

sible Oxidation bei $E_{1/2} = -0.45$ und $+0.66$ V bzw. $E_p = +1.3$ V auf, die den Redoxpaaren $[\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}]/[\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{V}}]$, $[\text{Ir}^{\text{III}}/\text{Ir}^{\text{IV}}]/[\text{Ir}^{\text{IV}}/\text{Ir}^{\text{V}}]$ 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 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. Umkristallisiert 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 CH_2Cl_2 (20 mL) wurde 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 CH_2Cl_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 $i\text{PrSH}$ erhält, 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, MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), Messung bei Raumtemperatur, Lorentz-, Polarisations- und empirische Absorptionskorrektur (Ψ -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 ($2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, ω -2θ-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. Restelektronendichte $-3.49/+6.26 \text{ e \AA}^{-3}$ (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 ($2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, ω -2θ-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. Restelektronendichte $-1.03/+1.54 \text{ e \AA}^{-3}$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) 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: tecched@chemcrys.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. Böge, 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. Hörning, 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. Selmann, 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 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$; Vorschubgeschwindigkeit: 0.05 Vs^{-1} (**2**), 0.2 Vs^{-1} (**3**); Bezugselektrode: gesättigte Kalomelelektrode.
- [13] TEXSAN: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corp., 1985 und 1992.

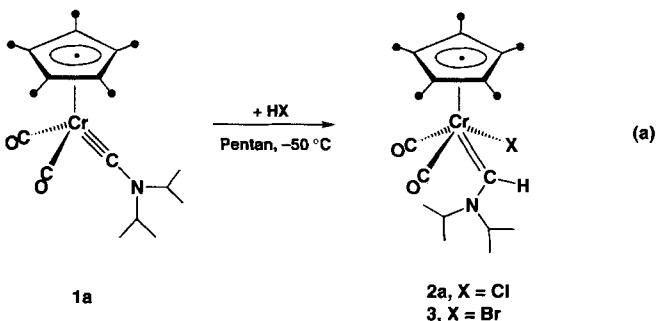
Carbenkomplexe des zweiwertigen Chroms**

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

Professor Dr. Max Herberhold zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche einkernige Chrom(0)-Carbenkomplexe sind seit ihrer Entdeckung durch E. O. Fischer^[1] hergestellt worden und haben in der metallorganischen Chemie und in der organischen Synthese einen besonderen Stellenwert erlangt^[2, 3]. Im Vergleich dazu sind Carbenkomplexe des Chroms in höheren Oxidationsstufen äußerst selten. So gelang die Synthese von einigen Cr^1 -Carbenkomplexen durch Oxidation von Cr^0 -Vorstufen^[4] oder durch Transmetallierung von $[(\text{tmeda})\text{CrCl}_2]$ mit LiCH_2Ph ^[5] (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyleniamin). Carbenkomplexe des zweiwertigen Chroms sind – anders als analoge Molybdän(II)- und Wolfram(II)-Komplexe – unbekannt^[6]. Wir berichten hier über Synthese, Struktur und Reaktionen erster Chrom(II)-Carbenkomplexe.

Die Umsetzung von **1a**^[7] mit einem Äquivalent wasserfreier HCl oder HBr in Pentan bei -50°C führt selektiv zu den Chrom(II)-Aminocarbenkomplexen **2a** und **3** [Gl. (a); die Punkte am Cyclopentadienyliganden 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-Köhne

Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin

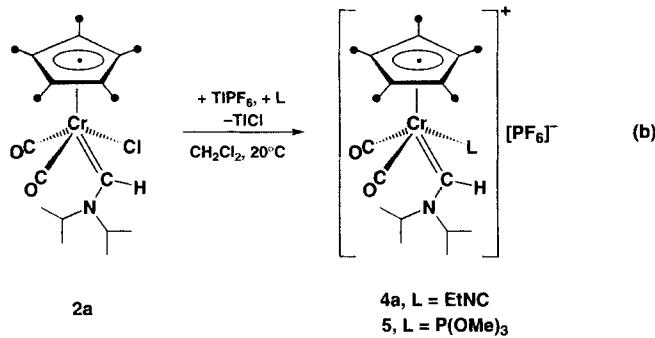
Telefax: Int. + 30/28468639

E-mail: filippou@chemie.hu-berlin.de

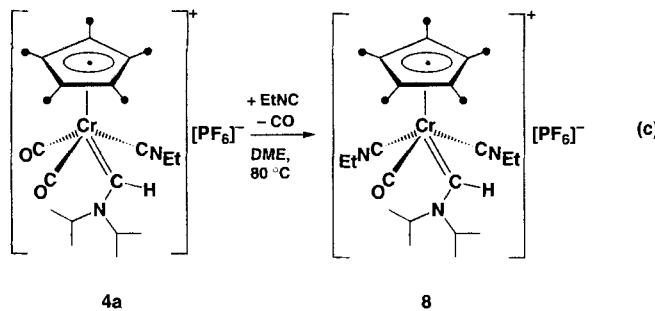
[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

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 $[Cp^*(CO)_2(X)-W=C(H)NET_2]$ ($Cp^* = C_5Me_5$; X = Cl, Br, I) (Schmp. 137–150 °C)^[6b]. Aus $[Cp(CO)_2Cr\equiv CNiPr_2]$ **1b** und HCl erhält man analog den roten, thermolabilen Aminocarbenkomplex $[Cp(CO)_2(Cl)Cr=C(H)NiPr_2]$ **2b**.

Wird der Halogenoligand in **2a** und in **3** mit $TiPF_6$ 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 $[Cp(CO)_2(L)Cr=C(H)NiPr_2]PF_6$ (**4b**; L = EtNC; **6**; L = tBuNC; **7**; L = PMe₃) aus **2b** demonstrieren. Ausgehend von solchen Verbindungen sind durch Substitution eines Carbonylliganzen auch elektronenreichere Cr^{II}-Carbenkomplexe zugänglich. So liefert die Umsetzung von **4a** mit EtNC das Salz **8** [Gl. (c)]. Die kationischen Cr^{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 Cr^{II}-Aminocarbenkomplexe weisen im Bereich 1509–1537 cm^{–1} eine Absorptionsbande mittlerer Intensität für die $\tilde{\nu}(C_{Carben}-N)$ -Streckschwingung auf, was auf die starke π -Konjugation der Aminogruppe mit der Cr-C-Doppelbindung hinweist^[3f, 8]. Zahl und relative Intensität der $\tilde{\nu}(CO)$ -Absorptionsbanden von **2**–**7** und der $\tilde{\nu}(C\equiv NET)$ -Absorptionsbanden von **8** deuten auf die laterale Anordnung dieser Liganden in der Koordinationssphäre hin. In den ¹H-NMR-Spektren von **2**–**8** tritt jeweils ein stark tieffeldverschobenes Singulett für das am Carbenkohlenstoffatom gebundene Proton auf ($\delta = 10.46$ –12.31)^[6c, 9]. Dementsprechend sind die Carbenkohlenstoff-

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

2a: Schmp. 57 °C (Zersetzung); IR (CH_2Cl_2 , –40 °C): $\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 1942 vs, 1856 vs (CO); 1527 m ($C_{Carben}-N$); ¹ H-NMR (CD_2Cl_2 , –15 °C): δ = 1.14 (d, 3H, $CHMe_A$), 1.23 (d, 3H, $CHMe_B$), 1.24 (d, 3H, $CHMe_C$), 1.34 (d, 3H, $CHMe_D$), 1.70 (s, 1H, C_5Me_5); 3.87 (sept., 1H, $CHMe_{A,B}$), 4.24 (sept., 1H, $CHMe_{C,D}$), 11.29 (s, 1H, Cr=CH); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD_2Cl_2 , –15 °C): δ = 9.7 (C_5Me_5), 19.4, 21.3, 24.0, 24.2 (2 \times $CHMe_2$), 51.4, 60.7 (2 \times $CHMe_2$), 104.1 (C_5Me_5), 260.3 (Cr=C; ¹ J(C,H) = 129.5 Hz), 260.5, 263.8 (CO); EI-MS (70 eV): m/z : 355 [$M^+ - HCl$], 327 [$M^+ - HCl - CO$], 312 [$M^+ - HCl - iPr$], 299 [$M^+ - HCl - 2CO$], 284 [$M^+ - HCl - iPr - CO$], 256 [$M^+ - HCl - 2CO - iPr$], 214 [$M^+ - HCl - 2CO - iPr - MeC(H)=CH_2$], 187 [$M^+ - HCl - 2CO - iPr - MeC(H)=CH_2 - HCN$].
2b: IR (CH_2Cl_2 , –40 °C): $\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 1960 vs, 1875 vs (CO); 1535 m ($C_{Carben}-N$); ¹ H-NMR (CD_2Cl_2 , –80 °C): δ = 12.31 (s, 1H, Cr=CH); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD_2Cl_2 , –80 °C): δ = 254.2 (Cr=C; ¹ J(C,H) = 135.5 Hz), 258.6, 261.4 (CO).
3: Schmp. 47 °C (Zersetzung); IR (THF, –40 °C): $\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 1944 vs, 1862 vs (CO); 1522 m ($C_{Carben}-N$); ¹ H-NMR (CD_2Cl_2 , –50 °C): δ = 11.31 (s, 1H, Cr=CH); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD_2Cl_2 , –50 °C): δ = 258.0 (Cr=C; ¹ J(C,H) = 135.7 Hz), 259.8, 262.4 (CO).
4a: Schmp. 122 °C (Zersetzung); IR: $\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 2157 m ($C\equiv NEt$); 1971 vs, 1918 s (CO); 1534 m ($C_{Carben}-N$); ¹ H-NMR (CD_2Cl_2 , –20 °C): δ = 10.94 (s, 1H, Cr=CH); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD_2Cl_2 , –20 °C): δ = 170.3 ($CNCH_2CH_3$), 245.7, 247.9 (CO), 253.7 (Cr=C).
4b: Schmp. 101 °C (Zersetzung); IR: $\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 2170 m ($C\equiv NEt$); 1986 vs, 1933 s (CO); 1537 m ($C_{Carben}-N$); ¹ H-NMR: δ = 11.75 (s, 1H, Cr=CH); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 166.1 ($CNCH_2CH_3$), 244.9, 246.4 (CO), 249.2 (Cr=C, ¹ J(C,H) = 146.0 Hz).
5: Schmp. 157 °C (Zersetzung); IR: $\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 1963 vs, 1901 s (CO); 1528 m ($C_{Carben}-N$); ¹ H-NMR (CD_2Cl_2 , –20 °C): δ = 3.72 (d, ³ J(H,P) = 11.0 Hz, 9H, $P(OMe)_3$), 10.46 (s, 1H, Cr=CH); ¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD_2Cl_2 , –20 °C): δ = 246.3 (d, ² J(C,P) = 13.6 Hz, CO), 248.9 (d, ² J(C,P) = 72.9 Hz, CO), 251.0 (d, ² J(C,P) = 69.5 Hz, Cr=C); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = –143.7 (sept., ¹ J(P,F) = 717 Hz, PF ₆), 183.8 ($P(OMe)_3$).
6: Schmp. 59 °C (Zersetzung); IR: $\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 2144 s ($C\equiv NiBu$); 1982 vs, 1928 s (CO); 1537 m ($C_{Carben}-N$); ¹ H-NMR: δ = 11.91 (s, 1H, Cr=CH); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 167.0 ($CNCMe_2$), 244.2, 246.5 (CO), 251.7 (Cr=C).
7: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 1969 vs, 1900 s (CO); 1517 m ($C_{Carben}-N$); ¹ H-NMR (CD_2Cl_2 , –20 °C): δ = 1.55 (d, ² J(P,H) = 9.6 Hz, 9H, PM_3), 11.56 (s, 1H, Cr=CH); ³¹ P{ ¹ H}-NMR: δ = 34.8 (PM_3).
8: IR: $\tilde{\nu}$ [cm ^{–1}] = 2144 vs, 2122 s, 2099 m ($C\equiv NET$); 1895 vs (CO); 1509 m ($C_{Carben}-N$); ¹ H-NMR: 10.94 (s, 1H, Cr=CH); ¹³ C{ ¹ H}-NMR: δ = 179.7, 183.7 (2 \times $CNCH_2CH_3$), 254.1 (CO), 263.7 (Cr=C; ¹ J(C,H) = 132.7 Hz).

[a] Korrekte Elementaranalysen liegen für **2a**, **3**, **4a**, **4b** und **5** vor. [b] IR-Spektren (Bruker-IFS-55-Spektrometer) in CH_3Cl bei Raumtemperatur, wenn nicht anders angegeben; NMR-Spektren (Bruker-AM-300-Spektrometer) in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur, wenn nicht anders angegeben; die δ_{1^H} - und δ_{13C} -Werte sind auf das Lösungsmittelrestsignal, die δ_P -Werte auf 85proz. H_3PO_4 -Lösung als externen Standard bezogen; die ³J(H,H)-Kopplungskonstanten in den Isopropylgruppen betragen 6.1 Hz; Massenspektren: m/z -Werte bezogen auf das ⁵²Cr-Isotop.

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

Die Kristallstruktur des Carbenkomplexes **4a** wurde durch Röntgenbeugung bestimmt (Abb. 1)^[10, 11]. Die Cr-C_{Carben}-Bindung ist mit 203.3(5) pm etwas kürzer als die in oktaedrischen Cr⁰-Aminocarbenkomplexen^[3f] und erwartungsgemäß deutlich länger als die Cr-C_{Carben}-Bindung in **1b** (172.8(8) pm). Die kurze C_{Carben}-N-Bindung (130.4(6) pm) spiegelt den aus den spektroskopischen Daten erkennbaren Doppelbindungsanteil dieser Bindung wider^[8, 12]. Die aus den Atomen Cr, C6, N1, C7 und C8 aufgespannte Ebene des Aminocarbenliganden ist nahezu senkrecht zur Cp*-Ringebene (Diederwinkel zwischen den besten Ebenen 85.9(2)°).

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

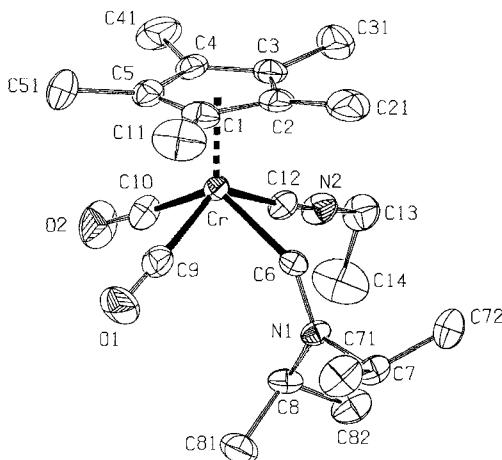


Abb. 1. Struktur des Kations in **4a** (PLATON-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: Cr-C6 203.3(5), Cr-C9 184.4(5), Cr-C10 186.1(5), Cr-C12 198.0(5), Cr-Cp*Schwerpunkt 186.12(7), C6-N1 130.4(6), C7-N1 151.9(6), C8-N1 148.7(6), C12-N2 115.1(6); Cr-C6-N1 138.0(3), Cr-C12-N2 174.1(4), C6-Cr-C9 74.9(2), C6-Cr-C10 125.0(2), C6-Cr-C12 80.9(2), C9-Cr-C10 77.3(2), C9-Cr-C12 125.6(2), C10-Cr-C12 78.2(2).

auf Cp-freie Carbenkomplexe des Chroms zu übertragen und deren Rolle bei chromvermittelten C-C-Verknüpfungen^[13] festzustellen.

Experimentelles

2a: Eine Lösung von **1a** (0.355 g, 1.00 mmol) in 20 mL Pentan wird bei -50°C tropfenweise mit einer 1 M Lösung von HCl in Diethylether (1 mL, 1.00 mmol) versetzt und 15 min gerührt. Dabei fällt ein roter Niederschlag aus. Die überstehende, gelbliche Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag zweimal mit kaltem Pentan (-50°C) gewaschen. Ausbeute 0.39 g (quantitativ), rotes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 57 °C (Zersetzung).

4a: Eine Lösung von **2a** (0.39 g, 1.00 mmol) in 20 mL CH_2Cl_2 wird bei -78°C mit 0.060 g (0.08 mL, 1.09 mmol) EtNC und 0.35 g (1.00 mmol) TiPF_6 versetzt, die Reaktionsmischung auf 0°C erwärmt und 1 h gerührt. Die erhaltene, gelbe Suspension wird mit 10 mL Diethylether versetzt, die Ti-Salze abfiltriert, das Filtrat auf wenige mL eingengegnet und **4a** mit einer Et_2O /Pentan-Mischung (1/1) gefällt. Der gelbe Niederschlag wird in möglichst wenig THF gelöst und das Produkt mit Et_2O erneut gefällt. Ausbeute 0.50 g (90%), gelbes Pulver, Schmp. 122 °C (Zersetzung).

8: Eine Lösung von **4a** (0.265 g, 0.48 mmol) in 20 mL 1,2-Dimethoxyethan wird mit 0.030 g (0.04 mL, 0.54 mmol) EtNC versetzt und solange auf 80°C erhitzt, bis im IR-Spektrum der Reaktionslösung die $\tilde{\nu}(\text{CO})$ -Banden von **4a** bei 1963 und 1906 cm^{-1} nicht mehr auftreten (12 h). Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand an silanisiertem Kieselgel bei -10°C chromatographiert und das Produkt mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (5/1) eluiert. Ausbeute 0.20 g (72%), braunes Pulver.

Eingegangen am 4. Dezember 1995 [Z 8611]

Stichworte: Carbenkomplexe · Carbinkomplexe · Chromverbindungen · Protonierungen

- [1] E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445.
- [2] Die Carbengruppe wird in allen Komplexen als ein neutraler Zwei-Elektronen-Ligand betrachtet.
- [3] a) E. O. Fischer, *Pure Appl. Chem.* **1970**, *24*, 407; b) D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545; c) F. A. Cotton, C. M. Lukehart, *Prog. Inorg. Chem.* **1972**, *16*, 487; d) E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 651; e) F. J. Brown, *Prog. Inorg. Chem.* **1980**, *27*, 1; f) K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, 1983; g) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587; h) K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *334*, 9; i) R. Aumann, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1456; j) L. S. Hegedus, *Pure Appl. Chem.*

1990, *62*, 691; k) H. Rudler, M. Audouin, E. Chelain, B. Denise, R. Goumont, A. Massoud, A. Parlier, A. Pacreau, M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 503; l) W. A. Herrmann, J. L. Hubbard, I. Bernal, J. D. Korp, B. L. Haymore, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2978.

- [4] a) M. F. Lappert, R. W. McCabe, J. J. MacQuitty, P. L. Pye, P. I. Riley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 90; b) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185.

- [5] S. Hao, J.-I. Song, P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1994**, *13*, 1326.
- [6] a) J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1739; b) S. J. Holmes, D. N. Clark, H. W. Turner, R. R. Schrock, *ibid.* **1982**, *104*, 6322; c) F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C45; d) J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, F. G. A. Stone, A. Stringer, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *100*, 23; e) V. A. Osborn, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1985**, 1744; f) A. Mayr, M. F. Asaro, M. A. Kjelsberg, K. S. Lee, D. Van Engen, *Organometallics* **1987**, *6*, 432; g) H. Adams, N. A. Bailey, G. W. Bentley, C. E. Tattershall, B. F. Taylor, M. J. Winter, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1992**, 533; h) B. Lungwitz, A. C. Filippou, *NATO ASI Ser. Ser. C*, **1993**, 392, 249.

- [7] A. C. Filippou, K. Wanninger, C. Mehner, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 99.

- [8] a) E. Moser, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 275; b) M. F. Lappert, *ibid.* **1975**, *100*, 139; c) W. K. Dean, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1061; d) E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert, B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3209.

- [9] a) H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1984**, 684; b) C. Borel, L. S. Hegedus, J. Krebs, Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *102*, 1101.

- [10] Kristallstrukturanalyse von **4a**: $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{CrF}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$, $M_{\text{rel.}} = 556.49$; gelbe Quader ($1.0 \times 0.5 \times 0.3$ mm) aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ durch Diffusion bei -30°C ; orthorhomatisch, Raumgruppe $P2_12_12$ (Nr. 19), $a = 8.214(3)$, $b = 14.391(4)$, $c = 22.509(10)$ Å (24 Reflexe, $2\theta_{\text{min./max.}} = 28.55^\circ/29.66^\circ$), $V = 2661(2)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.389$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.54$ mm $^{-1}$, $F(000) = 1160$, $\lambda = 71.073$ pm, $T = 193(2)$ K, STOE-STADI-Vierkreisdiffraktometer, ω - θ -Scan, $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ($0 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 17$, $0 \leq l \leq 26$); 2706 gemessene Reflexe, davon 2681 unabhängige und 2662 mit $I > 2\sigma(I)$, die für die Verfeinerung verwendet wurden. Nach Datenreduktion und Lorentz-Polarisations-Korrektur konnte die Cr-Position mit Patterson-Methoden (SHELXS-86) ermittelt werden. Die Startkoordinaten für die Leichtatome wurden durch anschließende Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXL93) bestimmt ($R = 8\%$). Nach Berücksichtigung anisotroper Auslenkungskoeffizienten für Cr, C, N und O und unter Einbeziehung der H-Atome in idealisierten Lagen ($d(\text{C},\text{H}) = 98$ pm, $U_{\text{iso}} = 0.08$ Å 3) konvergierte die Rechnung bei $R = 0.044$, ($wR(F^2) = 0.110$, GOF = 1.023 (SHELXL93), min./max. Restelektronendichte = 0.265/0.459 e Å $^{-3}$, 312 Parameter). Das an das Carben-C-Atom gebundene Wasserstoffatom H6 wurde frei verfeinert. Das Modell konnte nur befriedigend unter Annahme eines racemischen Zwillingss (Zwillingsvolumenannteil 0.54(4), SHELXL93) verfeinert werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404543 angefordert werden.

- [11] A. L. Spek, PLUTON-92, PLATON-93, graphics program, Universität Utrecht (Niederlande), 1992 und 1993; *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, C34.

- [12] a) C. Sandorfy in *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (Hrsg.: S. Patai), Interscience, London, 1970, S. 2; b) R. Allmann in *The Chemistry of the Hydrazo, Azo and Azoxy Groups* (Hrsg.: S. Patai), Interscience, London, 1975, S. 27.

- [13] a) A. Mayr, C. M. Bastos, *Prog. Inorg. Chem.* **1992**, *40*, 1; b) A. C. Filippou in *45 Jahre Fonds der Chemischen Industrie* (Hrsg.: Verband der Chemischen Industrie), Frankfurt, 1995, S. 209.