

## Insertion von Dimethylcyanamid in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung – ein Weg zu Amino(alkylidenamino)carben-Komplexen

Helmut Fischer\*, Ulrich Schubert und Robert Märkl

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 23. Februar 1981

Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)chrom- und -wolfram- (**2a–d**) sowie Pentacarbonyl(diarylcarben)wolfram-Komplexe (**2e–h**) addieren Dimethylcyanamid (**3**) unter Einschiebung der CN-Funktion in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung und Bildung von Pentacarbonyl[(dimethylamino)(alkylidenamino)carben]-Komplexen (**4**). Diese wurden spektroskopisch sowie im Fall von Pentacarbonyl[(dimethylamino)(methoxyphenylmethylenamino)carben]chrom(0) (**4a**) zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

### Insertion of Dimethylcyanamide into the Metal-Carbene Bond – A Route to Amino(alkylideneamino)carbene Complexes

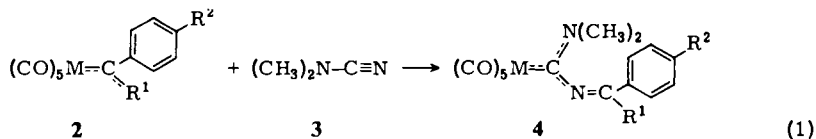
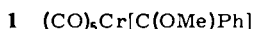
Pentacarbonyl(arylmethoxycarbene)chromium und -tungsten (**2a–d**) as well as pentacarbonyl(diarylcarbene)tungsten complexes (**2e–h**) add dimethylcyanamide (**3**) via insertion of the CN group into the metal-carbene bond and pentacarbonyl[(dimethylamino)(alkylideneamino)carbene] complexes (**4**) are formed. The compounds **4** were characterized by spectroscopic data and in the case of pentacarbonyl[(dimethylamino)(methoxyphenylmethylenamino)carbene]chromium(0) (**4a**) additionally by an X-ray analysis.

Carben-Komplexe des Typs  $(CO)_5M(CR^1R^2)$  vermögen mit Mehrfachbindungssystemen in verschiedenster Weise zu reagieren. So erhält man z. B. bei der Umsetzung von  $(CO)_5Cr[C(OMe)Ph]$  (**1**) mit Diphenyl-, Dialkyl- bzw. Alkylacetylenen Tricarbonyl-(naphthol)chrom(0)-<sup>1–3</sup>, mit (Dialkylamino)acetylenen hingegen [Alkenyl(dialkylamino)carben]pentacarbonylchrom-Komplexe<sup>4,5</sup>. Die Reaktion von **1** mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren wiederum liefert unter Abspaltung und Übertragung des Carbenliganden Cyclopropanderivate<sup>6,7</sup> und mit Ethylvinylether in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen  $\alpha$ -Methoxystyrol bzw. substituierte Cyclopropane<sup>8</sup>. Wir untersuchten jetzt das Reaktionsverhalten verschiedener Carben-Komplexe gegenüber einem  $C \equiv N$ -Dreifachbindungssystem, Dimethylcyanamid (**3**).

### Präparative Ergebnisse und Spektren

Pentacarbonyl(arylmethoxycarben)chrom- und -wolfram- (**2a–d**) sowie Pentacarbonyl(diarylcarben)wolfram-Komplexe (**2e–h**) reagieren bei Raumtemperatur mit Dimethylcyanamid (**3**) sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln unter Ein-

schiebung der CN-Gruppe in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung nahezu quantitativ zu den entsprechenden Pentacarbonyl[(dimethylamino)(methylenamino)carben]-Komplexen **4a–h**<sup>9)</sup>.



	a	b	c	d	e	f	g	h
M	Cr	W	W	W	W	W	W	W
R <sup>1</sup>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Br

Die gelben kristallisierten Produkte **4** sind bei Raumtemperatur unter Stickstoff stabil. In polaren Solventien sind sie gut, in unpolaren nur mäßig löslich.

Die IR-Spektren von **4a–d** im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich zeigen in unpolaren Lösungsmitteln vier Absorptionen (Tab. 1). Bei denjenigen von **4e–h** beobachtet man zusätzlich eine fünfte, als Schulter ausgebildete Bande, zurückzuführen auf die Aufspaltung der E-Absorption. Dies sowie die nahezu gleichen Intensitäten der  $A_1^{(2)}$ - und der formal IR-verbotenen  $B_1$ -Schwingung weisen auf eine deutliche Störung der lokalen  $C_{4v}$ -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts hin. Die Art der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> beeinflusst die Lage der  $\nu(\text{CO})$ -Banden nur wenig, gegenüber den Ausgangsverbindungen sind sie jedoch nach längeren Wellen verschoben.

Die C=N-Streckschwingung ist erwartungsgemäß von der Art der Gruppe R<sup>1</sup> stärker abhängig. Austausch von R<sup>1</sup> = OMe gegen Ph führt zu einer Verschiebung um ca. 40  $\text{cm}^{-1}$  nach niedrigeren Wellenzahlen. Gegenüber vergleichbaren organischen Verbindungen ist der Anstieg der CN-Frequenz jedoch nur geringfügig: 1677  $\text{cm}^{-1}$  in **4b** gegenüber 1666  $\text{cm}^{-1}$  in Ph–N=C(Ph)OMe<sup>10)</sup> und 1644  $\text{cm}^{-1}$  in **4e** gegenüber 1611  $\text{cm}^{-1}$  in Ph–N=CPh<sub>2</sub><sup>10)</sup>.

Tab. 1. IR-Daten der Komplexe **4** in  $\text{cm}^{-1}$

Komplex	$A_1^{(2)}$	$\nu(\text{CO})$	$A_1^{(1)}$	E	$\nu(\text{C}=\text{N})^d$	
	(m)	$B_1$	(sh)			(vs)
		(w)				
<b>4a</b> <sup>a)</sup>	2058	1970	1932s	1929	1680	
<b>4b</b> <sup>a)</sup>	2064	1966	1930m	1926	1677	
<b>4c</b> <sup>b)</sup>	2064	1967	1930m	1926	1682	
<b>4d</b> <sup>b)</sup>	2065	1969	1934s	1928	1692	
<b>4e</b> <sup>a)</sup>	2064	1967	1941 m	1927	1921	1644
<b>4f</b> <sup>b)</sup>	2063	1968	1942s	1928	1920	1636
<b>4g</b> <sup>b)</sup>	2065	1968	1942s	1930	1921	1648
<b>4h</b> <sup>c)</sup>	2064	1967	1938m	1927	1916	1639

a) In Octan. – b) In Hexan. – c) In Methylcyclohexan. – d) KBr-Preßling.

Die Lage der C(Carb) – NMe<sub>2</sub>-Schwingung bei 1520 cm<sup>-1</sup> (praktisch unabhängig von R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und dem Zentralmetall) läßt auf einen im Vergleich zu (Dimethylamino)organylcarben-Komplexen ( $\nu(\text{CN})$  in (CO)<sub>5</sub>Cr[C(NMe<sub>2</sub>)Ph] 1540 cm<sup>-1</sup><sup>11)</sup>) etwas geringeren partiellen Doppelbindungscharakter dieser Bindung schließen.

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) beobachtet man jeweils zwei Singulets für die beiden nichtäquivalenten NMe-Protonen, bedingt durch den hohen  $\pi$ -Anteil der C(Carb) – NMe<sub>2</sub>-Bindung. Die Barriere für die Rotation um diese Bindung konnte jedoch nicht bestimmt werden, da das Spektrum der Verbindung (am Beispiel von **4f** in Hexachlorbutadien durchgeführt) bis zur beginnenden Zersetzung bei 130 °C unverändert blieb. Neben den Resonanzen der NMe- und der Aromatengruppen findet man nur ein OMe-Signal in **4a** – **d**. Dies spricht für das ausschließliche Vorliegen eines Isomeren.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **4** in [D<sub>6</sub>]Aceton,  $\delta$ -Werte, internes TMS, Raumtemp.

Komplex	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (m)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (m, 4)	OCH <sub>3</sub> (s, 3)	NCH <sub>3</sub> (Z) (s, 3)	NCH <sub>3</sub> (E) (s, 3)	CH <sub>3</sub> (s, 3)
<b>4a</b>	7.68 (5)		4.03	3.79	3.16	
<b>4b</b>	7.68 (5)		4.01	3.75	3.18	
<b>4c</b>		7.50	3.99	3.75	3.14	2.39
<b>4d</b>		8.00	4.09	3.81	3.26	
<b>4e</b>	7.58 (10)			3.70	3.21	
<b>4f</b>	7.60 (5)	7.44		3.70	3.21	2.41
<b>4g</b>	7.56 (5)	7.86		3.71	3.25	
<b>4h</b>	7.67 (m, 9)			3.73	3.25	

### Beschreibung der Struktur von **4a**\*)

Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse von **4a** (s. Tab. 3 und 4, Abb. 1) finden sich in der Koordinationssphäre des Chromatoms die für Aminocarben-Komplexe (CO)<sub>5</sub>CrC(X)NR<sub>2</sub> typischen Struktur- und Bindungsmerkmale: Die Carben-Ebene (N1, C6, N2, Cr) steht aus sterischen Gründen annähernd auf Lücke zu den Carbonylgruppen (48.8° zur Ebene C4, C5, C2, C6). Das Koordinations-Oktaeder am Chrom wird durch sterische Wechselwirkung der CO-Liganden mit den an das Carbenkohlenstoffatom C6 gebundenen Substituenten teilweise stark verzerrt (C6 – Cr – C<sub>CO</sub> von 84.8 bis 94.8°). Der Chrom-Carbenkohlenstoff-Abstand in Aminocarben-Komplexen (CO)<sub>5</sub>CrC(X)NR<sub>2</sub> liegt in Abhängigkeit vom Substituenten X typischerweise im Bereich von 208 – 213 pm, nur in wenigen Fällen darüber<sup>12,13)</sup>. Bei **4a** deutet sich bereits in der Cr – C6-Bindungslänge von 213.5 pm an, daß die Iminogruppe (X = –N=C(OMe)Ph) als  $\pi$ -Donor gegenüber dem Carbenkohlenstoff wirken kann und damit in Konkurrenz zum Metallcarbonyl-Rest tritt<sup>14)</sup>.

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50014, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 3. Atomparameter von **4a**. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch  

$$T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2a^*{}^2B_{11} + k^2b^*{}^2B_{22} + l^2c^*{}^2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2klb^*c^*B_{23})]$$
( $B_{ij}$  in  $10^4 \text{ pm}^2$ )

Atom	x/a	y/b	z/c	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Cr	0.0683(1)	0.2219(1)	0.3308(1)	3.83(4)	3.35(3)	4.54(4)	0.89(2)	1.39(3)	-0.10(3)
C1	0.1313(6)	0.0443(5)	0.3219(4)	4.6(2)	4.5(2)	5.7(3)	0.9(2)	1.8(2)	-0.6(2)
O1	0.1706(5)	-0.0610(4)	0.3130(4)	9.7(3)	5.5(2)	11.2(3)	3.5(2)	3.2(2)	-1.3(2)
C2	-0.1518(7)	0.1291(5)	0.3285(4)	5.2(3)	4.5(2)	7.3(3)	1.4(2)	2.2(2)	-0.8(2)
O2	-0.2921(5)	0.0748(4)	0.3251(4)	5.6(2)	6.4(2)	13.3(3)	-0.3(2)	4.3(2)	-1.6(2)
C3	0.0241(6)	0.4074(5)	0.3360(4)	3.8(2)	4.6(2)	6.7(3)	1.2(2)	1.6(2)	-0.2(2)
O3	-0.0013(5)	0.5207(4)	0.3401(4)	7.1(2)	4.9(2)	12.6(3)	2.9(2)	4.1(2)	0.5(2)
C4	0.1182(6)	0.2151(5)	0.4902(4)	7.1(3)	3.5(2)	4.8(3)	1.0(2)	2.9(2)	0.2(2)
O4	0.1389(6)	0.2105(4)	0.5861(4)	12.7(3)	6.9(2)	5.8(2)	2.0(2)	5.0(2)	0.5(2)
C5	-0.014(1)	0.224(1)	0.172(1)	4.8(3)	5.9(3)	5.8(3)	0.5(2)	0.5(2)	0.2(2)
O5	-0.0780(6)	0.2196(5)	0.0757(4)	8.0(3)	12.6(3)	5.2(2)	0.4(2)	-1.1(2)	0.3(2)
C6	0.3192(5)	0.3386(4)	0.3312(3)	3.9(2)	3.6(2)	2.9(2)	1.3(2)	0.8(2)	-0.4(2)
N1	0.4714(4)	0.3248(4)	0.4011(3)	4.0(2)	4.3(2)	3.7(2)	1.3(1)	0.6(1)	-0.1(1)
C11	0.6317(6)	0.4240(6)	0.3961(5)	4.4(3)	6.2(3)	7.2(3)	0.2(2)	1.1(2)	-0.7(2)
C12	0.4934(6)	0.2117(6)	0.4865(4)	6.0(3)	7.4(3)	4.0(2)	2.9(2)	0.4(2)	1.1(2)
N2	0.3303(4)	0.4559(3)	0.2637(3)	4.7(2)	3.3(2)	3.2(2)	1.0(1)	1.1(1)	0.0(1)
C7	0.3200(5)	0.4758(4)	0.1594(4)	4.9(2)	3.6(2)	3.4(2)	1.0(2)	1.3(2)	0.4(2)
O6	0.3059(5)	0.6055(3)	0.1105(3)	10.1(2)	3.6(1)	3.8(2)	1.9(1)	2.1(1)	0.9(1)
C8	0.2995(8)	0.7180(5)	0.1821(4)	11.8(4)	3.2(2)	4.9(3)	1.9(2)	2.0(3)	0.3(2)
C20	0.3154(6)	0.3687(5)	0.0754(4)	5.7(2)	4.0(2)	3.6(2)	0.8(2)	1.9(2)	0.0(2)
C21	0.3756(7)	0.2429(5)	0.1110(4)	8.4(3)	4.8(2)	4.4(2)	2.2(2)	2.7(2)	0.0(2)
C22	0.365(1)	0.142(1)	0.052(1)	11.2(4)	5.4(3)	6.4(4)	3.1(3)	3.8(3)	-0.2(3)
C23	0.301(1)	0.168(1)	-0.081(1)	11.1(5)	6.3(3)	5.6(3)	0.8(3)	4.0(3)	-2.1(3)
C24	0.2443(8)	0.2911(7)	-0.1170(5)	10.3(4)	7.1(3)	5.1(3)	1.8(3)	2.3(3)	-0.8(3)
C25	0.2519(7)	0.3919(5)	-0.0400(4)	8.5(3)	5.3(3)	3.6(2)	1.8(2)	1.8(2)	-0.1(2)
H81	0.2306	0.7925	0.1132	7.0					
H111	0.7105	0.3684	0.4473	7.0					
H121	0.6071	0.1756	0.4947	7.0					
H112	0.6486	0.4354	0.3224	7.0					
H113	0.6496	0.5197	0.4263	7.0					
H122	0.4977	0.2448	0.5598	7.0					
H123	0.3978	0.1284	0.4668	7.0					
H21	0.4236	0.2270	0.1919	7.0					
H22	0.4032	0.0512	0.0557	7.0					
H23	0.2958	0.0985	-0.1377	7.0					
H24	0.1964	0.3101	-0.1998	7.0					
H25	0.2132	0.4828	-0.0648	7.0					
H82	0.2359	0.6813	0.2357	7.0					
H83	0.4117	0.7685	0.2259	7.0					

Zwei weitere Beobachtungen bestätigen die  $\pi$ -Donorwirkung der Iminogruppe: (1) Der C6–N1-Abstand von 134.0 pm ist in Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Untersuchungen etwas länger als in  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{X})\text{NR}_2$ -Komplexen mit anderen Gruppen X (130–133 pm)<sup>12)</sup>, besitzt aber noch deutliche Doppelbindungs-Anteile. Auch das Ausmaß der  $\pi$ -Wechselwirkung der Aminogruppe mit dem Carbenkohlenstoff wird also leicht vermindert. (2) Die Bindungslängen des Carbenkohlenstoffatoms zum Amino- und zum Imino-Stickstoffatom sind gleich; d. h. beide Gruppen sollten etwa gleich gute  $\pi$ -Donor-Eigenschaften besitzen. Die unterschiedlichen Bindungswinkel Cr–C6–N1 (129.1°) und Cr–C6–N2 (117.2°) dürften auf verschieden starke sterische Wechselwirkung mit den Carbonylliganden zurückzuführen sein (s. Abb. 1). Zur Ausbildung von  $\pi$ -Wechselwirkungen ist es notwendig, daß die an den Carbenkohlenstoff gebundenen Atome mit diesem (annähernd) koplanar sind und daß das am Carbenkohlenstoff lokalisierte p-Orbital parallel zu den Substituenten-Orbitalen ist, mit denen die  $\pi$ -Bindung ausgebildet wird. Legt man bei **4a** eine least-squares Ebene durch

die Atome C6, N1, N2 und Cr (Carben-Ebene), dann liegen C6 6.2 (4), N1 - 1.8 (3), N2 - 1.5 (3) und Cr - 0 pm außerhalb dieser Ebene, d.h. C6 ist leicht pyramidal. Die Ebene der Aminogruppe (N1, C11, C12) ist nur geringfügig gegen die Carben-Ebene gedreht (3.2°), so daß fast ideale Überlappung der p-Orbitale an C6 und N1 gewährleistet ist. Überraschenderweise schließen die Ebene des Imino-Substituenten (N2, C7, C20, O6) und die Carben-Ebene einen Winkel von 100.6° ein. Die sich daraus ergebenden Bindungsvorstellungen werden anschließend diskutiert. Durch diese Verdrehung wird erreicht, daß sich die Imino-Ebene und die Ebene der zum Carben-Rest cis-ständigen Carbonyl-Kohlenstoffatome sterisch kaum beeinflussen (Winkel zwischen beiden Ebenen 15.8°). Die Phenylring-Ebene steht sogar fast exakt parallel zu den CO-Liganden (3.9°).

Tab. 4. Ausgewählte Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von 4a

Cr - C1	189.1(5)	O6 - Cr - C1	90.0(2)	C11 - N1 - C12	114.2(4)
Cr - C2	184.2(6)	O6 - Cr - C2	177.3(2)	O6 - N2 - C7	134.6(4)
Cr - C3	188.1(5)	O6 - Cr - C3	84.8(2)	N2 - C7 - O6	120.8(4)
Cr - C4	188.0(5)	O6 - Cr - C4	94.8(2)	N2 - C7 - C20	128.1(4)
Cr - C5	187.4(6)	O6 - Cr - C5	92.7(2)	O6 - C7 - C20	111.1(4)
Cr - C6	213.5(4)	C1 - Cr - C3	174.7(2)	C7 - O6 - C8	116.8(4)
O6 - N1	134.0(6)	C1 - Cr - C4	93.7(2)		
O6 - N2	134.2(5)	C1 - Cr - C5	89.1(2)		
N1 - C11	146.5(7)	C3 - Cr - C4	88.1(2)		
N1 - C12	145.0(6)	C3 - Cr - C5	89.8(2)		
N2 - C7	126.4(6)	C4 - Cr - C5	171.9(2)		
C7 - O6	134.3(5)	Cr - O6 - N1	129.1(3)		
O6 - C8	144.5(6)	Cr - O6 - N2	117.2(3)		
C7 - C20	148.0(6)	N1 - O6 - N2	113.0(4)		

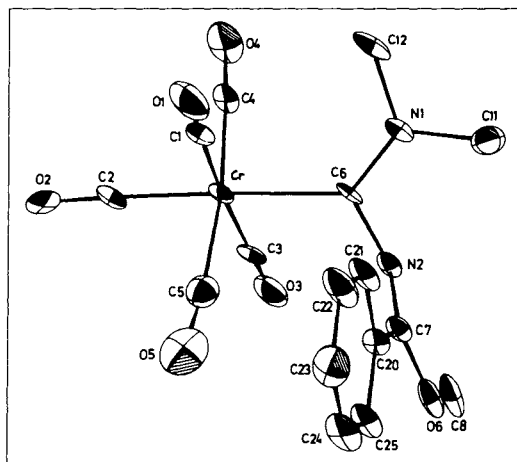


Abb. 1. Ansicht von 4a. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

## Diskussion

Die Insertion von Cyanamid in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung liefert einen einfachen und allgemein mit sehr hohen Ausbeuten verbundenen Zugang zu Amino(alkylidenamino)carben-Komplexen. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, den Einfluß von Carben-Komplex-Fragmenten, die über das Carbenkohlenstoff- an das Stickstoffatom der Azomethin-Gruppierung gebunden sind, auf die Reaktivität dieser Gruppe sowie die der übrigen an sie gebundenen Substituenten genauer zu untersuchen. Erste Experimente zeigen so auch, daß die OMe-Gruppe in **4a** oder **b** bereits unter sehr milden Bedingungen ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) durch Bromid mit Hilfe von  $\text{BBr}_3$  austauschbar ist<sup>15)</sup>.

Die Komplexe **4** zeichnen sich aber auch durch strukturelle Besonderheiten aus. Geht man von der durch die Röntgenstrukturanalyse von **4a** gesicherten Annahme aus, daß in den Carben-Komplexen **4** neben dem  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment sowohl die Amino- als auch die Iminogruppe den Carbenkohlenstoff durch  $\pi$ -Wechselwirkungen elektronisch stabilisieren, dann würde man zunächst erwarten, daß das  $\pi$ -System der Iminogruppe parallel zum p-Orbital am Carbenkohlenstoff ist, so wie es für das p-Orbital des Amino-stickstoffatoms beobachtet wird. Dies hätte aber zur Folge, daß es zwischen einem der Substituenten an C7 und entweder einer der Methylgruppen an N1 (Abb. 2, linke Spalte) oder den CO-Liganden am Chrom (Abb. 2, mittlere Spalte) zu erheblichen sterischen Behinderungen kommen würde.

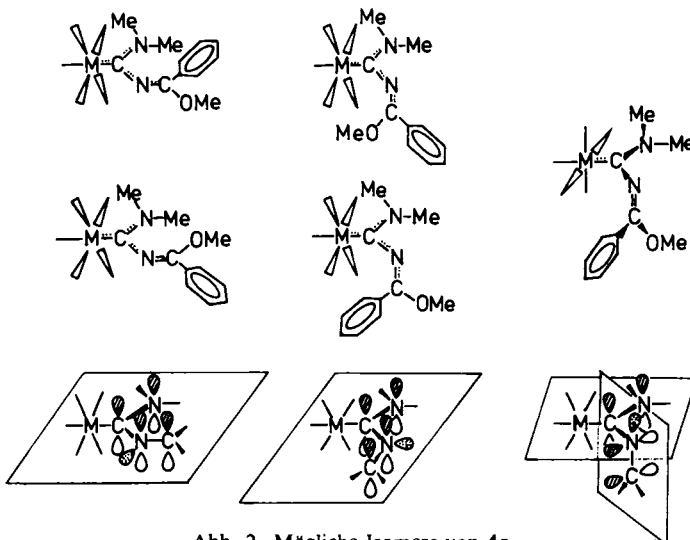


Abb. 2. Mögliche Isomere von **4a**

Durch die in **4a** beobachtete Drehung der Iminogruppe relativ zur Carben-Ebene werden diese sterisch ungünstigen Anordnungen vermieden. Gleichzeitig wird aber das einsame Elektronenpaar an N2 in eine räumliche Lage gebracht, die seine Überlappung mit dem p-Orbital am Carbenkohlenstoff erlaubt (Abb. 2, rechte Spalte). Man muß aufgrund der gefundenen Konformation in **4a** davon ausgehen, daß für C6–N2 eine ungewöhnliche  $n_{\pi}$ - $p_{\pi}$ -Bindung besteht.

Die kinetische Untersuchung der Einschleibsreaktion<sup>16)</sup> ergab ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, jeweils von erster Ordnung bezüglich des Carben-Komplexes und des Cyanamids. Die Geschwindigkeit der Insertion wird dabei hauptsächlich durch die Elektrophilie des Carbenkohlenstoffatoms bestimmt. Die Befunde sprechen für einen nucleophilen Angriff des Stickstoffs der CN-Gruppe am C<sub>Carb</sub>-Atom im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, gefolgt von der raschen Ausbildung eines metallacyclischen Systems und nachfolgender Ringöffnung zum Produkt. Ein ähnlicher Mechanismus war auch für die Insertion von Inaminen in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung postuliert worden<sup>17)</sup>.

Bisher waren (Alkylidenamino)carben-Komplexe des Typs (CO)<sub>5</sub>M[C(R<sup>3</sup>)N=CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>] nur für M = Cr und R<sup>3</sup> = Me, Ph oder OEt bekannt. Sie wurden als Produkte der Reaktionen von Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom(0) mit Oximen bzw. Benzophenonimin<sup>18)</sup> bzw. von **2a** mit Aminoethanol<sup>19)</sup>, durch Umsetzung von Hexacarbonylchrom mit Lithium-(diphenylmethyl)amid und anschließend mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat<sup>20)</sup> sowie durch Addition von 1-(Diethylamino)propin an (Aminomethyl(bzw. phenyl)carben)pentacarbonylchrom(0)<sup>21)</sup> erhalten.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln und Herrn J. Riede für die Intensitätsmessungen bei der Röntgenstrukturanalyse.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na) und N<sub>2</sub>-gesättigt. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 580. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360. – Massenspektren: Varian MAT 311 A. – Dimethylcyanamid war ein Produkt der Firma Fluka. Die Komplexe **2a**<sup>22)</sup>, **b**<sup>23)</sup>, **c**<sup>24)</sup>, **d**<sup>24)</sup>, **e**<sup>25)</sup>, **f**<sup>26)</sup> und **g**<sup>26)</sup> wurden nach Literaturangaben dargestellt.

[(4-Bromphenyl)phenylcarben]pentacarbonylwolfram(0) (**2h**): Darstellung wie in Lit.<sup>26)</sup> für **2g** beschrieben. Schwarze, grün schillernde Kristalle. Ausb. 55% (bez. auf **2b**). Zers. ab 95 °C. – IR(ν(CO), Methylcyclohexan): 2072 s, 1998 vw, 1976 s, sh, 1968 vs, 1956 m, sh cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, i. TMS): δ = 7.4 (m).

C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>5</sub>W (569.0) Ber. C 38.00 H 1.59 O 14.06  
 Gef. C 38.40 H 1.72 O 13.66  
 Molmasse 568 (MS, bez. auf <sup>184</sup>W und <sup>79</sup>Br)

Die analytischen Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der neu synthetisierten Verbindungen **4** sind in Tab. 5 zusammengestellt.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 4:* Eine Lösung von 1.0 mmol **2a–h** und 1.05–1.1 mmol **3** in 3 ml Ether wird bei Raumtemp. gerührt (Reaktionszeiten siehe Tab. 5). Die tiefrote Lösung färbt sich dabei gelb. Nach Entfernen des Solvens im Wasserstrahlvak. werden die gelben Rückstände noch 3mal mit jeweils 5 ml Pentan behandelt und dekantiert. Nach mehrstündigem Trocknen im Ölpumpenvak. erhält man **4a–h** in Form gelber Kristalle.

Tab. 5. Analytische Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Komplexe 4

Name	Schmp. (°C)	Ausb. in % (bez. auf 2)	Reaktionsdauer (h)	Summenformel Molmasse	C	H	N	O	M
<b>4a</b> Pentacarbonyl[(dimethylamino)(methoxyphenylmethylenamino)carben]chrom(0)	69	85	14	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ber. 382,3 Gef. 382,a)	Ber. 50,27 Gef. 50,22	3,69 3,70	7,33 7,35	25,11 25,14	13,60 13,82
<b>4b</b> Pentacarbonyl[(dimethylamino)(methoxyphenylmethylenamino)carben]wolfram(0)	79	75	6	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> W Ber. 514,2 Gef. 514,a,b)	Ber. 37,38 Gef. 37,38	2,74 2,80	5,45 5,46	18,67 18,97	35,76 35,92
<b>4c</b> Pentacarbonyl[(dimethylamino)[methoxy(4-methylphenyl)methylenamino]carben]wolfram(0)	117	94	15	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> W Ber. 528,2 Gef. 528,a,b)	Ber. 38,66 Gef. 38,41	3,05 3,21	5,30 5,72	18,18 18,02	34,81 34,75
<b>4d</b> Pentacarbonyl[(dimethylamino)[methoxy[4-(trifluormethyl)phenyl]methylenamino]carben]wolfram(0)	141	95	50	C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> W Ber. 582,2 Gef. 582,a,b)	Ber. 35,08 Gef. 35,08	2,25 2,25	4,81 4,96		31,58 31,47
<b>4e</b> Pentacarbonyl[(dimethylamino)(di-phenylmethylenamino)carben]wolfram(0)	130 (Z)	80	1	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> W Ber. 560,2 Gef. 560,a,b)	Ber. 45,02 Gef. 44,82	2,88 3,12	5,00 5,05	14,28 14,22	32,82 33,05
<b>4f</b> Pentacarbonyl[(dimethylamino)[(4-methylphenyl)phenylmethylenamino]carben]wolfram(0)	106	81	5	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> W Ber. 574,3 Gef. 574,a,b)	Ber. 46,01 Gef. 46,00	3,16 3,19	4,88 4,89	13,93 14,15	32,02 32,26
<b>4g</b> Pentacarbonyl[(dimethylamino)[phenyl[4-(trifluormethyl)phenyl]methylenamino]carben]wolfram(0)	87	65	1	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> W Ber. 628,2 Gef. 628,a,b)	Ber. 42,06 Gef. 41,69	2,41 2,49	4,46 4,52		
<b>4h</b> [(4-Bromophenyl)phenylmethylenamino][(dimethylamino)carben]penta-carbonyl[wolfram(0)]	143	85	1.3	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> BrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> W Ber. 639,1 Gef. 638,a,b,c)	Ber. 39,47 Gef. 39,39	2,36 2,41	4,38 4,34	12,52 12,46	28,77 28,75

a) Massenspektrometrisch. — b) Bez. auf <sup>184</sup>W. — c) Bez. auf <sup>79</sup>Br.



## Röntgenstrukturanalyse von 4a

$C_{16}H_{14}CrN_2O_6$  (382.3). Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 837.8$  (6),  $b = 944.4$  (10),  $c = 1230.2$  (11), pm,  $\alpha = 86.16$  (8),  $\beta = 107.24$  (6),  $\gamma = 103.37$  (6)°,  $V = 904 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho$ (ber.) = 1.404 g/cm<sup>3</sup>. Die Kristalle wurden aus Ether/Pentan (1:1) erhalten. Kristallgröße  $0.3 \times 0.2 \times 0.15$  mm.

Auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer wurden 3159 unabhängige Reflexe (Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung,  $\lambda = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -scan) im Bereich  $2^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$  gemessen. Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur wurden 2391 Strukturfaktoren ( $F_o \geq 4.2 \sigma(F_o)$ ) erhalten. Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratom-Methode. Ein Teil der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet. Anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoff-Atome bei konstanten Wasserstoffatom-Parametern konvergierte gegen  $R = R_w = 0.057$ . Die abschließenden Atom-Parameter sind in Tab. 3, die wichtigsten Abstände und Winkel in Tab. 4 wiedergegeben.

- <sup>1)</sup> K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **87**, 672 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 644 (1975).
- <sup>2)</sup> K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz und G. Huttner, *Chem. Ber.* **109**, 2033 (1976).
- <sup>3)</sup> K. H. Dötz und R. Dietz, *Chem. Ber.* **110**, 1555 (1977).
- <sup>4)</sup> K. H. Dötz und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **99**, 309 (1975).
- <sup>5)</sup> K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **110**, 78 (1977).
- <sup>6)</sup> E. O. Fischer und K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **103**, 1273 (1970).
- <sup>7)</sup> K. H. Dötz und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **105**, 1356 (1972).
- <sup>8)</sup> E. O. Fischer und K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **105**, 3966 (1972).
- <sup>9)</sup> H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.* **93**, 482 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 461 (1981).
- <sup>10)</sup> J. Fabian, M. Legrand und P. Poirier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1956**, 1499.
- <sup>11)</sup> E. O. Fischer, K. R. Schmid, W. Kalbfus und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **106**, 3893 (1973).
- <sup>12)</sup> E. O. Fischer, R. B. A. Pardy und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **181**, 37 (1979).
- <sup>13)</sup> E. O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmer-Gasser, *Chem. Ber.* **114**, 3209 (1981).
- <sup>14)</sup> U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **185**, 373 (1980).
- <sup>15)</sup> H. Fischer und R. Märkl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>16)</sup> H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **197**, 303 (1980).
- <sup>17)</sup> H. Fischer und K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **113**, 193 (1980).
- <sup>18)</sup> L. Knauß und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **103**, 3744 (1970).
- <sup>19)</sup> L. Knauß und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **31**, C68 (1971).
- <sup>20)</sup> M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin und J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1494.
- <sup>21)</sup> K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **118**, C13 (1977).
- <sup>22)</sup> E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **16**, P29 (1969).
- <sup>23)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.* **100**, 2445 (1967).
- <sup>24)</sup> E. O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 53 (1977).
- <sup>25)</sup> C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell und J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2127 (1977).
- <sup>26)</sup> E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 656 (1977).

[66/81]