

## ÜBERGANGSMETALL-FULVEN-KOMPLEXE

### XXV \*. SYNTHESE UND STRUKTUR VON ZWEIKERNIGEN AZULEN- CHROM-KOMPLEXEN \*\*

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 28. November 1985)

#### Summary

Compounds of the type (azulene)Cr(CO)<sub>3</sub> react with (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> (M = Cr, Mo) to give the dinuclear compounds (μ-azulene)Cr(CO)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> in moderate yields. The structure of (μ-4,6,8-trimethylazulene)Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> has been determined by X-ray diffraction. This complex has an extremely long metal–metal bond of 326.2(2) pm.

#### Zusammenfassung

Komplexe des Typs (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub> reagieren mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub> (M = Cr, Mo) in mässiger Ausbeute zu den zweikernigen Verbindungen (μ-Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub>. Die Struktur von (μ-4,6,8-Trimethylazulen)Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> wurde röntgenographisch bestimmt. Der Komplex besitzt eine extrem lange Metall–Metall-Bindung von 326.2(2) pm.

---

Zu den ersten Azulen-Komplexen von Übergangsmetallen gehören die 1958 von Burton und Wilkinson [2] beschriebenen Verbindungen des Typs (Azulen)Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> (I). Seither war diese Verbindungsgruppe Gegenstand eingehender spektroskopischer und röntgenographischer Untersuchungen [3]. Azulen-Carbonyl-Komplexe des Chroms konnten dagegen erst 20 Jahre später im Rahmen eigener Arbeiten erstmals isoliert werden [4]. Dabei handelt es sich um einkernige Komplexe der Zusammensetzung (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub> (II). Sie entstehen bei der Umsetzung von (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr-

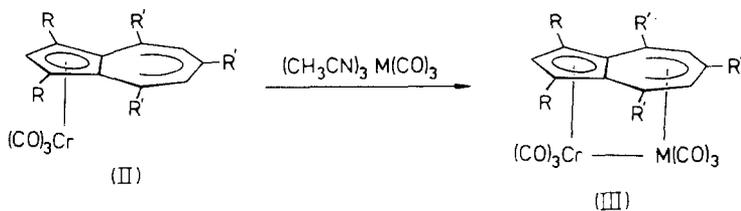
\* Teil XXIV siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Prof. Dr. Erwin Weiss zum 60. Geburtstag am 9. Juli 1986 gewidmet.

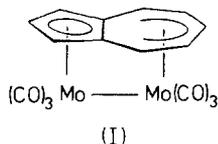
(CO)<sub>3</sub> mit verschiedenen Azulenen unter milden Bedingungen. Ihre Struktur konnte spektroskopisch und am Beispiel des (4,6,8-Trimethylazulen)Cr(CO)<sub>3</sub> auch röntgenographisch gesichert werden [5]. Das Azulen fungiert in diesen Komplexen als η<sup>5</sup>-Ligand und ist damit den stark polaren Fulvenen wie 6-Dimethylaminofulven oder 1,3-Dithiafulvalen an die Seite zu stellen [6].

In der Hoffnung, dass voluminöse Substituenten am Fünfring möglicherweise eine Koordination der Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe an den Siebenring bewirken würden, wurde 1,3-Di-t-butylazulen mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> zur Reaktion gebracht. Dabei konnte in 32% Ausbeute ein schwarzbrauner Tricarbonylchrom-Komplex isoliert werden, bei dem es sich nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aber wiederum um das η<sup>5</sup>-koordinierte Fünfringisomere (IIc) handelte. Hier überwiegen offensichtlich elektronische Effekte die sterische Behinderung durch die beiden t-Butylsubstituenten. Darüber hinaus hatte die Umsetzung noch ein zweites überraschendes Ergebnis: Neben dem einkernigen Komplex entstand in geringer Menge eine weitere, ebenfalls dunkelbraun gefärbte Substanz, bei der es sich nach den analytischen Daten um Hexacarbonyl(μ-1,3-di-t-butylazulen)dichrom (IIIc), den ersten Vertreter der bisher unbekanntenen (Azulen)Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Komplexe handelte.

Nachdem die Existenz eines (Azulen)Cr<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Komplexes gesichert war, konnten weitere Vertreter der neuen Verbindungsreihe durch gezielte Synthesen dargestellt werden. Präparativ am einfachsten ist die direkte Umsetzung von Azulenen mit einem Überschuss an (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>; etwas bessere Ausbeuten liefert die erneute Komplexierung reiner (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe (II) mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>. Nach diesem Verfahren sind auch gemischte zweikernige Komplexe der Zusammensetzung (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> zugänglich, indem die (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> umgesetzt werden [7]. Die zweikernigen Azulenkomplexe III bilden dunkelbraune bis schwarze Kristallpulver. Insgesamt scheint die Bildungstendenz der (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>M(CO)<sub>3</sub>-Komplexe III recht gering zu sein. Trotz mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen lagen die Ausbeuten nur bei 10–50%.



- (a) M = Cr, R = R' = H;  
 b) M = Cr; R = H, R' = CH<sub>3</sub>;  
 c) M = Cr; R = t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, R' = H;  
 d) M = Mo; R = R' = H;  
 e) M = Mo; R = H, R' = CH<sub>3</sub>



Im Vergleich zu den (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen II zeichnen sich die Zweikernkomplexe III durch erhöhte Stabilität gegenüber Wärme und Luftsauerstoff aus. Die Komplexe des unsubstituierten Azulens sind empfindlicher als die 4,6,8-Tri-

TABELLE 1  
IR- UND NMR-DATEN DER KOMPLEXE II UND III

Komplex	IR (cm <sup>-1</sup> ) [ $\nu$ (CO); KBr]	<sup>1</sup> H-NMR [ $\delta$ -Werte (ppm); <i>J</i> (Hz); 90 MHz]
IIa	1960, 1864	4.70 (d,H(1,3), <i>J</i> 2.8), 5.44 (t,H(2)), 6.26–6.40 (m,H(4–8)) [CDCl <sub>3</sub> ]
IIb	1941, 1836	2.26 (s,6-CH <sub>3</sub> ), 2.38 (s;4,8-CH <sub>3</sub> ), 4.92 (d,H(1,3) <i>J</i> 3.0), 5.50 (t,H(2)), 6.68 (s,H(5,7)) [CDCl <sub>3</sub> ]
IIc	1956, 1892, 1870	1.21 (s,t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ), 5.59 (s,H(2)), 6.31–6.62 (m,H(4–8)) [CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
IIIa	2009, 1924, 1907, 1875, 1848	3.70 (d,H(1,3) <i>J</i> 2.8), 5.42 (t,H(2)), 4.18 (d,H(4,8) <i>J</i> 9.5), 4.53 (dd,H(5,7), <i>J</i> 7.3), 6.66 (m,H(6)) [CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
IIIb	1980, 1939, 1900, 1885, 1857	1.59 (s;4,8-CH <sub>3</sub> ), 2.84 (s,6-CH <sub>3</sub> ), 3.59 (d,H(1,3), <i>J</i> 2.8), 5.62 (t,H(2)), 4.41 (s,H(5,7)) [CDCl <sub>3</sub> ]
IIIc	1996, 1948, 1919, 1900, 1865, 1851, 1841	1.14 (s,t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ), 5.58 (s,H-2), 4.66 (d,H(4,8); <i>J</i> 9.4), 4.43 (dd,H(5,7) <i>J</i> 6.9), 6.67 (m,H(6)) [CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]
IIId	2015, 1942, 1927, 1907, 1880, 1842	3.58 (d,H(1,3) <i>J</i> 2.6), 5.33 (t,H(2)), 4.31 (d,H(4,8) <i>J</i> 10.0), 4.63 (dd,H(5,7) <i>J</i> 7.2), 6.25 (m,H(6)) [CDCl <sub>3</sub> ]
IIIe	1992, 1945, 1908, 1880, 1848	1.66 (s;4,8-CH <sub>3</sub> ), 2.74 (s,6-CH <sub>3</sub> ), 3.57 (d,H(1,3) <i>J</i> 2.9), 5.61 (t,H(2)), 4.59 (s,H(5,7)) [CDCl <sub>3</sub> ]
<sup>13</sup> C-NMR (ppm)		
IIb	84.5 (C(1,3)), 97.7 (C(2)),	107.7 (C(9,10)), 151.0 (C(4,8)), 131.3 (C(5,7)), 146.6 (C(6)), 240.8(CO) [CD <sub>3</sub> COCD <sub>3</sub> ], 26.3 (4,8-CH <sub>3</sub> ), 29.5 (6-CH <sub>3</sub> )[CDCl <sub>3</sub> ]
IIIe	72.4 (C(1,3)), 90.6 (C(2)),	96.1 (C(9,10)), 95.9 (C(4,8)), 97.3 (C(5,7)), 98.8 (C(6)), 218.9 (CO[Mo]), 235.6 (CO[Cr]), 23.7 (4,8-CH <sub>3</sub> ), 26.4 (6-CH <sub>3</sub> )[CDCl <sub>3</sub> ]

methylazulenverbindungen. In Tabelle 1 sind die spektroskopischen Daten der neuen Komplexe II und III aufgeführt.

Die Strukturen der Verbindungen II und III ergeben sich eindeutig aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. Die Hochfeldverschiebung der Signale der Fünfringprotonen um etwa 2.5 ppm in den Komplexen II beweist die Koordination der Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe über den Cyclopentadienylring. Von Verbindung IIb ist die Struktur auch röntgenographisch bestimmt worden [5].

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe IIIa, IIIc und IIId weisen eine Besonderheit auf: Das mittlere Siebenringproton H(6) tritt bei ungewöhnlich tiefem Feld in Resonanz (6.6–6.7 ppm für IIIa und IIIc; 6.25 ppm für IIId), d.h. dieses Signal erfährt praktisch keine Koordinationsverschiebung. Diese beträgt für alle anderen Protonensignale des Azulensiebenrings ca. 2 ppm. Da ein ähnlicher Effekt im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von IIId nicht beobachtet wird, kann das Auftreten einer positiven Partialladung an der Siebenringposition C(6) hierfür nicht verantwortlich sein. Wir glauben daher, dass die Tieffeldlage von H(6) durch einen starken magnetischen Anisotropieeffekt der CO-Dreifachbindung der räumlich unterhalb des H-Atoms stehenden Metallcarbonylgruppe bewirkt wird.

## Röntgenstrukturanalyse des Azulen-Chrom-Komplexes IIIb [8]

Einkristalle von IIIb wurden durch vorsichtiges Übersichten einer Lösung des Komplexes in Toluol mit Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten.

*Kristalldaten.*  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_6$ ; Kristallgrösse  $0.5 \times 0.2 \times 0.1$  mm. Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  686.6(3),  $b$  909.3(5),  $c$  1515.3(7) pm,  $\alpha$  87.79(3),  $\beta$  81.84(3),  $\gamma$  70.25(3) $^{\circ}$ ,  $V$   $881.3(8) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $d(\text{ber.})$  1.667 g cm $^{-3}$ , lin. Absorptionskoeff.  $\mu$  11.9 cm $^{-1}$ .

Auf einem Vierkreisdiffraktometer (Fa. Hilger und Watts) wurden 2513 unabhängige, signifikante Reflexe [ $F_0 > 4\sigma(F_0)$ ]; Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\theta/2\theta$ -Scan] im Bereich  $5^{\circ} < 2\theta < 54^{\circ}$  gemessen. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Die Lösung der Struktur erfolgte durch die Schweratom-Methode (Patterson-Synthese) (Programm SHELXS [9]). Die Positionen aller anderen Atome einschliesslich Wasserstoff wurden nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Die Verfeinerung (H-Atome mit gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor; alle anderen Atome individuelle anisotrope Temperaturfaktoren) konvergierte gegen  $R = 0.049$  ( $R_w = 0.046$ ; Gewichtung  $w = [\sigma^2(F_0) + 0.0005 F^2]^{-1}$ ). Dabei wurden die C-H-Bindungslängen auf 96 pm fixiert (Pro-

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN VON IIIb

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Cr(1)	1.04728(12)	0.25709(8)	0.37298(5)
Cr(2)	1.01890(11)	0.24950(8)	0.16025(5)
C(1)	0.8273(8)	0.1243(5)	0.4111(3)
C(2)	0.7641(8)	0.2614(6)	0.4639(3)
C(3)	0.7085(7)	0.3943(6)	0.4086(3)
C(4)	0.7141(7)	0.4396(5)	0.2400(3)
C(5)	0.6838(7)	0.3970(5)	0.1569(3)
C(6)	0.7237(7)	0.2472(6)	0.1195(3)
C(7)	0.8144(8)	0.1017(6)	0.1594(3)
C(8)	0.8804(7)	0.0649(5)	0.2429(3)
C(9)	0.8163(7)	0.1706(5)	0.3201(3)
C(10)	0.7411(6)	0.3408(5)	0.3185(3)
C(11)	0.6724(9)	0.6122(6)	0.2561(4)
C(12)	0.6648(10)	0.2437(8)	0.0259(4)
C(13)	0.9968(10)	-0.1055(6)	0.2609(4)
C(14)	1.2966(9)	0.0918(6)	0.3452(4)
C(15)	1.1591(8)	0.2567(5)	0.4767(3)
C(16)	1.1510(8)	0.4211(6)	0.3482(3)
C(17)	1.1340(7)	0.4108(6)	0.1587(3)
C(18)	1.0915(7)	0.2544(6)	0.0389(3)
C(19)	1.2760(8)	0.0843(6)	0.1543(3)
O(1)	1.4497(7)	-0.0136(5)	0.3357(3)
O(2)	1.2364(7)	0.2562(5)	0.5397(3)
O(3)	1.2138(6)	0.5247(4)	0.3417(3)
O(4)	1.2006(6)	0.5120(4)	0.1498(3)
O(5)	1.1455(6)	0.2572(5)	-0.0373(2)
O(6)	1.4299(6)	-0.0196(4)	0.1431(3)

TABELLE 3  
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL VON IIIb

Atome		Atome	
<i>(a) Bindungslängen (pm)</i>			
Cr(1)–Cr(2)	326.2(2)		
Cr(1)–C(1)	223.7(5)	Cr(2)–C(4)	241.4(4)
Cr(1)–C(2)	220.7(5)	Cr(2)–C(5)	224.4(4)
Cr(1)–C(3)	223.4(5)	Cr(2)–C(6)	220.8(4)
Cr(1)–C(9)	224.3(4)	Cr(2)–C(7)	225.0(4)
Cr(1)–C(10)	224.6(4)	Cr(2)–C(8)	242.3(4)
Cr(1)–C(14)	186.4(6)	Cr(2)–C(17)	188.5(5)
Cr(1)–C(15)	184.4(5)	Cr(2)–C(18)	183.8(5)
Cr(1)–C(16)	186.3(5)	Cr(2)–C(19)	188.5(5)
C(1)–C(2)	141.2(7)	C(2)–C(3)	141.7(7)
C(3)–C(10)	142.9(6)	C(10)–C(9)	145.7(6)
C(9)–C(1)	143.1(6)	C(10)–C(4)	145.7(6)
C(4)–C(5)	139.5(6)	C(5)–C(6)	142.0(7)
C(6)–C(7)	141.2(7)	C(7)–C(8)	139.5(7)
C(8)–C(9)	146.3(6)	C(4)–C(11)	152.0(7)
C(6)–C(12)	153.3(7)	C(8)–C(13)	151.8(7)
<i>(b) Bindungswinkel (°) <sup>a</sup></i>			
Cr(2)–Cr(1)–C(14)	84.3(2)	Cr(1)–Cr(2)–C(19)	85.2(2)
Cr(2)–Cr(1)–C(16)	86.6(2)	Cr(1)–Cr(2)–C(17)	82.2(2)
Cr(2)–Cr(1)–C(15)	159.5(2)	Cr(1)–Cr(2)–C(18)	160.0(2)
C(14)–Cr(1)–C(15)	81.5(2)	C(19)–Cr(2)–C(18)	83.5(2)
C(14)–Cr(1)–C(16)	98.3(2)	C(19)–Cr(2)–C(17)	95.7(2)
C(15)–Cr(1)–C(16)	80.9(2)	C(18)–Cr(2)–C(17)	82.6(2)
Cr(1)–C(14)–O(1)	174.1(5)	Cr(2)–C(19)–O(6)	173.7(5)
Cr(1)–C(15)–O(2)	177.3(5)	Cr(2)–C(18)–O(5)	177.2(4)
Cr(1)–C(16)–O(3)	173.4(4)	Cr(2)–C(17)–O(4)	173.7(4)

<sup>a</sup> Nur Chrom–Carbonyl-Gruppen; für Bindungswinkel im Azulenliganden siehe Tab. 4.

gramm SHELX [10]). Die Atomkoordinaten von IIb (ohne Koordinaten der H-Atome) finden sich in Tab. 2. Tabelle 3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figur 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls mit Angabe der Atomnumerierung.

Wie zu erwarten, besitzt Komplex IIIb eine sehr ähnliche Molekülstruktur wie die (Azulen)Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Komplexe [11]. Erstaunlich ist, dass mit einer Chrom–Chrom-Bindungslänge von 326.2(2) pm der gleiche Metall–Metall-Abstand wie in den (Azulen)Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Komplexen gefunden wird. Der Cr–Cr-Abstand ist damit 30 pm länger als für eine normale Cr–Cr-Einfachbindung (kovalenter Einfachbindungsradius des Chromatoms 148 pm [12]) zu erwarten wäre. Wir glauben, dass hierfür starke abstossende Kräfte zwischen den auf Deckung stehenden CO-Gruppen der beiden Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppierungen verantwortlich sind. Eine ähnliche, sterisch bedingte Aufweitung einer Cr–Cr-Einfachbindung wird für den Komplex [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> gefunden (Cr–Cr 328.1(1) Å) [13].

Eine Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe ist symmetrisch an alle C-Atome des Fünfrings gebunden

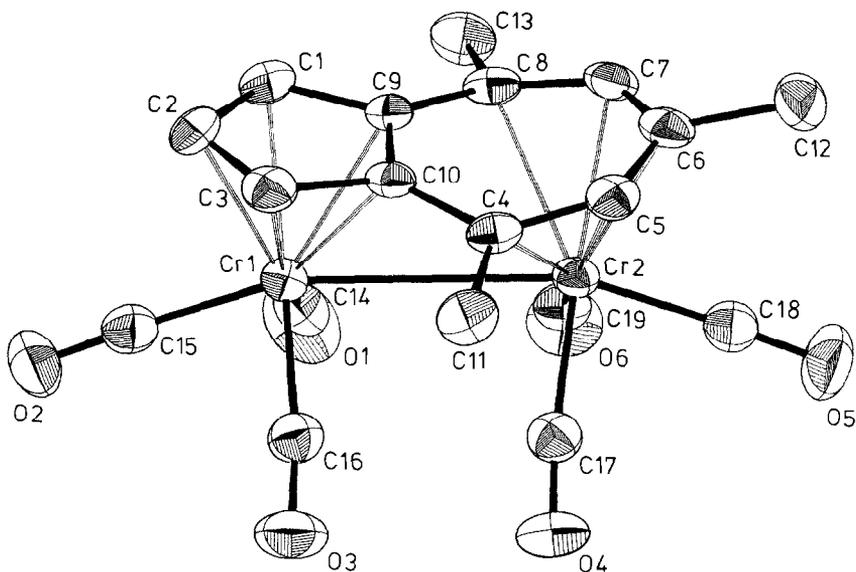


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von IIIb.

[Cr(1)–C 223.3 pm (Mittelwert)]. Den gleichen Abstand hat auch die zweite Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppe zu den C-Atomen C(5), C(6) und C(7) [Cr(2)–C 223.4 pm (Mittelwert)]. Dagegen wird mit 241.4(4) und 242.3(4) pm zu C(4) und C(8) eine wesentlich grössere Bindungslänge gefunden. Dieser Effekt tritt auch im (Azulen)Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Komplex auf [11].

TABELLE 4

VERGLEICH DER BINDUNGSLÄNGEN UND -WINKEL IM 4,6,8-TRIMETHYLAZULEN UND IM KOMPLEX IIIb (Mittelwerte)

	4,6,8-Trimethylazulen [13]	Komplex IIIb
<i>(a) Bindungslängen (pm)</i>		
A	139.0(5)	141.5(5)
B	138.7(4)	143.0(5)
C	139.7(4)	146.0(5)
D	137.2(4)	139.5(5)
E	139.0(4)	141.6(5)
F	148.8(5)	145.7(6)
<i>(b) Bindungswinkel (°)</i>		
AA'	108.5(4)	109.6(4)
AB	109.6(3)	107.8(3)
BF	106.1(2)	107.4(3)
BC	125.3(3)	125.7(3)
CF	128.7(2)	126.9(3)
CD	125.7(2)	125.7(3)
DE	131.6(3)	130.9(4)
EE'	127.9(3)	126.4(4)

Die C–C-Bindungslängen im Azulenliganden von Komplex IIIb unterscheiden sich signifikant von denen im freien Liganden [14] (siehe Tab. 4). Im 4,6,8-Trimethylazulen sind die peripheren Bindungen A bis E nahezu alle gleich lang und die transannulare Bindung F hat die Länge einer reinen Einfachbindung. In Komplex IIIb unterscheiden sich die peripheren Bindungen stärker voneinander und sind 2.3 bis 6.3 pm länger als im freien Liganden. Bindung F ist um 3.1 pm verkürzt. Dagegen differieren die Bindungswinkel kaum voneinander. Die grösste Abweichung beträgt  $1.8^\circ$  (Winkel AB und CF). Der Azulenligand im Komplex ist nicht mehr eben. Die beiden LSQ-Ebenen der Atome C(1), C(2), C(3), C(9), C(10) und C(4), C(5), C(6), C(7), C(8) bilden einen Winkel von  $17.1^\circ$  miteinander. Der gleiche Wert wird für die (Azulen)Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Komplexe gefunden [11].

Die beiden Cr(CO)<sub>3</sub>-Gruppen haben im wesentlichen die gleiche Geometrie. Die Carbonylgruppen, die in *trans*-Stellung zur Chrom–Chrom-Bindung stehen, sind praktisch linear [ $177.3(4)^\circ$ ] und haben etwas kürzere Metall–CO-Abstände [183.8(5) und 184.4(5) pm] als die vier verbleibenden CO-Gruppen [186.3(5) bis 188.5(5) pm], die am Kohlenstoffatom leicht gewinkelt sind [ $173.4(4)$  bis  $174.1(5)^\circ$ ].

### Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert: Azulene [15], (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe IIa und b [4], (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> [16].

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N<sub>2</sub>-gesättigt. IR-Spektren: Perkin–Elmer 325. NMR-Spektren: Bruker WH 90. Röntgen: Hilger und Watts.

#### 1. Umsetzung von 1,3-Di-*t*-butylazulen mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>; Synthese von IIc und IIIc

Eine Mischung von 1.05 g (4.4 mmol) 1,3-Di-*t*-butylazulen und 1.2 g (4.6 mmol) (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> in 50 ml THF wird 24 h bei 70°C gerührt. Die nun tiefbraune Reaktionslösung wird i.Vak. zur Trockne eingedunstet, der Rückstand in 20 ml Toluol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Säule: l 20 cm, Ø 4 cm). Der braune, einkernige Komplex IIc wird mit Toluol/Hexan (1/1) von der Säule gewaschen. Mit reinem Toluol wird danach der ebenfalls braune Komplex IIIc eluiert. Beide Komplexe werden aus Hexan umkristallisiert.

(a) *Tricarbonyl(1,3-di-*t*-butylazulen)chrom(IIc)*. Luftempfindliche, schwarzbraune Kristalle, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; Ausb. 510 mg (31%), Fp. 98°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 65.20; H, 6.21. C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>CrO<sub>3</sub> (376.4) ber.: C, 67.01; H, 6.43%.

(b) *Hexacarbonyl(μ-1,3-di-*t*-butylazulen)dichrom(Cr–Cr)(IIIc)*. Glänzende, braune Blättchen, löslich in Toluol, Aceton, Dichlormethan, schwer löslich in Hexan; Ausb. 50 mg (4%), Fp. ca. 190°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 56.33; H, 4.68. C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (512.5) ber.: C, 56.25; H, 4.72%.

#### 2. Umsetzung der einkernigen Azulen-Chrom-Komplexe IIa und IIb mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> und (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub>; Synthese der zweikernigen Komplexe III

Eine Mischung von 4 mmol des Azulen-Chrom-Komplexes IIa bzw. IIb und 4 mmol (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub> bzw. (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> wird in 70 ml THF 4–6 h bei

40–50°C gerührt und anschliessend i.Vak. zur Trockne eingedampft. Unumgesetztes IIa bzw. IIb wird durch mehrmaliges Waschen mit je 50 ml Petrolether und Toluol entfernt. Danach wird Komplex III mit siedendem Toluol oder kaltem (20°C) Dichlormethan extrahiert (ca. 100 ml) und aus Toluol/Hexan oder Dichlormethan/Hexan bei –30°C auskristallisiert.

Die Komplexe III bilden dunkle Kristalle, die in Toluol, Aceton und Dichlormethan mässig, in Hexan schwer löslich sind. Sie zeigen keinen definierten Schmelzpunkt, sondern zersetzen sich oberhalb 200°C unter Abspaltung des Azulenliganden.

(a) *Hexacarbonyl(μ-azulen)dichrom(Cr–Cr) (IIIa)*. Glänzende, schwarze Kristalle; Ausb. 21%. Elementaranalyse: Gef.: C, 47.66; H, 2.14; Molmasse 385 (osmometr. in Aceton).  $C_{16}H_8Cr_2O_6$  (400.2) ber.: C, 48.02; H, 2.01%.

(b) *Hexacarbonyl(μ-4,6,8-trimethylazulen)dichrom(Cr–Cr) (IIIb)*. Schwarz-braune Nadeln; Ausb. 12%. Elementaranalyse: Gef.: C, 52.05; H, 3.23.  $C_{19}H_{14}Cr_2$  (442.3) ber.: C, 51.59, H, 3.19%.

(c) *Hexacarbonyl(μ-azulen)chrom-molybdän(Cr–Mo) (IIIc)*. Schwarzes Kristallpulver; Ausb. 26%. Elementaranalyse: Gef.: C, 42.96; H, 1.69.  $C_{16}H_8CrMoO_6$  (444.2) ber.: C, 43.27; H, 1.81%.

(d) *Hexacarbonyl(μ-4,6,8-trimethylazulen)chrom-molybdän(Cr–Mo) (IIIe)*. Schwarz-braunes Kristallpulver; Ausb. 50%. Elementaranalyse: Gef.: C, 47.03; H, 2.97.  $C_{19}H_{14}CrMoO_6$  (486.2) ber.: C, 46.91; H, 2.88%.

## Literatur

- 1 S. Töfke, E.T.K. Haupt und U. Behrens, Chem. Ber., 119 (1986) 96.
- 2 R. Burton und G. Wilkinson, Chem. Ind. (London), (1958) 1205.
- 3 M.R. Churchill, Progr. Inorg. Chem., 11 (1970) 53.
- 4 F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber., 111 (1978) 3001.
- 5 O. Koch, F. Edelmann und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 168 (1979) 167.
- 6 B. Lubke und U. Behrens, J. Organomet. Chem., 149 (1978) 327; B. Lubke, F. Edelmann und U. Behrens, Chem. Ber., 116 (1983) 11.
- 7 Durch Umsetzung von (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexen mit (CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub> sind in sehr geringer Ausbeute Komplexe der Zusammensetzung (Azulen)Cr(CO)<sub>3</sub>W(CO)<sub>3</sub> zugänglich, die jedoch sehr instabil sind und nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten.
- 8 Der vollständige Datensatz wurde beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-51684 hinterlegt und kann von dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 G. Sheldrick, SHELXS-84: Programs for Crystal Structure Solution, Göttingen 1984.
- 10 G. Sheldrick, SHELX: Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1975.
- 11 M.R. Churchill und P.H. Bird, Chem. Commun., (1967) 746; J.S. McKechnie und I.C. Paul, Chem. Commun., (1967) 747; A.W. Schlueter und R.A. Jacobsen, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 241; M.R. Churchill und P.H. Bird, Inorg. Chem., 7 (1968) 1545.
- 12 F.A. Cotton und D.C. Richardson, Inorg. Chem., 5 (1966) 1851.
- 13 R.D. Adams, D.E. Collins und F.A. Cotton, J. Am. Chem. Soc., 96 (1974) 749.
- 14 H.N.C. Wong, K.P. So und T.C.W. Mak, Z. Kristallogr., 169 (1984) 117.
- 15 C. Jutz und E. Schweiger, Chem. Ber., 107 (1974) 2383; K. Hafner und H. Kaiser, Liebigs Ann. Chem., 618 (1958) 140; K. Hafner, A. Stephan und C. Bernhard, Liebigs Ann. Chem., 650 (1961) 42.
- 16 D.P. Tate, R.W. Knipple und J.M. Augl, Inorg. Chem., 1 (1962) 433.