

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 $[\text{Ru}(\eta^3\text{-Butenyl})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3][\text{PF}_6]$ ^[7]. 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, η^1, η^2 -gebundenen Alkenylgruppen^[8].

Man könnte deshalb diese Koordinationsweise auch als eine gehemmte Wanderung eines Hydridoliganden von einem Metallzentrum (in diesem Falle Ruthenium) zu einer verbrückenden, η^1, η^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 Edelgaskonfiguration. Diese koordinative Ungesättigkeit 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 PhC≡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 CH_2Cl_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 CH_2Cl_2 (4 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von Methanol (4 mL) und Kühlen auf -20°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°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. Lughan, R. Mathieu, *Organometallics* **1992**, *11*, 817; c) Z. He, S. Nefedov, N. Lughan, 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 sp^2 -C-H-Gruppe mit agostischer Wechselwirkung zu einem Zirconiumzentrum gefunden: F. R. Lemke, D. J. Szalda, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8466.
- [6] Röntgenstrukturanalyse von **5**, CH_2Cl_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, $\beta = 94.40(1)^\circ$; $V = 14286(3)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.481 \text{ g cm}^{-3}$; $2\theta_{\text{max}} = 44^\circ$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å; Graphit-Monochromator; ω - 2θ -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, $\mu = 2.04 \text{ mm}^{-1}$ ($T_{\text{min.}} = 0.637$, $T_{\text{max.}} = 0.800$); 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 CH_2OCH_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, Schwankungsparameter = 341, $R(F_0) = 0.037$, $R_w = 0.048$, $w = [\sigma^2(F_0) + 0.0011 F_0^2]$, $S = 1.097$. 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. Meintjes, H. Oosthuizen, E. Singleton, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 237.

[8] Siehe beispielsweise den Fall eines 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 $[\text{Li}(\text{dmp})][(\text{iBuCH}_2)_3\text{Ta}\equiv\text{CtBu}]$, dmp = *N,N'*-Dimethylpiperazin, dem ersten Carbin-Komplex eines Übergangsmetalls in hoher Oxidationszahl^[1]. Zahlreiche Carbin-Komplexe dieses Typs von Übergangsmetallen der zweiten und dritten Reihe sind in der Folgezeit dargestellt worden^[2]. Darunter sind insbesondere Molybdän- und Wolfram-Komplexe des Typs $[(\text{RO})_3\text{M}\equiv\text{CR}']$ (R, R' = Alkyl, Aryl; R' = Amino) als Katalysatoren zur Metathese von Alkinen eingehend untersucht worden^[3]. Für die Synthese dieser Komplexe sind im wesentlichen zwei Methoden entwickelt worden. Die erste beruht auf der Umsetzung von Mo^{VI}- und W^{VI}-Halogeniden mit Alkyllithiumverbindungen^[4] und die zweite auf der oxidativen Decarbonylierung von Carbin-Komplexen des Fischer-Typs^[5]. 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 Cr^{VI}-Halogeniden auf Alkylierungsmittel^[6] oder der leichten oxidativen Spaltung der Chrom-Kohlenstoff-Dreifachbindung in Carbin-Komplexen des Fischer-Typs erfolglos^[7]. 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**^[8] mit Brom in CH_2Cl_2 bei -78°C führt selektiv zu den kationischen Aminocarbin-Komplexen in **2a** und in **2b** [Gl. (a)]. In analoger Weise erhält man aus **1a** und 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

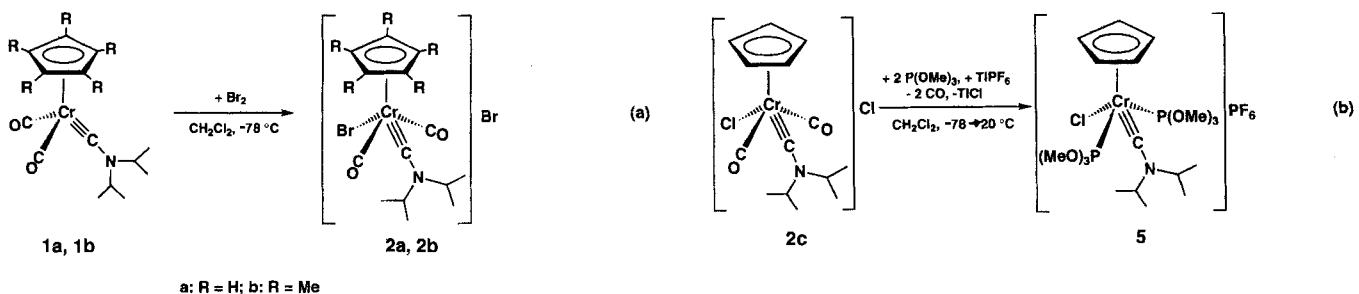
Dipl.-Chem. K. M. A. Wanninger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

Dr. E. Herdtweck

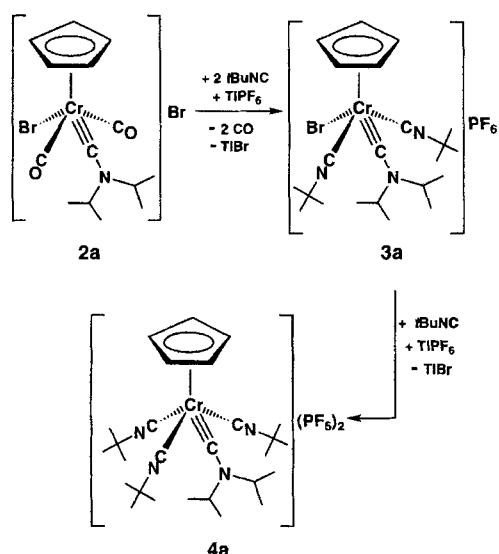
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

[**] 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.



[$\text{Cp}(\text{Cl})(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{CNiPr}_2\text{Cl}$] **2c**. Im Gegensatz dazu führt die Oxidation der analogen Molybdän- und Wolfram-Komplexe [$(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CNEt}_2$] mit Halogenen zu den neutralen Monocarbonyl-Oxidationsprodukten *cis*-[$(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{X}_2(\text{CO})\text{M}\equiv\text{CNEt}_2$] ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)^[5b, c, f].

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^[9]. 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 TiPF_6 abgefangen, so können nach CO-Austausch auch thermisch stabile Aminocarbin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe erhalten werden. So führt die Umsetzung von **2a** mit TiPF_6 und *t*BuNC zum Salz **3a** mit einem monokationischen Aminocarbin-Komplex, welcher mit weiterem TiPF_6 und *t*BuNC in den dikationischen Aminocarbin-Komplex in **4a** überführt werden kann (Schema 1). Aus **2b** entsteht mit TiPF_6 und *t*BuNC sogar direkt das zu **4a** analoge Pentamethylcyclopentadienyl(Cp^*)-Derivat [$\text{Cp}^*(\text{iBuNC})_3\text{Cr}\equiv\text{CNiPr}_2](\text{PF}_6)_2$ **4b**.

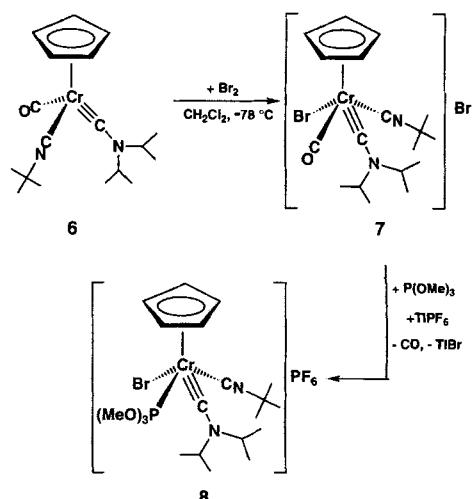


Schema 1.

In ähnlicher Weise erhält man aus **2c** mit TiPF_6 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ das Salz **5** mit einem kationischen Aminocarbin-Komplex [Gl. (b)]. Auch gemischt-substituierte Derivate sind auf diesem Weg zugänglich, wie die selektive Oxidation von **6**^[8] mit Brom zum thermolabilen, sandfarbenen Aminocarbin-Komplex in **7** (Schmp. = ca. -50°C (Zers.)) und dessen Umwand-

lung mit TiPF_6 und *t*BuNC zum Kation in **8** (Schmp. = 83°C (Zers.)) zeigen (Schema 2).

Die carbonylfreien kationischen Aminocarbin-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 Aminocarbin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe in den IR-Spektren durch eine intensive Absorption der $\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})$ -Streckschwingung im Bereich $1560\text{--}1637\text{ cm}^{-1}$ aus (Tabelle 1). Dies ist eine etwas niedrigere Frequenz als die der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Streckschwingung von Immonium-Ionen $[\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'_2]^+$ ($1640\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$)^[10] und zeigt die starke π -Konjugation der Amino-gruppe mit der Chrom-Kohlenstoff-Dreifachbindung an^[8, 9]. Die $\nu(\text{C}_{\text{Carbin}}\cdots\text{N})$ -Absorption der Aminocarbin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationsstufe erscheint bei höheren Wellenzahlen als die der Edukte **1a**, **1b** und **6** ($\nu(\text{C}\cdots\text{N}) = 1519\text{--}1552\text{ cm}^{-1}$)^[8] 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-Carbin-Rückbindung nach niedrigeren Wellenzahlen^[5b–f]. Zahl und relative Intensität der $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{C}\equiv\text{NtBu})$ -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 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a–5** beobachtet man ein Dublett für die Methyl-Protonen und ein Septett für die Methin-Protonen des Aminocarbin-Liganden, welche die C_s -Symmetrie dieser

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

- 2a:** IR (CH_2Cl_2 , -60°C): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2101 \text{ m}, 2070 \text{ vs } [\nu(\text{CO})]; 1634 \text{ s } [\nu(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})]$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 1.48$ (d, 12H, $2 \times \text{CHMe}_2$), 3.93 (sept, 2H; $2 \times \text{CHMe}_2$), 6.19 (s, 5H; Cp); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 21.1$ (CHMe_2), 60.1 (CHMe_2), 102.4 (Cp), 213.4 (CO), 318.4 ($\text{Cr} \equiv \text{C}$)
- 2b:** IR (CH_2Cl_2 , -60°C): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2079 \text{ m}, 2052 \text{ vs } [\nu(\text{CO})]; 1616 \text{ s } [\nu(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})]$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 1.44$ (d, 12H, $2 \times \text{CHMe}_2$), 2.10 (s, 15H; C_5Me_5), 3.84 (sept, 2H; $2 \times \text{CHMe}_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , -60°C): $\delta = 13.3$ (C_5Me_5), 22.3 (CHMe_2), 57.2 (CHMe_2), 113.6 (C_5Me_5), 219.6 (CO), 311.7 ($\text{Cr} \equiv \text{C}$)
- 2c:** IR (CH_2Cl_2 , -60°C): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2111 \text{ m}, 2079 \text{ vs } [\nu(\text{CO})]; 1637 \text{ s } [\nu(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})]$
- 3a:** IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2172 \text{ vs } [\nu(\text{C} \equiv \text{NtBu})]; 1593 \text{ m } [\nu(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})]$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.40$ (d, 12H; CHMe_2), 1.58 (s, 18H; Me_3C), 3.60 (sept, 2H; CHMe_2), 5.45 (s, 5H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 23.2$ (CHMe_2), 30.2 (Me_3C), 58.7 (CHMe_2), 60.3 (Me_3C), 98.8 (Cp), 158.8 (Me_3CNC), 325.8 ($\text{Cr} \equiv \text{C}$); FD-MS: m/z 395 [$M - \text{Br}^+$]
- 4a:** IR (CH_3CN): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2208 \text{ s}, 2184 \text{ vs } [\nu(\text{C} \equiv \text{NtBu})]; 1630 \text{ s } [\nu(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})]$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C): $\delta = 1.38$ (d, 12H; CHMe_2), 1.51 (s, 9H; Me_3C), 1.59 (s, 18H; $2 \times \text{Me}_3\text{C}$), 3.78 (sept, 2H; $2 \times \text{CHMe}_2$), 5.59 (s, 5H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 25°C): $\delta = 22.8$ (CHMe_2), 29.8 (1 $\times \text{Me}_3\text{C}$), 29.9 (2 $\times \text{Me}_3\text{C}$), 61.2 (CHMe_2), 61.9 (1 $\times \text{Me}_3\text{C}$), 62.5 (2 $\times \text{Me}_3\text{C}$), 98.1 (Cp), 149.4 (1 $\times \text{Me}_3\text{CNC}$), 156.0 (2 $\times \text{Me}_3\text{CNC}$), 324.1 ($\text{Cr} \equiv \text{C}$); FD-MS (CH_3CN): m/z 395 [$M - \text{iBuNC}^+$]
- 4b:** IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2180 \text{ s}, 2162 \text{ vs } [\nu(\text{C} \equiv \text{NtBu})]; 1608 \text{ m } [\nu(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})]$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 25°C): $\delta = 1.37$ (d, 12H; $2 \times \text{CHMe}_2$), 1.52 (s, 9H; $1 \times \text{Me}_3\text{C}$), 1.61 (s, 18H; $2 \times \text{Me}_3\text{C}$), 1.97 (s, 15H; C_5Me_5), 3.78 (sept, 2H; $2 \times \text{CHMe}_2$); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 25°C): $\delta = 11.9$ (C_5Me_5), 22.8 (CHMe_2), 30.0 (Me_3C), 30.4 (2 $\times \text{Me}_3\text{C}$), 58.8 (CHMe_2), 61.7 (Me_3C), 62.1 (2 $\times \text{Me}_3\text{C}$), 111.0 (C_5Me_5), 154.6 (1 $\times \text{Me}_3\text{CNC}$), 162.9 (2 $\times \text{Me}_3\text{CNC}$), 315.7 ($\text{Cr} \equiv \text{C}$)
- 5:** IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1560 \text{ s } [\nu(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})]$; $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -10°C): $\delta = 1.24$ (d, 12H; $2 \times \text{CHMe}_2$), 3.87 (m, $^3J(\text{H,P}) = 9.8 \text{ Hz}$; $\text{P}(\text{OMe})_3$ und $2 \times \text{CHMe}_2$); 5.31 (t, $^3J(\text{P,H}) = 3.0 \text{ Hz}$, 5H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , -10°C): $\delta = 21.6$ (CHMe_2), 56.3 (pt, $^2J(\text{C,P}) = 8.2 \text{ Hz}$; $\text{P}(\text{OMe})_3$), 96.7 (Cp), 315.8 (t, $^2J(\text{C,P}) = 95.5 \text{ Hz}$; $\text{Cr} \equiv \text{C}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 161.1$
- 7:** IR (CH_2Cl_2 , -60°C): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2194 \text{ s } [\nu(\text{C} \equiv \text{NtBu})], 2057 \text{ vs } [\nu(\text{CO})], 1621 \text{ s } [\nu(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})]$
- 8:** IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2173 \text{ s } [\nu(\text{C} \equiv \text{NtBu})]; 1589 \text{ m, sh}, 1575 \text{ s } [\nu(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})]$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.31$ (d, 6H; $2 \times \text{CHMe}_A\text{Me}_B$), 1.36 (d, 6H; $2 \times \text{CHMe}_A\text{Me}_B$), 1.58 (s, 9H; Me_3C), 3.76 (sept, 2H; $2 \times \text{CHMe}_2$), 3.93 (d, $^3J(\text{H,P}) = 10.4 \text{ Hz}$, 9H; $\text{P}(\text{OMe})_3$), 5.36 (d, $^3J(\text{H,P}) = 3.7 \text{ Hz}$, 5H; C_5H_5); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 21.8$ (2 $\times \text{CHMe}_A\text{Me}_B$), 22.6 (2 $\times \text{CHMe}_A\text{Me}_B$), 30.4 (Me_3C), 56.0 (d, $^3J(\text{C,P}) = 6.1 \text{ Hz}$; $2 \times \text{CHMe}_2$), 57.1 (d, $^2J(\text{C,P}) = 6.7 \text{ Hz}$; $\text{P}(\text{OMe})_3$), 60.3 (Me_3C), 97.6 (Cp), 161.1 (Me_3CNC), 319.6 (d, $^2J(\text{C,P}) = 95.2 \text{ Hz}$; $\text{Cr} \equiv \text{C}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 158.7$; FD-MS (CH_2Cl_2): m/z 517 [M^+]

[a] Korrekte Elementaranalysen liegen für **3a–5** und **8** vor. [b] IR-Spektren (FT-IR-Spektrometer Perkin Elmer 1650) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur, wenn nichts anderes aufgeführt; NMR-Spektren (Jeol-JMX-GX-400-Spektrometer) in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur, wenn nichts anderes aufgeführt; δ_{H} - und δ_{C} -Werte sind auf das Lösungsmittelrestsignal, die δ_{P} -Werte auf 85proz. H_3PO_4 -Lösung als externen Standard bezogen; die $^3J(\text{H,H})$ -Kopplungskonstante in der $\text{N}(\text{CHMe}_2)_2$ -Gruppe beträgt 6.1 Hz; Massenspektren: m/z -Werte bezogen auf das ^{52}Cr - und ^{81}Br -Isotop.

Komplexe und die schnelle Rotation der Aminogruppe um die $\text{C}_{\text{Carbin}}\text{-N}$ -Bindung unter den Meßbedingungen belegen (Tabelle 1)^[11]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des C_1 -symmetrischen Komplexes in **8** dagegen erscheinen zwei Doublets für die diastereotopen Methyl-Protonen des Aminocarbin-Liganden. Das Carbin-Kohlenstoff-Resonanzsignal der Komplexe in **2a–5**, **7** und **8** erscheint bei deutlich tieferem Feld ($\delta = 311.7$ –325.8) als das entsprechende Resonanzsignal der Edukte **1a**, **1b** und **6** ($\delta = 276.6$ –281.7)^[18]. Der gleiche Trend wird auch beim Vergleich von Schrock- mit Fischer-Carbin-Komplexen von Molybdän und Wolfram beobachtet^[2, 5].

Die vorgeschlagene Struktur der Carbin-Komplexe in **3a** und **4b** wurde für den festen Zustand durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen bestätigt (Abb. 1 und 2)^[12]. 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)^[13]; b) die mit

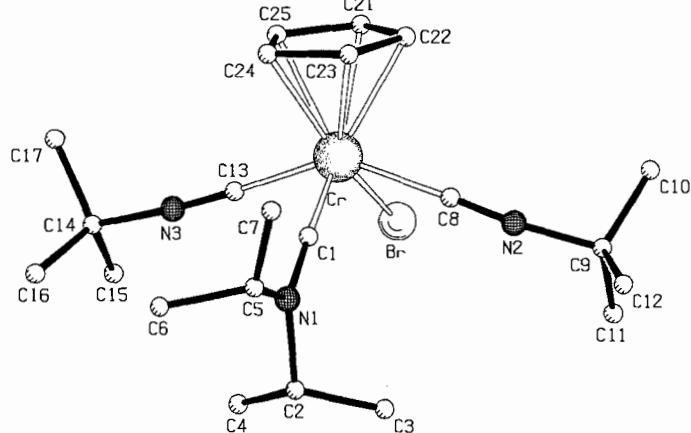


Abb. 1. Struktur des Kations in **3a** (PLUTON-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cr-C1 174.5(3), Cr-Br 255.7(1), Cr-Cp-Schwerpunkt 186.2, Cr-C8 197.6(3), Cr-C13 197.4(3), C1-N1 130.0(4); Cr-C1-N1 177.0(3), Br-Cr-C1 109.5(1), Br-Cr-C8 75.0(1), Br-Cr-C13 79.6(1), 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).

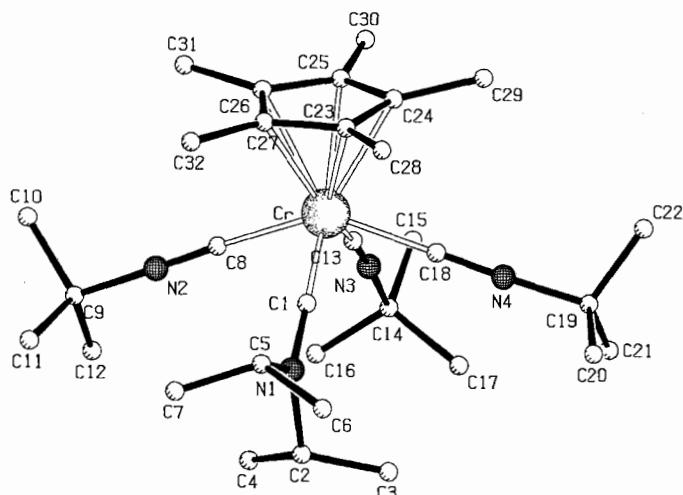


Abb. 2. Struktur des Kations in **4b** · CH_3CN (PLUTON-Darstellung) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Cr-C1 173.5(4), Cr-Cp*-Schwerpunkt 186.7, Cr-C8 197.2(4), Cr-C13 199.1(5), Cr-C18 194.9(5), C1-N1 127.8(5); Cr-C1-N1 179.3(4), C1-Cr-C8 78.0(2), C1-Cr-C13 109.5(2), C1-Cr-C18 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).

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

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 CH_2Cl_2 wird bei -78°C tropfenweise mit einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.496 g (0.16 mL, 3.11 mmol) Br_2 in 20 mL CH_2Cl_2 versetzt und 2 h gerührt. Die erhaltene braungelbe Lösung wird bei -78°C eingeeengt, das Produkt mit einer auf -78°C vorgekühlten $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ -Mischung (1/5) gefällt und mehrmals mit Et_2O gewaschen; Ausbeute 1.31 g (90%), gelbes Pulver, Schmp. ca. -50°C (Zers.).

3a: Eine Lösung von **2a** (0.93 g, 2.09 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 wird bei -78°C mit einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.698 g (0.95 mL, 8.40 mmol) $t\text{BuNC}$ in 10 mL CH_2Cl_2 und 0.90 g (2.58 mmol) TPF_6^- versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Die erhaltene braune Reaktionsmischung wird mit wenig Ether versetzt, vom unlöslichen Ti^+ -Salzen abfiltriert, das Filtrat auf wenige mL eingeeengt und das Produkt mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ (1/1) gefällt. Der Niederschlag wird aus $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$ umgefällt. Ausbeute 0.70 g (54%), orangefarbenes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 117°C (Zers.).

4b: Eine Lösung von **2b** (0.57 g, 1.11 mmol) in 50 mL CH_2Cl_2 wird bei -78°C mit einer auf -78°C gekühlten Lösung von 1.25 g (1.70 mL, 15.04 mmol) $t\text{BuNC}$ in 20 mL CH_2Cl_2 und 0.77 g (2.20 mmol) TPF_6^- versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und 3 h gerührt. Die erhaltene rote Reaktionsmischung wird mit wenig Ether versetzt, vom unlöslichen Ti^+ -Salzen abfiltriert, das Filtrat auf wenige mL eingeeengt und das Produkt mit Et_2O gefällt. Der Niederschlag wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösung von wenig rotvioletter Nebenprodukt abfiltriert, das Filtrat eingeeengt und das Produkt mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ gefällt. Ausbeute 0.56 g (60%), rotes, mikrokristallines Pulver, Schmp. 141°C (Zers.).

Eingegangen am 5. Dezember 1994 [Z 7523]

Stichworte: Carbinkomplexe · Chromverbindingen · 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. Grünlein, *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. Grünlein, *ibid.* **1990**, *386*, 333–347; f) A. C. Filippou, W. Grünlein, *ibid.* **1991**, *407*, 61–79.
- [6] Die oxidierende Wirkung von Chrom(vi) kann in einzelnen Fällen durch gute π -Donor-Liganden unterdrückt werden, was zu stabilen Organochrom(vi)-Komplexen führt: a) A. C. Sullivan, G. Wilkinson, M. Mottevali, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 53–60; b) N. Meijboom, C. J. Schaveien, 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. Mehner, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 99–109.
- [9] Der Aminocarbin-Ligand verfügt anders als Alkyl- oder Arylcarbin-Liganden nur über ein in der Ebene der Aminogruppe liegendes π -Acceptor-Orbital niedriger Energie [2]. Für die Metall-Carbin-Rückbindung wird daher in den Komplexen in **2a–5**, **7** und **8** primär nur ein vollständig besetztes, metallzentriertes π -Orbital benötigt. Das zweite π -Acceptor-Orbital des Aminocarbin-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 π^* -Acceptor-Orbitalen der CO-Liganden um das andere vollständig besetzte, metallzentrierte π -Orbital. Diese spezifische elektronische Situation erklärt die Labilität der Chrom-Carbonyl-Bindungen von **2a–c**, die hohe Frequenz der $v(\text{C}_{\text{Carbin}} \cdots \text{N})$ -Schwingung der Aminocarbin-Komplexe von Chrom in hoher Oxidationszahl und die in den Kristallstrukturen von **3a**, **4b** beobachtete nahezu „senkrechte Konformation“ des Aminocarbin-Liganden.
- [10] C. Sandorfy in *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* (Hrsg.: S. Patai), Interscience, London, **1970**.
- [11] Halbsandwich-Aminocarbin-Molybdän- und -Wolfram-Komplexe des Typs $cis\text{-}\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{X}_2)(\text{CO})\text{M}\equiv\text{CNR}'_2\}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}; \text{R}' = \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Cyclohexyl}$), welche mit den Chrom-Komplexen in **2–5**, **7** und **8** elektronisch verwandt sind, zeigen wegen Hindernis 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 konformationsbedingten inäquivalenten Alkylgruppen am Amino-Stickstoffatom, beträgt ca. 10 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 kcal stabiler als jenes, in welchem die Aminogruppe um 90° 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**: $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{BrCrF}_6\text{N}_3\text{P}$, $M = 620.4$; orangefarbene Nadeln ($0.36 \times 0.08 \times 0.04$ mm) aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ durch Diffusion bei -30°C ; monoklin, $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 977.5(1)$, $b = 1328.8(1)$, $c = 2198.2(2)$ pm, $\beta = 95.93(1)$ (25° Reflexe bei hohen Beugungswinkel, $2\theta_{\text{min/max}} = 69.8/94.0^\circ$), $V = 2840 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.451$ g cm $^{-3}$; $F_{000} = 1272$; $\mu = 60.7$ cm $^{-1}$; CAD4, Cu_Ka -Strahlung, $\lambda = 154.184$ pm; $\theta/2\theta$ -Scan, $8.8^\circ < \theta < 70.0^\circ$; $t_{\text{max}} = 90$ s. Bei $T = -110 \pm 5^\circ$ wurden 5951 Intensitäten gesammelt. Nach LP-Korrektur, der Korrektur einer geringfügigen Zersetzung (135.5 h, -7.5°C) 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, SHELSX-86, SDP) gelöst. Eine Isopropyl-Gruppe des Aminocarbin-Liganden ist mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit (2:1) in zwei Positionen fehlgeordnet. Mit Ausnahme dieser Atome wurden alle „Schweratome“ mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome sind in idealisierter Geometrie berechnet ($d_{\text{C-H}}: 95$ pm; B_{H} : 1.3 B $_C$) und in die Struktur faktorenberechnung 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 ($e_{\text{min/max}} = +0.65/-0.78$ e Å $^{-3}$). Das PF_6^- -Anion weist eine sehr starke Libration auf, dadurch erscheinen die P-F-Abstände verkürzt. – Röntgenstrukturanalyse von **4b** · CH_3CN : $\text{C}_{34}\text{H}_{59}\text{CrF}_{12}\text{N}_5\text{P}_2$, $M = 879.8$; rote Nadeln (Kristallabmessungen ca. $0.20 \times 0.20 \times 0.60$ mm) aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ durch Diffusion bei -30°C ; orthorhomatisch, $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $a = 1150.4(1)$, $b = 1663.2(2)$, $c = 2378.6(2)$ pm (48 Reflexe bei hohen Beugungswinkel, $2\theta_{\text{min/max}} = 31.8/37.6^\circ$), $V = 4551 \times 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.284$ g cm $^{-3}$; $F_{000} = 1840$; $\mu = 3.8$ cm $^{-1}$; CAD4; Mo_Ka -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm; ω -Scan, $1.0^\circ < \theta < 25.0^\circ$; $t_{\text{max}} = 90$ 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, SHELSX-86, SDP) gelöst. Verfeinert wurden alle „Schweratome“ mit anisotropen Auslenkungsparametern. Die Wasserstoffatome sind in idealisierter Geometrie berechnet ($d_{\text{C-H}}: 95$ pm; B_{H} : 1.3 B $_C$) und in die Struktur faktorenberechnung 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 ($e_{\text{min/max}} = +0.65/-0.78$ e Å $^{-3}$). Die 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 orthorhomatische Phase um den Preis starker Librationen der PF_6^- -Anionen, der Fehlordnung im Lösungsmittel und unbesetzter Lagen mit einem Platzangebot von ca. 9 bzw. 7 Å 3 . Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß das Lösungsmittel im Kristall unterbesetzt ist oder durch Et_2O 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 fünfachsig koordiniertem Chrom auf Carbonyl-Komplexe des Typs $[\text{CpCr}(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{H, Halogen, Me, SnPh}_3$) und $[\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{L}_2][\text{CpCr}(\text{CO})_3]$ ($\text{L}_2 = \text{Bis(diphenylphosphano)methan}$ (dppm), 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (dppe)) beschränkt: a) A. R. Manning, D. J. Thorhill, *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.