

JOM 23842

Acetylenkomplexe des Wolframs. Molekülstrukturen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{HC}_2\text{Ph})\text{Me}$, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{NO}$; ein Vergleich von alkinischen Vier- und Zweielektronenliganden

Helmut G. Alt, Jung Su Han

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, D-95440 Bayreuth (Deutschland)

Robin D. Rogers

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, IL 60115 (USA)

Ulf Thewalt

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Albert Einstein-Allee 11, D-89069 Ulm (Deutschland)

(Eingegangen den 1. April 1993)

Abstract

The photo-induced reaction of the functionalized cyclopentadienyl complexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{R})\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ (R = indenyl, C₉H₇; fluorenyl, C₁₃H₉) with alkynes C₂R'₂ (R' = H, Ph) in solution yields the products $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{R})\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{R}'_2)\text{Me}$ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{R}'_2)$. In these complexes the alkyne acts as a four electron ligand. A comparison of the molecular structures of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{HC}_2\text{Ph})\text{Me}$ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ with $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{NO})$ indicates that the different metal-alkyne bond distances are good criteria whether the alkyne ligand acts as four or two electron ligand.

Zusammenfassung

Die photoinduzierte Umsetzung der funktionalisierten Cyclopentadienylkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{R})\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ (R = Indenyl, C₉H₇; Fluorenyl, C₁₃H₉) mit Alkinen C₂R'₂ (R' = H, Ph) in Lösung führt zu den Produkten $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{R})\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{R}'_2)\text{Me}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{R}'_2)$. In diesen Komplexen fungiert das Alkin als Vierelektronenligand. Ein Vergleich der Molekülstrukturen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{HC}_2\text{Ph})\text{Me}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ mit der von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{NO})$ lässt den Metall-Alkin-Bindungsabstand erkennen, ob das Alkin als Vier- oder Zweielektronenligand vorliegt.

1. Einleitung

Übergangsmetallkomplexe mit Alkinen als Vierelektronenliganden sind nicht nur von bindungstheoretischem Interesse, sondern bieten auch ein vielseitiges

Synthesepotential (vgl. [1,2]). Wir haben kürzlich über die Darstellung neuer Alkin-Komplexe des Molybdäns und Wolframs berichtet, die als Besonderheit einen funktionalisierten Cyclopentadienylliganden aufweisen [3]. In dieser Arbeit stellen wir die Synthese der Acetylenkomplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ sowie die Molekülstrukturen von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_3\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{HC}_2\text{Ph})\text{Me}$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{NO})$ dar.

Correspondence to: Prof. Dr. H.G. Alt.

* Herrn Prof. Dr. h.c. mult. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

TABELLE 1. Charakterisierung der Komplexe **1a-c** und **2**

Komplex	IR ^a $\nu(\text{CO})$	¹ H-NMR ^b		$\delta(\text{CMe}_2)$	$\delta(\text{W}-\text{CH}_3)$ [² J(WH) in Hz]	$\delta(\text{Alkin})$	$\delta(\text{C}_9\text{H}_7)$ bzw. $\delta(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ [J(HH) in Hz]	MS ^c	Ausb. (%)	Fp. (°C)
		$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{W}-\text{CH}_3)$							
1a	1909	5.60 (m, 1), 5.36 (m, 1)	-0.14 [7.9]	1.17 (s, 3)	12.45 (d, 1)	7.25 (m, 3), 7.09 (m, 1)	474	11	55	
		5.21 (m, 1), 5.02 (m, 1)		1.10 (s, 3)	11.70 (d, 1) [1.4]	6.80 (dd, 1) [5.7/1.9] 6.49 (dd, 1) [5.7/1.9] 3.49 (vt, 1) [1.9]				
1b	1909	5.57 (m, 1), 5.45 (m, 1)	-0.15 [8.0]	1.24 (s, 3)	12.46 (d, 1)	7.25 (m, 3), 2.09 (m, 1)	474	11	55	
		5.25 (m, 1), 5.05 (m, 1)		1.00 (s, 3)	11.72 (d, 1) [1.4]	6.80 (dd, 1) [5.7/1.9] 6.44 (dd, 1) [7.5/1.9] 3.47 (vt, 1) [1.9]				
1c	1909	5.55 (m, 2), 5.52 (m, 2)	-0.11 [8.0]	1.68 (s, 3) 1.45 (s, 3)	12.48 (d, 1) 11.74 (d, 1) [1.4]	7.53 (d, 1) [7.7], 7.46 (d, 1) [7.3], 7.32 (m, 1), 7.09 (m, 1) 6.22 (vt, 1) [2.1], 3.31 (d, 2) [2.1]	474	5	147	
2	1931	6.58 (m, 1), 5.86 (m, 1) 5.17 (m, 1), 5.02 (m, 1)	-	1.86 (s, 3) 0.41 (s, 3)	7.53 (m, 10)	7.55 (m, 3), 7.34 (vt, 1) [7.2] 7.24 (vt, 1) [7.5], 7.04 (dd, 1) [7.2] 6.50 (t, 1) [7.5], 6.50 (t, 1) [7.5] 6.30 (dd, 1) [7.5/1.1]	474	64	147	

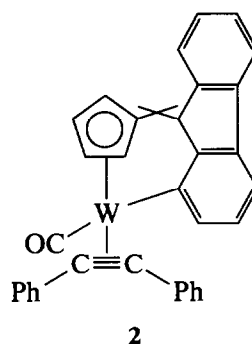
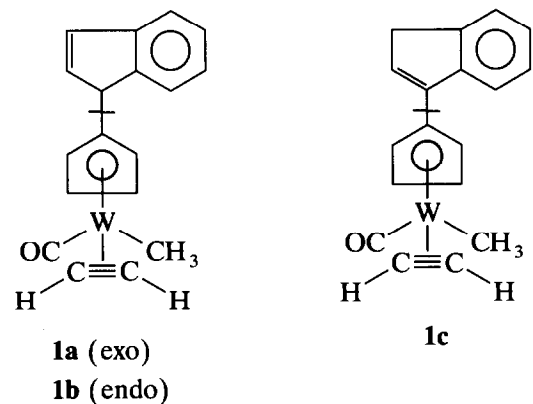
^a cm^{-1} , in Toluol. ^b In Methylchlorid- d_2 , bei 20°C, rel. Restprotonensignal ($\delta = 5.32$ ppm). ^c Molmassenspektrum m/e . ^d ΔG^\ddagger (für Alkinrotation) = 80.8 (± 0.3) [kJ/mol].
s = Singulett, d = Dublett, m = Multiplett, vt = virtuelles Triplett, dd = Doppeldublett.

$\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8\text{W}(\text{CO})(\text{C}_{13}\text{H}_8)$ vor, in denen das Alkin formal als Vierelektronenligand vorliegt. Diese Strukturen werden mit der des Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{NO}))$ verglichen, in dem das Alkin als Zweielektronenligand fungiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Darstellung der Komplexe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_9\text{H}_7)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)\text{Me}$ (**1**) und $(\eta^5\text{-}\eta^1\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{Ph}_2)$ (**2**)

Das Syntheseprinzip für Komplexe vom Typ **1** und **2** haben wir bereits früher beschrieben [3]. Bei der photoinduzierten Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{R})\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ mit dem entsprechenden Acetylen entstehen die Produkte **1** und **2** (vgl. [4]). Der Komplex **1** konnte in drei isomeren Formen erhalten werden: Liegt das Brückenkopf-Kohlenstoffatom des Indenylsubstituenten sp^3 -hybridisiert vor, dann gibt dies Anlaß für eine exo- bzw. endo-Form (**1a**, **1b**); im Fall einer sp^2 -Hybridisierung (Verschiebung der Doppelbindung im Indenylfünfring) resultiert nur ein Isomeres (**1c**).



2.2. Spektroskopische Charakterisierung von **1a-c** und **2**

Die IR-, ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektren von **1a-c** und **2** belegen eindeutig die vorgeschlagenen Strukturen, weil in den asymmetrischen Molekülen jedes H-Atom bzw. C-Atom in den NMR-Spektren charakteristische Signale bzw. Kopplungsmuster liefert (vgl. Tab. 1 und 2). Auf eine eingehende Spektreninterpretation wird hier verzichtet und auf [3] verwiesen.

2.3. Festkörperstrukturen

Von den Komplexen **2**, **3** und **4** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

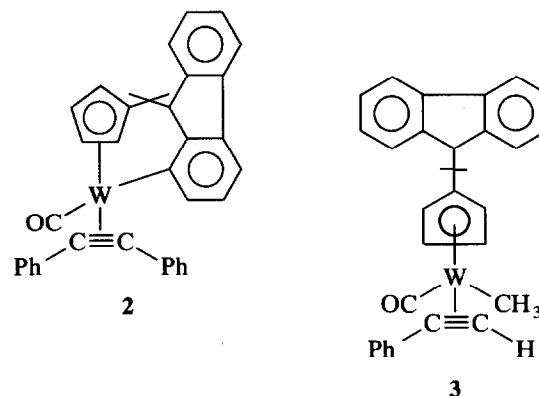


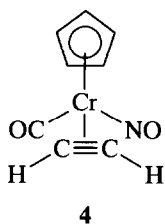
TABELLE 2. ^{13}C -NMR-spektroskopische ^a Charakterisierung der Komplexe **1** und **2**

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_4)$	$\delta(\text{CMe}_2)$	$\delta(\text{W}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{Alkin})$	$\delta(\text{W}-\text{CO})$	$\delta(\text{C}_9\text{H}_7 \text{ bzw. } \text{C}_{13}\text{H}_9 \text{ oder } \text{C}_{13}\text{H}_8)$
1a	97.7, 95.0, 91.3, 90.3 117.4	30.4, 27.5/38.0	-16.3	192.9, 186.2	240.5	145.9, 145.0, 137.9, 132.6, 127.2, 125.7, 124.6, 121.2, 62.9
1b	95.8, 94.8, 91.5, 91.4 117.9	27.2, 24.5/37.9	-16.4	192.9, 186.4	240.6	145.9, 144.9, 137.8, 132.6, 127.2, 125.6, 124.7, 121.3, 63.0
1c	98.8, 93.7, 91.6, 90.5 118.2	30.6, 28.8/36.8	n.e.	193.0, 186.1	240.4	146.0, 143.8, 128.4, 125.9, 124.4, 122.4, 37.4
2	92.4, 89.8, 87.9, 78.4 140.4	31.3, 19.3/37.4	-	201.9, 199.2 Ph: 140.5, 137.7, 130.4, 130.1, 129.3 129.0, 128.8, 127.9	235.4	165.3, 152.1, 144.9, 143.4, 138.5, 137.9, 127.5, 126.1, 125.7, 125.4, 119.9, 113.6, 65.0 ^b

^a In CD_2Cl_2 , bei 20°C , rel. $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.8$ ppm.

^b Zuordnung der Signale erfolgte versuchsweise in Analogie zum Komplex $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)$ [3].

n.e. = nicht eindeutig.



Der Komplex **3** wurde erst kürzlich dargestellt [3]; **4** ist schon länger bekannt [5,6] und war von Interesse, weil in dieser Koordinationsverbindung das Acetylen als Zweielektronenligand vorliegt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Der Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})(\text{HC}_2\text{Ph})\text{Me}$ (**3**) besitzt die in Abb. 1 dargestellte Struktur. Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 3 angegeben.

Die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse des Alkinliganden ist im verzerrten Tetraeder des Moleküls **3** fast parallel zur $\text{W}-\text{CO}$ -Achse ausgerichtet (Winkel 5.7°). Der Phenylsubstituent ist nach außen abgewinkelt und bildet mit der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Achse einen Winkel von $140(2)^\circ$; er nimmt zum $\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9$ -Substituenten den größtmöglichen Abstand ein. Die Wolfram-Alkin-Kohlenstoffatom-Abstände ($\text{W}-\text{C}(3)$: $2.04(2)$ bzw. $\text{W}-\text{C}(4)$: $2.00(2)$ Å) sind deutlich kürzer als man dies für eine Wolfram-Kohlenstoff-Einfachbindung erwarten darf. In diesen Bereich fallen $\text{W}-\text{C}_{\text{carben}}$ -Abstände von typischen Fischer'schen Carbenkomplexen [7]. Derartig kurze

$\text{W}-\text{C}$ -Abstände sind ein wichtiges Kriterium für das Vorliegen alkinischer Vierelektronenliganden, wie z.B. in $\text{W}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ [8], $[\text{WCl}_5(\text{HC}_2\text{Ph})]\text{PPh}_4$ [9], $[\text{W}_2\text{Cl}_8(\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)\text{py}]_2$ [10], $\text{W}(\text{CHPh})(\text{Cl})_2(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)_2$ [11] oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{O})(\text{HC}_2\text{Ph})(\text{CH}_2\text{COOEt})$ [12]. Komplexe, in denen das Alkin als Zweielektronenligand fungiert, haben wesentlich größere Metall-Alkin-Kohlenstoff-Abstände. Als Beispiel hierzu kann der zweikernige Molybdän-Fulvalenkomplex $\text{FvMo}_2(\text{CO})_3[\text{CO}]_3[\text{C}_2(\text{COOMe})_2]_2$ ($\text{Fv} = \text{C}_{10}\text{H}_8$) angeführt werden, dessen terminaler Alkinligand $\text{Mo}-\text{C}_{\text{Alkin}}$ -Abstände von $2.337(3)$ bzw. $2.403(3)$ Å aufweist [13]. Als weiteres Maß für eine $\text{W}-\text{C}$ -Einfachbindung eignen sich der Metallacyclopropankomplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}[(\text{PMe}_3)\text{HC}-\text{CH}(\text{COMe})]$ ($2.206(9)$ und $2.279(9)$ Å) [14] und der Olefinkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{W}(\text{CO})(\text{ClHC}=\text{CHCOMe})\text{NO}$ ($2.213(8)$ und $2.272(8)$ Å) [15]. Eine sehr gute Vergleichsmöglichkeit für unterschiedliche Metall-Alkinligand-Bindungsabstände bieten die Komplexkationen $[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)_3]^+$ und $[\text{Co}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{PMe}_3)_3(\text{MeCN})]^+$ [16]. Im ersteren Kation fungiert das Alkin als Vierelektronenligand und hat einen um 0.13 Å kürzeren Abstand zum Metall als im zweiten Komplex, in dem es als Zweielektronenligand vorliegt.

Die $\text{W}-\text{CH}_3$ -Bindung ist mit $2.22(2)$ Å deutlich kürzer als der $\text{W}-\text{CH}_3$ -Abstand der Stammverbindung $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CMe}_2\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{W}(\text{CO})_3\text{Me}$ mit $2.31(2)$ Å [17].

Demgegenüber kann der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstand des Alkinliganden ($1.30(2)$ Å) nicht als Unterscheidungsmerkmal

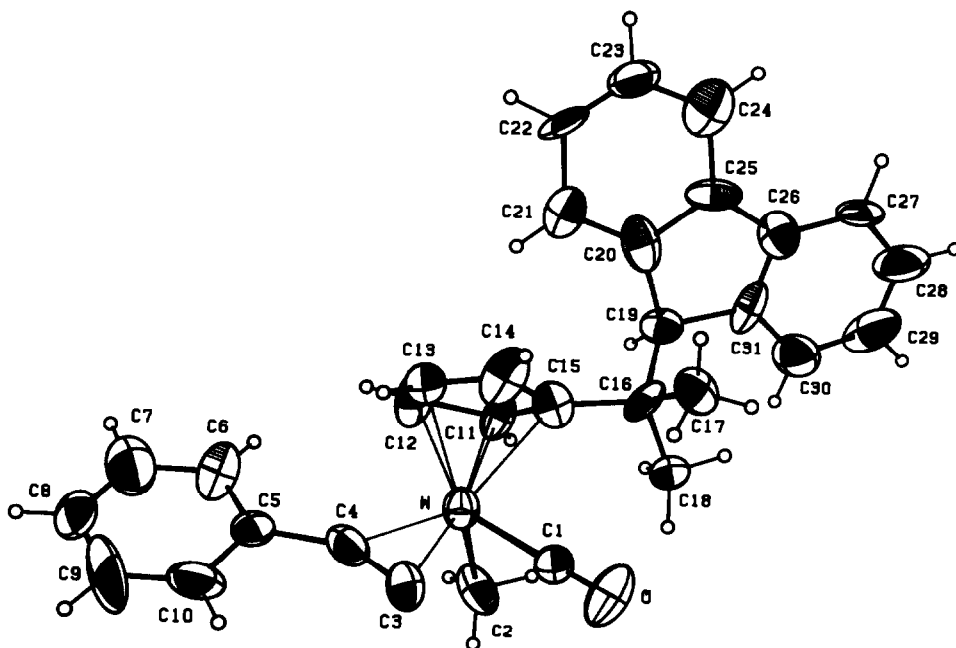


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **3**.

für alkinische Zwei- und Vierelektronenliganden herangezogen werden (vgl. [1]).

Der Komplex **2** unterscheidet sich von **3** nicht durch das unterschiedliche Alkin, sondern auch vor allem

dadurch, daß der Methyligand durch die Position 1 der substituierten Fluorengruppe ersetzt ist (Abb. 2).

Der entsprechende W-C(12)-Abstand von 2.171(9) Å ist nur unwesentlich kürzer als der W-CH₃-Abstand

TABELLE 3. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für **3**

<i>Abstände</i>			
W-C(1)	1.96(2)	W-C(2)	2.22(2)
W-C(3)	2.04(2)	W-C(4)	2.00(2)
W-C(11)	2.44(2)	W-C(12)	2.40(2)
W-C(13)	2.08(2)	W-C(14)	2.23(2)
W-C(15)	2.38(2)	O-C(1)	1.14(2)
C(3)-C(4)	1.30(2)	C(4)-C(5)	2.51(2)
C(5)-C(6)	1.36(3)	C(5)-C(10)	1.39(2)
C(6)-C(7)	1.41(3)	C(7)-C(8)	1.38(3)
C(8)-C(9)	1.34(4)	C(9)-C(10)	1.37(3)
C(11)-C(12)	1.49(2)	C(11)-C(15)	1.38(2)
C(12)-C(13)	1.37(2)	C(13)-C(14)	1.32(2)
C(14)-C(15)	1.44(2)	C(15)-C(16)	1.50(2)
C(16)-C(17)	1.57(2)	C(16)-C(18)	1.52(3)
C(19)-C(31)	1.54(2)	C(20)-C(21)	1.39(2)
C(20)-C(25)	1.41(2)	C(21)-C(22)	1.47(3)
C(22)-C(23)	1.31(3)	C(23)-C(24)	1.31(3)
C(24)-C(25)	1.43(3)	C(25)-C(26)	1.39(2)
C(26)-C(27)	1.41(2)	C(26)-C(31)	1.37(3)
C(27)-C(28)	1.35(3)	C(28)-C(29)	1.34(3)
C(29)-C(30)	1.38(3)	C(30)-C(31)	1.42(3)
Cent ^a -W	1.95		
<i>Winkel</i>			
C(1)-W-C(2)	91.7(7)	C(1)-W-C(3)	72.0(7)
C(2)-W-C(3)	102.7(8)	C(1)-W-C(4)	109.5(7)
C(2)-W-C(4)	102.0(7)	C(3)-W-C(4)	37.5(7)
W-C(1)-O	176(2)	W-C(3)-C(4)	70(1)
W-C(4)-C(3)	73(1)	W-C(4)-C(5)	146(1)
C(3)-C(4)-C(5)	140(2)	C(4)-C(5)-C(6)	124(2)
C(4)-C(5)-C(10)	119(2)	C(6)-C(5)-C(10)	117(2)
C(5)-C(6)-C(7)	121(2)	C(6)-C(7)-C(8)	119(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121(2)	C(8)-C(9)-C(10)	120(3)
C(5)-C(10)-C(9)	122(3)	C(12)-C(11)-C(15)	110(2)
C(11)-C(12)-C(13)	101(2)	C(12)-C(13)-C(14)	116(2)
C(13)-C(14)-C(15)	107(2)	C(11)-C(15)-C(14)	105(2)
C(11)-C(15)-C(16)	124(1)	C(14)-C(15)-C(16)	129(2)
C(15)-C(16)-C(17)	111(1)	C(15)-C(16)-C(18)	110(2)
C(17)-C(16)-C(18)	109(2)	C(15)-C(16)-C(19)	109(1)
C(17)-C(16)-C(19)	109(1)	C(18)-C(16)-C(19)	109(1)
C(16)-C(19)-C(20)	114(1)	C(16)-C(19)-C(31)	118(1)
C(20)-C(19)-C(31)	97(2)	C(19)-C(20)-C(21)	129(2)
C(19)-C(20)-C(25)	110(2)	C(21)-C(20)-C(25)	121(2)
C(20)-C(21)-C(22)	116(2)	C(21)-C(22)-C(23)	120(2)
C(22)-C(23)-C(24)	126(2)	C(23)-C(24)-C(25)	118(2)
C(20)-C(25)-C(24)	119(2)	C(20)-C(25)-C(26)	111(2)
C(24)-C(25)-C(26)	129(2)	C(25)-C(26)-C(27)	134(2)
C(25)-C(26)-C(31)	107(2)	C(27)-C(26)-C(31)	119(2)
C(26)-C(27)-C(28)	118(2)	C(27)-C(28)-C(29)	124(2)
C(28)-C(29)-C(30)	120(2)	C(29)-C(30)-C(31)	118(2)
C(19)-C(31)-C(26)	114(2)	C(19)-C(31)-C(30)	125(2)
C(26)-C(31)-C(30)	121(2)	Cent-W-C(1)	119.2
Cent-W-C(2)	106.1	Cent-W-C(3)	148.5
Cent-W-C(4)	121.8		

^a Cent = Zentrum des Cyclopentadienylrings.

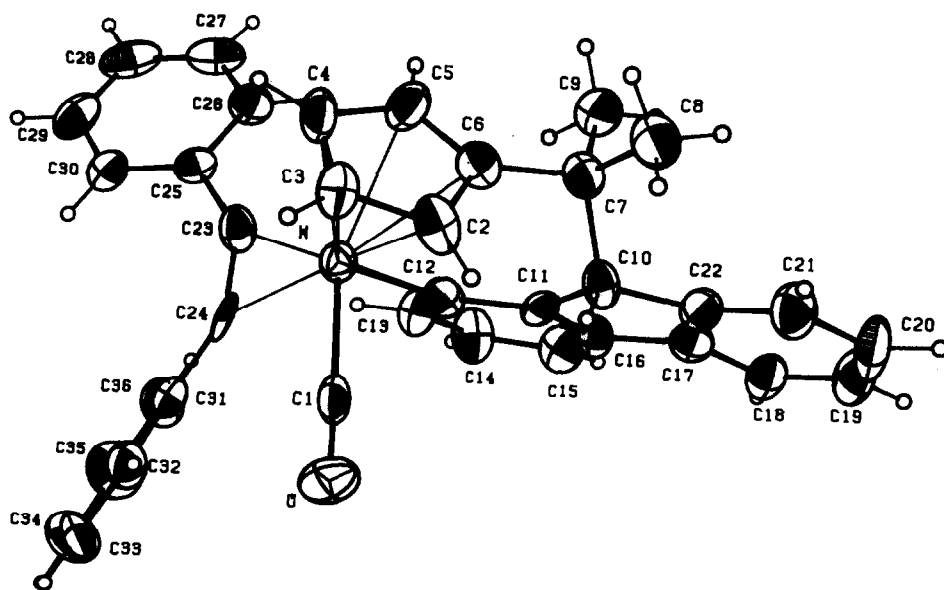


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von 2.

(2.22(2) Å) von 1. Alle anderen signifikanten Abstände bewegen sich in einem ähnlichen Bereich wie bei 3: Der $W-C_{\text{Alkin}}$ -Abstand beträgt 2.01(1) bzw. 2.05(1) Å, der $Ph-C\equiv C$ -Winkel 137(1)°. Die $C\equiv C$ -Achse ist nahezu parallel zur $W-CO$ -Achse (2.2°) orientiert. Der "Brückenkopfwinkel" von 108.4(8)°, der von C(6)–C(7) und C(10) gebildet wird ist trotz des Metallophencharakters von 2 nur unwesentlich kleiner als der entsprechende Winkel bei 1 (109(1)°).

Die Struktur von 4 ist in Abb. 3 abgebildet, die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 5 aufgeführt.

Auch in 4 ist der Acetylenligand so orientiert, daß die $C\equiv C$ -Achse in erster Näherung parallel zur $Cr-CO$ -Gruppe verläuft. Der gefundene Winkel von 11.3° liegt deutlich unter dem berechneten Wert von 20°, der für $C_5H_5Mo(CO)(C_2H_2)NO$ als Konformationsminimum bestimmt wurde [18]. Die Anordnung des C_2H_2 -Liganden bedingt, daß zwischen dem Acetylen-C-Atom C(1) und dem NO-Liganden ein relativ enger Kontakt vorliegt, der seinerseits zu einer Aufweitung der $Cr-C(2)$ -Bindung (2.167(7) Å) führt; der andere $Cr-C_{\text{Alkin}}$ -Abstand beträgt 2.107(7) Å. Diese Metall-Alkin-kohlenstoffatom-Abstände sind deutlich größer als die in den Komplexen 1 und 2, weil in 3 das Alkin als Zweielektronenligand vorliegt. Einen Vergleich mit einem alkinischen Vierelektronenligand bietet der Komplex $Cr(CO)_2[P(OMe)_3]_2(C_2Ph_2)$ [19] mit einem Cr -Alkin-Abstand von 1.959(6) bzw. 1.958(5) Å und einem $Ph-C\equiv C$ -Winkel von 135.0(5)° bzw. 136.0(5)°. Der Abstand der beiden Alkin-C-Atome in 4 beträgt

1.214(10) Å und ist nur geringfügig größer als der entsprechende Abstand im freien C_2H_2 (1.20 Å).

In 4 ist der NO-Ligand signifikant enger an das Chrom gebunden als der CO-Ligand (1.675(5) bzw. 1.870(7) Å). Analoge Bindungsverhältnisse wurden auch am Fluorenylkomplex $(\eta^5-C_{13}H_9)Cr(CO)_2NO$ beobachtet ($Cr-N$: 1.687(7) und $Cr-C$: 1.864(6) Å [20]).

4. Experimentelles

Die allgemeine Darstellung von Alkin-Komplexen des Typs $(\eta^5-C_5H_4CMe_2C_{13}H_8)M(CO)(alkin)Me$ ($M = Mo, W$) bzw. $(\eta^5-C_5H_4CMe_2-\eta^1-C_{13}H_7)M(CO)(alkin)$ wurde erst kürzlich beschrieben [3]; Komplex 4 ist schon länger bekannt [5,6].

5. Röntgenkristallographie

In Tab. 6 sind für die Komplexe 2–4 die Kristall-daten sowie Angaben zu den Intensitätsmessungen und zu den Strukturverfeinerungen zusammengefaßt.

Die Röntgenmessungen erfolgten mit $Mo-K\alpha$ -Strahlung (λ 0.71073 Å für 2 und 3; λ 0.71069 Å für 4) bei 18°C auf einem Enraf-Nonius CAD-4 Diffraktometer (1 und 2) bzw. einem Philips PW-1100 Einkristalldiffraktometer (4) mit Graphitmonochromator. Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ Meßbetrieb; $2 < 2\theta < 50^\circ$. Lösung der Struktur: SHELXS [22] für 1 und 2 bzw. Patterson-Methode für 3. Für 1 und 2 wurden die Positionen der Wasserstoffatome in berechneten Lagen, 0.95 Å vom

TABELLE 4. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für 2

<i>Abstände</i>			
W-C(1)	1.97(1)	W-C(2)	2.38(1)
W-C(3)	2.26(1)	W-C(4)	2.28(1)
W-C(5)	2.37(1)	W-C(6)	2.47(1)
W-C(12)	2.171(9)	W-C(23)	2.01(1)
W-C(24)	2.05(1)	O-C(1)	1.14(1)
C(2)-C(3)	1.39(1)	C(2)-C(6)	1.45(1)
C(3)-C(4)	1.41(2)	C(4)-C(5)	1.42(2)
C(5)-C(6)	1.35(2)	C(6)-C(7)	1.53(1)
C(7)-C(8)	1.55(2)	C(7)-C(9)	1.50(1)
C(7)-C(10)	1.56(1)	C(10)-C(11)	1.51(1)
C(10)-C(22)	1.52(1)	C(11)-C(12)	1.41(1)
C(11)-C(16)	1.41(1)	C(12)-C(13)	1.38(1)
C(13)-C(14)	1.41(1)	C(14)-C(15)	1.39(2)
C(15)-C(16)	1.35(2)	C(16)-C(17)	1.49(2)
C(17)-C(18)	1.38(1)	C(17)-C(22)	1.39(1)
C(18)-C(19)	1.37(2)	C(19)-C(20)	1.34(2)
C(20)-C(21)	1.43(2)	C(21)-C(22)	1.40(1)
C(23)-C(24)	1.32(2)	C(23)-C(25)	1.45(1)
C(24)-C(31)	1.48(2)	C(25)-C(26)	1.40(2)
C(25)-C(30)	1.37(1)	C(26)-C(27)	1.39(1)
C(27)-C(28)	1.37(2)	C(28)-C(29)	1.37(2)
C(29)-C(30)	1.38(1)	C(31)-C(32)	1.39(1)
C(31)-C(36)	1.38(2)	C(32)-C(33)	1.38(2)
C(33)-C(34)	1.38(2)	C(34)-C(35)	1.39(2)
C(35)-C(36)	1.39(2)	Cent-W	2.02
<i>Winkel</i>			
C(1)-W-C(12)	90.08(4)	C(1)-W-C(23)	114.7(5)
C(12)-W-C(23)	98.1(4)	C(1)-W-C(24)	76.8(5)
C(12)-W-C(24)	99.7(4)	C(23)-W-C(24)	38.0(4)
W-C(1)-O	178(1)	C(3)-C(2)-C(6)	107(1)
C(2)-C(3)-C(4)	110(1)	C(3)-C(4)-C(5)	105(1)
C(4)-C(5)-C(6)	111(1)	C(2)-C(6)-C(5)	107(1)
C(2)-C(6)-C(7)	124(1)	C(5)-C(6)-C(7)	129(1)
C(6)-C(7)-C(8)	105.2(9)	C(6)-C(7)-C(9)	111.5(9)
C(8)-C(7)-C(9)	109(1)	C(6)-C(7)-C(10)	108.4(8)
C(8)-C(7)-C(10)	110.4(9)	C(9)-C(7)-C(10)	111.8(9)
C(7)-C(10)-C(11)	109.7(8)	C(7)-C(10)-C(22)	116.7(9)
C(11)-C(10)-C(22)	102.3(8)	C(10)-C(11)-C(12)	127.5(8)
C(10)-C(11)-C(16)	111(1)	C(12)-C(11)-C(16)	122(1)
W-C(12)-C(11)	126.4(7)	W-C(12)-C(13)	120.0(7)
C(11)-C(12)-C(13)	113.7(8)	C(12)-C(13)-C(14)	125(1)
C(13)-C(14)-C(15)	119(1)	C(14)-C(15)-C(16)	117.3(9)
C(11)-C(16)-C(15)	123(1)	C(11)-C(16)-C(17)	107(1)
C(15)-C(16)-C(17)	129.6(9)	C(16)-C(17)-C(18)	130(1)
C(16)-C(17)-C(22)	108.9(9)	C(18)-C(17)-C(22)	121(1)
C(17)-C(18)-C(19)	119(1)	C(18)-C(19)-C(20)	122(1)
C(19)-C(20)-C(21)	120(1)	C(20)-C(21)-C(22)	118(1)
C(10)-C(22)-C(17)	110.5(9)	C(10)-C(22)-C(21)	130(1)
C(17)-C(22)-C(21)	119(1)	W-C(23)-C(24)	72.4(6)
W-C(23)-C(25)	151.1(8)	C(24)-C(23)-C(25)	137(1)
W-C(24)-C(23)	69.6(7)	W-C(24)-C(31)	151.2(8)
C(23)-C(24)-C(31)	137(1)	C(23)-C(25)-C(26)	117.7(9)
C(23)-C(25)-C(30)	122.2(9)	C(26)-C(25)-C(30)	120(1)
C(25)-C(26)-C(27)	119(1)	C(26)-C(27)-C(28)	121(1)
C(27)-C(28)-C(29)	120(1)	C(28)-C(29)-C(30)	121(1)
C(25)-C(30)-C(29)	120(1)	C(24)-C(31)-C(32)	122(1)
C(24)-C(31)-C(36)	118(1)	C(32)-C(31)-C(36)	120(1)
C(31)-C(32)-C(33)	119(1)	C(32)-C(33)-C(34)	122(1)
C(33)-C(34)-C(35)	119(1)	C(34)-C(35)-C(36)	119(1)
C(31)-C(36)-C(35)	121(1)	Cent-W-C(1)	115.6
Cent-W-C(12)	108.1	Cent-W-C(23)	122.0
Cent-W-C(24)	148.9		

^a Cent = Zentrum des Cyclopentadienylrings.

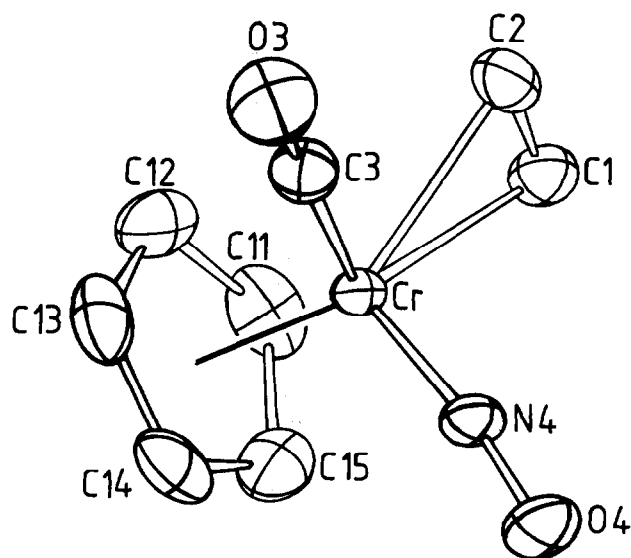


Abb. 3. ORTEP-Darstellung von 4.

gebundenen C-Atom angenommen (B 5.5 Å²). Das Alkin-Wasserstoffatom von 1 wurde in die Verfeinerung nicht einbezogen. Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren (mit Ausnahme von C(1) und C(13)) lieferte die endgültigen Werte für R und R_w (siehe Tab. 6). Bei den Rechnungen zu 3 benutztes Programmsystem: SHELX76 [21]. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen,

TABELLE 5. Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) für 4

Abstände			
Cr-C1	2.107(7)	Cr-Z	1.864
Cr-C2	2.167(7)	C1-C2	1.214(10)
Cr-C3	1.870(7)	C3-O3	1.121(8)
Cr-N4	1.675(5)	N4-O4	1.196(7)
Cr-C11	2.225(7)	C11-C12	1.424(12)
Cr-C12	2.235(8)	C12-C13	1.369(13)
Cr-C13	2.192(8)	C13-C14	1.382(13)
Cr-C14	2.181(8)	C14-C15	1.359
Cr-C15	2.208(8)	C15-C11	1.431(13)
Winkel			
Z-Cr-C1	114.5	Cr-C1-C2	76.3(5)
Z-Cr-C2	129.4	Cr-C2-C1	70.8(4)
Z-Cr-C3	117.2	Cr-C3-O3	176.9(7)
Z-Cr-N4	123.3	Cr-N4-O4	172.0(5)
C1-Cr-C2	33.0(3)	C15-C11-C12	107.0(7)
C1-Cr-C3	108.1(3)	C11-C12-C13	107.7(7)
C1-Cr-N4	96.9(3)	C12-C13-C14	108.1(8)
C2-Cr-C3	75.3(3)	C13-C14-C15	111.0(8)
C2-Cr-N4	102.9(3)	C14-C15-C11	106.2(8)
C3-Cr-N4	93.4(3)		

unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-57503, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem US National Sci-

TABELLE 6. Kristalldaten und Zusammenfassung der Intensitätsmessungen und der Strukturverfeinerung

	C ₃₁ H ₂₈ OW (2)	C ₃₆ H ₂₈ OW (3)	C ₈ H ₇ NO ₂ Cr (4)
Farbe des Kristalls	rot	rot	gelb
Molmasse	600.42	660.47	201.14
Raumgruppe	$P2_1/c$	$Pn2_1a$	$P2_12_12_1$
Zellkonstanten			
a (Å)	11.097(2)	18.858(9)	10.166(3)
b (Å)	22.211(4)	13.263(8)	12.516(3)
c (Å)	10.527(9)	10.878(5)	6.664(2)
Zellvolumen (Å ³)	2474.3	2720.7	847.9
Moleküle pro Elementarzelle	4	4	4
$D_{\text{ber.}}$ (g cm ⁻³)	1.61	–	1.576
$\mu_{\text{ber.}}$ (cm ⁻¹)	49.6	–	12.3
Max. Kristallabmessungen (mm)	0.13 × 0.15 × 0.28	0.28 × 0.35 × 0.45	0.22 × 0.26 × 0.38
Gemessene Reflexe	2742	2723	900
Bereich von h, k, l	±13, -26, +12	+22, +15, +12	+12, +14, +7
Beobachtete Reflexe	2136 [$F_o \geq 5\sigma(F_o)$]	2067 [$F_o \geq 5\sigma(F_o)$]	879
Anzahl der variierten Parameter	297	348	109
$R = \Sigma \ F_o\ - \ F_c\ / \Sigma \ F_o\ $	0.056	0.029	0.055
R_w	0.068	0.036	0.057
Maximum d. Restelektronen-Dichte (e ⁻ /Å ³)	0.3		0.5

ence Foundation Chemical Instrumentation Program für die Beschaffung des Diffraktometers (R.D.R.).

Literatur

- 1 J.L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.*, 29 (1989) 1 und darin enthaltene Zitate.
- 2 M. Green, *J. Organomet. Chem.*, 300 (1986) 93.
- 3 H.G. Alt, J.S. Han und H.E. Maisel, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 197.
- 4 H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 349; H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 288 (1985) 149.
- 5 M. Herberhold und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 407.
- 6 M. Herberhold, H.G. Alt und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 42 (1972) 413; M. Herberhold, H.G. Alt und C.G. Kreiter, *Liebigs Ann. Chem.*, (1976) 300.
- 7 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 103.
- 8 L. Ricard, R. Weiss, W.E. Newton, G.J.-J. Chen und J.W. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 1318.
- 9 M. Kerstin, K. Dehnicke und D. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 346 (1988) 201.
- 10 M. Kerstin, K. Dehnicke und D. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 125.
- 11 A. Mayr, K.S. Lee, M.A. Kjelsberg und D. van Engen, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 6079.
- 12 E.R. Burkhardt, J.J. Doney, R.G. Bergman und C.H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 2022.
- 13 J.S. Drage und K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 5 (1986) 280.
- 14 H.G. Alt und U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) 235.
- 15 H.G. Alt, H.I. Hayen, H.-P. Klein und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 811; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 803.
- 16 B. Capelle, A.L. Beauchamp, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 566; B. Capelle, A.L. Beauchamp, M. Dartiguenave und Y. Dartiguenave, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4662.
- 17 H.G. Alt, J.S. Han und R.D. Rogers. *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- 18 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und J.W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 592.
- 19 D.J. Wink und B.T. Creagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 8585.
- 20 J.L. Atwood, R. Shakir, Y.T. Malito, M. Herberhold, W. Kremnitz, W.P.E. Bernhagen und H.G. Alt, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) 65.
- 21 G.M. Sheldrick, *SHELX-76-Programmsystem*, Göttingen, unveröffentlicht.
- 22 G.M. Sheldrick, *SHELXS, Acta Crystallogr., Sect. A*, 46 (1990) 467.