

Reaktionen von Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom mit Nucleophilen

Dieter Lentz* und Robert Marschall

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

Eingegangen am 27. September 1989

Key Words: Trifluoromethyl isocyanide complexes / Carbene complexes / Chromium complexes

Reactions of Pentacarbonyl(trifluoromethyl isocyanide)chromium with Nucleophiles

Pentacarbonyl(trifluoromethyl isocyanide)chromium (**1**) reacts with nucleophilic reagents like secondary amines (**2a–d**), 1,2-dimethylhydrazine (**2e**), or methanol (**2f**). The first nucleophilic attack occurs at the isocyanide carbon atom. The formed Fischer-type carbene complexes readily eliminate HF under the reaction conditions forming a difluoromethanimine moiety,

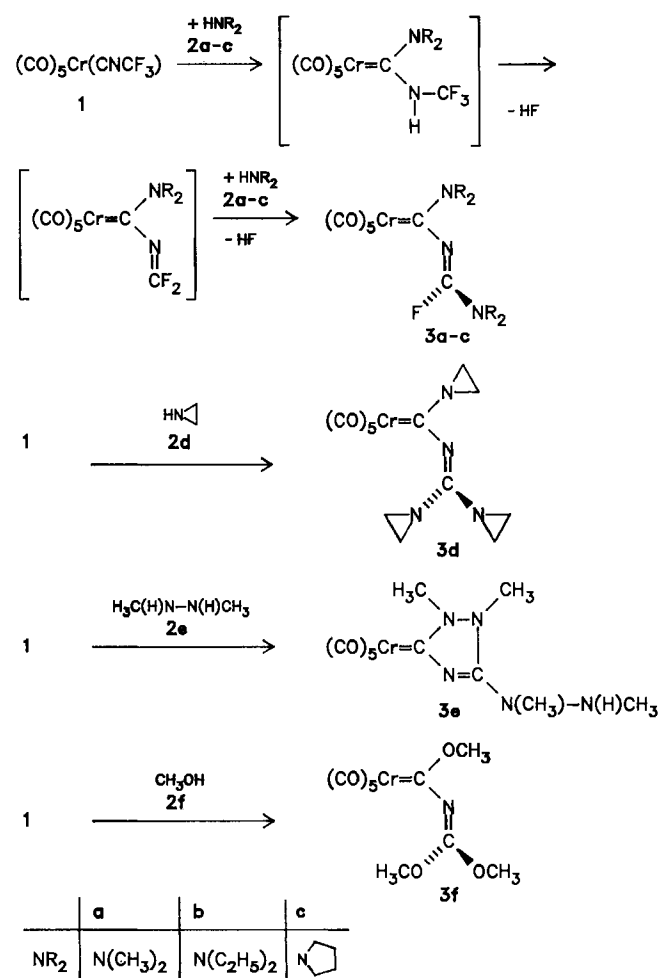
which is further attacked by the nucleophile. The isolated products are carbene complexes of the type $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NR}_2)\text{N}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{F}]$ (**3a–c**), $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{NR}_2)\text{N}=\text{C}(\text{NR}_2)_2]$ (**3d**), $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{C}\{\text{N}(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}\}=\text{N})]$ (**3e**), and $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OCH}_3)\text{N}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2]$ (**3f**). The structure of **3c** has been determined by an X-ray crystal structure analysis.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen des Trifluormethylisocyanid-Liganden interessierten wir uns bisher vor allem für dessen σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften. Es hat sich hierbei gezeigt, daß Trifluormethylisocyanid ein sehr starker π -Akzeptorligand ist¹⁾, der in mehrkernigen Komplexen bevorzugt die Brückenposition einnimmt²⁾. Untersuchungen von Ligandensubstitutionsreaktionen an Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom³⁾ und Dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)(trifluormethylisocyanid)mangan⁴⁾ haben ergeben, daß es ausschließlich zu einer Substitution eines Carbonyl-Liganden kommt^{3,4)}. Bereits 1969 haben Chatt et al. die Reaktion von Isocyaniden mit Alkoholen untersucht und Carben-Komplexe als Reaktionsprodukte isolieren können⁵⁾. Weitere Reaktionen von Isocyanid-Komplexen mit Nucleophilen wurden eingehend untersucht und in mehreren Übersichtsartikeln behandelt⁶⁾. Fehlhammer et al. berichteten kürzlich über Reaktionen von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom mit Nucleophilen⁷⁾.

In letzter Zeit richtete sich nun auch unser Interesse auf Reaktionen des koordinierten Trifluormethylisocyanid-Liganden⁸⁾. Wie erwartet führen auch die Reaktionen von Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom (**1**) mit Nucleophilen zu Carben-Komplexen (Schema 1). Nach erfolgtem Angriff des Nucleophils entsteht durch HF-Eliminierung eine $\text{N}=\text{CF}_2$ -Gruppe, die einem erneuten Angriff des Nucleophils zugänglich ist, der je nach verwendetem Nucleophil einmal oder zweimal erfolgen kann. Der Angriff auf die $\text{N}=\text{CF}_2$ -Gruppe ließ sich weder durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur noch durch einen Unterschub des eingesetzten Nucleophils vermeiden. Auch durch die Verwendung sterisch anspruchsvoller Amine konnte dieser Reaktionsschritt nicht verhindert werden. So findet man in den ¹⁹F-NMR-Spektren der Reaktionslösung nur die Signale der Produkte **3a–c** neben unumgesetztem **1**.

Mit 1,2-Dimethylhydrazin (**2e**) erfolgt ein zweifacher Angriff auf das Methanimin-Kohlenstoff-Atom, so daß die ur-

Schema 1



sprüngliche Absicht, auf diese Weise fluorierte Heterocyclus aufzubauen, ohne Erfolg blieb. Auch von Aziridin (**2d**) wird die N=CF₂-Einheit zweimal angegriffen. Erstaunlich erscheint, daß selbst ein so schwaches Nucleophil wie Methanol (**2f**) mit Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom ohne Zusatz einer Hilfsbase reagiert. Hierbei kommt es ebenfalls zu einem doppelten nucleophilen Angriff auf die N=CF₂-Gruppierung. (CO)₅Cr[C(OCH₃)N=C(F)(OCH₃)] ließ sich zwar ¹⁹F-NMR-spektroskopisch (δ = -58.3) im Gemisch mit **1** und **3f** nachweisen, doch nicht isolieren.

Iminocarben-Komplexe des Fischer-Typs sind schon länger bekannt. Die ersten Vertreter dieser Substanzklasse wurden bereits 1970 von E. O. Fischer et al. erhalten⁹. Weitere Verbindungen konnten von Dötz¹⁰, Lappert¹¹, H. Fischer¹² und Fehlhammer⁷ synthetisiert werden.

Die Struktur der Carben-Komplexe **3a–f** ergibt sich zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten (Tab. 1).

Tab. 1. Spektroskopische Daten von (CO)₅Cr[C(NR₂)N=C(NR₂)F] (**3a–c**), (CO)₅Cr[C(NC₂H₄)N=C(NC₂H₄)₂] (**3d**), (CO)₅Cr[C(N(CH₃))N(CH₃)₂C(N(CH₃)N(CH₃)H)=N] (**3e**) und (CO)₅Cr[C(OCH₃)N=C(OCH₃)₂] (**3f**)

	IR [cm ⁻¹]	¹ H-NMR	¹⁹ F-NMR	¹³ C-NMR
3a	2054 (m), 1970 (w), 1923 (vs), 1724 (s, C=N)	2.90, 3.00, 3.57	-51.1	37.0, 39.9, 46.9, 137.3 (¹ J _{CF} = 297 Hz), 214.8 (CO _{eq}), 223.1 (CO _{ax}), 242.6 (³ J _{CF} = 16 Hz)
3b	2054 (m), 1962 (w), 1921 (vs), 1722 (s, C=N)	1.19, 1.25, 3.30	-51.4	13.0, 13.5, 14.2, 42.6, 44.5, 51.3, 137.2 (¹ J _{CF} = 295 Hz), 218.0 (CO _{eq}), 223.2 (CO _{ax}), 240.7 (³ J _{CF} = 15 Hz)
3c	2054 (m), 1963 (w), 1921 (vs), 1723 (s, C=N)	1.85, 3.29, 3.86	-44.3	24.53, 25.12, 25.29, 46.73, 50.58, 54.86, 135.9 (¹ J _{CF} = 296 Hz), 217.9 (CO _{eq}), 222.9 (CO _{ax}), 238.5 (³ J _{CF} = 15 Hz)
3d	2054 (w), 1932 (vs), 1920 (s)	2.23, 2.63		27.4, 28.0, 150.3, 218.0 (CO _{eq}), 223.0 (CO _{ax}), 252.9
3e	2053 (m), 1967 (w), 1917 (vs), 1600 (m, C=N)	2.92, 3.48, 4.05		34.6, 34.8, 35.0, 36.2, 157.4, 207.2, 218.8 (CO _{eq}), 223.5 (CO _{ax})
3f	2061 (m), 1978 (m), 1938 (vs), 1912 (vs), 1647 (w, C=N)	3.79, 3.96		57.19, 57.68, 153.5, 217.5 (CO _{eq}), 222.8 (CO _{ax}), 272.7

Im IR-Spektrum zeigen alle diese Verbindungen die drei für das Cr(CO)₅-Fragment typischen Absorptionen (A₁, A₁, E) im Carbonyl-Bereich. Im Falle von **3f** ist für die E-Bande noch eine Aufspaltung infolge nur lokaler C_{4v}-Symmetrie zu beobachten. Daneben findet man eine Bande für die C=N-Gruppe, die je nach Substituent am Methanimin-Kohlenstoff-Atom zwischen 1600 und 1724 cm⁻¹ beobachtet wird.

Die ¹⁹F-NMR-Spektren von **3a–c** weisen jeweils nur ein Singulett für das Methanimin-Fluor-Atom auf. Demnach liegt in Lösung entweder nur eines der beiden Isomeren [(E) und (Z)] vor, oder es erfolgt schnelle Isomerisierung durch Inversion am Methanimin-Stickstoff-Atom. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **3a–c** zeigen bei Raumtemperatur je drei Signalsätze für die Amino-Substituenten. Dies verdeutlicht, daß ein Amino-Substituent um die C–N-Bindung frei drehbar ist, während der zweite Amino-Substituent einer gehinderten Rotation unterliegt. Diese gehinderte Rotation tritt vermutlich am Amino-Substituenten des Carben-Kohlenstoff-Atoms auf. Für die Verbindung (CO)₅Cr[C(CH₃)N(CH₃)₂] wurde eine Rotationsbarriere von > 25 kcal·mol⁻¹ gefunden¹². Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **3d** und **3f** zeigen je zwei Resonanzen im Intensitätsverhältnis 2:1 für die Aziridino- bzw. Methoxy-Substituenten. Daraus folgt, daß die Aziridino-Substituenten einer raschen Rotation um die C–N-Bindung unterliegen. Die Äquivalenz der beiden Aziridino- bzw. Methoxy-Substituenten am Methanimin-Kohlenstoff-Atom läßt sich nur erklären, wenn die Carben- und Imino-Ebene annähernd orthogonal zueinander stehen (s. u.) und rasche Inversion am Stickstoff-Atom erfolgt. **3a–c** zeigen im ¹³C-NMR-Spektrum ein Dublett (¹J_{CF} = 295–297 Hz) für das Methanimin-Kohlenstoff-Atom zwischen 135.9 und 137.3 ppm. Die Resonanz des Methanimin-Kohlenstoff-Atoms in den Fluor-freien Verbindungen **3d–f** wird bei δ = 150.3–157.4 beobachtet. Die Resonanzen der *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden liegen bei geringfügig höherem Feld als diejenigen der *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden. Die Resonanzen der Carben-Kohlenstoff-Atome von **3a–d, f** werden in Abhängigkeit von den Substituenten zwischen 238.5 und 272.7 ppm gefunden und sind in den Fluor-haltigen Verbindungen **3a–c** in ein Dublett (³J_{CF} = 15–16 Hz) aufgespalten. Eine Ausnahme bildet der Carben-Komplex **3e** (δ = 207.2), bei dem das Carben-Kohlenstoff-Atom in ein fünfgliedriges Ringsystem eingebunden ist.

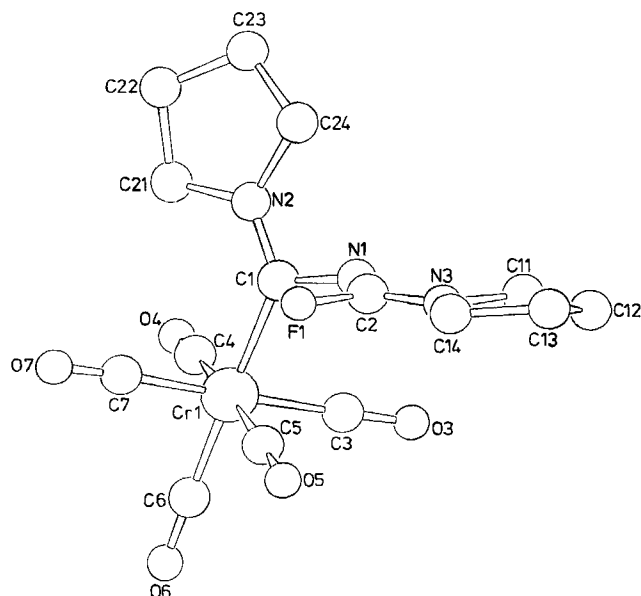
Zur Untersuchung der dynamischen Prozesse in diesen Verbindungen wurden von den einfachsten Vertretern **3a** und **3f** temperaturabhängige NMR-Spektren aufgenommen. Dabei zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum von **3f** bis -100°C keine Veränderungen. Daraus folgt, daß selbst bei dieser Temperatur noch schnelle Inversion am Imino-Stickstoff-Atom erfolgen muß und somit dieser Prozeß eine sehr geringe Aktivierungsenergie benötigt. Im Gegensatz dazu wurden für *N*-Trifluormethylmethanimine freie Aktivierungsenthalpien von 69–92 kJ·mol⁻¹ gefunden¹³. Auch bei **3a** ändern sich die ¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren beim Abkühlen bis -100°C nicht. Es gelingt folglich, weder die Rotation der Dimethylamino-Gruppe, noch die Inversion am Imino-Stickstoff-Atom soweit zu verlangsamen, daß sie auf der NMR-Zeitskala beobachtbar wären.

Strukturuntersuchung von **3c**

Von (CO)₅Cr- bzw. (CO)₅W-Carben-Komplexen mit C(X)-N=CR₂-Einheiten sind die Strukturen der fünf Verbindungen (CO)₅Cr{C[N(CH₃)₂]N=C(C₆H₅)(OCH₃)}¹⁴, (CO)₅W{C(SC₂H₅)N=C(C₆H₅)₂}¹⁵, (CO)₅Cr{C(OC₂H₅)N=C(*t*-C₄H₉)₂}¹⁶, (CO)₅-

$\text{Cr}[\overline{\text{C}-\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)}]^\ddagger$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{N}=\text{CCl}_2)\text{NCMn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)]^\ddagger$ durch Einkristallstrukturanalysen gesichert. In den beiden ersten Verbindungen ist die C–N=C-Einheit gewinkelt [134.6(4) bzw. 149.4(20)°] und die Carben-Ebene und Imino-Ebene sind nicht koplanar (Diederwinkel 79.4 bzw. 62°). Die dritte Verbindung jedoch weist eine nahezu lineare C–N–C-Einheit [171.7(4)°] auf und die Carben-Ebene steht senkrecht auf der Imino-Ebene. Die C–N–C-Gruppierung in $(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}=\text{C}(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\}^{16}$ ist daher am besten als Azallenyl-Gruppe zu betrachten¹⁶. In $(\text{CO})_5\text{Cr}\overline{\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)}^\ddagger$ ist die Imino-Gruppe Bestandteil eines siebengliedrigen Heterocyclus.

Das Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung von **3c** ist in Tab. 2 und 3 zusammengefaßt. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **3c** zusammen mit der Atomnumerierung. Das Chrom-Atom ist schwach verzerrt oktaedrisch von fünf Carbonyl-Liganden und dem Carben-Liganden umgeben. Der Chrom–Carben-Kohlenstoff-Abstand liegt mit 211(1) pm in dem für Pentacarbonylchrom–Carben-Komplexen beobachteten Bereich¹⁷. Die Cr–C-Bindungslänge zum *trans*-ständigen Carbonyl-Liganden ist erwartungsgemäß etwas kürzer als es die Abstände zu den *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden sind. Das Chrom-Atom Cr1, das Carben-Kohlenstoff-Atom C1 und die beiden Stickstoff-Atome N1 und N2 liegen in einer Ebene (max. Abweichung an C1 6 pm). Die Bindung vom Carben-Kohlenstoff-Atom C1 zum Pyrrolidino-Stickstoff-Atom N2 [133(1) pm] ist deutlich kürzer als die Bindung zum Methanimin-Stickstoff-Atom N1 [140(1) pm]. Dies verdeutlicht, daß in der Bindung C1–N2 π -Bindungsanteile eine Rolle spielen, worin die Ursache für die in den NMR-Spektren beobachtete gehinderte Rotation liegt. Die Bindung C1–N1 scheint hingegen nur einen sehr kleinen π -Bindungsanteil aufzuweisen.


 Abb. 1. Molekülstruktur (SCHAKAL 88²²) von **3c**

Der Abstand C2–N1 deutet auf eine C=N-Bindung hin. Der Bindungswinkel am Methanimin-Stickstoff-Atom N1 von 127(1)° ist deutlich kleiner als in den von H. Fischer et

al. synthetisierten und strukturell untersuchten Imino-Carben-Komplexen^{14–16}. Die von Fehlhammer et al. synthetisierten Verbindungen $^\ddagger(\text{CO})_5\text{Cr}[\overline{\text{C}=\text{N}=\text{C}(\text{Cl})\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)}]^\ddagger$ [130.5(2)°] und $(\text{CO})_5\text{Cr}[\overline{\text{C}(\text{N}=\text{CCl}_2)\text{NCMn}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)}]^\ddagger$ [127.9(3)°] weisen ähnliche Bindungswinkel auf. Das Imino-Stickstoff-Atom ist somit weitgehend sp²-hybridisiert wodurch einer Azallenyl-Grenzstruktur in diesem Fall kein Gewicht zukommt. Im festen Zustand tritt **3c** ausschließlich in Form des (*Z*)-Isomeren auf, d. h. das Carben-Kohlenstoff-Atom und der sperrige Pyrrolidino-Substituent sind *trans*-

 Tab. 2. Atomparameter in **3c**

Atom	x/a	y/b	z/c	Beq
Cr1	0.2479(2)	0.1140(1)	0.1787(2)	5.44
C1	0.3258(11)	0.2360(7)	0.2408(10)	4.63
C2	0.4863(12)	0.2227(7)	0.4056(13)	5.11
F1	0.3968(7)	0.2121(5)	0.4775(7)	6.83
N2	0.2798(9)	0.3171(6)	0.2190(9)	5.30
N1	0.4522(9)	0.2391(6)	0.3017(9)	4.90
N3	0.6081(8)	0.2132(6)	0.4618(8)	4.84
C11	0.7156(11)	0.2237(8)	0.3994(11)	5.80
C12	0.8315(15)	0.2077(14)	0.4976(16)	9.79
C13	0.7886(18)	0.2085(16)	0.6027(17)	11.88
C14	0.6416(12)	0.2026(9)	0.5911(11)	6.43
C21	0.1500(12)	0.3369(8)	0.1469(12)	6.23
C22	0.1336(16)	0.4355(8)	0.1688(16)	9.16
C23	0.2659(16)	0.4744(8)	0.2038(16)	9.10
C24	0.3530(12)	0.3999(7)	0.2633(12)	5.54
C3	0.4053(14)	0.0960(8)	0.1197(15)	6.51
C4	0.1701(13)	0.1565(8)	0.0313(14)	6.60
C5	0.3223(18)	0.0605(9)	0.3180(15)	8.63
C6	0.1844(15)	0.0047(10)	0.1283(16)	8.15
C7	0.0978(15)	0.1346(10)	0.2457(18)	7.63
O3	0.5025(11)	0.0860(7)	0.0873(12)	9.52
O4	0.1260(10)	0.1766(6)	-0.0621(8)	7.47
O5	0.3673(16)	0.0235(7)	0.4005(12)	12.40
O6	0.1458(13)	-0.0629(7)	0.0955(15)	13.30
O7	0.0046(13)	0.1426(7)	0.2792(14)	10.52

 Tab. 3. Wichtige Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **3c**

C1–Cr1	211(1)	C2–F1	135(2)
C3–Cr1	189(2)	C1–N1	140(1)
C4–Cr1	189(2)	C2–N1	123(2)
C5–Cr1	187(2)	C1–N2	133(1)
C6–Cr1	185(2)	C2–N3	135(1)
C7–Cr1	188(1)		
C3–Cr1–C1	86.5(5)	C7–Cr1–C4	92.7(7)
C4–Cr1–C1	95.6(5)	C7–Cr1–C5	88.8(9)
C4–Cr1–C3	90.0(7)	C7–Cr1–C6	90.0(8)
C5–Cr1–C1	90.0(5)	N2–C1–Cr1	129.8(7)
C5–Cr1–C3	88.8(8)	N1–C1–Cr1	119.1(7)
C5–Cr1–C4	174.2(6)	N1–C1–N2	110.5(9)
C6–Cr1–C1	177.8(5)	N1–C2–F1	120(1)
C6–Cr1–C3	92.6(7)	N3–C2–F1	112(1)
C6–Cr1–C4	86.5(6)	N3–C2–N1	128(2)
C6–Cr1–C5	87.9(7)	C2–N1–C1	127(1)
C7–Cr1–C1	90.8(6)	C11–N3–C2	120(1)
C7–Cr1–C3	176.4(7)	C14–N3–C2	124(1)

ständig. In $(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{N}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\}$ stehen das Carben-Kohlenstoff-Atom und der sperrige Phenyl-Substituent *cis*¹⁴⁾ zueinander. Die Carben-Ebene (Cr1, C1, N1, N2) und die Methanimin-Ebene (N1, C2, F1, N3, max. Abweichung 0.3 pm) bilden einen Winkel von 85.3(4)°. H. Fischer et al. führten diese Verdrillung der Ebenen in $(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{N}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\}$ auf elektronische Effekte zurück¹⁴⁾, d. h. sie ist notwendig, um eine effektive Überlappung des nichtbindenden Elektronenpaars am Imino-Stickstoff-Atom mit dem p-Orbital am Carben-Kohlenstoff-Atom zu gewährleisten. In $(\text{CO})_5\text{Cr}\{\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{N}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\}$ weisen die C–N-Bindungslängen [134.0(6) und 134.2(5) pm] darauf hin, daß beide Stickstoff-Atome gleichen Anteil an der elektronischen Stabilisierung des Carben-Kohlenstoff-Atoms durch eine $p_\pi\text{-}n_\pi$ -Bindung haben. In **3c** hingegen sind die C–N-Bindungen [C1–N1 140(1) und C1–N2 133(1) pm] deutlich verschieden, so daß die Verdrillung wohl hauptsächlich auf sterische Effekte zurückzuführen sein dürfte.

Die Carben-Ebene steht auf Lücke zwischen den Carbenyl-Kohlenstoff-Atomen C4 und C7 bzw. C3 und C5 [Winkel der Ebenen Cr1, C1, N1, N2 und C1, Cr1, C4, C5 37.8(5)°]. Dies ist auch bei den meisten anderen strukturell charakterisierten $(\text{CO})_5\text{M}$ -Carben-Komplexen der Fall¹⁷⁾. Das Methanimin-Kohlenstoff-Atom ist trigonal-planar umgeben. Der Abstand zum Pyrrolidino-Stickstoff-Atom beträgt 135(1) pm.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß der Trifluor-methylisocyanid-Ligand sehr leicht nucleophil angreifbar ist, es in Folgereaktionen zu einer vollständigen Veränderung der ansonsten so inerten Trifluormethyl-Gruppe kommt und hierbei eine Reihe interessanter Ligandensysteme aufgebaut werden können.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-, ¹⁹F-, ¹³C-NMR: Jeol FX 90 Q. – IR: Perkin-Elmer 883. – MS: Varian MAT 711. – Zur Handhabung gasförmiger und leichtflüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glasvakuumapparatur benutzt. – Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom¹⁾ (**1**) und 1,2-Dimethylhydrazin¹⁸⁾ (**2e**) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Pentacarbonyl{dimethylamino[(dimethylamino)(fluor)methylenamino]carben}chrom (**3a**): 520 mg (1.8 mmol) **1** werden in 20 ml Diethylether gelöst. Durch die Lösung wird bei Raumtemperatur 1.5 h **2a** geleitet. Nach Filtration über eine mit Kieselgel beschichtete G3-Fritte wird das Filtrat im Vakuum eingeeengt und der gelbe Rückstand i. Vak. bei 70°C/10⁻² mbar sublimiert; Ausb. 500 mg (82%) gelbe Kristalle, Schmp. 67°C. – MS (80 eV): *m/z* (%) = 337 (20) [M⁺], 309 (18) [M⁺ – CO], 281 (7) [M⁺ – 2 CO], 253 (8) [M⁺ – 3 CO], 225 (27) [M⁺ – 4 CO], 197 (76) [M⁺ – 5 CO], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{CrFN}_3\text{O}_5$ (337.23) Ber. C 39.18 H 3.59 N 12.46
Gef. C 39.26 H 3.70 N 12.35
Ber. 337.0166 Gef. 337.0167 (MS)

Pentacarbonyl{diethylamino[(diethylamino)(fluor)methylenamino]carben}chrom (**3b**): 680 mg (2.4 mmol) **1** werden in 30 ml

Diethylether gelöst. Hierzu werden unter Rühren 1 ml (9.5 mmol) **2b** gegeben. Nach 2 h wird vom gebildeten Niederschlag abfiltriert und die Lösung chromatographiert (Säule 60 × 2 cm, Kieselgel Woelm 63–200 µm, Diethylether). Die erste gelbe Fraktion wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand destilliert (70°C/10⁻² mbar); Ausb. 480 mg (51%) gelbes Öl. – MS (80 eV): *m/z* (%) = 392 (1) [M⁺ – H], 364 (11) [M⁺ – H – CO], 281 (18) [M⁺ – 4 CO], 253 (92) [M⁺ – 5 CO], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{CrFN}_3\text{O}_5$ (393.33) Ber. C 45.80 H 5.12 N 10.68
Gef. C 45.96 H 5.26 N 10.64

Pentacarbonyl{[(fluor)(pyrrolidino)methylenamino]pyrrolidino-carben}chrom (**3c**): 720 mg (2.5 mmol) **1** werden in 50 ml Diethylether gelöst. Hierzu werden bei –78°C 0.41 ml (5.0 mmol) **2c** zugegeben. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung über eine mit Kieselgel beschichtete G3-Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und **3c** aus Hexan/Diethylether (1:1) umkristallisiert; Ausb. 580 mg (60%) gelbe Kristalle, Schmp. 91–92°C. – MS (80 eV): *m/z* (%) = 389 (2) [M⁺], 361 (10) [M⁺ – CO], 333 (5) [M⁺ – 2 CO], 305 (3) [M⁺ – 3 CO], 277 (18) [M⁺ – 4 CO], 249 (100) [M⁺ – 5 CO], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{CrFN}_3\text{O}_5$ (389.10) Ber. C 46.28 H 4.14 N 10.79
Gef. C 46.78 H 4.56 N 10.59
Ber. 389.0479 Gef. 389.0478 (MS)

Pentacarbonyl[aziridino(diaziridinomethylenamino)carben]chrom (**3d**): 600 mg (2.1 mmol) **1** werden in 20 ml Diethylether gelöst und bei –40°C mit 1 ml (19 mmol) **2d** versetzt. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die Lösung chromatographiert (Säule 10 × 1.5 cm, Kieselgel Woelm 63–200 µm). Elution mit Dichlormethan ergibt die gelbe Produktfraktion. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **3d** aus *n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 368 mg (52%) gelbe Kristalle, Schmp. 72–73°C. – MS (80 eV): *m/z* (%) = 356 (55) [M⁺], 328 (12) [M⁺ – CO], 300 (9) [M⁺ – 2 CO], 272 (26) [M⁺ – 3 CO], 244 (54) [M⁺ – 4 CO], 216 (25) [M⁺ – 5 CO], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{CrN}_4\text{O}_5$ (356.26) Ber. C 43.83 H 3.39 N 15.73
Gef. C 43.85 H 3.21 N 15.33
Ber. 356.0212 Gef. 356.0212 (MS)

Pentacarbonyl[1,2-dihydro-1,2-dimethyl-5-(1,2-dimethylhydrazino)-1,2,4-triazol-3-yliden]chrom (**3e**): 690 mg (2.4 mmol) **1** in 30 ml Diethylether werden mit 670 mg (11.1 mmol) **2e** in 20 ml Diethylether versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionslösung über eine mit Kieselgel beschichtete G3-Fritte filtriert. Das gelbe Filtrat wird i. Vak. eingeeengt und **3e** aus *n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 560 mg (67%) gelbe Kristalle, Schmp. 118–119°C. – MS (80 eV): *m/z* (%) = 347 (38) [M⁺], 319 (3) [M⁺ – CO], 291 (9) [M⁺ – 2 CO], 263 (10) [M⁺ – 3 CO], 235 (57) [M⁺ – 4 CO], 207 (100) [M⁺ – 5 CO], und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{CrNO}_5$ (347.25) Ber. C 38.05 H 3.77 N 20.17
Gef. C 38.29 H 3.89 N 20.30
Ber. 347.0322 Gef. 347.0326 (MS)

Pentacarbonyl{[(dimethoxymethylenamino)methoxycarben]chrom (**3f**): Eine Lösung von 350 mg (1.2 mmol) **1** in 30 ml wasserfreiem Methanol (**2f**) wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die gelbe Lösung wird mit 5 g Kieselgel versetzt und im Rotationsverdampfer zur Trockene eingeeengt. Chromatographie [Säule 30 × 2 cm, Kieselgel Woelm 63–200 µm, Petroether (Siedebereich 40–60°C)/Dichlormethan (3:1)] ergibt die gelbe Produktfraktion. Das Eluat wird i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus *n*-Pentan umkristallisiert; Ausb. 50 mg (13%) gelbe Kristalle, Schmp. 70 bis

71°C. — MS (80 eV): m/z (%) = 323 (16) [M^+], 295 (4) [$M^+ - CO$], 267 (3) [$M^+ - 2 CO$], 239 (5) [$M^+ - 3 CO$], 211 (18) [$M^+ - 4 CO$], 183 (100) [$M^+ - 5 CO$], und kleinere Fragment-Ionen.

$C_{10}H_5CrNO_8$ (323.18) Ber. C 37.17 H 2.81 N 4.33
Gef. C 36.71 H 2.87 N 4.51
Ber. 322.9733 Gef. 322.9732 (MS)

Kristallstrukturuntersuchung von 3c: Monoklin, $P2_1/c$, $a = 1044(3)$, $b = 1521(3)$, $c = 1162(3)$ pm, $\beta = 98.9(2)^\circ$, $V = 1.822 \cdot 10^9$ pm³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.42$ gcm⁻³, $Mo-K\alpha = 71.069$ pm, $\mu = 6.55$ cm⁻¹, 3068 kristallographisch unabhängige Reflexe, davon 1423 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$, empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS¹⁹. Strukturlösung mit Patterson-Methoden (SHELXS-86²⁰). Full-matrix-least-square-Verfeinerung (SHELX-76²¹) mit anisotropen Temperaturfaktoren für Cr, C, N, O und F. $R = 0.091$, $R_w = 0.091$ ($w = 1$), 226 verfeinerte Parameter. Die Reflexe des Kristalls waren sehr breit und teilweise aufgespalten. Hieraus ergeben sich die großen Standardabweichungen bei den Gitterkonstanten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54275, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 88902-50-5 / 2a: 124-40-3 / 2b: 109-89-7 / 2c: 123-75-1 / 2d: 151-56-4 / 2e: 540-73-8 / 2f: 67-56-1 / 3a: 123775-69-9 / 3b: 123775-70-2 / 3c: 123775-74-6 / 3d: 123775-71-3 / 3e: 123775-72-4 / 3f: 123775-73-5

¹¹ D. Lentz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 415; D. Lentz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 560; H. Oberhammer, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1271; D. B. Beach, W. L. Jolly, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 1892; D. Lentz, J. Kroll, C. Langner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 303.

- ²⁾ I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lentz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 721; D. Lentz, *ibid.* **42** (1988) 839; D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C38.
³⁾ D. Lentz, B. Pötter, R. Marschall, I. Brüdgam, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **123** (1990) 257.
⁴⁾ D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1223.
⁵⁾ E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1969**, 1322.
⁶⁾ E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 209; F. Bonati, G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta* **9** (1974) 95; B. Crociani in *Reactions of Coordinated Ligands* (P. S. Braterman, Hrg.) Plenum Press, New York 1986.
⁷⁾ G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1344; W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **369** (1989) 105; W. P. Fehlhammer, G. Beck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1907.
⁸⁾ D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **123** (1990) 467.
⁹⁾ L. Knauß, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3744; L. Knauß, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **31** (1971) C68.
¹⁰⁾ K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) C13; K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3597.
¹¹⁾ M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1494.
¹²⁾ C. G. Kreiter, E. O. Fischer, *Proc. Int. Cong. Pure Appl. Chem.* **6** (1971) 151.
¹³⁾ D. Lentz, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 4665.
¹⁴⁾ H. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **197** (1980) 303; 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.
¹⁵⁾ H. Fischer, S. Zeuner, K. Achermann, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, **263** (1984) 201.
¹⁶⁾ F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **287** (1985) 87.
¹⁷⁾ U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.* **55** (1984) 261.
¹⁸⁾ U. Wannagat, H. Höfler, *Monatsh. Chem.* **97** (1966) 976.
¹⁹⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
²⁰⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXS-86* (Program for Crystal Structure Solution), Göttingen 1986.
²¹⁾ G. M. Sheldrick, *SHELX-76* (Program for Crystal Structure Determination), Cambridge 1976.
²²⁾ E. Keller, *SCHAKAL-88* (A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models), Freiburg 1988.

[306/89]