

**REAKTIONEN VON CHROM- UND WOLFRAMHEXACARBONYL MIT
DILITHIO-2-METHYL-3-BUTINYL-2-OLAT ($\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OLi}$).
SYNTHESE VON CARBEN- UND CUMULENYLIDENCARBEN-KOMPLEXEN**

HEINZ BERKE *, PETER HÄRTER, GOTTFRIED HUTTNER und
JOACHIM v. SEYERL

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, 7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. April 1981)

Summary

The reactions of $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) with $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OLi}$ leading to the corresponding acylate complexes are reported. Treatment of these complexes with CH_3COCl or HCl leads to the novel cyclic carbene complexes [2,2,6,6-tetramethyl-4 H, 6 H-2,3-dihydrofuro[3.4-b]furan-di-3,4-ylidene]-3-[2-ethylidenepentacarbonylchromium(0)]-4-pentacarbonylchromium(0) (2) and [2,2-dimethyl-3-chlorofuro-3-en-5-ylidene]-5-pentacarbonyltungsten(0) (3). The photolysis of the initially formed $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OLi}_2$ and the subsequent reaction with CH_3COCl yields the vinylidene complex $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{C}(\text{COCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCH}_3$ (4). The X-ray structure of compound 2 is reported.

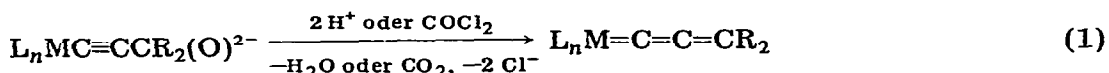
Zusammenfassung

Es werden die Reaktionen von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) mit $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OLi}$ zu den entsprechenden Acylat-Komplexen und deren Umsetzung mit CH_3COCl bzw. HCl beschrieben. Die neuartigen cyclischen Carbenkomplexe [2,2,6,6-Tetramethyl-4 H, 6 H-2,3-dihydrofuro[3.4-b]furan-di-3,4-yliden]-3-[2-ethylidenpentacarbonylchrom(0)]-4-pentacarbonylchrom(0) (2) und [2,2-Dimethyl-3-chlorofuro-3-en-5-yliden]-5-pentacarbonylwolfram(0) (3) wurden erhalten. Die Photolyse des anfängliche gebildeten $(\text{OC})_5\text{CrC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{OLi}_2$ und Reaktion mit CH_3COCl führt zum Vinylidenkomplex $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}=(\text{COCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCH}_3$ (4). Von Verbindung 2 wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt.

Einleitung

Metallfixierte t-Propargylate des allgemeinen Typs $[\text{L}_n\text{MC}\equiv\text{CCR}_2(\text{O})]^{2-}$ können nach Gleichung 1 protolytisch oder durch elektrophile Reagenzien zu

Allenylidensystemen desoxygeniert werden [1].

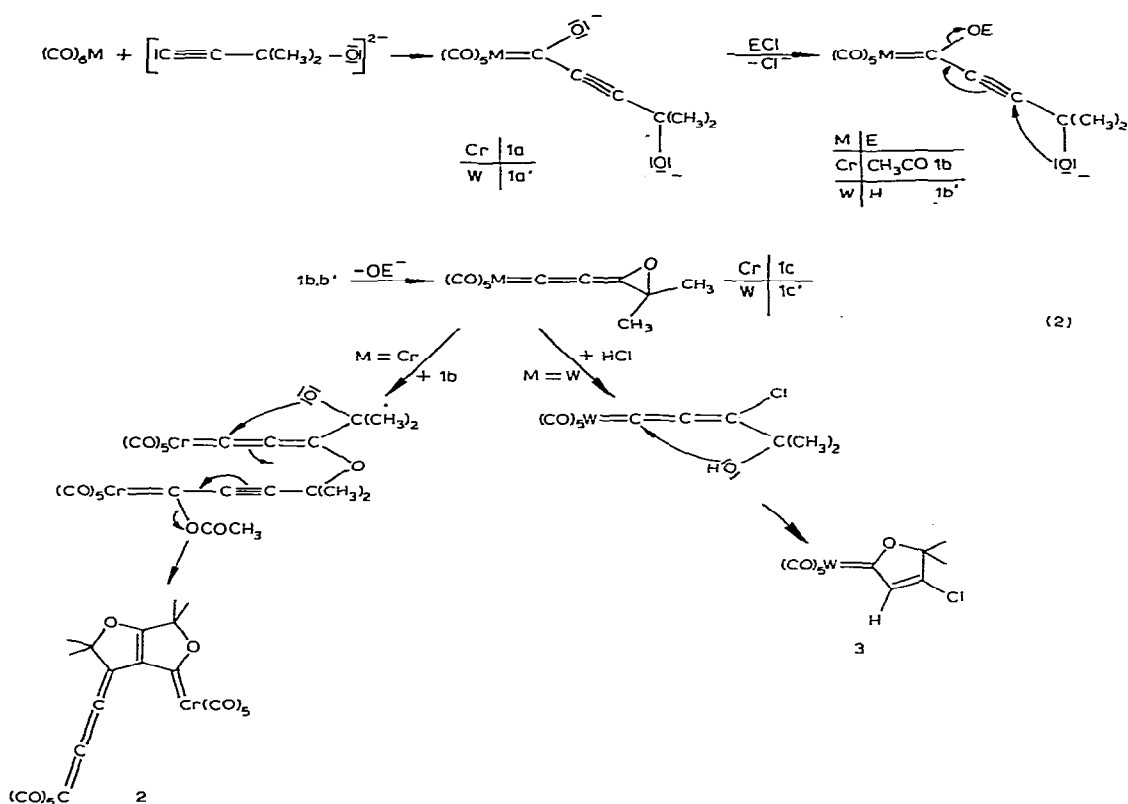


Acetylidkomplexe mit Pentacarbonylchrom- oder Wolframfragmenten, die den Zwischenprodukten nach Gl. 1 verwandtschaftlich nahe stehen, wurden von Ruff und Schlientz photochemisch durch Belichten der Addukte von Acetylidverbindungen an Metallcarbonyl-, Alkynylacylatkomplexe, erhalten [2]. Deshalb war in Hinblick auf die Synthese von Allenylidenpentacarbonylchrom- und -wolframkomplexen die Untersuchung des Verhaltens von Alkynylacylatverbindungen, die Propargylatkomponenten enthielten, und von Propargylatkomplexen gegenüber Säure oder elektrophilen Reagenzien von Bedeutung.

Ergebnisse

$Li_2[C\equiv CC(CH_3)_2O]$ addiert sich in THF bei Raumtemperatur an $Cr(CO)_6$ bzw. $W(CO)_6$ und führt gemäss Gl. 2 zu Alkynylacylatpentacarbonylmetallkomplexen ($M = Cr, 1a$; $M = W, 1a'$). Verbindungen dieses Typs sind als Zwischenstufen aus der Carbenkomplexchemie hinreichend bekannt [3]. $1a$ wird bei $-20^\circ C$ in CH_2Cl_2 entsprechend Gl. 2 mit Acetylchlorid umgesetzt. Für eine analoge Desoxygenierungsreaktion der Wolframverbindung $1a'$ eignet sich CH_3COCl nicht, da diese nur zur Bildung polymerer Produkte führt. Statt dessen wurde für $1a'$ HCl eingesetzt. Als Endprodukte der jeweiligen Umsetzung von $1a$ bzw. $1a'$ konnten eine grüne [2,2,6,6-Tetramethyl-4 H, 6 H-2,3-dihydrofuro[3.4-b]furan-di-3,4-yliden]-3-[2-ethenyliden-pentacarbonylchrom(0)]-4-pentacarbonylchrom(0)-Verbindung (2) bzw. ein roter Carbenkomplex [2,2-Dimethyl-3-chlorofuro-3-en-5-yliden]-5-pentacarbonylwolfram(0) (3), isoliert werden. Die Bildung dieser Produkte lässt sich nach einem in Gleichung 2 vorgeschlagenen Mechanismus erklären: In beiden Systemen wird aus $1a$ oder $1a'$ durch die sauerstoffabstrahierenden Reagenzien CH_3COCl oder HCl formal ein O^{2-} -Ion unter Bildung günstiger Abgangsgruppen vom metallgebundenen C-Atom entfernt (vgl. thermische Reaktionen von Acetatcarbenkomplexen [4]). Es entstehen die zentralen cumulierten Zwischenprodukte 2,2-Dimethyloxiran-3-yliden-3-[2-ethenyliden]-pentacarbonylmetall-Systeme ($M = Cr, 1c$; $M = W, 1c'$), die möglicherweise die bei tiefer Temperatur kurzfristig beobachtete rotviolette Einfärbung der Reaktionslösung verursachen. Im weiteren Verlauf werden für beide Reaktionssysteme abweichende Reaktionspfade besprochen. Während in $1c$ der Epoxidring durch Angriff von $1b$ geöffnet wird, wird dieser bei $1c'$ protolytisch aufgespalten. Die aus $1c$ entstandene Verbindung kann nun, ausgelöst durch Ringschluss des Alkoholatsauerstoffs am metallgebundenen C-Atom, durch eine weitere Cycloaddition mit abschliessender Acetatelimination das Endprodukt 2 bilden. Die Chlorhydroxydimethylmethylallenylidenwolfram-Verbindung cyclisiert intramolekular unter Protonwanderung zu 3. Für die verwandten Ringschluss-schritte zu 2 oder 3, in beiden Fällen eingeleitet durch einen Angriff einer Sauerstofffunktion am metallgebundenen Kohlenstoffatom des Allenylidensystems der Komplexe $1c, 1c'$, sprechen die beobachteten Cyclisierungstendenzen von Allensäuren [5] und Allenolkomplexen [6].

Das Auftreten des Produktes 2, welches einen metallfixierten Allenyliden-



und einen Carbenrest im gleichen Molekül enthält, war zunächst überraschend. Die spektroskopischen Befunde waren nicht ausreichend, den ungewöhnlichen Aufbau dieser Verbindung zu klären. Durch die im späteren Zusammenhang zu diskutierende röntgenographische Strukturermittlung wurde die Konstitution dieses Moleküls **2** bestimmt, welches im übrigen bemerkenswert stabil ist, Fp. $>280^{\circ}\text{C}$. Die spektroskopischen Daten bestätigen, dass dem Komplex **2** auch in Lösung die im Festkörper gefundene Struktur zukommt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zum Beispiel weist zwei Singulets bei 1.80 und 1.78 ppm aus (vgl. Tabelle 1), die auf die zwei chemische inäquivalenten Paare von Methylgruppen in dieser Species zurückzuführen sind.

Das Massenspektrum, dessen Molekülion ($m/e = 572$) einer Summenformel von $[(\text{OC})_6\text{CrC}_3\text{Me}_2]_2$ entspricht, enthält die für Carbonylkomplexe charakteris-

TABELLE 1

 $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER VERBINDUNGEN **2**, **3** UND **5** (CDCl_3 , 35°C)

Verbindung	2	3	5
δ (ppm)	1.78 (6H, CH_3)	1.6 (6H, CH_3)	1.64 (6H, CH_3) 2.24 (3H, CH_3COO)
rel. TMS (Integral, Gruppe)	1.8 (6H, CH_3)	7.14 (1H, $-\text{CH}=\text{C}$)	2.68 (3H, CH_3CO)

TABELLE 2

IR-SPEKTREN DER KOMPLEXE 2, 3 UND 5 VOM TYP $(OC)_5MX$

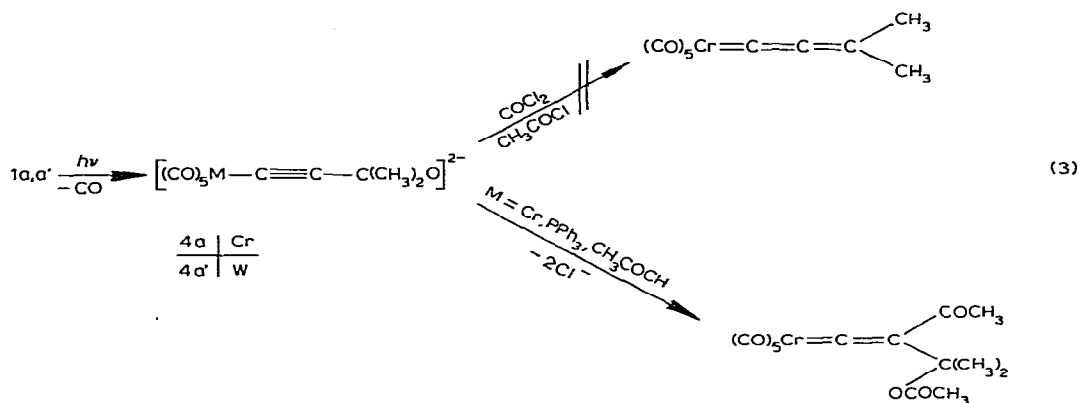
Verbindung	$\nu(C\equiv O)$ (cm^{-1})	$\nu(X)$ (cm^{-1})	Lösung
2	2078(s), 2060(s), 2001(s) 1989(s), 1974(s), 1956(st)	1933 (C=C)	n-Hexan
3	2069(s), 1978(s), 1954(st) 1949(sch)	1554 (C=C)	CCl_4
5	2066(s), 1995(s), 1972(s) 1954(st)	1697 (C=C) 1766 (C=O)	CH_2Cl_2

tische Abspaltungsserie von CO-Molekülen. Die Abspaltung von 10 CO-Gruppen liess auf zwei $Cr(CO)_5$ -Fragmente im Molekül schliessen. Die aus dem Massen- und 1H -NMR-Spektrum entnommenen Hinweise auf eine zweikernige Verbindung werden durch das IR-Spektrum bestätigt (vgl. Tab. 2).

Die Banden bei 2078 und 2060 cm^{-1} entsprechen jeweils einer A_1 -CO-Schwingung in den beiden $Cr(CO)_5$ -Fragmenten mit lokaler C_{4v} -Symmetrie. Die zu erwartenden zweiten A_1 - und E -Banden fallen für beide Fragmente zusammen und werden bei 1974 bzw. 1956 cm^{-1} gefunden. Eine Störung der lokalen C_{3v} -Symmetrie wird durch das Erscheinen zweier schwacher B_1 -Banden bei 2001 und 1989 cm^{-1} angezeigt. Eine Schwingung bei 1933 cm^{-1} ist dem organischen Liganden zuzuordnen und deutet durch seine Lage auf eine Kumulengruppierung hin [1b].

Der Komplex 3 konnte durch spektroskopische Daten abgesichert werden. Das 1H -NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) enthält ausser dem Methylsignal bei 1.62 ppm noch ein Singulett bei 7.14 ppm. Die chemische Verschiebung dieses Signals liegt in einem Bereich, der für Vinylprotonen strukturanaloger Lactone und Anhydride typisch ist. Protonen von Vinylcarbenkomplexen findet man zumeist im gleichen Bereich [7]. Das IR-Spektrum hat, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, im Bereich der CO-Schwingungen das typische Aussehen eines $M(CO)_5$ -Restes. Bei 1554 cm^{-1} ist eine olefinische C=C-Schwingung zu beobachten. Das Massenspektrum von 3 enthält vom Molekülpeak ($m/e = 454$) ausgehend die für $M(CO)_5$ -Fragmente typische Abspaltungsserie von 5 CO-Gruppen.

Die Photolyse der Alkynylacrylate 1a, 1a' wurde in THF bei 0°C durchgeführt (vgl. Gl. 3). Versuche entsprechend Gl. 1 durch Einwirken von Desoxygenierungsreagenzien, wie $COCl_2$ oder CH_3COCl , auf die Propargylat Komplexe $(OC)_5MC\equiv C(CH_3)_2O^{2-}$ ($M = Cr$, 4a; $M = W$, 4a') zu Dimethylallenylidenverbindungen zu gelangen, erbrachten nur polymere Produkte. Bei der Umsetzung von 4a mit CH_3COCl bei $-80^\circ C$ in CH_2Cl_2 konnte das Auftreten einer rotvioletten Farbe beobachtet werden, die u.E. die Anwesenheit eines $(CO)_5CrC_3(CH_3)_2$ -Komplexes anzeigt, der sich dann aber einer Isolierung bei höherer Temperatur entzieht. Wir haben deshalb versucht, diese stark ungesättigten Spezies in Gegenwart von Triphenylphosphan mit CH_3COCl umzusetzen und diese so als Phosphanaddukt abzufangen (vgl. Lit. [8]). Die Reaktion nimmt jedoch einen anderen Verlauf: Triphenylphosphan aktiviert offensichtlich das Acetylchlorid so stark, dass es die Verbindung 4a nach Gleichung 3 zweifach acetyliert. Die entstandene Spezies [2-Acetoxy-3-acetyl-methyl-but-3-en-4-yliden]-4-pentacarbonylchrom(0)



5

(5) belegt das intermediäre Auftreten eines *t*-Dimethylpropargylatkomplexes [5]. Die Konstitution von 5 wurde mit spektroskopischen Methoden aufgeklärt. Das IR-Spektrum (vgl. Tab. 2) zeigt neben den Carbonylschwingungen (charakteristisches Bild für den $Cr(CO)_5$ -Rest) eine Bande bei 1766 cm^{-1} , die der Acetat- und Acetylschwingung zugeordnet wird. Die Vinylidenbande liegt mit 1697 cm^{-1} an der oberen Grenze des für diese Substanzklasse typischen Bereichs [1].

Im 1H -NMR-Spektrum beobachtet man 3 Singulets mit einem Intensitätsverhältnis von 3/3/6 (vgl. Tab. 1). Die Signale der Acetyl- (2.68 ppm) und Acetatgruppe (2.24 ppm) sind durch die Komplexbildung nur geringfügig nach tieferem Feld verschoben. Im Massenspektrum findet man wiederum vom Molekülpeak $[M]^+ = 360$ ausgehend die typische CO-Abspaltungsserie; weitere charakteristische Signale sind die Eliminierung von 2 Methylgruppen $[CrC_7H_6O_3]^+ = 190$ und eine weitere CO-Abspaltung $[CrC_8H_{12}O_2]^+ = 192$.

Die Cyclisierungsreaktionen zu den Komplexen 2 und 3 stellen Beispiele für ungewöhnliches Reaktionsvermögen von Metallacumulensystemen dar, deren synthetische Anwendungsbreite weiter untersucht wird.

Röntgenstrukturanalyse

Die Struktur des Komplexes 2, einer Verbindung in der ein Pentacarbonylchromallenyliden- und Pentacarbonylchromcarbenrest über ein Hydrofurofuran-System verknüpft sind, konnte mit Hilfe von spektroskopischen Methoden nicht zweifelsfrei zugeordnet werden, zumal auch der Reaktionsweg zu diesem Komplex ungewöhnliche Züge trägt.

Ausgezeichnete nadelförmige schwarzgrüne Kristalle von 2 wurden durch langsames Abkühlen einer Petroletherlösung erhalten. Zunächst mussten die Zellkonstanten an einem Diffraktometer (Syntex P3) bei -40°C bestimmt werden, die aus Tabelle 3 entnommen werden können. Am gleichen Gerät erfolgte die Sammlung der Messdaten: $T -40^\circ$, ω -Scan, $\Delta\omega 1.1^\circ$, $1.1 \leq \omega \leq 29.3^\circ\text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\theta \leq 40^\circ$, Mo- K_α , Graphit-Monochromator, $\lambda 71.069\text{ pm}$.

Auf der Grundlage von 1897 unabhängigen Reflexen wurde die Struktur mit direkten Methoden (SHEL-XTL) gelöst und mit voller Matrix verfeinert (Syntex-EXTL).

TABELLE 3
ZELLDATEN DER VERBINDUNG 2

Raumgruppe	$P \bar{1}$
<i>a</i>	641(1) pm
<i>b</i>	1070(1) pm
<i>c</i>	1906(2) pm
α	100.4(1)°
β	91.1(1)°
γ	107.2(1)°
<i>Z</i>	2
<i>V</i>	1.225×10^9 pm ³
<i>d</i> _{ber}	1.55 g/cm ³
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)$	9.9 cm ⁻¹
<i>F</i> ₀₀₀	576

Nach anisotroper Verfeinerung aller Atome ausser den Kohlenoxidgruppierungen wurden die Wasserstoffatome in den für sie berechneten Lagen eingesetzt und bei der abschliessenden Verfeinerung ein *R*-Faktor $R_1 = 4.8\%$ erhalten. Die Atompositionen der Nicht-Wasserstoffatome und deren Temperaturfaktoren sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Aus den Atomlagen lassen sich die Bindungsparameter, wie in Tabelle 5 erwähnt, berechnen. Die Struktur der Verbindung 2 ist in Fig. 1 veranschaulicht.

(Fortsetzung s. S. 325)

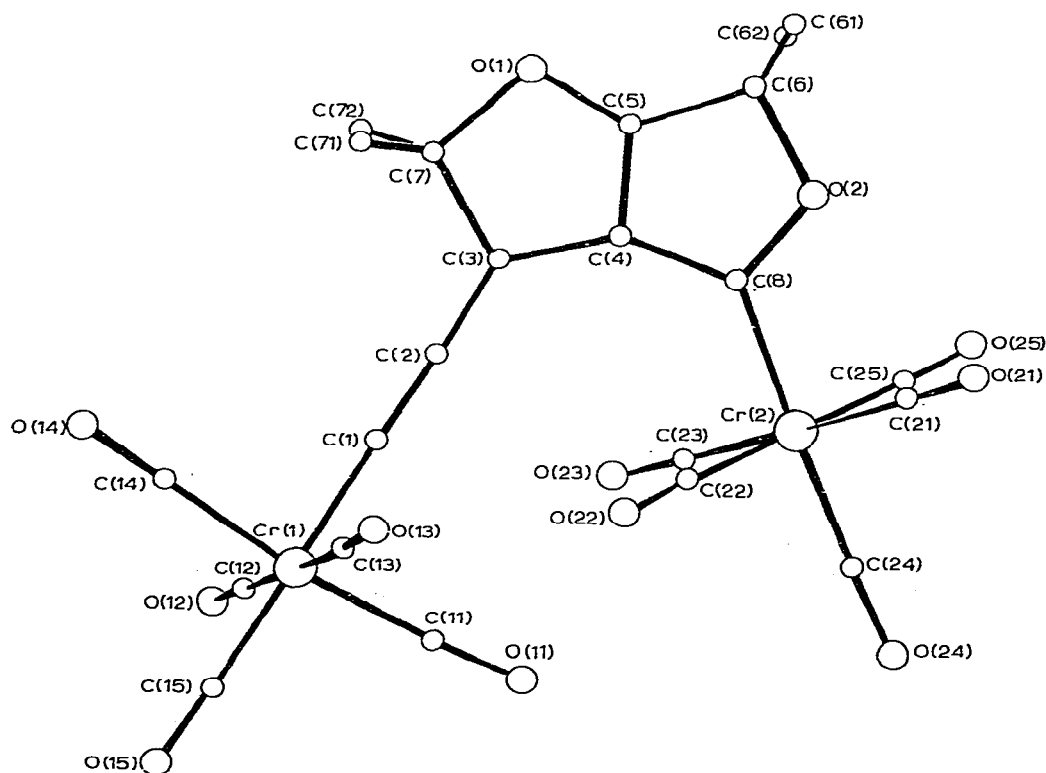


Fig. 1. Strukturmodell der Verbindung 2.

TABELLE 4

SCHWERATOMLAGEN UND TEMPERATURFAKTOREN DER VERBINDUNG 2

Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} beziehen sich auf: $T = \exp(-1/4[h^2a^{*2}B_{11} + 2hka^*b^*B_{12} + \dots])$ und sind in Einheiten von 10^4 pm^2 angegeben

Atom	x/a	y/b	z/c	B		
Cr(1)	0.7107(2)	0.74949(9)	0.38868(5)			
Cr(2)	0.2487(2)	0.40119(9)	0.11676(5)			
C(11)	0.607(1)	0.7840(6)	0.3038(3)	2.7(1)		
O(11)	0.5474(8)	0.7983(5)	0.2493(3)	3.8(1)		
C(12)	0.998(1)	0.8165(7)	0.3637(4)	3.2(1)		
O(12)	1.174(1)	0.8582(5)	0.3478(3)	4.8(1)		
C(13)	0.422(1)	0.6825(6)	0.4137(3)	2.9(1)		
O(13)	0.2482(9)	0.6347(5)	0.4290(3)	4.6(1)		
C(14)	0.810(1)	0.6952(7)	0.4664(4)	3.2(2)		
O(14)	0.8640(9)	0.6593(5)	0.5153(3)	4.8(1)		
C(15)	0.734(1)	0.9168(7)	0.4421(4)	3.3(2)		
O(15)	0.7500(9)	1.0213(5)	0.4782(3)	5.1(1)		
C(21)	-0.046(1)	0.3043(6)	0.0979(3)	2.8(1)		
O(21)	-0.2291(9)	0.2428(5)	0.0868(3)	4.4(1)		
C(22)	0.193(1)	0.4814(6)	0.2070(3)	2.7(1)		
O(22)	0.1536(8)	0.5336(5)	0.2613(3)	4.2(1)		
C(23)	0.548(1)	0.4955(6)	0.1353(3)	2.7(1)		
O(23)	0.7319(9)	0.5547(5)	0.1474(3)	4.4(1)		
C(24)	0.201(1)	0.5390(7)	0.0796(4)	3.0(1)		
O(24)	0.1626(9)	0.6246(5)	0.0555(3)	4.4(1)		
C(25)	0.300(1)	0.3185(7)	0.0266(4)	3.2(1)		
O(25)	0.3258(9)	0.2616(5)	-0.0286(3)	4.7(1)		
C(1)	0.670(1)	0.5721(7)	0.3377(3)			
C(2)	0.621(1)	0.4527(7)	0.3052(3)			
C(3)	0.559(1)	0.3200(6)	0.2766(3)			
C(4)	0.425(1)	0.2432(6)	0.2153(3)			
C(5)	0.406(1)	0.1137(6)	0.2149(3)			
O(1)	0.5123(8)	0.0880(4)	0.2670(2)			
O(2)	0.2026(8)	0.1215(4)	0.1202(2)			
C(6)	0.266(1)	0.0218(6)	0.1535(3)			
C(7)	0.625(1)	0.2224(6)	0.3145(3)			
C(8)	0.296(1)	0.2504(6)	0.1540(3)			
C(61)	0.382(1)	-0.0501(7)	0.1015(4)			
C(62)	0.059(1)	-0.0675(7)	0.1761(4)			
C(71)	0.534(1)	0.2189(7)	0.3867(4)			
C(72)	0.865(1)	0.2385(7)	0.3152(4)			

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr(1)	2.18(6)	1.58(5)	2.39(5)	0.58(4)	-0.13(4)	0.13(4)
Cr(2)	1.94(5)	1.69(5)	2.23(5)	0.19(4)	-0.14(4)	0.62(4)
C(1)	2.2(3)	2.5(4)	1.7(3)	0.6(3)	0.1(3)	0.4(3)
C(2)	2.0(3)	3.1(4)	2.2(3)	1.0(3)	-0.2(3)	0.6(3)
C(3)	2.0(3)	1.9(3)	2.1(3)	0.8(3)	0.3(3)	0.0(3)
C(4)	2.9(3)	1.3(3)	2.0(3)	0.6(3)	0.4(3)	0.4(3)
C(5)	3.1(4)	1.6(3)	1.8(3)	0.3(3)	0.0(3)	0.0(3)
C(6)	4.0(4)	1.7(3)	2.7(3)	0.3(3)	0.2(3)	0.7(3)
C(61)	6.2(5)	2.1(3)	3.6(4)	1.2(4)	0.7(4)	0.4(3)
C(62)	5.4(5)	3.3(4)	4.6(4)	0.2(4)	-0.6(4)	1.2(3)
C(7)	3.4(4)	0.9(3)	2.4(3)	0.4(3)	-0.6(3)	0.0(2)
C(71)	5.9(5)	3.4(4)	2.6(3)	1.4(4)	0.7(3)	0.9(3)
C(72)	4.3(5)	3.5(4)	4.5(4)	2.1(3)	-0.2(3)	0.6(3)
C(8)	2.8(3)	1.5(3)	2.2(3)	0.5(3)	0.3(3)	0.2(3)
O(1)	4.2(3)	2.1(2)	2.8(2)	1.2(2)	-0.5(2)	0.6(2)
O(2)	4.0(3)	1.8(2)	2.6(2)	0.2(2)	-0.8(2)	0.2(2)

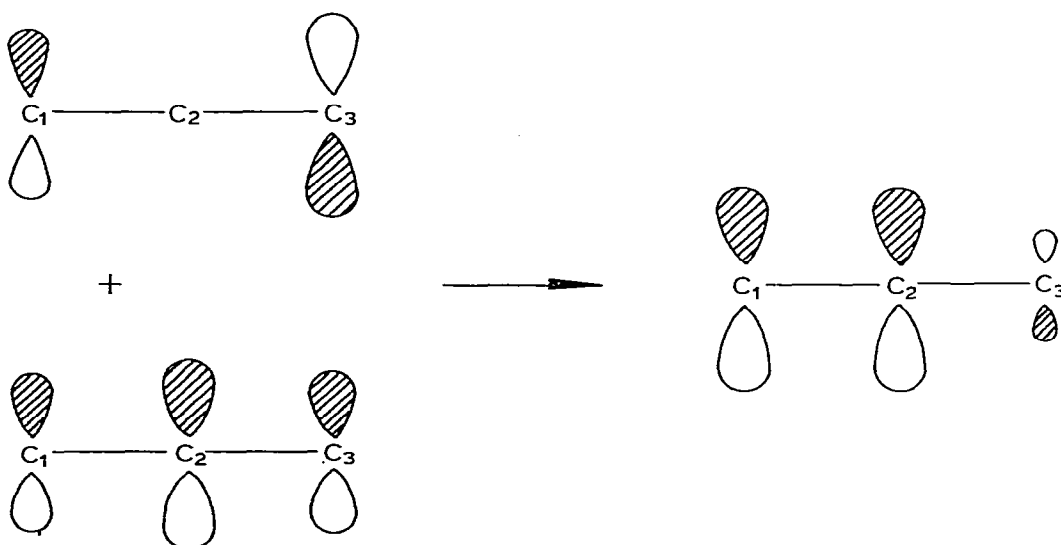
TABELLE 5
CHARAKTERISTISCHE BINDUNGSABSTÄNDE (Standardabweichung) (pm) UND BINDUNGSWINKEL (Standardabweichung) (°)

Bindung	Bindungs- länge	Bindung	Bindungs- länge	Winkel	Größe	Winkel	Größe
Cr(1)-C(11)	187,3(7)	C(25)-O(25)	115,8(9)	Cr(1)-C(11)-O(11)	175,7(6)	Cr(1)-C(1)-C(2)	173,4(6)
C(11)-O(11)	115,1(8)	Cr(1)-C(1)	191,3(7)	Cr(1)-C(12)-O(12)	179,3(6)	C(1)-C(2)-C(3)	174,3(7)
Cr(1)-C(12)	187,6(8)	C(1)-C(2)	126(1)	Cr(1)-C(13)-O(13)	176,0(6)	C(2)-C(3)-C(4)	132,5(6)
C(12)-O(12)	115(1)	C(2)-C(3)	135,9(9)	Cr(1)-C(14)-O(14)	177,7(6)	C(2)-C(3)-C(7)	121,0(6)
Cr(1)-C(13)	188,2(8)	C(3)-C(4)	140,6(9)	Cr(1)-C(15)-O(15)	177,5(6)	C(4)-C(3)-C(7)	106,4(5)
C(13)-O(13)	114,7(9)	C(4)-C(5)	135,3(9)	C(1)-Cr(1)-C(11)	86,7(3)	C(3)-C(7)-O(1)	103,4(5)
Cr(1)-C(14)	185,0(7)	C(3)-C(7)	152,2(9)	C(1)-Cr(1)-C(12)	94,6(3)	C(7)-O(1)-C(5)	105,4(5)
C(14)-O(14)	115,6(9)	C(7)-C(71)	150,7(9)	C(1)-Cr(1)-C(13)	85,5(3)	C(71)-C(7)-C(72)	114,1(6)
Cr(1)-C(15)	186,5(7)	C(7)-C(72)	150(1)	C(1)-Cr(1)-C(14)	86,4(3)	C(3)-C(4)-C(8)	148,6(6)
C(15)-O(15)	117,8(9)	C(7)-O(1)	151,6(7)	C(1)-Cr(1)-C(15)	176,1(3)	C(3)-C(4)-C(5)	107,5(6)
Cr(2)-C(21)	185,9(8)	Cr(2)-C(8)	197,3(6)	Cr(2)-C(21)-O(21)	179,0(6)	C(4)-C(5)-O(1)	117,4(6)
C(21)-O(21)	115,7(9)	C(8)-C(4)	144,3(9)	Cr(2)-C(22)-O(22)	177,2(6)	C(4)-C(5)-C(6)	113,0(6)
Cr(2)-C(22)	187,0(7)	C(8)-O(2)	136,0(7)	Cr(2)-C(23)-O(23)	179,1(6)	C(4)-C(8)-O(2)	105,1(5)
C(22)-O(22)	115,4(8)	C(6)-O(2)	148,3(8)	Cr(2)-C(24)-O(24)	177,6(6)	Cr(2)-C(8)-C(4)	132,8(5)
Cr(2)-C(23)	187,8(7)	C(6)-C(61)	149(1)	Cr(2)-C(25)-O(25)	176,8(6)	Cr(2)-C(8)-O(2)	122,0(4)
C(23)-O(23)	115,7(9)	C(6)-C(62)	151(1)	C(8)-Cr(2)-C(21)	88,6(3)	C(6)-O(2)-C(8)	114,6(5)
Cr(2)-C(24)	184,5(7)	C(5)-C(6)	147,2(9)	C(8)-Cr(2)-C(22)	92,2(3)	O(2)-C(6)-C(5)	98,4(5)
C(24)-O(24)	117,9(9)	C(5)-O(1)	130,6(8)	C(8)-Cr(2)-C(23)	90,3(3)	C(61)-C(6)-C(62)	113,9(6)
Cr(2)-C(25)	186,8(7)			C(8)-Cr(2)-C(24)	178,4(3)		
				C(8)-Cr(2)-C(25)	87,4(3)		

Das Molekül **2** enthält, wie bereits aus spektroskopischen Daten abgeleitet werden konnte, zwei nicht gleichwertige $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente, deren Koordination erwartungsgemäss jeweils annähernd quadratisch-pyramidal ist. Das Hydrofurofuransystem, an das diese Einheiten gebunden sind, erweist sich als praktisch eben. Deshalb verwundert es nicht, dass alle sp^2 -Kohlenstoffatome des Organsystems (C(3), C(4), C(5), C(8)) und Sauerstoffatome (O(1), O(2)) π -konjugativ mit dem Metallzentrum verbunden sind und stark verkürzte Abstände untereinander zeigen. Diese ebene Anordnung würde in einer angenommenen idealen Geometrie dieses Furofuranerüsts bedingen, dass die Cr(2)—C(8)- und Cr(1)—C(3)-Vektoren nur 36° von der Parallelität abweichen. In der Strukturermittlung von **2** sind diese beiden Vektoren auf einen Winkel von ca. 46° gespreizt. Die Abstände nichtbindender Atome auf diesen Vektoren sind nicht sonderlich gross, deshalb kann diese Abweichung nur mit erheblichen sterischen Abstossungskräften besonders zwischen Carbonylgruppen von Cr(2) und den Atomen C(2) und C(3) der kumulierten Kette erklärt werden.

Die von Cr(1) ausgehende kumulierte Kette zeigt, verglichen mit Strukturbestimmungen weiterer Allenylidenkomplexe [8,9], strukturelle Merkmale, die auf die elektronischen Eigenschaften des Hydrofurofuransystems zurückgeführt werden können. Wie in einem dimethylaminosubstituierten Allenylidenkomplex [9] erweist sich dieser Organorest an der C_3 -Kette als starke π -Donatorgruppierung. Die beiden kumulierten Bindungen C(1)—C(2) bzw. C(2)—C(3) zeigen nämlich eine stärkere Alternanz als die entsprechenden Bindungen eines alkylsubstituierten Allenylidenkomplexes [8].

Wir haben nun Modellrechnungen vom EHT-Typ [10] durchgeführt und fanden, dass diese Bindungslängendifferenz eine empfindliche Sonde für den π -Elektronen-Druck darstellt, der von beiden Seiten auf die C_3 -Kette einwirkt. Beide π -Donatoren, der Organorest an C(3) und das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment an C(1) versuchen gleichsam in Konkurrenz zueinander das leere π -Akzeptororbital der C_3 -Einheit (vgl. Lit. [8], nichtbindendes allylisches Orbital) für sich einzuneh-



men. Der bessere π -Donator, in unserem Falle offensichtlich das Organosystem an C(3), bestimmt die Polarisationsrichtung, die durch Einmischen nichtbindenden Allylorbitalcharakters in die bindende Allylfunktion erzeugt wird. Die hier relevante bindende Allylfunktion würde antibindende Anteile der π -Donatoren an C(1) und C(3), besonders jedoch des stärkeren π -Donators besitzen. Durch den Einbau des nichtbindenden Orbitalcharakters wird die stärkste antibindende Wechselwirkung vorrangig gemildert.

Der Koeffizient der Wellenfunktion an C(1) wird durch die Addition der Orbitale auf der linken Seite im obigen Schaubild erhöht, folglich wird die C(1)–C(2)-Bindung, wie dargestellt, verstärkt. Die Alternanz der Bindungslängen, die in diesem Allenylidensystem durch die zweite π -Bindungsebene zwischen C(1) und C(2) ohnehin schon gegeben ist, wird nun durch die zusätzliche Schwächung des Bindungscharakters zwischen C(2) und C(3), wie oben zu ersehen ist, verstärkt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden mit getrockneten Lösungsmitteln unter N_2 als Schutzgas durchgeführt. 2-Methyl-3-butin-2-ol, n-BuLi und die Metallcarbonyle waren handelsübliche Produkte. Als stationäre chromatographische Phase wurde Kieselgel 60 der Fa. Merck verwendet. Bei Photolysen wurde mit einer Quecksilberdampfampe HPK 125 der Firma Philips gearbeitet.

Geräte: 1H -NMR-Spektren: Jeol, JMN-MH 100, 100 MHz. Massenspektren: Varian Mat 112 (Ionenquellentemperatur $230^\circ C$, Beschleunigungsspannung 70 eV).

1. [2,2,6,6-Tetramethyl-4 H, 6 H-2,3-dihydrofuro[3.4-b]furan-di-3,4-yliden]-3-[2-ethenyliden(pentacarbonyl)chrom(0)]-4-pentacarbonylchrom(0) (2)

0.24 ml (2.5 mmol) 2-Methyl-3-butin-2-ol werden bei $-80^\circ C$ in 100 ml THF mit 5 mmol n-BuLi deprotoniert. Man erwärmt die Lösung auf Raumtemperatur und gibt dann 550 mg (2.5 mmol) $Cr(CO)_6$ dazu. Die Lösung wird 1/2 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach zieht man das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird mit 50 ml Dichlormethan aufgenommen und auf $-30^\circ C$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur versetzt man die Lösung mit 0.3 ml Acetylchlorid, wobei eine rotviolette Farbe auftritt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur wechselt die Farbe nach olivgrün. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird mit einem Gemisch von Petrolether/ CH_2Cl_2 (9 : 1) aufgenommen und an Kieselgel bei $-30^\circ C$ chromatographiert. Nach einer schwach gelben Zone, die hauptsächlich aus $Cr(CO)_6$ besteht, wird die Verbindung mit Petrolether/ CH_2Cl_2 (4/1) eluiert. Man erhält so nach Abziehen des Lösungsmittels das Endprodukt in 36%iger Ausbeute (510 mg) Fp. $> 280^\circ C$. Analyse. Gef.: C, 46.32; H, 2.20. $C_{20}H_{12}Cr_2O_{12}$ ber.: C, 46.17; H, 2.11%. UV: λ_{max} 658, 550(sh), 453, 320 nm.

2. [2,2-Dimethyl-3-chlorofuro-3-en-5-yliden]-5-pentacarbonylwolfram(0) (3)

420 mg (5 mmol) 2-Methyl-3-butin-2-ol werden bei $-80^\circ C$ in 50 ml THF mit 6.2 ml (10 mmol) n-BuLi (1.6 N) deprotoniert. Man lässt die Lösung auf Raumtemperatur erwärmen und gibt dann eine Lösung von 1.76 g (5 mmol) $W(CO)_6$ in 50 ml THF bei $0^\circ C$ tropfenweise zu. Anschliessend rührt man bei derselben

Temperatur ca. eine halbe Stunde und versetzt mit 17 mmol ätherischen HCl. Dabei geht die Farbe der Reaktionslösung von orange in rot über. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird mit Petrolether extrahiert. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Säulenchromatographie bei -30°C an Kieselgel. Als Elutionsmittel dient zunächst Petrolether und dann Petrolether/Dichlormethan (9/1). Zur abschliessenden Reinigung wird die Verbindung bei Raumtemperatur sublimiert. Fp. 64°C . Ausbeute 730 mg (32%). Analyse. Gef.: C, 29.29; H, 1.47; Cl, 8.09; W, 40.34. $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{ClO}_6\text{W}$ ber.: C, 29.07; H, 1.55; Cl, 7.80; W, 40.46%.

3. [2-Acetoxy-3-acetyl-methyl-but-3-en-4-yliden]-4-pentacarbonylchrom(0) (5)
2.55 mmol 2-Methyl-3-butin-2-ol werden wie unter 1 beschrieben deprotoniert. Man gibt nach Aufwärmen auf Raumtemperatur 550 mg (2.5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu und photolytisiert die Reaktionslösung 1.5 h bei dieser Temperatur. Nach der Photolyse gibt man 650 mg (2.5 mmol) Triphenylphosphin zu und kühlt auf -30°C ab. Bei dieser Temperatur wird mit 400 mg (5.1 mmol) Acetylchlorid versetzt. Nach dem Erwärmen wird das THF abgezogen. Der Rückstand wird mit Toluol aufgenommen und bei -30°C an Kieselgel chromatographiert (Elutionsmittel: Toluol/Ether (9/1)). Abschliessend wird die Substanz durch Sublimation bei Raumtemperatur gereinigt. Ausbeute: 63 mg (7%). Gef.: C, 46.81; H, 3.32; Cr, 13.63. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CrO}_8$ ber.: C, 46.68; H, 3.36; Cr, 14.44%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (G.H.) für finanzielle Unterstützung. Frau Renate Naserke sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

Literatur

- 1 (a) H. Berke, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 86. (b) H. Berke, Chem. Ber., 113 (1980) 1370.
- 2 W.J. Schlientz und J.K. Ruff, J. Chem. Soc. A, (1971) 1139.
- 3 J.K. Brown, Progr. Inorg. Chem., 27 (1980) 1.
- 4 E.O. Fischer, T. Selmayr und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 110 (1977) 2947; E.O. Fischer und T. Selmayr; Z. Naturforsch. B32 (1977) 105.
- 5 E.R.H. Jones, G.H. Whitham und M.C. Whiting, J. Chem. Soc., (1957) 4628.
- 6 J. Benaim und A. L'Honore, J. Organometal. Chem., 202 (1980) C53; D.F. Marten, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1980) 341.
- 7 L. Knauss und E.O. Fischer, J. Organometal. Chem., 31 (1971) C71; E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *ibid.*, 35 (1972) C47; J.W. Wilson und E.O. Fischer, *ibid.*, 57 (1973) C63; K.H. Dötz und C.G. Kreiter, *ibid.*, 99 (1975) 309; E.O. Fischer und H.J. Kalder, *ibid.*, 131 (1977) 57; C.P. Casey und W.R. Brunsvold, *ibid.*, 77 (1977) 345; Inorg. Chem., 16 (1977) 391; Vinylprotonen in organischen Verbindungen: A.A. Jakubowski, F.S. Guziec und M. Tischler, Tetrahedron Lett., (1977) 2399.
- 8 H. Berke, G. Huttner und J. v. Seyerl, Z. Naturforsch., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 9 E.O. Fischer, H.J. Kalder, A. Frank, F.H. Köhler und G. Huttner, Angew. Chem., 88 (1976) 683.
- 10 R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39 (1963) 1397; R. Hoffmann und W.N. Lipscomb, *ibid.*, 36 (1962) 2179, 3489.