

### Preliminary communication

---

## BIS( $\eta^6$ -BENZOL)TRICARBONYL-DICHROM, EIN KOMPLEX MIT EINER $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ -DREIFACHBINDUNG

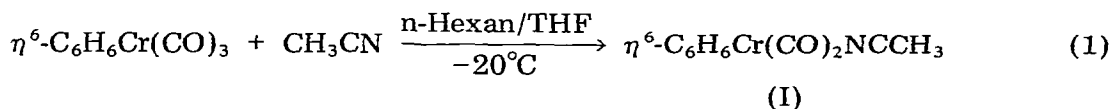
L. KNOLL\*, K. REISS, J. SCHÄFER und P. KLÜFERS\*\*

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln, Greinstr. 6, D-5000 Köln (B.R.D.)*

(Eingegangen den 30. April 1980)

Die komplexchemischen Eigenschaften von Nitrilen wurden von mehreren Arbeitskreisen intensiv untersucht [1]. Komplexe der Reihe  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2\text{NCR}$  finden dagegen nur wenig Erwähnung [2], was zum Teil auf die geringe Stabilität dieser Komplexe in Lösung zurückzuführen ist. Es war daher wünschenswert, die Darstellung dieser Verbindungen zu optimieren und über ihre Zerfallsprodukte Klarheit zu erhalten. Die klassische Methode der Synthese monosubstituierter Carbonylkomplexe der Übergangsmetalle bedient sich der photochemisch induzierten Substitution eines CO-Liganden durch THF und der anschliessenden Verdrängung des THF durch den gewünschten Liganden [3]. Die bisher vorliegenden Ergebnisse bei der analogen Reaktion von  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  mit Nitrilen zeigen jedoch, dass dieser Weg lediglich für aromatische Nitrile, nicht jedoch für Alkyl-nitrile zu befriedigenden Ausbeuten führt.

Dagegen liefert die Bestrahlung von  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  in n-Hexan/THF (10/1) in Gegenwart des Liganden (als Beispiel: Acetonitril) die gewünschten Komplexe in hoher Ausbeute und grosser Reinheit (Gl. 1).

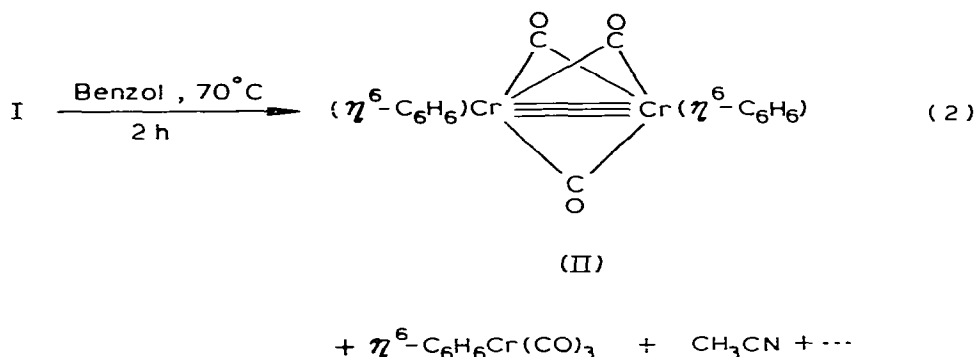


I ist in Benzol und THF leicht, in Ether mässig und in Alkanen schwer löslich. Die Zusammensetzung von I wird durch das IR- (n-Hexan:  $\nu(\text{CO})$ : 1915 und  $1814\text{ cm}^{-1}$  [2]), das  $^1\text{H-NMR}$  (in Benzol- $d_6$ : 4.23 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), 0.26 ppm ( $\text{CH}_3$ )) und das Massenspektrum bestätigt.

Beim Erwärmen von I in Benzol bzw. THF auf ca.  $70^\circ\text{C}$  oder nach längerem Stehen der Lösung bei ca.  $20^\circ\text{C}$  entsteht eine schwarzbraune Lösung aus der neben  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  der schwarze, kristalline Komplex II isoliert werden kann (Gl. 2).

\*Korrespondenzautor.

\*\*Strukturuntersuchung.



Darüber hinaus entsteht II bei der Zersetzung des Komplexes  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2$ . THF, auch wenn hier die Ausbeute weit geringer ist. II bildet sich offenbar durch Dimerisierung des dissoziativ entstandenen Fragments  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2$  unter Abspaltung von CO, das von weiterem  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_2$  abgefangen wird.

Die Struktur des neuartigen Mehrkernkomplexes II ergibt sich aus den spektroskopischen Daten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Benzol- $d_6$ ) findet sich für die  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Protonen ein Singulett bei  $\delta$  4.28 ppm. Das IR-Spektrum (in Benzol) zeigt im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich lediglich eine für CO-Brückenliganden charakteristische Absorption bei  $1770 \text{ cm}^{-1}$ . Das 70 eV-Massenspektrum enthält den Molekülpeak ( $m/e = 342$ ).

Die Strukturbestimmung ergab rhombische Symmetrie mit zwei Molekülen II in der asymmetrischen Einheit. Die  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ -Abstände (222.6 und 221.6 pm) sind erheblich kürzer als bei einer  $\text{Cr}-\text{Cr}$ -Einfachbindung. Die  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}\equiv\text{Cr}-(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ -Einheit ist nahezu linear, während die bisher bekannten Cyclopentadienyl-chromcarbonyl-Komplexe mit einer  $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ -Dreifachbindung stets eine gewinkelte Anordnung des  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}\equiv\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ -Komplextails aufweisen [4].

Über weitere Strukturdaten wird gesondert berichtet.

## Experimentelles

Alle Versuche wurden unter gereinigtem  $\text{N}_2$  durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Reagentien waren wasserfrei und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Messgeräte: IR-577 der Firma Perkin-Elmer; WP 60 der Firma Bruker AG; CH-5 gekoppelt mit SS 200 der Firma Varian MAT.

*Acetonitril- $\eta^6$ -benzol-dicarbonyl-chrom(0) (I)*: 2.00 (9.39 mmol)  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$  und 1.50 g (36.58 mmol)  $\text{CH}_3\text{CN}$  werden 3 h in 400 ml n-Hexan und 40 ml THF bei  $-20^\circ\text{C}$  bestrahlt. Nach dem Abkühlen auf  $-40^\circ\text{C}$  wird der orangene Niederschlag von I abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Das Rohprodukt wird in THF bei  $0^\circ\text{C}$  gelöst, schnell filtriert und mit Hexan gefällt. Ausbeute: 85% bez. auf  $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Zers.-P.:  $90-95^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 52.0; H, 3.9; Cr, 23.0.  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrNO}_2$  ber.: C, 52.83; H, 4.00; Cr, 22.89%. Mol.-Gew. (massenspektroskopisch) gef.: 227; ber.: 227.18.

*Bis( $\eta^6$ -benzol)tricarbonyl-dichrom(0) (II)*: 1.00 g (4.43 mmol) I wird in 50 ml Benzol gelöst und 2 h auf  $70^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mehrmals mit n-Hexan gewaschen und aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 45.0% bez. auf I. Zers.-P.:  $138-139^\circ\text{C}$ . Gef.:

C, 52.0; H, 3.4; Cr, 30.0.  $C_{15}H_{12}Cr_2O_3$  ber.: C, 52.33; H, 3.51; Cr, 30.21%.  
Mol-Gew. (massenspektroskopisch) gef.: 344; ber.: 344.25.

## Dank

Den Herren Prof. Dr. Th. Kruck und Prof. Dr. H.-U. Schuster danken wir für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln und für das stete Interesse an dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 (a) W. Beck und R. Höfer, *J. Organometal. Chem.*, 133 (1977) 73; (b) H. Werner, K. Deckelmann und U. Schönenberger, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 2002; (c) B.N. Storhoff und H.C. Lewis, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 1; (d) M. Herberhold und H. Brabetz, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3896; (e) F. Hohmann und H. tom Dieck, *J. Organometal. Chem.*, 122 (1976) 197; (f) L. Knoll und H. Wolff, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2709.
- 2 (a) W. Strohmeier und H. Hellmann, *Z. Naturforsch. B*, 18 (1963) 769; (b) W. Strohmeier und H. Hellmann, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1877.
- 3 M. Herberhold und C.R. Jablonski, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 241.
- 4 (a) D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 95; (b) R.B. King, M.Z. Iqbal und A.D. King, *J. Organometal. Chem.*, 171 (1979) 53; (c) M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Organometal. Chem.*, 155 (1978) 131.