

Auch der Ru-C2-Abstand ist in Einklang mit einer Ru-C-Wechselwirkung und paßt gut zum Abstand (2.38(2) Å) des Kohlenstoffatoms einer Methylengruppe mit agostischer Wechselwirkung in  $[\text{Ru}(\eta^3\text{-Butenyl})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{PF}_6]$ <sup>[7]</sup>. Die C-C-Doppelbindung des Alkens ist nahezu parallel zur H2-Re-P1-Achse; die Re-C2-Bindung ist signifikant kürzer als die Re-C3-Bindung. Dies erinnert stark an die Koordinationsweise von verbrückenden,  $\eta^1, \eta^2$ -gebundenen Alkenylgruppen<sup>[8]</sup>.

Man könnte deshalb diese Koordinationsweise auch als eine gehemmte Wanderung eines Hydridoliganden von einem Metallzentrum (in diesem Falle Ruthenium) zu einer verbrückenden,  $\eta^1, \eta^2$ -gebundenen Alkenylgruppe betrachten. Diese Koordinationsweise entspricht somit dem letzten Schritt in der Hydrierung eines Alkins und Bildung des entsprechenden Alkens an einer Heterodimetall-Einheit. Zur agostischen Wechselwirkung ist anzumerken, daß die Verbindung formal ein 32-Elektronen-Dimetallkomplex ist, das heißt, es fehlen zwei Elektronen zur Edelgas-konfiguration. Diese koordinative Ungesättigtheit erklärt sicherlich die Stabilisierung dieser ungewöhnlichen Alken-Koordination in den Komplexen 3–6.

Um einen besseren Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen und um die Herkunft der Wasserstoffatome aufzuklären, die auf das Alkin übertragen werden, haben wir 2 mit  $\text{PhC}\equiv\text{CD}$  umgesetzt. Im Produkt,  $[\text{D}_2]\text{-3}$ , haben die Signale von H(b) und H(d) im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weniger als 10% der Intensität der Signale von H(a) und H(c). Dies zeigt, daß Styrol über einen Hydridtransfer von Komplex 2 gebildet wird und daß einer der verbrückenden Hydridoliganden in 3 aus der oxidativen Addition eines zweiten Moleküls Phenylacetylen stammt, wodurch der Acetylidligand gebildet wird.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die Komplexe 1 und 2 wurden nach bekannten Methoden hergestellt [3].

Generelle Vorschrift: Zu 0.2 g (0.14 mmol) 2 in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) wurden 0.8 mmol des Alkins gegeben, und die Lösung wurde bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von Methanol (4 mL) und Kühlen auf  $-20^\circ\text{C}$  konnten 3 (65%), 4 (26%), 5 (36%) und 6 (19%) isoliert werden. – Alternative Darstellung von 3: Zu einer Lösung von 0.2 g von 1 in THF (20 mL) wurden 0.1 mL Phenylacetylen sowie 0.3 mL *tert*-Butylethylen gegeben, und die Mischung wurde 5 h auf  $50^\circ\text{C}$  erwärmt. Aufgearbeitet wurde wie zuvor beschrieben; 3 wurde in 75% Ausbeute isoliert.

Eingegangen am 25. Oktober 1994 [Z 7424]

**Stichworte:** Agostische Wechselwirkungen · C-H-Aktivierung · Rheniumverbindungen · Rutheniumverbindungen · Zweikernkomplexe

- [1] Siehe beispielsweise E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 91; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, 65, 219.
- [2] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1.
- [3] a) M. Cazanoue, Z. He, D. Neibecker, R. Mathieu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 307; b) Z. He, D. Neibecker, N. Lugan, R. Mathieu, *Organometallics* **1992**, 11, 817; c) Z. He, S. Nefedov, N. Lugan, D. Neibecker, R. Mathieu, *ibid.* **1993**, 12, 3837.
- [4] K. W. Lee, W. T. Pennington, A. W. Cordes, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 631.
- [5] Ein ähnlicher Wert (110 Hz) wurde für eine  $\text{sp}^2\text{-C-H}$ -Gruppe mit agostischer Wechselwirkung zu einem Zirkoniumzentrum gefunden: F. R. Lemke, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8466.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von 5,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{C}_{82}\text{H}_{77}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{ReRu}$ ; Kristallgröße  $0.40 \times 0.20 \times 0.10$  mm; monokline Raumgruppe  $C2/c$ ;  $Z = 8$ ;  $a = 25.119(2)$ ,  $b = 14.637(2)$ ,  $c = 38.971(3)$  Å,  $\beta = 94.40(1)^\circ$ ;  $V = 14286(3)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.481$  g cm<sup>-3</sup>;  $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$ ;  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å; Graphit-Monochromator;  $\omega$ -2 $\theta$ -Scan;  $T = 293$  K; 8978 gemessene Reflexe, 8755 unabhängige Reflexe, davon 5147 beobachtet ( $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ ); Lp-Korrektur, Gaußsche Absorptionskorrektur,  $\mu = 2.04$  mm<sup>-1</sup> ( $T_{\text{min}} = 0.637$ ,  $T_{\text{max}} = 0.800$ ); direkte Methoden (SHELXS-86); Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate, Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, außer denen

der Phenylringe, die als isotrope, starre Gruppen verfeinert wurden (C-C = 1.395 Å), und denen der  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ -Kette (Sauerstoffatom O3 und Methylkohlenstoffatom C9 sind fehlgeordnet) und den zwei fehlgeordneten Kohlenstoffatomen des Solvens Dichlormethan. H-Atome an fehlgeordneten Atomen wurden nicht berechnet, weitere H-Atome wurden in einer Differenz-Fourier-Karte lokalisiert, diejenigen an C4 und C5 sowie an den Phenylringen wurden mit Geometriebeschränkung (C-H = 0.97 Å) in die Berechnungen eingeführt, die H-Atome an C2 und C3 wurden verfeinert, die beiden verbrückenden Hydridoliganden wurden mit Moleküldynamik-Methoden (Orpen) berechnet und variabel gehalten. Schwingungsparameter = 341,  $R(F_o) = 0.037$ ,  $R_w = 0.048$ ,  $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0011 F_o^2]$ ,  $S = 1.097$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[7] T. V. Ashworth, A. A. Chalmer, E. Meintjies, H. Oosthuizen, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 237.

[8] Siehe beispielsweise den Fall eines  $\text{Re}_2$ -Komplexes: K. W. Lee, W. T. Pennington, A. W. Cordes, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 631.

## Aminocarbin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe – Synthese, Struktur und Reaktivität\*\*

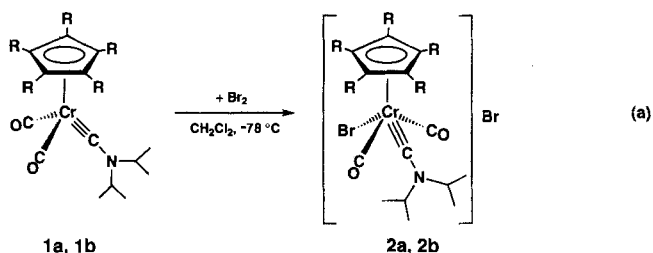
Alexander C. Filippou\*, Bernhard Lungwitz, Klaus M. A. Wanninger und Eberhardt Herdtweck

Im Jahre 1975 berichteten R. R. Schrock et al. über die Synthese von  $[\text{Li}(\text{dmp})][(\text{tBuCH}_2)_3\text{Ta}\equiv\text{CrBu}]$ , dmp = *N,N'*-Dimethylpiperazin, dem ersten Carbin-Komplex eines Übergangsmetalls in hoher Oxidationszahl<sup>[1]</sup>. Zahlreiche Carbin-Komplexe dieses Typs von Übergangsmetallen der zweiten und dritten Reihe sind in der Folgezeit dargestellt worden<sup>[2]</sup>. Darunter sind insbesondere Molybdän- und Wolfram-Komplexe des Typs  $[(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{CR}']$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$ ;  $\text{R}' = \text{Amino}$ ) als Katalysatoren zur Metathese von Alkinen eingehend untersucht worden<sup>[3]</sup>. Für die Synthese dieser Komplexe sind im wesentlichen zwei Methoden entwickelt worden. Die erste beruht auf der Umsetzung von  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ - und  $\text{W}^{\text{VI}}$ -Halogeniden mit Alkylolithiumverbindungen<sup>[4]</sup> und die zweite auf der oxidativen Decarbonylierung von Carbin-Komplexen des Fischer-Typs<sup>[5]</sup>. Dagegen sind analoge Carbin-Komplexe von Übergangsmetallen der ersten Reihe bis heute nicht bekannt. So blieben bisher Versuche zur Darstellung von Chrom-Carbin-Komplexen des Schrock-Typs wegen der oxidierenden Wirkung von  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ -Halogeniden auf Alkylierungsmittel<sup>[6]</sup> oder der leichten oxidativen Spaltung der Chrom-Kohlenstoff-Dreifachbindung in Carbin-Komplexen des Fischer-Typs erfolglos<sup>[7]</sup>. Wir berichten hier über die Synthese, die Struktur und das Reaktionsverhalten der ersten Carbin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe.

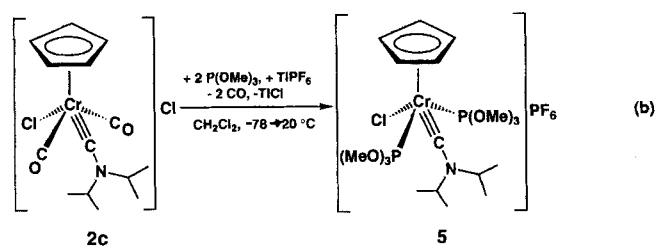
Die Oxidation von 1a und 1b<sup>[8]</sup> mit Brom in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  führt selektiv zu den kationischen Aminocarbin-Komplexen in 2a und in 2b [Gl. (a)]. In analoger Weise erhält man aus 1a und  $\text{PhICl}_2$  den kationischen Chloro-Komplex in

[\*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dipl.-Chem. B. Lungwitz  
Institut für Anorganische und Allgemeine Chemie der Humboldt-Universität  
Hessische Straße 1–2, D-10115 Berlin  
Telefax: Int. + 30/28468-639  
Dipl.-Chem. K. M. A. Wanninger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr  
Dr. E. Herdtweck  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Professor Dr. E. O. Fischer und Herrn Prof. Dr. W. A. Herrmann für Unterstützung.

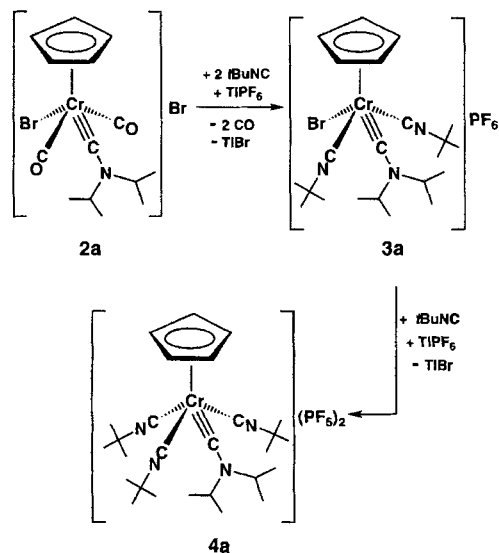


a: R = H; b: R = Me



[Cp(Cl)(CO)<sub>2</sub>Cr≡CNiPr<sub>2</sub>]Cl **2c**. Im Gegensatz dazu führt die Oxidation der analogen Molybdän- und Wolfram-Komplexe [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>M≡CNEt<sub>2</sub>] mit Halogenen zu den neutralen Monocarbonyl-Oxidationsprodukten *cis*-(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>R<sub>5</sub>)X<sub>2</sub>(CO)-M≡CNEt<sub>2</sub>] (R = H, Me; X = Cl, Br, I)<sup>[5b, c, f]</sup>.

Die Salze **2a–c** werden als ockergelbe, sehr thermolabile Feststoffe isoliert (Zersetzung in Substanz ab ca. –50 °C). Ihre geringe thermische Stabilität ist auf die labilen Chrom-Carbonyl-Bindungen zurückzuführen<sup>[9]</sup>. Die thermische Zersetzung in Lösung führt nach Abspaltung beider CO-Liganden zu blauen, paramagnetischen Produkten, deren Struktur bisher nicht aufgeklärt werden konnte. Wird jedoch das Halogenid-Gegenion in **2a–c** durch TlPF<sub>6</sub> abgefangen, so können nach CO-Austausch auch thermisch stabile Aminocarin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe erhalten werden. So führt die Umsetzung von **2a** mit TlPF<sub>6</sub> und *t*BuNC zum Salz **3a** mit einem monokationischen Aminocarin-Komplex, welcher mit weiterem TlPF<sub>6</sub> und *t*BuNC in den dikationischen Aminocarin-Komplex in **4a** überführt werden kann (Schema 1). Aus **2b** entsteht mit TlPF<sub>6</sub> und *t*BuNC sogar direkt das zu **4a** analoge Pentamethylcyclopentadienyl(Cp\*)-Derivat [Cp\*(*t*BuNC)<sub>3</sub>Cr≡CNiPr<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> **4b**.

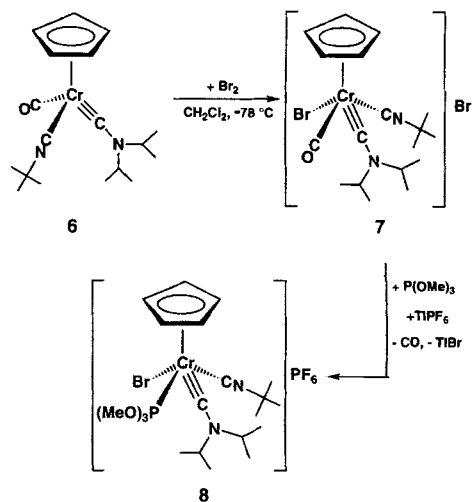


Schema 1.

In ähnlicher Weise erhält man aus **2c** mit TlPF<sub>6</sub> und P(OMe)<sub>3</sub> das Salz **5** mit einem kationischen Aminocarin-Komplex [Gl. (b)]. Auch gemischt-substituierte Derivate sind auf diesem Weg zugänglich, wie die selektive Oxidation von **6**<sup>[8]</sup> mit Brom zum thermolabilen, sandfarbenen Aminocarin-Komplex in **7** (Schmp. = ca. –50 °C (Zers.)) und dessen Umwand-

lung mit TlPF<sub>6</sub> und *t*BuNC zum Kation in **8** (Schmp. = 83 °C (Zers.)) zeigen (Schema 2).

Die carbonylfreien kationischen Aminocarin-Chrom-Komplexe werden als gelbe (**4a**), orange-rote (**3a**, **8**), rote (**4b**) und



Schema 2.

braune Feststoffe (**5**) isoliert, welche, anders als die Salze **2a–c** und **7** mit ihren carbonylhaltigen kationischen Komplexen thermisch erstaunlich stabil sind (siehe *Experimentelles*). Die Zusammensetzung und Konstitution der Salze **2–5**, **7** und **8** wurden durch Elementaranalysen, IR-, NMR- und Massenspektren belegt (Tabelle 1). So zeichnen sich die Aminocarin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe in den IR-Spektren durch eine intensive Absorption der ν(C<sub>Carbin</sub>≡N)-Streckschwingung im Bereich 1560–1637 cm<sup>–1</sup> aus (Tabelle 1). Dies ist eine etwas niedrigere Frequenz als die der ν(C≡N)-Streckschwingung von Immonium-Ionen [R<sub>2</sub>C=NR<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (1640–1690 cm<sup>–1</sup>)<sup>[10]</sup> und zeigt die starke π-Konjugation der Aminogruppe mit der Chrom-Kohlenstoff-Dreifachbindung an<sup>[8, 9]</sup>. Die ν(C<sub>Carbin</sub>≡N)-Absorption der Aminocarin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe erscheint bei höheren Wellenzahlen als die der Edukte **1a**, **1b** und **6** (ν(C≡N) = 1519–1552 cm<sup>–1</sup>)<sup>[8]</sup> und verschiebt sich in der Reihenfolge **2a**, **2c** > **7** > **3a** > **8** > **5** als Folge der zunehmenden Elektronendichte am Metallzentrum und der damit verbundenen stärkeren Chrom-Carin-Rückbindung nach niedrigeren Wellenzahlen<sup>[5b–f]</sup>. Zahl und relative Intensität der ν(CO)- und ν(C≡NtBu)-Absorptionsbanden der Komplexe in **2a–c** und **3a** zeigen die diagonale Anordnung dieser Liganden in der Koordinationssphäre, ihre Lage die schwache Chrom-Carbonyl- und Chrom-Isocyanid-Rückbindung in diesen Verbindungen. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2a–5** beobachtet man ein Dublett für die Methyl-Protonen und ein Septett für die Methin-Protonen des Aminocarin-Liganden, welche die C<sub>s</sub>-Symmetrie dieser

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **2a–8** [a, b].

<p><b>2a:</b> IR (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-60^\circ\text{C}</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2101 \text{ m}</math>, <math>2070 \text{ vs}</math> [<math>\nu(\text{CO})</math>]; <math>1634 \text{ s}</math> [<math>\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})</math>]; <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-60^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 1.48</math> (d, 12H, <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), <math>3.93</math> (sept, 2H; <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), <math>6.19</math> (s, 5H; Cp); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-60^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 21.1</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>60.1</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>102.4</math> (Cp), <math>213.4</math> (CO), <math>318.4</math> (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>)</p> <p><b>2b:</b> IR (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-60^\circ\text{C}</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2079 \text{ m}</math>, <math>2052 \text{ vs}</math> [<math>\nu(\text{CO})</math>]; <math>1616 \text{ s}</math> [<math>\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})</math>]; <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-60^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 1.44</math> (d, 12H, <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), <math>2.10</math> (s, 15H; <math>\text{C}_5\text{Me}_5</math>), <math>3.84</math> (sept, 2H; <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-60^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 13.3</math> (<math>\text{C}_5\text{Me}_5</math>), <math>22.3</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>57.2</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>113.6</math> (<math>\text{C}_5\text{Me}_5</math>), <math>219.6</math> (CO), <math>311.7</math> (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>)</p> <p><b>2c:</b> IR (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-60^\circ\text{C}</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2111 \text{ m}</math>, <math>2079 \text{ vs}</math> [<math>\nu(\text{CO})</math>]; <math>1637 \text{ s}</math> [<math>\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})</math>]</p> <p><b>3a:</b> IR: <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2172 \text{ vs}</math> [<math>\nu(\text{C}\equiv\text{NtBu})</math>]; <math>1593 \text{ m}</math> [<math>\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})</math>]; <math>^1\text{H-NMR}</math>: <math>\delta = 1.40</math> (d, 12H; <math>\text{CHMe}_2</math>), <math>1.58</math> (s, 18H; <math>\text{Me}_3\text{C}</math>), <math>3.60</math> (sept, 2H; <math>\text{CHMe}_2</math>), <math>5.45</math> (s, 5H; <math>\text{C}_5\text{H}_5</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math>: <math>\delta = 23.2</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>30.2</math> (<math>\text{Me}_3\text{C}</math>), <math>58.7</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>60.3</math> (<math>\text{Me}_3\text{C}</math>), <math>98.8</math> (Cp), <math>158.8</math> (<math>\text{Me}_3\text{CNC}</math>), <math>325.8</math> (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>); FD-MS: <math>m/z</math> 395 [<math>M - \text{Br} + \text{N}^+</math>]</p> <p><b>4a:</b> IR (<math>\text{CH}_3\text{CN}</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2208 \text{ s}</math>, <math>2184 \text{ vs}</math> [<math>\nu(\text{C}\equiv\text{NtBu})</math>]; <math>1630 \text{ s}</math> [<math>\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})</math>]; <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_3\text{CN}</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 1.38</math> (d, 12H; <math>\text{CHMe}_2</math>), <math>1.51</math> (s, 9H; <math>\text{Me}_3\text{C}</math>), <math>1.59</math> (s, 18H; <math>2 \times \text{Me}_3\text{C}</math>), <math>3.78</math> (sept, 2H; <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), <math>5.59</math> (s, 5H; <math>\text{C}_5\text{H}_5</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_3\text{CN}</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 22.8</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>29.8</math> (<math>1 \times \text{Me}_3\text{C}</math>), <math>29.9</math> (<math>2 \times \text{Me}_3\text{C}</math>), <math>61.2</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>61.9</math> (<math>1 \times \text{Me}_3\text{C}</math>), <math>62.5</math> (<math>2 \times \text{Me}_3\text{C}</math>), <math>98.1</math> (Cp), <math>149.4</math> (<math>1 \times \text{Me}_3\text{CNC}</math>), <math>156.0</math> (<math>2 \times \text{Me}_3\text{CNC}</math>), <math>324.1</math> (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>); FD-MS (<math>\text{CH}_3\text{CN}</math>): <math>m/z</math> 395 [<math>M - \text{tBuNC} + \text{N}^+</math>]</p> <p><b>4b:</b> IR: <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2180 \text{ s}</math>, <math>2162 \text{ vs}</math> [<math>\nu(\text{C}\equiv\text{NtBu})</math>]; <math>1608 \text{ m}</math> [<math>\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})</math>]; <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_3\text{CN}</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 1.37</math> (d, 12H; <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), <math>1.52</math> (s, 9H; <math>1 \times \text{Me}_3\text{C}</math>), <math>1.61</math> (s, 18H; <math>2 \times \text{Me}_3\text{C}</math>), <math>1.97</math> (s, 15H; <math>\text{C}_5\text{Me}_5</math>), <math>3.78</math> (sept, 2H; <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_3\text{CN}</math>, <math>25^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 11.9</math> (<math>\text{C}_5\text{Me}_5</math>), <math>22.8</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>30.0</math> (<math>\text{Me}_3\text{C}</math>), <math>30.4</math> (<math>2 \times \text{Me}_3\text{C}</math>), <math>58.8</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>61.7</math> (<math>\text{Me}_3\text{C}</math>), <math>62.1</math> (<math>2 \times \text{Me}_3\text{C}</math>), <math>111.0</math> (<math>\text{C}_5\text{Me}_5</math>), <math>154.6</math> (<math>1 \times \text{Me}_3\text{CNC}</math>), <math>162.9</math> (<math>2 \times \text{Me}_3\text{CNC}</math>), <math>315.7</math> (<math>\text{Cr}=\text{C}</math>)</p> <p><b>5:</b> IR: <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1560 \text{ s}</math> [<math>\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})</math>]; <math>^1\text{H-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-10^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 1.24</math> (d, 12H; <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), <math>3.87</math> (m, <math>^3J(\text{H,P}) = 9.8 \text{ Hz}</math>; <math>\text{P}(\text{OMe})_3</math> und <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), <math>5.31</math> (t, <math>^3J(\text{P,H}) = 3.0 \text{ Hz}</math>, 5H; <math>\text{C}_5\text{H}_5</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math> (<math>\text{CD}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-10^\circ\text{C}</math>): <math>\delta = 21.6</math> (<math>\text{CHMe}_2</math>), <math>56.3</math> (pt, <math>^2J(\text{C,P}) = 8.2 \text{ Hz}</math>; <math>\text{P}(\text{OMe})_3</math>), <math>96.7</math> (Cp), <math>315.8</math> (t, <math>^2J(\text{C,P}) = 95.5 \text{ Hz}</math>; <math>\text{Cr}=\text{C}</math>); <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math>: <math>\delta = 161.1</math></p> <p><b>7:</b> IR (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, <math>-60^\circ\text{C}</math>): <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2194 \text{ s}</math> [<math>\nu(\text{C}\equiv\text{NtBu})</math>], <math>2057 \text{ vs}</math> [<math>\nu(\text{CO})</math>], <math>1621 \text{ s}</math> [<math>\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})</math>]</p> <p><b>8:</b> IR: <math>\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2173 \text{ s}</math> [<math>\nu(\text{C}\equiv\text{NtBu})</math>]; <math>1589 \text{ m}</math>, sh, <math>1575 \text{ s}</math> [<math>\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})</math>]; <math>^1\text{H-NMR}</math>: <math>\delta = 1.31</math> (d, 6H; <math>2 \times \text{CHMe}_2\text{Me}_6</math>), <math>1.36</math> (d, 6H; <math>2 \times \text{CHMe}_2\text{Me}_6</math>), <math>1.58</math> (s, 9H; <math>\text{Me}_3\text{C}</math>), <math>3.76</math> (sept, 2H; <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), <math>3.93</math> (d, <math>^3J(\text{H,P}) = 10.4 \text{ Hz}</math>, 9H; <math>\text{P}(\text{OMe})_3</math>), <math>5.36</math> (d, <math>^3J(\text{H,P}) = 3.7 \text{ Hz}</math>, 5H; <math>\text{C}_5\text{H}_5</math>); <math>^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math>: <math>\delta = 21.8</math> (<math>2 \times \text{CHMe}_2\text{Me}_6</math>), <math>22.6</math> (<math>2 \times \text{CHMe}_2\text{Me}_6</math>), <math>30.4</math> (<math>\text{Me}_3\text{C}</math>), <math>56.0</math> (d, <math>^3J(\text{C,P}) = 6.1 \text{ Hz}</math>; <math>2 \times \text{CHMe}_2</math>), <math>57.1</math> (d, <math>^2J(\text{C,P}) = 6.7 \text{ Hz}</math>; <math>\text{P}(\text{OMe})_3</math>), <math>60.3</math> (<math>\text{Me}_3\text{C}</math>), <math>97.6</math> (Cp), <math>161.1</math> (<math>\text{Me}_3\text{CNC}</math>), <math>319.6</math> (d, <math>^2J(\text{C,P}) = 95.2 \text{ Hz}</math>; <math>\text{Cr}=\text{C}</math>); <math>^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}</math>: <math>\delta = 158.7</math>; FD-MS (<math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>): <math>m/z</math> 517 [<math>M^+</math>]</p>
--

[a] Korrekte Elementaranalysen liegen für **3a–5** und **8** vor. [b] IR-Spektren (FT-IR-Spektrometer Perkin Elmer 1650) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur, wenn nichts anderes aufgeführt; NMR-Spektren (Jeol-JMX-GX-400-Spektrometer) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur, wenn nichts anderes aufgeführt;  $\delta_{\text{P}}$ - und  $\delta_{\text{C}}$ -Werte sind auf das Lösungsmittelrestsignal, die  $\delta_{\text{H}}$ -Werte auf 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Lösung als externen Standard bezogen; die  $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungskonstante in der  $\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$ -Gruppe beträgt  $6.1 \text{ Hz}$ ; Massenspektren:  $m/z$ -Werte bezogen auf das  $^{52}\text{Cr}$ - und  $^{81}\text{Br}$ -Isotop.

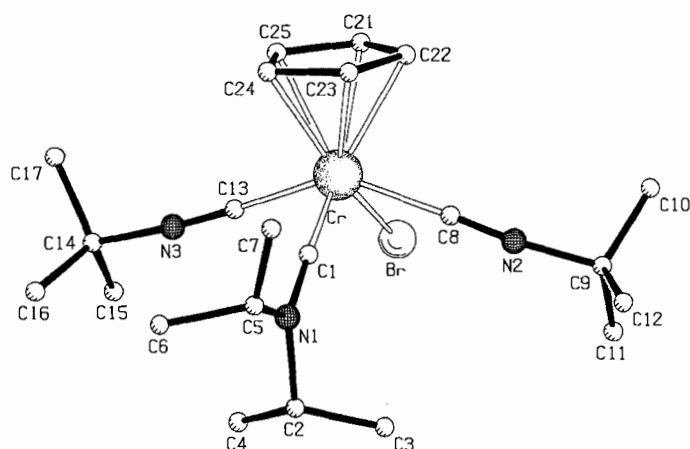


Abb. 1. Struktur des Kations in **3a** (PLUTON-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Cr–C1 174.5(3), Cr–Br 255.7(1), Cr–Cp<sub>Schwerpunkt</sub> 186.2, Cr–C8 197.6(3), Cr–C13 197.4(3), C1–N1 130.0(4); Cr–C1–N1 177.0(3), Br–Cr–C1 109.5(1), Br–Cr–C8 75.0(1), Br–Cr–C13 79.6(1), C1–Cr–C8 81.3(1), C1–Cr–C13 81.4(1), C8–Cr–C13 142.1(1), C8–N2–C9 164.1(3), C13–N3–C14 174.8(3).

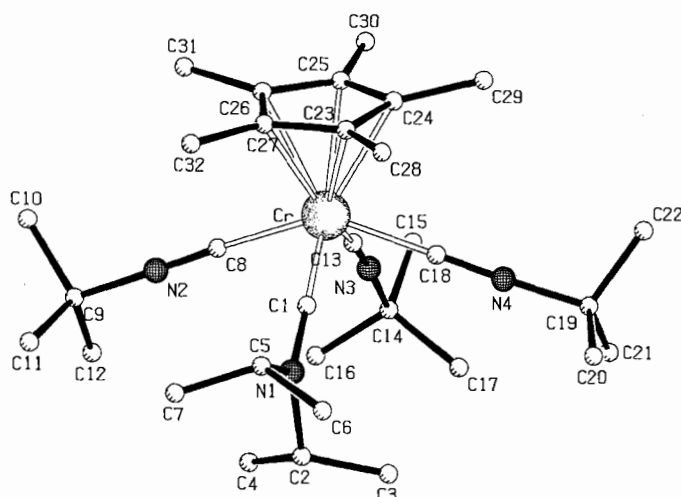


Abb. 2. Struktur des Kations in **4b** ·  $\text{CH}_3\text{CN}$  (PLUTON-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel  $^\circ$ : Cr–C1 173.5(4), Cr–Cp<sub>Schwerpunkt</sub> 186.7, Cr–C8 197.2(4), Cr–C13 199.1(5), Cr–C18 194.9(5), C1–N1 127.8(5); Cr–C1–N1 179.3(4), C1–Cr–C8 78.0(2), C1–Cr–C13 109.5(2), C1–Cr–C18 80.7(2), C8–Cr–C18 141.9(2), C8–N2–C9 176.6(5), C13–N3–C14 174.9(5), C18–N4–C19 177.1(6).

Komplexe und die schnelle Rotation der Aminogruppe um die  $\text{C}_{\text{Carbin}}\text{–N}$ -Bindung unter den Meßbedingungen belegen (Tabelle 1)<sup>[11]</sup>. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des  $\text{C}_1$ -symmetrischen Komplexes in **8** dagegen erscheinen zwei Dubletts für die diastereotopen Methyl-Protonen des Aminocarbon-Liganden. Das Carbin-Kohlenstoff-Resonanzsignal der Komplexe in **2a–5**, **7** und **8** erscheint bei deutlich tieferem Feld ( $\delta = 311.7\text{–}325.8$ ) als das entsprechende Resonanzsignal der Edukte **1a**, **1b** und **6** ( $\delta = 276.6\text{–}281.7$ )<sup>[8]</sup>. Der gleiche Trend wird auch beim Vergleich von Schrock- mit Fischer-Carbin-Komplexen von Molybdän und Wolfram beobachtet<sup>[12, 5]</sup>.

Die vorgeschlagene Struktur der Carbin-Komplexe in **3a** und **4b** wurde für den festen Zustand durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt (Abb. 1 und 2)<sup>[12]</sup>. Interessante strukturelle Aspekte von **3a** und **4b** sind a) die für Halbsandwich-Komplexe von Chrom ungewöhnliche Koordinationszahl (KZ = 5, wenn man die Koordinationspolyeder der Komplexe in **3a** und **4b** als verzerrte tetragonale Pyramiden mit dem Cp- bzw. Cp\*-Liganden auf der Spitze betrachtet)<sup>[13]</sup>; b) die mit

jeweils 174.5 und 173.5 pm sehr kurze Chrom- $\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindung von **3a** und **4b**, welche jedoch ähnlich lang wie die Cr- $\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Bindung von Aminocarbon-Komplexen von Chrom in niedriger Oxidationsstufe ist<sup>[14]</sup>; c) die trigonal-planare Koordination des Amino-Stickstoffatoms (Winkelsumme  $360^\circ$  in **3a** und **4b**), und die mit jeweils 130.0 und 127.8 pm kurze  $\text{C}_{\text{Carbin}}\text{–N}$ -Bindung, welche die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete  $\pi$ -Konjugation der Aminogruppe mit der Chrom-Kohlenstoff-Dreifachbindung bestätigen<sup>[10, 14]</sup> und d) die nahezu senkrechte Anordnung der aus den Atomen C1, N1, C2 und C5 aufgespannten Ebene des Aminocarbon-Liganden zur Cp- bzw. Cp\*-Ringebene (Diederwinkel zwischen den besten Ebenen: **3a**  $92.2^\circ$ ; **4b**  $93.4^\circ$ )<sup>[11]</sup>.

Mit den Kationen in **2–5**, **7** und **8** ist nicht nur erstmalig die Isolierung und Charakterisierung von Carbin-Komplexen von Chrom in hoher Oxidationsstufe gelungen, sondern über ihre Protonierung auch der Weg zu Carben-Komplexen von Chrom in hoher Oxidationsstufe prinzipiell offen. Es bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten, das hier realisierte Synthesekonzept auch auf Cp-freie Carbin-Komplexe von Chrom und von

weiteren Übergangsmetallen der ersten Reihe zu übertragen und den Ablauf ihrer Reaktionen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu klären.

### Experimentelles

**2a:** Eine Lösung von **1a** (0.93 g, 3.26 mmol) in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.496 g (0.16 mL, 3.11 mmol)  $\text{Br}_2$  in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt und 2 h gerührt. Die erhaltene braungelbe Lösung wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eingeeengt, das Produkt mit einer auf  $-78^\circ\text{C}$  vorgekühlten  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan-Mischung (1/5) gefällt und mehrmals mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen; Ausbeute 1.31 g (90%), gelbes Pulver, Schmp. ca.  $-50^\circ\text{C}$  (Zers.).

**3a:** Eine Lösung von **2a** (0.93 g, 2.09 mmol) in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.698 g (0.95 mL, 8.40 mmol)  $t\text{BuNC}$  in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.90 g (2.58 mmol)  $\text{TPF}_6$  versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Die erhaltene braune Reaktionsmischung wird mit wenig Ether versetzt, von den unlöslichen Ti-Salzen abfiltriert, das Filtrat auf wenige mL eingeeengt und das Produkt mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan (1/1) gefällt. Der Niederschlag wird aus THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  umgefällt. Ausbeute 0.70 g (54%), orangefarbenes, mikrokristallines Pulver, Schmp.  $117^\circ\text{C}$  (Zers.).

**4b:** Eine Lösung von **2b** (0.57 g, 1.11 mmol) in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.25 g (1.70 mL, 15.04 mmol)  $t\text{BuNC}$  in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.77 g (2.20 mmol)  $\text{TPF}_6$  versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Die erhaltene rote Reaktionsmischung wird mit wenig Ether versetzt, vom unlöslichen TiBr abfiltriert, das Filtrat auf wenige mL eingeeengt und das Produkt mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gefällt. Der Niederschlag wird in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, die Lösung von wenig rotvioletttem Nebenprodukt abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und das Produkt mit  $\text{Et}_2\text{O}$ /Pentan gefällt. Ausbeute 0.56 g (60%), rotes, mikrokristallines Pulver, Schmp.  $141^\circ\text{C}$  (Zers.).

Eingegangen am 5. Dezember 1994 [Z 7523]

**Stichworte:** Carbinkomplexe · Chromverbindungen · Oxidationen

- [1] L. J. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2935.
- [2] H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**, S. 147.
- [3] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 342–348.
- [4] a) R. R. Schrock, D. N. Clark, J. Sancho, J. H. Wengrovius, S. M. Rocklage, S. F. Pedersen, *Organometallics* **1982**, *1*, 1645–1651; b) L. G. McCullough, R. R. Schrock, J. C. Dewan, J. S. Murdzek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5987–5998.
- [5] a) A. Mayr, G. A. McDermott, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 548–549; b) A. C. Filippou, W. Grünleiner, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1572–1580; c) A. C. Filippou, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1285–1291; d) A. C. Filippou, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 143–156; e) A. C. Filippou, E. O. Fischer, W. Grünleiner, *ibid.* **1990**, *386*, 333–347; f) A. C. Filippou, W. Grünleiner, *ibid.* **1991**, *407*, 61–79.
- [6] Die oxidierende Wirkung von Chrom(vi) kann in einzelnen Fällen durch gute  $\pi$ -Donor-Liganden unterdrückt werden, was zu stabilen Organochrom(vi)-Komplexen führt: a) A. C. Sullivan, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 53–60; b) N. Meijboom, C. J. Schaverien, A. G. Orpen, *Organometallics* **1990**, *9*, 774–782; c) J. Sundermeyer, K. Weber, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 751–753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 731–733.
- [7] E. O. Fischer, A. Ruhs, H. J. Kalder, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 473–475.
- [8] A. C. Filippou, K. Wanninger, C. Mehnert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 99–109.
- [9] Der Aminocarbon-Ligand verfügt anders als Alkyl- oder Arylcarbon-Liganden nur über ein in der Ebene der Aminogruppe liegendes  $\pi$ -Acceptor-Orbital niedriger Energie [2]. Für die Metall-Carbon-Rückbindung wird daher in den Komplexen in **2a–5**, **7** und **8** primär nur ein vollständig besetztes, metallzentriertes  $\pi$ -Orbital benötigt. Das zweite  $\pi$ -Acceptor-Orbital des Aminocarbon-Liganden hat infolge der Überlappung mit dem gefüllten p-Orbital am Amino-Stickstoffatom eine deutlich höhere Energie und konkurriert in **2a–c** mit den energetisch etwa gleich liegenden  $\pi^*$ -Acceptor-Orbitalen der CO-Liganden um das andere vollständig besetzte, metallzentrierte  $\pi$ -Orbital. Diese spezifische elektronische Situation erklärt die Labilität der Chrom-Carbonyl-Bindungen von **2a–c**, die hohe Frequenz der  $\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{N})$ -Schwingung der Aminocarbon-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationszahl und die in den Kristallstrukturen von **3a**, **4b** beobachtete nahezu „senkrechte Konformation“ des Aminocarbon-Liganden.
- [10] C. Sandorfy in *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (Hrsg.: S. Patai), Interscience, London, **1970**.
- [11] Halbsandwich-Aminocarbon-Molybdän- und -Wolfram-Komplexe des Typs  $\text{cis}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_3(\text{X})_2(\text{CO})\text{M}\equiv\text{CNR}_2)]$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br}$ ;  $\text{R} = \text{H, Me}$ ;  $\text{R}' = \text{Et, iPr, Cyclohexyl}$ ), welche mit den Chrom-Komplexen in **2–5**, **7** und **8** elektronisch verwandt sind, zeigen wegen Hinderung der Rotation der Aminogruppe um die  $\text{C}_{\text{Carbin}}-\text{N}$ -Bindung temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren. Die freie Aktivierungsenthalpie für die Rotation, ermittelt über die Koaleszenztemperatur der konformationsbedingt inäquivalenten Alkylgruppen am Amino-Stickstoffatom, beträgt ca.  $10 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Rotationsbarriere ist elektronisch bedingt. So zeigen EHMO-Rechnungen an der Modellverbindung  $[\text{Cp}(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNH}_2]$ , daß das Konformer, in welchem die Amino- und die Cp-Ring-Ebene senkrecht zueinander stehen, um ca.  $10 \text{ kcal}$  stabiler als jenes, in welchem die Aminogruppe um  $90^\circ$  aus der „senkrechten Konformation“ heraus gedreht ist. In Einklang damit beobachtet man in den Kristallstrukturen von **3a**, **4b** und  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})(\text{Br})_2(\text{CO})\text{W}\equiv\text{CNET}_2]$ , daß die Amino- und die Cp- oder Cp\*-Ring-Ebene nahezu senkrecht zueinander stehen: A. C. Filippou, B. Lungwitz, H. Berke, T. Bürgi, unveröffentlicht.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von **3a**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{37}\text{BrCrF}_6\text{N}_3\text{P}$ ,  $M = 620.4$ ; orangefarbene Nadeln ( $0.36 \times 0.08 \times 0.04 \text{ mm}$ ) aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan durch Diffusion bei  $-30^\circ\text{C}$ ; monoklin,  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $a = 977.5(1)$ ,  $b = 1328.8(1)$ ,  $c = 2198.2(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 95.93(1)^\circ$  (25 Reflexe bei hohen Beugungswinkeln,  $2\theta_{\text{min/max}} = 69.8/94.0^\circ$ ),  $V = 2840 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.451 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $F_{000} = 1272$ ;  $\mu = 60.7 \text{ cm}^{-1}$ ; CAD4,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 154.184 \text{ pm}$ ;  $\theta/2\theta$ -Scan,  $8.8^\circ < \theta < 70.0^\circ$ ;  $t_{\text{max}} = 90 \text{ s}$ . Bei  $T = -110 \pm 5^\circ$  wurden 5951 Intensitäten gesammelt. Nach LP-Korrektur, der Korrektur einer geringfügigen Zersetzung ( $135.5 \text{ h}$ ,  $-7.5\%$ ) und einer empirischen Absorptionskorrektur (fünf Psi-Scan-Daten,  $C_{\text{min/max}} = 0.902/1.000$ ) verblieben nach Mittelung ( $R_m = 0.020$  (F)) 4534 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde durch eine Kombination von Patterson-Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, STRUX-IV, SHELXS-86, SDP) gelöst. Eine Isopropyl-Gruppe des Aminocarbon-Liganden ist mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit (2:1) in zwei Positionen fehlgeordnet. Mit Ausnahme dieser Atome wurden alle „Schweratome“ mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstofflagen sind in idealisierter Geometrie berechnet ( $d_{\text{C-H}}: 95 \text{ pm}$ ;  $B_{\text{H}}: 1.3 B_{\text{C}}$ ) und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Die Rechnungen konvergierten bei  $R = 0.056$  und  $R_w = 0.038$  für 3678 Reflexe ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) und 305 Variablen. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese blieb ohne Auffälligkeiten ( $e_{\text{min/max}} = +0.65/-0.78 \text{ e \AA}^{-3}$ ). Das  $\text{PF}_6$ -Anion weist eine sehr starke Libration auf, dadurch erscheinen die P-F-Abstände verkürzt. – Röntgenstrukturanalyse von **4b**:  $\text{CH}_3\text{CN}$ :  $\text{C}_{34}\text{H}_{59}\text{CrF}_{12}\text{N}_3\text{P}_2$ ,  $M = 879.8$ ; rote Nadeln (Kristallabmessungen ca.  $0.20 \times 0.20 \times 0.60 \text{ mm}$ ) aus  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$  durch Diffusion bei  $-30^\circ\text{C}$ ; orthorhombisch,  $P2_12_12_1$  (Nr. 19),  $a = 1150.4(1)$ ,  $b = 1663.2(2)$ ,  $c = 2378.6(2) \text{ pm}$  (48 Reflexe bei hohen Beugungswinkeln,  $2\theta_{\text{min/max}} = 31.8/37.6^\circ$ ),  $V = 4551 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.284 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $F_{000} = 1840$ ;  $\mu = 3.8 \text{ cm}^{-1}$ ; CAD4;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ;  $\omega$ -Scan,  $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$ ;  $t_{\text{max}} = 90 \text{ s}$ . Bei  $T = -50 \pm 3^\circ\text{C}$  wurden 4468 Intensitäten gesammelt. Nach LP-Korrektur verblieben ( $R_m = 0.020$  (F)) 4063 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde durch eine Kombination von direkten Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen und Verfeinerungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix, STRUX-IV, SHELXS-86, SDP) gelöst. Verfeinert wurden alle „Schweratome“ mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die Wasserstofflagen sind in idealisierter Geometrie berechnet ( $d_{\text{C-H}}: 95 \text{ pm}$ ;  $B_{\text{H}}: 1.3 B_{\text{C}}$ ) und in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Die Rechnungen konvergierten bei  $R = 0.075$  und  $R_w = 0.054$  für 3476 Reflexe ( $I > 2.0\sigma(I)$ ) und 470 Variablen. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese blieb ohne Auffälligkeiten ( $e_{\text{min/max}} = +0.65/-0.78 \text{ e \AA}^{-3}$ ). Die  $\text{PF}_6$ -Anionen weisen sehr starke Librationen auf, wodurch die P-F-Abstände verkürzt erscheinen. Von **4b** existiert eine weitere lösungsmittelfreie pseudo-tetragonale braune Phase. Das Chromatom liegt auf einer vierzähligen Achse, und damit sind die Liganden völlig fehlgeordnet. Offensichtlich stabilisiert Acetonitril die orthorhombische Phase um den Preis starker Librationen der  $\text{PF}_6$ -Anionen, der Fehlordnung im Lösungsmittel und unbesetzter Lagen mit einem Platzangebot von ca.  $9 \text{ bzw. } 7 \text{ \AA}^3$ . Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Lösungsmittel im Kristall unterbesetzt ist oder durch  $\text{Et}_2\text{O}$  substituiert wird. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58 816 angefordert werden.
- [13] In Cp-Halbsandwich-Komplexen hat Chrom meistens die Koordinationszahl vier. Dagegen sind Verbindungen mit fünffach koordiniertem Chrom auf Carbonyl-Komplexe des Typs  $[\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{H, Halogen, Me, SnPh}_3$ ) und  $[\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{L}_2][\text{CpCr}(\text{CO})_3]$  ( $\text{L}_2 = \text{Bis}(\text{diphenylphosphano})\text{methan (dppm)}$ ,  $1,2\text{-Bis}(\text{diphenylphosphano})\text{ethan (dppe)}$ ) beschränkt: a) A. R. Manning, D. J. Thornhill, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 637–639; b) N. A. Cooley, K. A. Watson, S. Fortler, M. C. Baird, *Organometallics* **1986**, *5*, 2563–2565; c) N. A. Cooley, P. T. F. McConnachie, M. C. Baird, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1965–1972; d) K. H. Theopold, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 263–270; e) S. K. Noh, R. A. Heintz, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1892–1893.
- [14] U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B. E. R. Schilling, H. Fischer, A. Motsch, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3349–3365.