

Heterocyclische Carbene

IV. ^{*} Metallkomplexe mit heterocyclischen Carben-Liganden: Synthese, Struktur, Strukturdynamik

Karl Öfele ^{*}, Wolfgang A. Herrmann, Dimitrios Mihalios, Martina Elison,
Eberhardt Herdtweck, Thomas Priermeier, Paul Kipof

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching b. München, Deutschland

Eingegangen den 10. Oktober 1994

Abstract

Group-VI transition metal complexes of heterocyclic carbene ligands are obtained in 41–45% yields through reaction of azolium precursor salts with carbonyl metallates. Dicarbene complexes of the type $cis\text{-M}(\text{CO})_4(\text{L}^{\wedge}\text{L})$ and $fac\text{-M}(\text{CO})_3(\text{L})_3$ (M = Cr, Mo, W) are obtained by optimal choice of the heterocyclic azolonylidene ligands (**I** = imidazolonylidene, **I[^]I** = imidazolonylidene-methylene-imidazolonylidene, and **I[^]BI** = imidazolonylidene-methylene-benzimidazolonylidene) with respect to their donor and acceptor properties. These complexes reflect the electronic properties of their carbene ligands. The tungsten complex $cis\text{-W}(\text{CO})_4(\text{I}^{\wedge}\text{BI})$, exhibiting a mixed-carbene chelate ligand, and the molybdenum complex, representative of the first example of a tris(carbene) complex of the type $fac\text{-Mo}(\text{CO})_3(\text{I})_3$, were characterized by means of single crystal X-ray diffraction studies. Substituted complexes of the type $fac\text{-Mo}(\text{CO})_3(\text{L}^{\wedge}\text{L})\text{L}'$ (L' = pyridin, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $^t\text{BuNC}$, **I**) were synthesized and structurally characterized for the example of $fac\text{-M}(\text{CO})_3(\text{L}^{\wedge}\text{L})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$. Low-temperature NMR-spectroscopy reveals a dynamic behavior for certain chelating dicarbene ligands, which process implies a butterfly-type conformational movement.

Zusammenfassung

Komplexverbindungen von Übergangsmetallen der 6. Nebengruppe mit heterocyclischen Carbenliganden sind in 41–45% Ausbeute durch Umsetzung von Azoliumsalzen mit Carbonylmetallaten zugänglich. Durch gezielte Auswahl der heterocyclischen Azolonylidene-Liganden (**I** = Imidazolonylidene, **I[^]I** = Imidazolonylidene-methylen-imidazolonylidene, **I[^]BI** = Imidazolonylidene-methylen-benzimidazolonylidene) unter dem Gesichtspunkt ihrer Donor-/Akzeptoreigenschaften können Bis- bzw. Tris(carben)-Metallkomplexe des Typs $cis\text{-M}(\text{CO})_4(\text{L}^{\wedge}\text{L})$ und $fac\text{-M}(\text{CO})_3(\text{L})_3$ (M = Cr, Mo, W) synthetisiert werden, welche diese Eigenschaften widerspiegeln. Der Wolfram-Komplex $cis\text{-W}(\text{CO})_4(\text{I}^{\wedge}\text{BI})$ mit einem gemischten Chelat-Dicarben sowie der Molybdän-Komplex als erstes Beispiel eines Tris(carben)-Metallkomplexes vom Typ $fac\text{-Mo}(\text{CO})_3(\text{I})_3$ wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Substituierte Komplexe des Typs $fac\text{-M}(\text{CO})_3(\text{L}^{\wedge}\text{L})\text{L}'$ (L' = Pyridin, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $^t\text{BuNC}$, **I**) wurden synthetisiert und am Beispiel von $fac\text{-M}(\text{CO})_3(\text{L}^{\wedge}\text{L})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Kernresonanzspektroskopisch konnte ein dynamischer Prozeß für gewisse Dicarben-Chelatkomplexe nachgewiesen werden, der in einem schmetterlingsartigen Konformationswechsel besteht.

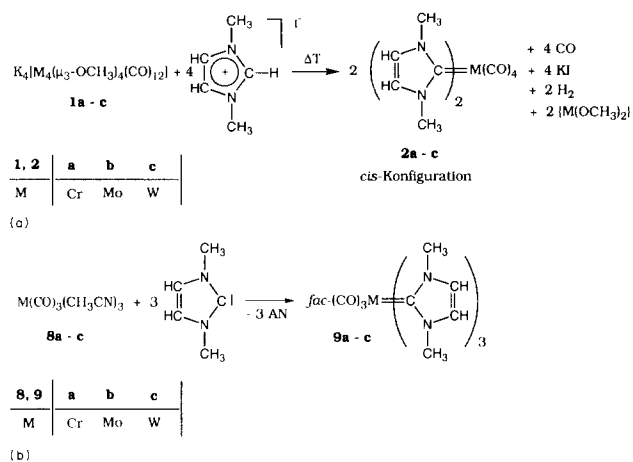
Keywords: Heterocyclic carbenes; Chromium; Molybdenum; Tungsten; Dynamic structures; Crystal structure

^{*} I-III. Mitteilung dieser Reihe vgl. Ref. [1].

^{*} Correspondence to: Dr. K. Öfele.

1. Einleitung

Heterocyclen-Carbene bilden Metallkomplexe in hohen und niedrigen Oxidationsstufen [1a,2,3]. Freie Carbene oder deren protonierte Vorstufen eignen sich als Startmaterialien. Komplexverbindungen von Metallen der 6. Nebengruppe mit heterocyclischen Carbenliganden sind durch Umsetzung von Azoliumsalsen mit Carbonylmetallaten einfach und effizient darstellbar [2,3]. Verwendet man die von Hieber et al. aus Metallcarbonylen bequem zugänglichen, wasserbeständigen (μ -Hydroxy)carbonylmetallate $[M_2(CO)_6(\mu-OH)_3]^{3-}$ ($M = Cr, Mo, W$) [4] oder die davon abgeleiteten Alkoxy-metallate $[M_4(CO)_{12}(\mu_3-OR)_4]^{4-}$ [5], so können in einem Syntheseschritt zwei Carbenliganden an ein Metallzentrum gebracht werden [6]. Die Konstitutionsvielfalt der Azoliumsalsen bietet hier reiche Variationsmöglichkeiten. Diese einfache Synthese verläuft am Beispiel der Umsetzung von N,N' -Dimethylimidazolium-iodid mit Alkoxy-carbonyl-chromat(0) nach Schema 1a [7]. Überraschend werden die von der Azoliumvorstufe abgespaltenen Protonen nicht auf die basischen Alkoxidliganden übertragen. Vielmehr oxidieren sie einen Teil des formal nullwertigen Metalls, indem sie selbst in Elementarwasserstoff übergehen. Es erfolgen also eine Deprotonierung des Azoliumsalses und eine in situ-Generierung des freien Carbens [1a]. Diese Befunde stehen im Einklang mit den aktuellen Arbeiten von Arduengo et al., denen die Isolierung von freien Carbenen der Imidazol-Reihe gelang [8]. Die nach der Methode von Schema 1a dargestellten Komplexe mit cyclischen Carbenliganden unterscheiden sich deutlich von den meisten Metallverbindungen mit acyclischen Carbenliganden [9], vor allem hinsichtlich der Festigkeit der Metall-Carben-Bindung und der Reaktivität des gebundenen Carbens. Die größere Stabilität der Cyclo-



Schema 1. AN = Acetonitril.

carben-Komplexe erlaubt die Übertragung von heteroaromatischen Carbenliganden in thermischen bzw. photochemischen Disproportionierungsreaktionen [10,11f–h]. Durch Umsetzung von $M(CO)_3(CH_3CN)_3$ ($M = Mo, W$) mit freien Carbenen aus der Imidazolreihe haben wir nun Tris(carben)-Metallkomplexe des Typs $fac-M(CO)_3(L)_3$ ($M = Mo, W$) isoliert (Schema 1b) und erstmals röntgenographisch charakterisiert.

2. Präparative Ergebnisse

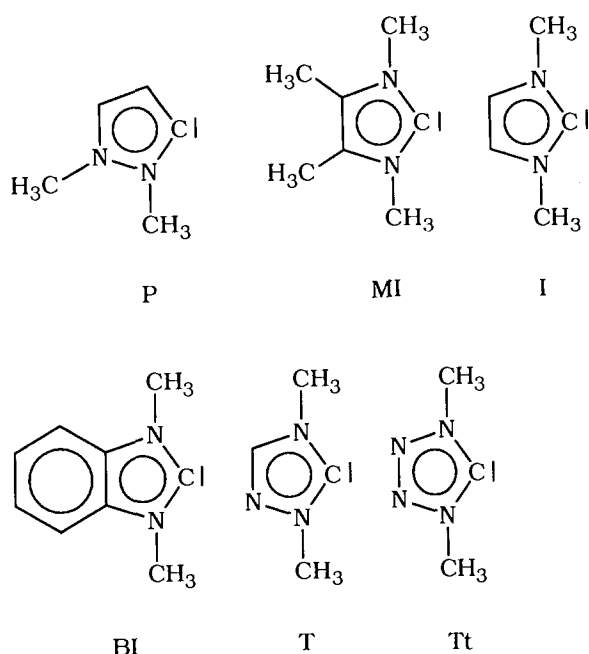
Bisher wurden Dicarben-Metallkomplexe [1a,6–8,11] (Tabelle 1) mit folgenden heterocyclischen Carbenliganden **L**, Schema 2, aus den entsprechenden Azoliumsalsen $[L-H]X$ [11b,12] dargestellt.

In letzter Zeit wurden vorwiegend methylenverbrückte Bisazoliumsalsen $[H-L^+L-H]^{2+}$ [13] syn-

Tabelle 1

Lösungsmittelspektren von $cis-M(CO)_4(L)_2$ bzw. $cis-M(CO)_4(L^*L)$ ($M = Cr, Mo, W$) in THF im $\nu(CO)$ -Bereich bei Raumtemperatur

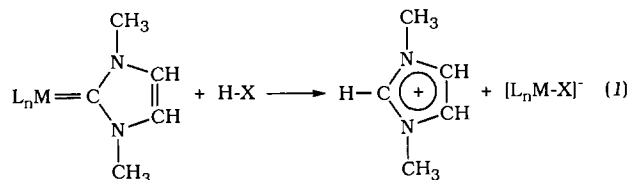
Komplex	$\nu(CO)$ [cm^{-1}]				Ref.
$cis-Cr(CO)_4(I)_2$	1981 (m)	1866 (sh)	1852 (s)	1830 (m)	11h
$cis-Cr(CO)_4(I^*I)$	1988 (m)	1875 (sh)	1865 (s)	1834 (m)	Diese Arbeit
$cis-Cr(CO)_4(BI)_2$	1989 (m)	1880 (sh)	1866 (s)	1847 (m)	11d
$cis-Cr(CO)_4(T)_2$	1987 (m)	1875 (sh)	1859 (s)	1839 (m)	11h
$cis-Cr(CO)_4(TI)_2$	1999 (m)	1892 (sh)	1874 (s)	1858 (m)	11d
$cis-Mo(CO)_4(P)_2$	1978 (m)		1853 (s)	1814 (m)	11h
$cis-Mo(CO)_4(I)_2$	1991 (m)	1866 (sh)	1859 (s)	1835 (m)	11h
$cis-Mo(CO)_4(I^*I)$	1994 (m)		1872 (s)	1841 (m)	Diese Arbeit
$cis-Mo(CO)_4(BI)_2$	1996 (m)		1868 (s)	1848 (m)	11h
$cis-Mo(CO)_4(T)_2$	2000 (m)		1869 (s)	1846 (m)	11h
$cis-Mo(CO)_4(T^*T)$	2005 (m)		1884 (s)	1853 (s)	7b
$cis-W(CO)_4(P^*P)$	2007 (w)		1874 (vs)	1835 (s)	7b
$cis-W(CO)_4(I)_2$	1990 (m)	1868 (sh)	1850 (s)	1834 (m)	11h
$cis-W(CO)_4(I^*I)$	1990 (m)		1861 (s)	1836 (s)	Diese Arbeit
$cis-W(CO)_4(I^*BI)$	1992 (m)	1877 (sh)	1867 (s)	1843 (m)	Diese Arbeit
$cis-W(CO)_4(T)_2$	1998 (m)	1882 (sh)	1865 (s)	1849 (m)	11d
$cis-W(CO)_4(T^*T)$	1999 (m)		1875 (s)	1849 (s)	1a



Schema 2. Abkürzungen: P = 1,2-Dimethyl-pyrazolin-3-yliden; MI = 1,3,4,5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-yliden; I = 1,3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden; BI = 1,3-Dimethyl-benzimidazolin-2-yliden; T = 2,4-Dimethyl-1,2,4-triazolin-3-yliden; Tt = 1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrazolin-5-yliden.

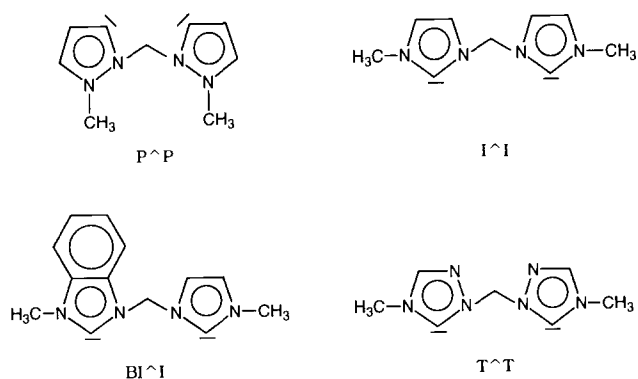
thetisiert und zur Herstellung von Metallkomplexen der zugrundeliegenden Carbene $L^{\wedge}L$ von Schema 3 und Tabelle 1 eingesetzt.

Die Metall-Carben-Bindung in den auf diesem einfachen Weg zugänglichen Komplexen ist gegen thermische Spaltung ungewöhnlich beständig. Hinzu kommt, daß der heterocyclische aromatische Carben-ligand im Unterschied zu den typischen Fischer-Carbenen reaktionsträge ist. Speziell bei den Dicarben-Chelatkomplexen wurden außergewöhnliche thermische Stabilitäten festgestellt [6,7]. Andererseits gelingt die Abspaltung der Carbenliganden gezielt durch Protolyse. Dabei erscheint das Carben wieder als Azolium-Kation (Gl. 1) [20].



Die Reaktivität gegenüber protischen Reagenzien, insbesondere den typischen Brønsted-Säuren, scheint mit zunehmender Metalladung größer zu werden: So können aus kationischen Komplexen die Carben-liganden bereits durch Reaktion mit einem Lösungsmittel wie Aceton als Azoliumionen abgespalten werden.

Die von den Fünfringazolen abgeleiteten Carbene sind mit ihren Alkylsubstituenten in den α, α' -Positionen



Schema 3. Abkürzungen: $P^{\wedge}P$ = 1,1'-Methylen-2,2'-dimethyl-dipyrazolin-5,5'-diyliden; $I^{\wedge}I$ = 1,1'-Methylen-3,3'-dimethyl-4,4'-diimidazolin-2,2'-diyliden; $BI^{\wedge}I$ = 1,1'-Methylen-3,3'-dimethyl-(imidazolin-benzimidazolin)-2,2'-diyliden; $T^{\wedge}T$ = 2,2'-Methylen-4,4'-dimethyl-ditriazolin-3,3'-diyliden.

zum Carben-C-Atom zwar sperrige aber planare Liganden. So können zwei derartige Carben-liganden im Koordinationsoktaeder *cis*-Positionen einnehmen. Mit Kohlenmonoxid als weiteren Liganden ist diese Konfiguration in der Regel sogar thermodynamisch stabiler, jedoch müssen die Ringebenen dann propellerartig auf Lücke zu den jeweils *cis*-ständigen Liganden angeordnet sein. Drehbewegungen um die Metall-Carben-Achse können nur streng gekoppelt konrotatorisch erfolgen [11g].

Für die Bindung weiterer Liganden anstelle von Kohlenmonoxid ergeben sich aus dieser sterischen Konstellation spezielle Bedingungen: Sind zwei Carbenringe über eine verhenkelnde Gruppe miteinander unter Bildung eines zweizähligen Chelatliganden verknüpft, dann nehmen sie nahezu koplanare Stellung ein und es sind lediglich zwei Konformationen möglich. Diese sind durch einen Umklappvorgang der beiden schwach gegeneinander geneigten Carbenligand-ebenen in einer Art Schmetterlingsbewegung ineinander überführbar [6b,7b], vgl. Abb. 1. Am Beispiel des Wolfram-Komplexes *cis*- $W(CO)_4(I^{\wedge}BI)$ konnten beide Konformationsisomere im Einkristall strukturechemisch charakterisiert werden (Abb. 2).

Bei den nach Schema 1 dargestellten Dicarben-Komplexen *cis*- $M(CO)_4(L^{\wedge}L)$ ($M = Cr, Mo, W$) wird

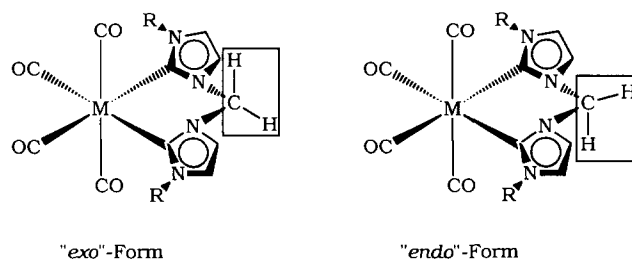


Abb. 1. Schematische Darstellung der gehinderten Ligandenbewegung von *cis*- $M(CO)_4(L^{\wedge}L)$; $M = Cr, Mo, W$; $R = CH_3$.

die sterische Behinderung für die *trans*-ständigen CO-Liganden größer und für die *cis*-ständigen kleiner als in den Komplexen $cis\text{-M}(\text{CO})_4(\text{L})_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit einzelnen Carbenliganden. Diese reduzierte Sperrigkeit chelatisierender Dicarbenliganden erleichtert sogar den Eintritt anderer Liganden in *fac*-Position. Durch Photoanregung können nach Eliminierung eines zu den Carbenen *cis*-ständigen CO-Liganden in Gegenwart von Pyridin die pyridinsubstituierten Komplexe $fac\text{-M}(\text{CO})_3(\text{L}^*\text{L})(\text{py})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) erhalten werden. Der Pyridinligand kann wiederum leicht gegen andere Liganden, z.B. $\text{L}' = \text{L}, \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3, \text{CNR}$ oder CN^- , unter Beibehaltung der Konfiguration zu den Komplexen $fac\text{-M}(\text{CO})_3(\text{L}^*\text{L})\text{L}'$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ausgetauscht werden. Schema 4 faßt diese Sachverhalte zusammen.

3. Strukturchemie

3.1. Der Imidazolinyliiden-Benzimidazolinyliiden-Wolframkomplex (7)

Vom Wolframkomplex $cis\text{-W}(\text{CO})_4(\text{I}^*\text{BI})$, der das erste Beispiel eines mit zwei unterschiedlichen Azolinyliiden-Liganden verhenkelten Dicarben-Komplexes verkörpert, haben wir eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (grad) des Dicarben-Chelatkomplexes 7 für die unabhängigen Moleküle A und B jeder Elementarzelle

Molekül A			
W1–C5	222.9(7)	C13–W1–C5	79.2(3)
W1–C13	224.0(7)	C1–W1–C4	90.6(3)
W1–C1	197.0(8)	C2–W1–C3	170.5(3)
C1–O1	115.8(9)	W1–C13–N3	123.2(6)
W1–C2	201.6(8)	W1–C5–N2	122.5(4)
C2–O2	115.6(8)	N3–C12–N2	112.3(6)
C13–N3	138.2(9)	C13–N3–C12	121.7(6)
C17–N4	146.2(10)	C5–N2–C12	122.9(6)
C14–C15	136.8(11)	C17–N4–C13	125.4(6)
C12–N3	144.3(9)	N4–C14–C15	104.7(6)
C10–C11	139.2(9)	C16–N1–C5	124.1(6)
		C5–N2–C11	110.4(6)
		C10–C11–C6	122.0(7)
		C7–C8–C9	119.8(8)
Molekül B			
W1A–C5A	221.6(7)	C13A–W1A–C5A	80.6(3)
W1A–C13A	224.2(7)	C1A–W1A–C4A	89.4(3)
W1A–C1A	194.6(7)	C2A–W1A–C3A	170.8(3)
C1A–O1A	116.6(8)	W1A–C13A–N3A	121.4(6)
W1A–C2A	203.0(9)	W1A–C5A–N2A	122.4(4)
C2A–O2A	113.5(9)	N3A–C12A–N2A	109.0(6)
C13A–N3A	139.0(9)	C13A–N3A–C12A	123.0(6)
C17A–N4A	146.3(10)	C5A–N2A–C12A	121.9(5)
C14A–C15A	134.0(12)	C17A–N4A–C13A	123.6(7)
C12A–N3A	145.5(9)	N4A–C14A–C15A	107.9(7)
C10A–C11A	136.5(9)	C16A–N1A–C5A	123.8(6)
		C5A–N2A–C11A	112.5(5)
		C10A–C11A–C6A	121.5(7)
		C7A–C8A–C9A	120.0(7)

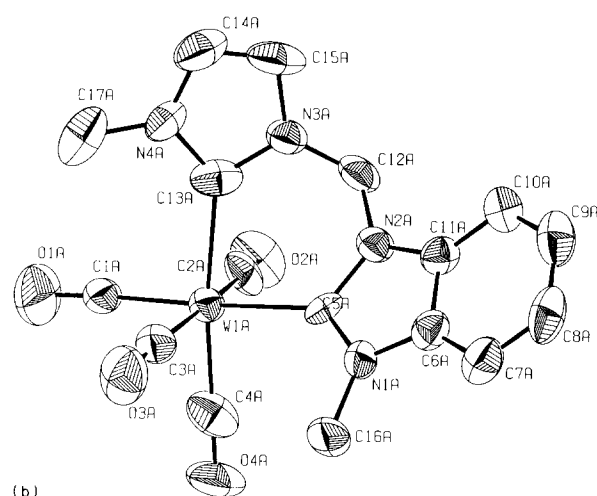
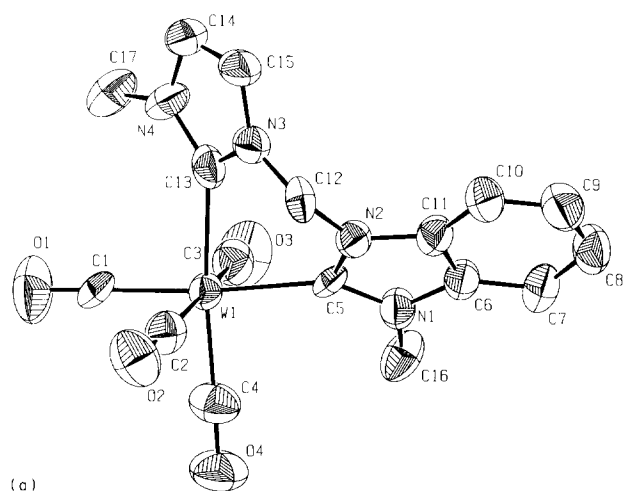
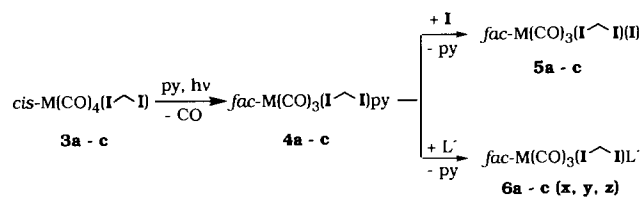


Abb. 2. Kristall- und Molekülstruktur des Dicarben-Komplexes 7 in ORTEP-Darstellung (Molekül A bezieht sich auf W1, oben; Molekül B bezieht sich auf W1A, unten).

Die Ebenen der beiden über die Methylenbrücke miteinander verbundenen Carbenliganden schließen einen Winkel von ca. 125° (Molekül A) bzw. 122° (Molekül B) ein. Die Metall-Carben-Bindungslängen von 221.6–224.2 pm (Moleküle A und B, Tabelle

enthält Tabelle 3. Die Koordinationssphäre des Wolframs ist mit sechs Liganden infolge der unterschiedlichen Carbenliganden in verzerrter oktaedrischer Anordnung abgesättigt (18e-Komplex). Die Ebenen der beiden über die Methylenbrücke miteinander verbundenen Carbenliganden schließen einen Winkel von ca. 125° (Molekül A) bzw. 122° (Molekül B) ein. Die Metall-Carben-Bindungslängen von 221.6–224.2 pm (Moleküle A und B, Tabelle



3-6	a	b	c		x	y	z
M	Cr	Mo	W	L'	P(C ₆ H ₅) ₃	P(OCH ₃) ₃	^t BuNC

Schema 4. L' = z.B. P(C₆H₅)₃, P(OCH₃)₃, ^tBuNC; py = Pyridin.
Abkürzungen: I[∧]I = 1.1'-Methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden; I = 1.3-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden.

2) sind vergleichsweise lang aber nicht untypisch für Metallkomplexe von heteroatomsubstituierten Carbenen (Tabelle 4). Die zu den Carbenliganden *trans*-ständigen CO-Gruppen haben tendenziell kürzere Abstände zum Metallatom als die *cis*-ständigen ($\Delta d \approx 5$ pm).

Carbenliganden dieses Typs (abgeleitet vom Imidazol-Motiv) betätigen meist erheblich schwächere Rückbindungen zum Metall als Kohlenmonoxid [6a]. Die Bindungsabstände innerhalb der C₃N₂- und C₇N₂-Ringsysteme stimmen gut mit den Strukturdaten des Imidazols bzw. Benzimidazols überein.

Tabelle 3
Kristalldaten und Parameter zur Strukturbestimmung der Carben-Metallkomplexe **7**, **6cx** und **9b**

	7	6cx	9b
(a) Kristall-Parameter			
Formel	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O ₄ W × CH ₃ CN C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O ₄ W	C ₃₀ H ₂₇ N ₄ O ₃ PW × 2C ₅ H ₅ N C ₄₀ H ₃₇ N ₆ O ₃ PW	C ₁₈ H ₂₄ N ₆ O ₃ Mo
Formelgewicht (a.m.u.)	563.2	864.6	468.4
Kristallform und Farbe	hellgelbe Platte	gelbe Quader	braungelbe Quader
Maße des Kristalls (mm)	0.4 × 0.4 × 0.2	nicht vermessen	0.3 × 0.1 × 0.1
Meßtemperatur (°C)	21 ± 1	23 ± 3	23 ± 1
Auslöschungen	0k0 (k = 2n + 1)	keine	h0l (l = 2n + 1); 0k0 (k = 2n + 1)
Raumgruppe	monoklin P2 ₁ Int. Tab. Nr.: 4	triklin P $\bar{1}$ Int. Tab. Nr.: 2	monoklin P2 ₁ /c Int. Tab. Nr.: 14
Gitterkonstanten			
a (pm)	789.5(7)	899.5(4)	882.9(1)
b (pm)	2862.1(4)	1457.5(7)	3094.4(3)
c (pm)	902.1(3)	1550.0(9)	1529.9(3)
α (°)		107.10(3)	
β (°)	92.91(2)	95.81(3)	96.18(1)
γ (°)		104.35(2)	
V (pm ³)	2036 × 10 ⁶	1848 × 10 ⁶	4156 × 10 ⁶
Z	4	2	8
ρ _(ber.) (g · cm ⁻³)	1.837	1.55	1.497
F(000)	1088	864	1920
(b) Meßparameter			
Gerät	CAD4 (Enraf-Nonius)	CAD4 (Enraf-Nonius)	CAD4 (Enraf-Nonius)
Wellenlänge (pm)	Cu(Kα); λ = 154.184	Mo(Kα); λ = 71.073	Mo(Kα); λ = 71.073
Scan-Zeit (s)	maximal 60	maximal 60	maximal 60
Scan-Breite (°)	(0.80 + 0.25tg θ) ± 25%	(0.90 + 0.25tg θ) ± 25%	(0.90 + 0.30tg θ) ± 25%
max. 2θ (°)	130	50	50
gemessene Reflexe	3817	12958	7956
Meßbereich	h(0/9), k(0/33), l(-10/10)	h(-10/10), k(-17/17), l(-18/18)	h(0/11), k(0/39), l(-18/18)
unabhängige Reflexe	3437	6328	5367
zur Verfeinerung benutzt	3437 (I/σ(I) > 0.0)	6328 (I/σ(I) > 0.0)	4394 (I/σ(I) > 1.0)
(c) Verfeinerung			
Absorptions-korrektur μ (cm ⁻¹)	109.4	32.8	6.6
Transmission	T(min) = 23.36% T(max) = 99.80%	T(min) = 76.16% T(max) = 99.93%	T(min) = 93.66% T(max) = 99.94%
verfeinerte Parameter	522	460	505
Reflexe pro Parameter	6.6	13.7	8.7
R ^a	0.037	0.033	0.087
R _w ^b	0.032	0.027	0.04
Restelektronen-	+ 1.54; 117 pm neben W1	+ 1.48; 102 pm neben W	+ 0.79; 87 pm neben Mo2
dichte (e Å ⁻³)	- 1.17; 108 pm neben W1	- 1.28; 101 pm neben W	- 0.85 (keine Angabe)

^a $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma |F_o|$. ^b $[\Sigma_w (|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma_w F_o^2]^{1/2}$.

Tabelle 4
Metall-C_{Carben}-Abstände $d(M-C)$ in Carben- bzw. Dicarben-Komplexen

Komplex	M-C _{Carben} d (pm)	Ref.
<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (I) ₂	213.1	6a
[<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (I) ₂] ⁺ [PF ₆] ⁻	211.9	6a
<i>cis</i> -Cr(CO) ₄ (Tt) ₂	210.3	11d
<i>trans</i> -Cr(CO) ₄ (Tt) ₂	207.2	11d
<i>mer</i> -Cr(CO) ₃ (Tt) ₂ (py)	207.3	11d
<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ (I) ₂	227.9	17
<i>trans</i> -Mo(CO) ₄ (I) ₂	224.8	17
<i>cis</i> -Mo(CO) ₄ [=CN(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂]	229.3	9i
<i>trans</i> -Mo(CO) ₄ [=CN(CH ₃)CH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂]	223.2	9q
Mo(CO) ₂ [=CN(C ₂ H ₅)CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂](OSO ₂ CF ₃) ₂	215.7	9u
<i>cis</i> -W(CO) ₄ (I ⁻ BI)	222.3 ^a	
	224.1 ^a	Diese Arbeit
<i>cis</i> -W(CO) ₃ (I ⁻ DP)(C ₆ H ₅) ₃	222.5	
	226.2	Diese Arbeit
<i>cis</i> -W(CO) ₄ (T ⁻ T)	222.0	
	223.1	3
(CO) ₅ W=C ^{OEt} Si(C ₆ H ₅) ₃	215.2	18a
(CO) ₅ W=C ^{C₆H₅} C ₆ H ₅	215.0	18b
(CO) ₅ W=C ^{OEt} [(C ₆ H ₅) ₂ C=CH(C ₅ H ₅)]	215.0	18c
(CO) ₅ W=C ^{OEt} C ₅ H ₈ -CH=CP(C ₆ H ₅) ₂	218.0	18d

^a Mittelwerte.

3.2. Der Imidazoldiyliden-Triphenylphosphin-Wolframkomplex 6cx

An einem aus pyridinhaltiger Lösung bei Raumtemperatur erhaltenen Einkristall der Verbindung *fac*-W(CO)₃(I⁻DP)(C₆H₅)₃ wurde ebenfalls eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tabelle 3 und Tabelle 5). Die Verbindung kristallisiert mit zwei Mol Pyridin pro Elementarzelle triklin in der Raumgruppe P1 (Int. Tab. Nr. 2). Die Koordinationssphäre des Zentralmetalls ist

auch hier mit sechs Liganden in verzerrter oktaedrischer Anordnung abgesättigt (Abb. 3). Die Methylengruppe liegt bezüglich der von W, C11 und C21 aufgespannten Ebene auf der gleichen Seite mit dem P(C₆H₅)₃-Liganden. Die Imidazolringebenen sind bezüglich dieser

Tabelle 5
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (grad) des Dicarben-Chelatkomplexes 6cx

W-C1	197.0(3)	C2-W-C1	92.5(1)
W-C2	194.8(3)	C11-W-C2	94.7(1)
W-C3	196.2(4)	C11-W-C21	79.5(2)
W-C11	226.2(3)	C21-W-C1	93.5(2)
W-C21	222.5(3)	C3-W-P	170.3(1)
W-P	252.6(4)	C2-W-C21	173.0(1)
C1-O1	116.3(3)	C1-W-C11	172.9(1)
C2-O2	118.1(3)	W-C21-N17	124.9(3)
C3-O3	116.2(4)	C21-N17-C16	121.9(2)
C11-N12	133.5(4)	N17-C16-N15	111.2(2)
C11-N15	136.2(4)	C16-N15-C11	122.9(2)
N12-C13	139.0(5)	N15-C11-W	124.0(3)
N15-C14	138.0(4)	W-C1-O1	181 (1)
C13-C14	132.8(5)	W-C2-O2	176.0(3)
N12-C23	145.3(5)	W-C3-O3	175.2(3)

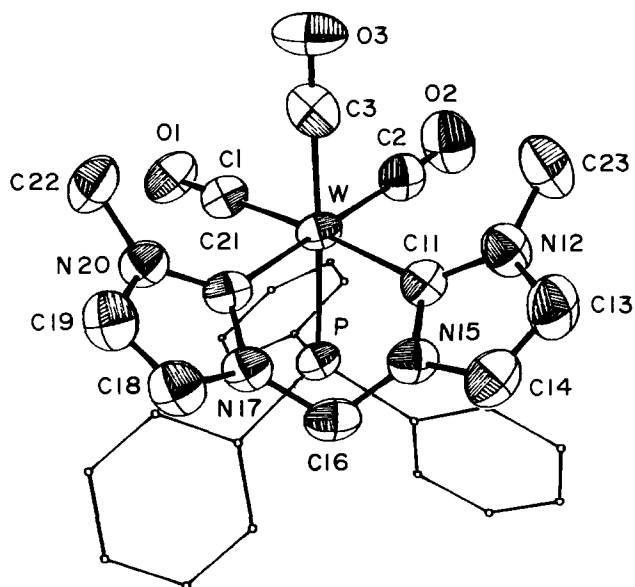


Abb. 3. Kristall- und Molekülstruktur des Dicarben-Komplexes 6cx in ORTEP-Darstellung.

Ebene um 30° bzw. 38° disrotatorisch gegeneinander gedreht, was die Wasserstoffatome der Methylenbrücke in die Nähe der Phenylgruppen des Triphenylphosphinliganden bringt. Bemerkenswert ist die Verringerung des Winkels C11–W–C21 auf 79° , verbunden mit einer Vergrößerung des Winkels C1–W–C2 auf 92.5° . Aufgrund der Geometrie des Chelatliganden wäre bei größeren Winkeln der Sechsring (W, C11, N15, C16, N17, C21) weniger gespannt. Die W–C_{Carben}-Bindungen mit 222.5 und 226.2 pm stimmen gut mit den in ähnlich aufgebauten Komplexen gefundenen Bindungslängen überein (Tabelle 4). Die W–P-Bindung beträgt 252.6 pm und entspricht den Metall–Phosphor-Abständen in ähnlichen Komplexen. In Mo(CO)₅-P(C₆H₅)₃ beträgt der Mo–P-Abstand 256.0 pm [14], in (CO)₅W(μ-H)W(CO)₃(NO)P(OCH₃)₃ 248.1 pm [15] und in (CO)₄W(P(CH₃)₃)₂ findet man für W–P 250.0 pm [16]. Signifikante Änderungen im Carbenliganden gegenüber dem organischen Molekül werden nicht festgestellt.

3.3. Der *fac*-Tris(imidazolinylden)-Molybdänkomplex **9b**

Der Tris(carben)-Komplex *fac*-Mo(CO)₃(I)₃ kristallisiert aus Acetonitril/*n*-Hexan in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14) mit zwei unabhängigen Molekülen A und B in der asymmetrischen Einheit. Beide Moleküle weisen eine nahezu oktaedrische Gerüstgeometrie auf, mit starker gegenseitiger Verdrillung der facial angeordneten, planaren Carbenliganden. Molekül B zeigt eine Pseudo-Spiegelenebene, die durch den Carbenliganden **4** (C41, N41, C42, C43, C44, N42, C45), Mo1, C4, und O4 aufgespannt wird. Die beiden Carbenliganden **5** und **6** (C51–C55 bzw. C61–C65) liegen symmetrisch bezüglich dieser Spiegelebene. Die Interplanarwinkel zwischen den Liganden **4** und **5** bzw. **4** und **6** betragen 65.8° bzw. 68.0° , der Winkel zwischen den Liganden **5** und **6** hingegen beträgt 46.2° . Die Mo2–C_{Carben}-Bindungslängen zeigen dieselbe Symmetrie: der Abstand Mo2–C41 ist mit 226 pm signifikant verkürzt gegenüber 232.5 bzw. 232 pm für Mo2–C51 und Mo2–C61. Abb. 4 zeigt, daß diese symmetrische Koordinationsgeometrie am Zentralatom Mo1 maximale Annäherung des Carbenliganden **4** ermöglicht bei minimaler sterischer Wechselwirkung durch die Liganden **5** und **6**. Diese wiederum senken durch Verdrillung um die Mo–C_{Carben}-Bindungsachse und leichtes Abkippen der Ringebene weg von dieser Bindungsachse (Winkelsummen an C51 und C61 < 360°) die sterische Wechselwirkung untereinander, welche hier größtenteils durch die Methylgruppen an N52 und N62 bestimmt wird. In Molekül A ist eine andere, unsymmetrische Anordnungsmöglichkeit der Carbenliganden um das Zentralatom Mo1 verifiziert: Alle drei Liganden zeigen eine propellerartige, konrota-

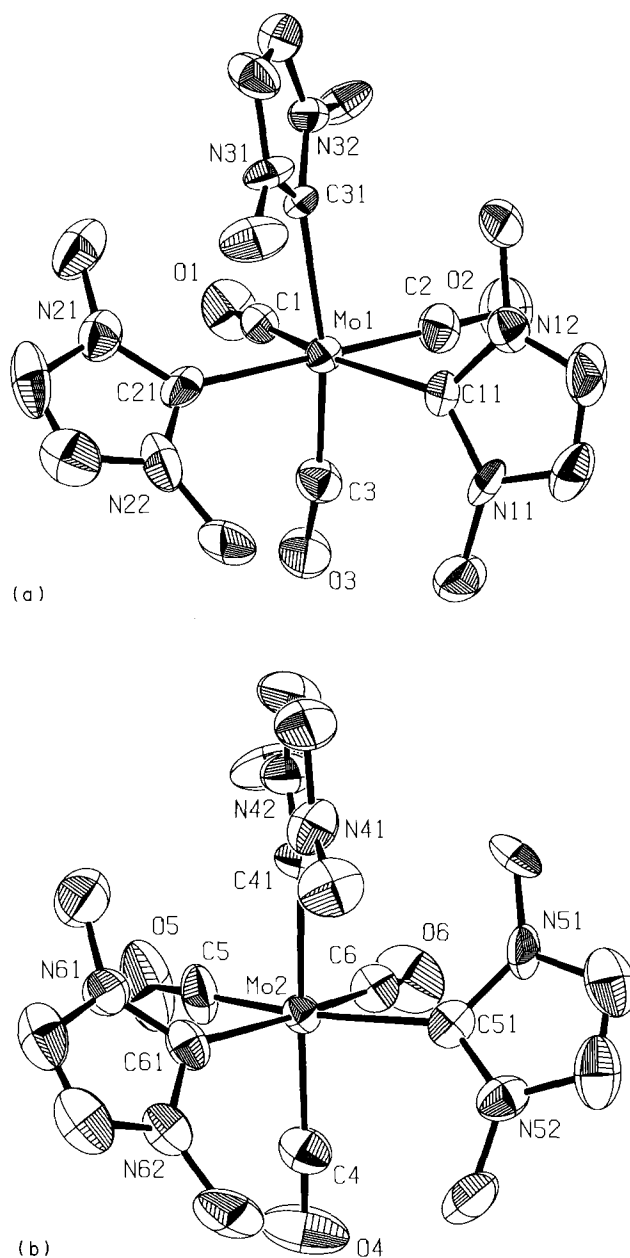


Abb. 4. Kristall- und Molekülstruktur des Tris(carben)-Komplexes **9b** in ORTEP-Darstellung (Molekül A: Mo1, oben; Molekül B: Mo2, unten).

torische Verdrillung gegeneinander, alle drei Ringebenen sind leicht von der Mo–C_{Carben}-Bindungsachse weggekippt (Winkelsummen an C11, C21 und C31 < 360°). Der Interplanarwinkel zwischen den Carbenliganden **1** (C11–C15) und **2** (C21–C25) bzw. **1** und **3** (C31–C35) beträgt 61.3° bzw. 79.7° , der Winkel zwischen den Liganden **2** und **3** beträgt 52.7° . Ein Vergleich der Mo1–C_{Carben}-Bindungslängen (Mo1–C11: 235 pm, Mo1–C21: 231 pm, Mo1–C31: 230 pm) zeigt, daß diese Anordnung im Gegensatz zu Molekül B keinen der drei Carbenliganden bevorzugt; ferner erscheint sie sterisch etwas ungünstiger, da alle drei Carben-

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (grad) des Tris(carben)-Komplexes **9b** für die unabhängigen Moleküle *A* und *B*

Molekül A			
Mo1–C11	235(1)	C2–Mo1–C21	177.5
Mo1–C21	231(1)	C1–Mo1–C11	163.1
Mo1–C31	230(1)	C3–Mo1–C31	169.1
Mo1–C1	189(1)	C11–Mo1–C21	102.9
Mo1–C2	195(1)	C11–Mo1–C31	92.4
Mo1–C3	193(1)	C21–Mo1–C31	83.3
C1–O1	121(1)	N31–C31–N32	101.9
C2–O2	117(1)	C31–N32–C34	112.0
C3–O3	118(1)	N32–C34–C33	107.0
C11–N11	137(1)	C32–N31–C33	123.0
N11–C13	138(1)	C11–Mo1–C3	97.3
C13–C14	133(1)	C21–Mo1–C3	89.7
C14–N12	136(1)		
N12–C11	138(1)		
N11–C12	146(1)		
Molekül B			
Mo2–C41	226(1)	C4–Mo2–C41	177.7
Mo2–C51	233(1)	C5–Mo2–C51	164.0
Mo2–C61	232(1)	C6–Mo2–C61	167.5
Mo2–C4	193(1)	C61–Mo2–C41	86.1
Mo2–C5	193(1)	C61–Mo2–C51	107.1
Mo2–C6	193(1)	C41–Mo2–C51	84.7
C4–O4	118(1)	C61–Mo2–C5	88.8
C5–O5	117(1)	C41–Mo2–C5	95.7
C6–O6	118(1)	N62–C61–N61	98.8
C61–N61	138(1)	C61–N62–C64	113.5
N61–C63	139(1)	C61–N62–C65	124.6
C63–C64	130(1)	C64–C63–N61	105.0
C64–N62	136(1)		
N62–C61	137(1)		
N61–C62	145(1)		

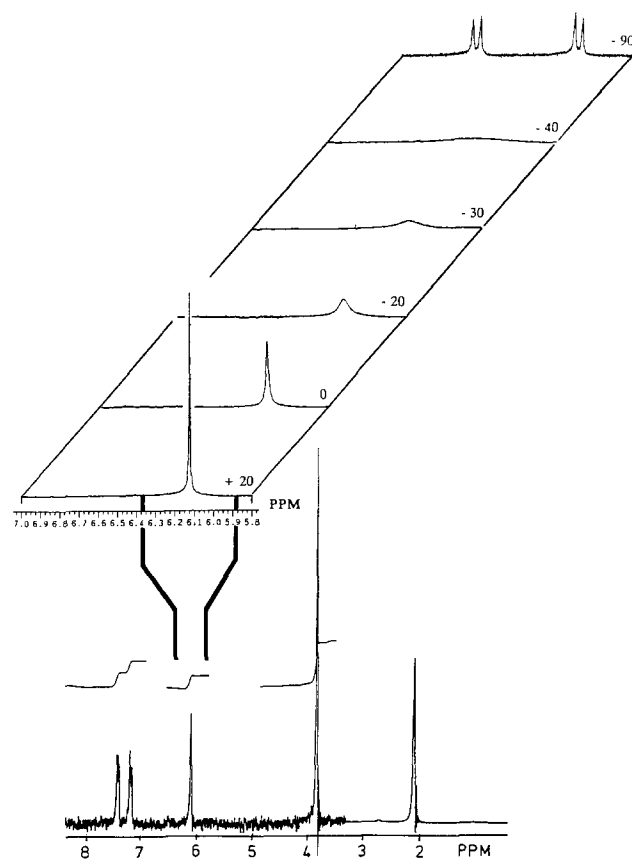


Abb. 5. Temperaturvariable ^1H -NMR-Spektren von **3c** (400 MHz). Auf der Abszisse sind die chemischen Verschiebungswerte δ , standardisiert auf int. TMS (Bezug: Spektrum bei +20 °C); Signalausordnung vgl. Tab. 7; Temperaturen in °C.

Kohlenstoffatome weiter vom Zentralatom entfernt sind als im Molekül B (Tabelle 6).

Sämtliche Mo–C_{Carben}-Bindungsabstände liegen in dem für Komplexe mit heterocyclischen Carbenliganden zu erwartenden Bereich (Tabelle 4). Signifikante Unterschiede der Bindungslängen im Carbenliganden bezüglich des freien Imidazolium-Ions sind nicht feststellbar.

4. Kernresonanzspektroskopie und Strukturdynamik

NMR-spektroskopisch war für die Dicarben-Komplexe **2a(I)₂**, **2b(I)₂** und **2c(I)₂** eine gehinderte Rotation der sperrigen Carbenliganden nachgewiesen worden [11g]. Setzt man Chelatcarben-Liganden des Typs $\text{L}^{\wedge}\text{L}$ ein, so ist jede Rotation der Imidazolringe unterbunden. Lediglich ein Umklappen der beiden über die Methylenbrücke miteinander verbundenen Imidazolringe ist denkbar (Abb. 1). Während für die Komplexe *cis*-M(CO)₄(I⁺) (M = Cr, Mo, W) bei +20 °C ein Singulett für die Methylenprotonen zu erkennen ist, verbreitert sich das Signal beim Abkühlen der Lösung, bis

Tabelle 7

^1H -NMR-Daten der Dicarbenkomplexe **3a–c** in [*D*₆]Aceton. Chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS, *T* = Meßtemperatur (°C), *T_k* = Koaleszenztemperatur der N–CH₂–N-Signale (°C), $\Delta G^\ddagger(T_k)$ = freie Aktivierungsenthalpie der Bewegung des Carbenliganden in kcal mol⁻¹

Komplex	$\delta \text{H}_{\text{imidazol}}$ [ppm]	$\delta \text{N–CH}_2\text{–N}$ [ppm]	$\delta \text{N–CH}_3$ [ppm]	<i>T</i> [°C]	$\Delta G^\ddagger(T_k)$ [kcal/mol]
3a	7.42/7.20	6.11	3.92	+20	10.79
				±0	
				-30	
				-40 (<i>T_k</i>)	
				-60	
				-90	
3b	7.45/7.21	6.13	3.88	+20	10.76
				±0	
				-20	
				-30	
				-40 (<i>T_k</i>)	
				-90	
3c	7.47/7.24	6.14	3.94	+20	11.18
				±0	
				-20	
				-30 (<i>T_k</i>)	
				-90	
				6.60/5.87	

es bei ca. -30 bis -40 °C völlig verschwunden ist (Koaleszenz). Beim weiteren Abkühlen der Lösung auf -90 °C kommt ein Paar von Dubletts zum Vorschein (Abb. 5 und Tabelle 7). Bei dieser Temperatur sind sowohl die *endo*- als auch die *exo*-Formen nebeneinander eingefroren (Abb. 1) [6b]. Der Prozeß ist reversibel.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Tieftemperaturspektren der Dicarben-Komplexe **2a(I $\hat{\text{I}}$)**, **2b(I $\hat{\text{I}}$)** und **2c(I $\hat{\text{I}}$)** spiegeln deren Geometrie wider. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **2c(I $\hat{\text{I}}$)** beweist, daß die miteinander verbundenen Carbenliganden chemisch äquivalent sind (nur ein Signal für die Carben-C-Atome).

Vergleicht man die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe *fac*- $\text{M}(\text{CO})_3(\text{I}\hat{\text{I}})\text{L}'$ mit denen der unsubstituierten Verbindungen *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4(\text{I}\hat{\text{I}})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), so stellt man fest, daß bei allen Komplexen des Typs *fac*- $\text{M}(\text{CO})_3(\text{I}\hat{\text{I}})\text{L}'$ die Spin-Spin-Aufspaltung der Methylenbrücken-Protonen bereits bei Raumtemperatur auftritt. Die Lage der aufgespaltenen Protonen der Brücke $\text{N-CH}_2\text{-N}$ hängt von der Sperrigkeit des Drittliganden L' ab. So steigt der Abstand der Dubletts von $\Delta\delta = 0.13$ ppm ($\text{L}' = \text{Pyridin}$; AB-System, $^2J(\text{HH}) = 13.18$ Hz) über $\Delta\delta = 0.25$ ppm ($\text{L}' = \text{tBuNC}$; $^2J(\text{HH}) = 12.94$ Hz) auf $\Delta\delta = 0.28\text{--}0.38$ ppm ($\text{L}' = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$; $^2J(\text{HH}) = 12.94$ Hz) bis $\Delta\delta = 1.22\text{--}1.32$ ppm ($\text{L}' =$

Tabelle 8

$^1\text{H-NMR}$ -Daten des Dicarbenkomplexes **6cz** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. Chemische Verschiebungen in ppm rel. TMS, T : Meßtemperatur, T_k : Koaleszenztemperatur der $\text{N-CH}_2\text{-N}$ -Signale, $\Delta G^\ddagger(T_k)$: freie Aktivierungsenthalpie der Bewegung des Carbenliganden in kcal mol^{-1}

Komplex	$\delta\text{H}_{\text{imidazol}}$ [ppm]	$\delta\text{N-CH}_2\text{-N}$ [ppm]	$\delta\text{N-CH}_3$ [ppm]	$\delta\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [ppm]	T [°C]
6cz	7.51/7.30	6.28/6.05	3.87	1.37	+20
	7.53/7.32	6.29/6.05			+10
	7.54/7.34	6.31/6.06			± 0
	7.56/7.36	6.31/6.08			-10
	7.58/7.38	6.35/6.06			-20
	7.60/7.40				-30 (T_k)
	7.62/7.42	6.51/5.89			-40
	7.64/7.45	6.53/5.87			-50
	7.67/7.48	6.58/5.87			-60

$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $^2J(\text{HH}) = 12.69$ Hz) an. Während bei *fac*- $\text{W}(\text{CO})_3(\text{I}\hat{\text{I}})(\text{tBuNC})$ die Schmetterlingsbewegung und das Auftreten der beiden Konformationsisomeren festgestellt werden konnte (Abb. 6 und Tabelle 8), blieb der Komplex *fac*- $\text{W}(\text{CO})_3(\text{I}\hat{\text{I}})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)$ über den gesamten Temperaturbereich starr (-53 bis $+120$ °C). Offenbar bedarf es sehr sperriger Drittliganden in *cis*-Stellung zu dem Chelat-Dicarbenliganden, um dessen Schmetterlingsbewegung in Oktaederkomplexen merklich zu behindern.

5. Schlußfolgerung

Für die Synthese der Metallkomplexe eignet sich in besonderer Weise die Azolium-Route nach Öfele, da sie bezüglich der Ringkonstitution umfassender variierbar ist als der Weg über freie Carbene. Wie strukturchemische Daten zeigen, ist der sterische Anspruch der (planaren) Fünfringliganden nicht zu groß, um sie nicht dreimal an oktaedrisch konfigurierte Metallzentren zu bringen (Strukturtyp *fac*- $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$). Die CH_2 -verhenkelten Dicarbenliganden zeigen eine Struktur- dynamik, die den Platzbedarf solcher Chelatsysteme erniedrigt. Die hohe thermische Stabilität von Dicarben-Chelatkomplexen verspricht die Nutzung dieser Ligandenklasse als Steuerliganden in Katalysereaktionen. Untersuchungen mit dieser Zielsetzung sind im Gange.

6. Experimenteller Teil

Bezüglich der Herstellung von Startverbindungen wird auf Lit. [2–8] hingewiesen. Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Inertgasatmosphäre (Argon) und unter Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchgeführt. Zur Aufnahme der Spektren wurden folgende Geräte benutzt: IR: FT-Infrarot-Spektrometer 5 DX der Fa. Nicolet mit CaF_2 -

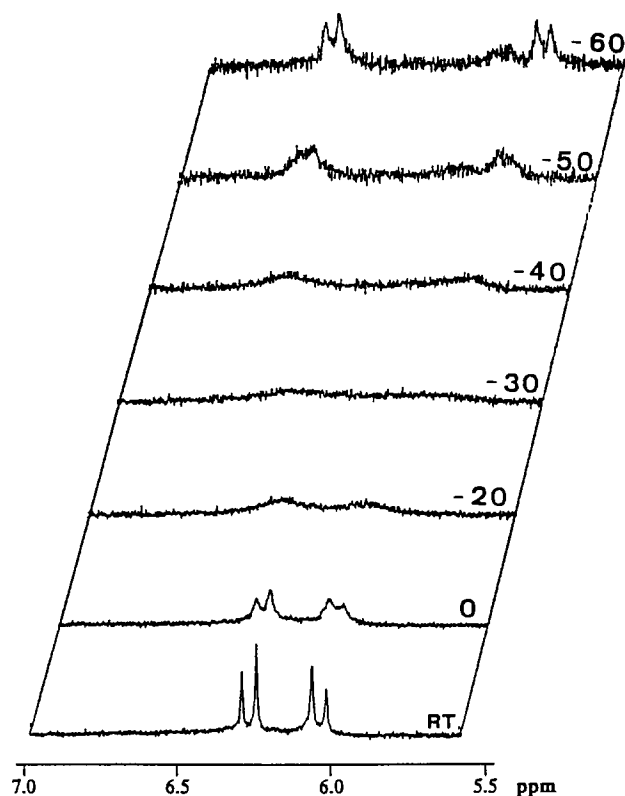


Abb. 6. Temperaturvariable $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der $\text{N-CH}_2\text{-N}$ -Signale von **6cz** (400 MHz). Auf der Abszisse sind die chemischen Verschiebungswerte δ , standardisiert auf int. TMS (Bezug: Spektrum bei $+20$ °C); Signalzuordnung vgl. Tab. 8; Temperaturen in °C.

Küvetten (0.1 mm Schichtdicke). NMR: FT-NMR-Spektrometer JEOL-JMX-GX 400, JEOL-JMX-GX 270 und JEOL-PMX 60 SI. MS: Varian MAT 311A (EI-Messungen, 70 eV) und Finnigan MAT 90 (FD-Messungen). Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (Leitung: M. Barth).

6.1. Allgemeine Vorschrift für die Synthese von cis-Tetra-carbonyl-(1.1'-methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden)chrom(0) 3a, -molybdän(0) 3b, -wolfram(0) 3c und cis-Tetracarbonyl-(1.1'-methylen-3.3'-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden-benzimidazolin-2-yliden)wolfram(0) 7

3c: 8.70 g (12.36 mmol) **1c** werden bei Raumtemp. mit 10.68 g (24.72 mmol) 1.1'-Methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolium-diiodid innig vermischt und in 30 ml Diglyme für 6 h unter starkem Rühren auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Abkühlen des braunen Reaktionsrückstands wird mit 8 × 30 ml THF extrahiert. Die gelben THF-Extrakte werden über Kieselgel zweimal filtriert und zur Trockene eingedampft. Das erhaltene Pulver wird mit 30 ml CH₃OH/H₂O (1:1) gewaschen, zweimal aus THF/*n*-Hexan umkristallisiert und für 6 h i. Hochvak. getrocknet. Luftstabile, gelbe Kristalle, die in THF, CH₂Cl₂ und Aceton sehr gut löslich, in *n*-Hexan, H₂O, Diethylether und Methanol aber unlöslich sind; Ausb. 4.82 g (42%); Zers.-P. 317 °C (kein Schmp.). IR (THF, cm⁻¹): ν = 1989 m, 1861 s, 1836 m (CO). ¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆, 10 °C, TMS): δ = 3.94 (s, 6H, NCH₃), 6.15 (s, 2H, NCH₂N), 7.26 (d, *J* = 2.44 Hz, 2H, H_{Imidazol}), 7.48 (d, *J* = 2.44 Hz, 2H, H_{Imidazol}). ¹³C-NMR (67.8 MHz, Aceton-*d*₆, 30 °C, TMS): δ = 39.3 (NCH₃), 65.7 (NCH₂N), 121.4 (C_{Imidazol}), 122.6 (C_{Imidazol}), 188.9 (C_{Carben}), 204.6 (CO_{cis}), 214.3 (CO_{trans}). CI-MS: *m/z* (%) = 472 (100) [M⁺; ¹⁸⁴W], 444 (23) [M⁺ - CO], 416 (3) [M⁺ - 2CO], 388 (3) [M⁺ - 3CO], 360 (3) [M⁺ - 4CO]. Elementaranalyse: Gef.: C, 33.29; H, 2.74; N, 12.21; O, 13.81; W, 38.45. C₁₃H₁₂N₄O₄W (472.11) Ber.: C, 33.07; H, 2.56; N, 11.87; O, 13.56; W, 38.94.

3a: Umsetzung analog **3c**. Ansatz: 1.91 g (2.32 mmol) **1a**, 2.0 g (4.63 mmol) [(I⁺D)H₂]₂, 13 ml Diglyme. Luftstabile, hellgelbe Kristalle; Ausb. (45%). Zers.-P. 284 °C (kein Schmp.). IR (THF, cm⁻¹): ν = 1985 m, 1873 sh, 1864 s, 1833 m (CO). ¹H-NMR (270 MHz, Aceton-*d*₆, 20 °C, TMS): δ = 3.92 (s, 6H, NCH₃), 6.11 (s, 2H, NCH₂N), 7.20 (d, *J* = 1.45 Hz, 2H, H_{Imidazol}), 7.42 (d, *J* = 1.47 Hz, 2H, H_{Imidazol}). CI-MS: *m/z* (%) = 340 (100) [M⁺; ⁵²Cr], 312 (29) [M⁺ - CO], 284 (29) [M⁺ - 2CO], 256 (25) [M⁺ - 3CO], 228 (21) [M⁺ - 4CO]. Elementaranalyse: Gef.: C, 46.01; H, 3.66; N, 16.42; Cr, 15.26; O, 18.52. C₁₃H₁₂N₄O₄Cr (340.26) Ber.: C, 45.89; H, 3.56; N, 16.47; Cr, 15.28; O, 18.81.

3b: Umsetzung analog **3c**. Ansatz: 6.84 g (12.95 mmol) **1b**, 11.23 g (26.00 mmol) [(I⁺D)H₂]₂, 30 ml Diglyme. Luftstabile, gelbe Kristalle; Ausb. (41%). Zers.-P. 308 °C (kein Schmp.). IR (THF, cm⁻¹): ν = 1994 m, 1872 s, 1840 m (CO). ¹H-NMR (400 MHz, Aceton-*d*₆, 20 °C, TMS): δ = 3.88 (s, 6H, NCH₃), 6.13 (s, 2H, NCH₂N), 7.21 (d, *J* = 1.83 Hz, 2H, H_{Imidazol}), 7.45 (d, *J* = 1.83 Hz, 2H, H_{Imidazol}). CI-MS: *m/z* (%) = 386 (100) [M⁺; ⁹⁸Mo], 358 (19) [M⁺ - CO], 330 (3) [M⁺ - 2CO], 302 (2) [M⁺ - 3CO], 274 (1) [M⁺ - 4CO]. Elementaranalyse: Gef.: C, 40.04; H, 3.27; N, 14.65; Mo, 24.45; O, 16.20. C₁₃H₁₂N₄O₄Mo (384.20) Ber.: C, 40.64; H, 3.15; N, 14.58; Mo, 24.97; O, 16.66. **7:** Umsetzung analog **3c**. Ansatz: 3.07 g (2.27 mmol) **1c**, 2.19 g (4.54 mmol) [(I⁺B)H₂]₂, 15 ml Diglyme. Luftstabile, hellgelbe Kristalle; Ausb. (18%). Zers.-P. 310 °C (kein Schmp.). IR (THF, cm⁻¹): ν = 1992 m, 1877 sh, 1867 s, 1843 m (CO). ¹H-NMR (270 MHz, Aceton-*d*₆, 20 °C, TMS): δ = 3.90 (s, 3H, NCH_{3(Imidazol)}), 4.11 (s, 3H, NCH_{3(Benzimidazol)}), 6.50 (s, 2H, NCH₂N), 7.26–7.87 (m, 6H, H_{Imidazol/Benzimidazol}). Elementaranalyse: Gef.: C, 40.45; H, 3.17; N, 10.06. C₁₇H₁₄N₄O₄W (522.17) Ber.: C, 39.10; H, 2.70; N, 10.73.

6.2. Allgemeine Vorschrift für die Synthese von fac-Tricarbonyl-pyridin(1.1'-methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden)chrom(0) 4a, -molybdän(0) 4b, -wolfram(0) 4c:

4c: 2.10 g (4.45 mmol) **3c** werden in 100 ml Pyridin gelöst, über eine D4-Fritte filtriert und mit 200 ml Diethylether versetzt. Die gelbe, klare Lösung wird für 5 h in einem kühlbaren Schlenkrohr unter Durchleiten von Ar bei -20 °C bestrahlt. Nach Beendigung der Photoreaktion wird das entstandene hellrote Kristallpulver gewaschen und für 6 h i. Hochvak. getrocknet. Luftempfindliche, purpurrote Kristalle; Ausb. 2.05 g (88%). Zers.-P. 184–186 °C (kein Schmp.). IR (Pyridin, cm⁻¹): ν = 1880 s, 1763 s (CO). ¹H-NMR (270 MHz, DMSO-*d*₆, 20 °C, TMS): δ = 3.80 (s, 6H, NCH₃), 6.16 (d, *J* = 13.18 Hz, 1H, NCH₂N), 6.29 (d, *J* = 13.18 Hz, 1H, NCH₂N), 7.32 (d, 2H, H_{Imidazol}), 7.43 (d, 2H, H_{Imidazol}), 7.40, 7.79, 8.58 (m, 5H, H_{Pyridin}). ¹³C-NMR (67.8 MHz, Pyridin-*d*₅, 20 °C, TMS): δ = 37.8 (NCH₃), 64.3 (NCH₂N), 120.4 (C_{Imidazol}), 121.3 (C_{Imidazol}), 199.8 (C_{Carben}), 222.7 (CO_{cis}), 225.5 (CO_{trans}). Elementaranalyse: Gef.: C, 38.85; H, 3.66; N, 14.03; W, 35.19. C₁₇H₁₇N₅O₃W (523.20) Ber.: C, 39.03; H, 3.28; N, 13.39; W, 35.14.

4a: Umsetzung analog **4c**. Ansatz: 1.13 g (3.32 mmol) **3a**, 25 ml Pyridin, 120 ml Diethylether. Ausb. 1.17 g (90%). Luftempfindliche, rote Kristalle. IR (Pyridin, cm⁻¹): ν = 1883 s, 1764 s (CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 51.48; H, 4.35; N, 17.89; Cr, 12.42; O, 12.47. C₁₇H₁₇N₅CrO₃ (391.35) Ber.: C, 52.17; H, 4.38; N, 17.90; Cr, 13.29; O, 12.26.

4b: Umsetzung analog **4c**. Ansatz: 0.22 g (0.51 mmol) **3b**, 7 ml Pyridin, 80 ml Diethylether. Ausb. 0.23 g (93%). Luftempfindliche, orangerote Kristalle. IR (Pyridin, cm^{-1}): $\nu = 1890$ s, 1774 s (CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 45.53; H, 3.80; N, 15.88. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{MoO}_3$ (435.29) Ber.: C, 46.91; H, 3.94; N, 16.09.

6.3. Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *fac*-Tricarbonyl-triphenyl-phosphin(1.1'-methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden)chrom **6ax**, -molybdän **6bx**, -wolfram **6cx**, *fac*-Tricarbonyl-trimethylphosphit(1.1'-methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden)chrom **6ay**, -molybdän **6by**, -wolfram **6cy**, *fac*-Tricarbonyl-tert.-butylisonitril-(1.1'-methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden)-chrom **6bz**, -wolfram **6cz**

6cx: 0.50 g (0.96 mmol) **4c** werden in 25 ml Aceton suspendiert und unter starkem Rühren 0.31 g (1.20 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird dann für 2 h auf 60–70 °C erwärmt, wobei bereits nach wenigen Minuten die anfangs rote Lösung gelb wird. Nach dem Erkalten wird das gebildete Produkt abfiltriert, mit je 30 ml *n*-Hexan, Diethylether und Methanol gewaschen und für 6 h i. Hochvak. getrocknet. Luftstabile, zitronengelbe Kristalle, die in THF mäßig löslich und in Aceton und CH_2Cl_2 unlöslich sind. Ausb. 400 mg (58%). Zers.-P. 260 °C (kein Schmp.). IR (THF, cm^{-1}): $\nu = 1895$ s, 1801 s, 1767 m (CO). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 20 °C, TMS): $\delta = 3.82$ (s, 6H, NCH_3), 4.37 (d, $J = 12.70$ Hz, 1H, NCH_2N), 5.68 (d, $J = 13.18$ Hz, 1H, NCH_2N), 7.05–7.35 (m, 15H, H_{phenyl}). CI-MS: $m/z(\%) = 706$ (2) [M^+ ; ^{184}W], 445 (72) [$\text{M}^+ - \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + 1$], 262 (96) [$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+$]. Elementaranalyse: Gef.: C, 50.01; H, 3.88; N, 7.83. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_3\text{PW}$ (706.39) Ber.: C, 51.01; H, 3.85; N, 7.93.

6ax: Umsetzung analog **6cx**. Ansatz: 0.17 g (0.43 mmol) **4a**, 0.23 g (0.86 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 10 ml THF (0.5 h, 25 °C). Gelbes Kristallpulver. IR (THF, cm^{-1}): $\nu = 1903$ vs, 1808 s, 1792 s (CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 62.16; H, 4.80; N, 9.53; Cr, 9.04; O, 8.87. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{CrO}_3\text{P}$ (574.54) Ber.: C, 62.72; H, 4.74; N, 9.75; Cr, 9.05; O, 8.35.

6bx: Umsetzung analog **6cx**. Ansatz: 0.45 g (1.13 mmol) **4b**, 0.39 g (1.50 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, 10 ml THF (2 h, 60 °C). Gelbes Kristallpulver. Ausb. 600 mg (85%). Zers.-P. 345–347 °C (kein Schmp.). IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu = 1908$ s, 1801 s, 1792 s (CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 57.84; H, 4.53; N, 8.78; Mo, 15.04; P, 4.70. $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{MoO}_3\text{P}$ (618.48) Ber.: C, 58.26; H, 4.40; N, 9.06; Mo, 15.51; P, 5.01.

6ay: Umsetzung analog **6cx**. Ansatz: 0.14 g (0.36 mmol) **4a**, 0.09 ml (0.72 mmol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, 10 ml THF (1 h, 25 °C). Gelbes Kristallpulver. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}):

$\nu = 1914$ s, 1823 s, 1796 s (CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 40.97; H, 5.11; N, 12.44; Cr, 11.19; O, 20.95; P, 7.39. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{CrO}_6\text{P}$ (436.32) Ber.: C, 41.29; H, 4.85; N, 12.84; Cr, 11.92; O, 22.00; P, 7.10.

6by: Umsetzung analog **6cx**. Ansatz: 0.44 g (1.11 mmol) **4b**, 0.16 ml (1.30 mmol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, 30 ml THF (1 h, 60–70 °C). Gelbes Kristallpulver. Ausb. 350 mg (66%). Zers.-P. 248–250 °C (kein Schmp.). - IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu = 1921$ s, 1824 s, 1797 s (CO). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 20 °C, TMS): $\delta = 3.20$ (d, $J = 10.75$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 3.79 (s, 6H, NCH_3), 5.78 (d, $J = 12.69$ Hz, 1H, NCH_2N), 6.06 (d, $J = 13.18$ Hz, 1H, NCH_2N), 7.24 (d, $J = 1.47$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{imidazol}}$), 7.39 (d, $J = 1.96$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{imidazol}}$). Elementaranalyse: Gef.: C, 37.03; H, 4.15; N, 12.09; Mo, 20.61; P, 6.04. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{MoO}_6\text{P}$ (480.26) Ber.: C, 37.51; H, 4.41; N, 11.67; Mo, 19.98; P, 6.45.

6bz: Umsetzung analog **6cx**. Ansatz: 0.90 g (1.72 mmol) **4c**, 0.32 g (2.60 mmol) $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, 50 ml Aceton (2 h, 60–70 °C). Blaßgelbes Kristallpulver. Ausb. 400 mg (41%). Zers.-P. 246 °C (kein Schmp.). IR (THF, cm^{-1}): $\nu = 1916$ s, 1823 s, 1800 s (CO). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 20 °C, TMS): $\delta = 3.19$ (d, $J = 11.23$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$), 3.76 (s, 6H, NCH_3), 5.72 (d, $J = 13.18$ Hz, 1H, NCH_2N), 6.10 (d, $J = 12.70$ Hz, 1H, NCH_2N), 7.25 (d, $J = 1.47$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{imidazol}}$), 7.39 (d, $J = 1.95$ Hz, 2H, $\text{H}_{\text{imidazol}}$). Elementaranalyse: Gef.: C, 30.44; H, 3.65; N, 9.70. $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{WO}_6\text{P}$ (568.17) Ber.: C, 31.71; H, 3.73; N, 9.86.

6az: Umsetzung analog **6cx**. Ansatz: 0.30 g (0.77 mmol) **4a**, 0.26 ml (2.30 mmol) $^t\text{BuNC}$, 15 ml THF (1 h, 25 °C). Gelbbraunes Kristallpulver. Ausb. 0.25 g (82%). IR (THF, cm^{-1}): $\nu = 1895$ s, 1813 sh, 1804 s (CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 50.58; H, 5.38; N, 17.53; Cr, 13.22. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{CrO}_3$ (395.38) Ber.: C, 51.64; H, 5.35; N, 17.71; Cr, 13.15.

6cy: Umsetzung analog **6cx**. Ansatz: 0.25 g (0.48 mmol) **4c**, 0.083 g (1.0 mmol) $^t\text{BuNC}$, 20 ml Aceton (3 h, 60–70 °C). Gelbes Kristallpulver. Ausb. 90 mg (36%). Zers.-P. 240 °C (kein Schmp.). IR (KBr, cm^{-1}): $\nu = 1881$ s, 1790 s, 1775 s (CO). $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 20 °C, TMS): $\delta = 1.32$ (s, 9H, $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$), 3.76 (s, 6H, NCH_3), 5.83 (d, $J = 12.70$ Hz, 1H, NCH_2N), 6.08 (d, $J = 13.18$ Hz, 1H, NCH_2N), 7.24 (d, 2H, $\text{H}_{\text{imidazol}}$), 7.41 (d, 2H, $\text{H}_{\text{imidazol}}$).

6.4. Allgemeine Vorschrift für die Synthese von *fac*-Tricarbonyl-tris(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)molybdän **9b** und *fac*-Tricarbonyl-tris(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)wolfram **9c**

9b: Eine Lösung von 0.78 g (2.57 mmol) **8b** in 20 ml CH_3CN wird bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0.74 g (7.72 mmol) des freien Carbens **I** in 10 ml CH_3CN unter kräftigem Rühren umgesetzt. Nach 10 min wird

der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit je 30 ml THF und Diethylether gewaschen und zuletzt für 6 h i. Hochvak. getrocknet. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.88 g (73%). IR (CH₃CN, cm⁻¹): $\nu = 1881$ s, 1764 vs (CO). ¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-d₃, 20 °C): $\delta = 3.48$ (s, 6H, NCH₃), 3.50 (s, 6H, NCH₃), 3.57 (s, 6H, NCH₃), 6.93 (s, 2H, H_{Imidazol}), 6.95 (s, 2H, H_{Imidazol}), 6.96 (s, 2H, H_{Imidazol}). ¹³C-NMR (100,1 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 20 °C): $\delta = 37.97$ (s, NCH₃), 121.94 (s, C_{Imidazol}), 200.14 (s, C_{Carben}), 226.07 (s, CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 46.01; H, 5.43; N, 18.00; Mo, 20.54. C₁₈H₂₄N₆O₃Mo (468.37) Ber.: C, 46.16; H, 5.16; N, 17.94; Mo, 20.48.

9c: Umsetzung analog **9b**. Ansatz: 1.92 g (4.91 mmol) **8c** in 20 ml CH₃CN, 1.42 g (14.73 mmol) **I** in 10 ml CH₃CN. Gelbe Kristalle. Ausb. 0.72 g (80%). IR (CH₃CN, cm⁻¹): $\nu = 1873$ s, 1755 s, 1744 s (CO). ¹H-NMR (400 MHz, Acetonitril-d₃, 20 °C): $\delta = 3.42$ (s, 6H, NCH₃), 3.43 (s, 6H, NCH₃), 3.44 (s, 6H, NCH₃), 6.92 (s, 2H, H_{Imidazol}), 6.93 (s, 2H, H_{Imidazol}). ¹³C-NMR (100,1 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 20 °C): $\delta = 38.64$ (s, NCH₃), 121.84 (s, C_{Imidazol}), 194.34 (s, C_{Carben}), 220.24 (s, CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 38.95; H, 4.48; N, 14.49; W, 33.23. C₁₈H₂₄N₆O₃W (556.28) Ber.: C, 38.86; H, 4.35; N, 15.11; W, 33.05.

6.5. Allgemeine Vorschrift für die Synthese von fac-Tricarbonyl(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)(1.1'-methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden)-chrom **5a**, fac-Tricarbonyl(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)(1.1'-methylen-3.3'-dimethyl-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden)molybdän **5b**, fac-Tricarbonyl(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)(1.1'-methylen-3.3'-diimidazolin-4.4'-diimidazolin-2.2'-diyliden)wolfram **5c**

5a: 0.4 g (1.02 mmol) **4a** werden in 7 ml Pyridin mit 0.13 g (1.30 mmol) **I** bei Raumtemp. versetzt. Nach 10 min wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit je 10 ml THF und Diethylether gewaschen und für 6 h i. Hochvak. getrocknet. Gelbe Kristalle. Ausb. 400 mg (75%). IR (CH₃CN, cm⁻¹): $\nu = 1874$ s, 1756 s (CO). ¹H-NMR (400 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 20 °C): $\delta = 3.30$ (s, 6H, NCH₃), 3.80 (s, 6H, NCH₃), 5.80 (d, 2H, NCH₂N), 7.0 (s, 2H, H_{Imidazol}), 7.20 (d, 4H, H_{Imidazol}). ¹³C-NMR (100.1 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 20 °C): $\delta = 38.87$ (s, NCH₃), 51.30 (s, NCH₂N), 120.06 (s, C_{Imidazol}), 120.83 (s, C_{Imidazol}), 121.58 (s, C_{Imidazol}), 197.95 (s, C_{Carben}), 201.87 (s, C_{Carben}), 225.51 (s, CO). Elementaranalyse: Gef.: C, 49.68; H, 5.33; N, 21.00; Cr, 12.24. C₁₇H₂₀N₆O₃Cr (408.38) Ber.: C, 50.00; H, 4.94; N, 20.58; Cr, 12.73.

5b: Umsetzung analog **5a**. Ansatz: 0.44 g (1.01 mmol) **4b** in 7 ml Pyridin, 0.10 g (1.04 mmol) **I** in 30 ml THF. Gelbe Kristalle. Ausb. 400 mg (88%). IR (CH₃CN, cm⁻¹): $\nu = 1883$ s, 1765 s (CO). ¹H-NMR

(400 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 20 °C): $\delta = 3.20$ (s, 6H, NCH₃), 3.80 (s, 6H, NCH₃), 5.80 (d, 2H, NCH₂N), 7.0 (s, 2H, H_{Imidazol}), 7.20 (d, 4H, H_{Imidazol}). ¹³C-NMR (100.1 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 20 °C): $\delta = 38.43$ (s, NCH₃), 51.66 (s, NCH₂N), 120.91 (s, C_{Imidazol}), 120.94 (s, C_{Imidazol}), 187.05 (s, C_{Carben}), 220.36 (s, CO). FD⁺-MS: m/z (%) = 454 [M⁺; ⁹⁸Mo]. Elementaranalyse: Gef.: C, 45.97; H, 4.40; N, 18.53; Mo, 21.31. C₁₇H₂₀N₆O₃Mo (452.32) Ber.: C, 45.14; H, 4.46; N, 18.58; Mo, 21.21.

5c: Umsetzung analog **5a**. Ansatz: 0.40 g (0.76 mmol) **4c** in 5 ml Pyridin, 0.08 g (0.80 mmol) **I** ($T = 50$ °C). Gelborange Kristalle. Ausb. 390 mg (95%). IR (CH₃CN, cm⁻¹): $\nu = 1876$ s, 1758 s (CO). ¹H-NMR (400 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 20 °C): $\delta = 3.20$ (s, 6H, NCH₃), 3.80 (s, 6H, NCH₃), 5.80 (d, 2H, NCH₂N), 7.0 (s, 2H, H_{Imidazol}), 7.20 (d, 4H, H_{Imidazol}). ¹³C-NMR (100.1 MHz, Dimethylsulfoxid-d₆, 20 °C): $\delta = 38.50$ (s, NCH₃), 51.46 (s, NCH₂N), 120.92 (s, C_{Imidazol}), 120.95 (s, C_{Imidazol}), 121.55 (s, C_{Imidazol}), 190.82 (s, C_{Carben}), 194.15 (s, C_{Carben}), 222.39 (s, CO). FD⁺-MS: m/z (%) = 540 [M⁺; ¹⁸⁴W]. Elementaranalyse: Gef.: C, 37.65; H, 3.79; N, 15.30; W, 33.76. C₁₇H₂₀N₆O₃W (540.23) Ber.: C, 37.80; H, 3.73; N, 15.56; W, 34.03.

6.6. Kristallstrukturanalysen des Bis(carben)tetracarbonyl-Wolframkomplexes **7**, Bis(carben)tricarbonyl-Wolframkomplexes **6cx**, und Tris(carben)tricarbonyl-Molybdänkomplexes **9b**

Die Gitterkonstanten wurden auf der Basis von hochindizierten Reflexlagen verfeinert. Die Datensammlung erfolgte auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius; Graphitmonochromator) bei variabler Scanbreite, vgl. Tabelle 2. Die Strukturlösung gelang mit Patterson-Synthese (**6cx**), Direkten Methoden (**7**) und Differenz-Fourier-Techniken. Die Wasserstofflagen an den Kohlenstoff-Atomen von **7**, **6cx** sind in idealer Geometrie berechnet (d_{C-H} : 95 pm) und in die Strukturformelberechnung miteinbezogen aber nicht verfeinert. Die anomale Dispersion ist berücksichtigt [19a, b]. Die Rechnungen zur Strukturermittlung erfolgten mit den Programmen im Programmsystem STRUX-IV [19c] mit den Programmen SCHAKAL [19d], MULTAN 11/82 [19e], SDP [19f], ORTEP II [19g], PLATON-92 [19h], SHELXS-86 [19f] (Rechner MicroVAX 3100, VAX 8200, VAX 11/730 und DECstation 5000/25). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen der Komplexe **7**, **6cx** und **9b** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58884, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die großzügige Gewährung von Sach- und Personalmitteln für das Forschungsvorhaben "Reaktionssteuerung mit Dicarben- und Digermolen-Metallkomplexen" (He 954/18-1).

Literatur und Anmerkungen

- [1] (a) I. Mitteil.: K. Öfele, W.A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer und J. Mink, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 177; (b) II. Mitteil.: W.A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, P.W. Roesky und G. Artus, *Organometallics*, 14 (1995) 1085–1086; (c) III. Mitteil.: W.A. Herrmann, K. Öfele, M. Elison, P.W. Roesky und F. Kühn, *J. Organomet. Chem.*, 480 (1994) C7.
- [2] K. Öfele, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1032; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 950.
- [3] (a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 12 P42; (b) K. Öfele, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 936; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 916; (c) E.O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 3 (1964) 580; (d) E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 651.
- [4] (a) W. Hieber und W. Abeck, *Z. Naturforsch.*, 7b (1952) 320; (b) W. Hieber, W. Abeck und H.K. Platzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 280 (1955) 241; (c) W. Hieber und K. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 300 (1959) 288; (d) W. Hieber, K. Englert und K. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 300 (1959) 295; (e) W. Hieber, K. Englert und K. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 300 (1959) 304; (f) U. Sartorelli, L. Garlaschelli, G. Ciani und G. Bonora, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 191; (g) V.C. Albano, G. Ciani und M. Manassero, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) C55.
- [5] (a) T.J. McNeese, M.B. Cohen und B.M. Foxman, *Organometallics*, 3 (1984) 552; (b) T.J. McNeese, T.E. Mueller, D.A. Wierda, D.J. Darensbourg und T.J. Delord, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3465; (c) J.T. Lin, S.K. Yeh, G.H. Lee und Y. Wang, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 89; (d) V. Albano, P. Bellon, G. Ciani und M. Manassero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1969) 1242; (e) V.C. Albano, G. Ciani, M. Manassero und M. Sansoni, *J. Organomet. Chem.*, 34 (1972) 353.
- [6] (a) K. Ackermann, P. Hofmann, F.H. Köhler, H. Kratzer, H. Krist, K. Öfele und H.R. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, 38b (1983) 1313; (b) W.A. Herrmann, D. Mihalios, K. Öfele, P. Kiprof und F. Belmedjahed, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 1795.
- [7] (a) D. Mihalios, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1987; (b) D. Mihalios, Dissertation, Technische Universität München, 1992.
- [8] (a) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, R.L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 5530; (b) A.J. Arduengo III, M. Kline, J.C. Calabrese und F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 9704; (c) A.J. Arduengo III, R.L. Harlow und M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 361; (d) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, J.C. Calabrese und F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 9725; (e) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, J.C. Calabrese und F. Davidson, *Inorg. Chem.*, 32 (1993) 1541; (f) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, J.C. Calabrese und F. Davidson, *Organometallics*, 12 (1993) 3405; (g) A.J. Arduengo III, H.V.R. Dias, F. Davidson und R.L. Harlow, *J. Organomet. Chem.*, 462 (1993) 13.
- [9] (a) D.J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 514; (b) B. Cetinkaya, E. Cetinkaya und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 906; (c) D.J. Cardin, B. Cetinkaya, E. Cetinkaya, M.F. Lappert, E.W. Randall und E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 982; (d) D.J. Cardin, B. Cetinkaya und M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 72 (1974) 139; (e) M.F. Lappert und A.J. Oliver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 65; (f) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und A.J. Oliver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 68; (g) B. Cetinkaya, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1591; (h) B. Cetinkaya, P. Dixneuf und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1827; (i) M.F. Lappert, P.L. Pye und G.M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1272; (j) M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1283; (k) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2160; (l) M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 2172; (m) A.J. Hartshorn, M.F. Lappert und K. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 348; (n) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 826; (o) M.F. Lappert und P.L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 837; (p) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, P.L. Pye und S. Thomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1929; (q) M.F. Lappert, P.L. Pye, A.J. Rogers und G.M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 701; (r) M.J. Doyle, M.F. Lappert, P.L. Pye und P. Terreros, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2355; (s) A.W. Coleman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.K. Maskell und J.H. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 296 (1985) 173; (t) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, S.A. Thomas, A.J. Thorne, A.J. Carty und N.J. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, 315 (1986) 27; (u) D.V. Anderson, G.S. Bristow, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim, M.F. Lappert und B.W. Skelton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2843; (v) P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und P. Terreros, *J. Organomet. Chem.*, 239 (1982) C26; (w) A.W. Coleman, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, R.K. Maskell und J.H. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) C9; (x) M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 100 (1975) 139; (y) J.A. Chamizo, P.B. Hitchcock, H.A. Jasim und M.F. Lappert, *J. Organomet. Chem.*, 451 (1993) 89.
- [10] K. Öfele und M. Herberhold, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 775–6; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 739.
- [11] (a) E. Kalbfus, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1973; (b) E. Roos, Dissertation, Technische Universität München, 1976; (c) H.G. Krist, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1983; (d) H.G. Krist, Dissertation, Technische Universität München, 1986; (e) M. Elison, Diplomarbeit, Technische Universität München, 1992; (f) K. Öfele und M. Herberhold, *Z. Naturforsch.*, 28b (1973) 306; (g) C.G. Kreiter, K. Öfele und G.W. Wieser, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1749; (h) K. Öfele, E. Roos und M. Herberhold, *Z. Naturforsch.*, 31b (1976) 1070.
- [12] R. Stolle und F. Henke-Stark, *J. Prakt. Chem.*, 124 (1930) 261.
- [13] (a) S. Julia, P. Sala, J. del Mazo, M. Sancho, C. Ochoa, J. Elguero, J.-P. Fayet und M.-C. Vertut, *J. Heterocycl. Chem.*, 19 (1982) 1141; (b) R.M. Claramunt, H. Hernandez, J. Elguero und S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr. II* (1983) 5; (c) R.M. Claramunt, J. Elguero und T. Meco, *J. Heterocycl. Chem.*, 20 (1983) 1245; (d) S. Julia, C. Martinez-Martorell und J. Elguero, *Heterocycles*, 24 (1986) 2233; (e) R.M. Claramunt, J. Elguero und R. Garceran, *Heterocycles*, 23 (1985) 2895; (f) A.R. Katritzky, A.E. Abdel-Rahman, D.E. Leahy und O.A. Schwarz, *Tetrahedron*, 39 (1983) 4133.
- [14] A. Holladay, M.R. Churchill, A. Wong und J.D. Atwood, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2195.
- [15] R.A. Love, H.B. Chin, T.F. Koetzle, S.W. Kirtley, B.R. Whitteley und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4491.
- [16] P.S. Elmes, B.M. Gatehouse und B.O. West, *J. Organomet. Chem.*, 82 (1974) 235.
- [17] O. Scheidsteger, G. Huttner, V. Bejenke und W. Gartzke, *Z. Naturforsch.* 38b (1983) 1598.

- [18] (a) E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreißl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467; (b) C.P. Casey, T.J. Burkhardt, C.A. Bunnell und J.C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127; (c) J. Levisalles, H. Rudler, D. Villemin, J. Daran, Y. Jeannin und L. Martin, *J. Organomet. Chem.*, 155 (1978) C1; (d) J.C. Daran und Y. Jeannin, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 1392.
- [19] (a) D.T. Cromer, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab.2.3.1., Kynoch Press, Birmingham, 1974; (b) D.T. Cromer und J.T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2.B; (c) P. Kiprof, E. Herdtweck, R.E. Schmidt, M. Birkhahn und W. Massa, *STRUX IV Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*, TU München und Universität Marburg, 1985/87; (d) E. Keller, *SCHAKAL, Ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen*, Kristallographisches Institut, Universität Freiburg, 1986/1988; (e) P. Main, S.J. Fiske, S.E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M.M. Woolfson, *MULTAN 11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, University of York, England, and Louvain, Belgium, 1982; (f) B.A. Frenz, Enraf-Nonius CAD4 SDP System, in *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, Netherlands, 1978; (g) C.K. Johnson, *ORIEP II*, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA, 1976; (h) A.L. Spek, The EUCLID package, in D. Sayre (ed.), *Computational Crystallography*, Oxford, Clarendon Press, 1982, p. 528.
- [20] W. Kalbfus, Dissertation, Technische Universität München, 1975.