

Journal of Organometallic Chemistry, 378 (1989) 33–43
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20173

Photoinduzierte Umsetzungen der Komplexe
 $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})_3\text{Cr}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) mit den Acetylenen $\text{C}_2\text{R}'_2$
($\text{R}' = \text{H}, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}(\text{OEt})_2\text{H}$). Die Molekülstruktur
von $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}\text{Cr}(\text{CO})_4$

Helmut G. Alt *, Heidi E. Engelhardt,

*Laboratorium für Anorganische Chemie, Universität Bayreuth, Postfach 101251, D-8580 Bayreuth
 (Bundesrepublik Deutschland)*

Robin D. Rogers

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois, 60115 (U.S.A.)

und Sultan T. Abu-Orabi

Department of Chemistry, Yarmouk University, Irbid (Jordanien)

(Eingegangen den 7. Juni 1989)

Abstract

The photo-induced reaction of the complexes $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})_3\text{Cr}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) with acetylenes $\text{C}_2\text{R}'_2$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}(\text{OEt})_2\text{H}$) in solution gives the substitution products $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{R}'_2)$. Depending on the alkyne $\text{C}_2\text{R}'_2$ and the reaction conditions the monomeric alkyne complexes can undergo further reactions to afford the dinuclear alkyne-bridged complexes $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)(\mu\text{-CO})\text{Cr}(\text{CO})_4$, $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}\text{Cr}(\text{CO})_4$, and the alkyne-free symmetric dinuclear complex $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$. The tetraethoxy-substituted alkyne in the complexes $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}\{\text{C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}$ eliminates Et_2O under column chromatography on silica to give the aldehyde functionalized alkyne complexes $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{HC}(\text{OEt})_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{H}]$. The crystal structure of $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}\text{Cr}(\text{CO})_4$ has been determined.

Zusammenfassung

Die photoinduzierte Umsetzung der Komplexe $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})_3\text{Cr}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) mit den Acetylenen $\text{C}_2\text{R}'_2$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}(\text{OEt})_2\text{H}$) in Lösung führt zu den Substitutionsprodukten $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{R}'_2)$. In Abhängigkeit vom Alkin $\text{C}_2\text{R}'_2$ und den Reaktionsbedingungen reagieren die monomeren Alkin Komplexe weiter zu den asymmetrischen zweikernigen alkinverbrückten Komplexverbindungen $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)(\mu\text{-CO})\text{Cr}(\text{CO})_4$ und $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}\text{Cr}(\text{CO})_4$ sowie zum alkinfreien symmetrischen Zweikernkomplex $[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$. Die tetraethoxy-substituierten Alkine in den Komplexen

$(C_6H_3R_3)(CO)_2Cr\{C_2[C(OEt)_2H]_2\}$ lassen sich durch Säulenchromatographie über Kieselgel unter Eliminierung von Et_2O leicht in die aldehydsubstituierten Alkin-komplexe $(C_6H_3R_3)(CO)_2Cr[HC(OEt)_2C\equiv CC(O)H]$ umfunktionalisieren. Vom Komplex $(C_6H_3Me_3)(CO)Cr(\mu-CO)\{\mu-C_2[C(OEt)_2H]_2\}Cr(CO)_4$ konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.

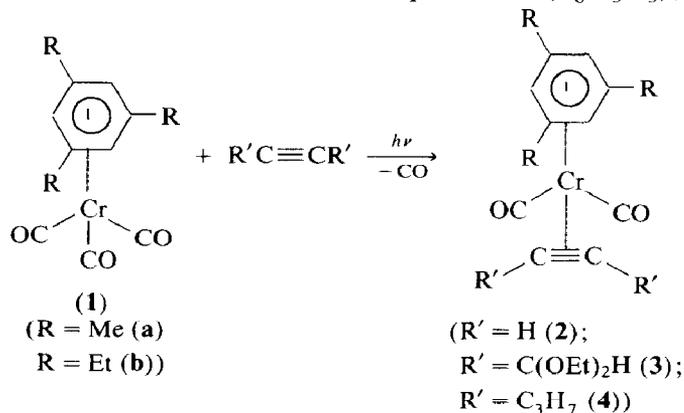
Einleitung

Wir haben kürzlich über die photoinduzierte Umsetzung der Komplexe $\eta^6-Ar(CO)_3Cr$ ($Ar = C_6H_6, C_6H_3Me_3, C_6Me_6$) mit Acetylen, C_2H_2 , berichtet, bei der die Monosubstitutionsprodukte $\eta^6-Ar(CO)_2Cr(C_2H_2)$ erhalten werden, die mit Nucleophilen unerwartete Folgereaktionen eingehen [1]. In dieser Arbeit zeigen wir, daß Substituenten am Alkinliganden, wie z.B. $C(OEt)_2H$ oder C_3H_7 , die Reaktivität der Komplexe $(C_6H_3R_3)(CO)_2Cr(\text{alkin})$ ($R = Me, Et$) stark beeinflussen und Anlaß zu verschiedenen Folgereaktionen geben.

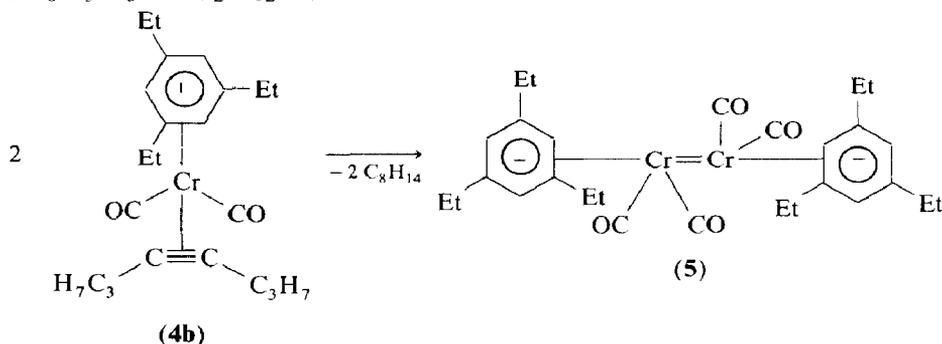
Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Alkin-komplexe $(C_6H_3R_3)(CO)_2Cr(C_2R'_2)$ ($R = Me, Et; R' = H, C(OEt)_2H, C_3H_7$)

Die photoinduzierte Umsetzung der Komplexe $(C_6H_3R_3)(CO)_3Cr$ ($R = Me, Et$) (1) mit den Acetylenen $C_2R'_2$ ($R' = H, C(OEt)_2H, C_3H_7$) in Tetrahydrofuranlösung führt zu den Monosubstitutionsprodukten $(C_6H_3R_3)(CO)_2Cr(C_2R'_2)$ (2-4).



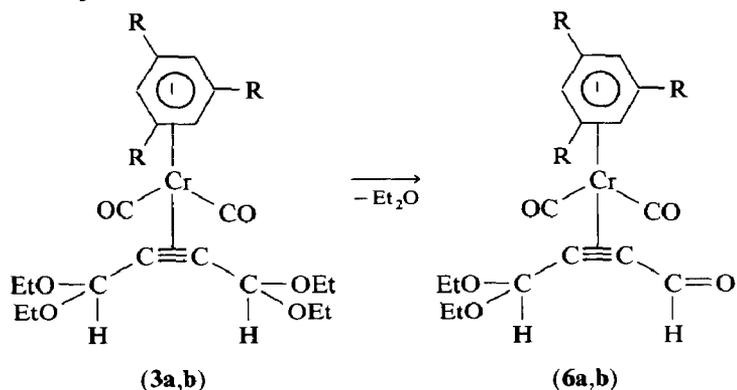
Die Alkin-komplexe 2-4 sind nicht sehr beständig: Insbesondere der Octinkomplex 4b, der sich nicht in reiner Form isolieren ließ, eliminiert sehr rasch 4-Octin, wobei unter Dimerisierung des $(C_6H_3Et_3)(CO)_2Cr$ -Fragments der Zweikernkomplex $[(C_6H_3Et_3)(CO)_2Cr]_2$ (5) entsteht.



Ein dimerer Aromatkomplex vom Typ 5 mit einer Cr=Cr-Doppelbindung wurde bislang noch nicht beschrieben. Er ist mit den Zweikernkomplexen $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ [2-5], $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ [3,5]) vergleichbar, die formal allerdings eine Cr≡Cr-Dreifachbindung besitzen. Bei der Bildung von 5 konnte ein Zweikernkomplex des Typs $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)_2\text{Cr}_2(\text{CO})_3$ (vgl. [6]) nicht beobachtet werden.

Umfunktionalisierung von Alkinliganden

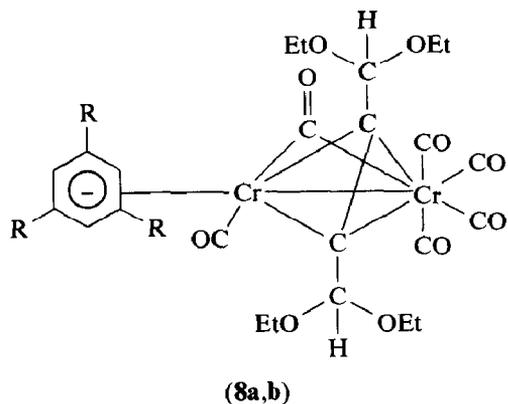
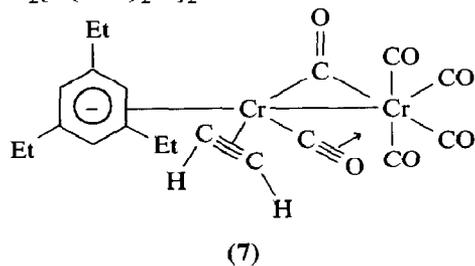
Die Alkin Komplexe 3a,b verändern sich bei der Säulenchromatographie: Unter Eliminierung von Diethylether entsteht aus einem $\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}$ -Substituenten eine Aldehydfunktion.



Es ist bekannt, daß bereits das unkomplexierte 1,1,4,4-Tetraethoxy-2-butin eine säureinduzierte Diethylether-Eliminierungsreaktion eingeht (vgl. [7-9]).

Darstellung der asymmetrischen Zweikernkomplexe $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)(\mu\text{-CO})\text{Cr}(\text{CO})_4$ und $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}\text{Cr}(\text{CO})_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$)

Bei der photoinduzierten Umsetzung von 1a,b mit den Alkinen C_2H_2 und $\text{C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2$ entstehen auch die Zweikernkomplexe 7 und 8a,b.



(Fortsetzung siehe S. 38)

Tabelle 1

IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten, sowie Ausbeute- und Schmelzpunktbestimmungen

Komplex	IR ^a $\nu(\text{CO})$	$^1\text{H-NMR}^b$		MS [M^+]	Fp. (Zers.) ($^{\circ}\text{C}$)	Ausbeute (%)
		$\delta(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)$ [$J(\text{HH})$ in Hz]	$\delta(\text{C}_2\text{R}_2)$ [$J(\text{HH})$ in Hz]			
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ (2b)	1904, 1840	4.32(s,3), 1.95(q,6) 0.87(t,9)[7.6]	5.26(s,2)	f	(38)	57
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2[\text{CH}(\text{OEt})_2]_2)$ (3a)	1892, 1839	4.95(s,3), 1.91(s,9)	5.79(s,2), 3.66(m,8) 1.24(t,12)	458	ölig	13
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2[\text{CH}(\text{OEt})_2]_2)$ (3b)	1891, 1839	5.17(s,3), 2.31(q,6) 1.04(t,9)[7.6]	5.77(s,2), 3.63(m,8) 1.20(t,12)	500	ölig	25
$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ (5)	1898, 1856	3.96(s,3), 2.09(q,6) 0.93(t,9)[7.6]	–	512($M - \text{CO}$) ⁺	ölig	35
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{H}(\text{OEt})_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O}H)]$ (6a)	1935, 1861	4.68(s,3), 1.68(s,9)	10.60(s,1), 5.71(s,1) 3.57(q,2), 3.48(q,2) [7.1], 1.15(t,6)[7.1]	384	59	10
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}[\text{H}(\text{OEt})_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O}H)]$ (6b)	1933, 1860	5.01(s,3), 2.09(q,6) 0.91(t,9)[7.3]	10.70(s,1), 5.81(s,1) 3.64(q,2), 3.56(q,2) [7.1], 1.21(t,6)[7.1]	426	47	23
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)/\mu\text{-CO}$ (7)	2020, 1951 1934, 1883	4.32(s,3), 1.80(q,6) 0.74(t,9)[7.6]	5.61(s,2)	432($M - \text{CO}$) ⁺	67	15
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}$ Cr(CO) ₄ (8a)	2016, 1950 1932, 1885	5.48(s,3), 1.83(s,9)	6.06(s,2), 4.06(q,2) 3.75(q,4), 3.49(q,2) [7.1], 1.24(t,6) 1.17(t,6)[7.1]	f	(105)	15
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}$ Cr(CO) ₄ (8b)	2017, 1955 1932, 1885	5.76(s,3), 2.31(q,6) 0.90(t,9)[7.6]	6.08(s,2), 4.08(q,2) 3.76(q,4), 3.51(q,2) [7.1], 1.24(t,6), 1.18(t,6)[7.1]	f	(102)	18

^a $\nu(\text{cm}^{-1})$, in THF-Lösung. ^b δ (ppm) in Toluol- d_6 , bei -20°C . rel. Restprotonensignal (2.09). Abkürzungen: s = Singulett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett; f = kein eindeutiges Spektrum erhältlich.

Tabelle 2
¹³C-NMR-Daten^a

Komplex	$\delta(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)$	$\delta(\text{R}^1\text{C}_2\text{R}^2)$ [J(CH) in Hz]	$\delta(\text{CO})$
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)$ (2b)	115.1, 93.3, 27.7, 15.0	72.1	247.5
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}\{\text{C}_2[\text{CH}(\text{OEt})_2]_2\}$ (3a)	112.0, 97.4, 15.5	101.2, 86.0, 62.4(br), 59.3(br), 20.0	248.8
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}\{\text{C}_2[\text{CH}(\text{OEt})_2]_2\}$ (3b)	118.2, 95.4, 27.9, 15.5	101.2, 85.7, 62.5(br), 60.1(br), 14.8	248.6
$[(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}]_2$ (5)	115.8, 86.4, 28.2, 15.4	-	239.9
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}\{\text{H}(\text{OEt})_2\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{H}\}$ (6a)	113.7, 98.7, 19.6	187.1, 101.0, 84.9, 60.0(br), 15.5	247.0
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}\{\text{H}(\text{OEt})_2\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{H}\}$ (6b)	119.8, 97.0, 27.6, 15.4	187.1, 101.3, 84.7, 61.6(br), 14.7	246.6
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_2)(\mu\text{-CO})\text{Cr}(\text{CO})_4$ (7)	119.2, 98.6, 27.4, 15.2	72.8[224.6/12.7]	245.0, 234.9, 230.0, 227.0
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}\text{Cr}(\text{CO})_4$ (8a)	109.5, 89.3, 19.0	110.1, 109.1, 67.6, 65.2, 15.6, 15.5	248.6, 235.2, 229.2, 226.0
$(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}\text{Cr}(\text{CO})_4$ (8b)	115.8, 89.4, 26.7, 15.5	109.1, 108.2, 67.6, 65.2, 15.8, 15.5	248.5, 234.8, 229.3, 225.9

^a δ (ppm) in Toluol-d₈, bei -20 °C, rel. Lösungsmittelsignal (δ 20.4). Abkürzungen: br = breit.

Molekülstruktur von $(C_6H_3Me_3)(CO)Cr(\mu-CO)\{\mu-C_2[C(OEt)_2H]_2\}Cr(CO)_4$ (**8a**)

Es gelang vom Zweikernkomplex **8a** eine Molekülstruktur zu erhalten (Fig. 1). Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 3 angegeben.

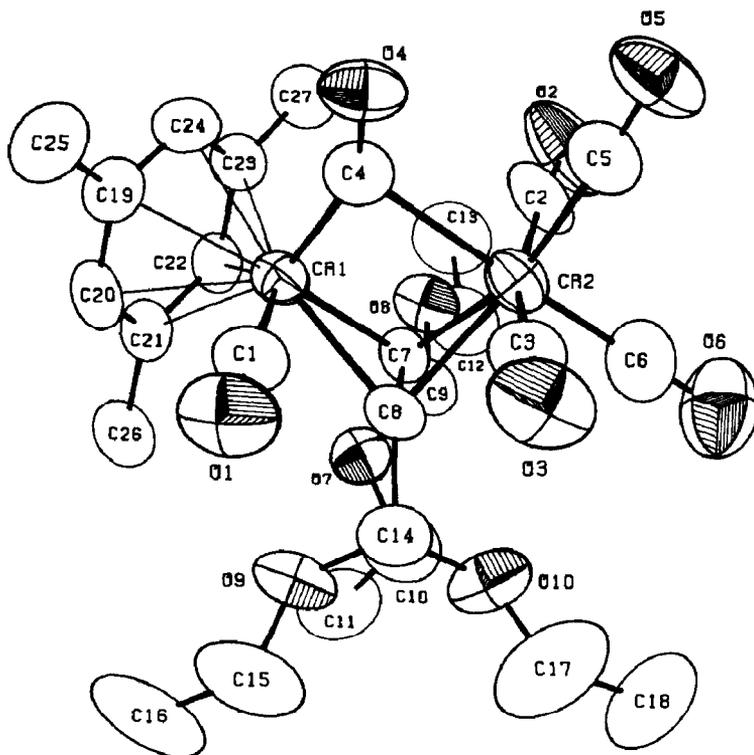


Fig. 1. Molekülstruktur von **8a**.

Der Zweikernkomplex **8a** besitzt zwei Brückenliganden: Das Alkin liegt mit der $C\equiv C$ -Achse rechtwinklig auf der $Cr-Cr$ -Bindung und bildet mit den beiden Metallatomen ein Tetrahedranerüst. Der Abstand der Alkinkohlenstoffatome zu $Cr(1)$ bzw. $Cr(2)$ ist nahezu gleich; der verbrückende Carbonylligand hingegen ist deutlich stärker an $Cr(1)$ gebunden. Der $Cr(1)-Cr(2)$ -Einfachbindungs-Abstand ist mit $2.808(2)$ Å deutlich kürzer als der von $(C_5H_5)_2Cr_2(CO)_6$ ($3.281(1)$ Å [10]), aber wesentlich größer als in $(C_5H_5)_2Cr_2(CO)_4$ ($2.230(3)$ Å [11]) und $(C_5Me_5)_2Cr(CO)_4$ ($2.280(2)$ Å [12]), die formal eine $Cr\equiv Cr$ -Dreifachbindung aufweisen (vgl. [5,13]). Als Vergleichsverbindung mit einer $Cr=Cr$ -Doppelbindung bietet sich der Zweikernkomplex $\mu_2-(\eta^5-\eta^5-C_8H_8)(\eta^5-C_5H_5)_2Cr_2$ an, bei dem die Metallatome einen Abstand von 2.3902 Å zueinander haben [14]. Der $Cr(1)-Cr(2)$ -Abstand in **8a** wird sicherlich durch den Einfluß der beiden Brückenliganden innerhalb gewisser Grenzen vorgegeben. Der $C\equiv C$ -Abstand des Alkins in der Brücke ($1.308(8)$ Å) ist kleiner als in den Zweikernkomplexen des Molybdäns vom Typ $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_4(\mu-C_2R_2)$ ($R = H, Alkyl$) [15,16], für die ein $C-C$ -Abstand im Tetrahedranerüst von 1.33 bis 1.37 Å bestimmt wurde (vgl. [5,17–20]). Ähnliche $C-C$ -Abstände wurden auch in den ähnlichen Wolframkomplexen $W_2(O^iPr)_6(py)_2(\mu-C_2H_2)$ ($1.39(2)$ Å) und $W_2(OCH_2^iBu)_6(py)_2(\mu-C_2Me_2)$ ($1.374(15)$ Å) gefunden [21].

Tabelle 3

Atomabstände (Å) und Winkel (°) in 8a

Cr(1)–Cr(2)	2.808(2)	Cr(1)–C(1)	1.821(7)
Cr(1)–C(4)	1.875(7)	Cr(1)–C(7)	2.078(6)
Cr(1)–C(8)	2.111(6)	Cr(1)–C(19)	2.243(7)
Cr(1)–C(20)	2.226(6)	Cr(1)–C(21)	2.307(7)
Cr(1)–C(22)	2.288(6)	Cr(1)–C(23)	2.298(7)
Cr(1)–C(24)	2.246(7)	Cr(2)–C(2)	1.876(8)
Cr(2)–C(3)	1.878(8)	Cr(2)–C(4)	2.346(7)
Cr(2)–C(5)	1.868(8)	Cr(2)–C(6)	1.823(8)
Cr(2)–C(7)	2.114(6)	Cr(2)–C(8)	2.146(6)
O(1)–C(1)	1.153(7)	O(2)–C(2)	1.148(8)
O(3)–C(3)	1.149(7)	O(4)–C(4)	1.189(7)
O(5)–C(5)	1.144(8)	O(6)–C(6)	1.155(8)
O(7)–C(9)	1.397(7)	O(7)–C(10)	1.394(8)
O(8)–C(9)	1.396(7)	O(8)–C(12)	1.422(7)
O(9)–C(14)	1.396(7)	O(9)–C(15)	1.367(8)
O(10)–C(14)	1.406(7)	O(10)–C(17)	1.342(9)
C(7)–C(8)	1.308(8)	C(7)–C(9)	1.518(8)
C(8)–C(14)	1.500(8)	C(10)–C(11)	1.38(1)
C(12)–C(13)	1.462(9)	C(15)–C(16)	1.43(1)
C(17)–C(18)	1.41(1)	C(19)–C(20)	1.381(9)
C(19)–C(24)	1.381(9)	C(19)–C(25)	1.504(9)
C(20)–C(21)	1.387(9)	C(21)–C(22)	1.411(8)
C(21)–C(26)	1.500(9)	C(22)–C(23)	1.410(8)
C(23)–C(24)	1.405(9)	C(23)–C(27)	1.483(8)
Cent–Cr(1)	1.79		
Cr(2)–Cr(1)–C(1)	92.3(2)	Cr(2)–Cr(1)–C(4)	56.0(2)
C(1)–Cr(1)–C(4)	84.7(3)	Cr(2)–Cr(1)–C(7)	48.5(2)
C(1)–Cr(1)–C(7)	107.9(3)	C(4)–Cr(1)–C(7)	103.3(3)
Cr(2)–Cr(1)–C(8)	49.3(2)	C(1)–Cr(1)–C(8)	71.6(3)
C(4)–Cr(1)–C(8)	98.7(3)	C(7)–Cr(1)–C(8)	36.4(2)
Cr(1)–Cr(2)–C(2)	96.7(2)	Cr(1)–Cr(2)–C(3)	96.1(2)
C(2)–Cr(2)–C(3)	164.4(3)	Cr(1)–Cr(2)–C(4)	41.5(2)
C(2)–Cr(2)–C(4)	97.6(3)	C(3)–Cr(2)–C(4)	86.3(3)
Cr(1)–Cr(2)–C(5)	122.4(2)	C(2)–Cr(2)–C(5)	79.8(3)
C(3)–Cr(2)–C(5)	85.9(3)	C(4)–Cr(2)–C(5)	81.6(3)
Cr(1)–Cr(2)–C(6)	143.0(3)	C(2)–Cr(2)–C(6)	86.6(4)
C(3)–Cr(2)–C(6)	88.4(3)	C(4)–Cr(2)–C(6)	173.7(3)
C(5)–Cr(2)–C(6)	94.5(4)	Cr(1)–Cr(2)–C(7)	47.4(2)
C(2)–Cr(2)–C(7)	81.5(3)	C(3)–Cr(2)–C(7)	113.8(3)
C(4)–Cr(2)–C(7)	88.0(2)	C(5)–Cr(2)–C(7)	157.2(3)
C(6)–Cr(2)–C(7)	97.4(3)	Cr(1)–Cr(2)–C(8)	48.2(2)
C(2)–Cr(2)–C(8)	117.3(3)	C(3)–Cr(2)–C(8)	78.0(3)
C(4)–Cr(2)–C(8)	84.6(2)	C(5)–Cr(2)–C(8)	159.4(3)
C(6)–Cr(2)–C(8)	97.8(3)	C(7)–Cr(2)–C(8)	35.8(2)
C(9)–O(7)–C(10)	115.9(6)	C(9)–O(8)–C(12)	114.3(5)
C(14)–O(9)–C(15)	117.5(6)	C(14)–O(10)–C(17)	118.6(6)
Cr(1)–C(1)–O(1)	178.8(7)	Cr(2)–C(2)–O(2)	171.9(7)
Cr(2)–C(3)–O(3)	176.8(7)	Cr(1)–C(4)–Cr(2)	82.6(3)
Cr(1)–C(4)–O(4)	152.3(6)	Cr(2)–C(4)–O(4)	124.9(5)
Cr(2)–C(5)–O(5)	178.1(7)	Cr(2)–C(6)–O(6)	178.8(9)
Cr(1)–C(7)–Cr(2)	84.1(2)	Cr(1)–C(7)–C(8)	73.2(4)
Cr(2)–C(7)–C(8)	73.5(4)	Cr(1)–C(7)–C(9)	141.2(5)
Cr(2)–C(7)–C(9)	127.2(4)	C(8)–C(7)–C(9)	132.3(6)
Cr(1)–C(8)–Cr(2)	82.5(2)	Cr(1)–C(8)–C(7)	70.4(4)
Cr(2)–C(8)–C(7)	70.8(4)	Cr(1)–C(8)–C(14)	137.3(5)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Cr(2)–C(8)–C(14)	132.0(5)	C(7)–C(8)–C(14)	136.9(6)
O(7)–C(9)–O(8)	109.5(5)	O(7)–C(9)–C(7)	111.5(5)
O(8)–C(9)–C(7)	109.7(5)	O(7)–C(10)–C(11)	115.1(8)
O(8)–C(12)–C(13)	108.8(7)	O(9)–C(14)–O(10)	111.3(6)
O(9)–C(14)–C(8)	108.2(6)	O(10)–C(14)–C(8)	106.8(6)
O(9)–C(15)–C(16)	115.4(9)	O(10)–C(17)–C(18)	116.8(9)
C(20)–C(19)–C(24)	117.5(7)	C(20)–C(19)–C(25)	122.0(7)
C(24)–C(19)–C(25)	120.5(7)	C(19)–C(20)–C(21)	123.5(7)
C(20)–C(21)–C(22)	117.2(6)	C(20)–C(21)–C(26)	122.0(7)
C(22)–C(21)–C(26)	120.8(6)	C(22)–C(23)–C(24)	116.6(6)
C(22)–C(23)–C(27)	121.2(7)	C(24)–C(23)–C(27)	122.1(7)
C(19)–C(24)–C(23)	123.3(7)	Cent–Cr(1)–Cr(2)	148.4
Cent–Cr(1)–C(1)	118.7	Cent–Cr(1)–C(4)	117.1
Cent–Cr(1)–C(7)	119.2	Cent–Cr(1)–C(8)	142.9

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden routinemäßig unter Stickstoff mit frisch destillierten und wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur spektroskopischen Charakterisierung wurden folgende Instrumente verwendet: IR-Spektren: Perkin–Elmer 983G; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q; Massenspektren: Varian MAT CH7. Ausbeuten, Festpunkte und massenspektroskopische Molmassenbestimmungen sind in Tab. 1 angegeben.

Darstellung der Monosubstitutionsprodukte $(C_6H_3R_3)(CO)_2Cr(\text{alkin})$ (**2,3**)

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des Ausgangsmaterials $(C_6H_3R_3)(CO)_3Cr$ wird in etwa 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und unter Bestrahlung mit einer Quecksilbermitteldrucklampe (Hanovia L 450W) in Gegenwart des jeweiligen Acetylens 35 min lang bestrahlt. Dann wird die dunkelrote Reaktionslösung über Filterflocken filtriert und unter vermindertem Druck zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert, die Pentanlösung filtriert und unverzüglich auf das halbe Volumen im Vakuum eingengt. Bei $-78^\circ C$ kristallisieren die Komplexe **2** und **3** aus. Ausbeutebestimmungen und Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte werden in Tab. 1 angegeben. Zur Feinreinigung von **3** eignet sich die Säulenchromatographie über ausgeheiztes Kieselgel, wobei das Produkt mit Diethylether eluiert wird.

Darstellung von $[(C_6H_3Et_3)Cr(CO)_2]_2$ (**5**)

180 mg (0.6 mmol) **1b** werden in 150 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit dem dreifachen Überschuß 4-Octin versetzt. Die Lösung wird 45 min lang bei Raumtemperatur bestrahlt. Die orange gefärbte Reaktionslösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Pentan extrahiert und über Filterflocken filtriert. Kristallisation der Pentanlösung bei $-78^\circ C$ ergibt das orange gefärbte Produkt **5**, das sich bereits bei Raumtemperatur zersetzt.

Darstellung der Komplexe $(C_6H_3R_3)(CO)_2Cr[HC(OEt)_2C\equiv CC(O)H]$ (**6a,b**)

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol des Ausgangsmaterials **1a,b** wird wie vorher beschrieben mit 1,1,4,4-Tetraethoxy-2-butin photochemisch in Tetrahydrofuran

umgesetzt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 45 min wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und die Lösung auf eine Chromatographiersäule gebracht, die vorher mit Kieselgel und Pentan/Essigsäure präpariert worden war. Mit Pentan/Toluol (5/1) wird zunächst unverändertes Ausgangsmaterial **1a,b** von der Säule gewaschen, mit Ether das jeweilige Produkt **6a** bzw. **6b**. Die braun-schwarz gefärbte Fraktion wird zur Trockne gebracht, der Rückstand wird mit Pentan aufgenommen und die eingeeengte Pentanlösung wird bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Die ausgefallenen Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet. Von **6b** wurde eine Elementaranalyse angefertigt. Gef.: C, 61.54; H, 6.84. $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{Cr}$ (426.47) ber.: C, 61.96; H, 7.09%.

Darstellung des Zweikernkomplexes $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Et}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\mu\text{-CO})\text{Cr}(\text{CO})_4$ (7)

Eine Pentanlösung von **2b** wandelt sich bei Raumtemperatur innerhalb von 30 min in den Zweikernkomplex **7** um. Nach Filtration und Kristallisation bei -78°C kann der orange gefärbte Komplex **7** nach dem Abgießen der Mutterlauge und Trocknen im Vakuum rein erhalten werden.

*Darstellung der Zweikernkomplexe $(\text{C}_6\text{H}_3\text{R}_3)(\text{CO})\text{Cr}(\mu\text{-CO})\{\mu\text{-C}_2[\text{C}(\text{OEt})_2\text{H}]_2\}\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**8a,b**)*

Allgemeine Vorschrift: 1 mmol **1a** bzw. **1b** werden wie bei der Darstellung von **3a,b** mit 1,1,4,4-Tetraethoxy-2-butan umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird zur Synthese von **8** der Rückstand mit Pentan extrahiert und die Lösung über unausgeheiztes Kieselgel chromatographiert. Mit Pentan/Toluol (5/1) wird das Ausgangsmaterial, mit reinem Toluol das Produkt **8** eluiert. Das Toluol wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit Pentan aufgenommen und das Produkt bei -78°C zur Kristallisation gebracht. Umkristallisieren aus Pentan ergibt ein reines Produkt. Von **8a** wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Gef.: C, 52.13; H, 5.63; $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{10}\text{Cr}_2$ (622.55) ber.: C, 52.09; H, 5.50%.

*Röntgenkristallographie von **8a***

Von einem roten Einkristall von **8a** wurden bei 20°C auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer die Röntgenmessungen durchgeführt (Mo- K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). Kristallabmessungen: $0.15 \times 0.15 \times 0.35 \text{ mm}$. Kristalldaten für $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_{10}\text{Cr}_2$ (M 622.55); Raumgruppe $P\bar{1}$; Gitterkonstanten: a 9.663(2), b 9.685(2), c 17.464(6) \AA ; α 87.25(3) $^{\circ}$, β 82.90(3) $^{\circ}$, γ 68.94(2) $^{\circ}$. Für $Z = 2$ berechnete Dichte: 1.37 g cm^{-3} , Zellvolumen 1514 \AA^3 . Intensitätsdaten: $\omega/2\theta$ -Betrieb; Meßbereich: $2 \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$; 5318 unabhängige Reflexe, 2364 Reflexe mit $F_o \geq 5\sigma(F_o)$ zu den weiteren Rechnungen benützt. Lp-Korrektur und empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 7.13 \text{ cm}^{-1}$). Strukturbestimmung mit Multan [22]. Die Verfeinerung erfolgte mit isotropen Temperaturfaktoren. $R = 0.104$. Die Wasserstoffatome wurden mit einem Rotationsfreiheitsgrad von 0.95 \AA vom jeweiligen C-Atom vorgegeben ($B = 5.5 \text{ \AA}^2$). Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab $R = 0.047$ und $R_w = 0.044$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53856 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit und dem U.S. National Science Foundation Chemical Instrumentation Program für die Bereitstellung des Diffraktometers (R.D.R.)

Literatur

- 1 H.G. Alt, H.E. Engelhardt und A.C. Filippou, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 139.
- 2 P. Hackett, P.S. O'Neil und A.R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1625.
- 3 D.S. Ginley, C.R. Bock und M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 23 (1977) 85.
- 4 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 124 (1977) 167.
- 5 F.A. Cotton und R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- 6 L. Knoll, K. Reiss, J. Schäfer und P. Klüfers, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) C40.
- 7 A. Gorgues und A. Le Coq, *Tetrahedron Lett.*, (1979) 4825.
- 8 A. Gorgues, A. Simon, A. Le Coq, A. Hercouet und F. Corre, *Tetrahedron*, 42 (1986) 351.
- 9 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press Oxford, Vol. 3, 1982, S. 1037.
- 10 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 749.
- 11 M.D. Curtis und W.M. Butler, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) 131.
- 12 J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo und A. Efraty, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2540.
- 13 E.D. Jemmis, A.R. Pinkas und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2576.
- 14 C. Elschenbroich, J. Heck, W. Massa und R. Schmidt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 330.
- 15 R.J. Klingler, N. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3535.
- 16 M.D. Curtis und R.J. Klingler, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 23.
- 17 W.I. Bailey, Jr., F.A. Cotton, J.D. Jamerson und J.R. Kolb, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) C23.
- 18 W.I. Bailey, Jr., D.M. Collins und F.A. Cotton, *J. Organomet. Chem.*, 135 (1977) C53.
- 19 W.I. Bailey, Jr., M.H. Chisholm, F.A. Cotton und L.A. Rankel, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5764.
- 20 N.A. Ustynyuk, V.N. Vinogradova, V.N. Korneva, D.N. Dravtsov, V.G. Andrianov und Y.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.*, 277 (1984) 285.
- 21 M.H. Chisholm, K. Folting, D.M. Hoffman, J.C. Huffman und J. Leonelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 589.
- 22 P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M.M. Woolfson, *MULTAN 80. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Universities of York, England, and Louvain, Belgium.