: C, 22.95; H, 1.40%. Mol.-Gew. 575.8.

*Tricarbonyl-dichlormercurio(1,3-dithiafulvalen)chrom(Cr-Hg) (8).* Tiefvioletttes Kristallpulver; Ausb. 0.63 g (55%); beim Erhitzen langsame Dunkelfärbung. IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  1972, 1962, 1904, 1874  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 22.48; H, 1.14.  $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{CrHgO}_3\text{S}_2$  ber.: C, 23.03; H, 1.05%. Mol.-Gew. 573.8.

*Tricarbonyl-dichlormercurio(2-phenyl-1,3-dithiafulvalen)chrom(Cr-Hg) (9).* Schwarzvioletttes Pulver; Ausb.: 0.56 g (43%); Zers. ab ca. 230°C. IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  1977, 1916, 1894, 1877  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 28.58; H, 1.58.  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{HgO}_3\text{S}_2$  ber.: C, 31.42; H, 1.55%. Mol.-Gew. 649.9.

#### *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der $\text{SnCl}_4$ -Addukte 10–13*

2.0 mmol (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt man unter Rühren mit 0.52 g (0.23 ml, 2.0 mmol)  $\text{SnCl}_4$  in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Das sofort ausfallende Addukt wird abgesaugt, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Komplexe 10–13 bilden gelbe bis orangegelbe, luftempfindliche Pulver, die in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. In stark polaren Lösungsmitteln wie Aceton, DMF oder DMSO erfolgt Rückreaktion. Daher liessen sich von diesen Verbindungen keine NMR-Spektren erhalten.

*Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)tetrachlorstannio-chrom(Cr-Sn) (10).* Ausb. 1.00 g (97%); Schmp. 206°C (Zers.). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  2027, 2000, 1950  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 25.50; H, 2.09; N, 2.56.  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_4\text{CrNO}_3\text{Sn}$  ber.: C, 25.52; H, 2.14; N, 2.71%. Mol.-Gew. 517.7.

*[6,6-Bis(dimethylamino)fulven]tricarbonyl-tetrachlorstannio-chrom(Cr-Sn) (11).* Ausb. 1.10 g (98%); Schmp. 250°C (Zers.). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  2022, 1997, 1935;  $\nu(\text{C}=\text{N})$  1598  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 27.24; H, 2.95; N, 4.79.  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{CrN}_2\text{O}_3\text{Sn}$  ber.: C, 27.84; H, 2.88; N, 5.60%. Mol.-Gew. 560.8.

*Tricarbonyl(6-dimethylamino-6-methylthiofulven)tetrachlorstannio-chrom(Cr-Sn) (12).* Ausb. 0.43 g (38%); Schmp. 115°C (Zers.). IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  2023, 2000, 1956  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 25.21; H, 2.40; N, 2.47.  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{CrNO}_3\text{SSn}$  ber.: C, 25.21; H, 2.40; N, 2.47%. Mol.-Gew. 563.8.

*Tricarbonyl(6,6-ethylendithiofulven)tetrachlorstannio-chrom(Cr-Sn) (13).* Ausb. 0.46 g (41%); kein def. Schmp. IR(KBr):  $\nu(\text{CO})$  2028, 1973 (Sch.), 1951  $\text{cm}^{-1}$ . Analyse: Gef.: C, 21.56; H, 1.60.  $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_4\text{CrO}_3\text{S}_2\text{Sn}$  ber.: C, 23.39; H, 1.43%. Mol.-Gew. 564.8.

#### *Darstellung von [6,6-Bis(dimethylamino)fulven]tricarbonylhydrido-chrom-tetrafluoroborat (15)*

0.5 g (1.7 mmol) **14** werden unter leichtem Erwärmen in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Rühren tropfenweise mit  $\text{HBF}_4$  (54%ige Lösung in Diethylether) versetzt, bis die rotviolette Farbe der Ausgangsverbindung völlig verschwunden ist. Nach 10 min wird der ausgefallene gelbe Niederschlag abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Man erhält 0.51 g (77%) eines gelben, sehr hydrolyseempfindlichen Pulvers. Die Verbindung **15** ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ohne Zersetzung mässig löslich. In Lösungsmitteln mit Donorcharakter erfolgt sofortige Rückreaktion zu **14** (Rotfärbung). IR (Nujol):  $\nu(\text{CO})$  2009, 1949, 1928  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz,  $\text{CF}_3\text{COOH}/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.88, 5.36 (m, je 2H, Fulvenring); 3.26 (s,  $\text{CH}_3$ ); -4.84 (s, Cr-H) ppm. Analyse: Gef.: C, 39.89; H, 4.40; N, 6.92.  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{BCrF}_4\text{N}_2\text{O}_3$  ber.: C, 40.23; H, 4.42; N, 7.22%. Mol.-Gew. 388.1.

## Dank

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

## Literatur

- 1 D.F. Shriver, *Acc. Chem. Res.*, 3 (1970) 231.
- 2 W. Hieber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 64 (1931) 2832.
- 3 W. Hieber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 204 (1931) 145, 165.
- 4 W. Hieber und H. Schulten, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 232 (1937) 17.
- 5 D.M. Roundhill, *Adv. Organomet. Chem.*, 13 (1975) 273.
- 6 R.A. Schunn, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 208.
- 7 E.L. Muetterties und J.W. Rathke, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 850.
- 8 A.G. Ginzburg, V.N. Setkina und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 182 (1979) C1.
- 9 M. Iglesias, A. Llorente, C. del Pino und A. Santos, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 75.
- 10 H. Werner, B. Heiser, B. Klingert und R. Döfel, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 179 und dort zitierte Arbeiten.
- 11 H.-F. Klein und H.H. Karsch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2515.
- 12 M.P. Johnson und D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 301.
- 13 R.B. King, *Adv. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 157.
- 14 D.J. Cook, J.L. Daves und R.D.W. Kemmitt, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1546.
- 15 V.N. Setkina, B.N. Strunin und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 186 (1980) 325.
- 16 B.N. Strunin, V.N. Setkina und D.N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) 197.
- 17 B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 11.
- 18 D. Cashman und F.J. Lalor, *J. Organomet. Chem.*, 32 (1971) 351.
- 19 F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 31.
- 20 R.B. King und M.B. Bisnette, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 801.
- 21 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1837.
- 22 F. Edelmann, S. Töfke und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 87.