

Übergangsmetall-Stannyl-Komplexe, 7<sup>[1]</sup>**Darstellung von Carben-Komplexen ( $\pi$ -Aromat)(CO)<sub>2</sub>CrCR<sub>2</sub> durch Umsetzung der anionischen Stannyl-Komplexe  $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]^-$  mit R<sub>2</sub>CX<sub>2</sub> oder [R<sub>2</sub>CX]Y**

Jürgen Schubert, Stefan Mock und Ulrich Schubert\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, W-8700 Würzburg, Deutschland

Eingegangen am 8. September 1992

**Key Words:** Carbene complexes / Stannyl complexes / Chromium complexes / Anionic complexes**Transition Metal Stannyl Complexes, 7<sup>[1]</sup>. – Preparation of Carbene Complexes ( $\pi$ -Arene)(CO)<sub>2</sub>CrCR<sub>2</sub> by the Reaction of the Anionic Stannyl Complexes  $[(\pi\text{-Arene})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]^-$  with R<sub>2</sub>CX<sub>2</sub> or [R<sub>2</sub>CX]Y**

Carbene complexes ( $\pi$ -arene)(CO)<sub>2</sub>Cr=CR<sub>2</sub> are formed in substitution/elimination reactions from the anionic stannyl complexes K[( $\pi$ -arene)(CO)<sub>2</sub>CrSnPh<sub>3</sub>] [ $\pi$ -arene = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (**1a**), 1,3,5-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (**1b**), 1,2,4,5-Me<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> (**1c**), C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub> (**1d**)] and organic dihalides R<sub>2</sub>CX<sub>2</sub> containing activated C–X bonds or ionic halides [R<sub>2</sub>CX]Y. Bis(stannyl) complexes ( $\pi$ -arene)(CO)<sub>2</sub>Cr(SnPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**3**) and hydrido(stannyl) complexes ( $\pi$ -arene)(CO)<sub>2</sub>Cr(H)SnPh<sub>3</sub> are formed as byproducts due to the reaction of the eliminated Ph<sub>3</sub>SnCl with the anionic starting complexes or electron transfer reactions, respectively. The portion and ratio of the by-

products is largely influenced by the steric properties of both the ( $\pi$ -arene)(CO)<sub>2</sub>Cr fragment and the organic halide. Pyridinylidene complexes ( $\pi$ -arene)(CO)<sub>2</sub>Cr=C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CHCHNMe (**2**) are only obtained from 2-chloro-*N*-methylpyridinium tetrafluoroborate with **1a–c**, but not with **1d**. With the sterically less demanding halides [R<sub>2</sub>N=C(H)Cl]Cl [NR<sub>2</sub> = NMe<sub>2</sub>,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2)_n\text{N}$  ( $n = 3, 4$ )] or 3,3-dichloro-1,2-diphenylcyclopropane the carbene complexes ( $\pi$ -arene)(CO)<sub>2</sub>Cr=C(H)NR<sub>2</sub> or ( $\pi$ -arene)(CO)<sub>2</sub>Cr=C–C(Ph)=CPh are obtained with all employed  $\pi$ -arene ligands.

Am Beispiel der Komplexe [MeCp(CO)<sub>2</sub>Mn–ER<sub>3</sub>]<sup>–</sup> und [(CO)<sub>3</sub>(PR<sub>3</sub>)Fe–ER<sub>3</sub>]<sup>–</sup> (E = Si, Sn) haben wir gezeigt, daß anionische Silyl- und Stannyl-Komplexe [L<sub>n</sub>M–ER<sub>3</sub>]<sup>–</sup> Synthese-Äquivalente zu entsprechenden dianionischen Komplexen L<sub>n</sub>M<sup>2–</sup> sind, die leichter zugänglich, leichter handhabbar und leichter modifizierbar sind als diese selbst. Sie reagieren beispielsweise ebenfalls mit geminalen organischen Dihalogeniden R<sub>2</sub>CX<sub>2</sub> mit polaren C–X-Bindungen oder analogen kationischen Halogeniden [R<sub>2</sub>CX]Y zu Carben-Komplexen<sup>[2]</sup>.

Die Bildung von Carben-Komplexen nach dieser Methode wird in einigen Fällen durch Nebenreaktionen erschwert oder verhindert (Schema 1). Ist das Metallkomplex-Fragment nicht ausreichend elektronenreich, ist reduktive Eliminierung von R<sub>3</sub>E–CXR<sub>2</sub> aus L<sub>n</sub>M(ER<sub>3</sub>)–CXR<sub>2</sub> unter Umständen günstiger als R<sub>3</sub>EX-Abspaltung. Auf diese Weise reagiert beispielsweise [(CO)<sub>5</sub>Cr–SiPh<sub>3</sub>]<sup>–</sup> mit bestimmten organischen Dihalogeniden<sup>[3]</sup>. Erhöht man die Elektronendichte am Metall-Atom, lassen sich zwar reduktive Eliminierungen vollständig unterdrücken, dafür gewinnen aber Elektronen-Transfer-Reaktionen zwischen [L<sub>n</sub>M–ER<sub>3</sub>]<sup>–</sup> und R<sub>2</sub>CX<sub>2</sub> an Bedeutung. Die dabei gebildeten [L<sub>n</sub>M–ER<sub>3</sub>]<sup>–</sup>-Radikale ergeben u. a. durch Aufnahme eines Wasserstoff-Atoms aus dem Lösungsmittel die Hydrido-Komplexe L<sub>n</sub>M(H)ER<sub>3</sub>.

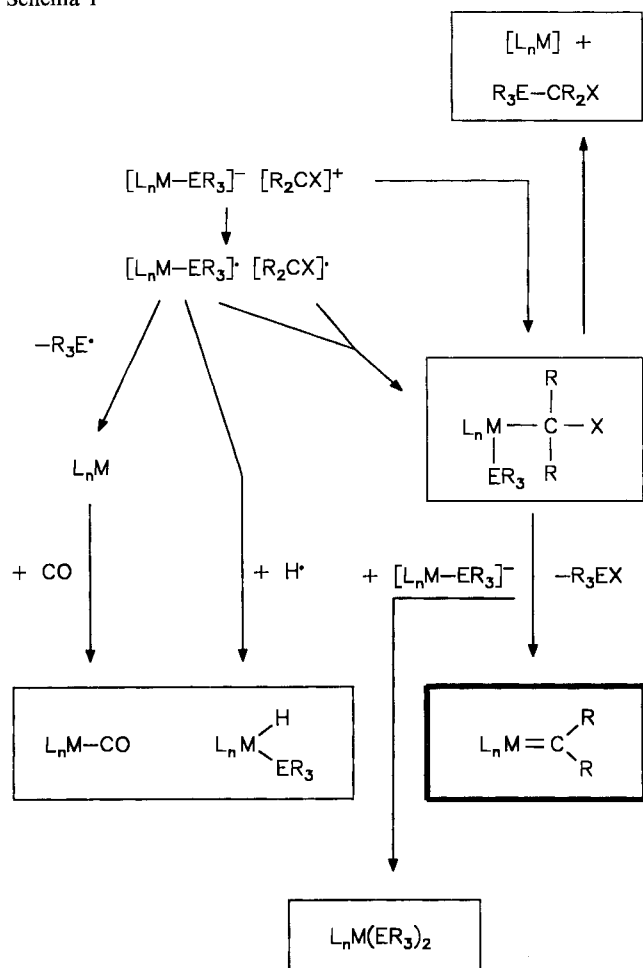
Am Beispiel der Umsetzung der anionischen Stannyl-Komplexe  $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}–\text{SnPh}_3]^-$  ( $\pi$ -Aromat =

Benzol, Mesitylen, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Hexamethylbenzol) mit Chlorstannanen konnten wir zeigen, daß neben der unterschiedlichen Elektronendichte am Metall-Atom und der Reaktivität des Stannans sterische Effekte einen sehr wichtigen Einfluß auf das Verhältnis von Substitutions- zu Elektronentransfer-Reaktionen haben<sup>[4]</sup>.

Eine weitere Nebenreaktion ist die Reaktion des durch Eliminierung gebildeten R<sub>3</sub>EX mit noch nicht umgesetztem anionischen Komplex [L<sub>n</sub>M–ER<sub>3</sub>]<sup>–</sup> zu L<sub>n</sub>M(ER<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Schema 1). Da Halogensilane unter den angewandten Reaktionsbedingungen mit [L<sub>n</sub>M–SiR<sub>3</sub>]<sup>–</sup> keine Substitutions-Reaktionen eingehen, trat dieses Problem bei den bisher hauptsächlich untersuchten anionischen Silyl-Komplexen nicht auf. Dagegen reagieren anionische Stannyl-Komplexe problemlos mit Halogenstannanen zu Bis(stannyl)-Komplexen<sup>[4]</sup>.

Wir berichten in dieser Arbeit über Reaktionen der anionischen Stannyl-Komplexe  $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}–\text{SnPh}_3]^-$  ( $\pi$ -Aromat = Benzol, Mesitylen, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Hexamethylbenzol) mit organischen Dihalogeniden und verwandten Verbindungen. Im Unterschied zu den bisher untersuchten Systemen sind hier erstmals drei unterschiedliche Reaktionen möglich: Elektronen-Transfer-Reaktionen, Bildung von Carben-Komplexen und Bildung von Bis(stannyl)-Komplexen (reduktive Eliminierung von R<sub>3</sub>Sn–CXR<sub>2</sub> ist wegen der hohen Elektronendichte am Metallatom nicht zu erwarten). Es sollte untersucht werden, ob

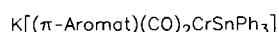
Schema 1



und wie durch Variation von sterischen und elektronischen Faktoren die Bildung von Carben-Komplexen gegenüber den Nebenreaktionen begünstigt werden kann.

### Präparative Ergebnisse

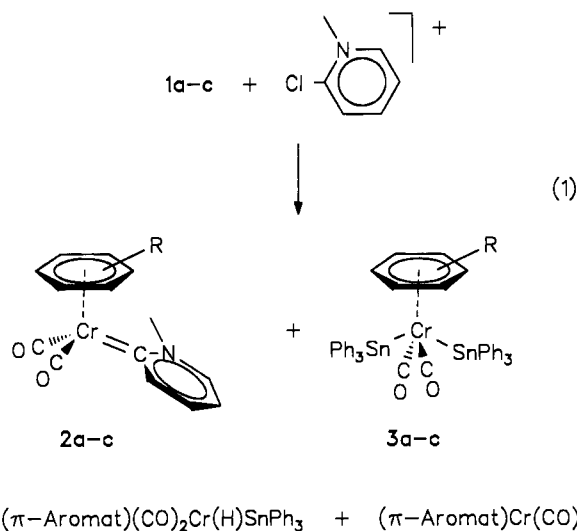
Die Darstellung der anionischen Stannyl-Komplexe  $K[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]$  (**1a–d**) durch Deprotonierung der entsprechenden Hydrido-Stannyl-Komplexe  $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr(H)SnPh}_3$  mit KH wurde bereits beschrieben<sup>[4]</sup>.



	1a	1b	1c	1d
$\pi\text{-Aromat}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$	$1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$	$\text{C}_6\text{Me}_6$

Setzt man **1a–c** bei Raumtemperatur mit 2-Chlor-*N*-methylpyridinium-tetrafluoroborat in THF um, so beobachtet man eine sich im Laufe der Reaktion verstärkende Rotfärbung der Lösung, die auf die Bildung der korrespondierenden Pyridinyliden-Komplexe **2a–c** unter Triphenylstannan-Eliminierung zurückzuführen ist (Gl. 1). Mit steigender Zahl an Methylgruppen am  $\pi\text{-Aromat}$ -Liganden verlang-

samt sich die Reaktion: sie dauert bis zur vollständigen Reaktion des anionischen Komplexes bei **1a** 2 h, bei **1b** ca. 3 h und bei **1c** 6 h.



1–3a:  $\pi\text{-Aromat} = \text{C}_6\text{H}_6$

1–3b:  $\pi\text{-Aromat} = 1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$

1–3c:  $\pi\text{-Aromat} = 1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$

Die dunkelroten, kristallinen Pyridinyliden-Komplexe können in Ausbeuten zwischen 20 und 30% isoliert werden. In kristalliner Form sind sie an Luft mehrere Stunden stabil. Sie sind gut löslich in Toluol, Ether, THF und Aceton, aber kaum löslich in Petrolether.

Die steigende Zahl der Methylreste am  $\pi\text{-Aromat}$ -Liganden wirkt sich nicht nur auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, sondern auch auf Art und Menge der Nebenprodukte. Neben den Carben-Komplexen **2a–c** entstehen bei den Reaktionen von **1a–c** mit dem Pyridinium-Salz in unterschiedlicher Menge die Bis(stannyl)-Komplexe **3** (als Produkte der Umsetzung von eliminiertem  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  mit noch unumgesetztem **1a–c**), die Hydrido-Stannyl-Komplexe  $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr(H)SnPh}_3$  und die Tricarbonyl-Komplexe  $(\pi\text{-Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_3$  (als Produkte von Elektronen-Transfer-Reaktionen, s. Schema 1).

Der anionische Hexamethylbenzol-Komplex **1d** reagiert nur sehr langsam mit dem Pyridinium-Salz. Nach mehreren Stunden beobachtet man spektroskopisch nur die Bildung von  $(\pi\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$  und wenig  $(\pi\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr(H)SnPh}_3$  (**3d**). Der entsprechende Carben-Komplex entsteht nicht.

Das Verhältnis der Nebenprodukte hängt von der Art des  $\pi\text{-Liganden}$  ab. Bei der Umsetzung von **1a** entsteht nur der Bis(stannyl)-Komplex **3a**, aber es bilden sich keine Produkte von Redox-Reaktionen. Deren Anteil nimmt mit steigender Zahl an Methylgruppen am  $\pi\text{-Aromat}$ -Liganden zu: er beträgt bei **1b** bereits 50% (bezogen auf die Summe aller Nebenprodukte), bei **1c** ca. 65% und bei **1d** fast 100%. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen zur Umsetzung von **1a–d** mit Chlorstannanen: Mit zunehmender Zahl an Methylgruppen steigt der sterische Anspruch des  $\pi\text{-Aromat}$ -Liganden, außerdem

wird das Redoxpotential des anionischen Komplexes negativer<sup>[4]</sup>. Dadurch werden Redox-Reaktionen gegenüber Substitutions-Reaktionen zunehmend begünstigt.

Die Selektivität von **1** bezüglich Reaktion mit 2-Chlor-*N*-methyl-pyridinium-tetrafluoroborat oder Triphenylzinnchlorid ist gering. Um den Anteil an Carben-Komplex gegenüber dem Bis(stannyl)-Komplex zu erhöhen, müssen daher kleinere und/oder reaktivere Elektrophile eingesetzt werden.

Zur Verringerung des sterischen Bedarfs der CR<sub>2</sub>-Einheit bei zugleich ausreichender elektronischer Stabilisierung der gebildeten Carben-Komplexe sind vor allem Chlorformaldiminiumchloride [R<sub>2</sub>N=C(H)Cl]Cl geeignet.

Bei Zugabe von [CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N=C(H)Cl]Cl (*n* = 3, 4) oder [Me<sub>2</sub>N=C(H)Cl]Cl zu THF-Lösungen der anionischen Komplexe **1a**, **b**, **d** bilden sich bereits innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur die erwarteten Aminomethylen-Komplexe **4–6** (Gl. 2). Im Unterschied zur Umsetzung mit 2-Chlor-*N*-methylpyridinium-tetrafluoroborat entsteht auch mit dem sperrigen (π-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)(CO)<sub>2</sub>-Cr-Fragment ein Carben-Komplex; dies beweist den wichtigen Einfluß sterischer Effekte.

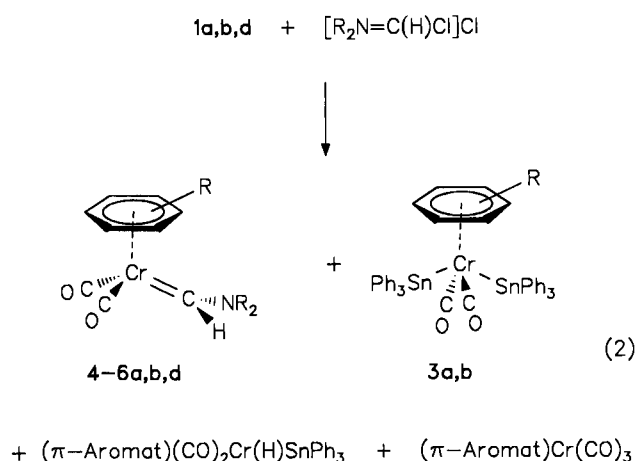
Der Carben-Komplex **6a** wird als oranges Öl isoliert; alle anderen Komplexe sind orangefarbene Feststoffe. Die Ausbeuten nehmen bei gleichem Amino-Substituenten von π-Aromat = Benzol zu π-Aromat = Hexamethylbenzol stark zu. Bei Variation der Substituenten am Stickstoff-Atom nehmen die Ausbeuten, bedingt durch abnehmende Stabilität der Komplexe, von NR<sub>2</sub> = NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub> über NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub> zu NMe<sub>2</sub> ab. Die Verbindungen sind gut löslich in THF, Aceton und Toluol und nahezu unlöslich in Petrolether. Als Feststoffe sind die Komplexe an Luft mehrere Stunden unzersetzt haltbar, in Lösung tritt bei Raumtemperatur rasch Zersetzung ein. Komplex **6a** zersetzt sich in Lösung besonders schnell.

Ebenso wie bei den zuvor beschriebenen Reaktionen entstehen auch hier die Nebenprodukte (π-Aromat)Cr(CO)<sub>3</sub> und (π-Aromat)(CO)<sub>2</sub>Cr(H)SnPh<sub>3</sub>. Für die Umsetzungen mit π-Aromat = C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> oder C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub> findet man auch geringe Mengen der Bis(stannyl)-Komplexe **3a**, **b**. Anders als bei der Umsetzung der Komplexe **1** mit 2-Chlor-*N*-methylpyridinium-tetrafluoroborat (Gl. 1), bei der die Bildung der Carben-Komplexe mit zunehmendem Substitutionsgrad des π-Aromat-Liganden schwieriger wurde und zunehmend Nebenprodukte entstanden, ist die Situation bei der Umsetzung mit [R<sub>2</sub>N=C(H)Cl]Cl (Gl. 2) genau umgekehrt.

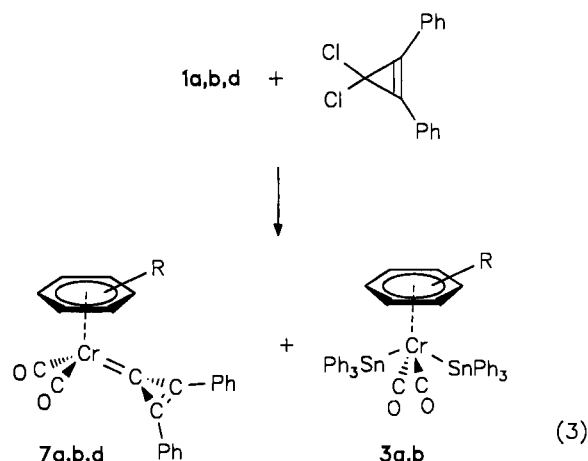
Variiert man den π-Aromat-Liganden von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> zu C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>, so werden die Ausbeuten an Carben-Komplexen immer besser. Die Bildung von Nebenprodukten nimmt leicht ab, kann aber nicht ganz vermieden werden. Bei diesen Umsetzungen ist also das organische Halogenid klein genug, um den sterischen Einfluß des π-Aromaten nicht zum Tragen kommen zu lassen. Vielmehr kann durch die von C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> zu C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub> steigende Elektronendichte am Zentralatom die Cr–C(Carben)-Bindung besser stabilisiert werden.

Daß die Größe des organischen Halogenids tatsächlich von entscheidender Bedeutung für den Ausgang der Reaktion ist, zeigen die Umsetzungen von **1b** mit den sterisch anspruchsvolleren Chlorformaldiminiumchloriden [CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>(Me)N=C(Cl)Cl] (*n* = 2, 3) und [R<sub>2</sub>N=C(R')Cl]Cl (R' = Me, Ph, SMe, NMe<sub>2</sub>), die nur (π-Mesitylen)Cr(CO)<sub>3</sub> und (π-Mesitylen)(CO)<sub>2</sub>Cr(H)SnPh<sub>3</sub> ergeben. Allerdings könnte auch die durch die Reste R' verminderte Elektrophilie des Kohlenstoff-Atoms die Reaktion negativ beeinflussen.

Eine weitere Gruppe sterisch wenig anspruchsvoller organischer Dihalogenide mit aktivierten C–Cl-Bindungen sind 3,3-Dichlorcyclopropene. Die Umsetzung von **1a**, **b**, **d** mit 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropen in THF bei Raumtemperatur ergibt die entsprechenden tiefroten bis schwarzen Cyclopropenylyden-Komplexe **7** in unterschiedlichen



π-Aromat	NR <sub>2</sub>		
	N[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> CH <sub>2</sub>	N[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	NMe <sub>2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4a	5a	6a
1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	4b	5b	6b
C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	4d	5d	6d



π-Aromat	7a	7b	7d
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	1,3,5-Me <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>

Ausbeuten. Der Benzol-substituierte Komplex **7a** ist sehr instabil und konnte nur spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Art und Menge der Nebenprodukte ist ähnlich wie bei der Umsetzung mit  $[\text{R}_2\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Cl}]\text{Cl}$ : Die Bis(stannyll)-Komplexe **3** werden nur bei der Umsetzung von **1a, b** beobachtet; bei der Umsetzung von **1b** entstehen zusätzlich, bei der Umsetzung von **1d** ausschließlich wenig ( $\pi$ -Aromat)- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  und ( $\pi$ -Aromat) $(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnPh}_3$  als Nebenprodukte.

Bei der Umsetzung von **1a, b, d** mit 1,2-Di-*tert*-butyl-3,3-dichlorcyclopropan entstehen die zu **7a, b, d** analogen *tert*-Butyl-substituierten Carben-Komplexe als orangefarbene Öle, allerdings nur in Ausbeute  $< 10\%$ . Sie sind aber wesentlich instabiler als ihre Phenyl-substituierten Analoga und zersetzen sich selbst bei  $-30^\circ\text{C}$  innerhalb weniger Tage unter Bildung von ( $\pi$ -Aromat) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ . Ihre spektroskopischen Daten sind denen von **7** sehr ähnlich. Die IR-Spektren der Reaktionsgemische zeigen, daß zunächst die Carben-Komplexe als Hauptprodukte neben wenig ( $\pi$ -Aromat)- $\text{Cr}(\text{CO})_3$  und ( $\pi$ -Aromat) $(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnPh}_3$  entstehen. Die geringen Ausbeuten sind also auf die Labilität der Komplexe zurückzuführen.

### Spektroskopische und strukturelle Ergebnisse

In den IR-Spektren der Carben-Komplexe **2** und **4–7** findet man aufgrund der lokalen  $C_{2v}$ -Symmetrie im Carbonylbereich zwei Banden im Bereich von ca. 1860–1900 und 1800–1830  $\text{cm}^{-1}$ . Die Bande bei höheren Wellenzahlen ist etwas intensiver, was darauf zurückzuführen ist, daß der Winkel zwischen den beiden CO-Liganden kleiner als  $90^\circ$  ist. Bei den Komplexen ( $\pi$ -Aromat) $(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2^{[5]}$  werden vier  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen beobachtet, was mit dem Vorliegen von zwei Konformationen erklärt wird. Im Unterschied dazu zeigen die Carben-Komplexe **4–6** nur zwei scharfe Banden, der Carben-Liganden nimmt also hier ebenso wie in **2** und **7** relativ zum Metallkomplex-Fragment nur *eine* Orientierung ein. Die Röntgenstrukturanalysen von **2b** und **7b** (s. unten) zeigen, daß dies – vermutlich auch in Lösung – die Konformation ist, in der die Ebene des Carben-Liganden annähernd senkrecht zur Spiegelebene des ( $\pi$ -Aromat) $(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Fragmentes steht.

Die mit zunehmendem Substitutionsgrad des  $\pi$ -Aromat-Liganden erhöhte Elektronendichte am Chrom-Atom wirkt sich in einer Erniedrigung der  $\nu(\text{CO})$ -Banden um ca. 25–35  $\text{cm}^{-1}$  von  $\pi$ -Aromat =  $\text{C}_6\text{H}_6$  nach  $\text{C}_6\text{Me}_6$  aus. Bei gleichem Metallkomplex-Fragment verschiebt sich die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden in der Reihenfolge  $\text{CR}_2 = \text{C}(\text{OMe})\text{Ph}^{[5]} > \text{C}_3\text{Ph}_2 > \text{C}(\text{NR}_2)\text{H} > \text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{Me})$  zu kleineren Wellenzahlen, z.B. für die  $\pi$ -Mesitylen-Derivate um ca. 40  $\text{cm}^{-1}$ . In dieser Reihenfolge kann der Elektronenmangel am Carben-Kohlenstoffatom zunehmend durch die Donor-Wirkung der Heteroatome am Carben-Kohlenstoffatom bzw. durch Aromatisierung des Carben-Liganden ausgeglichen werden, was eine höhere Elektronendichte am Metall-Atom beläßt. In den Pyridinyliden-Komplexen **2** ist also die negative Partialladung am Metall-Atom am höchsten. Die Variation der Substituenten am Stickstoff-Atom bei den Komplexen **4–6** bewirkt keine wesentliche Verschiebung der IR-Banden.

Die Zuordnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Carben-Liganden von **2** (s. Exp. Teil) erfolgte analog zu *N*-Methyl-2-pyridon<sup>[6]</sup>. Typisch für die Aminomethylen-Komplexe **4–6** ist das stark tieffeldverschobene Signal des Wasserstoff-Atoms am Carbenkohlenstoff. Wegen des Doppelbindungs-Charakters der C(Carben)–N-Bindung haben bei den Komplexen **4–6** die beiden *N*-Alkylgruppen unterschiedliche chemische Verschiebungen. Die Zuordnung der *N*-Alkyl-Signale erfolgte analog zu den Untersuchungen von Lappert et al.<sup>[7]</sup>, die die Signale anhand der  $\text{NMe}_2\text{-C}(\text{Carben})\text{-H}$ -Kopplungskonstanten zuordnen konnten. Demnach ergibt die *E*-ständige Alkylgruppe ein Signal bei tieferem Feld, wenn der zweite Substituent am Carbenkohlenstoff-Atom ein Wasserstoffatom ist.

In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von „Fischer“-Carben-Komplexen sind die Carbenkohlenstoff-Atome stark entschirmt, ihre Signale erscheinen im Bereich organischer Carbenium-Ionen. Die chemische Verschiebung wird entscheidend von den Substituenten am Carbenkohlenstoff-Atom mit beeinflußt<sup>[8]</sup>. Damit sind die chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoff-Atome ausgezeichnete Indikatoren für die elektronische Umgebung und die Partialladung des an das Metall gebundenen  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoff-Atoms. Bei gleichem Metallkomplex-Fragment nimmt  $\delta[\text{C}(\text{Carben})]$  in der Reihenfolge  $\text{CR}_2 = \text{C}(\text{OMe})\text{Ph}^{[5]} > \text{C}(\text{NR}_2)\text{H} > \text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{Me}) \approx \text{C}_3\text{Ph}_2$  ab. Ähnlich starke Hochfeld-Verschiebungen wie in **2** oder **7** findet man in Cyclopropenyliden-Komplexen des Palladiums<sup>[9]</sup> oder Mangans<sup>[2]</sup>. Im Vergleich zu  $\delta[\text{C}(\text{Carben})]$  der Aminocarben-Komplexe ( $\pi$ -Aromat) $(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{NMe}_2^{[5]}$  sind diese Signale der Komplexe **4–6** um ca. 15–25 ppm zu höherem Feld verschoben; möglicherweise ist wegen des kleineren Carben-Liganden eine bessere Überlappung zwischen Carben-Ligand und Metallkomplex-Fragment möglich.

Wie schon in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren haben bei den (Di-alkylamino)carben-Komplexen die *E*- und *Z*-ständigen Alkyl-Substituenten am Stickstoff-Atom unterschiedliche chemische Verschiebungen. Die Zuordnung (s. Exp. Teil) erfolgt analog zu den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, d.h. das Signal bei höherem Feld wird der *E*-, das bei niedrigerem Feld der *Z*-Alkylgruppe zugeordnet.

Wenn die Reste R und R' am Carbenkohlenstoff-Atom in Komplexen des Typs ( $\pi$ -Aromat) $(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{CRR}'$  unterschiedlich sind, sind drei idealisierte Orientierungen des Carbenliganden relativ zum Metallkomplex-Fragment möglich: Die Ebene des Carben-Liganden und die Spiegelebene des ( $\pi$ -Aromat) $(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Fragmentes können senkrecht aufeinander stehen oder zusammenfallen; in letzterem Fall kann entweder der Rest R oder der Rest R' in Richtung auf den  $\pi$ -Aromat-Liganden orientiert sein. MO-Berechnungen für ( $\pi$ - $\text{C}_6\text{H}_6$ ) $(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{CRR}'$  sagen voraus, daß die beste Überlappung zwischen dem p-Orbital des Carbenkohlenstoffs und den Metallorbitalen bei der senkrechten Anordnung möglich ist<sup>[11]</sup>. Die Energie-Unterschiede zwischen den verschiedenen Konformeren sind aber nicht sehr groß. Die senkrechte Konformation, die auch die sterisch günstigere ist, wird in Röntgenstrukturanalysen sowohl bei ( $\pi$ - $\text{C}_6\text{H}_6$ ) $(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}^{[10]}$ , als auch bei **2b** (Abb. 1) ge-

funden; der Winkel zwischen der Spiegelebene des  $(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Fragmentes und der Ebene des Pyridinyliden-Restes in **2b** beträgt  $88.9^\circ$ . Bei **7b** (Abb. 2) schließen die beiden Ebenen einen Winkel von  $73.5^\circ$  ein. Interessanterweise liegt im analogen Mangan-Komplex  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CPh}$ <sup>[2]</sup> die Ebene des Carben-Liganden fast parallel zur Spiegelebene des  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmentes.

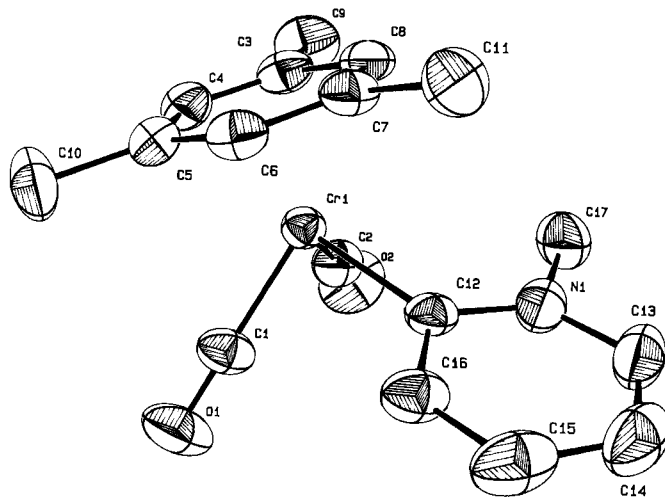


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **2b**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$ : Cr(1)–C(1) 181.7(7), Cr(1)–C(2) 181.9(8), Cr(1)–C(3) 219.3(7), Cr(1)–C(4) 220.4(7), Cr(1)–C(5) 219.9(7), Cr(1)–C(6) 221.7(6), Cr(1)–C(7) 223.8(6), Cr(1)–C(8) 222.5(7), Cr(1)–C(12) 203.7(6), C(12)–C(16) 143(1), C(12)–N(1) 137.5(8), C(13)–C(14) 135(2), C(14)–C(15) 140(1), N(1)–C(13) 135.8(9), C(15)–C(16) 137(1); C(1)–Cr(1)–C(2) 84.8(3), C(1)–Cr(1)–C(12) 88.4(9), C(2)–Cr(1)–C(12) 94.8(3), C(12)–N(1)–C(13) 126.4(8), Cr(1)–C(12)–N(1) 128.9(5), Cr(1)–C(12)–C(16) 120.0(5), N(1)–C(12)–C(16) 110.8(6)

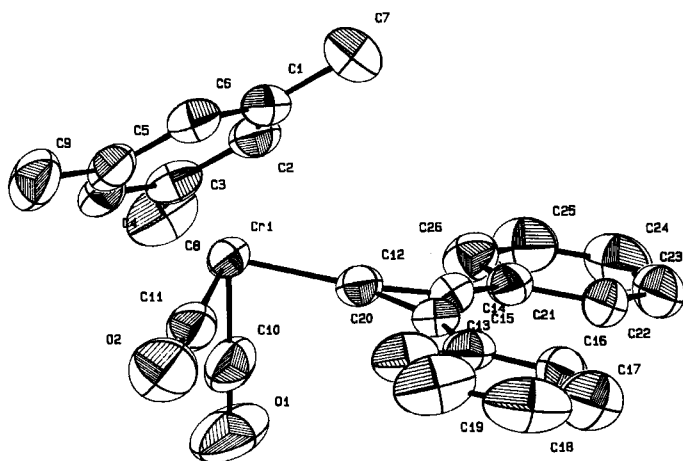


Abb. 2. ORTEP-Zeichnung von **7b**. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel  $[\circ]$ : Cr(1)–C(1) 225.2(4), Cr(1)–C(2) 223.0(4), Cr(1)–C(3) 221.6(4), Cr(1)–C(4) 220.1(4), Cr(1)–C(5) 218.2(4), Cr(1)–C(6) 221.5(4), Cr(1)–C(10) 183.0(5), Cr(1)–C(11) 182.2(5), Cr(1)–C(12) 195.6(4), C(12)–C(13) 141.4(5), C(12)–C(14) 141.6(5), C(13)–C(14) 132.6(5); C(10)–Cr(1)–C(11) 87.7(2), C(10)–Cr(1)–C(12) 84.9(2), C(11)–Cr(1)–C(12) 91.8(2), Cr(1)–C(12)–C(13) 155.4(3), Cr(1)–C(12)–C(14) 148.5(3), C(13)–C(12)–C(14) 55.9(3), C(12)–C(13)–C(14) 62.1(3), C(12)–C(13)–C(15) 147.1(4), C(12)–C(14)–C(13) 62.0(3), C(12)–C(14)–C(21) 144.7(4)

Die Cr–C(Carben)-Bindungslänge steigt in der Reihenfolge  $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$  [193(1) pm] < **7b** [195.6(4) pm] < **2b** [203.7(6) pm]. Dies korreliert mit der Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren (s. oben). Rückbindung des  $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Fragmentes zum Carben-Liganden ist also im  $\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ -Derivat am größten und bei **2b** am kleinsten. Bei **7b** könnte sich auch eine Umhybridisierung des Carbenkohlenstoff-Atoms in Richtung auf sp verkürzend auf die Cr–C(Carben)-Bindung auswirken.

Verglichen mit anderen C(Carben)–N-Abständen<sup>[12]</sup> ist C(12)–N(1) in **2b** mit 137.5(8) pm relativ lang, aber noch deutlich kürzer als eine Einfachbindung. Es muß daraus geschlossen werden, daß elektronische Absättigung des Carbenkohlenstoff-Atoms auch durch Elektronen-Delokalisation im Pyridinyliden-Liganden erfolgt. Allerdings ist der Carben-Ligand nicht völlig aromatisch, da im heterocyclischen Ring eine leichte Bindungslängen-Alternanz beobachtet wird.

Wegen der unsymmetrischen Orientierung des Carben-Liganden in **7b** liegt die Cr–C(12)-Bindung nicht auf der Winkelhalbierenden von C(13)–C(12)–C(14), die Winkel Cr–C(12)–C(13) und Cr–C(12)–C(14) unterscheiden sich vielmehr um  $6.9^\circ$ . Wie in den analogen  $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -<sup>[2]</sup> und  $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Cyclopropenyliden-Komplexen<sup>[13]</sup> ist in **7b** C(13)–C(14) deutlich kürzer als die übrigen beiden C–C-Bindungen im Dreiring, so daß auch in **7** die  $\pi$ -Elektronen partiell lokalisiert sind.

## Diskussion

Durch Umsetzung von geminalen, organischen Dihalogeniden oder entsprechenden kationischen Halogeniden mit den anionischen Komplexen  $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{SnPh}_3]^-$  (**1**) konnten Carben-Komplexe des Typs  $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{CR}_2$  (**2**, **4**–**7**) mit unterschiedlichen Substituenten am Carbenkohlenstoff-Atom dargestellt werden. In diesen Reaktionen verhalten sich die anionischen Chrom-Stannyl-Komplexe weitgehend analog zu dem anionischen Mangan-Silyl-Komplex  $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnSiMePh}_2]^-$ <sup>[2]</sup>.

Aminocarben-Komplexen des Typs  $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{R}$  sind durch Aminolyse der entsprechenden Alkoxy-carben-Komplexe nicht zugänglich und konnten bisher nur durch Umsetzung von Carbin-Komplexen  $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{CPh}]^+$  mit Dimethylamin oder Ammoniak dargestellt werden<sup>[5]</sup>. Nach der hier vorgestellten Methode sind derartige Carben-Komplexe auf einfache Weise durch eine Substitutions/Eliminierungs-Reaktion darstellbar.

Von großem Einfluß auf das Gelingen der Umsetzung oder zumindest auf das Verhältnis der Ausbeuten von Carben-Komplex zu den in Nebenreaktionen gebildeten Verbindungen  $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnPh}_3$  und Bis(stannyl)-Komplexen (**3**) (s. Schema 1) sind sowohl der Substitutionsgrad des  $\pi$ -gebunden Aromaten als auch die Größe des organischen Halogenids. Bezüglich des Verhältnisses der beiden Substitutions-Reaktionen (Reaktion des anionischen Komplexes mit dem organischen Halogenid oder  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$ ) zu der Redox-Reaktion findet man ungefähr die gleichen

Abhängigkeiten wie bei der Umsetzung von **1** mit Organozinnhalogeniden<sup>[4]</sup>. Mit zunehmendem Substitutionsgrad des  $\pi$ -Aromat-Liganden, d.h. zunehmendem sterischen Anspruch des Metallkomplex-Fragmentes und zunehmender Elektronendichte am Metallatom, wird die Redox-Reaktion begünstigt. Ob überhaupt Substitution erfolgt, hängt stark von der Größe der Halogen-Verbindungen ab.

Wird der sterische Anspruch des organischen Halogenids verringert, ändert sich in Abhängigkeit von der Größe des Metallkomplex-Fragmentes das Verhältnis von Carben- zu Bis(stannyll)-Komplex deutlich. Mit dem kleineren ( $\pi$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(CO)<sub>2</sub>Cr-Fragment wird mehr Bis(stannyll)- als Carben-Komplex gebildet. Offensichtlich ist das Zinnhalogenid reaktiver und die Reaktion ist aus sterischen Gründen wenig behindert. Bei zunehmender Substitution des  $\pi$ -Aromat-Liganden durch Methylgruppen wird die Umsetzung des großen Ph<sub>3</sub>SnCl zunehmend sterisch behindert, während das kleine organische Dihalogenid nach wie vor ungehindert substituiert werden kann; die erhöhte Elektronendichte am Metall-Atom wirkt sich stärker aus als der gestiegene räumliche Bedarf des Metallkomplex-Fragmentes.

Das Fazit dieser Untersuchungen ist, daß durch Kontrolle sowohl der Elektronendichte am Metallatom als auch des räumlichen Anspruchs des Metallkomplex-Fragments und des Halogenids die in Schema 1 gezeigten Parallel-Reaktionen gezielt beeinflusst werden können.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer 283 (CaF<sub>2</sub>-Küvetten). — <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC200 (50.3 MHz für <sup>13</sup>C). Bei der Zuordnung der NMR-Signale der Amino-Substituenten beziehen sich die Bezeichnungen *cis* und *trans* auf deren Stellung relativ zum zweiten organischen Substituenten am Carbenkohlenstoff-Atom. — MS: Varian MAT-SM-CH7. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Differential-Thermoanalyse, DuPont Thermal Analyzer 990.

*Allgemeine Vorschrift für die Darstellung von ( $\pi$ -Aromat)(CO)<sub>2</sub>Cr =  $\dot{C}CHCHCHCHNMe$  (**2a–c**):* Die anionischen Komplexe K[( $\pi$ -Aromat)(CO)<sub>2</sub>CrSnPh<sub>3</sub>] (**1a–c**) werden nach Lit.<sup>[4]</sup> aus dem entsprechenden Hydrido-Stannyll-Komplex ( $\pi$ -Aromat)(CO)<sub>2</sub>Cr(H)SnPh<sub>3</sub> (**2a**: 570 mg, 1.06 mmol; **2b**: 290 mg, 0.50 mmol, **2c**: 487 mg, 0.82 mmol) und KH in THF hergestellt. Zur filtrierten Lösung von **1a** wird bei Raumtemp. auf einmal ein leichter Überschuß an 2-Chlor-N-methylpyridinium-tetrafluoroborat gegeben. Die Reaktion ist nach 2 h für **2a**, nach 3 h für **2b** und nach 6 h für **2c** beendet. Während des Reaktionsverlaufes färbt sich die Lösung intensiv rot. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Die Lösung wird über Zelite filtriert, dann auf 2–3 ml eingengt und bei –15°C über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel chromatographiert. Die erste, gelbe Fraktion enthält ( $\pi$ -Aromat)Cr(CO)<sub>3</sub>, **1** und **3**. Danach wird eine zweite, sehr langsam laufende, rote Zone mit Ether eluiert. Die rote Lösung wird i. Vak. zur Trockne eingengt. Das so erhaltene rote Öl wird in Ether aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält

man ein dunkelrotes Pulver, das aus Toluol/Petrolether umkristallisiert wird.

**2a**: Ausb. 80 mg (29%), Schmp. 71°C (Zers.). — IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1876$  (vs), 1823 (s) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 8.55$  (d, 1H, CCHCHCHCHN), 6.78 (m, 1H, CCHCHCHCHN), 5.97 (m, 2H, CCHCHCHCHN), 4.40 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 3.92 (s, 3H, NMe). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 255.4$  [C(Carben)], 239.3 (CO), 146.8, 142.8, 120.6, 115.3 [C(Pyridinyliden)], 88.5 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 52.4 (NCH<sub>3</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>CrNO<sub>2</sub> (279.3) Ber. C 60.21 H 4.69 N 5.01  
Gef. C 60.54 H 4.59 N 4.80

**2b**: Ausb. 33 mg (20%), Schmp. 84°C (Zers.). — IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1865$  (vs), 1814 (s) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 8.46$  (d, 1H, CCHCHCHCHN), 6.76 (m, 1H, CCHCHCHCHN), 5.94 (m, 2H, CCHCHCHCHN), 3.98 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> und NMe), 1.95 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 258.5$  [C(Carben)], 239.7 (CO), 146.9, 142.6, 120.4, 114.8 [C(Pyridinyliden)], 105.1, 86.3 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 52.6 (NCH<sub>3</sub>), 20.7 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). — MS (70 eV), *m/z* (%): 120.1 (54.1) [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 172.0 (25.4) [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)Cr]<sup>+</sup>, 200.1 (2.8) [(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)Cr(CO)]<sup>+</sup>, 265.3 (0.2) [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 293.0 (0.2) [M – CO]<sup>+</sup>, 321.1 (0.2) [M]<sup>+</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>CrNO<sub>2</sub> (321.3) Ber. C 63.54 H 5.96 N 4.36  
Gef. C 63.34 H 6.04 N 4.19

**2c**: Ausb. 77 mg (28%), Schmp. 62°C (Zers.). — IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1857$  (vs), 1805 (s) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 8.39$  (d, 1H, CCHCHCHCHN), 6.79 (m, 1H, CCHCHCHCHN), 5.94 (m, 2H, CCHCHCHCHN), 4.34 (s, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>), 3.90 (s, 3H, NMe), 1.88 (s, 12H, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 259.2$  [C(Carben)], 240.4 (CO), 146.5, 142.3, 120.5, 114.6 [C(Pyridinyliden)], 100.3, 92.4 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>), 52.6 (NCH<sub>3</sub>), 17.9 (C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>CrNO<sub>2</sub> (335.4) Ber. C 64.47 H 6.31 N 4.17  
Gef. C 64.22 H 6.60 N 4.15

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von ( $\pi$ -Aromat)(CO)<sub>2</sub>Cr-(H)NR<sub>2</sub> (**4–6**):* Der jeweilige anionische Komplex (**1a, b, d**) in THF wird bei 0°C unter kräftigem Rühren mit einer äquimolaren Menge des jeweiligen Chloroformaldiminium-chlorids versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung orangebraun. Die Reaktion ist nach 5–10 min beendet (IR-Kontrolle); es setzen sich unlösliche Feststoffe ab, die anschließend abfiltriert werden. Die Isolierung der Carben-Komplexe **4–6** erfolgt analog der Aufarbeitung von **2**. Falls notwendig erfolgt Umkristallisation aus Toluol/Petrolether. Produkt **6a** wird nur als gelboranges Öl isoliert. Ansatzgrößen: **4a**: 490 mg (0.91 mmol); **4b**: 300 mg (0.52 mmol); **4d**: 520 mg (0.84 mmol); **5a**: 530 mg (1.00 mmol); **5b**: 470 mg (0.81 mmol); **5d**: 700 mg (1.10 mmol); **6a**: 480 mg (0.89 mmol); **6b**: 670 mg (1.16 mmol); **6d**: 710 mg (1.14 mmol).

**4a**: Ausb. 31 mg (12%), Schmp. 48°C (Zers.). — IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1885$  (vs), 1826 (s) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.43$  [s, 1H, C(Carben)H], 4.65 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 3.98 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*cis*)], 2.99 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*trans*)], 1.63 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*cis*)], 1.17 (m, 4H, übrige CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 271.7$  [C(Carben)], 243.4 (CO), 91.1 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 64.4 (NCH<sub>2</sub>, *cis*), 53.9 (NCH<sub>2</sub>, *trans*), 27.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *cis*), 26.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *trans*), 23.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>CrNO<sub>2</sub> (283.3) Ber. C 59.36 H 6.05 N 4.94  
Gef. C 58.78 H 5.86 N 4.87

**4b**: Ausb. 56 mg (33%), Schmp. 62°C (Zers.). — IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1872$  (vs), 1811 (s) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.35$  [s, 1H, C(Carben)H], 4.42 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.10 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*cis*)], 3.13 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*trans*)], 2.01 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 1.66 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*cis*)], 1.23 (m, 4H, übrige CH<sub>2</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 278.1$  [C(Carben)], 244.0 (CO), 106.9, 90.6 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 65.1 (NCH<sub>2</sub>,

*cis*), 54.6 (NCH<sub>2</sub>, *trans*), 27.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *cis*), 27.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *trans*), 24.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 20.4 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). – MS (70 eV), *m/z* (%): 84.2 (3.1) [NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 120.0 (5.9) [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 149.0 (100.0) [CrCHNC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>]<sup>+</sup>, 172.0 (2.4) [CrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 269.0 (16.0) [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 325.0 (10.9) [M]<sup>+</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>CrNO<sub>2</sub> (325.4) Ber. C 62.75 H 7.13 N 4.30  
Gef. C 62.96 H 7.37 N 4.25

**4d:** Ausb. 133 mg (43%), Schmp. 82 °C (Zers.). – IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1859$  (vs), 1797 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.40$  [s, 1H, C(Carben)H], 4.03 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*cis*)], 3.15 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*trans*)], 2.07 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 1.65 [m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*cis*)], 1.19 (m, 4H, übrige CH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 278.2$  [C(Carben)], 246.6 (CO), 104.7 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 65.4 (NCH<sub>2</sub>, *cis*), 55.0 (NCH<sub>2</sub>, *trans*), 28.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *cis*), 27.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *trans*), 25.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 17.2 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>CrNO<sub>2</sub> (367.5) Ber. C 65.37 H 7.96 N 3.81  
Gef. C 65.04 H 7.86 N 3.38

**5a:** Ausb. 27 mg (10%), Schmp. 44 °C (Zers.). – IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1884$  (vs), 1824 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.84$  [s, 1H, C(Carben)H], 4.70 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 4.01 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*cis*)], 2.92 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*trans*)], 1.44 [q, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*cis*)], 1.21 [q, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*trans*)]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 267.5$  [C(Carben)], 245.1 (CO), 92.3 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 59.4 (NCH<sub>2</sub>, *cis*), 53.2 (NCH<sub>2</sub>, *trans*), 25.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *cis*), 25.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *trans*).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>CrNO<sub>2</sub> (269.3) Ber. C 57.99 H 5.62 N 5.20  
Gef. C 57.76 H 5.50 N 5.08

**5b:** Ausb. 30 mg (14%), Schmp. 46 °C (Zers.). – IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1870$  (vs), 1811 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.53$  [s, 1H, C(Carben)H], 4.45 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.11 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*cis*)], 3.04 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*trans*)], 2.01 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 1.48 [q, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*cis*)], 1.23 [q, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*trans*)]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 273.2$  [C(Carben)], 245.9 (CO), 108.0, 92.1 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 60.1 (NCH<sub>2</sub>, *cis*), 54.0 (NCH<sub>2</sub>, *trans*), 26.3 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *cis*), 25.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *trans*), 20.9 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). – MS (70 eV), *m/z* (%): 71.0 (14.8) [NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 120.0 (64.1) [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 134.9 (23.0) [CrCHNC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>, 172.0 (24.9) [CrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 199.8 (2.3) [Cr(CO)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 255.8 (8.5) [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 310.8 (4.3) [M]<sup>+</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>CrNO<sub>2</sub> (311.3) Ber. C 61.72 H 6.80 N 4.50  
Gef. C 61.17 H 6.81 N 4.16

**5d:** Ausb. 62 mg (16%), Schmp. 42 °C (Zers.). – IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1860$  (vs), 1797 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.61$  [s, 1H, C(Carben)H], 4.05 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*cis*)], 3.11 [t, 2H, NCH<sub>2</sub>(*trans*)], 2.10 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 1.46 [q, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*cis*)], 1.23 [q, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(*trans*)]. – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 272.8$  [C(Carben)], 246.9 (CO), 104.7 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 59.4 (NCH<sub>2</sub>, *cis*), 53.5 (NCH<sub>2</sub>, *trans*), 25.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *cis*), 25.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *trans*), 16.7 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).

C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>CrNO<sub>2</sub> (353.4) Ber. C 64.57 H 7.70 N 3.96  
Gef. C 63.62 H 7.18 N 3.87

**6a:** Ausb. 17 mg (8%), sehr luftempfindliches oranges Öl. – IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1882$  (vs), 1823 (s) cm<sup>-1</sup>. – NMR-spektroskopische Daten konnten nicht ermittelt werden, da **6a** nur in sehr geringen Mengen entsteht und sich bei der Aufarbeitung sehr rasch zersetzt.

**6b:** Ausb. 50 mg (15%), Schmp. 40 °C (Zers.). Die Verbindung wurde nur spektroskopisch identifiziert: IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1871$  (vs), 1812 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.32$  [s, 1H, C(Carben)H], 4.42 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.36 [s, 3H, NCH<sub>3</sub>(*cis*)], 2.60 [s, 3H, NCH<sub>3</sub>(*trans*)], 1.98 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 281.6$  [C(Carben)], 244.5 (CO), 107.2, 91.2 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 52.8 (NCH<sub>3</sub>,

*cis*), 43.9 (NCH<sub>3</sub>, *trans*), 20.3 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). – MS (70 eV), *m/z* (%): 120.0 (67.3) [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 172.0 (4.1) [CrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 229.0 (6.4) [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 284.9 (0.2) [M]<sup>+</sup>.

**6d:** Ausb. 75 mg (20%), Schmp. 45 °C (Zers.). – IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1860$  (vs), 1798 (s) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 11.34$  [s, 1H, C(Carben)H], 3.31 [s, 3H, NCH<sub>3</sub>(*cis*)], 2.65 [s, 3H, NCH<sub>3</sub>(*trans*)], 2.05 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 281.3$  [C(Carben)], 246.3 (CO), 104.5 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 52.7 (NCH<sub>3</sub>, *cis*), 43.9 (NCH<sub>3</sub>, *trans*), 16.6 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>CrNO<sub>2</sub> (327.4) Ber. C 62.37 H 7.70 N 4.28  
Gef. C 62.07 H 7.39 N 4.05

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von (π-Aromat)(CO)<sub>2</sub>-CrCC(Ph)CPh (7):* Der jeweilige anionische Komplex (0.93 mmol **1a**, 0.92 mmol **1b**, 0.71 mmol **1d**) in THF wird bei Raumtemp. mit der äquimolaren Menge 3,3-Dichlor-1,2-diphenylcyclopropen versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich sofort nach Zugabe gelbbraun bis dunkelbraun. Es wird noch 15 min gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 10 ml Toluol aufgenommen und über Filterwatte filtriert.

**7a:** Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, daß der Carben-Komplex **7a** gebildet wurde [ $\nu(\text{CO})$ , THF: 1895 (vs), 1840 (s) cm<sup>-1</sup>]. Beim Aufarbeiten der Lösung (Auskristallisieren aus Toluol/Petrolether bei –78 °C oder Chromatographie an Kieselgel bei –10 °C) wird jedoch nur **3a** isoliert.

**7b:** Die Toluol-Lösung wird auf 2 ml eingedampft und dann über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel bei –10 °C chromatographiert. Die erste, schnell wandernde Zone enthält (π-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>, (π-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>)(CO)<sub>2</sub>Cr(H)SnPh<sub>3</sub> und **3b**. Eine zweite, sehr langsam laufende dunkelrote Zone wird mit Ether von der Säule eluiert. Das Eluat wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 2 ml Toluol aufgenommen, die Lösung mit wenig Petrolether versetzt und bei –78 °C gelagert. Dabei fällt **7b** in dunkelroten Kristallen aus. Ausb. 170 mg (44%), Schmp. 58 °C (Zers.). – IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1887$  cm<sup>-1</sup> (vs), 1836 (s). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 8.46$ – $8.41$ , 7.76–7.68 (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.53 (s, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2.02 (s, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 252.0$  [C(Carben)], 239.6 (CO), 181.4 [=C–C(Ph)=], 133.8, 132.1, 130.4, 129.0 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 107.0, 88.2 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>), 21.1 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>). – MS (70 eV), *m/z* (%): 120.0 (63.5) [C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 172.0 (21.1) [CrC<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 241.9 (6.9) [CrC<sub>3</sub>Ph<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 361.0 (0.1) [M – 2 CO]<sup>+</sup>, 417.9 (0.8) [M]<sup>+</sup>.

C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>CrO<sub>2</sub> (418.5) Ber. C 74.63 H 5.30 Gef. C 75.39 H 5.42

**7d:** Die Toluol-Lösung wird bei Raumtemp. weitgehend eingedampft und anschließend mit wenig Petrolether versetzt. Bei –78 °C fällt ein schwarzes Pulver aus. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, der Rückstand mehrmals mit wenig Petrolether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Man erhält so Komplex **7d**, der jedoch noch mit Nebenprodukten [(π-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>], (π-C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)(CO)<sub>2</sub>-Cr(H)SnPh<sub>3</sub>] verunreinigt ist (130 mg). Beim Versuch der säulenchromatographischen Trennung zersetzt sich **7d**. – IR (Toluol):  $\nu(\text{CO}) = 1868$  cm<sup>-1</sup> (vs), 1815 (s). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 7.55$ – $7.12$  (m, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 1.93 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta = 253.6$  [C(Carben)], 239.8 (CO), 183.3 [=C–C(Ph)=], 137.8, 131.5, 130.0, 128.5 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 100.2 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 17.5 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).

*Röntgenstrukturanalysen:* Kristalle (**2b**: 0.20 × 0.15 × 0.10 mm; **7b**: 0.20 × 0.20 × 0.20 mm) wurden aus Toluol/Pentan erhalten. – Zellparameter: Monoklin, **2b**, *a* = 745.2(5), *b* = 1289.4(4), *c* = 850.4(6) pm,  $\beta = 108.841(5)^\circ$ , *V* = 777 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Raumgruppe *P2*<sub>1</sub> (*Z* = 2), *d*<sub>ber.</sub> = 1.38 g/cm<sup>3</sup>; **7b**: *a* = 1039(1), *b* = 1618(4), *c* = 1319(1) pm,  $\beta = 102.576(8)^\circ$ , *V* = 2162 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Raumgruppe *P2*<sub>1</sub>/*n* (*Z* = 4), *d*<sub>ber.</sub> = 1.29 g/cm<sup>3</sup>. – Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von Reflexen mit hohen

Tab. 1. Atomkoordinaten von **2b**

Atom	x	y	z	B(equ.)
Cr1	0.2260(1)	0.264	0.66336(8)	2.52(1)
O1	0.3514(8)	0.4743(4)	0.8001(6)	5.6(1)
O2	0.5972(7)	0.1966(5)	0.9017(6)	6.1(1)
N1	0.4249(6)	0.2337(4)	0.3989(5)	3.5(1)
C1	0.3004(8)	0.3923(4)	0.7459(6)	3.4(1)
C2	0.4544(8)	0.2220(5)	0.8049(7)	3.8(1)
C3	0.1028(8)	0.1251(5)	0.7380(7)	3.6(1)
C4	0.0364(8)	0.2115(5)	0.8000(7)	3.7(1)
C5	-0.0494(7)	0.2936(4)	0.6979(7)	3.6(1)
C6	-0.0788(7)	0.2866(4)	0.5237(6)	3.3(1)
C7	-0.0187(7)	0.1995(5)	0.4578(6)	3.3(1)
C8	0.0715(8)	0.1177(5)	0.5639(7)	3.4(1)
C9	0.1991(1)	0.0372(6)	0.8501(9)	5.5(2)
C10	-0.121(1)	0.3866(6)	0.7688(9)	5.6(2)
C11	-0.0511(9)	0.1925(6)	0.2731(7)	4.7(2)
C12	0.3261(7)	0.2966(4)	0.4727(6)	2.9(1)
C13	0.4643(7)	0.2540(8)	0.2568(6)	4.6(1)
C14	0.4144(9)	0.3460(7)	0.1782(7)	5.4(2)
C15	0.318(1)	0.4181(6)	0.2440(7)	5.2(2)
C16	0.2778(8)	0.3930(5)	0.3850(7)	3.7(1)
C17	0.497(1)	0.1333(6)	0.4735(9)	4.8(2)

Tab. 2. Atomkoordinaten von **7b**

Atom	x	y	z	B(equ.)
Cr1	0.22359(8)	0.01705(5)	0.22502(5)	3.46(1)
O1	0.3588(5)	-0.0483(4)	0.4328(3)	9.6(1)
O2	0.1747(5)	-0.1577(2)	0.1576(4)	8.4(1)
C1	0.1522(5)	0.1323(3)	0.1344(4)	4.3(1)
C2	0.2523(5)	0.1535(3)	0.2191(4)	4.4(1)
C3	0.3765(5)	0.1144(3)	0.2385(4)	4.3(1)
C4	0.3990(5)	0.0533(3)	0.1674(4)	4.4(1)
C5	0.2983(5)	0.0290(3)	0.0833(3)	4.3(1)
C6	0.1759(5)	0.0707(3)	0.0667(4)	4.4(1)
C7	0.0219(6)	0.1768(4)	0.1150(5)	6.8(2)
C8	0.4853(7)	0.1378(4)	0.3300(5)	6.8(2)
C9	0.3237(6)	-0.0354(4)	0.0067(4)	6.2(1)
C10	0.3066(5)	-0.0221(4)	0.3528(4)	5.4(1)
C11	0.1897(6)	-0.0900(3)	0.1851(4)	5.1(1)
C12	0.0672(5)	0.0221(3)	0.2847(3)	3.6(1)
C13	-0.0559(5)	-0.0050(3)	0.3016(3)	3.6(1)
C14	0.0014(5)	0.0587(3)	0.3568(3)	3.7(1)
C15	-0.1646(5)	-0.0623(3)	0.2732(4)	4.0(1)
C16	-0.2731(5)	-0.0594(3)	0.3189(4)	5.3(1)
C17	-0.3766(6)	-0.1142(4)	0.2862(6)	7.4(2)
C18	-0.3718(7)	-0.1698(4)	0.2090(6)	7.9(2)
C19	-0.2633(7)	-0.1746(4)	0.1647(5)	7.6(2)
C20	-0.1598(6)	-0.1209(3)	0.1966(4)	5.3(1)
C21	0.0095(5)	0.1225(3)	0.4360(3)	4.0(1)
C22	-0.0939(5)	0.1334(3)	0.4871(4)	5.0(1)
C23	-0.0825(7)	0.1958(4)	0.5617(4)	6.8(2)
C24	0.0276(8)	0.2450(4)	0.5831(4)	7.2(2)
C25	0.1296(7)	0.2336(4)	0.5345(4)	6.0(2)
C26	0.1207(6)	0.1714(3)	0.4617(4)	4.7(1)

Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich  $2^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$  (**2b**) bzw.  $48^\circ$  (**7b**) erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei 293 K mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm) nach der  $\omega/2\Theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur (**2b**:  $\mu = 7.24 \text{ cm}^{-1}$ , min. Transmission 0.84; **7b**:  $\mu = 5.32 \text{ cm}^{-1}$ , min. Transmission 0.95) wurden 1886 (**2b**) bzw. 3724 unabhängige Strukturparameter erhalten. — Lösung der Struktur durch Direkte Methoden (**2b**) bzw. Patterson-Methode (**7b**). Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. **2b**: 189 Parameter,  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.048$  für 1760 Reflexe mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$ , max. Restelektronendichte  $0.397 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$ . **7b**: 262 Parameter,  $R = 0.056$ ,  $R_w = 0.055$  für 2602 Reflexe mit  $I \geq 1.0\sigma(I)$ , max. Restelektronendichte  $0.283 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$ . In Tab. 1 und 2 sind die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoff-Atome wiedergegeben, in Abb. 1 und 2 ausgewählte Abstände und Winkel<sup>[14]</sup>.

[1] 6. Mitteilung: U. Schubert, S. Grubert, U. Schulz, S. Mock, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3163.

[2] U. Kirchgässner, U. Schubert, *Organometallics* **1988**, *7*, 784; U. Schubert, U. Kirchgässner, J. Grönen, H. Piana, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1589; U. Kirchgässner, H. Piana, U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2228.

[3] J. Schubert, Dissertation, Univ. Würzburg, **1992**.

[4] U. Schubert, J. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 169.

[5] E. O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 3089.

[6] J. A. Elvidge, L. M. Jackman, *J. Chem. Soc.* **1961**, 859.

[7] A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 348.

[8] E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 588.

[9] K. Öfele, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 950; Z. Yoshida, Y. Kamitori, *Chem. Lett.* **1978**, 1341.

[10] U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *185*, 373.

[11] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585; N. M. Kostic, R. F. Fenske, *ibid.* **1982**, *104*, 3879.

[12] U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *55*, 261; U. Schubert in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, **1983**, S. 73.

[13] G. Huttner, S. Schelle, O. S. Mills, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 536; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 515.

[14] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56626, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[351/92]