Synthese, Molekül- und Elektronenstruktur eines Radikal-Kationkomplexes $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Carben})_2]^+$

Synthesis, Molecular and Electronic Structure of a Radical Cationic Complex $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Carbene})_2]^+$

Klaus Ackermann, Peter Hofmann*, Frank H. Köhler, Hans Kratzer, Herbert Krist,
Karl Öfele* und Helmut R. Schmidt

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. E. O. Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **38b**, 1313–1324 (1983); eingegangen am 14. Juli 1983

Cationic Dicarbene Complexes, Synthesis, Structure and Bonding

A new one-step synthesis for bis-carbene complexes $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) containing cyclic carbene ligands L has been developed. These compounds can be oxidized by ferrocenium salts to paramagnetic cation complexes $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ which, for $\text{M} = \text{Cr}$, are isolable in the form of their PF_6 salts. The chromium compounds with $\text{L} = 1,3\text{-dimethyl-4-imidazolin-2-ylidene}$ permit for the first time a structural and spectroscopic comparison of a diamagnetic carbene complex with the corresponding paramagnetic cation; the experimental facts are interpreted by molecular orbital calculations.

Einleitung

cis- und *trans*-Dicarbenkomplexe $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ des Molybdäns und Wolframs mit heterocyclischen aromatischen Carbenliganden ($\text{L} = 1,3\text{-Dimethyl-4-imidazolin-2-yliden}$, $2,4\text{-Dimethyl-1,2,4-triazolin-3-yliden}$ u. a.) und deren meridional konfigurierte Substitutionsprodukte $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{L}'$ ($\text{L}' = \text{Pyridin}, \text{PR}_3, \text{CN-R}'$) können zu einwertigen Kationen $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ bzw. $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{L}']^+$ oxidiert werden, wie elektrochemische Untersuchungen gezeigt haben [1, 2]. M. F. Lappert *et al.* verwendeten $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ zur Oxidation substituierter Monocarben-Chromkomplexe $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}'\text{L}_2'''$ ($\text{L}'' = \text{C}(\text{OR})\text{R}'$, $\text{CN}(\text{Et})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NEt}$; $\text{L}''' = \text{PR}_3, \text{P}(\text{OPh})_3$) und charakterisierten die dabei erhaltenen paramagnetischen Chrom(I)-Komplexe $[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}'\text{L}_2''']^+$ hauptsächlich mit Hilfe der ESR-Spektren [3]. An den durch elektrochemische Oxidation erhaltenen Dicarbenkomplex-Kationen $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2]^+$ und $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{L}']^+$ beobachteten wir spezielle Isomerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen. Für ein eingehendes Studium der Reaktivität dieser Dicarben-Radikalkationkomplexe war ihre Rein-

darstellung erforderlich. Ihre chemischen Eigenschaften werden zweifellos entscheidend dadurch bestimmt, in welchem Maße die positive Ladung am Metall bzw. an den Liganden lokalisiert ist, deshalb sollte an einem Beispiel auch die Elektronenstruktur von Neutral- und Kationkomplex berechnet und die Ergebnisse mit spektroskopischen Daten und Röntgenstrukturanalysen verglichen werden.

1. Neue Direktsynthese von Tetracarbonyldicarbenkomplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Da die bisherige Synthese von Dicarbenkomplexen des Typs $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) über Azolium-carbonylmetallate und Monocarbenkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ [4, 5]

4. Mitteilung der Reihe: Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen mit cyclischen Carbenliganden. Mitt. 3 vgl. Ref. [4].

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. Hofmann und Dr. K. Öfele.

sich als ein ziemlich zeitraubendes und insgesamt nicht sehr ergiebiges Verfahren erwies, suchten wir nach einer besseren, möglichst einstufigen Darstellungsmethode. Als Vorstufen für die heterocyclischen Carbenliganden (L) sollten wegen ihrer großen Variationsmöglichkeiten wiederum die leicht zugänglichen Azoliumsalze $[L-H]^+X^-$ ($X = \text{Haloge}$) dienen. Deren Umsetzung mit den von W. Hieber entdeckten Hexacarbonyl- μ -trihydroxy-dimetallaten $[M_2(OH)_3(CO)_6]^{3-}$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) [6] führte schließlich zum Ziel; in einer verhältnismäßig glatten Reaktion erfolgt dabei Protonenübertragung von den Azoliumionen auf die OH-Liganden, die in Form von H_2O abgespalten werden. Die verbleibenden Metallcarbonylfragmente werden dann durch Aufnahme von je 2 aus Azoliumionen gebildeten Carbenliganden und Austausch von CO stabilisiert:

Die neue Synthese zeichnet sich nicht nur durch hohe Effizienz und geringen Zeitaufwand aus, sie ermöglichte auch die Darstellung bisher nicht zugänglicher Dicarbenkomplexe wie z. B. *cis*-Bis(1.4-dimethyltetrazolin-5-yliden)-tetracarbonylchrom oder *cis*-1.4-Dimethyltetrazolin-5-yliden-bis(methylaminocarben)tetracarbonylchrom, einer Verbindung mit 2 verschiedenen Carbenliganden unterschiedlichen Donor-Akzeptorverhaltens.

**2. Oxidation von *cis*-Bis(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-tetracarbonylchrom(0) A;
Eigenschaften des Radikalkationkomplexes
[*cis*-Bis(1.3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)-tetracarbonylchrom(I)]⁺ A⁺**

Versuche, die durch elektrochemische Oxidation der neutralen Dicarben-Komplexe $M(CO)_4L_2$ erzeugten Radikalkationen $[M(CO)_4L_2]^+$ [1] in Form reiner Salze aus den Elektrolytlösungen abzuscheiden, hatten keinen Erfolg. Wir versuchten deshalb zunächst, die Dicarbenkomplexe mit Ag(I)-Salzen zu oxidieren; nach anfänglich glatter Reaktion in THF bei -80°C bis -30°C trat jedoch sowohl bei den Cr- als auch bei Mo- und W-Verbindungen nach Zugabe etwa der halben äquivalenten Menge des Oxidationsmittels in allen Fällen Zersetzung unter Gasentwicklung ein. Spätere Ver-

suche mit $[Cr(CO)_4(\text{Imid})_2]PF_6$ zeigten, daß die einwertigen Radikalkationen in THF unter CO-Abspaltung durch Ag^+ -Ionen leicht zu unlöslichen braunen Produkten weiteroxidiert werden. Da das Oxidationspotential der Ag(I)-Salze mit *ca.* $+0,75\text{ V}$ (*vs.* SCE) für die $[M(CO)_4L_2]^+$ -Radikalkationen offensichtlich zu hoch ist, sahen wir uns nach anderen Einelektronen-Oxidantien mit folgenden Eigenschaften um:

- a) gerade ausreichendes Redoxpotential zur Oxidation $M(CO)_4L_2 \rightarrow [M(CO)_4L_2]^+$; die Potentiale der neutralen Dicarbenkomplexe liegen – soweit aus den elektrochemischen Untersuchungen bekannt – zwischen $+0,3$ und $+0,5\text{ V}$ (*vs.* SCE);
- b) leichte Abtrennbarkeit des reduzierten Oxidans vom oxidierten Dicarbenkomplex;
- c) das reduzierte Oxidans sollte nicht als CO-substituierender Ligand mit dem Dicarbenkomplex-Kation reagieren können.

Als geeignete Oxidationsmittel erwiesen sich schließlich Ferrocenium-Salze, zumal das Redoxpotential von $[(C_5H_5)_2Fe]^+$ durch Substituenten an den C_5H_5 -Liganden sowie durch Änderung der Anionen noch in gewissen Grenzen variiert werden kann. So konnte nach Umsetzung von *cis*- $Cr(CO)_4(\text{Imid})_2$ mit Ferroceniumhexafluorophosphat in THF bei -30°C und Ausfällen mit Hexan der oxidierte Komplex A⁺ als Hexafluorophosphat in tief orangefarbenen Kristallen isoliert werden:

Das luftbeständige Salz löst sich gut in polaren organischen Solventien wie THF, Aceton und Methanol, schlecht in H_2O und ist in weniger polaren Lösungsmitteln wie Diethylether und Hexan unlöslich. Gut ausgebildete rotbraune Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Übersichten einer gesättigten THF-Lösung mit Ether bei -20°C erhalten. Bei der Oxidation von *trans*- $Cr(CO)_4(\text{Imid})_2$ unter denselben Bedingungen entsteht das gleiche Produkt wie aus dem *cis*-Komplex, entsprechend der durch cyclovoltammetrische Mes-

sungen festgestellten überaus schnellen Umlagerung der *trans*-Dicarbenkomplex-Kationen in die *cis*-Form [1]. Inzwischen konnten weitere *cis*-Tetracarbonyl-dicarbenkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs mit verschiedenen heterocyclischen Carbenliganden durch Ferrocenium- bzw. Acetylferroceniumsalze oxidiert und die entsprechenden Radikalkation-Salze isoliert werden [7].

Das chemische Verhalten der $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Imid})_2]^+$ -Salze wird bestimmt durch die thermische Labilität; sie ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei dem von Lappert *et al.* erwähnten analogen kationischen Tetracarbonylchromkomplex mit nichtaromatischen Dimethylimidazolidin-yliden-Liganden [3]. Kristallines $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Imid})_2]\text{PF}_6$ ist beständig bis Raumtemperatur, Lösungen in THF und Aceton zersetzen sich merklich erst oberhalb 0 °C; die Halbwertszeit der Verbindung in 10^{-3} molarer Aceton-Lösung beträgt bei 20 °C *ca.* 15 min. Bei der Zersetzung in Lösung entsteht wieder Neutralkomplex **A** und Imidazoliumsalz im Molverhältnis 1:1, *ca.* 25% der ursprünglichen Gesamtmenge an Carbenliganden findet sich in einem unlöslichen braunen Produkt, die Hälfte der im Ausgangskomplex enthaltenen CO-Menge entweicht gasförmig. Man kann daraus schließen, daß der oxidierte Dicarbenkomplex bei der thermischen Zersetzung einer Disproportionierung unterliegt:

Die Protonierung eines Teils der Carbenliganden erfolgt durch das Lösungsmittel, wie durch Einsatz von deuteriertem Aceton nachgewiesen wurde. Diese Tendenz der Cr(I)-Dicarbenkomplexe zur Disproportionierung in Cr(0)- und Cr(II)-Verbindungen zeigt sich besonders deutlich bei der Reaktion von $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Imid})_2]^+$ -Salzen mit Isocyaniden:

Die bei der thermischen Zersetzung formulierte nicht näher charakterisierte Cr(II)-Stufe kann hier als definierter diamagnetischer Dicarben-isocyano-chrom(II)-Komplex isoliert werden. Damit ergeben sich Möglichkeiten zur Synthese neuartiger Carbenkomplexe von Metallen der 6. Nebengruppe in höheren Oxidationsstufen.

3. Spektroskopische Untersuchungen

Im IR-Spektrum zeigt der oxidierte Chromkomplex $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Imid})_2]\text{PF}_6$ vier $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Banden, die gegenüber den entsprechenden Absorptionen des Neutralkomplexes $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Imid})_2$ entsprechend der geringeren Cr–C $\equiv$ O-Rückbindung um 100–120 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben sind (Tab. I). Vergleicht man die nach Cotton u. Kraihanzel berechneten C $\equiv$ O-Kraftkonstanten [8] beider Komplexverbindungen, so stellt man für die CO-Liganden am Kation-Komplex in äquatorialer Position (*trans*-ständig zu je einem Carbenliganden) eine stärkere Zunahme fest als für die axialer Position (*cis*-ständig zu beiden Carbenliganden). Das stimmt auch mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse überein, wonach die äquatorialen CO-Abstände bei der Oxidation von **A** zu **A**⁺ eine wesentlich stärkere Verkürzung erfahren, als die axialen CO-Bindungen. Im übrigen erscheinen IR-Banden des Neutralkomplexes **A** nur geringfügig verschoben auch im Spektrum des Kationkomplexes **A**⁺ bei 1579 (1579), 1457 (1448), 1401 (1397), 1318 (1302), 1231 (1228), 1080 (1074) cm^{-1} (in KBr, Werte von **A** in Klammern).

Im UV/Vis-Spektrum erscheint die Absorptionsbande höchster Wellenlänge des oxidierten Komplexes in Aceton bei 430 nm ($\epsilon = 1,6 \cdot 10^3$); sie ist gegenüber der entsprechenden Bande des Neutral-

Tab. I. C $\equiv$ O-Valenzfrequenzen und Kraftkonstanten der Chrom(0)- und Chrom(I)-Dicarbenkomplexe **A** und **A**⁺.

Komplex	$\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$ (in THF)	Kraftkonstanten Nm^{-1}		
		k_1	k_2	k_1
<i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Imid})_2$ A	1981 m, 1866 sh, 1852 s, 1830 m	1428,2	1437,7	42,3
<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Imid})_2]\text{PF}_6$ A ⁺	2068 s, 1987 m, 1975 m, 1927 ss	1604,0	1588,0	43,8

komplexes bei 370 nm ($\epsilon = 2,4 \cdot 10^3$) bathochrom verschoben.

Um Aufschluß über die Radikaleigenschaften der kationischen Dicarbenkomplexe zu erhalten, haben wir neben dem bereits beschriebenen $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Imid})_2]\text{PF}_6$ A^+ auch den analogen 1.3.4.5-Tetramethyl-4-imidazolin-2-ylidenkomplex $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Methimid})_2]\text{PF}_6$ B^+ exemplarisch untersucht. Lösungen von A^+ und B^+ in THF ergeben bei -70°C je ein ESR-Signal mit $g = 2,032$ und $2,029$. Pulverspektren von A^+ bei -70°C und -146°C liefern $g_{\perp} = 2,059$ und $g_{\parallel} = 1,988$. Die Breite der Signale läßt die Ermittlung von Hyperfeinwechselwirkungskonstanten bisher nicht sicher zu.

Das hat uns veranlaßt, NMR-Untersuchungen durchzuführen. Tatsächlich ist die Elektronenrelaxationszeit der Radikalkomplexe A^+ und B^+ so kurz, daß selbst bei Temperaturen $< 0^\circ\text{C}$ (die wegen Thermolabilität von A^+ und B^+ erforderlich sind) gut auswertbare Spektren erhalten werden; ein Beispiel gibt Abb. 1.

Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren von A^+ zwischen 205 und 272 K zeigen, daß die Signale

linear mit $1/T$ wandern. Die paramagnetischen Verschiebungen bei 298 K, $\delta_{298}^{\text{para}}$ in ppm, sind für A^+ : H-4/5 6,9; CH_3 -1/3 $-15,9$; C-4/5 41,2; CH_3 -1/3 22,1; für B^+ : CH_3 -1/3 $-16,2$; CH_3 -4/5 $-10,6$; C-4/5 37,4.

Die restlichen C-Atome konnten bisher nicht beobachtet werden, teils wegen zu geringen Abstandes zum Spinzentrum Chrom (zu schnelle Relaxation), teils wegen Störung durch Solvenssignale. Auch ist die Vertauschung der Signale für CH_3 -1/3 und C-4/5 nicht ausgeschlossen. Im folgenden werden wir uns nur auf die ^1H -Daten stützen.

Der dipolare Anteil $\delta^{\text{dip}}(^1\text{H})$ der $\delta^{\text{para}}(^1\text{H})$ läßt sich auf bekanntem Wege [9] mit obigen g-Faktoren und den Röntgenstrukturdaten für A^+ und B^+ abschätzen zu $-0,5 < \delta^{\text{dip}}(^1\text{H}) < 1,0$ für die N-Methylprotonen, $-0,3 < \delta^{\text{dip}}(^1\text{H}) < 0,5$ für H-4/5 und vernachlässigbare $\delta^{\text{dip}}(^1\text{H})$ für die 4/5-Methylprotonen. Danach sind die δ^{para} in brauchbarer Näherung als Kontaktverschiebungen anzusehen und als qualitative Sonde für die ungepaarte Spindichte in den Carben-Liganden zu verwenden. Die Richtung der magnetischen Momente, die sich von der ungepaarten Spindichte ableiten, ergibt sich aus den Verzeichnissen der $\delta^{\text{para}}(^1\text{H})$; sie sind für A^+

Abb. 1. 200 MHz ^1H -NMR-Spektrum von A^+ gelöst in Aceton- d_6 ; S = Solvens. Die ppm-Skala ist willkürlich relativ TMS gewählt und gibt keine $\delta_{298}^{\text{para}}$ wieder. Es gelten die üblichen Vorzeichen der paramagnetischen NMR-Spektroskopie.

in Abb. 1 mit ausgezogenen Pfeilen angegeben. Beim Gang von A^+ nach B^+ wird H-4/5 durch Methyl ersetzt, was die Spinrichtung umkehrt; sie steht dann parallel zu der auf den N-Methylprotonen.

Dieser Befund läßt sich weder mit einer Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in einem σ -MO, noch mit einer Polarisierung der Ligand- σ - oder der Ligand- π -Elektronen vereinbaren. Vielmehr dominiert die direkte π -Delokalisierung: das ungepaarte Elektron in einem Chrom-d-Orbital wird über die Metall-Carben- π -Bindung in den Liganden übertragen. Die restlichen zu erwartenden Richtungen der magnetischen Momente lassen sich als punktierte Pfeile im Ligand (Abb. 1) rekonstruieren. Die Beträge der δ_{para} deuten auf eine weitgehende Konzentration des ungepaarten Elektrons am Chrom. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß zusätzliche Delokalisierungsmechanismen einen kleinen Beitrag liefern.

4. Röntgenstrukturanalyse von cis -Cr(CO)₄(Imid)₂ A und $[cis$ -Cr(CO)₄(Imid)₂PF₆ A⁺

Das Molekül des Chrom(0)-Komplexes A besteht aus zwei identischen Hälften, die über die zweizählige kristallographische b-Achse ineinander überführt werden. Diese Achse ist im Molekül die Winkelhalbierende des Winkels, den das Chromatom mit den beiden Carbenkohlenstoffatomen einschließt.

Die fast ebenen Imidazolringe (die maximalen Abweichungen von der Ausgleichsebene sind in beiden Verbindungen deutlich kleiner als die doppelten Standardabweichungen) bilden mit der durch das Chromatom und die beiden Carbenkohlenstoffatome aufgespannten Ebene in A einen Winkel von 46° und in A⁺ von 44° bzw. 48°.

Beim Vergleich der Strukturen von A (Abb. 2, Tab. II) und A⁺ (Abb. 3, Tab. II) fällt auf, daß die heterocyclischen Carbenliganden bezüglich ihrer Geometrie bei der Oxidation des Dicarbenkomplexes keine Veränderung erfahren. Die Atomabstände in den Carbenringen sind im übrigen sehr ähnlich den im 1,3-Dimethylimidazol-2(3H)-thion C gefundenen Bindungslängen [10], während bei dem von Wanzlick und Schönherr dargestellten Bis(1,3-diphenyl-4-imidazolin-2-yliden)-Hg(II)-Komplex D ein geringfügig größerer C-C-Abstand in den Carbenringen gefunden wurde [11] (im Hin-

Abb. 2. Molekülstruktur von cis -Cr(CO)₄(Imid)₂ A.

Abb. 3. Molekülstruktur von $[cis$ -Cr(CO)₄(Imid)₂]PF₆ A⁺.

Tab. II. Molekülgeometrien von *cis*-Cr(CO)₄(Imid)₂ **A** und [*cis*-Cr(CO)₄(Imid)₂]PF₆ **A**⁺.

Verbindung A		Verbindung A ⁺			
Abstände (pm)					
Cr–C11	213,1(3)	Cr–C11	211,3(4)	Cr–C21	211,9(4)
Cr–C1	183,6(3)	Cr–C4	193,0(5)	Cr–C3	194,0(5)
Cr–C2	187,9(3)	Cr–C2	191,9(5)	Cr–C1	189,5(5)
C1–O1	116,2(3)	C4–O4	113,2(6)	C3–O3	113,1(6)
C2–O2	115,3(4)	C2–O2	113,9(6)	C1–O1	114,0(6)
C11–N11	136,5(4)	C11–N11	137,8(5)	C21–N21	135,8(5)
N11–C12	138,2(4)	N11–C12	139,0(6)	N21–C22	136,9(6)
C12–C13	132,7(5)	C12–C13	133,3(7)	C22–C23	131,8(7)
C13–N12	138,3(4)	C13–N12	138,4(6)	C23–N22	137,9(6)
N12–C11	137,4(4)	N12–C11	136,2(5)	N22–C21	137,9(6)
Winkel (°)					
C11–Cr–C1	93,8(1)	C11–Cr–C3	87,4(2)	C21–Cr–C4	91,1(2)
C11–Cr– <u>C1</u>	178,3(1)	C11–Cr–C4	174,0(2)	C21–Cr–C3	176,0(2)
C11–Cr– <u>C11</u>	87,2(1)	C11–Cr–C21	94,7(2)		
C1–Cr– <u>C1</u>	85,3(1)	C3–Cr–C4	86,9(2)		
C2–Cr– <u>C2</u>	171,6(1)	C1–Cr–C2	178,3(2)		
C11–Cr–C2	90,5(1)	C11–Cr–C2	93,3(2)	C11–Cr–C1	88,0(2)
C11–Cr– <u>C2</u>	95,6(1)	C21–Cr–C1	90,8(2)	C21–Cr–C2	88,0(2)
C11–N11–C12	112,1(3)	C11–N11–C12	111,4(4)	C21–N21–C22	111,8(4)
N11–C12–C13	107,0(3)	N11–C12–C13	106,8(4)	N21–C22–C23	106,9(4)
C12–C13–N12	106,9(3)	C12–C13–N12	107,1(4)	C22–C23–N22	107,4(4)
C13–N12–C11	111,8(2)	C13–N12–C11	112,0(4)	C23–N22–C21	110,8(4)
N12–C11–N11	102,3(2)	N12–C11–N11	102,7(3)	N22–C21–N21	103,1(3)

blick auf den relativ großen Fehler des C–C-Abstandes in **D** ist der Unterschied allerdings nicht signifikant).

C **D**

Deutliche Strukturunterschiede zwischen Neutralkomplex **A** und Kationkomplex **A**⁺ treten vor allem bei den äquatorialen Cr–C–O-Bindungen (*trans*-Position zu den Carbenliganden) auf: bei **A**⁺ sind die Cr–C-Abstände deutlich länger (um *ca.* 10 pm) und die C–O-Abstände kürzer (um *ca.* 3 pm) als bei **A**. Im Bereich der axialen Cr–C–O-Abstände (*cis*-Position zu beiden Carbenliganden) sind die Unterschiede dagegen weit geringer und möglicherweise nicht signifikant. Nur geringfügig verändert – mit einer Verkürzung um *ca.* 1,8 pm bei **A**⁺ – sind auch beide Cr–C_{Carben}-Abstände.

Alle gefundenen Strukturunterschiede zwischen diamagnetischem Neutralkomplex **A** und paramagnetischem Kationkomplex **A**⁺ lassen sich anhand

der im folgenden dargestellten MO-Berechnungen erklären.

5. Zur Elektronenstruktur des *cis*-Tetracarbonyl-bis(1,3-dimethyl-4-imidazolin-2-yliden)chrom(0) **A** und seines Radikalkations **A**⁺

Die erstmaligen strukturellen Vergleichsmöglichkeiten zwischen einem Dicarbenkomplex und dessen isolierbarem Radikalkation machen eine theoretische Untersuchung dieser Systeme besonders reizvoll. MO-Modellrechnungen (EHT [12]) lassen die Ursachen der strukturellen Veränderungen im Gefolge der Einelektronenoxidation von **A** verstehen, liefern Aussagen über die Ligandennatur des Carbensystems und deuten die spektroskopischen Befunde.

Geeigneter Ausgangspunkt für die theoretische Beschreibung von **A** und **A**⁺ ist die Elektronenstruktur des Neutralsystems, die sich aus derjenigen eines d⁶-Cr(CO)₄-Fragmentes (C_{2v}) und den Valenzorbitalen (Gruppen-MOs) der zwei Carbenliganden ableiten läßt. Ein solches Vorgehen auf der Basis von Fragmentorbitalen [13] ermöglicht die übersichtlichste Darstellung der Resultate expliziter MO-Rechnungen an den Gesamtmolekülen.

Den MO-Rechnungen liegt dabei zunächst idealisierte C_{2v} -Geometrie zugrunde (Ringebenen beider Carbenliganden parallel zur z -Achse, s. Abb. 4 und Abb. 5; Einzelheiten zur Geometrie im Anhang). Die N-Methylgruppen sind der Einfachheit halber durch Wasserstoffe ersetzt; auf die Auswirkungen der Methylgruppen wird getrennt eingegangen. Die nachstehenden Aussagen sind unabhängig vom Ersatz der N-methylierten Liganden durch das unsubstituierte 4-Imidazolin-2-yliden.

Die linke Seite von Abb. 4 zeigt die für die Chromkomplexe relevanten Valenzorbitale eines 4-Imidazolin-2-ylidens, eines stark π -donorsubstituierten Singulett-Carbens mit delokalisiertem heterocyclischem π -System. Höchstes besetztes MO ist

das überwiegend am Carben-C lokalisierte σ -Donor-orbital a_1 des Liganden, ein Lonepair in der Ringebene. Als LUMO fungiert $2b_2$, eines der fünf mit insgesamt 6 Elektronen besetzten π -MOs des Heterocyclus, die sich leicht störungstheoretisch aus den π -MOs eines Cyclopentadienyl-Anions herleiten lassen [14]. Im Vergleich zum Akzeptororbital (p-AO) eines einfachen Methylenliganden CH_2 oder eines nicht donorsubstituierten Carbens CR_2 liegt das über alle Ringzentren delokalisierte LUMO $2b_2$ bei wesentlich höherer Energie [15], was die 4-Imidazolin-2-yliden-Gruppe ähnlich wie analoge Carbenliganden CXY ihre π -Akzeptoreigenschaften fast völlig verlieren läßt. Energetisch knapp unter-

Abb. 4. Grenzorbitale eines 4-Imidazolin-2-ylidens (links) und des Dicarbenfragmentes (rechts), Geometrische Anordnung der beiden Carbenliganden wie in den C_{2v} -Komplexen.

halb des HOMO a_1 findet sich schließlich das höchste besetzte π -MO des Carbens [16], $1b_2$, das gegenüber dem Metallzentrum gleiche Symmetrie wie das LUMO aufweist und dem Liganden π -Donoreigenschaften verleiht. Die rechte Seite von Abb. 4 zeigt die symmetrieadaptierten Linearkombinationen, die aus den MOs zweier Carbengruppen für das Dicarbenfragment (geometrische Anordnung wie im Komplex) resultieren. Die Aufspaltungen zwischen bindenden und antibindenden Linearkombinationen der jeweiligen MOs beider Liganden sind aufgrund der unterschiedlichen Überlappung in der vorgegebenen geometrischen Anordnung verschie-

den. HOMO des Dicarbenfragments ist die antibindende Linearkombination $2b_2$ beider a_1 - σ -Donorniveaus, ihr bindendes Gegenstück $1a_1$ liegt unterhalb der beiden Linearkombinationen $2a_1$ und $1b_2$ der besetzten π -Orbitale, die nahezu entartet bleiben, niedrigstes Akzeptor-MO am Ligandenfragment ist $3a_1$, die in-Phase-Linearkombination der $2b_2$ LUMOs der Einzelliganden.

Die Valenzorbitale eines $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -Fragmentes (C_{2v}), bzw. allgemein eines C_{2v} - d^6 - ML_4 , sind in der Literatur ausführlich beschrieben [17]. Sie resultieren aus dem t_{2g} - und e_g -Orbital von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nach „Abstraktion“ zweier *cis*-ständiger CO-Liganden.

Abb. 5. MO-Schema (Valenzorbitale) von *cis*-Tetracarbonyl-bis(4-imidazolin-2-yliden)chrom(0) bzw. seines Radikal-kations ($3a_1$ einfach besetzt). Ideali-sierte C_{2v} -Symmetrie. Für $\text{Cr}(\text{CO})_4$ sind nur die Metallbeiträge zu den MOs ge-zeigt.

Über drei besetzten MOs bei tieferer Energie (a_2 , b_1 , $1a_1$; yz , xz , x^2-y^2) [18], entsprechend t_{2g} beim Oktaeder, etwas unterschiedlich stabilisiert durch Rückbindung zu den vier CO-Gruppen, finden sich zwei unbesetzte Molekülorbitale, b_2 (xy , y) und $2a_1$ (Hybrid aus z^2 , x^2-y^2 , x , s).

Abb. 5 zeigt die zum Valenz-MO-Schema des Dicarben-Komplexes [19] führenden Wechselwirkungen zwischen $\text{Cr}(\text{CO})_4$ - und Dicarben-Fragment.

Die σ -Donorniveaus der Carbene, $1a_1$ und $2b_2$, überlappen stark mit den beiden Akzeptororbitalen b_2 und $2a_1$ des Metallfragments und ergeben die im MO-Schema bei tiefster Energie liegenden besetzten Orbitale $1a_1$ und $1b_2$ der Chrom-Carben- σ -Bindungen. Die $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -MOs a_2 und b_1 bleiben praktisch unbeeinflusst, ebenso $1b_2$ des Carbensystems, wobei diese drei MOs im Komplex nahezu entartet sind. Entscheidend ist die Wechselwirkung des $\text{Cr}(\text{CO})_4$ -MOs $1a_1$ (x^2-y^2 am Cr, hierzu bindend die nicht dargestellten π^* -Anteile der beiden äquatorialen COs) mit den MOs $2a_1$ (besetzt) und $3a_1$ (leer) der Carbeneseite, also mit π -Donor- und π -Akzeptororbitalen beider Carbenliganden. Im typischen Muster für drei Orbitale wird $1a_1$ des Metallfragmentes einerseits vom π -Donor-MO $2a_1$ des Dicarben-Fragmentes energetisch destabilisiert und es resultiert als HOMO ($3a_1$) des Komplexes die antibindende Linearkombination beider Orbitale. In dieses höchste besetzte MO mischt das π -Akzeptorniveau $3a_1$ der Carbeneseite bindend zu $1a_1$ des Metalls ein; wegen des schwachen Akzeptorcharakters der Carbene ($3a_1$ bei hoher Energie) geschieht dies aber nur in geringem Ausmaß. (Zusammensetzung des HOMO $3a_1$ im Komplex: 54% $1a_1$ des $\text{Cr}(\text{CO})_4$, 37% $2a_1$ und nur 4,5% $3a_1$ des Dicarben-Fragmentes [20]). Damit ergibt sich das im nachstehenden Schema 1 qualitativ dargestellte Aussehen des HOMO; ein Konturdiagramm dieses Orbitals in der Ebene beider Carbenkohlenstoffe und des Cr zeigt Abb. 6.

Abb. 6. Konturdiagramm des HOMO ($3a_1$) von *cis*-Tetracarbonyl-bis(4-imidazolin-2-yliden)chrom(0) = SOMO des Radikalkations. Durchgezogene (gestrichelte) Linien entsprechen positivem (negativem) Vorzeichen der Wellenfunktion. Die Konturlinien ganz rechts zeigen den Schnitt durch die Mitte der C-C-Bindungen der Carbenliganden. Die Konturlinien entsprechen Werten der Wellenfunktion von $\pm 0,1$, $\pm 0,09$, $\pm 0,08 \dots \pm 0,03$.

Die von den folgenden Orbitalen energetisch abgesetzte und relativ hohe Lage des HOMO bedingt die leichte Oxidierbarkeit von Komplexen wie A. Das Neutramolekül verliert dabei ein Elektron aus diesem Orbital, das zum einfach besetzten MO (SOMO) des Radikalkations wird. Der Verlust eines Elektrons aus $3a_1$ aber muß entsprechend Abb. 6 vor allem die Bindungen zwischen Chrom und den beiden äquatorialen Carbonylkohlenstoffen schwä-

Schema 1.

chen (verlängern) und die entsprechenden C–O-Bindungen stärken (verkürzen). Die axialen Cr–C- und C–O-Bindungen sollten unbeeinflusst bleiben, da die axialen CO-Gruppen praktisch keinen Anteil an der Wellenfunktion von $3a_1$ haben. Konsequenz der Oxidation ist somit erhöhte Substitutionslabilität selektiv der äquatorialen Carbonyle und Erleichterung nucleophiler Angriffe an deren C-Zentren. (EH-Ladungen an den äquatorialen Carbonyl-C-Atomen: Neutralkomplex 0,70; Kation 0,76; axiale C-Atome: Neutralkomplex und Kation 0,73). Die relativen Bindungsstärken (Überlappungspopulationen) der C–O-Bindungen kehren sich beim Übergang vom Neutralkomplex ($C-O_{ax} > C-O_{equ}$) zum Kation ($C-O_{ax} < C-O_{equ}$) um.

Die Natur der Carbenliganden als überwiegende σ - und π -Donoren muß wegen der hierdurch bedingten *antibindenden* Phasenbeziehung zwischen Carbenkohlenstoffen und Chrom im Orbital $3a_1$ (s. Abb. 6) außerdem die Metall–Carben-Bindungen als Folge der Oxidation verstärken (verkürzen); dabei sollte die Verkürzung dieser Bindungen weniger signifikant sein als die Verlängerung der Bindungen zu den Carbonyl-C-Atomen, denen ja in $3a_1$ wesentlich mehr Anteil an der Wellenfunktion zukommt. In MO-Rechnungen für Neutralkomplex und Radikalkation bei festgehaltener Geometrie spiegeln sich die strukturellen Konsequenzen der Entfernung eines Elektrons aus dem HOMO im Gang der zwischenatomaren Überlappungspopulationen wider, deren Veränderungen alternativ zu aufwendigen Geometrieoptimierungen die Richtung anzeigen, in die das Neutralmolekül nach Einelektronenoxidation relaxieren wird. Die berechneten Änderungen der Überlappungspopulationen ($\times 10^3$) als Folge der Entfernung des Elektrons aus dem HOMO des Neutralkomplexes sind nachstehend wiedergegeben. Sie entsprechen den experimentellen Befunden der Bindungslängenänderungen in den 2 Molekülstrukturen [21].

Der die Verkürzung der Cr–Carben-Abstände bedingende Donorcharakter der 4-Imidazolin-2-ylidene ergibt sich auch aus der berechneten Netto-Ladungsübertragung von 0,56 Elektronen pro Carben ans Metallfragment im Cr(0)-System; der Ladungstransfer in die π -Akzeptororbitale durch Rückbindung vom Metallfragment aus beträgt hingegen nur 0,06 Elektronen pro Carbenligand.

Da das im Radikalkation vorliegende ungepaarte Elektron im MO $3a_1$ verbleibt [22], ergeben sich auch Aussagen über die Verteilung seiner Spindichte und deren Konsequenzen. Sie ist überwiegend im $Cr(CO)_4$ -Teil des Kations, hauptsächlich am Cr (x^2-y^2) lokalisiert, in Übereinstimmung mit dem ESR-Spektrum. Da $3a_1$ aber außerdem auch an beiden Carbenliganden Anteile der Wellenfunktion aufweist (s. Schema 1 und Abb. 6) und dort vor allem zu Spindichte in der C–C- π -Bindung der Ringe führt, werden auch die paramagnetischen 1H -NMR-Spektren von A^+ gut verständlich. Die direkte Delokalisierung von Spindichte des ungepaarten Elektrons ins π -System der Carben-Liganden führt zur beobachteten Hochfeldverschiebung der H-Atome an der C–C-Bindung und zur Tieffeldverschiebung der N-CH₃-Protonen, bzw. der Protonen der Ringmethylgruppen in B^+ .

Es sei abschließend betont, daß die für unsere Modellrechnungen bisher festgehaltene konformative Einstellung der beiden 4-Imidazolin-2-ylidene nach den Rechnungen nur um 0,5 kcal ungünstiger ist als eine Konformation mit konrotatorisch um je 45° gedrehten Carbenringen [23] (Ringebenen „auf Lücke“ relativ zu den 4 jeweiligen *cis*-Liganden), die sich nach Optimierung als Minimumsgeometrie für den neutralen Modellkomplex und das Kation ergibt. Es liegt praktisch freie Rotation um die Cr–Carben-Bindungen vor.

Für die experimentell untersuchten Komplexe mit N-CH₃-Gruppen wird die freie Rotation sterisch mehr behindert. Auch hier ergibt die Geometrieoptimierung konrotatorisch um 45° gedrehte Carbenliganden, in voller Übereinstimmung mit den Strukturdaten bei A und A⁺. NMR-Untersuchungen haben gezeigt [5], daß die der Röntgenstruktur und den MO-Rechnungen entsprechende Grundzustandsgeometrie auch in Lösung bei tiefer Temperatur einfrierbar ist. Als Ligandbewegung kleinsten Energieaufwands, die in den Spektren bei höherer Temperatur zeitlich gemittelte C_{2v} -Sym-

metrie bedingt, ergeben die MO-Rechnungen eine konrotatorische Drehschwingung um die Cr–Carben-Bindungen, die die beiden enantiomeren „auf Lücke“-Konformationen (ohne vollständige Rotation) über einen C_{2v} -Übergangszustand ineinander überführt. Die Barriere für Ligandrotationen liegt energetisch etwas höher, waagrechte Lage eines Carbenrings erfordert dabei aus sterischen Gründen gleichzeitig Senkrechtstellung des anderen.

Die generellen Aussagen aus den Rechnungen mit idealisierter C_{2v} -Symmetrie bleiben im übrigen auch bei allen sterisch zugänglichen rotameren Einstellungen der Carbenliganden, insbesondere für die Minimumsgeometrien, gültig.

6. Anhang

Die MO-Rechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ [12] mit Standardwerten für Ionisierungspotentiale und atomare Wellenfunktionen bei C, N, O und H. Die Atomparameter für Cr sind früheren Arbeiten [24] entnommen. Zur Berechnung der H_{ij} -Matrixelemente diente eine modifizierte Wolfsberg-Helmholz-Beziehung [25].

Den gezeigten Diagrammen lag idealisierte C_{2v} -Geometrie der Komplexe zugrunde, die rotamere Einstellung wurde für beide Carbenliganden unabhängig optimiert. Alle Bindungswinkel am Cr betrugen 90° ; ansonsten wurden folgende Abstände und Winkel verwendet: alle Cr–C_{co} 1,85 Å, alle C–O 1,16 Å, Cr–C_{carben} 2,13 Å, alle Winkel Cr–C–O 180° . Geometrie der 4-Imidazolin-2-ylidene: idealisiert (lokale C_{2v} -Symmetrie) übernommen aus der Röntgenstruktur von A, NH-Bindungen 1,0 Å.

Experimenteller Teil

1. ESR- und NMR-Spektren

Die ESR-Spektren wurden mit einem Varian-E3-Spektrometer, die NMR-Spektren mit einem Bruker-CXP200-Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Signale wurden relativ zum Solvens gemessen und relativ zu entsprechenden Signalen der diamagnetischen Analogverbindungen umgerechnet [5, 7]. Die $\delta_{998}^{\text{para}}$ entstammen einer Regressionsanalyse temperaturabhängiger Messungen oder wurden nach dem Curie-Gesetz umgerechnet.

2. Röntgenstrukturanalyse

a) Verbindung $Cr(CO)_4(Imid)_2$ A

A ($Cr(CO)_4(C_5H_8N_2)_2$, $M = 356,31$) kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit 8 halben Molekülen in

der Elementarzelle. $a: 876,2(1)$, $b: 1408,5(2)$, $c: 1308,0(2)$ [pm], $\beta: 97,11(2)^\circ$, $V: 1602 \times 10^6$ [pm³]. Bei -30°C wurden 1392 Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ mit ω -scan (Mo–K α -Strahlung, $\lambda = 71,069$ pm) vermessen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur, Entfernung systematisch ausgelöschter Reflexe und Mittelung symmetrieäquivalenter Reflexe wurden 1087 Strukturfaktoren größer $3,92\sigma(F_0)$ erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte durch die Pattersonmethode. Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstoffatomlagen führte zu den Übereinstimmungswerten $R1 = 3,6\%$ und $R2 = 3,9\%$.

b) Verbindung $[Cr(CO)_4(Imid)_2]PF_6$ A⁺

A⁺ ($Cr(CO)_4(C_5H_8N_2)_2PF_6$, $M = 501,28$) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$). $a: 781,1(2)$, $b: 1246,6(2)$, $c: 1150,6(2)$ [pm], $\alpha: 79,91(2)^\circ$, $\beta: 100,94(2)^\circ$, $\gamma: 111,12(2)^\circ$, $V: 1019 \times 10^6$ [pm³]. Bei -30°C wurden 2778 Reflexe im Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ mit ω -scan (Mo–K α -Strahlung, $\lambda = 71,069$ pm) vermessen. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur und Mittelung der Friedelpaare wurden 2775 Strukturfaktoren größer $1,2\sigma(F_0)$ erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte durch direkte Methoden (Syntex-XTL-Multan). Die anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstoffatomlagen führte zu den Übereinstimmungswerten $R1 = R2 = 5,6\%$. Die ebenfalls durchgeführte Verfeinerung mit 2342 Strukturfaktoren größer $3,92\sigma(F_0)$ ergab zwar etwas bessere Übereinstimmungswerte, wurde aber wegen der schlechteren Standardabweichungen nicht verwendet.

3. Darstellung von *cis*- $Cr(CO)_4(Imid)_2$ A

3,53 g (4,0 mmol) $K_2H[Cr_2(OH)_3(CO)_6]$ [26] und 3,59 g (16,0 mmol) 1,3-Dimethylimidazoliumiodid werden unter Luftausschluß in 6 ml Ethylenglycolmonomethylether gelöst und in einem Schlenkrohr auf 160°C erhitzt. Nach $\frac{1}{2}$ h wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und die Temperatur für eine weitere $\frac{1}{2}$ h auf 170°C erhöht. Nach Abkühlen wird das grau-grüne Reaktionsgemisch mit 6×20 ml N_2 -gesätt. THF extrahiert; die Extrakte werden i. Vak. eingedampft und der Rückstand zweimal mit je 20 ml H_2O/CH_3OH 1:1 gewaschen. Nach Umkristallisieren aus THF/ CH_3OH erhält man reines A in hellgelben Kristallen. Ausbeute 2,06 g (96%).

4. Oxidation von *cis*- $Cr(CO)_4(Imid)_2$ A zu $[cis-Cr(CO)_4(Imid)_2]PF_6$ A⁺

1,00 g (2,80 mmol) A werden unter Luftausschluß bei -30°C in 20 ml N_2 -gesätt. THF gelöst und mit 0,92 g (2,76 mmol) Ferroceniumhexafluorophosphat

versetzt. Nach einstündigem Rühren bei -30°C wird die rotbraune Lösung über eine kühlbare Fritte in ein Schlenkrohr mit 75 ml Hexan von -50°C filtriert. Das ausfallende Produkt wird auf einer kühlbaren Fritte gesammelt und mit jeweils 3×20 ml Ether und Hexan bei -25°C gewaschen. Nach Lösen in 35 ml THF bei -25°C und langsamem Ausfällen mit 15 ml Hexan erhält man reines A^+ , das im Hochvak. bei 0°C getrocknet wird. Orangefarbene Kristalle, Zersetzung oberhalb $+25^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 1,21 g (88%, bez. auf $[\text{Fc}]\text{PF}_6$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{CrF}_6\text{N}_4\text{O}_4\text{P}$ (501,28)

Ber. C 33,54 H 3,21 Cr 10,37 N 11,17,
Gef. C 33,96 H 3,47 Cr 10,04 N 10,92.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell unterstützt. Herrn Dr. R. Artes aus unserem Institut sowie Herrn T. Kudo aus dem Institut für Radiochemie der TU München danken wir für die Durchführung der ESR-Messungen, Herrn J. Riede für technische Hilfe bei den Röntgenstrukturanalysen.

- [1] R. D. Rieke, H. Kojima und K. Öfele, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6735 (1976).
- [2] R. D. Rieke, H. Kojima und K. Öfele, *Angew. Chem.* **92**, 550 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 538 (1980).
- [3] M. F. Lappert, R. W. McCabe, J. J. McQuitty, P. L. Pye und P. I. Riley, *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 90.
- [4] K. Öfele, E. Roos und M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1070 (1976).
- [5] C. G. Kreiter, K. Öfele und G. W. Wieser, *Chem. Ber.* **109**, 1749 (1976).
- [6] W. Hieber, K. Englert und K. Rieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **300**, 295 (1959); W. Hieber und K. Rieger, *ibid.* 288.
- [7] K. Öfele, H. Kratzer und H. Krist, in Vorbereitung.
- [8] F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4442 (1962).
- [9] P. Jesson in G. N. LaMar, W. DeW. Horrocks (Jr.) und R. H. Holms (eds): *NMR of Paramagnetic Molecules*, S. 20, Academic Press, New York, London 1973.
- [10] G. B. Ansell, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1972**, 841.
- [11] P. Luger und G. Ruban, *Acta Crystallogr.* **B 27**, 2276 (1971).
- [12] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); R. Hoffmann und W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **36**, 2179, 3489 (1962); **37**, 2872 (1962).
- [13] R. Hoffmann, *Science* **211**, 995 (1981); T. A. Albright, *Tetrahedron* **38**, 1339 (1982); P. Hoffmann, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **30**, 498 (1982).
- [14] E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- [15] Vgl. hierzu: P. Hoffmann, *Electronic Structure of Transition Metal Carbene Complexes* in: "Transition Metal Carbene Complexes", Verlag Chemie, im Druck; R. Gleiter und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5457 (1968).
- [16] Die drei nicht gezeigten weiteren π -MOs des Liganden spielen für die Diskussion keine Rolle.
- [17] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 725 (1982); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, 711 (1982) und dort zit. Lit.
- [18] Statt $3d_{yz}$, $3d_{x^2-y^2}$... verwenden wir die Kurzschreibweise yz , x^2-y^2 ... etc.
- [19] Vgl. hierzu das MO-Schema eines „nackten“ $\text{M}(\text{CH}_2)_2$: R. Hoffmann, C. N. Wilker und O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 632 (1982).
- [20] Die zusätzliche geringfügige Einnischung von $1a_1$ der Ligandenseite in $3a_1$ führt zur im Konturdiagramm von $3a_1$ sichtbaren Reorientierung der Carben-C-Beiträge zur Wellenfunktion.
- [21] Die ebenfalls relativ deutlichen Änderungen der Überlappungspopulationen innerhalb der Carbenringe, vor allem in der C-C-Bindung, finden keinen Niederschlag in den Strukturen. Hierzu ist jedoch zu berücksichtigen, daß bei den starken C-N- und C-C-Bindungen gleiche Absolutänderungen von Überlappungspopulationen zu wesentlich geringeren Bindungslängeneffekten führen werden.
- [22] Diese Beschreibung im Einelektronenbild ist sinnvoll, da die entsprechende Konfiguration in einer CI-Wellenfunktion des Radikalkations dominierend sein sollte.
- [23] Für *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)_2$ ergeben Rechnungen die Geometrie mit einem „waagrechten“ und einem „senkrechten“ CH_2 -Liganden als geringfügig begünstigt: M. M. L. Chen, Ph. D. Thesis, Cornell 1975. Wir danken Prof. R. Hoffmann und Dr. M. M. L. Chen für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.
- [24] T. A. Albright, P. Hoffmann und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7546 (1977); T. A. Albright, R. Hoffmann und P. Hoffmann, *Chem. Ber.* **111**, 1591 (1978).
- [25] J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3686 (1978).
- [26] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, S. 2021, Enke, Stuttgart 1981.
- [27] Die vollständigen Daten der Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50519, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.