

sible Oxidation bei  $E_{1/2} = -0.45$  und  $+0.66$  V bzw.  $E_p = +1.3$  V auf, die den Redoxpaaren  $[\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}]/[\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}]$ ,  $[\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}]/[\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{V}}]$  bzw.  $[\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{V}}]/[\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{V}}]$  zuzuordnen sind. Das Cyclovoltammogramm von **2** weist nur einen Peak für eine irreversible Oxidation bei  $E_p = +0.58$  V auf, die sich dem Ein-Elektronen-Oxidationsvorgang zuordnen läßt, der mit der Abbaureaktion des Liganden einherzugehen scheint. Das Cyclovoltammogramm des bei diesem Potential gebildeten Oxidationsprodukts ist mit zwei Peaks für reversible Oxidationen bei  $E_{1/2} = -0.44$  und  $+0.65$  V dem von **3** im wesentlichen ähnlich. Dieser Befund deutet darauf hin, daß die durch elektrochemische Oxidation aus **2** entstehende Spezies sehr instabil ist und durch den Abbau des  $\mu\text{-S}_2$ -Liganden schnell in das Kation  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-SiPr})_2(\mu\text{-S}_2)\text{IrCp}^*]^+$  umgewandelt wird.

### Experimentelles

**2:** Zu einer Lösung von **1** (541 mg, 0.672 mmol) in Toluol (20 mL) wurde  $\text{S}_8$  (200 mg, 0.780 mmol) gegeben und das Gemisch 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene orangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3/\text{Hexan}$  gab **2** als orangefarbenen kristallinen Feststoff (282 mg, 38.4%). C,H-Analyse: ber. (gef.): C 28.55 (28.54), H 4.05 (4.10) %.

**3:** Zu einer Lösung von **2** (75 mg, 0.069 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) wurde  $\text{NaBPh}_4$  (70 mg, 0.20 mmol) in THF (15 mL) gegeben und das Gemisch 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der resultierende dunkelgrüne Feststoff mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach Zugabe von Hexan zu dem konzentrierten Extrakt erhielt man **3** in Form dunkelgrüner Nadeln (33 mg, 44%). C,H-Analyse: ber. (gef.): C 50.53 (50.00), H 5.43 (5.58) %.

Eingegangen am 4. Dezember 1995 [Z 8609]

**Stichworte:** Iridiumverbindungen · Sulfide

- [1] M. Hidai, Y. Mizobe, H. Matsuzaka, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 473, 1, zit. Lit.; S. Kuwata, Y. Mizobe, M. Hidai, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3619; M. Nishio, H. Matsuzaka, Y. Mizobe, T. Tanase, M. Hidai, *Organometallics* **1994**, 13, 4214; H. Matsuzaka, Y. Takagi, Y. Ishii, M. Nishio, M. Hidai, *ibid.* **1995**, 14, 2153.
- [2] Der Komplex **1** wurde durch Reduktion von  $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}(\mu\text{-SiPr})_2\text{IrCp}^*\text{Cl}]$ , das man durch Reaktion von  $[\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Ir}(\mu\text{-Cl})_2\text{IrCp}^*\text{Cl}]$  mit  $i\text{PrSH}$  erhielt, mit Natriumamalgam hergestellt. Einzelheiten zur Synthese und zur Struktur von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\mu\text{-SR})_2\text{IrCp}^*]$  werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [3] Kristallstrukturanalysen von **2** und **3**: Rigaku-AFC7R-Diffraktometer mit Graphit-Monochromator,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ), Messung bei Raumtemperatur, Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans), Strukturlösung und -verfeinerung mit dem TEXSAN-Programmpaket [13]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit voller Matrix anisotrop verfeinert (H-Atome auf idealisierten Lagen einbezogen). – Kristalldaten von **2**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $a = 9.2698(9)$ ,  $b = 19.217(1)$ ,  $c = 10.149(2) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.77(1)^\circ$ ,  $V = 1811.0(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.006 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristalle aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ , Kristallabmessungen  $0.15 \times 0.10 \times 0.60 \text{ mm}^3$ , 4588 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ,  $\omega$ - $2\theta$ -Scan), davon 4282 unabhängig, 2742 beobachtet mit  $I > 3.0\sigma(I)$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 80.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1060$ , 184 Parameter,  $R = 0.069$ ,  $R_w = 0.051$ , min./max. Restelektrodenichte  $-3.49/+6.26 \text{ e \AA}^{-3}$  (um Ir-Atom). – Kristalldaten von **3**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $a = 15.720(2)$ ,  $b = 9.679(2)$ ,  $c = 16.565(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.93(1)^\circ$ ,  $V = 2446.3(7) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.613 \text{ g cm}^{-3}$ , Kristallabmessungen  $0.20 \times 0.10 \times 0.90 \text{ mm}^3$ , 6156 gemessene Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$ ,  $\omega$ - $2\theta$ -Scan), davon 5947 unabhängig, 4775 beobachtet mit  $I > 3.0\sigma(I)$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 56.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1174$ , 512 Parameter,  $R = 0.038$ ,  $R_w = 0.021$ , min./max. Restelektrodenichte  $-1.03/+1.54 \text{ e \AA}^{-3}$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-7“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: techd@chemcrs.cam.ac.uk).
- [4] M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 742; J. Wachter, *ibid.* **1989**, 101, 1645 bzw. **1989**, 28, 1613; A. Müller, E. Dietman, *Adv. Inorg. Chem.* **1987**, 31, 89.
- [5] A. Müller, M. Römer, H. Bögge, E. Krickemeyer, M. Zimmermann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 534, 69.
- [6] G. Marbach, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 246.

- [7] Y. Mizobe, M. Hosomizu, S. Kuwata, J. Kawabata, M. Hidai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; Y. Mizobe, M. Hosomizu, J. Kawabata, M. Hidai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1226.
- [8] A. Hörnig, C. Rietmann, U. Englert, T. Wagner, U. Kölle, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2609.
- [9] B. Meyer, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 367.
- [10] A. Venturelli, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 116, 4824; M. Herberhold, G.-X. Jin, W. Milus, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 557; M. Herberhold, G.-X. Jin, A. L. Rheingold, *ibid.* **1991**, 124, 2245; D. A. Dobbs, R. G. Bergman, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5329.
- [11] J. Amarasekera, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3328; D. Sellmann, P. Lechner, F. Knoch, M. Moll, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 922; M. Kawano, C. Hoshino, K. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5185.
- [12] In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{nBu}_4\text{NBF}_4$ ; Vorschubgeschwindigkeit:  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$  (**2**),  $0.2 \text{ Vs}^{-1}$  (**3**); Bezugselektrode: gesättigte Kalomelektrode.
- [13] TEXSAN: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corp., 1985 und 1992.

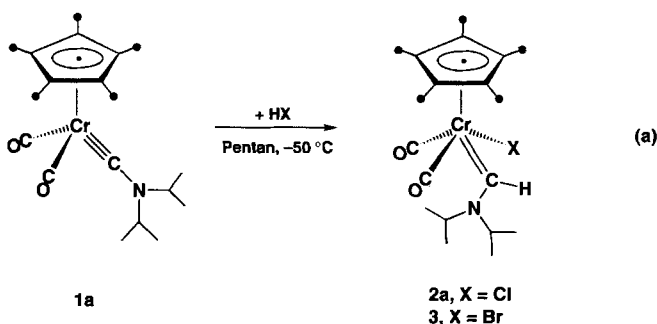
## Carbenkomplexe des zweiwertigen Chrms\*\*

Alexander C. Filippou\*, Dirk Wössner, Bernhard Lungwitz und Gabriele Kociok-Köhn

Professor Dr. Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche einkernige Chrom(0)-Carbenkomplexe sind seit ihrer Entdeckung durch E. O. Fischer<sup>[1]</sup> hergestellt worden und haben in der metallorganischen Chemie und in der organischen Synthese einen besonderen Stellenwert erlangt<sup>[2,3]</sup>. Im Vergleich dazu sind Carbenkomplexe des Chrms in höheren Oxidationsstufen äußerst selten. So gelang die Synthese von einigen  $\text{Cr}^{\text{I}}$ -Carbenkomplexen durch Oxidation von  $\text{Cr}^0$ -Vorstufen<sup>[4]</sup> oder durch Transmetallierung von  $[(\text{tmeda})\text{CrCl}_2]$  mit  $\text{LiCH}_2\text{Ph}$ <sup>[5]</sup> ( $\text{tmeda} = N,N,N',N'$ -Tetramethylethyldiamin). Carbenkomplexe des zweiwertigen Chrms sind – anders als analoge Molybdän(II)- und Wolfram(II)-Komplexe – unbekannt<sup>[6]</sup>. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Reaktionen erster Chrom(II)-Carbenkomplexe.

Die Umsetzung von **1a**<sup>[7]</sup> mit einem Äquivalent wasserfreier HCl oder HBr in Pentan bei  $-50^\circ\text{C}$  führt selektiv zu den Chrom(II)-Aminocarbenkomplexen **2a** und **3** [Gl. (a)]; die Punkte am Cyclopentadienylliganden stehen für Methylgruppen]. Diese werden als rote Feststoffe isoliert, welche bei 57 bzw.

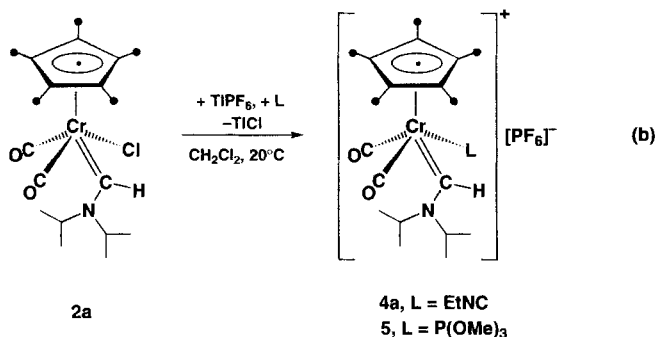


[\*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dipl.-Chem. D. Wössner, Dr. B. Lungwitz, Dr. G. Kociok-Köhn  
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität  
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin  
Telefax: Int. + 30/28468639  
E-mail: filippou@chemie.hu-berlin.de

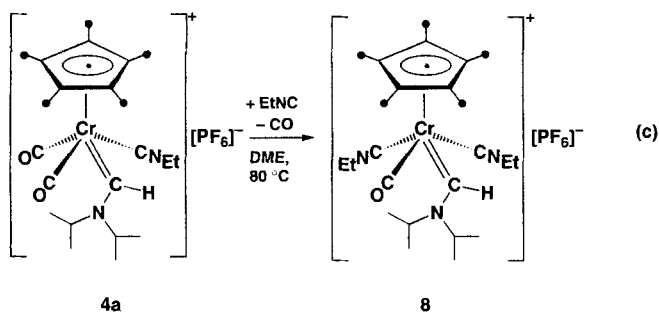
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

47 °C unter Zersetzung schmelzen und in Lösung unterhalb 0 °C zu einem Gemisch aus **1a** und blauen, carbonylfreien, paramagnetischen Produkten unbekannter Zusammensetzung zerfallen. Die Komplexe **2a** und **3** sind damit thermisch wesentlich weniger stabil als die analogen Wolframkomplexe  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2(\text{X})\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{NET}_2]$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) (Schmp. 137–150 °C)<sup>[6b]</sup>. Aus  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{CNiPr}_2]$  **1b** und HCl erhält man analog den roten, thermolabilen Aminocarbenkomplex  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Cl})\text{Cr}=\text{C}(\text{H})\text{NiPr}_2]$  **2b**.

Wird der Halogenoligand in **2a** und in **3** mit  $\text{TiPF}_6$  in Gegenwart von Isocyaniden, Phosphanen oder Phosphiten abstrahiert, können auch thermisch stabile Aminocarbenkomplexe des zweiwertigen Chroms erhalten werden, wie die selektive Umwandlung von **2a** in **4a** und **5** [Gl. (b)] oder die Synthese der



Cyclopentadienylkomplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{Cr}=\text{C}(\text{H})\text{NiPr}_2]\text{PF}_6$  (**4b**:  $\text{L} = \text{EtNC}$ ; **6**:  $\text{L} = t\text{BuNC}$ ; **7**:  $\text{L} = \text{PMe}_3$ ) aus **2b** demonstrieren. Ausgehend von solchen Verbindungen sind durch Substitution eines Carbonylliganden auch elektronenreichere  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Carbenkomplexe zugänglich. So liefert die Umsetzung von **4a** mit EtNC das Salz **8** [Gl. (c)]. Die kationischen  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Carbenkomplexe werden als gelbe (**4a**, **4b**, **5–7**) und braune (**8**), thermisch stabile Feststoffe isoliert.



Die Zusammensetzung und die Konstitution von **2–8** wurden durch Elementaranalysen, IR- und NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch ermittelt (Tabelle 1). Die IR-Spektren der  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Aminocarbenkomplexe weisen im Bereich 1509–1537  $\text{cm}^{-1}$  eine Absorptionsbande mittlerer Intensität für die  $\tilde{\nu}(\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N})$ -Streckschwingung auf, was auf die starke  $\pi$ -Konjugation der Aminogruppe mit der  $\text{Cr}-\text{C}$ -Doppelbindung hinweist<sup>[3f, 8]</sup>. Zahl und relative Intensität der  $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Absorptionsbanden von **2–7** und der  $\tilde{\nu}(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorptionsbanden von **8** deuten auf die laterale Anordnung dieser Liganden in der Koordinationssphäre hin. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **2–8** tritt jeweils ein stark tieffeldverschobenes Singulett für das am Carbenkohlenstoffatom gebundene Proton auf ( $\delta = 10.46$ –12.31)<sup>[6c, 9]</sup>. Dementsprechend sind die Carbenkohlenstoff-

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **2–8** [a, b].

<p><b>2a</b>: Schmp. 57 °C (Zersetzung); IR (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, –40 °C): <math>\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1942</math> vs, 1856 vs (CO); 1527 m (<math>\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –15 °C): <math>\delta = 1.14</math> (d, 3 H, <math>\text{CHMe}_A</math>), 1.23 (d, 3 H, <math>\text{CHMe}_B</math>), 1.24 (d, 3 H, <math>\text{CHMe}_C</math>), 1.34 (d, 3 H, <math>\text{CHMe}_D</math>), 1.70 (s, 15 H, <math>\text{C}_5\text{Me}_5</math>); 3.87 (sept., 1 H, <math>\text{CHMe}_A</math>), 4.24 (sept., 1 H, <math>\text{CHMe}_B</math>), 11.29 (s, 1 H, <math>\text{Cr}=\text{CH}</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –15 °C): <math>\delta = 9.7</math> (<math>\text{C}_5\text{Me}_5</math>), 19.4, 21.3, 24.0, 24.2 (<math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), 51.4, 60.7 (<math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), 104.1 (<math>\text{C}_5\text{Me}_5</math>), 260.3 (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>); <math>^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 129.5</math> Hz), 260.5, 263.8 (CO); EI-MS (70 eV): <math>m/z</math>: 355 [<math>\text{M}^+ - \text{HCl}</math>], 327 [<math>\text{M}^+ - \text{HCl} - \text{CO}</math>], 312 [<math>\text{M}^+ - \text{HCl} - i\text{Pr}</math>], 299 [<math>\text{M}^+ - \text{HCl} - 2\text{CO}</math>], 284 [<math>\text{M}^+ - \text{HCl} - i\text{Pr} - \text{CO}</math>], 256 [<math>\text{M}^+ - \text{HCl} - 2\text{CO} - i\text{Pr}</math>], 214 [<math>\text{M}^+ - \text{HCl} - 2\text{CO} - i\text{Pr} - \text{MeC}(\text{H})=\text{CH}_2</math>], 187 [<math>\text{M}^+ - \text{HCl} - 2\text{CO} - i\text{Pr} - \text{MeC}(\text{H})=\text{CH}_2 - \text{HCN}</math>].</p> <p><b>2b</b>: IR (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, –40 °C): <math>\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1960</math> vs, 1875 vs (CO); 1535 m (<math>\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –80 °C): <math>\delta = 12.31</math> (s, 1 H, <math>\text{Cr}=\text{CH}</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –80 °C): <math>\delta = 254.2</math> (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>); <math>^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 135.5</math> Hz), 258.6, 261.4 (CO).</p> <p><b>3</b>: Schmp. 47 °C (Zersetzung); IR (THF, –40 °C): <math>\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1944</math> vs, 1862 vs (CO); 1522 m (<math>\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –50 °C): <math>\delta = 11.31</math> (s, 1 H, <math>\text{Cr}=\text{CH}</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –50 °C): <math>\delta = 258.0</math> (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>); <math>^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 135.7</math> Hz), 259.8, 262.4 (CO).</p> <p><b>4a</b>: Schmp. 122 °C (Zersetzung); IR: <math>\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2157</math> m (<math>\text{C}\equiv\text{NEt}</math>); 1971 vs, 1918 s (CO); 1534 m (<math>\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –20 °C): <math>\delta = 10.94</math> (s, 1 H, <math>\text{Cr}=\text{CH}</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –20 °C): <math>\delta = 170.3</math> (<math>\text{CNCH}_2\text{CH}_3</math>), 245.7, 247.9 (CO), 253.7 (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>).</p> <p><b>4b</b>: Schmp. 101 °C (Zersetzung); IR: <math>\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2170</math> m (<math>\text{C}\equiv\text{NEt}</math>); 1986 vs, 1933 s (CO); 1537 m (<math>\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR: <math>\delta = 11.75</math> (s, 1 H, <math>\text{Cr}=\text{CH}</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR: <math>\delta = 166.1</math> (<math>\text{CNCH}_2\text{CH}_3</math>), 244.9, 246.4 (CO), 249.2 (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>); <math>^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 146.0</math> Hz).</p> <p><b>5</b>: Schmp. 157 °C (Zersetzung); IR: <math>\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1963</math> vs, 1901 s (CO); 1528 m (<math>\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –20 °C): <math>\delta = 3.72</math> (d, <math>^3\text{J}(\text{H}, \text{P}) = 11.0</math> Hz, 9 H, <math>\text{P}(\text{OMe})_3</math>), 10.46 (s, 1 H, <math>\text{Cr}=\text{CH}</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –20 °C): <math>\delta = 246.3</math> (d, <math>^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 13.6</math> Hz, CO), 248.9 (d, <math>^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 72.9</math> Hz, CO), 251.0 (d, <math>^2\text{J}(\text{C}, \text{P}) = 69.5</math> Hz, <math>\text{Cr}=\text{C}</math>); <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR: <math>\delta = -143.7</math> (sept., <math>^1\text{J}(\text{P}, \text{F}) = 717</math> Hz, <math>\text{PF}_6</math>), 183.8 (<math>\text{P}(\text{OMe})_3</math>).</p> <p><b>6</b>: Schmp. 59 °C (Zersetzung); IR: <math>\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2144</math> s (<math>\text{C}\equiv\text{NBu}</math>); 1982 vs, 1928 s (CO); 1537 m (<math>\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR: <math>\delta = 11.91</math> (s, 1 H, <math>\text{Cr}=\text{CH}</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR: <math>\delta = 167.0</math> (<math>\text{CNCMe}_3</math>), 244.2, 246.5 (CO), 251.7 (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>).</p> <p><b>7</b>: IR: <math>\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1969</math> vs, 1900 s (CO); 1517 m (<math>\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, –20 °C): <math>\delta = 1.55</math> (d, <math>^2\text{J}(\text{P}, \text{H}) = 9.6</math> Hz, 9 H, <math>\text{PMe}_3</math>), 11.56 (s, 1 H, <math>\text{Cr}=\text{CH}</math>); <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}</math>-NMR: <math>\delta = 34.8</math> (<math>\text{PMe}_3</math>).</p> <p><b>8</b>: IR: <math>\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2144</math> vs, 2122 s, 2099 m (<math>\text{C}\equiv\text{NEt}</math>); 1895 vs (CO); 1509 m (<math>\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}</math>); <math>^1\text{H}</math>-NMR: 10.94 (s, 1 H, <math>\text{Cr}=\text{CH}</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}</math>-NMR: <math>\delta = 179.7</math>, 183.7 (<math>2 \times \text{CNCH}_2\text{CH}_3</math>), 254.1 (CO), 263.7 (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>); <math>^1\text{J}(\text{C}, \text{H}) = 132.7</math> Hz).</p>
---

[a] Korrekte Elementaranalysen liegen für **2a**, **3**, **4a**, **4b** und **5** vor. [b] IR-Spektren (Bruker-IFS-55-Spektrometer) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur, wenn nicht anders angegeben; NMR-Spektren (Bruker-AM-300-Spektrometer) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur, wenn nicht anders angegeben; die  $\delta_{\text{H}}$ - und  $\delta_{\text{C}}$ -Werte sind auf das Lösungsmittelrestsignal, die  $\delta_{\text{P}}$ -Werte auf 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung als externen Standard bezogen; die  $^3\text{J}(\text{H}, \text{H})$ -Kopplungskonstanten in den Isopropylgruppen betragen 6.1 Hz; Massenspektren:  $m/z$ -Werte bezogen auf das  $^{52}\text{Cr}$ -Isotop.

Signale von **2–8** ( $\delta = 249.2$ –263.7) in den protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu Dubletts aufgespalten. Die  $^1\text{J}(\text{C}, \text{H})$ -Kopplungskonstanten liegen mit 129.5–146.0 Hz im üblichen Bereich für nicht „verzerrte“ sekundäre Carbenkomplexe<sup>[6a–c, 9a]</sup>.

Die Kristallstruktur des Carbenkomplexes **4a** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt (Abb. 1)<sup>[10, 11]</sup>. Die  $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindung ist mit 203.3(5) pm etwas kürzer als die in oktaedrischen  $\text{Cr}^0$ -Aminocarbenkomplexen<sup>[3f]</sup> und erwartungsgemäß deutlich länger als die  $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindung in **1b** (172.8(8) pm). Die kurze  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung (130.4(6) pm) spiegelt den aus den spektroskopischen Daten erkennbaren Doppelbindungsanteil dieser Bindung wider<sup>[8, 12]</sup>. Die aus den Atomen Cr, C6, N1, C7 und C8 aufgespannte Ebene des Aminocarbenliganden ist nahezu senkrecht zur  $\text{Cp}^*$ -Ringenebene (Diederwinkel zwischen den besten Ebenen 85.9(2)°).

Mit den Verbindungen **2–8** ist erstmals die Isolierung und die Charakterisierung von  $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Aminocarbenkomplexen gelungen. Auch heteroatomfreie Derivate sollten auf diesem Weg zugänglich sein, wie erste Protonierungsreaktionen von Chrom-Phenylcarbinokomplexen ergaben. Es bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten, das hier realisierte Synthesekonzept auch

