

Reaktionen am koordinierten Trichlormethylisocyanid, III¹⁾**Heterofunktionalisierte (Alkylidenamino)carbene und Carbamoylisocyanide**

Wolf Peter Fehlhammer* und Gerhard Beck

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 20. April 1989

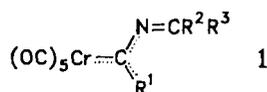
Key Words: Carbenes, alkylideneamino- / Isocyanides, carbamoyl / Aminolyses / Thiolyyses / Chromium carbene complexes

Die Umsetzung von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom (2) mit den sekundären Aminen Pyrrolidin, 2,6-Dimethylpiperidin und Diethylamin im Verhältnis 1:2 führt zu den [Amino(imino)carben]chrom-Komplexen $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NR}_2)\text{N}=\text{CCl}_2\}$ ($\text{R}_2 = [\text{CH}_2]_4$ (5), $\text{MeCH}[\text{CH}_2]_3\text{CHMe}$ (7), Et_2 (11)); mit weiterem Amin erfolgt Substitution eines Chloratoms der Isocyanidchlorid-Gruppe und Bildung der Amino(chlorformamidino)carben-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NR}_2)\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{NR}_2\}$ ($\text{R}_2 = [\text{CH}_2]_4$ (6), $[\text{CH}_2]_2\text{O}[\text{CH}_2]_2$ (8), $[\text{CH}_2]_5$ (9)). Letztere hydrolysierten leicht zu Carbamoylisocyanid-Komplexen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(=\text{O})\text{NR}_2$ ($\text{R}_2 = [\text{CH}_2]_5$ (10), Et_2 (12) und $[\text{CH}_2]_4$ (13)). [Amino(guanidino)carben]chrom-Komplexe (16a,b) entstehen durch nucleophilen Austausch beider Chloratome in 5 gegen die Ethylendiamin-Funktion $\text{NR}[\text{CH}_2]_2\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$). Aus 2 und Ethanthiol resultieren die Verbindungen [Bis(ethylthio)carben]pentacarbonylchrom (14, Nebenprodukt) und $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{SEt})\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{SEt}\}$ (15, Hauptprodukt).

Reactions at the Coordinated Trichloromethyl Isocyanide, III¹⁾. – Heterofunctionalized (Alkylideneamino)carbene and Carbamoyl Isocyanides

Reaction of pentacarbonyl(trichloromethyl isocyanide)chromium (2) with the secondary amines pyrrolidine, 2,6-dimethylpiperidine, and diethylamine in a 1:2 ratio gives [amino(imino)carbene]chromium complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NR}_2)\text{N}=\text{CCl}_2\}$ ($\text{R}_2 = [\text{CH}_2]_4$ (5), $\text{MeCH}[\text{CH}_2]_3\text{CHMe}$ (7), Et_2 (11)); with additional amine substitution of a chlorine atom of the isocyanide dichloride group occurs with formation of amino(chloroformamidino)carbene complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NR}_2)\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{NR}_2\}$ ($\text{R}_2 = [\text{CH}_2]_4$ (6), $[\text{CH}_2]_2\text{O}[\text{CH}_2]_2$ (8), $[\text{CH}_2]_5$ (9)). The latter are easily hydrolyzed to give carbamoyl isocyanide complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(=\text{O})\text{NR}_2$ ($\text{R}_2 = [\text{CH}_2]_5$ (10), Et_2 (12), $[\text{CH}_2]_4$ (13)). Nucleophilic exchange for the ethylenediamine function $\text{NR}[\text{CH}_2]_2\text{NR}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{H}$) of both chlorine atoms in 5 affords the [amino(guanidino)carbene]chromium complexes 16a and 16b. The compounds [bis(ethylthio)carbene]pentacarbonylchromium (14, side product) and $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{SEt})\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{SEt}\}$ (15, main product) result from 2 and ethanthiol.

Die ersten (Alkylidenamino)carben-Komplexe (1) synthetisierten Fischer und Mitarbeiter aus Alkoxy-carbenkomplexen und Oximen, Benzophenonimin^{2a)} oder 1-Aminoethanol^{2b)}, eine weitere Synthesemöglichkeit fand Dötz später in der Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NH}_2)\text{R}\}$ mit Inaminen³⁾.



Einen wirklich effizienten Zugang zu dieser Verbindungsklasse eröffneten jedoch erst die von Lappert entwickelte⁴⁾ und von H. Fischer verbesserte Methode⁵⁾ der Umsetzung von Hexacarbonylchrom mit Ketimid und anschließenden Alkylierung sowie die Insertion von R^1CN ($\text{R}^1 = \text{NR}_2$ ⁶⁾, OR , SR ⁷⁾) in die Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung von Carbenkomplexen des Fischer-Typs. Nun war auch das Studium der Reaktivität möglich, das zu einer Fülle interessanter Ergebnisse führte, aus denen die α -carbokationischen Isocyanid- oder 2-Azaalleniumspezies $[\text{L}_n\text{M}=\text{C}=\text{N}=\text{CR}^2\text{R}^3]^+ \text{B}^-$ und das stabile Radikal $(\text{OC})_5\text{Cr}=\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{Mes})_2$ ($\text{Mes} = \text{Mesityl}$)⁹⁾ herausragen.

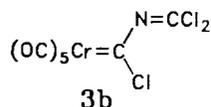
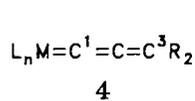
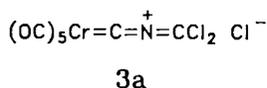
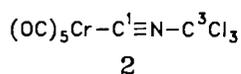
Unser Syntheseweg für Komplexe vom Typ 1, den wir im folgenden zusammen mit der Chemie dieser Spezies vorstellen, zeichnet sich durch eine besondere Variationsbreite der Substituenten $\text{R}^1 - \text{R}^3$ aus. Sie sind sämtlich heterofunktional und damit für weitere Reaktionen prädestiniert.

Das Hauptaugenmerk richtet sich freilich auf die elektrophil ungewöhnlichen Alkylidenamino-Substituenten in 1, die von der Isocyanidchlorid- ($\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Cl}$) bis zur Guanidiny-Funktion ($\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{NRR}'$) reichen und somit höchst unterschiedliche Auswirkungen auf Carbenstabilität und -reaktivität haben sollten.

Ergebnisse und Diskussion**1. Umsetzungen von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom mit sekundären Aminen und Thiolen**

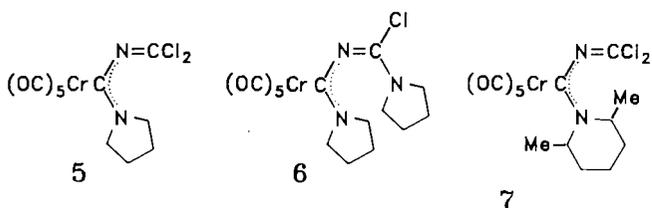
Basis für unsere neuartigen heterofunktionellen (Alkylidenamino)carbene (sowie für eine Vielzahl weiterer Organometallverbindungen) ist Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom (2), das wir einfach aus Aryldiazoniumkation und Pentacarbonylcyanochromat-Anion in Chloroform gewinnen¹⁰⁾.

Seine Reaktionsweisen und insbesondere die hohe Beweglichkeit der α -Chloratome in **2** werden plausibel, wenn man sie sich aus der isomeren Azaallenium- (**3a**) oder Chlorcarben-Form (**3b**) heraus vorstellt^{11,12}. Erstere verweist zudem auf die Analogie zwischen **2** und Komplexen vom Allenyliden-Typ (**4**), die beide über zwei elektrophile Zentren (C-1, C-3) verfügen¹³. **2** wie **4** nehmen N-Nucleophile bevorzugt an C-1 auf; daß für **2** die Reaktionsfähigkeit gegenüber Nucleophilen damit jedoch noch keineswegs erschöpft ist – der völlige Abbau von **2** „verbraucht“ vielmehr sieben (!) Äquivalente Nucleophil/Base – wird durch die nachstehenden Experimente unterstrichen.



Aus der Reaktion zwischen **2** und Pyrrolidin resultieren je nach Mengenverhältnis der Reaktanden neben Pyrrolidiniumchlorid die Carbenkomplexe **5** oder **6**. Daß **5** tatsächlich eine Zwischenstufe auf dem Weg von **2** nach **6** ist, läßt sich durch Umsetzung von **5** mit weiterem Pyrrolidin zu **6** zeigen. Beide Verbindungen sind blaßgelbe, kristalline Feststoffe, die an Luft handhabbar sind, sich in Lösung jedoch langsam zersetzen.

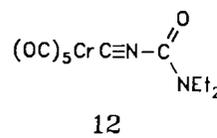
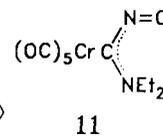
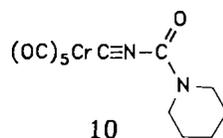
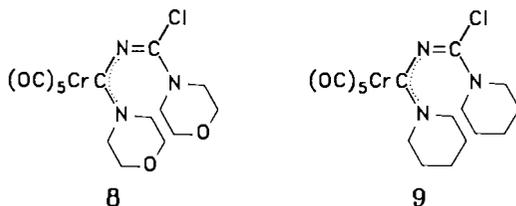
Mit 2,6-Dimethylpiperidin und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin wurden sodann sterisch anspruchsvolle sekundäre Amine als Reaktionspartner für **2** getestet. Während im zweiten Fall jegliche Reaktion ausblieb, wurde im ersten trotz eines Überschusses an 2,6-Dimethylpiperidin nur das Monoaddukt **7** isoliert. Einem zweiten Aminmolekül scheint der Eintritt in den Komplex aus sterischen Gründen verwehrt.



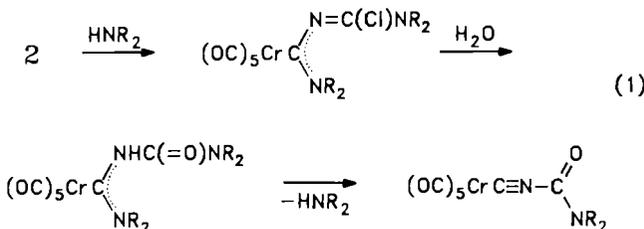
Piperidin und Morpholin im Überschuß reagieren wie Pyrrolidin. Allerdings erhält man Produkt **9** nur, wenn man bei der Aufarbeitung auf eine chromatographische Reinigung verzichtet; auf der Säule (Kieselgel, Ether/Petrolether) hydrolysiert **9** nämlich quantitativ zum Isocyanharnstoffderivat **10**, das schwach gelbliche, luftstabile Nadeln bildet.

Auch die Umsetzung mit überschüssigem Diethylamin liefert letztlich zwei Produkte: Ein bei Raumtemperatur hellgelbes Öl, dem nach seinen spektroskopischen und analytischen Daten eine zu **5** analoge Struktur (**11**) zukommt, und einen niedrig schmelzenden hellgelben Feststoff (Schmp. 35°C), der als **12** identifiziert wird. Vermutlich entsteht **12**

wiederum erst bei der Chromatographie aus einer Zwischenverbindung, möglicherweise $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{NEt}_2)\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{NEt}_2\}$.



Die Hydrolyse von Chlorformamidinen $\text{RN}=\text{C}(\text{Cl})\text{NR}_2$ zu Harnstoffen ist bekannt¹⁴, ebenso die Lewis-Säure-unterstützte Abspaltung einer Aminkomponente aus Diaminocarben-Komplexen, bei denen mindestens eines der beiden Stickstoffatome ein Proton trägt¹⁵. Vor diesem Hintergrund und aus der Beobachtung, daß sich das Isocyanharnstoffderivat erst auf der Säule bildet – ein IR-Spektrum der Reaktionslösung weist noch keine Isocyanidschwingung auf – dürfte die Bildungsweise dieser Carbamoylisocyanid-Komplexe wie in Gleichung (1) zu formulieren sein.



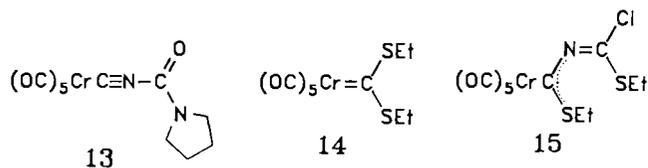
Im Endeffekt ist dabei scheinbar die Isocyanidgruppe von **2** erhalten geblieben und hat lediglich an der Trichlormethylfunktion eine Reaktion stattgefunden. Daß der Mechanismus in Wirklichkeit komplexer ist, wirft natürlich sofort die Frage nach ähnlichen Mechanismen bei Umsetzungen beispielsweise mit P-Nucleophilen (zu α -Phosphonio-substituierten Isocyaniden) auf, für die wir bisher einzig den Angriff an C-3 in Betracht gezogen hatten¹¹.

Um die Darstellung von Carbamoylisocyanid-Komplexen einfacher (und transparenter) zu gestalten, suchten wir nach Bedingungen, unter denen die Hydrolyse von (Chlorformamidino)(dialkylamino)carben-Komplexen ohne Chromatographie durchgeführt werden könnte. Es zeigte sich, daß dies bereits durch Erwärmen in einer Dioxan/Wassermischung gelingt, eine Methode, nach der Komplex **13** (aus **6**) synthetisiert wurde.

Durch Reaktion von Isoblausäurekomplexen mit organischen Isocyanaten sind vor kurzem einige weitere Mitglieder dieser Verbindungsklasse erhalten worden, allerdings sind die Ausbeuten dabei nicht befriedigend¹⁶. Die ebenfalls denkbare Synthese aus Cyanometallat und $\text{ClC}(\text{O})\text{NR}_2$ –

(η -C₆H₅CO₂Me)(OC)₂CrCNC(=O)NMe₂ wurde auf diese Weise erhalten¹⁷⁾ – ist auf elektronenreiche Cyanometall-Komponenten beschränkt¹⁸⁾.

In Gegenwart von NEt₃ setzt sich auch Ethanthiol rasch mit **2** um. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden zwei carbonylhaltige rote Fraktionen abgetrennt, deren erste den Dithiocarbenkomplex **14**, offensichtlich ein Nebenprodukt, enthält. In der zweiten findet sich der erwartete Ethylthio-substituierte (Methylenamino)carben-Komplex **15**, dessen rubinrote Kristalle schon unterhalb Raumtemperatur schmelzen. **14** wurde bereits früher durch thermische Umsetzung von Cr(NCCH₃)(CO)₅ mit der „Carbenquelle“ Na[TosNNC(SEt)₂] hergestellt^{19a)}, der analoge Wolframkomplex ist ebenfalls beschrieben^{19b)}.



Mit **14** taucht erstmals ein Endprodukt der Reaktion von **2** mit Nucleophilen – hier der totalen Thiolyse – auf, während das Bis-Addukt **15** vermutlich nur eine von mehreren Zwischenstufen einer offensichtlich zwischen den elektrophilen Zentren C-1 und C-3 alternierenden Reaktionssequenz ist¹¹⁾. Hierauf weisen vor allem die bereits mitgeteilten Befunde der Reaktionen von **2** mit Dithiolen (und Diaminen), die die Isolierung und Charakterisierung des Spaltstückes „NCCl₃“ als HN=C(Nu)₂-Kohlensäurederivat mit einschließen¹⁾.

2. Spektren

Die neuen Verbindungen **5–15** sind durch spektroskopische Methoden (IR, ¹H-NMR, MS) charakterisiert und weisen richtige Analysenwerte (CHN) auf. Von den Carbenkomplexen **5, 6** und **15** sowie von den Isocyanidkomplexen **10** und **12** wurden auch die ¹³C-NMR-Spektren vermessen.

Die IR-Lösungsspektren der Carbenkomplexe (Tab. 1) zeigen im Carbonylbereich anstelle der erwarteten drei (2 A₁, E) vier bis fünf Banden. Dieser des öfteren zu beobachtende Befund wird in der Regel auf eine nicht mehr zu vernachlässigende Störung der idealisierten C_{4v}-Lokalsymmetrie von M(CO)₅L durch einen besonders ausgedehnten und unsymmetrischen Liganden (hier den Carbenliganden) zurückgeführt²⁰⁾.

Die ν(CO)-Absorptionen des (Ethylthio)(methylenamino)carben-Komplexes **15** liegen wie erwartet bei höheren Wellenzahlen als die der Amino(imino)carben-Komplexe. Unerwartet ist dagegen, daß sie selbst noch die des Bis-(ethylthio)carben-Komplexes **14** übertreffen. Die ν(N=C)-Banden sämtlicher (Alkylidenamino)carbenkomplexe erscheinen zwischen 1644 und 1675 cm⁻¹, also weit ab von der entsprechenden Absorption (1820 cm⁻¹) im Komplex Cr(CO)₅{C(OEt)N=CtBu₂}, deren hohe Lage sich aus der röntgenographisch gesicherten (linearen) Azaallenium-Struktur erklärt⁵⁾.

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten [cm⁻¹] der Verbindungen **5–16**

	ν(CO) ^{a)}	Sonstige
5 ^{b)}	2060 m, 1979 w, 1946 vs, 1930 vs	1651 w ^{h)}
5 ^{c)}	2059 m, 1986 m, 1939 sh, 1897 vs	1645 m ^{h)}
6 ^{b)}	2054 m, 1966 w, 1935 vs, 1926 vs	1675 m ^{h)}
6 ^{c)}	2053 m, 1956 m, 1916 vs, 1887 vs	1678 m ^{h)}
7 ^{b)}	2060 m, 1977 w, 1945 vs, 1936 vs	1650 w ^{h)}
7 ^{c)}	2059 m, 1981 m, 1912 vs	1649 w ^{h)}
8 ^{d)}	2055 m, 1965 w, 1925 vs	1665 m ^{h)}
8 ^{c)}	2052 m, 1967 s, 1927 vs, 1903 vs, 1881 vs	1658 wt ^{h)}
9 ^{b)}	2054 m, 1966 vw, 1934 vs, 1924 vs	1667 m ^{h)}
9 ^{c)}	2052 m, 1970 m, 1936 vs, 1908 vs, 1881 s	1663 s ^{h)}
10 ^{b)}	2113 w, 2025 m, 2006 w, 1972 vs	1727 m ^{g)}
10 ^{c)}	2118 m, 2033 s, 2007 s, 1945 vs	1715 s ^{g)}
11 ^{b)}	2060 m, 1978 w, 1947 vs, 1939 vs, 1925 m	1653 w ^{h)}
11 ^{c)}	2059 m, 1977 sh, 1914 vs	1649 w ^{h)}
12 ^{b)}	2115 w, 2025 m, 2006 w, 1971 vs, 1944 w	1728 m ^{g)}
12 ^{c)}	2121 w, 2039 m, 1941 vs	1717 m ^{g)}
13 ^{b)}	2114 w, 2027 m, 2005 w, 1970 vs, 1944 w	1733 m ^{g)}
13 ^{c)}	2118 m, 2033 s, 1998 s, 1948 vs, 1929 vs	1713 m ^{g)}
14 ^{b)}	2059 m, 1986 w, 1951 vs, 1943 vs	
14 ^{c)}	2056 m, 1980 m, 1925 vs, 1912 s	
15 ^{b)}	2061 m, 1989 vw, 1974 w, 1960 vs, 1944 vs	1644 w ^{h)}
15 ^{c)}	2060 s, 1924 vs	1644 w ^{h)}
16a ^{b)}	2049 m, 1955 w, 1924 vs, 1913 vs	1666 m ^{h)}
16a ^{c)}	2042 m, 1969 m, 1927 s, 1883 vs, 1865 vs	1615 m ^{h)}
16b ^{d)}	2049 m, 1963 m, 1917 vs ^{e)}	1691 m ^{h)}
16b ^{c)}	2043 s, 1962 s, 1884 vs, br.	1654 m ^{h)} 3455 m ^{h)} 3188 m, br. ^{h)}

^{a)} Bei Verbindung **10, 12** und **13**: +ν(CN), vgl. Text. – ^{b)} In *n*-Hexan. – ^{c)} In KBr. – ^{d)} In CH₂Cl₂. – ^{e)} Bande ist in *n*-Hexan aufgespalten: 1927 st, 1914 sst. – ^{f)} [ν(N=C)]. – ^{g)} [ν(C=O)]. – ^{h)} [ν(NH)].

Die IR-Spektren der Carbamoylisocyanidkomplexe **10, 12** und **13** erinnern in ihrem äußeren Habitus an die halogenierter Vinylisocyanid-Komplexe²¹⁾. Den vergleichsweise hohen ν(CO)-E-Banden nach zu urteilen, sind beide funktionellen Isocyanidtypen bessere π-Akzeptorliganden als „normale“ Alkyl- oder Arylisocyanide. Auf jede weitergehende Interpretation der Schwingungsspektren sollte man vorerst verzichten; es fehlen nämlich vor allem Kriterien für eine sichere Zuordnung der verschiedenen (vermutlich stark koppelnden) A₁-Spezies ν(CO)_{eq}, ν(CO)_{ax} und ν(CN). Trotzdem sei angemerkt, daß Befunde an Acylisocyanid-¹⁸⁾ und carbonylfreien Isocyanocarboxamid-Komplexen¹⁶⁾ auch für **10, 12** und **13** ν(CN)-Bandenlagen deutlich unterhalb 2100 cm⁻¹ erwarten lassen würden.

Aus den ¹H- und ausgewählten ¹³C-NMR-Daten (Tab. 2) ergibt sich für die Verbindungen **5–9** und **11** eine bei Raumtemperatur gehinderte Rotation des Dialkylamino-Substituenten – Folge der „Stabilisierung“ des Carbenkohlenstoffs durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs. Die ¹³C-Resonanzen der Carbenkohlenstoffatome in den Amino(methylenamino)carben-Komplexen **5** und **6** treten bei 235.3 und 240.4 ppm auf, also deutlich höher als in den gesättigten cyclischen Diaminocarben-Verbindungen¹⁾. **15** zeigt das entsprechende Signal bei 294.0 ppm.

Tab. 2. ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (CDCl_3 , δ in ppm, J in Hz)^{a)}

	^1H -NMR	^{13}C -NMR
5	4.01(NCH ₂ , m, 2H), 3.45(NCH ₂ , m, 2H), 2.09(C(CH ₂) ₂ C, m, 4H)	235.3(C _{Carb} en), 221.9(CO _{ax}), 216.5(CO _{eq}), 116.3(N=C), 55.8, 52.3(NCH ₂), 25.1, 24.9(C(CH ₂) ₂ C)
6	3.98(NCH ₂ , m, 2H), 3.49(3NCH ₂ , m, 6H), 1.97(2 C(CH ₂) ₂ C, m, 8H)	240.4(C _{Carb} en), 223.0(CO _{ax}), 218.0(CO _{eq}), 126.1(N=C), 55.0, 50.6(NCH ₂), 49.3(2NCH ₂), 25.2(C(CH ₂) ₂ C), 24.6, 25.2(C(CH ₂) ₂ C)
7	5.05(NCH, m, 1H), 4.22(NCH, m, 1H), 1.78(CH ₂ , m, 6H), 1.48(CH ₃ , d, $^3J_{\text{HH}}=10.7$, 3H), 1.40(CH ₃ , d, $^3J_{\text{HH}}=11.0$, 3H)	
8	3.68(2 N(CH ₂ CH ₂) ₂ O, m, 16H)	
9	3.9(NCH ₂ , m, 2H), 3.5(3NCH ₂ , m, 6H), 1.6(2 C(CH ₂) ₃ C, m, 12H)	
10	3.49(NCH ₂ , m, 4H), 1.64(C(CH ₂) ₃ C, m, 6H)	214.4(CO _{ax}), 213.1(CO _{eq}), 183.9(CN), 138.2(C=O), 47.6, 44.6(NCH ₂), 25.7, 24.7, 23.7(C(CH ₂) ₃ C)
11	3.99(CH ₂ , q, $^3J=7.3$, 2H), 3.38(CH ₂ , q, $^3J=7.2$, 2H), 1.40(CH ₃ , t, $^3J=7.1$, 2H), 1.24(CH ₃ , t, $^3J=7.1$, 2H)	
12	3.35(CH ₂ , 2q, 4H), 1.18(CH ₃ , 2t, 6H)	214.4(CO _{ax}), 213.1(CO _{eq}), 181.2(CN), 138.9(C=O), 43.6, 41.8(CH ₂), 13.7, 12.2(CH ₃)
14	3.58(CH ₂ , q, $^3J=7.7$, 4H), 1.46(CH ₃ , t, $^3J=7.6$, 6H)	
15	3.21 - 2.70(CH ₂ , m, 4H), 1.43(CH ₃ , t, $^3J=7.5$, 3H), 1.27(CH ₃ , t, $^3J=7.4$, 3H)	294.0(C _{Carb} en), 224.3(CO _{ax}), 215.5(CO _{eq}), 129.3(N=C), 32.9, 29.1(CH ₂) 13.6, 12.3(Me)
16a	3.90(NCH ₂ , m, 2H), 3.30(NCH ₂ + NCH ₂ CH ₂ N, m, 6H), 2.75(CH ₃ , s, 6H), 1.90(C(CH ₂) ₂ C, m, 4H)	227.0(C _{Carb} en), 223.0(CO _{ax}), 219.2(CO _{eq}), 149.9(N=C), 53.6, 49.9(NCH ₂), 47.1(NCH ₂ CH ₂ N), 33.4(CH ₃), 25.7, 24.5(C(CH ₂) ₂ C)
16b	4.13(NH, s, br., 2H), 3.90(NCH ₂ , m, 2H), 3.51(NCH ₂ CH ₂ N, s, 4H), 3.45(NCH ₂ , m, 2H) 1.93(C(CH ₂) ₂ C, m, 4H)	

^{a)} Int. Standard: CHCl₃ (^1H), CDCl₃ (^{13}C).

Bei den Carbamoylisocyanid-Komplexen **10** und **12** ist ebenso wie bei organischen oder metallorganischen Carbamoylderivaten²²⁾ die Rotation um die C(O)-NR₂-Bindung gehindert. Dies äußert sich in einer magnetischen Nichtäquivalenz der beiden Ethylgruppen in **12** bzw. der *o*- und *m*-CH₂-Gruppen im Piperidinring von **10** (Tab. 2).

In den Massenspektren der Carbenkomplexe **5**–**15** (Tab. 3) geben sich die Linien des Molekül-Ions und der CO-ärmeren Produkte unschwer zu erkennen. Das weitere Fragmentierungsschema ist relativ komplex. Bei Verbindungen mit einer Isocyaniddichlorid-Gruppierung (**5**, **7**) schließt sich eine Cl- bzw. ClCN-Abspaltung an, wobei letztere zu den Basispeaks der jeweiligen Spektren führt. Weitere Linien werden den metallfreien Fragmenten [L - 2 Cl]⁺ und [L - NCCl₂]⁺ zugeordnet. Bei **11** ist [CrL - Et]⁺ Basispeak, die zweitintensivste Linie beschreibt wieder einen ClCN-Verlust. Carbenchromspezies mit einem Chlorformamidin- (**6** und **9**) bzw. Chlor-thioformimidsäureester-Substituenten (**15**) erleiden dagegen zuerst eine CNR₂-(CSR)-Eliminierung, der eine Cl- und sodann Metall-Abspaltung zu den metallfreien Ionen [NCNR₂]⁺ bzw. [NCSR]⁺ folgt.

Die Carbamoylisocyanid-Komplexe **10**, **12** und **13** erfahren im Massenspektrometer den üblichen Carbonyl-Abbau.

Das danach verbleibende Ion [CrL]⁺ zerfällt, indem beide N-C(O)-Bindungen gebrochen werden, und die Fragmente [CrCNCO]⁺ und [OCNR₂]⁺ auftauchen (Tab. 4).

3. Zur Reaktivität von **5**

Wie die vorstehenden Ergebnisse zeigen, ist ein Chloratom der Dichlormethylenamino-Gruppierung in **5**, das auch als Isocyaniddichlorid aufgefaßt werden kann, hochreaktiv und läßt sich etwa durch Pyrrolidin nucleophil substituieren, während das zweite Chloratom einer weiteren Substitution gegenüber relativ inert wird. Um dennoch den Austausch beider Chloratome gegen nucleophile Reste zu erreichen, wurde **5** in Ether mit *N,N*-Dimethylethylendiamin umgesetzt. Nach längerer Reaktionszeit und chromatographischer Aufarbeitung läßt sich aus Ether/Hexan ein hellgelbes Produkt kristallisieren, dessen analytische (exp. Teil) und spektroskopische Daten (Tab. 1–3) es als das gewünschte Guanidinderivat **16a** ausweisen. Mit Ethylendiamin wird ein analoger Komplex **16b** erhalten. Beide Verbindungen sind als Feststoffe kurze Zeit an Luft handhabbar, in Lösung zersetzen sie sich auch unter Inertgas zusehends.

Tab. 3. Massenspektren [m/z (rel. Int. in %)] der Carbenkomplexe 5–9, 11, 15 und 16

Fragment ^{a)}	5 ^{b)}	6	7	8	9	11	15 ^{c)}	16a ^{d)}	16b ^{e)}
[Cr(CO) ₅ L] ⁺	370(30)	405(9)	412(74)	437(4)	433(11)	372(19)	387(15)	386(4)	358(7)
[Cr(CO) ₄ L] ⁺	342(11)	377(6)	384(16)	409(5)	405(10)	344(18)	359(4)	358(8)	330(21)
[Cr(CO) ₃ L] ⁺							331(10)	330(6)	302(5)
[Cr(CO) ₂ L] ⁺	286(2)					288(3)	303(17)	302(7)	274(14)
[Cr(CO)L] ⁺	258(31)	293(3)	300(44)	325(1)		260(26)	275(20)	274(12)	246(29)
[CrL] ⁺	230(64)	265(100)	272(99)	297(100)	293(100)	232(67)	247(80)	246(100)	218(100)
[CrL-Et] ⁺						203(100)	218(100)		
[CrL-Cl] ⁺	195(7)	230(2)	237(6)	262(4)	258(11)				
[CrL-ClCN] ⁺	169(100)		211(100)						
[L-Cl] ⁺				210(3)	206(7)		160(4)		
[CrL-CNR ₂] ⁺		183(5)		199(43)	197(42)				
[CrL-NCNR ₂] ⁺								150(48)	122(7)
[CrL-CNR ₂ -Cl] ⁺		148(11)		164(6)	162(9)				
[CrL-ClCN-Et] ⁺						142(70)			
[CrL-ClCN-HCl] ⁺	133(19)		175(35)						
[L-2Cl] ⁺	108(56)		150(6)			110(11)			
[L-CNR ₂ -Cl] ⁺		97(7)		112(3)	110(19)				
[L-NCCL ₂] ⁺	82(18)		124(44)						
[CrCNEt] ⁺						95(13)			
[CrCl] ⁺	87(17)	87(3)	87(9)	87(7)		87(17)	87(9)		
[CrCN] ⁺	78(20)			78(3)		78(19)			
[NC ₄ H ₉] ⁺								70(5)	70(86)
[C ₄ H ₇] ⁺	55(40)	55(9)	55(65)		55(14)				
[Cr] ⁺	52(38)	52(7)	52(19)	52(12)	52(7)	52(33)	52(53)	52(18)	52(41)

^{a)} L = Carbenligand. – ^{b)} Weitere Fragmente: $m/z = 141(17), 127(38), 113(4)$ [Cr(Cl)CN(CH₂)_n]⁺ ($n = 2-0$). – ^{c)} Weitere Fragmente: $m/z = 186(8)$ [CrL-SEt]⁺, $174(55)$ [CrL-CSR]⁺, $166(12)$ [L-Et]⁺, $139(24)$ [CrL-CSR-Cl]⁺, $131(13)$ [Cr(Cl)CS]⁺, $122(22)$ [L-CSEt]⁺, $96(20)$ [CrCS]⁺, $84(9)$ [CrS]⁺, $76(48)$ [CS₂]⁺, $62(21)$ [HSEt]⁺. – ^{d)} Weitere Fragmente: $m/z = 231(3)$ [CrL-Me]⁺, $163(3)$ [CrL-CNC₄H₉NMe]⁺, $135(4)$ [CrL-NCNR₂-Me]⁺, $124(9)$ [CrL-NCNR₂-C₂H₄]⁺. – ^{e)} Weitere Ionen: $m/z = 166(61)$ [L]⁺, $149(68)$ [CrL-HNR₂]⁺, $137(18)$ [CrL-HNR₂-C₂H₄]⁺.

Heterocyclensynthesen aus Isocyanidchloriden und bifunktionellen Reaktionspartnern sind ein sehr intensiv bearbeitetes Feld²³. Reizvoll indes erscheint der Vergleich der Ringschlußreaktion zu **16** mit der an [BrW(dppe)₂NN-CCl₂]₂PF₆, das einen zum (Dichlormethylenamino)carbenisobalen Dichlordiazomethan-[(Dichlormethylenamino)nitren]-Liganden enthält²⁴.

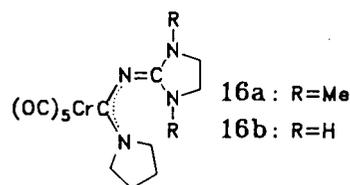
Tab. 4. Massenspektren [m/z (rel. Int. in %)] der Carbamoylisocyanid-Komplexe **10**, **12** und **13**

Fragment ^{a)}	10	12	13
[Cr(CO) ₅ L] ⁺	330(19)	318(24)	316(18)
[Cr(CO) ₄ L] ⁺	302(2)	290(1)	288(3)
[Cr(CO) ₃ L] ⁺	274(6)	262(8)	260(13)
[Cr(CO) ₂ L] ⁺	246(6)	234(7)	232(8)
[Cr(CO)L] ⁺	218(23)	206(21)	204(26)
[CrL] ⁺	190(100)	178(100)	176(100)
[CrL-C ₃ H ₆] ⁺			134(6)
[C(O)NR ₂] ⁺	112(50)	100(50)	98(56)
[CrCNCO] ⁺	106(5)	106(7)	106(9)
[CrCN] ⁺	78(9)	78(13)	78(18)
[NR ₂] ⁺		72(24)	
[C ₅ H ₉] ⁺	69(18)		
[C ₄ H ₇] ⁺			55(38)
[Cr] ⁺	52(8)	52(12)	52(18)

^{a)} L = CNC(O)N[CH₂]₄CH₂ (**10**), CNC(O)NEt₂ (**12**) bzw. CNC(O)N[CH₂]₃CH₂ (**13**).

Überraschend kommt es mit dem Reagens HSCH₂CH₂-SH/NEt₃ zu keiner Substitution der geminalen Halogenatome; ein IR-Spektrum zeigt nach vier Tagen bei Raum-

temperatur nur das Vorliegen des Ausgangskomplexes **5** an. Auch mit *tert*-Butylamin reagiert **5** nicht, während es sich mit Methylamin zwar umsetzt, das Produkt bei der Aufarbeitung aber vollständige Zersetzung erleidet.



Erwartungsgemäß weisen die Komplexe **16a** und **16b** im Vergleich zu den anderen (Alkylidenamino)carben-Verbindungen die im Durchschnitt niedrigsten CO-Frequenzen auf (Tab. 1), Ausdruck des großen σ -Donor- bei gleichzeitig geringem π -Akzeptorvermögen dieses Liganden und der Fortleitung elektronischer Effekte über den Iminosubstituenten. Nach den ¹H-NMR-Spektren von **16a, b** und dem ¹³C-NMR-Spektrum von **16a** (Tab. 2) sind die Methyl- und Methylenprotonen bzw. -kohlenstoffatome im Imidazolidinring bei Raumtemperatur äquivalent, d.h. es sind keine Unterschiede zwischen den *cis*- und *trans*-Stellungen an der N=C-Doppelbindung feststellbar.

Die naheliegende Erklärung dieses Befundes mit einer linearen C_{carben}-N=C-Anordnung ist angesichts der niedrigen $\nu(N=C)$ -Frequenz von 1666 (**16a**) bzw. 1691 cm⁻¹ (**16b**) nicht haltbar (s.o.). Dagegen erscheint eine schnelle *E/Z*-Isomerisierung über eine (planare) Inversion am N(=C)-Stickstoff plausibel, die gerade bei Guanidinderivaten besonders niedrige Energiebarrieren aufweist²⁵.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonschutz durchgeführt. Für chromatographische Trennungen fand Kieselgel (Fa. Merck, 0.063–0.200 mm) Verwendung. $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ wurde nach einer von uns kürzlich publizierten Vorschrift synthetisiert¹⁰.

Geräte: IR: Perkin-Elmer 983. — ^1H -, ^{13}C -NMR: JEOL FX 90 Q. — MS: Varian CH 5, Finnigan MAT 711 (Anregungsenergie jeweils 80 eV). — Elementaranalysen (C, H, N): Heraeus, CHN-Rapid. — Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Gallenkamp Melting-Point Apparat.

1. *Pentacarbonyl*{[(dichlormethylen)amino](pyrrolidino)carben}chrom (5): Eine Lösung von 800 mg (2.39 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ (2) in 30 ml Ether wird mit 339 mg (4.76 mmol) Pyrrolidin versetzt, worauf sich augenblicklich ein weißer Niederschlag bildet. Nach 24 h wird abfiltriert, der Niederschlag mit wenig Ether gewaschen, und die vereinigten Etherphasen werden zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in Petrolether aufgenommen und chromatographiert [Kieselgel, Petrolether (40–60°C)/Diethylether 40:1]. Die erste Fraktion wird bis zur beginnenden Kristallisation eingeeengt. Bei –25°C bilden sich 647 mg (73%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 77–78°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{O}_5$ (371.0) Ber. C 35.60 H 2.17 N 7.55
Gef. C 35.39 H 2.28 N 7.48

2. *Pentacarbonyl*{[(chlorpyrrolidinomethylen)amino]pyrrolidino}carben}chrom (6): 460 mg (1.37 mmol) 2 werden in 15 ml Ether gelöst und mit 1 ml (Überschuß) Pyrrolidin umgesetzt. Nach 24 h wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und die Etherphase chromatographiert (Kieselgel, Ether). Die gelbrote Fraktion wird aufgefangen und aus Petrolether umkristallisiert, wobei farblose Nadeln resultieren. Ausb. 394 mg (71%), Schmp. 95°C.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClCrN}_3\text{O}_5$ (405.8) Ber. C 44.40 H 3.97 N 10.36
Gef. C 44.43 H 3.94 N 10.25

3. *Synthese von 6 durch Reaktion von 5 mit Pyrrolidin*: Eine Lösung von 310 mg (0.83 mmol) 5 in Ether wird mit 0.5 ml (Überschuß) Pyrrolidin versetzt. Nach 24 h wird das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Petrolether extrahiert. Die Petroletherphase wird über Cellulose filtriert und bis zur beginnenden Trübung eingeeengt. Das bei –25°C kristallisierende Produkt ist nach IR-Spektrum und C,H,N-Analyse mit 6 identisch.

4. *Pentacarbonyl*{[(dichlormethylen)amino](2,6-dimethylpiperidino)carben}chrom (7): 500 mg (1.49 mmol) 2 in 20 ml Ether werden mit 1.5 ml (Überschuß) 2,6-Dimethylpiperidin umgesetzt. Dann wird wie für 5 beschrieben aufgearbeitet. Kristallisation aus Petrolether ergibt hellgelbes 7 mit Schmp. 40.5–41.5°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{O}_5$ (413.2) Ber. C 40.70 H 3.42 N 6.78
Gef. C 40.43 H 3.45 N 6.69

5. *Pentacarbonyl*{[(chlormorpholinomethylen)amino]morpholinocarben}chrom (8): 440 mg (1.31 mmol) 2 werden in 20 ml Ether mit 0.3 ml (Überschuß) Morpholin umgesetzt. Chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/Ether) und Umkristallisation aus Ether/*n*-Hexan ergeben 290 mg (50%) orangefarbene Kristalle. Schmp. 124°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClCrN}_3\text{O}_7$ (437.7) Ber. C 41.16 H 3.68 N 9.60
Gef. C 41.09 H 3.76 N 9.56

6. *Pentacarbonyl*{[(chlorpiperidinomethylen)amino]piperidino}carben}chrom (9): 500 mg (1.49 mmol) 2 und 1 ml (Überschuß) Piperidin werden in 25 ml Ether vereinigt. Es wird 2 d gerührt, anschließend der entstandene Niederschlag abfiltriert und die Etherphase zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird in Petrolether

(40–60°C) aufgenommen und die Lösung durch Cellulose filtriert. Bei –20°C bilden sich Kristalle. Da sie noch nicht analysenrein sind, wird an Kieselgel (Petrolether/Ether 1:1) chromatographiert und anschließend aus Petrolether mehrfach umkristallisiert. Dabei bilden sich zwei verschiedene Kristallformen, die mechanisch getrennt werden. Die eine Substanz (wenig) wird durch ihr IR-Spektrum als 10 identifiziert und verworfen. Die Hauptmenge (140 mg, 22%) kann als Carbenkomplex 9 charakterisiert werden.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClCrN}_3\text{O}_5$ (433.8) Ber. C 47.07 H 4.65 N 9.69
Gef. C 47.23 H 4.86 N 9.21

7. *Pentacarbonyl*(piperidinocarbenylisocyanid)chrom (10): Eine Lösung von 440 mg (1.31 mmol) 2 in 20 ml Ether wird mit 1 ml (Überschuß) Piperidin versetzt. Nach 3 d entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., extrahiert den Rückstand mit Petrolether (40–60°C) und chromatographiert an Kieselgel, wobei man dem Laufmittel allmählich Ether bis zu einem Petrolether/Ether-Verhältnis von 1:1 zumischt. Eine erste farblose Fraktion (wenig) wird verworfen. Die zweite, gelbe Fraktion ist nach ihrem IR-Spektrum eine Mischung aus 9 und 10 und wird ebenfalls nicht weiter berücksichtigt. Ihr folgt eine hellgelbe Fraktion, die eingeeengt wird, und aus der bei –25°C 10 in Form hellgelber Nadeln (170 mg, 39%) auskristallisiert. Schmp. 71°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_6$ (330.2) Ber. C 43.65 H 3.05 N 8.48
Gef. C 43.66 H 3.10 N 8.41

8. *Pentacarbonyl*{[(dichlormethylen)amino](diethylamino)carben}chrom (11) und *Pentacarbonyl*{(diethylamino)carbenylisocyanid}chrom (12): 490 mg (1.46 mmol) 2 und 1 ml Diethylamin werden in 15 ml Ether umgesetzt. Es wird aufgearbeitet, wie unter 7. beschrieben, wobei jedoch mit reinem Petrolether (40–60°C) chromatographiert wird. Es lassen sich zwei carbonylhaltige Fraktionen gewinnen, deren erste 11 enthält, das aus Petrolether bei –78°C umkristallisiert wird. Die dabei anfallenden hellgelben analysenreinen Kristalle schmelzen bereits unterhalb Raumtemp.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{O}_5$ (373.1) Ber. C 35.41 H 2.70 N 7.51
Gef. C 35.37 H 2.75 N 7.32

Von der zweiten Fraktion bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ein zartgelbes Öl zurück, das im Ölpumpenvak. an einen auf –30°C gebrachten Kühlfinger sublimiert wird und dort beim Anreiben erstarrt. Nochmalige Sublimation ergibt 12 als hellgelben Feststoff. Schmp. 35°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_6$ (318.2) Ber. C 41.52 H 3.17 N 8.80
Gef. C 41.47 H 3.10 N 8.82

9. *Pentacarbonyl*(pyrrolidinocarbenylisocyanid)chrom (13): Eine Lösung von 180 mg (0.44 mmol) 6 in 15 ml Dioxan, dem 0.5 ml Wasser zugesetzt sind, wird 10 h auf 40°C erwärmt. Das Solvens wird anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, Ether). Kristallisation aus *n*-Hexan ergibt 13 in Form farbloser Kristalle, Schmp. 84–85°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_6$ (316.2) Ber. C 41.79 H 2.55 N 8.86
Gef. C 42.43 H 2.83 N 8.67

10. *Bis*(ethylthio)carben]pentacarbonylchrom (14) und *Pentacarbonyl*{[(chlor(ethylthio)methylen)amino](ethylthio)carben}chrom (15): 300 mg (0.89 mmol) 2 und 1 ml (Überschuß) Ethanthiol werden in 30 ml Ether vereinigt. Die Lösung wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das IR-Spektrum der Lösung zeigt keine Umsetzung an. Erst nach Zusatz von 1 ml NEt_3 färbt sich die Lösung intensiv rot und fällt ein weißer Niederschlag aus. Nach 2 d wird das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Ether extrahiert und die Etherphase zweimal an einer Kieselgelsäule chromatographiert. Bei der ersten Chromatographie wird mit Petrolether (40–60°C/

Ether (7:1) eluiert, dessen Verhältnis allmählich auf 1:1 verändert wird. Die beiden dabei erhaltenen unvollständig getrennten roten Fraktionen werden wieder vereinigt und einer zweiten Chromatographie mit Petrolether als Laufmittel unterworfen. Umkristallisation der zuerst entwickelten Fraktion (Petrolether) ergibt 40 mg (14%) feine rote Kristalle (**14**) mit Schmp. 62 °C. — MS (80 eV): m/z (%) = 326 (2), 298 (14), 270 (9), 242 (11), 214 (32), 186 (100) $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{L}]^+$ ($n = 5-0$); 166 (12) $[\text{L} - \text{Et}]^+$; 157 (45) $[\text{CrL} - \text{Et}]^+$; 96 (22) $[\text{CrCS}]^+$; 76 (67) $[\text{CS}_2]^+$; 62 (59) $[\text{HSEt}]^+$; 52 (41) $[\text{Cr}]^+$. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CrO}_5\text{S}_2$ (326.2) Ber. C 36.81 H 3.09 Gef. C 36.73 H 3.11

Hauptprodukt der Reaktion ist **15**, das aus der zweiten, roten Fraktion bei -78°C ausgefällt wird. Die rubinroten Kristalle schmelzen bereits unterhalb Raumtemp.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClCrNO}_5\text{S}_2$ (387.8) Ber. C 34.07 H 2.60 N 3.61
Gef. C 34.29 H 2.82 N 3.54

11. *Pentacarbonyl*{[(1,3-dimethyl-2-imidazolidinyliden)amino]pyrrolidinocarben}chrom (**16a**) und *Pentacarbonyl*{(2-imidazolidinylidenamino)pyrrolidinocarben}chrom (**16b**): Zur Darstellung von **16a** werden 480 mg (1.29 mmol) **5** mit 0.6 ml *N,N'*-Dimethylethylen-diamin in 30 ml Ether vereinigt. Es wird 16 h gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit Ether extrahiert und die Etherphase durch Kieselgel filtriert. Umkristallisation aus Ether/Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$) ergibt analysenreine Kristalle. **16b** wird analog aus 320 mg (0.86 mmol) **5** und 1 ml Ethylendiamin hergestellt. Die Ausbeuten liegen in beiden Fällen um 30%. **16a** und **16b** sind hellgelbe, kristalline Substanzen; als Feststoffe sind sie im Kühlschrank unter Argon monatelang stabil, in Lösung zersetzen sie sich zusehends. **16a** wie **16b** zersetzen sich ab 85°C ohne zu schmelzen.

16a: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{CrN}_4\text{O}_5$ (386.3) Ber. C 46.64 H 4.70 N 14.50
Gef. C 46.59 H 4.85 N 14.17

16b: $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{CrN}_4\text{O}_5$ (358.3) Ber. C 43.58 H 3.94 N 15.64
Gef. C 43.67 H 3.96 N 15.16

CAS-Registry-Nummern

2: 121351-46-0 / **5**: 116726-11-5 / **6**: 116726-13-7 / **7**: 121351-47-1 / **8**: 121351-48-2 / **9**: 116726-25-1 / **10**: 121351-49-3 / **11**: 116726-23-9 / **12**: 121351-50-6 / **13**: 121351-51-7 / **14**: 67483-97-0 / **15**: 116783-50-7 / **16a**: 121351-52-8 / **16b**: 121351-53-9 / Pyrrolidin: 123-75-1 / 2,6-Dimethylpiperidin: 504-03-0 / Morpholin: 110-91-8 / Piperidin: 110-89-4 / Diethylamin: 109-89-7 / Ethanthiol: 75-08-1 / *N,N'*-Dimethylethylen-diamin: 110-70-3 / Ethylendiamin: 107-15-3

- ¹¹ II. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.*, **369** (1989) 105.
- ^{2a)} L. Knauss, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3744. — ^{2b)} L. Knauss, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **31** (1971) C68.
- ³⁾ K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) C13; K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3597.
- ⁴⁾ M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1494.
- ⁵⁾ F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) 87.
- ⁶⁾ H. Fischer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **93** (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 461; H. Fischer, U. Schubert, R. Märkl, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3412.
- ⁷⁾ H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 201.
- ⁸⁾ H. Fischer, F. Seitz, J. Riede, J. Vogel, *Angew. Chem.* **97** (1985) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 121.
- ⁹⁾ F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, T. Schöttle, W. Kaim, *Angew. Chem.* **98** (1986) 753; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 744.
- ¹⁰⁾ W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 461.
- ¹¹⁾ G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1344.
- ¹²⁾ Das zu **2** isolobale perchlorierte Methylisocyanat liegt tatsächlich nicht als Trichlormethylisocyanat CCl_3-NCO , sondern als *N*-(Chlorcarbonyl)isocyanidchlorid $\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{COCl}$ vor. Analoges gilt für viele in α -Stellung zweifach chlorierte Alkylisocyanate: H. Holtschmidt, *Angew. Chem.* **74** (1962) 848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 632. Vgl. dazu auch die neueren Untersuchungen am Perbromderivat: R. Reck, J. C. Jochims, *Chem. Ber.* **115** (1982) 860.
- ¹³⁾ M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 59.
- ¹⁴⁾ K. Bunge, R. Huisgen, R. Raab, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1296.
- ¹⁵⁾ W. P. Fehlhammer, A. Mayr, G. Christian, *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) 57.
- ¹⁶⁾ E. Bär, W. P. Fehlhammer, W. Weigand, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) 101.
- ¹⁷⁾ P. LeMaux, G. Simonneaux, P. Caillet, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **177** (1979) C1.
- ¹⁸⁾ A. Schröder, *Dissertation*, Freie Univ. Berlin, 1989.
- ¹⁹⁾ ^{19a)} M. F. Lappert, D. B. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 146. — ^{19b)} R. A. Pickering, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2977.
- ²⁰⁾ Vgl. z. B. S. F. A. Kettle, *Top. Curr. Chem.* **71** (1977) 111.
- ²¹⁾ G. Beck, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- ²²⁾ R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **5** (1972) 335.
- ²³⁾ E. Kühle, *Angew. Chem.* **81** (1969) 18; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 20.
- ²⁴⁾ H. M. Colquhoun, *J. Chem. Res.* **1981** (S) 275, (M) 3401; H. M. Colquhoun, *J. Chem. Res.* **1981** (S) 276, (M) 3416.
- ²⁵⁾ ^{25a)} J. M. Lehn, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15** (1970) 311. — ^{25b)} H. Kessler, *Tetrahedron* **30** (1974) 1861.

[121/89]