

*Journal of Organometallic Chemistry*, 369 (1989) 105–116  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 09825

## Reaktionen am koordinierten Trichlormethylisocyanid

### II \*. Cyclische Dithio- und Diaminocarbone

Wolf Peter Fehlhammer \* und Gerhard Beck

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabekstr. 34-36,  
 1000 Berlin 33 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 26. Januar 1989)

#### Abstract

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}\equiv\text{NCCl}_3$  (**1**) and 1,2-dithioles in the presence of triethylamine react with cleavage of the CN triple bond to give the 1,3-dithiolane-2-ylidene complexes  $\text{Cr}(\text{CO})_5\overline{\text{C}}\text{SCH}_2\text{CHR}\text{S}$  (R = H (**2a**), Me (**2b**)); the other fragment,  $\text{NCCl}_3$  has been found in the by-products 2-imino-1,3-dithiolane (**3**) and triethylammonium chloride.

The diamines  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHRNH}_2$  (R = H, Me),  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$ , and  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ , by analogy, give cyclic diaminocarbone species, while functional isocyanides in the form of  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  (**6**) (main product) and  $(\text{OC})_5\text{CrCN}(\text{CH}_2)_4\text{NCCr}(\text{CO})_5$  (**7**) result from the reaction of **1** with 1,4-diaminobutane. As a deviant from this reaction scheme, *N,N'*-dimethyldiaminoethane adds across both electrophilic C-centers in **1** to give carbenoid seven-membered triazepane ring system of which the crystal structure is reported.

In the reaction of **2a** with triphenylphosphine CO-substitution occurs with formation of *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\overline{\text{C}}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})\text{PPh}_3$  (**11**), amines, such as  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  or  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ , on the other hand, attack the cyclic dithiocarbene ligand in **2a** and **11** to give  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**10**) and *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{PPh}_3$  (**12**), respectively.

#### Zusammenfassung

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}\equiv\text{NCCl}_3$  (**1**) reagiert mit 1,2-Dithiolen in Gegenwart von Triethylamin unter Spaltung der CN-Dreifachbindung zu den 1,3-Dithiolan-2-yliden-Komplexen

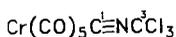
\* I. Mitteilung siehe Ref. 3.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\overline{\text{CSCH}_2\text{CHR}\text{S}}$  ( $\text{R} = \text{H}$  (**2a**),  $\text{Me}$  (**2b**)); das "Spaltstück  $\text{NCCl}_3$ " findet sich in den Nebenprodukten 2-Imino-1,3-dithiolan (**3**) und Triethylammonium-chlorid wieder. Mit den Diaminen  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHRNH}_2$  ( $\text{R} = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ ),  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}$  und  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  entstehen analog zyklische Diaminocarbenspezies, während aus **1** und 1,4-Diaminobutan funktionelle Isocyanide in Form von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$  (**6**) (Hauptprodukt) und  $(\text{OC})_5\text{CrCN}(\text{CH}_2)_4\text{NCCr}(\text{CO})_5$  (**7**) resultieren.

Abweichend von diesem Reaktionsmuster addiert sich *N,N'*-Dimethyldiaminoethan über beide elektrophile C-Zentren von **1** zum carbenoiden Triazepan-Siebenringssystem, dessen Röntgenstruktur mitgeteilt wird.

Triphenylphosphan setzt sich mit **2a** unter CO-Substitution zu *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\overline{\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{S}})\text{PPh}_3$  (**11**) um; Amine ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$ ) reagieren dagegen mit den zyklischen Dithiocarbenliganden in **2a** und **11** zu  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**10**) bzw. *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{PPh}_3$  (**12**).

Vor kurzem berichteten wir über Synthesen koordinierter  $\alpha$ -halogenerter bisperhalogenerter Isocyanide durch "radikalische Alkylierung" von (Pentacarbonyl)cyanometallaten der 6. Gruppe [1]. Für eine systematische Untersuchung ihrer Reaktivität bietet sich besonders Komplex **1** an, der auf diesem Weg in über 80% Ausbeute erhalten wird.



(1)

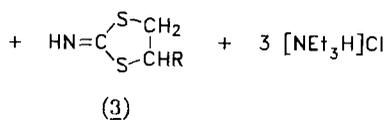
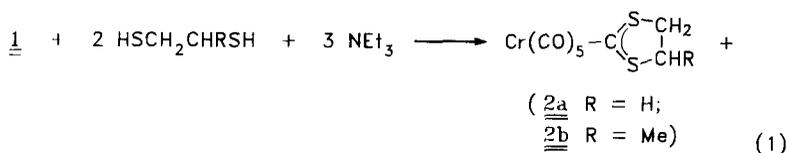
Einen ersten Beweis seiner synthetischen Qualitäten erbrachte die Umsetzung mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zum (als "permetalliertes Methylisocyanid" apostrophierten) Vierkerncluster  $(\text{OC})_5\text{CrC}\equiv\text{NC}[\text{Co}_3(\text{CO})_9]$  [2]. Jetzt konnten wir zeigen, daß **1** in Verbindung mit Reduktionsmitteln und Nucleophilen eine breite Palette von Metallorganika zuwege bringt [3]. Die in diesem Überblick nur kurz angesprochenen Reaktionen von **1** mit Dithiolen und Diaminen werden im folgenden eingehend erörtert.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Carbenkomplex-Synthesen

Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom (**1**) reagiert mit 1,2-Ethandithiol oder 1,2-Propandithiol in Gegenwart von überschüssigem Triethylamin bereits bei Raumtemperatur zum entsprechenden 1,3-Dithiolan-2-yliden-Komplex **2a** bzw. **2b**. Ohne die Hilfsbase Triethylamin kommt die Reaktion nicht in Gang.

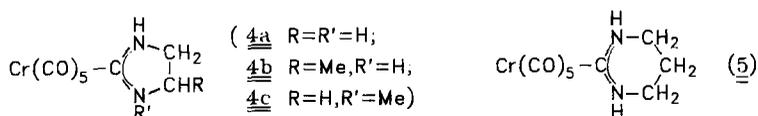
Bei der Synthese von **2a** wurden auch die nicht metallorganischen Reaktionsprodukte isoliert und charakterisiert und daraus erste Anhaltspunkte für das Schicksal der "Abgangsgruppe  $\text{NCCl}_3$ " gewonnen. Tatsächlich hat sie einen weiteren Abbau erlitten und findet sich in Form von 2-Imino-1,3-dithiolan (**3**) plus Triethylammonium-chlorid wieder, so daß obige Reaktion in ihrer Gesamtstöchiometrie formuliert werden kann (Gl. 1). Der Verbrauch von insgesamt sieben (!) Molekülen Nucleophil bzw. Base unterstreicht das hohe Reaktionspotential von **1**.



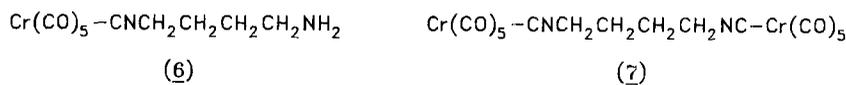
Offen bleibt dabei, wie sich die Bildung von **2** und damit eng zusammenhängend die von **3** vollziehen; letztere könnte beispielsweise über intermediär auftretendes Trichlormethylamin oder über freies Chlorcyan verlaufen, dessen Reaktion mit 1,2-Dithiolen zu Iminodithiolanen literaturbekannt ist [4].

Andererseits wissen wir aus vielen Reaktionen von **1** mit einwertigen Nucleophilen – auch Thiolen, daß die Trichlormethylfunktion kaum weniger reaktiv ist als die Isocyanogruppe und Mehrfachadditionen zumeist alternierend an beiden elektrophilen Zentren (C(1), C(3)) erfolgen [3]. Wahrscheinlicher ist somit, daß schon in einem frühen Reaktionsstadium – vor Spaltung der C(1)≡N-Bindung – ein zweites Dithiol-Molekül in die Isocyanid-Seitenkette eintritt und das NC(3)-Fragment erst als Iminodithiolan (**3**) eliminiert wird.

Zyklische di-Heteroatom-substituierte Carbenkomplexe bilden sich auch aus **1** und geeigneten Stickstoffnucleophilen. Mit 1,2-Diaminen resultieren die gleichen farblosen, kristallinen Verbindungen **4a-c**, wie wir sie kürzlich aus dem Isoblausäurekomplex  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}$  und entsprechend substituierten Aziridinen synthetisiert hatten [5].

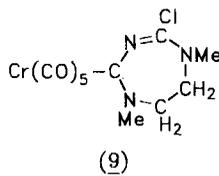
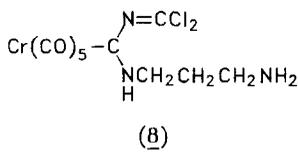


1,3-Diaminopropan reagiert mit **1** zu Komplex **5**, der folgerichtig einen Diaminocarben-Sechsring aufweist. Ein Siebenring entsteht allerdings nicht mehr: Mit 1,4-Diaminobutan erhält man statt dessen das offenkettige (4-Aminobutylisocyanid)pentacarbonylchrom (**6**) neben wenig  $\mu$ -(1,4-Diisocyanbutan)bis(pentacarbonylchrom) (**7**) [6].



Bemerkenswert erscheint, daß auch der durch Aminolyse von [Bis(ethylthio)carben]pentacarbonylwolfram mit 1,3-Diaminopropan synthetisierte 3-Aminopropylisocyanid-Komplex offenkettig vorliegt [7], während bei **5** doch Ringschluß eingetreten ist. Möglicherweise bewegen wir uns hier an der unteren Grenze der Isocyanaktivierung, bei der schon der Übergang von Chrom zu Wolfram ein Ausbleiben der Reaktion bewirkt. Möglich ist aber auch, daß der Ringschluß in **5**

gar nicht den Weg über die Aminoisocyanid-Stufe nimmt, sondern direkt aus einem aktivierten Carbenkomplex (z.B. **8**) heraus erfolgt.



Nach dem bisher Gesagten sollte die Umsetzung von **1** mit *N,N'*-Dimethylethylendiamin einen alternativen Zugang zu Lapperts Imidazolidin-2-yliden-Komplex  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NMe}$  [8] eröffnen. Die analytischen Daten der erhaltenen hellgelben Kristalle deuten jedoch auf ein um "NCCI" reicheres Produkt **9** hin, das durch eine 4 + 3-Cycloaddition des Dinucleophils über die beiden elektrophilen Zentren (C(1), C(3)) entstanden sein könnte. Wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigt (vgl. 2), ist diese Vorstellung richtig.

Die IR-Spektren der Verbindungen **2**, **4–7** und **9** weisen Pentacarbonylchrom-Absorptionsmuster auf, die auf eine im wesentlichen ungestörte  $C_{4v}$ -Symmetrie schließen lassen. Erwartungsgemäß erscheinen die  $\nu(\text{CO})$ -E-Banden der Diaminocarbenkomplexe (**4a–c**, **5**) signifikant längerwellig als die der Dithiocarbenkomplexe (**2a,b**), eine Folge des größeren  $\pi$ -Akzeptor/ $\sigma$ -Donor-Verhältnisses der Dithiocarbenliganden.

Die CN-Doppelbindungen in **3** und in **9** geben sich durch Absorptionen bei 1554 bzw.  $1612\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, die CN-Dreifachbindungen in **6** und in **7** durch Banden bei 2164 bzw.  $2172\text{ cm}^{-1}$ . Nach der Zahl der Banden im Dreifachbindungsbereich zu urteilen, kommt es zwischen den beiden  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ -Gruppen in **7** zu keiner Schwingungskopplung.

Von ausgewählten Komplexen wurden zusätzlich zu den  $^1\text{H}$ - auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen (Exp. Teil). Das Carbenkohlenstoffsignal von **2a** liegt bei sehr tiefem Feld (315.5 ppm), ein auch von anderen Mono- und Dithiocarbenkomplexen her bekannter Befund. Die entsprechenden Werte für Diaminocarbenkomplexe markieren dagegen mit ca. 221 ppm praktisch das andere Ende der Skala von C(Carben)-Resonanzen [5,8].

## 2. Röntgenstrukturanalyse von **9**

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung \* von **9** bestätigen den auf analytischen und spektroskopischen Daten basierenden Strukturvorschlag eines Metall-C-koodinierten siebengliedrigen Heterozyklus (Fig. 1 und Tab. 1). Dieser Ring ist längs C(7)–C(9) gefaltet, eine Konformation, wie man sie auch bei metallfreien Triazepan-Derivaten antrifft [9]. Die Bindungslängen zwischen Chrom und dem Carbenkohlenstoffatom (C(1)) sowie zwischen C(1) und dem Stickstoffatom des Amins substituenten (N(2)) bewegen sich in Größenordnungen, wie sie für Pentacarbonyl(aminocarben)chrom-Komplexe charakteristisch sind [10]. Völlig aus dem Rahmen fällt dagegen der mit  $1.389(3)\text{ \AA}$  ungewöhnlich große Abstand

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53291, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

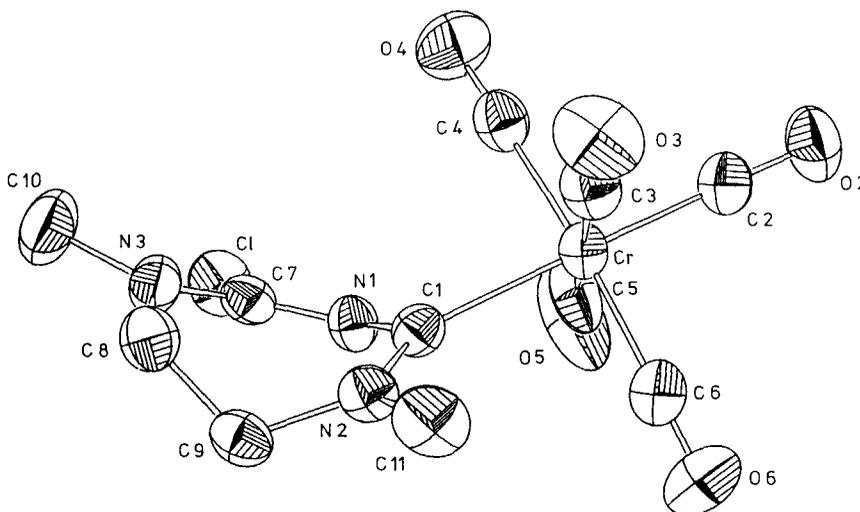


Fig. 1. ORTEP-Zeichnung des Moleküls 9.

zwischen C(1) und dem Iminostickstoffatom (N(1)). Dabei ist der Iminosubstituent (“ambistabilisierender Supersubstituent” [11]) durchaus zur Carbenstabilisierung geeignet: In Strukturen wie  $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}[\text{N}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}]\text{NMe}_2\}$  [12] oder  $\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{N}=\text{C}-t\text{-Bu}_2)\text{OEt}\}$  [13] finden sich zwischen den Carbenkohlenstoff- und Iminostickstoffatomen beträchtliche Doppelbindungsanteile (und dementsprechend kurze

Tabelle 1

Bindungsabstände (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) in 9<sup>a</sup>

Cr–C(1)	2.114(3)	Cr–C(2)	1.862(3)
C(2)–O(2)	1.149(4)	Cr–C(3)	1.889(3)
C(3)–O(3)	1.141(3)	Cr–C(4)	1.895(3)
C(4)–O(4)	1.142(4)	Cr–C(5)	1.896(3)
C(5)–O(5)	1.136(4)	Cr–C(6)	1.897(4)
C(6)–O(6)	1.135(5)	N(1)–C(1)	1.389(3)
N(1)–C(7)	1.275(3)	N(2)–C(1)	1.329(4)
N(2)–C(9)	1.467(4)	N(2)–C(11)	1.465(4)
N(3)–C(7)	1.334(4)	N(3)–C(8)	1.467(4)
N(3)–C(10)	1.464(5)	C(7)–Cl	1.770(3)
C(8)–C(9)	1.504(5)		
Cr–C(2)–O(2)	178.7(3)	Cr–C(3)–O(3)	175.6(3)
Cr–C(4)–O(4)	179.4(2)	Cr–C(5)–O(5)	177.7(3)
Cr–C(6)–O(6)	176.9(3)	Cr–C(1)–N(1)	113.1(2)
C(1)–N(1)–C(7)	130.5(2)	Cr–C(1)–N(2)	131.0(1)
N(1)–C(1)–N(2)	115.8(2)	C(1)–N(2)–C(9)	121.1(2)
C(1)–N(2)–C(11)	123.8(2)	C(7)–N(3)–C(8)	119.3(2)
C(9)–N(2)–C(11)	115.0(3)	C(7)–N(3)–C(10)	124.7(3)
C(8)–N(3)–C(10)	115.8(3)	Cl–C(7)–N(1)	113.7(2)
Cl–C(7)–N(3)	114.0(2)	N(3)–C(8)–C(9)	112.4(3)
N(1)–C(7)–N(3)	132.3(2)	N(2)–C(9)–C(8)	112.1(3)

<sup>a</sup> Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern.

Abstände von 1.342(5) bzw. 1.272(5) Å, die durch Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am N- mit dem leeren  $p_z$ -Orbital am Carben-C-Atom zustande kommen. Eine wirksame Überlappung erfordert freilich eine annähernd senkrechte Anordnung von Carben- und Iminoebene zueinander, wie sie in den oben genannten Komplexen und  $W(CO)_5\{C(N=CPh_2)SEt\}$  [14] auch verifiziert ist. Im Gegensatz dazu schließt die durch die Ringstruktur von **9** erzwungene Einebnung längs N(2)–C(1)–N(1)–C(7) – der Winkel zwischen den besten Ebenen durch C(1)–N(1)–N(2) und N(1)–C(7)–N(3)–C(1) beträgt gerade  $42.9^\circ$  – eine solche bindungsverkürzende  $n \rightarrow p_z$ -Wechselwirkung weitgehend aus. Im übrigen dürfte die spezielle  $\alpha$ -Chloralkylidenamino-Gruppierung auch elektronisch als Stabilisierungsfaktor nur geringe Bedeutung haben. Im Komplex  $[Cr(CO)_5\{C(N=CCl_2)NCMn(Cp)(CO)_2\}]$  jedenfalls ist trotz günstiger sterischer Voraussetzungen – Carben- und Iminoebene schließen hier einen Winkel von  $82.7^\circ$  ein [3] – die Bindung zwischen Carbenkohlenstoff- und Iminostickstoffatom sehr lang (1.397(3)Å), sicher eine Folge der durch die Chlorsubstitution stark abgeschwächten Donorfähigkeit des Iminosubstituenten.

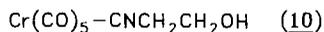
Die sterische Hinderung zwischen Carbenligand und  $Cr(CO)_5$ -Rest wird dadurch minimiert, daß sich der Heterozyklus praktisch "auf Lücke" zu den *cis*-ständigen Carbonylliganden einstellt; so errechnen sich beispielsweise für den Winkel zwischen den besten Ebenen C(1)–N(1)–N(2) und Cr–C(1)–C(2)–C(3)–C(5)  $37^\circ$ . Eine Reduktion der Gruppenthäufung im Bereich der Cr–C(Carben)-Bindung bezweckt offensichtlich auch die hohe Asymmetrie in den Winkeln um die trigonalen Zentren C(1) und N(2): beide Male ist derjenige Außenwinkel (um  $17.9$  bzw.  $8.8^\circ$ ) größer, der die N-ständige Methylgruppe weiter vom Komplexzentrum weg bewegt.

Die zum Carbenliganden *trans*-ständige Carbonylgruppe befindet sich deutlich näher am Metall ( $Cr-C(CO_{ax}) = 1.862(3)$  Å), d.h. ist fester gebunden als die äquatorialen ( $\overline{Cr-C(CO_{eq})} = 1.894(4)$  Å). Hier wird der im Vergleich zum CO schwächere *trans*-Einfluß des Carbenliganden und damit letztlich sein geringeres  $\pi$ -Akzeptorvermögen sichtbar.

Zwischen den Molekülen in **9** existieren keine die Summen der betreffenden Van der Waals-Radien unterschreitenden nicht-bindenden Kontakte.

### 3. Zur Reaktivität zyklischer Dithiocarben-Liganden

Dithiocarbenkomplexe haben sich als nützliche Synthone mit hochelektrophilem Carben-Reaktivitätszentrum erwiesen. Es war deshalb von Interesse auch die in Abschnitt 1 beschriebenen, in guten Ausbeuten erhältlichen Dithiolan-2-yliden-Komplexe **2** auf ihr Reaktionsverhalten gegenüber Nucleophilen hin zu überprüfen. Dazu setzten wir **2a** in Ether mit 2-Aminoethanol um und identifizierten die nach Chromatographie, Kristallisation und Sublimation im Hochvakuum erhaltenen weißen, nadelförmigen Kristalle durch Vergleich mit einer unabhängig synthetisierten Probe [5] als Pentacarbonyl(2-hydroxyethylisocyanid)chrom (**10**).

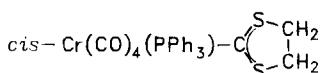


Isocyanidbildung wurde bereits früher bei der Reaktion des nichtzyklischen Dithiocarbenliganden in  $W(CO)_5\{C(SMe)_2\}$  mit primären Aminen beobachtet [7]. Vermutlich wird sie hier wie dort durch einen nucleophilen Angriff des Amins auf den Carbenkohlenstoff eingeleitet; nach *Angelici* entsteht sodann im geschwin-

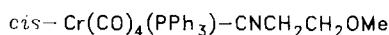
digkeitsbestimmenden Schritt unter Beteiligung eines zweiten Aminmoleküls ein Aminothiocarben, das sehr schnell HSR eliminiert [16].

In einem weiteren Experiment wurde **2a** mit Triphenylphosphan im Überschuß umgesetzt, wobei prinzipiell mehrere Reaktionsmöglichkeiten ins Auge zu fassen waren: (a) Phosphanaddition an den Carbenkohlenstoff unter Bildung eines Ylid-Komplexes, der wie die Produkte aus  $\text{W}(\text{CO})_5\{\text{C}(\text{SMe})_2\}$  und tertiären Phosphanen auch über Schwefel koordiniert sein konnte [17], (b) Carbonylsubstitution und (c) Substitution des Carbenliganden [10].

Bei Raumtemperatur ließ sich auch nach längerem Stehen IR-spektroskopisch keine Reaktion feststellen. Bei 60–70 °C färbte sich jedoch die anfangs rote Lösung braunrot. Chromatographie an Kieselgel ergab neben wenig  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$  und *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$  hauptsächlich **11** mit dem für eine  $\text{C}_5$ -Tetracarbonylstufe charakteristischen Bandenmuster (Exp. Teil).



(11)



(12)

Die angegebene Struktur ist auch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untermuert. In beiden Spektren ergeben die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Dithiocarbenliganden jeweils nur ein scharfes Signal. Ein starkes Indiz für das Vorliegen einer Metall-C-Bindung ist ferner das Carbenkohlenstoffsignal (315.6 ppm), das kurioserweise exakt die gleiche chemische Verschiebung aufweist wie das von **2a** (315.5 ppm).

Schließlich wurde **11** noch mit 2-Methoxyethylamin umgesetzt. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur wurde ein braunes mikrokristallines Produkt isoliert und als **12** charakterisiert.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Argon und in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$  (**1**) wurde nach einer bereits publizierten Vorschrift hergestellt [1], die übrigen Chemikalien wurden im Handel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Verwendete Meßgeräte: IR: Perkin-Elmer Spectrophotometer IR 983. NMR: JEOL FX 90Q. MS: Varian MAT 711 (Anregungsenergie 80 eV). Elementaranalysen (C,H,N): Heraeus CHN-Rapid. Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparat) sind unkorrigiert.

#### 1. Pentacarbonyl(1,3-dithiolan-2-yliden)chrom (**2a**) und 2-Imino-1,3-dithiolan (**3**)

In 40 ml Diethylether werden 680 mg (2.02 mmol) **1** und 1.5 ml (Überschuß) 1,2-Ethandithiol vorgelegt und mit 1 ml Triethylamin versetzt; hierauf bildet sich ein weißer Niederschlag, und die Lösung ändert ihre Farbe von Gelb nach Rot. Nach 18 h wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umkristallisiert. IR-Spektrum und C,H,N-Analyse weisen ihn als Triethylammonium-chlorid aus. Die rote Etherlösung wird mit wenig Kieselgel versetzt, zur Trockne eingeeengt und an einer Kieselgelsäule (15 cm) mit einer Ether/Petrolether-Mischung chromatographiert, wobei das Lösungsmittelverhältnis von anfänglich 1/4 langsam bis hin zu reinem Ether verändert wird. Die erste, gelbe

Fraktion wird verworfen, die zweite, dunkelrote wird aus Petrolether umkristallisiert, wobei **2a** in Form roter Blättchen (Ausbeute: 437 mg (73%)) anfällt. Die dritte Fraktion enthält 2-Imino-1,3-dithiolan (**3**).

**2a**: Fp. 100 °C. Analyse: Gef.: C, 32.56; H, 1.40.  $C_8H_4CrO_5S_2$  (296.2) ber.: C, 32.44; H, 1.36%. IR (KBr): 2058st, 1984st, 1940sst, 1917sst ( $\nu(CO)$ ); (n-Hexan): 2062st, 1990ss, 1957sst ( $\nu(CO)$ )  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  3.66 ( $CH_2$ , s).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  315.5 (C(Carben)); 224.8 (CO(*trans*)); 215.5 (CO(*cis*)); 46.4 ( $CH_2$ ). MS:  $m/z$  296 (30%), 268 (14), 240 (17), 212 (20), 184 (53), 156 (100) [ $Cr(CO)_nL^+$  ( $n = 5-0$ ); 128 (34, [ $CrL - C_2H_4$ ] $^+$ ); 96 (7, [ $CrCS$ ] $^+$ ); 84 (10, [ $CrS$ ] $^+$ ); 76 (29, [ $CS_2$ ] $^+$ ); 58 (12, [ $C_2H_2S$ ] $^+$ ); 52 (26, [ $Cr$ ] $^+$ ).

**3**: Fp. 63–64 °C. Analyse: Gef.: C, 30.22; H, 4.18; N, 11.59.  $C_3H_5NS_2$  (119.2) ber.: C, 30.23; H, 4.23; N, 11.75%. IR (KBr): 3101m ( $\nu(NH)$ ); 1554sst ( $\nu(N=C)$ )  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.80 (NH, s, 1H); 3.53 ( $CH_2$ , d,  $J(HH)$  1 Hz, 4H). MS:  $m/z$  119 (100%,  $M^+$ ); 92 (59, [ $M - HCN$ ] $^+$ ).

#### 2. Pentacarbonyl(4-methyl-1,3-dithiolan-2-yliden)chrom (**2b**)

240 mg (0.71 mmol) **1**, 0.6 ml (Überschuß) 1,2-Propandithiol und 0.5 ml Triethylamin werden in 20 ml Ether umgesetzt. Dann wird wie unter 1. beschrieben aufgearbeitet, wobei man auf eine Isolierung der Nebenprodukte verzichtet. Braunrote Nadeln (Fp. 58.5 °C). Ausbeute: 110 mg (50%). Analyse: Gef.: C, 34.73; H, 2.06.  $C_9H_6CrO_5S_2$  (310.3) ber.: C, 34.84; H, 1.95%. IR (KBr): 2057st, 1982m, 1944sst, 1928sst, 1917sst ( $\nu(CO)$ ); (n-Hexan): 2062st, 1956sst ( $\nu(CO)$ )  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  4.4–3.3 ( $CH_2CH$ , m, 3H); 1.42 ( $CH_3$ , d,  $J(HH)$  7 Hz, 3H). MS  $m/z$  310 (34%), 282 (6), 254 (20), 226 (13), 198 (50), 170 (100), [ $Cr(CO)_nL^+$  ( $n = 5-0$ ); 128 (56, [ $CrL - C_2H_3Me$ ] $^+$ ); 96 (10, [ $CrCS$ ] $^+$ ); 84 (13, [ $CrS$ ] $^+$ ); 76 (4, [ $CS_2$ ] $^+$ ); 52 (34, [ $Cr$ ] $^+$ ).

#### 3. Pentacarbonyl(imidazolidin-2-yliden)chrom (**4a**)

Zu 2.0 g (33 mmol) Ethylendiamin in 10 ml Diethylether wird langsam eine Lösung von 410 mg (1.22 mmol) **1** in 30 ml Ether getropft. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, der Rückstand in 10 ml  $CH_2Cl_2$  gerührt, mit wenig Kieselgel versetzt und erneut zur Trockne gebracht. Chromatographie an Kieselgel (Eluent: Ether, 20 cm-Säule) und Umkristallisation der ersten, blaßgelben Fraktion aus Ether/n-Hexan ergeben 220 mg (69%) farbloses Produkt mit Fp. 105 °C. Analyse: Gef.: C, 36.64; H, 2.29; N, 10.69.  $C_8H_6CrN_2O_5$  (262.1) ber.: C, 36.66; H, 2.31; N, 10.69%. IR (KBr): 3489m, 3473m ( $\nu(NH)$ ); 2056m, 1965st, 1894sst ( $\nu(CO)$ ); ( $CH_2Cl_2$ ): 2057m, 1965Sch, 1923sst ( $\nu(CO)$ )  $cm^{-1}$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  6.01 (NH, s, 2H); 3.63 ( $CH_2$ , s, 4H).  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  221.4 (C(Carben)); 221.7 (CO(*trans*)); 217.8 (CO(*cis*)); 44.8 ( $CH_2$ ). MS:  $m/z$  262 (27%), 234 (1), 206 (6), 178 (9), 150 (22), 122 (100), [ $Cr(CO)_nL^+$  ( $n = 5-0$ ); 94 (7, [ $CrL - C_2H_4$ ] $^+$ ); 78 (2, [ $CrCN$ ] $^+$ ); 52 (22, [ $Cr$ ] $^+$ ).

#### 4. Pentacarbonyl(4-methylimidazolidin-2-yliden)chrom (**4b**)

Analog zur Darstellung von **4a** werden 300 mg (0.89 mmol) **1** und 1.5 ml 1,2-Diaminopropan in 15 ml Diethylether vereinigt. Nach einstündiger Reaktion, Isolierung und Reinigung verbleiben 130 mg (53%) weiße Kristalle mit Fp. 66 °C. Analyse: Gef.: C, 38.98; H, 2.93; N, 10.02.  $C_9H_8CrN_2O_5$  (276.2) ber.: C, 39.14; H, 2.92; N, 10.14%. IR (KBr): 3465m ( $\nu(NH)$ ); 2056m, 1894sst, breit ( $\nu(CO)$ );

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2057m, 1965Sch, 1923sst ( $\nu(\text{CO})$ ) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.99 (NH, s, 2H); 4.2–3.1 (CH<sub>2</sub>CH, m, 3H), 1.28 (CH<sub>3</sub>, d,  $J(\text{HH})$  5.8 Hz, 3H). MS:  $m/z$  276 (19%), 248 (1), 220 (6), 192 (6), 164 (13), 136 (100), [Cr(CO)<sub>n</sub>L]<sup>+</sup> ( $n = 5-0$ ); 94 (9, [CrL – C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Me]<sup>+</sup>); 78 (3, [CrCN]<sup>+</sup>); 52 (20, [Cr]<sup>+</sup>).

#### 5. Pentacarbonyl(*N*-methylimidazolidin-2-yliden)chrom (**4c**)

810 mg (2.41 mmol) **1** werden mit 1 ml *N*-Methylethylendiamin in 40 ml Diethylether zur Reaktion gebracht. Dann wird wie für **4a** beschrieben weiter verfahren. Bei der chromatographischen Trennung findet sich **4c** in der ersten Fraktion; allerdings ist die Ausbeute so gering, daß sie lediglich eine spektroskopische Charakterisierung erlaubt. (Die nachfolgenden Fraktionen enthalten Spuren weiterer nicht aufzutrennender Carbonylspezies und wurden verworfen.) Fp. 85 °C. IR (KBr): 3469m ( $\nu(\text{NH})$ ); 2055m, 1972m, 1895sst, breit ( $\nu(\text{CO})$ ); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2056m, 1921sst ( $\nu(\text{CO})$ ) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.78 (NH, s, 1H); 3.60 (CH<sub>2</sub>, s, 4H); 3.30 (CH<sub>3</sub>, s, 3H). MS:  $m/z$  276 (20%), 248 (2), 220 (9), 192 (6), 164 (17), 136 (100), [Cr(CO)<sub>n</sub>L]<sup>+</sup> ( $n = 5-0$ ); 108 (6, [CrL – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>); 78 (4, [CrCN]<sup>+</sup>); 52 (36, [Cr]<sup>+</sup>).

#### 6. Pentacarbonyl(hexahydropyrimidin-2-yliden)chrom (**5**)

Ansatz: 640 mg (1.90 mmol) **1** und 1 ml 1,3-Diaminopropan in 30 ml Diethylether. Die Herstellung erfolgt gemäß Vorschrift 3. Aus Ether/Petrolether kristallisieren 230 mg (44%) weiße Nadeln mit Fp. 145 °C. Analyse: Gef.: C, 39.14; H, 2.93; N, 9.99. C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (276.2) ber.: C, 39.14; H, 2.92; N, 10.14%. IR (KBr): 3467m ( $\nu(\text{NH})$ ); 2054m, 1968m, 1927st, 1896st, 1868sst ( $\nu(\text{CO})$ ); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2055m, 1960Sch, 1918sst ( $\nu(\text{CO})$ ). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  6.02 (NH, s, 2H); 3.22 (NCH<sub>2</sub>, m, 4H); 1.94 (CCH<sub>2</sub>C, m, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  221.6 (CO(*trans*)); 218.0 (CO(*cis*)); 214.7 (C(Carben)); 40.7, 19.6 (CH<sub>2</sub>). MS:  $m/z$  276 (30%), 248 (2), 220 (6), 192 (11), 164 (17), 136 (100), [Cr(CO)<sub>n</sub>L]<sup>+</sup> ( $n = 5-0$ ); 78 (2, [CrCN]<sup>+</sup>); 52 (11, [Cr]<sup>+</sup>).

#### 7. (4-Aminobutylisocyanid)pentacarbonylchrom (**6**) und $\mu$ -1,4-Diisocyanbutanbis(pentacarbonylchrom) (**7**)

910 mg (2.70 mmol) **1** werden in 30 ml Ether gelöst, mit 1 ml 1,4-Diaminobutan versetzt und 24 h gerührt. Der im Lauf von 2 h entstandene Niederschlag wird abfiltriert und verworfen, da ein IR-Spektrum keine Carbonylbanden mehr zeigt. Das Filtrat wird an Kieselgel chromatographiert (Ether/Aceton 10/1). Beim Verrühren des nach dem Einengen erhaltenen öligen Rohproduktes in Petrolether bildet sich wenig weißer Feststoff, der als **7** charakterisiert wird. **6** ist in der Petroletherphase enthalten, läßt sich daraus aber weder kristallisieren noch durch Tieftemperatursublimation reinigen, so daß von ihm nur IR- und Massenspektrum vorliegen.

**6**: IR (n-Hexan): 2164m ( $\nu(\text{NC})$ ); 2065st, 1957sst, 1928s ( $\nu(\text{CO})$ ) cm<sup>-1</sup>. MS:  $m/z$  290 (18), 234 (4), 206 (5), 178 (19), 150 (100), [Cr(CO)<sub>n</sub>L]<sup>+</sup> ( $n = 5, 3-0$ ); 123 (27, [CrL – HCN]<sup>+</sup>), 79 (20, [CrCNH]<sup>+</sup>); 72 (27, [L – CN]<sup>+</sup>); 52 (28, [Cr]<sup>+</sup>).

**7** Fp. 122 °C. Analyse: Gef.: C, 38.86; H, 1.81; N, 5.76. C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (492.2) ber.: C, 39.04; H, 1.64; N, 5.69%. IR (KBr): 2178st ( $\nu(\text{NC})$ ); 2067st, 1995Sch, 1926sst ( $\nu(\text{CO})$ ). (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2172m ( $\nu(\text{NC})$ ); 2066st, 1990Sch, 1953sst ( $\nu(\text{CO})$ ) cm<sup>-1</sup>. MS:  $m/z$  492 (27), 464 (1), 380 (4), 352 (48), 324 (100), 296 (44), 268 (27),

240 (34), 212 (26),  $[\text{Cr}_2(\text{CO})_n\text{L}]^+$  ( $n = 10, 9, 6-0$ ); 160 (23,  $[\text{CrL}]^+$ ); 134 (6), 120 (6), 106 (13), 92 (9), 78 (11),  $[\text{CrCN}(\text{CH}_2)_n]^+$  ( $n = 4-0$ ); 52 (31,  $[\text{Cr}]^+$ ).

8. *Pentacarbonyl(1,5-dimethyl-4-chlor-1,3,5-triazacyclohept-3-en-2-yliden)chrom (9)*

480 mg (1.43 mmol) **1** werden in 40 ml Diethylether gelöst und mit 1 ml (Überschuß) *N,N'*-Dimethylethylendiamin versetzt, worauf sich ein weißer Niederschlag bildet. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit wenig Kieselgel versetzt und erneut zur Trockne eingeeengt. Die an Kieselgel adsorbierte Substanz wird auf eine 15 cm lange Kieselgelsäule aufgebracht und chromatographiert, wobei man mit reinem Ether beginnt und langsam  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bis zu einem Ether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Verhältnis von 6/1 zumischt. Das Produkt, das sich in der ersten, hellgelben Fraktion befindet, wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether oder Chloroform umkristallisiert. Bei  $-25^\circ\text{C}$  werden zitronengelbe Kristalle mit Fp.  $116^\circ\text{C}$  (Zers.) erhalten. Ausbeute 240 mg (48%). Analyse: Gef.: C, 37.37; H, 2.91; N, 11.80.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{ClCrN}_3\text{O}_5$  (351.7) ber.: C, 37.57; H, 2.87; N, 11.95%. IR (KBr): 2050st, 1963st, 1893sst, breit ( $\nu(\text{CO})$ ); 1612 ( $\nu(\text{N}=\text{C})$ ); ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2055m, 1975s, 1927sst ( $\nu(\text{CO})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.85 ( $\text{CH}_2$ , m, 4H); 3.66, 2.94 ( $\text{CH}_3$ , s, 3H).

9. *Pentacarbonyl[(2-hydroxyethyl)isocyanid]chrom (10)*

80 mg (0.30 mmol) **2a** werden in 15 ml Ether mit 0.5 ml (Überschuß) 2-Aminoethanol versetzt, wobei sich die rote Farbe nach Hellgelb ändert. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (Petrolether/Ether 1/1) chromatographiert, wobei die das Produkt enthaltende Fraktion an ihrem IR-Spektrum erkannt wird. Sie wird zur Trockne eingeeengt und im Ölpumpenvak. bei  $40^\circ\text{C}$  sublimiert. Ausbeute 71 mg (90%) farblose Nadeln, die bei  $55^\circ\text{C}$  schmelzen. Analyse: Gef.: C, 36.51; H, 1.91; N, 5.25.  $\text{C}_8\text{H}_5\text{CrNO}_6$  (263.1) ber.: C, 36.52; H, 1.92; N, 5.32%. IR (KBr): 3410m, breit ( $\nu(\text{OH})$ ); 2175m ( $\nu(\text{CN})$ ); 2069st, 2004st, 1929sst, breit ( $\nu(\text{CO})$ ); (n-Hexan): 2160s ( $\nu(\text{CN})$ ); 2065m, 1959sst, 1939s ( $\nu(\text{CO})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.77 ( $\text{CH}_2$ , m, 4H); 2.49 (OH, breit, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  216.8 (CO(*trans*)); 214.7 (CO(*cis*)); 163.6 (CN); 60.4 ( $\text{NCH}_2$ ); 46.8 ( $\text{OCH}_2$ ).

10. *cis-Tetracarbonyl(1,3-dithiolan-2-yliden)(triphenylphosphan)chrom (11)*

400 mg (1.35 mmol) **2a** werden in 25 ml Toluol gelöst und mit 1.0 g (Überschuß) Triphenylphosphan 48 h auf  $70^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei wird die Lösung rotbraun. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der ölige Rückstand in Diethylether gelöst und an einer Kieselgelsäule (20 cm) mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Die erste, hellgelbe Fraktion wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umkristallisiert. Sie enthält laut  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum  $\text{PPh}_3$  ( $-5.1$  ppm),  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$  (56.1 ppm) und  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$  (74.1 ppm). Die zweite Fraktion (dunkelrot) wird mehrfach aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umkristallisiert und ergibt **11** in Form rotbrauner Nadeln mit Fp.  $140-141^\circ\text{C}$ . Ausbeute 220 mg (31%). Analyse: Gef.: C, 56.25; H, 3.69.  $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{CrO}_4\text{PS}_2$  (530.5) ber.: C, 56.60; H, 3.61%. IR (KBr): 2006st, 2000st, 1910Sch, 1878sst ( $\nu(\text{CO})$ ); ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 2007st, 1920Sch, 1899sst ( $\nu(\text{CO})$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.48 (Ph, m, 15H); 3.35 ( $\text{CH}_2$ , s, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  315.6 (C(*Carben*), d,  $J(\text{CP})$  9.7 Hz); 232.3 (CO, d,  $J(\text{CP})$  13.4 Hz); 226.1 (CO, d,  $J(\text{CP})$  0.2 Hz); 219.5 (CO, d,  $J(\text{CP})$  13.4 Hz); 135.0 (C(1), d,  $J(\text{CP})$  34.2 Hz); 132.9

Tabelle 2. Fraktionelle Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren<sup>a</sup> von 9<sup>b</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub> <sup>c</sup>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Cr	0.67210(5)	0.28336(4)	0.35559(4)	3.74(2)	3.44(2)	4.57(2)	0.96(2)	1.25(2)	0.26(2)
Cl	0.12791(9)	-0.15083(8)	0.05510(8)	3.46(3)	6.56(5)	6.98(5)	0.76(3)	1.10(3)	-0.36(4)
C(1)	0.6407(3)	0.0877(2)	0.2456(2)	3.8(1)	3.8(7)	4.0(1)	1.2(1)	1.4(1)	0.9(1)
C(2)	0.6925(4)	0.4567(3)	0.4470(3)	4.4(1)	4.3(1)	5.4(2)	1.0(1)	1.4(1)	0.4(1)
C(3)	0.8621(4)	0.2619(3)	0.5127(3)	4.4(1)	4.8(1)	5.7(2)	1.5(1)	1.8(1)	0.3(1)
C(4)	0.4989(4)	0.1797(3)	0.4268(3)	4.2(1)	4.7(1)	5.6(2)	1.4(1)	1.5(1)	-0.1(1)
C(5)	0.4689(5)	0.3031(3)	0.2067(3)	7.5(2)	4.5(2)	6.2(2)	2.9(1)	0.5(2)	-0.7(1)
C(6)	0.8303(5)	0.3777(3)	0.2679(3)	7.3(2)	4.6(2)	6.7(2)	0.3(1)	3.0(2)	0.0(1)
C(7)	0.3674(3)	-0.1147(3)	0.1488(2)	3.5(1)	4.6(1)	4.0(1)	1.3(1)	1.5(1)	0.0(1)
C(8)	0.6098(4)	-0.2280(3)	0.2197(3)	5.7(2)	4.5(2)	6.0(2)	2.7(1)	2.4(1)	1.2(1)
C(9)	0.7093(4)	-0.1151(3)	0.1574(3)	4.4(1)	4.9(1)	4.9(2)	2.3(1)	2.0(1)	0.5(1)
C(10)	0.2921(6)	-0.3638(4)	0.1956(6)	7.8(3)	4.5(2)	10.9(3)	1.1(2)	4.9(3)	2.1(2)
C(11)	0.9649(4)	0.0905(4)	0.3061(4)	3.5(1)	7.4(2)	6.6(2)	1.6(1)	1.6(1)	-0.2(2)
N(1)	0.4583(3)	0.0161(2)	0.1651(2)	3.5(1)	3.6(1)	4.6(1)	1.32(9)	1.19(9)	0.25(9)
N(2)	0.7654(3)	0.0270(2)	0.2355(2)	3.4(1)	4.6(1)	4.7(1)	1.45(9)	1.51(9)	0.5(1)
N(3)	0.4181(3)	-0.2291(2)	0.1894(2)	5.0(1)	3.6(1)	6.1(1)	1.2(1)	2.5(1)	1.0(1)
O(2)	0.7080(3)	0.5649(2)	0.5027(2)	7.2(1)	4.6(1)	8.6(2)	1.5(1)	2.8(1)	-0.8(1)
O(3)	0.9712(3)	0.2514(3)	0.6125(2)	6.4(1)	9.6(2)	6.1(1)	3.8(1)	0.4(1)	0.9(1)
O(4)	0.3934(3)	0.1170(3)	0.4685(3)	5.9(1)	8.1(2)	9.5(2)	0.9(1)	4.4(1)	1.3(1)
O(5)	0.3466(4)	0.3185(3)	0.1203(3)	12.6(2)	8.9(2)	8.4(2)	7.2(2)	-2.9(2)	-1.7(1)
O(6)	0.9181(4)	0.4342(3)	0.2107(3)	13.6(3)	8.5(2)	11.5(2)	-1.1(2)	8.4(2)	1.2(2)
H(81)	0.6041(38)	-0.3199(31)	0.1823(28)	5.5(8)					
H(82)	0.6722(38)	-0.2207(28)	0.3138(29)	5.0(8)					
H(91)	0.8160(37)	-0.1352(27)	0.1589(26)	4.6(7)					
H(92)	0.6347(34)	-0.1158(25)	0.0671(26)	3.5(6)					
H(101)	0.1930(58)	-0.3401(42)	0.2082(41)	10.3(14)					
H(102)	0.3443(61)	-0.4026(48)	0.2687(46)	11.8(17)					
H(103)	0.2575(64)	-0.4245(50)	0.1192(48)	12.5(19)					
H(111)	0.9937(46)	0.1870(38)	0.3399(35)	7.9(11)					
H(112)	1.0149(48)	0.0812(36)	0.2400(36)	8.3(11)					
H(113)	1.0111(53)	0.0397(41)	0.3778(40)	10.1(14)					

<sup>a</sup> Die Werte der Temperaturfaktoren sind mit 100 multipliziert. <sup>b</sup> Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern. <sup>c</sup> Bei Wasserstoffatomen ist der isotrope Temperaturfaktor  $U$  angegeben.

(C(2,6), d,  $J(\text{CP})$  11 Hz); 129.3 (C(4), s); 127.8 (C(3,5), d,  $J(\text{CP})$  8.6 Hz); 45.8 (CH<sub>2</sub>, s). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  56.7.

#### 11. *cis*-Tetracarbonyl(2-methoxyethylisocyanid)(triphenylphosphan)chrom (12)

200 mg (0.38 mmol) **11** werden in 30 ml Ether gelöst und mit überschüssigem 2-Methoxyethylamin versetzt. Nach 4 d wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit wenig Kieselgel versetzt. Wieder wird das Solvens entfernt, der trockene Rückstand auf eine Kieselgelsäule (20 × 2 cm) aufgebracht und mit Petrolether/Ether (1/1) chromatographiert. Eine burgunderrote Fraktion, die mit reinem Ether eluiert wird, enthält das gewünschte Produkt. Nach Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Hexan und Ether/n-Hexan verbleibt eine braune, mikrokristalline Substanz (**12**) mit Fp. 128° C. Analyse: Gef.: C, 60.31; H, 4.57; N, 2.56. C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>CrNO<sub>5</sub>P (511.4) ber.: C, 61.06; H, 4.34; N, 2.74%. IR (KBr): 2171m ( $\nu(\text{CN})$ ); 2012st, 1906sst, 1878sst ( $\nu(\text{CO})$ ); (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2152m ( $\nu(\text{CN})$ ); 2011st, 1915Sch, 1906sst ( $\nu(\text{CO})$ ) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.45 (Ph, m, 15H); 3.33 (CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>, m, 7H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  59.7.

#### 12. Röntgenstrukturanalyse von 9

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>ClCrN<sub>3</sub>O<sub>5</sub>,  $M = 351.6$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.079(4)$ ,  $b = 9.845(5)$ ,  $c = 10.495(4)$  Å,  $\alpha = 92.32(3)$ ,  $\beta = 110.21(3)$ ,  $\gamma = 105.24(4)^\circ$ ,  $V = 749.92$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $D_c = 1.561$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 10.0$  cm<sup>-1</sup> für Mo- $K_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å).

Von 2839 auf einem STOE-Vierkreis-Diffraktometer gemessenen Reflexen wurden 2429 als beobachtet ( $F \geq 2\sigma(F)$ ) und unabhängig eingestuft. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden (MULTAN 77) gelöst. In anschließenden Differenz-Fourier-Synthesen (X-Ray 76) konnten alle Atomlagen einschließlich der Wasserstofflagen lokalisiert werden (Tab. 2). Die anisotrope Verfeinerung unter isotroper Mitverfeinerung der Wasserstoffatome ergab einen Übereinstimmungsfaktor von  $R = 3.4\%$ , den eine Absorptionskorrektur schließlich noch auf 3.2% senkte.

#### Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, Chem. Ber., 120 (1987) 461.
- 2 W.P. Fehlhammer, F. Degel und H. Stolzenberg, Angew. Chem., 93 (1981) 184; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20 (1981) 214.
- 3 G. Beck und W.P. Fehlhammer, Angew. Chem., 100 (1988) 1391; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 1344.
- 4 R.W. Addor, J. Org. Chem., 29 (1964) 738.
- 5 W.P. Fehlhammer, E. Bär und B. Boyadjiev, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1023.
- 6 Die Umsetzung von **1** mit primären Aminen stellt eine weitere vielseitige "Isocyanidsynthese am Komplex" dar: W.P. Fehlhammer und G. Beck, in Vorbereitung.
- 7 R.A. Pickering und R.J. Angelici, Inorg. Chem., 20 (1981) 2977.
- 8 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und P.L. Pye, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 2160.
- 9 M. Dobler und W. Petter, Cryst. Struct. Comm., 7 (1978) 321.
- 10 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss, Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 11 E.-U. Würthwein, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg 1982.
- 12 H. Fischer, U. Schubert und R. Märkl, Chem. Ber., 114 (1981) 3412.
- 13 H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann und U. Schubert, J. Organomet. Chem., 263 (1984) 201.
- 14 F. Seitz, H. Fischer und R. Riede, J. Organomet. Chem., 287 (1985) 87.
- 15 W.P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger und U. Plaia, Chem. Ber., 118 (1985) 2220.
- 16 A.L. Steinmetz, S.A. Hershberger und R.J. Angelici, Organometallics, 3 (1984) 461.
- 17 R.A. Pickering, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 817.