

REAKTIONEN VON CARBEN-KOMPLEXEN MIT TETRAMETHYLCYANOguanIDIN

HELMUT FISCHER*, FRIEDRICH SEITZ und GERHARD MÜLLER

*Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. August 1986)

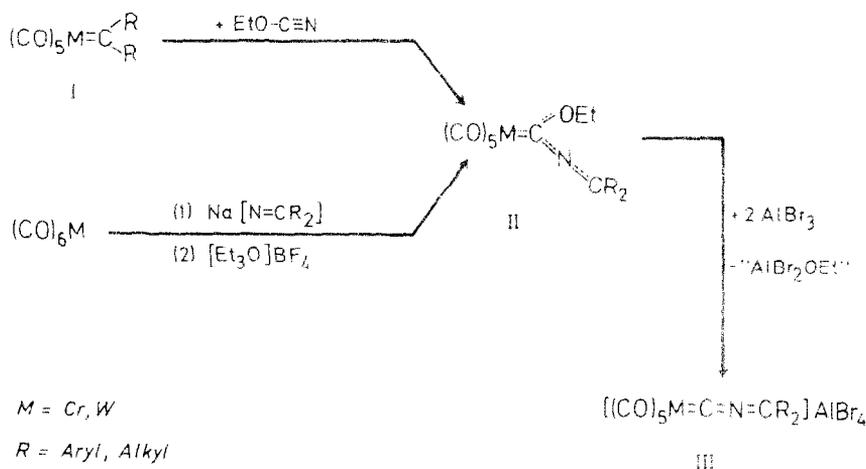
Summary

Tetramethylcyanoguanidine, $N\equiv CN=C(NMe_2)_2$, reacts with pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carbene]chromium, $(CO)_5Cr[C(Ph)OMe]$, via substitution of the carbene ligand to give pentacarbonyl(tetramethylcyanoguanidine)chromium. X-ray structure analysis shows that the Cr-N-C-N fragment is nearly linear in the crystal, and that the C-N=C angle is $122.9(1)^\circ$. In solution rapid *syn-anti* isomerization at the NC double bond occurs. The reaction of tetramethylcyanoguanidine with pentacarbonyl[acetoxo(phenyl)carbene]-chromium and -tungsten, $(CO)_5M[C(Ph)OC(O)Me]$ (M = Cr, W), yields $(CO)_5M[C(Ph)=N=C(NMe_2)_2]$, where the acetoxo group of the carbene ligand is exchanged for the $N=C(NMe_2)_2$ group of the cyanoguanidine.

Zusammenfassung

Tetramethylcyanoguanidin, $N\equiv CN=C(NMe_2)_2$, reagiert mit Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom, $(CO)_5Cr[C(Ph)OMe]$, unter Substitution des Carbenliganden zu Pentacarbonyl(tetramethylcyanoguanidin)chrom. Aufgrund der Röntgenstrukturanalyse ist das Cr-N-C-N-Fragment im Kristall nahezu linear, der C-N=C-Winkel beträgt $122.9(1)^\circ$. In Lösung erfolgt rasche *syn-anti*-Isomerisierung an der N=C-Doppelbindung. Bei der Reaktion von Tetramethylcyanoguanidin mit Pentacarbonyl[acetoxo(phenyl)carben]chrom und -wolfram, $(CO)_5M[C(Ph)OC(O)Me]$ (M = Cr, W), erfolgt der Austausch der Acetoxogruppe des Carbenliganden durch die $N=C(NMe_2)_2$ -Gruppe des Cyanoguanidins unter Bildung von $(CO)_5M[C(Ph)=N=C(NMe_2)_2]$.

Die Abspaltung der Ethoxygruppe aus 1-Ethoxy-2-azaallenyl-Komplexen (Alkylidenamino(ethoxy)carben-Komplexe), $(CO)_5M[C(OEt)N=CR_2]$ (II) (M = Cr, W; R = Aryl, Alkyl), mit Hilfe von $AlBr_3$ ergibt 2-Azoniaallenyliden-Komplexe, $[(CO)_5M=C=N=CR_2]^+ AlBr_4^-$ (III), in denen ein nahezu lineares M-C-N-C-Frag-



SCHEMA 1

ment vorliegt ($M = \text{Cr}$, $\text{CR}_2 = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{O}$: Cr-C-N-Winkel $179.0(6)$, C-N-C-Winkel $170.9(6)^\circ$) [1]. Die Ausgangskomplexe II sind im wesentlichen auf zwei Wegen zugänglich (Schema 1):

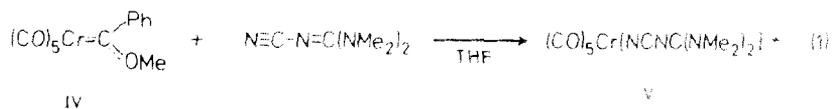
(a) durch Einschiebung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung von Ethylisocyanat in die M-C(Carben)-Bindung von Carben-Komplexen (I) [2].

(b) durch sukzessive Umsetzung von $(\text{CO})_6\text{M}$ mit $\text{Na}[\text{N}=\text{CR}_2]$ und $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ [3].

Die thermische Stabilität der 2-Azoniaallenyliден-Komplexe III nimmt mit steigender π -Donorfähigkeit der Substituenten R zu. Die Synthese der als besonders stabil zu erwartenden diaminosubstituierten Komplexe III ($\text{R} = \text{NR}_2$) nach Schema 1 scheiterte jedoch, da sich die entsprechenden Ausgangsverbindungen II weder nach (a) noch nach (b) erhalten liessen. Wir versuchten daher, durch Insertion von Tetramethylcyanoguanidin in die Chrom-Carbenkohlenstoff-Bindung von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ (IV) zunächst die Verbindung $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}[\text{N}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2]\text{N}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]$ darzustellen und diese dann durch Lewis-Säure-induzierte Fragmentierung [4] in einen Komplex des Typs III überzuführen.

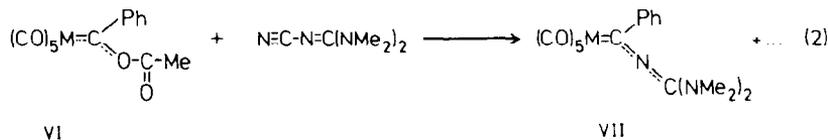
Präparative Ergebnisse

Anders als mit Diorganylcyanamiden [5] reagiert IV mit Tetramethylcyanoguanidin in Tetrahydrofuran (THF) oder Hexan jedoch erst bei längerem Erwärmen am Rückfluss und dann unter Verdrängung des Carbenliganden (Gl. 1).



Das entsprechende Insertionsprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Der gelbe, bei Raumtemperatur stabile, kristalline Pentacarbonyl(tetramethylcyanoguanidin)-Komplex V lässt sich in ca. 30% Ausbeute isolieren. Er ist in polaren Solventien gut, in unpolaren nur mässig löslich.

Einen anderen Verlauf nimmt die Reaktion von Tetramethylcyanoguanidin mit den im Vergleich zu IV wesentlich reaktiveren Acetoxy(phenyl)carben-Komplexen VIa und VIb: die Acetoxygruppe des Carben-Komplexes wird gegen die Bis(dimethylamino)methylenaminogruppe des Cyanoguanidins ausgetauscht (Gl. 2). Die Bil-



M = Cr (a), W (b)

dung der jeweiligen Insertionsprodukte konnte erneut nicht beobachtet werden. Die gelben, kristallinen Komplexe VIIa und VIIb sind bei Raumtemperatur beständig, in polaren Solventien gut, in unpolaren hingegen nur schlecht löslich. Mit VIIa verwandte 1-Organyl-2-azaallenyl-Komplexe, $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{R}^1)=\text{N}=\text{CR}^2\text{R}^3]$, konnten bereits früher durch Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Me})\text{OMe}]$ mit Benzaldimin ($\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{Ph}$; $\text{R}^3 = \text{H}$) [6], von IV mit 1-Aminoethanol ($\text{R}^1 = \text{Ph}$; $\text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^3 = \text{H}$) [7] bzw. von $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{R}^1)\text{NH}_2]$ mit 1-Diethylaminopropin ($\text{R}^1 = \text{Me}$, Ph ; $\text{R}^2 = \text{Et}$; $\text{R}^3 = \text{NEt}_2$) [8] dargestellt werden.

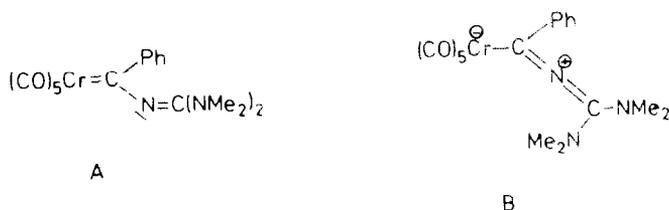
Spektroskopische Ergebnisse

Der Tetramethylcyanoguanidin-Komplex V weist in IR-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich drei scharfe Absorptionen auf: 2070m, 1939vs und 1908s cm^{-1} . Dies lässt darauf schliessen, dass die lokale C_{4v} -Symmetrie des Metallcarbonyl-Gerüsts nicht oder kaum gestört ist. Die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen des Diethylcyanamid-Komplexes $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{N}\equiv\text{CNEt}_2]$ [9] liegen nahezu bei den gleichen Wellenzahlen wie diejenigen von V, Tetramethylcyanoguanidin und Diethylcyanamid besitzen somit als Ligand die gleichen σ -Donor/ π -Akzeptoreigenschaften. Eine mittelstarke Absorption bei 2232 cm^{-1} im Spektrum von V kann der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung zugeordnet werden. Sie ist gegenüber dem freien Liganden [10] um 48 cm^{-1} zu grösseren Wellenzahlen hin verschoben, liegt im Vergleich zur analogen Schwingung bei $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{N}\equiv\text{C-NEt}_2]$ hingegen um 36 cm^{-1} bei längeren Wellen. Bei beiden Liganden ist jedoch der Einfluss der Koordination auf die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung gleich. Im Gegensatz zur $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ - wird die $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Absorption durch die Komplexierung nicht beeinflusst. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_2Cl_2) sind sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -80°C die vier Methylgruppen magnetisch äquivalent. Man beobachtet ein scharfes Singulett bei δ 2.91. Auch in nicht-komplexierter Form weist Tetramethylcyanoguanidin nur ein Singulett auf, zurückzuführen auf eine bezüglich der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala rasche *syn-anti*-Isomerisierung an der CN-Doppelbindung. Die Koaleszenztemperatur hierfür liegt unterhalb von -90°C [11,12]. Bei $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NC}\equiv\text{N}$ beträgt die freie Aktivierungsenthalpie für die Inversion am Stickstoff 69 ± 1 kJ mol^{-1} . Sie wird durch Addition eines t-Butyl-Kations an den Nitrilstickstoff nahezu halbiert [13]. Es ist somit anzunehmen, dass die Inversionsbarriere bei V ebenfalls geringer ist als bei Tetramethylcyanoguanidin. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CD_3COCD_3 , 30°C) von V zeigt Resonanzen bei 220.8 (*trans*-CO), 215.2 (*cis*-CO), 165.9 (C(2), vgl. Fig. 1) und 124.9 (C(1)). Die vier Methylgruppen

ergeben – angesichts der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erwartungsgemäss – nur ein Signal bei 40.3 (zum Vergleich $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{N}-\text{C}\equiv\text{NEt}]^+ \text{BF}_4^-$: 161.7 (C=N), 111.8 (C≡N), 41.5 (Me); in CD_2Cl_2 [14]).

Im Massenspektrum beobachtet man ausser dem Molekülpeak M^+ (m/e 332) und Peaks für die Ionen $[\text{NCNC}(\text{NMe}_2)_2]^+$ und $[M - n(\text{CO})]^+$ ($n = 1$ bis 5) auch die sukzessive Abspaltung aller fünf CO-Gruppen aus $[(\text{CO})_5\text{Cr}]^+$.

Die 2-Azaallenyl-Komplexe VIIa und VIIb zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Spektrum jeweils fünf Absorptionen: 2049m, 1966m, 1928s, 1922vs und 1901s cm^{-1} (VIIa in Hexan) bzw. 2057m, 1965m, 1926vs, 1920s,sh und 1885s cm^{-1} (VIIb in Hexan). Aus der Aufspaltung der E-Bande und der mittelstarken Intensität der B_1 -Bande kann abgeleitet werden, dass die lokale Symmetrie des Metallcarbonyl-Gerüsts stark gestört ist. Die $\nu(\text{CNC})$ -Schwingung tritt jeweils bei 1595 cm^{-1} auf. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen liegen bei ungewöhnlich niedrigen Energien, der $\text{C}(\text{Ph})\text{NC}(\text{NMe}_2)_2$ -Ligand besitzt somit ein sehr grosses σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis. Dies lässt darauf schliessen, dass die Bindungsverhältnisse besser durch **B** als durch **A** be-



schrieben werden. Damit stimmt auch überein, dass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CD_3COCD_3) bei Raumtemperatur neben einem Multipllett bei δ 7.20 (VIIa) bzw. 7.36 (VIIb) der relativen Intensität 5 nur noch ein Singulett bei 3.31 (VIIa) bzw. 3.26 (VIIb) der relativen Intensität 12 erscheint. Bei VIIa und VIIb sollten somit die beiden Ebenen (Cr,C,N,C(Ph)) und (N,C,N,N) aufeinander senkrecht stehen. Die orthogonale Anordnung der entsprechenden Ebenen konnte bei $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{OEt})\text{N}=\text{C}(\text{t-Bu})_2]$ röntgenographisch bestätigt werden [3]. Für die Komplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{Me})\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}]$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{C}(\text{Et})\text{NEt}_2]$ (R = Me, Ph) wurde ebenfalls eine weitgehend lineare C(Cr)-N-C-Anordnung bevorzugt.

Molekülstruktur von V

Der Komplex V liegt im Kristall monomer vor, es werden keine aussergewöhnlich kurzen intermolekularen Kontakte beobachtet (Tab. 1, 2, Fig. 1). Der Tetramethylcyanoguanidinligand ist erwartungsgemäss “end-on” über das Cyano-Stickstoffatom an das Pentacarbonylchrom-Fragment koordiniert, das nur wenig von der idealen Oktaedergeometrie abweicht. Die Cyano-Atome N(1) und C(1) sind annähernd linear koordiniert (177.5(1), 171.7(2)°, der Winkel an N(2) beträgt 122.9(1)°. Die Kohlenstoff-Stickstoff-Abstände N(1)-C(1) (1.152(2) Å) und C(1)-N(2) (1.303(2) Å) sind deutlich unterschiedlich. Die C(1)-N(2)-Bindung ist jedoch noch kürzer als die anderen C(2)-N-Bindungen des Tetramethylcyanoguanidinliganden, die sich untereinander praktisch nicht unterscheiden (Tab. 2). Aus den Strukturdaten geht unmittelbar hervor, dass V im wesentlichen durch die kanonische Formel **C** beschrieben werden muss.

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN UND ÄQUIVALENTE ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN FÜR V

$$(B_{\text{eq}} = 4/3[a^2B(1,1) + b^2B(2,2) + c^2B(3,3) + ab \cdot \cos\gamma B(1,2) + ac \cdot \cos\beta B(1,3) + bc \cdot \cos\alpha B(2,3)])$$

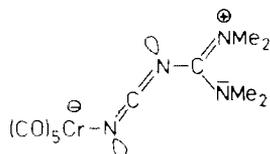
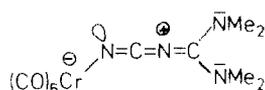
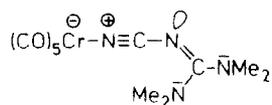
Atom	x	y	z	B (Å ²)
Cr	0.12847(3)	0.32862(3)	0.22923(3)	3.278(7)
O(3)	0.3554(2)	0.4627(2)	0.5902(2)	6.95(6)
O(4)	-0.0586(2)	0.5545(2)	0.2957(3)	7.58(6)
O(5)	0.3092(2)	0.5557(2)	0.1793(2)	6.94(5)
O(6)	-0.0977(3)	0.2036(2)	-0.1335(2)	7.67(7)
O(7)	-0.0677(2)	0.1262(2)	0.2921(2)	8.04(6)
N(1)	0.2604(2)	0.1726(2)	0.1857(2)	4.00(4)
N(2)	0.3990(2)	-0.0154(2)	0.1005(2)	3.52(4)
N(3)	0.5455(2)	-0.1906(2)	0.1278(2)	3.48(4)
N(4)	0.6143(2)	0.0236(2)	0.3553(2)	3.86(4)
C(1)	0.3317(2)	0.0861(2)	0.1560(2)	3.41(4)
C(2)	0.5196(2)	-0.0567(2)	0.1974(2)	2.90(4)
C(3)	0.2723(2)	0.4103(2)	0.4548(2)	4.20(5)
C(4)	0.0119(2)	0.4669(2)	0.2680(3)	4.68(6)
C(5)	0.2443(2)	0.4672(2)	0.1966(2)	4.27(5)
C(6)	-0.0145(3)	0.2469(2)	0.0006(3)	4.72(6)
C(7)	0.0062(3)	0.1974(3)	0.2662(3)	4.88(6)
C(31)	0.7030(3)	-0.2212(3)	0.1784(3)	5.22(6)
C(32)	0.4257(3)	-0.2952(3)	-0.0294(3)	5.03(6)
C(41)	0.6474(3)	0.1849(3)	0.4228(3)	5.41(7)
C(42)	0.6801(3)	-0.0432(3)	0.4760(3)	6.28(7)

TABELLE 2

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) IN V

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten signifikanten Stelle in Klammern)

Cr-N(1)	2.077(1)	Cr(7)-O(7)	1.126(3)
Cr-C(4)	1.839(2)	N(1)-C(1)	1.152(2)
Cr-C(3)	1.897(2)	C(1)-N(2)	1.303(2)
Cr-C(5)	1.898(2)	C(2)-N(2)	1.333(2)
Cr-C(6)	1.917(2)	C(2)-N(3)	1.351(2)
Cr-C(7)	1.914(2)	C(2)-N(4)	1.337(2)
C(4)-O(4)	1.149(2)	N(3)-C(31)	1.459(2)
C(3)-O(3)	1.132(2)	N(3)-C(32)	1.450(2)
C(5)-O(5)	1.138(2)	N(4)-C(41)	1.454(2)
C(6)-O(6)	1.124(3)	N(4)-C(42)	1.464(2)
N(1)-Cr-C(4)	180.0(1)	N(2)-C(2)-N(4)	125.1(1)
N(1)-Cr-C(3)	90.9(1)	N(3)-C(2)-N(4)	118.7(1)
N(1)-Cr-C(5)	91.9(1)	C(2)-N(3)-C(31)	122.3(1)
N(1)-Cr-C(6)	88.7(1)	C(2)-N(3)-C(32)	120.0(1)
N(1)-Cr-C(7)	91.2(1)	C(31)-N(3)-C(32)	115.4(1)
Cr-N(1)-C(1)	177.5(1)	C(2)-N(4)-C(41)	122.2(1)
N(1)-C(1)-N(2)	171.7(2)	C(2)-N(4)-C(42)	122.8(1)
C(1)-N(2)-C(2)	122.9(1)	C(41)-N(4)-C(42)	114.7(2)
N(2)-C(2)-N(3)	116.3(1)		



Ein Vergleich der Struktur von V mit der des freien Cyanoguanidins, $\text{N}\equiv\text{CN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ (VIII) [15,16], sowie dessen Cu^{II} -Komplexes $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}[\text{N}\equiv\text{CN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2]_2$ (IX) [17] zeigt, dass die Bindungsverhältnisse im Cyanoguanidinliganden durch die Komplexbildung nur geringfügig beeinflusst werden (Tab. 3). Abgesehen von geringfügig kleineren bzw. grösseren Bindungswinkeln an den Atomen C(1) und N(2) in den Metallkomplexen, unterscheiden sich die entsprechenden Abstände bzw. Winkel praktisch nicht. Dies bedeutet gleichzeitig, dass der Tetramethylcyanoguanidinligand gegenüber dem Pentacarbonylchrom-Fragment hauptsächlich als σ -Donor- und weniger als π -Akzeptorligand fungiert. Damit stimmt überein, dass die $\nu(\text{CO})\text{-A}_1(\text{trans})$ -Schwingung bei ungewöhnlich niedrigen Wellenzahlen beobachtet wird.

Wie das freie und komplexierte Cyanoguanidin zeichnet sich auch der Tetramethylcyanoguanidinligand in V durch eine ausgeprägte Angleichung der C(2)-N-Bin-

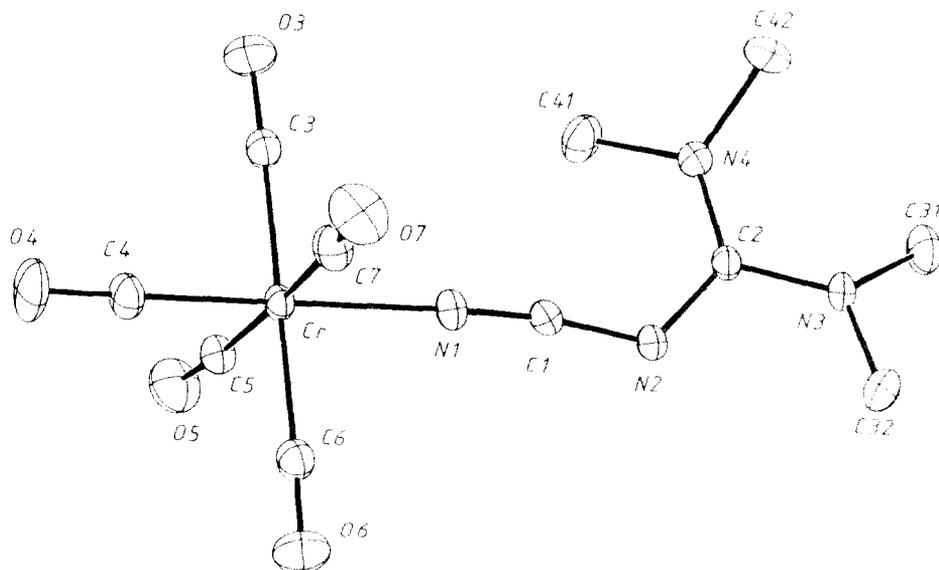


Fig. 1. Molekülstruktur von V (ORTEP, Schwingungsellipsoide 50%, ohne H-Atome).

TABELLE 3

GEGENÜBERSTELLUNG AUSGEWÄHLTER ABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON V, CYANOGUANIDIN (VIII) UND $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}[\text{N}\equiv\text{C}=\text{C}(\text{NH}_2)_2]_2$ (IX)

	V	VIII ^a [15]	VIII ^b [16]	IX [17]
N(1)–C(1)	1.152(2)	1.170	1.151	1.16(1)
C(1)–N(2)	1.303(2)	1.305	1.299	1.29(1)
N(2)–C(2)	1.333(2)	1.341	1.330	1.33(1)
C(2)–N(3)	1.351(2)	1.335	1.333	1.32(1)
C(2)–N(4)	1.337(2)	1.339	1.333	1.34(1)
N(1)–C(1)–N(2)	171.7(2)	175.1	175	170.6(9)
C(1)–N(2)–C(2)	122.9(1)	118.4	119	123.1(7)
N(2)–C(2)–N(3)	116.3(1)	117.6	117	117.4(7)
N(2)–C(2)–N(4)	125.1(1)	123.8	123	123.8(4)
N(3)–C(2)–N(4)	118.7(1)	118.7		118.8(7)

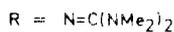
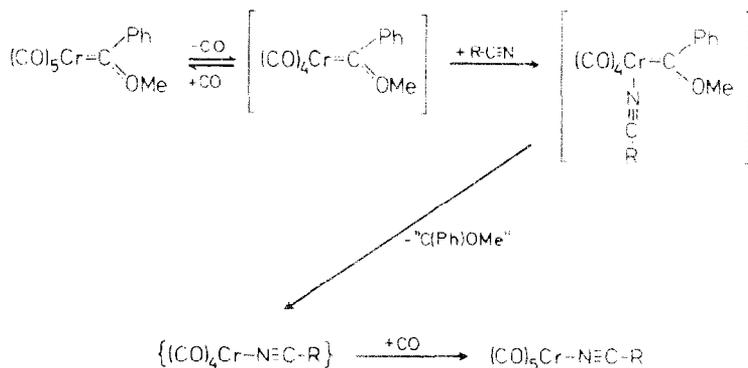
^a Daten der Röntgenstrukturanalyse. ^b Daten der Neutronenbeugungsanalyse.

lungslängen aus, d.h. die formalen N–C-Doppel- und Einfachbindungen des Guanidins unterscheiden sich nahezu nicht. Die dadurch angedeutete mesomere Ladungsdelokalisation (vgl. E) wird durch die planare Koordination der N-Atome N(3), N(4) und von C(2) unterstrichen (Winkelsummen: N(3) 357.7, N(4) 359.7, C(2) 360.1°) und durch den Torsionswinkel N(3)–C(2)–N(2)–C(1) von 159.7° weiterhin belegt. Die Ebenen C(2),N(3),C(31),C(32) und C(2),N(4),C(41),C(42) bilden Winkel von 24.1 bzw. 32.4° mit der Ebene N(2),C(2),N(3),N(4).

Der bereits erwähnte ausgeprägte σ -Donorcharakter des Tetramethylcyanoguanidin-Liganden kommt unmittelbar in den Strukturparametern des Pentacarbonylchrom-Fragments zum Ausdruck. So ist die Cr–CO(*trans*)-Bindung deutlich kürzer als die Cr–CO(*cis*)-Bindungen, und auch die C–O-Bindung der *trans*-CO-Gruppe ist noch signifikant gegenüber den *cis*-ständigen CO-Gruppen verlängert. Sowohl die Cr–C-Abstände als auch der Cr–N-Abstand sind nahezu gleich den entsprechenden Bindungslängen im Diethylcyanamid-Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{N}\equiv\text{CNET}_2)$ [9].

Diskussion

Im Gegensatz zu Diorganylecyanamiden [5] reagiert Tetramethylcyanoguanidin mit IV nicht unter Einschlebung der $\text{C}\equiv\text{N}$ - in die Cr–C(Carben)-Bindung sondern unter formaler Substitution des Carbenliganden. Wie kinetische Untersuchungen zeigen, wird die Cyanamidinsertion durch einen nukleophilen Angriff des Cyanamids über den Nitrilstickstoff am elektrophilen Carbenkohlenstoffatom eingeleitet [5c,18]. Dieser Reaktionsschritt ist geschwindigkeitsbestimmend. Die Reaktionsgeschwindigkeit verringert sich mit abnehmender Elektrophilie des Carbenkohlenstoffes und abnehmender Donorstärke der Aminosubstituenten. Bei der Reaktion des Carben-Komplexes $(\text{CO})_5\text{W}[\text{CPh}_2]$ mit im Vergleich zu Dialkylcyanamiden weniger nukleophilem Diphenylcyanamid bzw. mit Benzonitrilen, $\text{N}\equiv\text{CR}$ (R = NPh_2 , Ph, $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}p$), werden zusätzlich zu den Insertionsprodukten $(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}(\text{R})\text{N}=\text{CPh}_2]$ auch die Monosubstitutionsprodukte $(\text{CO})_5\text{W}[\text{N}\equiv\text{CR}]$ und – im Fall der Benzonitrile – auch die Disubstitutionsprodukte *cis*- $(\text{CO})_4\text{W}(\text{N}\equiv\text{CR})_2$ gebildet [5c,19]. Aus der Abhängigkeit der Produktverteilung von den Reaktionsbe-



SCHEMA 2

dingungen und ^{13}C O-Markierungsexperimenten folgt, dass die Substitutionsprodukte über einen dissoziativen Mechanismus mit der Abspaltung einer CO-Gruppe im ersten Reaktionsschritt, nachfolgender Addition von $\text{RC}\equiv\text{N}$ unter Bildung von *cis*-(CO) $_4\text{W}(\text{CPh}_2)(\text{N}\equiv\text{CR})$, Abspaltung von "CPh $_2$ " und Wiederanlagerung von CO entstehen muss. Über einen ähnlichen Reaktionsablauf dürfte auch der Komplex V gebildet werden (Schema 2).

Auf einen dissoziativen Mechanismus deuten auch die erforderlichen Reaktionsbedingungen hin (2 h, siedendes THF bzw. Hexan). Die "Halbwertszeit für die CO-Abspaltung" aus IV bei der Temperatur von siedendem THF (66°C) beträgt in Dibutylether 3.6 Min [20]. Offensichtlich ist die Nukleophilie des Nitrilstickstoffs von Tetramethylcyanoguanidin zu gering und damit die nach einem assoziativen Mechanismus erfolgende Insertionsreaktion zu langsam im Vergleich zu der als Konkurrenzreaktion ablaufenden CO-Dissoziation.

Der Tetramethylcyanoguanidin-Komplex V ist im Kristall an der N=C-Doppelbindung stark abgeknickt (122.9(1)°), in Lösung erfolgt jedoch aufgrund der NMR-Spektren rasche *syn-anti*-Isomerisierung. Diese dürfte sehr wahrscheinlich über einen linearen NCNC-Zustand (vergl. D) erfolgen. Bereits früher konnte gezeigt werden, dass die Isomerisierung von nicht-komplexiertem Tetramethylcyanoguanidin nicht durch Rotation von N=C um die N=C-Bindung sondern durch Inversion erfolgt [11,12].

Der Versuch, über eine Erhöhung der Elektrophilie des Carbenkohlenstoffs (durch Austausch von OMe in IV gegen OC(O)Me) die Insertionsreaktion zu begünstigen, scheiterte ebenfalls. Die rasche Reaktion bereits unterhalb von 0°C deutet zwar auf einen assoziativen Mechanismus hin, die Umsetzung nimmt allerdings einen anderen Verlauf als bei der Insertion von Cyanamiden. Dies dürfte zum einen auf die Labilität der C(Carben) O-Bindung und zum anderen auf die in Cyanoguanidinen gegenüber Cyanamiden deutlich unterschiedliche Elektronendichteverteilung zurückzuführen sein. Den Photoelektronenspektren von $\text{N}\equiv\text{CN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ zufolge [21] besitzt das MO mit der niedrigsten vertikalen Ionisierungsenergie (8.99 eV) π -Symmetrie. Energetisch etwas tieferliegend folgen dann ein zweites π -Orbital sowie das freie Elektronenpaar am N=C-Stickstoff (9.7 eV). Die Ionisierungsenergien für die $\pi(\text{C}=\text{N})$ -Orbitale (12.55 bzw. 13.09 eV) und

für das nichtbindende σ -Orbital der $C\equiv N$ -Gruppe (12.55 eV) sind dagegen deutlich grösser. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass die Reaktion von VI mit Tetramethylcyanoguanidin durch einen Angriff des Iminostickstoffs am Carbenkohlenstoffatom eingeleitet wird. Aus X-Ray-Photoelektronenspektren und INDO-Rechnungen [22] folgt zwar, dass die atomare Ladungsdichte am Nitrilstickstoff grösser ist als am Iminostickstoff (-0.425 gegenüber -0.341), es ist jedoch bekannt, dass die Reaktionen von Carben-Komplexen nicht ladungs- sondern grenzorbitalkontrolliert ablaufen. C(Carben)-O- und N-CN-Bindungsbruch ergeben dann VIII und möglicherweise "MeC(O)NCO".

Ein alternativer, allerdings weniger wahrscheinlicher Mechanismus wäre ein nukleophiler Angriff des Tetramethylcyanoguanidins über den Nitrilstickstoff am C=O-Kohlenstoffatom der Acetoxygruppe, 1,3-Shift des Sauerstoffs zum ehemaligen Nitrilkohlenstoff und nachfolgend Angriff des Iminostickstoffs am Carbenkohlenstoff. Die Abspaltung von "MeC(O)NCO" würde dann ebenfalls VIII ergeben. Eine eindeutige Entscheidung darüber, nach welchem Mechanismus die Verbindungen VIII gebildet werden, lässt sich jedoch im Augenblick noch nicht treffen.

Experimentelles

Sämtliche Umsetzungen wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na, Na/K, Na/Pb, P_4O_{10} , Molekularsieb 4\AA) und ebenso wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, 0.062–0.2 mm, Fa. Merck) mit Stickstoff gesättigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf analysenreine Substanzen und sind nicht optimiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 580. 1H -NMR-Spektren: JEOL PMX-60. ^{13}C -NMR-Spektrum: JEOL JNM-GX 270 FT-NMR-Spektrometer. Massenspektren: Varian MAT 311A. Die Ausgangskomplexe IV [23], VIa und VIb [24] sowie Tetramethylcyanoguanidin [12] wurden nach Literaturangaben dargestellt.

Pentacarbonyl(tetramethylcyanoguanidin)chrom(0) (V)

Eine Lösung von 1.39 g (4.5 mmol) Pentacarbonyl(phenylmethoxycarben)chrom (IV) und 660 mg (4.7 mmol) Tetramethylcyanoguanidin in 20 ml THF wird 2 h am Rückfluss erhitzt. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Pentan aufgenommen und anschliessend bei $-10^\circ C$ an Kieselgel chromatographiert. Zunächst werden mit Pentan/Dichlormethan (5/1) geringe Mengen des roten Ausgangskomplexes IV und dann mit CH_2Cl_2 das gelbe Produkt V eluiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der noch Verunreinigungen enthaltende Rückstand mit CH_2Cl_2 /Pentan (1/1) digeriert. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand mehrmals aus Pentan/ CH_2Cl_2 umgefällt. Gelbe Kristalle. Ausb. 450 mg (30% bez. auf IV). Schmp. $105^\circ C$ (Zers.). Analyse: Gef.: C, 39.42; H, 3.53; Cr, 15.47; N, 16.76; O, 23.97. Mol.-Gew.: 332. $C_{11}H_{12}CrN_4O_5$ ber.: C, 39.77; H, 3.64; Cr, 15.65; N, 16.86; O, 24.08%. Mol.-Gew.: 332.2.

Pentacarbonyl(1-phenyl-2-aza-3,3-bis(dimethylamino)allyl)chrom (VIIa)

700 mg (2.1 mmol) VIa und 340 mg (2.4 mmol) Tetramethylcyanoguanidin werden bei $-30^\circ C$ in 3 ml Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird 1 h bei dieser Temperatur gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel

wird im Vakuum entfernt und der Rückstand 5 mal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf 30 ml eingeeengt und dann auf -30°C abgekühlt. Der dabei entstehende Niederschlag wird anschliessend noch einmal aus Diethylether umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Ausb. 450 mg (54% bez. auf VIa). Schmp. 134°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 51.65; H, 4.42; Cr, 12.63; N, 10.79; O, 20.09. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{CrN}_3\text{O}_5$ ber.: C, 51.65; H, 4.33; Cr, 13.15; N, 10.63; O, 20.24%. Mol.-Gew.: 395.3.

Pentacarbonyl(1-phenyl-2-aza-3,3-bis(dimethylamino)allyl)wolfram (VIIb)

Eine Lösung von 1.2 g (2.5 mmol) VIb und 420 mg (3.0 mmol) Tetramethylcyanoguanidin in 2 ml Dichlormethan wird bei -10°C 1 h gerührt und dann auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reinigung des Reaktionsprodukts erfolgt analog der von VIIa. Gelbe Kristalle. Ausb. 200 mg (15% bez. auf VIb). Schmp. 151°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 39.00; H, 3.32; N, 7.86; O, 15.20; W, 34.90. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_5\text{W}$ ber.: C, 38.73; H, 3.25; N, 7.97; O, 15.17; W, 34.87%. Mol.-Gew.: 527.2.

Röntgenstrukturanalyse von V

Kristalldaten: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{CrN}_4\text{O}_5$, $M_r = 332.24$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 9.581(1), b 9.775(1), c 9.786(1) Å, α 109.22(1), β 114.72(1), γ 92.80(1) $^{\circ}$, V 767.3 Å³, D_{ber} 1.438 g cm⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ = 7.5 cm⁻¹, $F(000) = 340$, T 22 $^{\circ}\text{C}$.

Von einem geeigneten Einkristall von V (aus Pentan/ CH_2Cl_2 erhalten) wurden auf einem automatisierten Vierkreisdiffraktometer die integrierten Intensitäten von 2990 unabhängigen Reflexen vermessen, von denen 2491 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$ nach der L_p -Korrektur als "beobachtet" eingestuft und für alle folgenden Rechnungen verwendet wurden (ϑ - 2ϑ Scan, $\Delta\omega = 0.9 + 0.35 \tan\vartheta$, $(\sin\vartheta/\lambda)_{\text{max}} = 0.616$, hkl -Bereich: ± 11 , ± 12 , ± 12 , Mo- $K\alpha$ -Strahlung, λ 0.71069 Å, Graphit-Monochromator, Enraf-Nonius CAD4). Die periodische Messung dreier Standardreflexe (303, 150, 414) ergab einen Intensitätsabfall von 0.5% während der Messung, der nicht korrigiert wurde. Auf eine Absorptionskorrektur wurde ebenfalls verzichtet. Als Raumgruppe wurde $P\bar{1}$ angenommen und durch die erfolgreiche Verfeinerung der Struktur bestätigt. Reduzierte-Zellen-Berechnungen ergaben keine Anzeichen für höhere Laue-Symmetrie. Die Struktur wurde durch Standard-Patterson-Methoden gelöst und durch Fourier-Synthesen vervollständigt. Nach anisotroper Verfeinerung der Nicht-H-Atome konnten alle H-Atome in Differenz-Synthesen lokalisiert werden. Sie wurden in den abschliessenden Verfeinerungszyklen konstant gehalten (B_{iso} 6.0 Å²), alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung von 190 Parametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollen Matrix konvergierte bei $R = 0.034$, $R_w = 0.049$, $GOF = 1.8$. Die minimalisierte Funktion war $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = 4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$ und $\sigma^2(F_o^2) = [\sigma^2(I) + (0.04F_o^2)^2]/Lp^2$. Die maximale Restelektronendichte war 0.21e/Å³. Alle Rechnungen wurden mit dem SDP-PLUS Programmpaket [25] durchgeführt. Weitere Einzelheiten der bei der Datensammlung, -reduktion und Verfeinerung verwendeten Methodik findet sich in [26]. Vollständige Parameter- und Strukturlisten wurden hinterlegt [27].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen. Herrn J. Riede für die

Aufnahme des Datensatzes bei der Röntgenstrukturanalyse sowie Frl. U. Graf und Herrn. M. Barth für die Elementaranalysen.

Literatur

- 1 (a) H. Fischer, F. Seitz, J. Riede und J. Vogel, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 121; (b) H. Fischer, F. Seitz, J. Riede und J. Vogel, *Organometallics*, im Druck.
- 2 H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 201.
- 3 F. Seitz, H. Fischer und J. Riede, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 87.
- 4 R. Märkl und H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 267 (1984) 277.
- 5 (a) H. Fischer und U. Schubert, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 461; (b) H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3412; (c) H. Fischer und R. Märkl, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3683.
- 6 L. Knauss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3744.
- 7 L. Knauss und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 31 (1971) C68.
- 8 K.H. Dötz, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) C13.
- 9 E.O. Fischer, W. Kleine, U. Schubert und D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1978) C40.
- 10 E. Allenstein und P. Quis, *Chem. Ber.*, 96 (1963) 2918.
- 11 C.G. McCarty und D.M. Wieland, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 1787.
- 12 H. Kessler und D. Leibfritz, *Tetrahedron*, 26 (1970) 1805.
- 13 M.A. Rahman, L. Zsolnai, G. Huttner und J.C. Jochims, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2668.
- 14 J.C. Jochims und M.A. Rahman, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 502.
- 15 M. Eisenstein und F.L. Hirshfeld, *Chem. Phys.*, 38 (1979) 1.
- 16 N.V. Rannev, R.P. Ozerov, I.D. Datt und A.N. Kshnyakina, *Sov. Phys.-Crist.*, 11 (1966) 177.
- 17 A. Chiesi, L. Coghi, A. Mangia, M. Nardelli und G. Pelizzi, *Acta Cryst.*, B27 (1971) 192.
- 18 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 197 (1980) 303.
- 19 H. Fischer und S. Zeuner, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 20 H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl und K.H. Dötz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1355.
- 21 L. Klasinc, V. Butković, I. Novak, M. Mihalić, R. Toso und V. Šunjić, *Gazz. Chim. Ital.*, 110 (1980) 287.
- 22 T.H. Lee und J.W. Rabalais, *J. Electr. Spect. Rel. Phenom.*, 11 (1977) 123.
- 23 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 237.
- 24 E.O. Fischer, T. Selmayr und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2947.
- 25 B.A. Frenz in H. Schenk, R. Olthof-Hazelkamp, H. v. Koningsveld und G.C. Bassi (Hrsg.), *Computing in Crystallography*, Delft University Press, Delft, Holland, 1978.
- 26 H. Schmidbaur, A. Schier, C.M.F. Frazão und G. Müller, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 976.
- 27 Anforderungen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52129, der Autoren und des Zeitschriftenzitats sollten an das Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 gerichtet werden.