

Übergangsmetall-Fulven-Komplexe, XXI¹⁾Synthese und Struktur von (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen

Bernhard Lubke, Frank Edelmann und Ulrich Behrens*

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
 Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

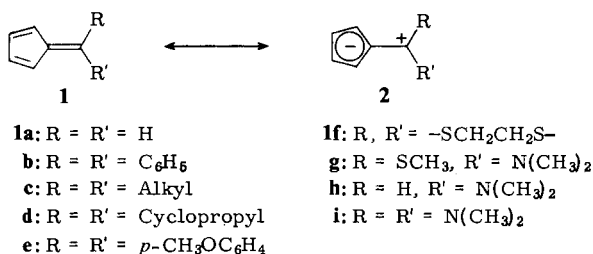
Eingegangen am 24. März 1982

Fulvene **1** reagieren mit (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ in Pentan oder THF zu (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen (**5**). Wie bei den freien Fulvenen kann der Bindungszustand der Komplexe **5** durch zwei mesomere Grenzformen (**3** und **4**) beschrieben werden. Die Bindungsverhältnisse werden in Abhängigkeit von der Polarität der Fulvenliganden eingehend spektroskopisch und röntgenographisch untersucht.

Transition Metal Fulvene Complexes, XXI¹⁾Synthesis and Structure of (Fulvene)Cr(CO)₃ Complexes

Fulvenes **1** react with (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ in pentane or THF to give (fulvene)Cr(CO)₃ complexes (**5**), the structure of which is represented by two resonance forms (**3** and **4**, similar to free fulvenes). The influence of the polarity of the fulvene ligands on the details of the structure is studied by spectroscopic and X-ray diffraction methods.

Charakteristisch für den Bindungszustand der Fulvene ist die Mesomerie zwischen der Triolefinstruktur **1** und der dipolaren Struktur **2**. Der Anteil der dipolaren Form **2** an der Mesomerie läßt sich z. B. aus den Dipolmomenten sowie aus strukturanalytischen Daten (Länge der exocyclischen Bindung) abschätzen (siehe Tab. 1; vgl. auch Lit.²⁾).

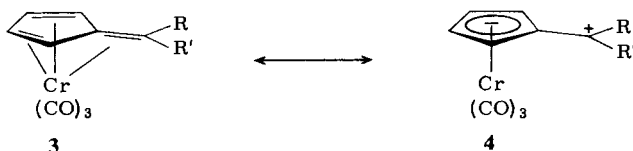


¹³C-NMR-Messungen an Fulvenen, die reine Kohlenwasserstoffe sind (Tab. 1, **1a** – **d**), sprechen ebenfalls dafür, daß in der Reihe H < C₆H₅ < Alkyl < Cyclopropyl die Polarität im Fulven steigt¹⁴⁾.

Der Bindungszustand der (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe muß, ähnlich wie bei den freien Fulvenen, durch zwei mesomere Grenzformen beschrieben werden (**3** und **4**).

Tab. 1. Polarität von Fulvenen (I)

Fulven	Dipolmoment μ [D]	Exocyclische Bindungslänge [pm]	Dipolarer Anteil [in %]
1a	0.424 ³⁾	134.85(5) ³⁾	3
1b	1.08 ⁴⁾	—	9
1c	1.46 ⁵⁾	134.3(11) ⁶⁾	12
1d	1.74 ⁷⁾	—	14
1e	2.47 ⁴⁾	—	20
1f	3.75 ⁸⁾	136.9(16) ⁹⁾	30
1g	4.4 ⁸⁾	—	36
1h	4.5 ¹⁰⁾	138.7(4) ¹¹⁾	37
1i	5.45 ¹²⁾	140.7(3) ¹³⁾	44

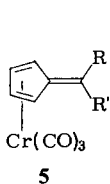


Unpolare Fulvene wie unsubstituiertes Fulven und 6,6-Diphenylfulven bilden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe, in denen der Ligand als Triolefin in der η^6 -koordinierten Form vorliegt^{15,16)}. Dies wird auch von einer EH-Rechnung gefordert¹⁷⁾. Die Komplexe werden gut durch die Grenzform **3** beschrieben. Es existiert eine Bindung vom Metallatom zum exocyclischen C-Atom C(6) des Fulvens, was eine starke Abwinkelung der exocyclischen Doppelbindung gegenüber der Fünfringebene zur Folge hat.

Substituenten R, die fähig sind, am exocyclischen C-Atom eine positive Ladung zu delokalisieren, ändern das Bild entscheidend und stabilisieren eine Struktur **4**. Die polaren Fulvene wie 6-(Dimethylamino)fulven und Azulen bilden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe, in denen nur die fünf Ring-C-Atome koordiniert werden^{18,19)}. Eine Cr – C(6)-Bindung tritt nicht auf; die Abwinkelung der exocyclischen Bindung ist gering.

Es erschien uns daher interessant, $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe mit Fulvenen mittlerer Polarität zu synthetisieren und in unsere systematischen Untersuchungen zur Struktur von (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen einzubeziehen.

Die neuen (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe **5c**, **f–k** und **5m** wurden durch Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit dem entsprechenden Fulven in THF oder Pentan gewonnen (vgl. hierzu auch Lit.^{20–22)}).



5a: R = R' = H

b: R = R' = CH_3

c: R = R' = SCH_3

d: R = R' = C_2H_5

e: R = R' = C_6H_5

f: R = R' = $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$

g: R = R' = $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$

5h: R = R' = Cyclopropyl

i: R, R' = $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$

j: R, R' = $-\text{SCH}=\text{CHS}-$

k: R, R' = $-o\text{-SC}_6\text{H}_4\text{S}-$

l: R = H, R' = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

m: R = SCH_3 , R' = $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Röntgenstrukturuntersuchungen an 5c, h, i und j*)

a) [6,6-Bis(methylthio)fulven]Cr(CO)₃ (5c)

Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung erhalten.

Kristalldaten: C₁₁H₁₀CrO₃S₂, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbcn*, *a* = 1335.0(5), *b* = 1376.5(8), *c* = 1425.6(11) pm, *V* = 2620 · 10⁶ pm³, *Z* = 8, ρ_{ront.} = 1.55 g cm⁻³, μ(Mo-K_α) = 11.1 cm⁻¹.

Ein Kristall mit den Abmessungen 0.15 × 0.3 × 0.6 mm³ wurde auf einem Vierkreis-Diffraktometer bis zu einem maximalen Beugungswinkel Θ = 25° vermessen (monochromatisierte Mo-K_α-Strahlung). Insgesamt wurden 1843 unabhängige, signifikante Reflexe [*F* > 3 σ(*F*)] erhalten. Die Struktur wurde mit Hilfe direkter Methoden gelöst (Programm MULTAN) und anisotrop (Wasserstoffatome isotrop) bis zu einem Übereinstimmungsfaktor *R* = 0.043 verfeinert (Programm SHEL-X).

Tab. 2. Strukturparameter von 5c

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁ (Å ²)	U ₂₂ (Å ²)	U ₃₃ (Å ²)	U ₂₃ (Å ²)	U ₁₃ (Å ²)	U ₁₂ (Å ²)
Cr	0.34880(5)	0.01996(4)	0.76753(5)	0.0427(4)	0.0402(4)	0.0456(4)	0.0011(4)	-0.0070(4)	-0.0001(4)
S(1)	0.37775(8)	-0.17287(8)	0.95065(8)	0.0513(7)	0.0524(7)	0.0507(7)	0.0026(6)	-0.0126(6)	-0.0030(6)
S(2)	0.16679(8)	-0.11706(9)	0.89036(8)	0.0410(7)	0.0739(9)	0.0530(7)	0.0037(7)	-0.0030(6)	-0.0077(7)
O(1)	0.1671(3)	-0.0421(3)	0.6595(3)	0.055(3)	0.105(3)	0.066(3)	-0.014(3)	-0.017(2)	-0.005(3)
O(2)	0.4093(3)	0.1137(3)	0.5860(3)	0.089(3)	0.122(4)	0.095(3)	0.065(3)	0.023(3)	0.017(3)
O(3)	0.4965(3)	-0.1337(3)	0.7116(3)	0.081(3)	0.086(3)	0.067(3)	0.001(2)	-0.001(3)	0.036(3)
C(1)	0.2641(5)	0.0903(4)	0.8754(4)	0.054(4)	0.055(4)	0.061(4)	-0.020(3)	-0.007(3)	0.008(3)
C(2)	0.3265(5)	0.1608(4)	0.8399(4)	0.083(5)	0.038(3)	0.079(4)	-0.007(3)	-0.015(4)	0.000(4)
C(3)	0.4280(5)	0.1299(4)	0.8537(4)	0.067(4)	0.046(3)	0.082(4)	-0.011(3)	-0.014(4)	-0.014(3)
C(4)	0.4269(4)	0.0417(4)	0.8973(4)	0.048(3)	0.050(4)	0.052(3)	-0.008(3)	-0.017(3)	-0.006(3)
C(5)	0.3232(4)	0.0115(3)	0.9111(3)	0.056(5)	0.050(3)	0.033(3)	-0.010(2)	-0.004(2)	0.004(3)
C(6)	0.2947(3)	-0.0855(3)	0.9061(3)	0.043(3)	0.052(3)	0.036(3)	-0.012(2)	-0.002(3)	-0.005(3)
C(7)	0.3453(5)	-0.2802(5)	0.8864(5)	0.060(4)	0.058(4)	0.082(5)	-0.016(3)	-0.002(4)	0.004(4)
C(8)	0.1346(6)	-0.1646(7)	1.0051(5)	0.066(5)	0.104(6)	0.053(4)	-0.008(4)	0.017(4)	-0.015(5)
C(9)	0.2370(4)	-0.0204(4)	0.7016(3)	0.049(3)	0.058(3)	0.043(3)	-0.003(3)	-0.001(3)	0.007(3)
C(10)	0.3874(4)	0.0799(4)	0.6563(4)	0.048(3)	0.059(3)	0.079(4)	0.019(3)	-0.002(3)	0.002(3)
C(11)	0.4384(4)	-0.0771(4)	0.7330(3)	0.053(3)	0.057(3)	0.043(3)	0.005(3)	-0.009(3)	0.004(3)
H(1)	0.202(3)	0.096(3)	0.872(3)	0.04(2)					
H(2)	0.298(4)	0.213(4)	0.809(4)	0.08(2)					
H(3)	0.486(4)	0.167(4)	0.826(3)	0.10(2)					
H(4)	0.482(3)	0.006(3)	0.909(3)	0.05(2)					
H(7a)	0.280(4)	-0.285(4)	0.876(4)	0.10(3)					
H(7b)	0.366(4)	-0.275(4)	0.825(3)	0.08(2)					
H(7c)	0.390(5)	-0.328(4)	0.904(4)	0.12(3)					
H(8a)	0.168(5)	-0.213(5)	1.016(5)	0.15(4)					
H(8b)	0.133(5)	-0.115(4)	1.039(4)	0.11(3)					
H(8c)	0.059(5)	-0.175(5)	0.998(4)	0.13(3)					

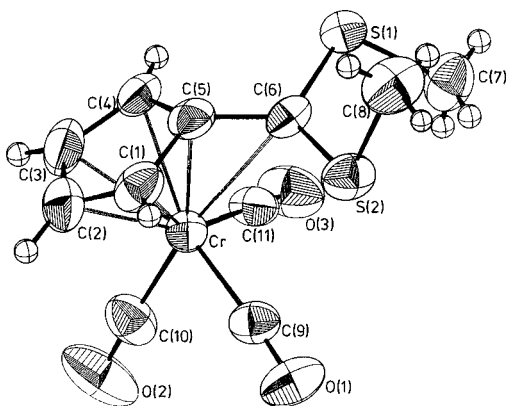


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von 5c

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50177, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

b) (6,6-Dicyclopropylfulven)Cr(CO)₃ (5h)

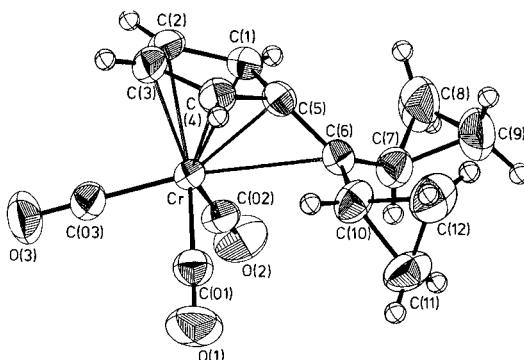
Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Hexanlösung erhalten.

Kristalldaten: C₁₅H₁₄CrO₃, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *a* = 823.3(3), *b* = 1142.0(5), *c* = 1437.6(7) pm, β = 93.47(4)°, *V* = 1349 · 10⁶ pm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{rönt.}}$ = 1.45 gcm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 8.9 cm⁻¹.

Ein Kristall der Größe 0.2 × 0.3 × 0.4 mm³ wurde bis zu einem maximalen Beugungswinkel Θ = 29° vermessen (2277 unabhängige, signifikante Reflexe [*F* > 3 σ (*F*)]; abschließender Übereinstimmungsfaktor *R* = 0.049 [anisotrop, H-Atome isotrop]).

Tab. 3. Strukturparameter von **5h**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> ₁₁ (Å ²)	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Cr	0.22678(7)	0.65918(5)	0.34428(4)	0.0308(2)	0.0327(3)	0.0315(2)	0.0065(3)	0.0015(2)	0.0003(3)
C(01)	0.1530(5)	0.6638(4)	0.2204(3)	0.045(2)	0.051(2)	0.042(2)	0.002(2)	0.002(2)	0.002(2)
O(1)	0.1045(4)	0.6672(4)	0.1438(2)	0.084(2)	0.106(3)	0.047(2)	0.004(2)	-0.016(2)	0.003(2)
C(02)	0.1793(5)	0.8118(4)	0.3716(3)	0.045(2)	0.044(2)	0.041(2)	0.009(2)	0.001(2)	0.003(2)
O(2)	0.1541(5)	0.9068(3)	0.3922(2)	0.092(2)	0.044(2)	0.075(2)	0.001(2)	0.008(2)	0.016(2)
C(03)	0.0177(5)	0.6223(3)	0.3715(3)	0.044(2)	0.038(2)	0.048(2)	0.006(2)	0.005(2)	-0.002(2)
O(3)	-0.1136(4)	0.6008(5)	0.3892(2)	0.039(2)	0.073(2)	0.094(3)	0.007(2)	0.017(2)	-0.009(2)
C(1)	0.4280(4)	0.6654(4)	0.4464(2)	0.035(2)	0.045(2)	0.036(2)	0.004(2)	-0.001(1)	0.001(2)
C(2)	0.3301(5)	0.5738(4)	0.4724(3)	0.039(2)	0.051(2)	0.039(2)	0.017(2)	0.004(2)	0.006(2)
C(3)	0.3219(5)	0.4890(3)	0.4010(3)	0.041(2)	0.034(2)	0.060(2)	0.015(2)	0.003(2)	0.001(2)
C(4)	0.4130(5)	0.5272(3)	0.3284(3)	0.040(2)	0.034(2)	0.044(2)	0.002(2)	0.002(2)	0.003(2)
C(5)	0.4796(4)	0.6413(3)	0.3530(2)	0.029(2)	0.037(2)	0.038(2)	-0.001(1)	0.004(1)	0.003(1)
C(6)	0.5080(4)	0.7271(3)	0.2861(2)	0.029(2)	0.039(2)	0.040(2)	0.001(2)	0.003(1)	-0.001(1)
C(7)	0.5524(5)	0.8488(4)	0.3111(3)	0.045(2)	0.041(2)	0.062(2)	0.008(2)	0.004(2)	-0.002(2)
C(8)	0.6368(7)	0.8867(5)	0.4003(4)	0.081(4)	0.066(3)	0.075(3)	-0.007(3)	-0.001(3)	-0.035(3)
C(9)	0.7260(6)	0.8907(5)	0.3135(4)	0.058(3)	0.061(3)	0.100(4)	0.008(3)	0.005(3)	-0.020(3)
C(10)	0.5201(5)	0.6905(4)	0.1882(3)	0.054(2)	0.047(2)	0.044(2)	0.005(2)	0.017(2)	0.003(2)
C(11)	0.5273(6)	0.7771(4)	0.1698(3)	0.067(3)	0.068(3)	0.051(3)	0.019(2)	0.020(2)	0.020(2)
C(12)	0.6745(6)	0.7086(5)	0.1366(4)	0.064(3)	0.075(3)	0.066(3)	0.013(3)	0.031(2)	0.017(3)
H(1)	0.456(4)	0.734(3)	0.481(2)	0.036(9)					
H(2)	0.282(5)	0.564(3)	0.530(3)	0.05(1)					
H(3)	0.267(4)	0.425(3)	0.400(2)	0.04(1)					
H(4)	0.417(4)	0.489(3)	0.274(2)	0.04(1)					
H(5)	0.489(4)	0.893(3)	0.283(2)	0.04(1)					
H(6)	0.675(6)	0.829(4)	0.444(3)	0.08(2)					
H(7)	0.606(6)	0.961(5)	0.427(4)	0.10(2)					
H(8)	0.811(5)	0.828(4)	0.307(3)	0.07(1)					
H(9)	0.741(6)	0.971(5)	0.282(3)	0.10(2)					
H(10)	0.468(5)	0.615(4)	0.169(3)	0.07(1)					
H(11)	0.473(6)	0.766(5)	0.057(4)	0.10(2)					
H(12)	0.536(5)	0.861(4)	0.129(3)	0.07(1)					
H(13)	0.697(6)	0.648(5)	0.102(3)	0.09(2)					
H(14)	0.749(4)	0.751(4)	0.170(3)	0.07(1)					

Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **5h****c) (6,6-Ethylendithiofulven)Cr(CO)₃ (5i)**

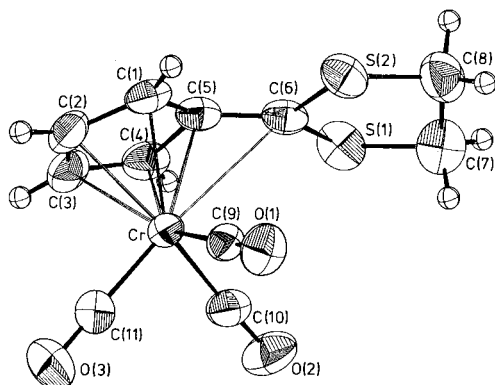
Einkristalle entstanden durch Abkühlen einer gesättigten Acetonitrillösung.

Kristalldaten: C₁₁H₈CrO₃S₂, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*c*, *a* = 833.3(4), *b* = 1904.7(7), *c* = 779.6(3) pm, β = 101.35(2)°, *V* = 1211 · 10⁶ pm³, *Z* = 4, $\rho_{\text{rönt.}}$ = 1.67 gcm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 12.0 cm⁻¹.

Ein Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ wurde bis zu einem maximalen Beugungswinkel $\Theta = 25^\circ$ vermessen (1679 unabhängige, signifikante Reflexe [$F > 2\sigma(F)$]; abschließender Übereinstimmungsfaktor $R = 0.037$ [anisotrop, H-Atome isotrop]).

Tab. 4. Strukturparameter von **5i**

Atom	x/a	y/b	z/c	u_{11} (Å)	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
Cr	0.88112(8)	0.36526(3)	0.11543(8)	0.0437(4)	0.0305(4)	0.0345(4)	0.0025(3)	0.0061(3)	0.0025(3)
S(1)	0.41501(2)	0.35531(1)	-0.0749(2)	0.0421(6)	0.0652(8)	0.0602(7)	0.0100(6)	0.0161(6)	-0.0037(6)
S(2)	0.59451(2)	0.4471(1)	-0.2709(2)	0.0548(7)	0.0554(7)	0.0464(7)	0.0142(6)	0.0137(5)	0.0036(6)
O(1)	1.0046(4)	0.3637(2)	-0.2192(4)	0.056(2)	0.069(3)	0.051(2)	-0.009(2)	0.022(2)	-0.004(2)
O(2)	0.7256(5)	0.2238(2)	0.0526(5)	0.081(3)	0.037(2)	0.093(3)	-0.006(2)	0.019(2)	-0.009(2)
O(3)	1.2014(5)	0.3031(3)	0.2910(5)	0.074(3)	0.091(3)	0.084(3)	-0.007(3)	-0.023(3)	0.029(3)
C(1)	0.8233(6)	0.4757(2)	0.0995(6)	0.061(3)	0.029(3)	0.052(3)	-0.001(2)	0.018(3)	0.005(2)
C(2)	0.9205(7)	0.4602(3)	0.2638(6)	0.069(4)	0.037(3)	0.047(3)	-0.012(2)	0.008(3)	-0.005(3)
C(3)	0.8391(7)	0.4162(3)	0.3577(6)	0.083(4)	0.047(3)	0.036(3)	-0.009(3)	0.013(3)	0.006(3)
C(4)	0.6919(6)	0.3971(3)	0.2521(6)	0.064(3)	0.043(3)	0.045(3)	0.002(2)	0.025(3)	0.010(3)
C(5)	0.6776(5)	0.4336(2)	0.0870(6)	0.046(3)	0.035(3)	0.049(3)	0.003(2)	0.017(2)	0.010(2)
C(6)	0.5806(5)	0.4110(3)	-0.0702(6)	0.041(3)	0.038(3)	0.051(3)	0.006(2)	0.018(2)	0.009(2)
C(7)	0.3744(8)	0.3426(4)	-0.3077(8)	0.061(4)	0.077(4)	0.062(4)	-0.003(3)	0.019(3)	-0.008(3)
C(8)	0.4064(7)	0.4101(3)	-0.3903(7)	0.066(4)	0.076(4)	0.046(3)	0.001(3)	0.007(3)	0.009(3)
C(9)	0.9584(5)	0.3641(2)	-0.0898(6)	0.037(2)	0.035(3)	0.045(3)	-0.005(2)	0.003(2)	0.000(2)
C(10)	0.7904(6)	0.2768(3)	0.0775(6)	0.055(3)	0.036(3)	0.053(3)	0.000(2)	0.012(3)	0.003(2)
C(11)	1.0772(6)	0.3270(3)	0.2246(6)	0.060(3)	0.052(3)	0.051(3)	-0.007(3)	-0.004(3)	0.005(3)
H(1)	0.844(5)	0.505(2)	-0.001(5)	0.04(1)					
H(2)	1.023(6)	0.483(3)	0.316(6)	0.05(2)					
H(3)	0.885(5)	0.403(3)	0.471(6)	0.05(2)					
H(4)	0.600(5)	0.363(3)	0.278(6)	0.06(2)					
H(7a)	0.263(6)	0.329(3)	-0.339(6)	0.06(2)					
H(7b)	0.441(10)	0.308(5)	-0.356(11)	0.14(4)					
H(8a)	0.412(6)	0.404(3)	-0.503(7)	0.07(2)					
H(8b)	0.305(6)	0.444(3)	-0.380(6)	0.07(2)					

Abb. 3. ORTEP-Darstellung von **5i**

d) (1,3-Dithiafulvalen)Cr(CO)₃ (**5j**)

Einkristalle wurden durch Abkühlen einer gesättigten Ether/Hexan-Lösung erhalten.

Kristalldaten: $C_{11}H_6CrO_3S_2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 908.6(6)$, $b = 1023.9(6)$, $c = 1275.5(11) \text{ pm}$, $\beta = 92.43(6)^\circ$, $V = 1186 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt.}} = 1.69 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 12.2 \text{ cm}^{-1}$.

Ein Kristall der Größe $0.05 \times 0.25 \times 0.4 \text{ mm}^3$ wurde bis zu einem maximalen Beugungswinkel $\Theta = 25^\circ$ vermessen (1532 unabhängige, signifikante Reflexe [$F > 2\sigma(F)$]; abschließender Übereinstimmungsfaktor $R = 0.047$ [anisotrop; H-Atome isotrop]).

Die Tabellen 2–5 enthalten die Strukturparameter, Abb. 1–4 ORTEP-Zeichnungen der Komplexe. Tab. 6 enthält die wichtigsten interatomaren Abstände.

Einschließlich der in dieser Arbeit beschriebenen vier Strukturanalysen sind bisher sieben (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe röntgenographisch untersucht worden (**5a**¹⁵, **e**¹⁶,

Tab. 5. Strukturparameter von 5j

Atom	x/a	y/h	z/c	U ₁₁ (Å ²)	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Cr	0.70802(9)	0.15290(8)	1.10531(7)	0.0399(5)	0.0388(5)	0.0396(5)	-0.0008(5)	-0.0040(4)	-0.0027(5)
S(1)	0.7978(2)	0.5472(2)	1.1274(2)	0.0569(9)	0.0490(10)	0.0607(10)	-0.0127(8)	0.0028(8)	-0.0078(8)
S(2)	0.7231(2)	0.4726(2)	0.9138(2)	0.0647(10)	0.0682(11)	0.0456(9)	0.0092(8)	-0.0023(8)	0.0046(9)
O(1)	0.9888(5)	0.1976(5)	1.2298(4)	0.058(3)	0.086(4)	0.081(4)	0.013(3)	-0.029(3)	-0.010(3)
O(2)	0.7244(6)	-0.1270(5)	1.1698(4)	0.095(4)	0.044(3)	0.085(4)	0.012(3)	-0.001(3)	-0.003(3)
O(3)	0.8636(6)	0.0886(6)	0.9107(4)	0.098(4)	0.104(5)	0.062(4)	-0.012(3)	0.028(3)	0.003(4)
C(1)	0.5956(6)	0.3057(6)	1.1889(5)	0.048(4)	0.054(4)	0.044(4)	-0.006(3)	-0.001(3)	0.002(3)
C(2)	0.5063(7)	0.1955(7)	1.1897(5)	0.053(4)	0.062(5)	0.052(4)	-0.002(4)	0.006(3)	-0.005(3)
C(3)	0.4642(7)	0.1623(7)	1.0863(6)	0.039(4)	0.061(5)	0.073(5)	-0.004(4)	-0.003(3)	-0.012(4)
C(4)	0.5296(6)	0.2493(7)	1.0185(5)	0.043(4)	0.063(4)	0.042(4)	-0.007(3)	-0.010(3)	0.005(3)
C(5)	0.6107(6)	0.3443(6)	1.0806(4)	0.042(3)	0.039(3)	0.046(3)	-0.004(3)	-0.005(3)	0.003(3)
C(6)	0.7051(6)	0.4405(6)	1.0443(5)	0.039(3)	0.039(3)	0.046(3)	-0.001(3)	-0.005(3)	0.011(3)
C(7)	0.8713(8)	0.6399(8)	1.0294(7)	0.053(4)	0.055(5)	0.085(6)	-0.005(4)	0.003(4)	0.000(4)
C(8)	0.8668(8)	0.6066(8)	0.9336(8)	0.060(5)	0.061(5)	0.086(6)	0.017(5)	0.010(5)	0.005(4)
C(9)	0.8805(7)	0.1796(6)	1.1810(5)	0.054(4)	0.042(4)	0.045(4)	-0.005(3)	-0.007(3)	0.000(3)
C(10)	0.7172(7)	-0.0181(7)	1.1445(5)	0.054(4)	0.050(4)	0.052(4)	-0.002(3)	-0.003(3)	-0.005(3)
C(11)	0.8045(7)	0.1131(6)	0.9869(5)	0.061(4)	0.051(4)	0.052(4)	0.002(3)	-0.002(3)	-0.007(3)
H(1)	0.630(5)	0.349(5)	1.249(4)	0.02(2)					
H(2)	0.482(8)	0.156(7)	1.254(6)	0.08(3)					
H(3)	0.410(7)	0.090(7)	1.063(6)	0.08(3)					
H(4)	0.517(6)	0.253(5)	0.946(4)	0.03(2)					
H(7)	0.923(9)	0.694(8)	1.049(7)	0.10(4)					
H(8)	0.866(8)	0.643(7)	0.876(6)	0.07(3)					

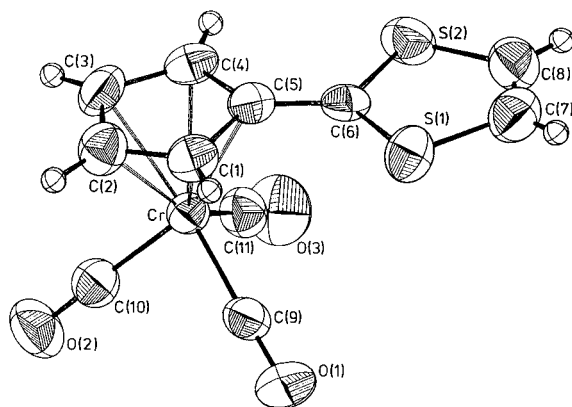
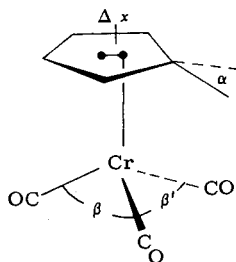


Abb. 4. ORTEP-Darstellung von 5j

1¹⁸), c, h, i, j). Wegen der großen Standardabweichungen in den Abständen von 5e sind die Werte für diese Verbindung nicht in Tab. 6 mit aufgeführt. Neben den Cr–C- und C–C-Abständen enthält Tab. 6 den Winkel α , den die exocyclische Bindung mit der LSQ-Ebene des Fulvenfünfrings einschließt, und die Verschiebung Δx des Chromatoms vom Mittelpunkt unterhalb des Fünfrings in Richtung der exocyclischen Bindung (siehe die Formel zu Tab. 6). Weiterhin sind der Chrom-Ring-Abstand, die mittlere Chrom-CO-Bindungslänge sowie die Winkel β zwischen den CO-Gruppen aufgeführt.

In Tab. 6 sind die Daten der Komplexe nach fallendem Winkel α geordnet. Zum Vergleich sind die C–C-Bindungsängen des unsubstituierten Fulvens (1a) mit angegeben.

Der Bindungszustand der Komplexe 5 wird befriedigend durch die beiden mesomeren Grenzstrukturen 3 und 4 wiedergegeben. Dabei überwiegt Grenzform 3 bei den Cr(CO)₃-Komplexen aus den weniger polaren Fulvenen, insbesondere bei 5a. Die dipolare Form 4 gewinnt zunehmend an Einfluß mit steigender Polarität des Fulvens und überwiegt schließlich bei 5i und j. Bei den η^6 -koordinierten Komplexen 5a, c, h und teilweise 5i beobachtet man alternierende Bindungsängen innerhalb des Liganden, was

Tab. 6. Interatomare Abstände von **5** sowie **1a** (in pm)

Atome	Abstand						
	<u>1a</u>	<u>2a</u>	<u>2c</u>	<u>2h</u>	<u>2i</u>	<u>2j</u>	<u>2k</u>
Cr - C(1/4)	-	212.7(5)	214.3(4)	216.0(4)	215.3(3)	217.0(7)	216.7(5)
Cr - C(2/3)	-	223.9(6)	221.7(4)	222.0(4)	220.9(3)	222.6(7)	221.5(6)
Cr - C(5)	-	204.4(7)	207.8(5)	208.8(3)	211.3(4)	216.1(6)	216.8(5)
Cr - C(6)	-	235.2(9)	255.6(6)	262.7(4)	277.7(4)	296.5(7)	304.6(5)
C(1/4) - C(2/3)	135.5(1)	136.3(8)	136.9(6)	138.9(4)	139.7(6)	138.1(9)	139.1(6)
C(2) - C(3)	147.6(2)	142(1)	143.3(8)	141.0(6)	141.2(6)	138.6(10)	139.9(8)
C(1/4) - C(5)	147.0(1)	144.6(8)	144.7(7)	145.4(5)	144.4(4)	142.4(8)	144.4(5)
C(5) - C(6)	134.8(1)	137(1)	139.0(6)	140.4(5)	139.8(6)	140.4(10)	139.8(7)
Cr - CO	-	185.3(5)	185.6(4)	183.9(4)	184.0(4)	181.6(6)	182.4(4)
Cr - Ring	-	178.1	178.8	179.8	179.8	183.7	182.5
C(6) - S	-	-	176.6(5)	-	173.3(3)	-	171.4(4)
C(6) - N	-	-	-	-	-	130.3(9)	-
C(6) -	-	-	-	147.6(4)	-	-	-
S - C(7/8)	-	-	180.2(6)	-	180.0(5)	-	172.8(5)
N - CH ₃	-	-	-	-	-	144.5(10)	-
C(7) - C(8)	-	-	-	-	148.3(8)	-	129.5(10)
Cyclopropyl	-	-	-	149.6(7)	-	-	-
α [°]	0	35	28	27	19	10	6
Δx	-	18	13	12	9	6	4
β, β' [°]	-	87, 98	85, 100	87, 97	89, 93	89, 92	89, 93

deutlich den triolefinischen Charakter des koordinierten Fulvens nachweist. Verglichen mit den C-C-Abständen im freien Fulven sind die Fulvendoppelbindungen im Komplex etwas gedehnt, die Einfachbindungen etwas verkürzt, wie dies bei der Komplexbildung zu erwarten ist.

Die Koordination des exocyclischen C-Atoms hat eine starke Abknickung der exocyclischen C-C-Bindung auf das Chrom hin zur Folge. Diese ist in **5a** besonders groß (35°), in den substituierten (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen **5c**, **h** und **i** deutlich kleiner. Verbunden mit dieser Winkelung ist eine Verschiebung Δx des Chromatoms vom Fünfringmittelpunkt in Richtung der exocyclischen Bindung.

In den Komplexen **5a**, **c** und **h** weisen die Cr(CO)₃-Gruppen deutliche Abweichungen von der C_{3v}-Symmetrie auf, ein Effekt, der stets bei (L)Cr(CO)₃-Komplexen beobachtet wird, wenn L ein Triolefin und kein Aromat ist. Die sterische Anordnung der Cr(CO)₃-Gruppe ist in allen (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen gleich (siehe ORTEP-Zeichnungen).

In den stark dipolaren Komplexen **5l** und **j** (gilt teilweise auch für **5i**) werden Chrom-C(6)-Abstände gefunden, die nicht mehr als bindend angesehen werden können. Diese Verbindungen sind als zwitterionische Derivate des (C₅H₅)Cr(CO)₃⁻-Anions

mit einer positiven Ladung am exocyclischen C-Atom aufzufassen. Die Abwinklung der exocyclischen Bindung ist gering; es erfolgt weitgehend ein Angleich in den C–C-Bindungslängen des Fünfrings und in den Cr–C-Abständen. Die Cr(CO)₃-Gruppe besitzt C_{3v}-Symmetrie mit CO–Cr–CO-Winkeln von 90°. Der Chrom-Ring-Abstand ist deutlich größer als in den mehr triolefinischen Komplexen. Ein umgekehrtes Verhalten beobachtet man bei den Cr–CO-Bindungslängen. Das Metallatom besitzt also in den dipolaren Fulvenkomplexen eine höhere Elektronendichte. Dies bewirkt eine Stärkung der Cr–CO-Rückbindung und damit eine Bindungsverkürzung.

Die positive Ladung am exocyclischen C-Atom, die die Komplexe **5i** und **j** formal besitzen, wird zum einen durch eine Wechselwirkung von besetzten Fünfring- π -Orbitalen mit dem leeren p_z-Orbital am exocyclischen C-Atom stabilisiert. Dieser Effekt ist deutlich an der C(5)–C(6)-Bindungslänge nachzuweisen, die mit 140 pm einen Wert zwischen Einfach- und Doppelbindung besitzt. Zum anderen wird die positive Ladung aber auch durch die Substituenten an C(6) delokalisiert. So ist in **5i** ein Teil der positiven Ladung auf die Dimethylaminogruppe übertragen, deutlich erkennbar am kurzen C(6)–N-Abstand (130 pm) und an der planaren Gruppierung C–N(CH₃)₂. In **5j** kann die positive Ladung in einem aromatischen 1,3-Dithioliumsystem delokalisiert werden. Allerdings scheint das Ausmaß dieser Ladungsdelokalisierung nicht sehr groß zu sein, da die S–C-Bindungen nur wenig verkürzt sind (171 bzw. 173 pm gegenüber 180 pm für eine reine S–C-Einfachbindung) und zudem die C–C-Doppelbindung nicht aufgeweitet ist (130 pm).

Abschließend sei noch auf die Ferrocenylcarbenium-Ionen hingewiesen, die mit den (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen isoelektronisch sind und durch zwei analoge mesomere Grenzformen beschrieben werden können (vgl. hierzu Lit.²³⁾).

Spektroskopische Untersuchungen

Die Koordination eines Liganden an ein Übergangsmetall führt in den ¹³C-NMR-Spektren zu einer charakteristischen Hochfeldverschiebung der ¹³C-Resonanzen aller an das Metall gebundenen C-Atome. Somit erlauben ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen an den (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen **5** eindeutige Aussagen über die Bindungsverhältnisse. Dabei kommt dem exocyclischen Kohlenstoffatom C(6) eine Schlüsselrolle zu. Bei Auftreten einer Chrom–C(6)-Bindung sollte eine starke Hochfeldverschiebung dieser Resonanz zu beobachten sein. Fehlt die Cr–C(6)-Bindung, so ist eine Tieffeldverschiebung zu erwarten, da C(6) in diesen Komplexen eine größere partielle positive Ladung besitzt als in den freien Fulvenen.

In Tab. 7 sind die Verbindungen nach fallender Koordinationsverschiebung $\Delta = \delta_{\text{Ligand}} - \delta_{\text{Komplex}}$ geordnet. Die Zuordnung der Signale für die Komplexe erfolgte unter der Annahme, daß durch die Koordination keine Änderung der relativen Signal-lagen auftritt. Alle Komplexe zeigen für die Signale des Fünfrings Hochfeldverschiebungen von 30–40 ppm. Demgegenüber variieren die Koordinationsverschiebungen für das exocyclische C-Atom von 49.7 ppm (gilt für **5a**) bis –8.1 ppm (gilt für **5m**). Es besteht annähernd eine lineare Beziehung zwischen der Koordinationsverschiebung und dem Chrom–C_{exo}-Abstand (Diagramm). Dieser ist um so kleiner, je größer Δ ist. Daher muß davon ausgegangen werden, daß die im Kristall bestimmte Gestalt des Moleküls in Lösung unverändert beibehalten wird.

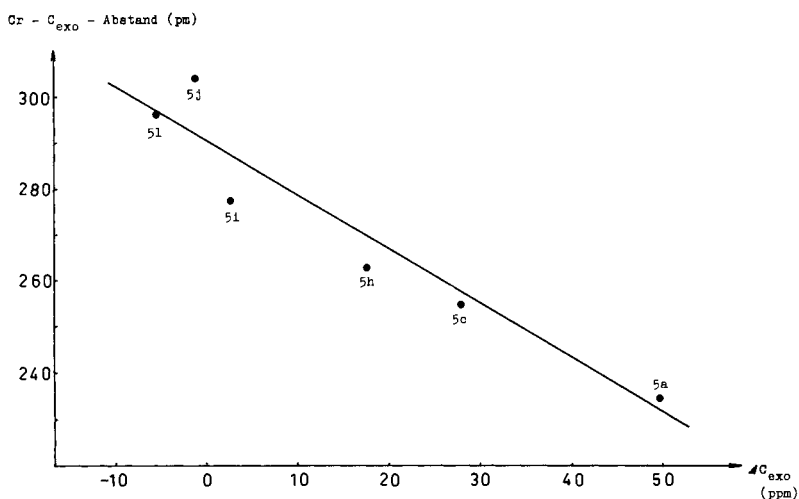


Abb. 5. Korrelation zwischen Cr - C_{exo}-Abstand und Koordinationsverschiebung

¹H-NMR-Spektren: Tab. 8 enthält die ¹H-NMR-Daten der (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe **5** und der freien Liganden. Die Zuordnung der Resonanzen für die freien Fulvene geschah nach Lit.²⁸⁾

In den (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexen **5** werden für die Protonen H(2/3) und H(1/4) zwei scheinbare Triplets beobachtet (AA'XX'-Systeme). Auch bei den unsymmetrisch substituierten Komplexen **5l** und **m** werden nicht vier Signale beobachtet, da hier bei Raumtemperatur eine schnelle Rotation um die exocyclische C - C-Bindung stattfindet. Bei **5l** sind die Signale zum Singulett entartet.

In Analogie zu den Ferrocenylcarbenium-Ionen wird das Triplett bei höherer Frequenz stets den Protonen H(2/3) zugeordnet²⁹⁾ (gilt nicht für **5m**).

Durch die Koordination der Cr(CO)₃-Gruppe erfahren alle vier Fünfringprotonen eine Hochfeldverschiebung von 1 bis 2 ppm. In den mehr triolefinischen Komplexen (**5a** - **i**) ist dabei die Koordinationsverschiebung von H(1/4) deutlich größer als von H(2/3). Die stärker dipolaren Komplexe **5j** - **m** zeigen nur geringe Unterschiede in der chemischen Verschiebung zwischen H(2/3) und H(1/4). Dieser Effekt wird durch die Ausbildung des aromatischen Cyclopentadienylsystems verursacht.

IR-Spektren: Mit Ausnahme des Grundkörpers **5a** weisen alle (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe in polaren Lösungsmitteln im ν(CO)-Bereich zwei starke Banden auf (Rassen A₁ + E) (siehe Tab. 9). In Hexan und im Feststoffspektrum (KBr) ist die Bande der Rasse E bei den stärker triolefinischen Komplexen **5b** - **h** aufgespalten (Erniedrigung der lokalen Symmetrie von C_{3v} nach C_s). Diese Abweichung der Cr(CO)₃-Gruppe von der C_{3v}-Symmetrie ist für die Komplexe **5a**, **c**, **e** und **h** auch röntgenographisch bewiesen.

Die mehr triolefinischen Komplexe **5a** - **g** besitzen Kraftkonstanten um 1500 Nm⁻¹, die stärker dipolaren Verbindungen um 1450 Nm⁻¹. Die Kraftkonstanten für **5h** und **i** (Komplexe mit einem ähnlichen Gewicht beider mesomerer Grenzformen **3** und **4**) lie-

Tab. 7. ^{13}C -NMR-Daten der (Fulven)Cr(CO) $_3$ -Komplexe **5** und der freien Liganden (δ in ppm), $\Delta = \delta_{\text{Ligand}} - \delta_{\text{Komplex}}$

		Signale im Fulvensystem			CO	Sonstige Signale		Solvens
		C (1/4)	C (2/3)	C (5)	C (6)			
5a	Komplex	92.4	96.6	109.0	73.7	236.8		CDCl $_3$ a)
	Ligand	124.9	134.3	152.6	123.4	—		CDCl $_3$
5b	Δ	32.5	37.7	43.6	49.7			
	Komplex	87.9	93.6	105.0	121.2	237.8	25.0 (CH $_3$)	CDCl $_3$ b)
5b	Ligand	120.3	130.4	142.3	149.3	—	22.8	CDCl $_3$
	Δ	32.4	36.8	37.3	28.1			
5c	Komplex	90.8	95.2	111.4	126.5	239.2	19.9 (SCH $_3$)	[D $_6$]Aceton
	Ligand	121.8	132.5	147.8	154.3	—	18.9	[D $_6$]Aceton
5c	Δ	31.0	37.3	36.4	27.8			
5d	Komplex	87.2	93.2	105.4	136.6	237.7	27.0 (CH $_2$) 14.9 (CH $_3$)	CDCl $_3$
	Ligand	120.3	130.6	141.5	161.0	—	27.1 14.5	CDCl $_3$
5d	Δ	33.1	37.4	36.1	24.4			
5e	Komplex	89.3	94.0	107.5	128.1	238.4	141.1 ^g 129.1/128.3 (o, m, p)	CD $_2$ Cl $_2$ e)
	Ligand	124.3	132.1	144.1	151.7	—	141.3 128.5/127.7	CDCl $_3$
5e	Δ	35.0	38.1	36.6	23.6			
5f	Komplex	89.2	94.2	107.6	124.9	238.2	139.5 ^g 134.1 (p) 130.5/128.7 (o, m)	CD $_2$ Cl $_2$
	Ligand	123.8	133.0	144.4	148.5	—	139.0 135.1 133.0/128.1	CDCl $_3$
5f	Δ	34.6	38.8	36.8	23.6			
5g	Komplex	88.6	93.3	107.6	130.6 ^h	238.2	133.3 ^g 159.5 (p) 130.6 (o) ^d	CDCl $_3$ /CS $_2$
	Ligand	124.0	131.0	142.1	151.8	—	113.7 (m) 55.2 (CH $_3$)	CDCl $_3$
5g	Δ	35.4	37.7	34.5	21.2		136.9 160.2 133.8 113.0 55.6	

Tab. 7 (Fortsetzung)

		Signale im Fulvensystem			C (6)	CO	Sonstige Signale		Solvens
		C (1/4)	C (2/3)	C (5)					
5h	Komplex	86.6	92.3	106.2	140.6	238.0	16.8 (CH)	9.5/8.6 (CH ₂)	CDCl ₃
	Ligand Δ	120.5 33.9	129.5 37.2	143.0 36.8	157.9 17.3	—	15.1	7.5	CDCl ₃
5i	Komplex	87.5	93.2	93.6	158.2	239.7	41.2 (CH ₂)		[D ₆]Aceton
	Ligand Δ	120.6 33.1	129.1 35.9	133.0 39.4	160.6 2.4	—	39.3		[D ₆]Aceton
5j	Komplex	85.6	91.2	88.4	158.7	239.4	123.4 (CH)		[D ₆]Aceton
	Ligand Δ	118.2 32.6	127.7 36.5	128.9 40.5	157.3 -1.4	—	120.7		CDCl ₃
5k	Komplex	86.3	92.8	91.3	157.4	240.0	136.6 ^{e)}	124.3/128.7	[D ₆]Aceton
	Ligand Δ	118.5 32.2	128.5 35.7	129.9 38.6	152.2 -5.2	—	136.0	122.1/126.5	CDCl ₃
5l	Komplex	90.1	90.1	81.2	154.7	240.5	47.8/41.0 (CH ₃)		[D ₆]Aceton ^{e)}
	Ligand Δ	116.6 ^{e)} 26.5	124.6 ^{e)} 34.5	117.2 36.0	148.8 -5.9	—	43.6		CH ₂ Cl ₂
5m	Komplex	89.5	90.3	88.3	170.0 ^{h)}	240.5	45.7 (NCH ₃)	21.2 (SCH ₃)	[D ₆]Aceton
	Ligand Δ	119.4 29.9	122.2 31.9	120.6 32.3	161.9 -8.1	—	43.7	18.5	CDCl ₃

a) Lit.¹⁵⁾, — b) Vgl. auch Lit.²²⁾, — c) Vgl. auch Lit.^{10,24)}, — d) Bei 240 K zwei Signale, — e) Mittelwert von zwei Signalen, — f) Signal sehr schwach, — g) Quartäres C-Atom.

Tab. 8. ^1H -NMR-Daten der (Fulven)Cr(CO) $_3$ -Komplexe **5** und der freien Liganden (δ in ppm), $\Delta = \delta_{\text{Ligand}} - \delta_{\text{Komplex}}$

		Fulvenring		H (1/4)	Sonstige Signale		Solvens
		H (2/3)					
5a	Komplex Ligand Δ	5.32 (t) 6.53 (m) 1.21		4.52 (t) 6.22 (m) 1.70	3.97 (s, CH $_2$) 5.85 (m) 1.88		CDCl $_3$ CDCl $_3$
5b	Komplex Ligand Δ	5.36 (t) 6.52 (s) 1.16		4.61 (t) 6.52 (s) 1.91	1.97 (s, CH $_3$) 2.21 (s)		CDCl $_3$ CDCl $_3$
5c	Komplex Ligand Δ	5.41 (t) 6.45 (m) 1.04		5.07 (t) 6.60 (m) 1.53	2.38 (CH $_3$) 2.48 (s)		CDCl $_3$ CDCl $_3$
5d	Komplex Ligand Δ	5.37 (t) 6.49 (s) 1.12		4.58 (t) 6.49 (s) 1.91	2.18 (m, CH $_2$) 2.67 (q) 1.17 (t)	1.21 (t, CH $_3$)	CDCl $_3$ CDCl $_3$
5e	Komplex Ligand Δ	5.39 (t) 6.29 (m) 0.90		4.64 (t) 6.58 (m) 1.94	7.27, 7.57 (m's, C $_6$ H $_5$) 7.35 (br s)		CDCl $_3$ CDCl $_3$
5f	Komplex Ligand Δ	5.37 (t) 6.20 (m) 0.83		4.58 (t) 6.59 (m) 2.01	7.23 (m, 2H) 7.20 (m) 7.36 (m)	7.44 (m, 2H)	CDCl $_3$ CDCl $_3$
5g	Komplex Ligand Δ	5.39 (t) 6.30 (m) 0.91		4.69 (t) 6.59 (m) 1.90	6.80 (d, 2H) 6.89 (m) 7.27 (m)	3.77 (s, OCH $_3$) 3.85 (s)	CDCl $_3$ CDCl $_3$

Tab. 8 (Fortsetzung)

		Fulvenring		Sonstige Signale		Solvens
		H (2/3)	H (1/4)			
5h	Komplex Ligand Δ	5.36 (t)	4.94 (t)	1.3–1.6 (m, 1H)	0.8–1.2 (m, 4H)	CDCl ₃ ^{b)}
		6.45 (m)	6.69 (m)	1.7–2.0 (m)	0.8–1.1 (m)	CDCl ₃
5i	Komplex Ligand Δ	1.09	1.75			
		5.43 (t)	4.98 (t)	3.56 (s, CH ₂)		CDCl ₃
5j	Komplex Ligand Δ	6.39 (s)	6.39 (s)	3.53		CDCl ₃ ^{d)}
		0.96	1.41			
5k	Komplex Ligand Δ	5.45 (t) ^{e)}	5.32 (t) ^{e)}	7.48 (s, SCH)		[D ₆]Aceton
		6.19 (s)	6.19 (s)	6.98 (s)		[D ₆]Aceton
5l	Komplex Ligand Δ	0.74	0.87			
		5.61 (t) ^{e)}	5.34 (t) ^{e)}	7.62 (m, C ₆ H ₄)		[D ₆]Aceton
5m	Komplex Ligand Δ	6.29 (s)	6.29 (s)	7.61, 7.35 (m's)		[D ₆]Aceton
		0.68	0.95			
5n	Komplex Ligand Δ	5.07 (s)	5.07 (s)	7.74 (m, HC _{exo})	3.36 (s, CH ₃)	[D ₆]Aceton ^{f,g)}
		6.2 (m) ^{h)}	6.4 (m) ^{h)}	7.21 (s)	3.23 (s)	[D ₆]Aceton
5o	Komplex Ligand Δ	1.1	1.3			
		5.08 (t) ^{e)}	5.22 (t) ^{e)}	3.57 (s, NCH ₃)	2.42 (s, SCH ₃)	[D ₆]Aceton
5p	Komplex Ligand Δ	6.16 (m)	6.46 (m)	3.37 (s)	2.36 (s)	[D ₆]Aceton
		1.08	1.24			

a) Lit.¹⁵⁾, – b) Vgl. auch Lit.²⁰⁾, – c) Vgl. auch Lit.²⁵⁾, – d) Lit.²⁶⁾, – e) Zuordnung unsicher., – f) Spektrum bei 335 K., – g) Vgl. auch Lit.²⁷⁾, – h) Mittelwerte.

Tab. 9. $\nu(\text{CO})$ -Banden der (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe **5** (in cm^{-1}), Kraftkonstanten in Nm^{-1} (Näherung nach Cotton-Kraihanzel)

Komplex	$\nu(\text{CO})$ -Banden		Kraftkonst. k	Solvens
	A_1	E		
5a	2000	1924, 1909	1528	CDCl_3
5b	1979	1894	1494	CH_2Cl_2
5c	1987	1911	1515	CDCl_3
5d	1978	1892	1491	CH_2Cl_2
5e	1988	1905	1510	CH_2Cl_2
5f	1990	1908	1514	CH_2Cl_2
5g	1981	1900	1501	CH_2Cl_2
5h	1971	1888	1483	CH_2Cl_2
5i	1960	1884	1473	CDCl_3
5j	1944	1874	1454	CDCl_3
5k	1951	1884	1469	CDCl_3
5l	1932	1841	1415	CH_2Cl_2
5m	1920	1830	1398	CH_3CN

gen dazwischen. Dieser Effekt wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Kraftkonstante ein Maß für die Ladungsdichte am Metallatom und damit auch ein Maß für die negative Ladung im Fünfring ist. Je größer diese negative Ladung ist, desto stärker ist die Metall-CO-Rückbindung und um so kleiner wird die CO-Kraftkonstante.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. — IR-Spektren: Gitterspektrometer 577 (Perkin-Elmer). — NMR-Spektren: Bruker WH 90. — Röntgenmessungen: Syntex P 2₁.

Nach bekannten Literaturvorschriften wurden synthetisiert: 6,6-Diethylfulven³⁰⁾, 6,6-Dimethylfulven³³⁾, 6,6-Dicyclopropylfulven^{7,31)}, 6,6-Bis(4-chlorphenyl)fulven^{4,8)}, 6,6-Bis(4-methoxyphenyl)fulven⁴⁾, 6,6-Bis(methylthio)fulven^{8,26)}, 6,6-(Ethylendithio)fulven^{8,26)}, 1,3-Dithiafulvalen²⁶⁾, 6,6-(1,2-Phenylendithio)fulven²⁶⁾, 6-(Dimethylamino)-6-(methylthio)fulven^{8,12)}; Tricarbonyl(fulven)chrom (**5a**)¹⁵⁾, Tricarbonyl(6,6-diphenylfulven)chrom (**5e**)^{20,25)}, Tricarbonyl[6-(dimethylamino)fulven]chrom (**5l**)^{20,27)}; Tris(acetonitril)tricarbonylchrom³²⁾.

Die Darstellung der (Fulven) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe (**5**) geschah nach folgenden Varianten:

1) *Reaktionen in Pentan*: 20 mmol Fulven und 20 mmol Tris(acetonitril)tricarbonylchrom werden mit 200 ml Pentan 12 h unter Rückfluß gekocht. Dabei färbt sich der Ansatz tiefbraun, und der Acetonitrilkomplex geht fast vollständig in Lösung.

a) Der Ansatz wird noch warm filtriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert.

b) Nach Abkühlen wird das ausgefallene Reaktionsprodukt abfiltriert und aus Toluol/Hexan umkristallisiert.

Tab. 10. Darstellung und Charakterisierung der (Fulven)Cr(CO)₃-Komplexe 5

-chrom	Vor- schrift	Ausb. [%]	Schmp. [°C] Farbe	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H Cr	S
5b	Tricarbonyl(6,6-dimethyl-fulven)-	74	92 (Zers.) braunviolett	C ₁₁ H ₁₀ CrO ₃ (242.2)	Ber. 54.55 Gef. 54.12	4.16 21.47 4.33 21.41	
5c	[6,6-Bis(methylthio)-fulven]tricarbonyl-	70	65 schwarz	C ₁₁ H ₈ CrO ₃ S ₂ (306.3)	Molmasse 242 (MS) Ber. 43.13 Gef. 43.12	3.30 16.98 3.38 16.60	20.93 20.85
5d	Tricarbonyl(6,6-diethyl-fulven)-	59	ca. 30 schwarz	C ₁₃ H ₁₄ CrO ₃ (270.3)	Ber. 57.78 Gef. 58.09	5.22 19.24 5.59 19.29	
5f	[6,6-Bis(4-chlorphenyl)fulven]tricarbonyl-	24	140 (Zers.) schwarz	C ₂₁ H ₁₂ Cl ₂ CrO ₃ (435.2)	Molmasse 270 (MS) Ber. 57.95 Gef. 58.16	2.78 11.95 3.01 12.23	
5g	[6,6-Bis(4-methoxyphenyl)-fulven]tricarbonyl-	72	155 (Zers.) schwarz	C ₂₃ H ₁₈ CrO ₅ (426.4)	Molmasse 434 (MS), bez. auf ³⁵ Cl Ber. 64.79 Gef. 64.88	4.26 12.20 4.28 11.90	
5h	Tricarbonyl(6,6-dicyclopropylfulven)-	70	97 schwarz	C ₁₅ H ₁₄ CrO ₃ (294.3)	Molmasse 426 (MS) Ber. 61.22 Gef. 60.33	4.80 17.67 4.94 17.78	
5i	Tricarbonyl(6,6-ethylendithiofulven)-	75	170 (Zers.) schwarz, Metallglanz	C ₁₁ H ₈ CrO ₃ S ₂ (304.3)	Molmasse 294 (MS) Ber. 43.41 Gef. 43.39	2.66 17.09 2.74 16.85	21.07 20.91
5j	Tricarbonyl(1,3-dithiafulvalen)-	49	130 (Zers.) schwarzviolett	C ₁₁ H ₆ CrO ₃ S ₂ (302.3)	Molmasse 304 (MS) Ber. 43.50 Gef. 43.71	2.01 17.20 2.00 17.25	21.21 20.74
5k	Tricarbonyl[6,6-(1,2-phenylendithio)fulven]-	17	150 (Zers.) schwarzviolett	C ₁₅ H ₈ CrO ₃ S ₂ (352.4)	Molmasse 302 (MS) Ber. 51.13 Gef. 51.13	2.29 14.76 2.37 14.66	18.20 18.08
5m	Tricarbonyl[6-(dimethylamino)-6-(methylthio)fulven]-	72	215 (Zers.) schwarzgrün, Metallglanz	C ₁₂ H ₁₃ CrNO ₃ S (303.3)	Molmasse 352 (MS) Ber. 47.52 Gef. 47.65	4.32 17.14 4.43 17.00	10.57 10.48

2) *Reaktionen in THF*: Je 20 mmol Fulven und Tris(acetonitril)tricarbonylchrom werden in 250 ml THF 12 h bei Raumtemp. und anschließend noch 1 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen wird filtriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zweimal mit je 50 ml Hexan gewaschen und aus Toluol/Hexan (a) oder CH₂Cl₂/Hexan (b) umkristallisiert.

- 1) XX. Mitteil.: O. Koch, F. Edelmann, B. Lubke und U. Behrens, Chem. Ber. **115**, 3049 (1982).
- 2) K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm und K. H. Vöpel, Angew. Chem. **75**, 35 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 123 (1963).
- 3) P. A. Baron, R. D. Brown, F. R. Burden, P. J. Dommille und J. E. Kent, J. Mol. Spectrosc. **43**, 401 (1972).
- 4) G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus und H. Goetz, Liebigs Ann. Chem. **648**, 51 (1961).
- 5) G. W. Wheland und D. E. Mann, J. Chem. Phys. **17**, 264 (1949).
- 6) N. Norman und B. Post, Acta Crystallogr. **14**, 503 (1961).
- 7) R. C. Kerber und H. G. Linde, J. Org. Chem. **31**, 4321 (1966).
- 8) K. Hardtke, E. Schmidt, M. Castillo und J. Bartulin, Chem. Ber. **99**, 3268 (1966).
- 9) H. Burzlaff, K. Hartke und R. Salamon, Chem. Ber. **103**, 156 (1970).
- 10) V. N. Setkina, A. Zh. Zhakaeva, G. A. Panosyan, V. I. Zdanovitch, P. V. Petrowskii und D. N. Kursanov, J. Organomet. Chem. **129**, 361 (1977).
- 11) H. L. Ammon, Acta Crystallogr., Sect. B **30**, 1731 (1974).
- 12) K. Hartke, Tetrahedron Lett. **1964**, 2737.
- 13) R. Böhme und H. Burzlaff, Chem. Ber. **107**, 832 (1974).
- 14) L. Knothe und H. Prinzbach, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 687.
- 15) O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber. **115**, 1313 (1982).
- 16) V. G. Andrianov und Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. **18**, 318 (1977) [Chem. Abstr. **87**, 135756t (1977)]; V. G. Andrianov, Yu. T. Struchkov, V. N. Setkina, V. I. Zdanovitch, A. Zh. Zhakaeva und D. N. Kursanov, Chem. Commun. **1975**, 117.
- 17) T. A. Albright, R. Hoffmann und P. Hoffmann, Chem. Ber. **111**, 1591 (1978).
- 18) B. Lubke und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **149**, 327 (1978).
- 19) O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **168**, 167 (1979); F. Edelmann und U. Behrens, ebenda **232**, C24 (1982).
- 20) F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem. **134**, 31 (1977).
- 21) F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, Chem. Ber. **111**, 817 (1978).
- 22) M. D. Moghaddas, Dissertation, Techn. Univ. München 1975.
- 23) U. Behrens, J. Organomet. Chem. **182**, 89 (1979).
- 24) G. A. Panosyan, P. V. Petrovskii, A. Zh. Zhakaeva, V. N. Setkina, V. I. Zdanovitch und D. N. Kursanov, J. Organomet. Chem. **146**, 253 (1978).
- 25) R. L. Cooper, E. O. Fischer und W. Semmlinger, J. Organomet. Chem. **9**, 333 (1967).
- 26) R. Gompper und E. Kutter, Chem. Ber. **98**, 2825 (1965).
- 27) R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **3**, 801 (1964); R. B. King und A. Fronzaglia, ebenda **5**, 1837 (1966).
- 28) R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli und M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta **56**, 847 (1973).
- 29) W. E. Watts, Organomet. Chem. Rev. **7**, 399 (1979).
- 30) J. Thiele und H. Balhorn, Liebigs Ann. Chem. **348**, 1 (1906).
- 31) M. Hanack und H. Eggensperger, Liebigs Ann. Chem. **663**, 31 (1968).
- 32) D. P. Tate, W. R. Knipple und J. M. Augl, Inorg. Chem. **1**, 433 (1962).
- 33) J. Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 666 (1900).

[87/82]