

Rudolf Aumann und Ernst Otto Fischer

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, IV¹⁾

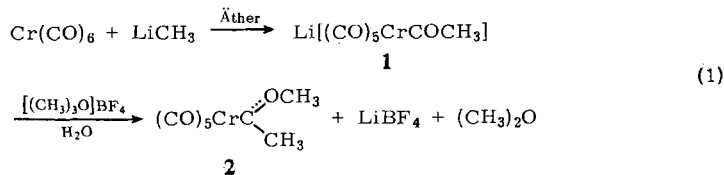
Addition von Isonitrilen an Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 11. September 1967)

Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (2) bildet mit Isonitrilen thermisch stabile, lichtempfindliche Addukte der Zusammensetzung $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3 \cdot \text{CN} \cdots \text{R}$. Für diese Komplexe wird eine Aziridinyliden- $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Struktur diskutiert. $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3 \cdot \text{CN} - \text{C}_6\text{H}_{11}$ (3) geht in Anwesenheit wäßriger Säuren unter Methanolabspaltung augenblicklich in $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{COCH}_3)\text{NHC}_6\text{H}_{11}$ (4) über. Bei Einwirkung von Benzoylperoxid entsteht quantitativ $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{C}(=\text{CH}_2)\text{OCH}_3]\text{NHC}_6\text{H}_{11}$ (5), welches unter Säureeinfluß zu 4 verseift wird. Methanol bildet ein stabiles Addukt $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{C}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_3]\text{NHC}_6\text{H}_{11}$, aus dem mit wäßriger Säure ebenfalls 4 erhalten wird. Bei der thermischen Zersetzung von 4 konnte massenspektrometrisch $(\text{CO})_5\text{CrCN} \cdots \text{C}_6\text{H}_{11}$ nachgewiesen werden. Eigenschaften und Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

Wir fanden, daß sich Oxoniumsalze²⁾ als Alkylierungsmittel für die Synthese zahlreicher Übergangsmetall-Carben-Komplexe hervorragend eignen. Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (2)³⁾ kann jetzt in einem bequem durchführbaren „Eintopf-Verfahren“⁴⁾ auch in größerer Menge hergestellt werden.



Dies eröffnete uns die Möglichkeit, diesen Komplex in größerem Maßstab als Ausgangsverbindung für ein systematisches Studium der Reaktionen von Metallcarben-Komplexen einzusetzen.

1) III. Mitteil.: E. O. Fischer und A. Riedel, Chem. Ber. 101, 156 (1968).

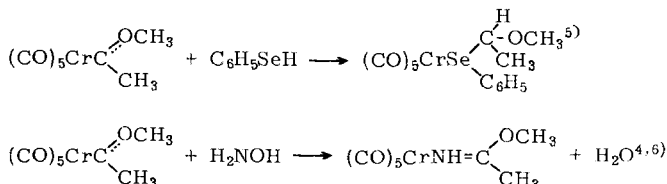
2) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. prakt. Chem. (2) 147, 257 (1937); H. Meerwein, E. Baitenberg, H. Gold, E. Pfeil und G. Willfang, ebenda 154, 83 (1940).

3) E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2445 (1967).

4) R. Aumann, Dissertat., Techn. Hochschule München 1967; R. Aumann und E. O. Fischer, Angew. Chem. 79, 900 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967).

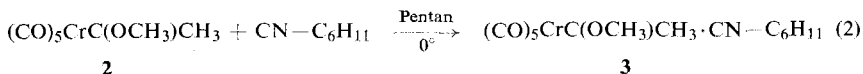
Auf der Suche nach typischen „Carbenreaktionen“, wie Addition des Liganden an Doppel- und Dreifachbindungen oder Einschubreaktionen in Einfachbindungen, interessierten uns zunächst solche Systeme, deren potentielle Reaktionsprodukte durch den $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Rest stabilisiert werden können.

Bisher waren zwei Reaktionen bekannt, bei denen die ursprüngliche Carbengruppierung, wenn auch unter Abdrängung vom Metall, erhalten bleibt.



Wir fanden inzwischen eine weitere derartige Umsetzung.

Läßt man auf eine Pentanlösung von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ (**2**) die äquivalente Menge Cyclohexylisonitril einwirken, so tritt augenblicklich Reaktion ein, wobei der Isonitrilgeruch vollständig verschwindet. Die Lösung wird deutlich heller und gleichzeitig sehr licht- und luftempfindlich. Unter Lichteinfluß bildet sich schon nach kurzer Zeit eine intensiv grüne, polare, in Pentan lösliche Verbindung, die an Aktivkohle oder Kieselgel stark adsorbiert wird. Beim Kühlen kristallisieren aus der Lösung in hoher Ausbeute gelbe Kristalle der Zusammensetzung $\text{CrC}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_6$, entsprechend einem 1:1-Addukt von Carbenkomplex und Isonitril (**3**).



Eine massenspektrometrische Untersuchung⁷⁾ der Verbindung ergab das Molekulargewicht 359 und zeigte, daß es sich um ein monosubstituiertes Hexacarbonyl handelt. Man findet das charakteristische Fragmentierungsmuster $\{(\text{Ligand})\text{Cr}(\text{CO})_{5-n}\}^+$ ($n = 1, 2 \dots 5$), wobei das Fragment $\{(\text{Ligand})\text{Cr}\}^+$ im Vergleich zum freien Liganden $[\text{Ligand}]^+$ ($m/e = 165$) in hoher Konzentration vorliegt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) beobachtet man zwei Methylsignale und die Signale des Cyclohexylrestes. Das durch Kopplung mit den benachbarten Methylenprotonen und dem Stickstoff stark verbreiterte Signal des Methinprotons fällt teilweise mit einem Methylsignal zusammen. Das Signal bei 6.80τ konnte einer $\text{O}-\text{CH}_3$ -Gruppe zugeordnet werden, da es auf Zusatz einer geringen Menge $2n \text{ HCl}$ augenblicklich verschwindet, während sowohl NMR-spektroskopisch als auch gaschromatographisch Methanol nachgewiesen werden kann. Der übrige Teil des Spektrums ändert sich bei Säurezusatz nur geringfügig (Tab. 1).

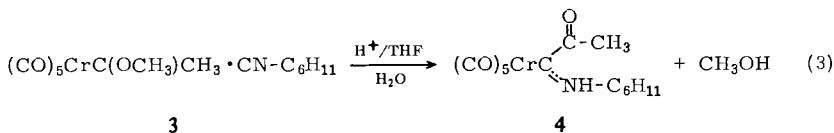
⁵⁾ E. O. Fischer und V. Kiener, *Angew. Chem.* **79**, 982 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 961 (1967).

⁶⁾ E. O. Fischer und R. Aumann, *Angew. Chem.* **79**, 191 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 181 (1967).

⁷⁾ Untersuchung von Dr. J. Müller (Atlas CH_4 ; Ionenquelle TO 4; Ofenschiffchen; $P = 50 \text{ eV}$; SEV).

Die bei der Säurebehandlung (Gl. 3) von **3** neu entstandene Verbindung wurde isoliert. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln gut löslich, kristallisiert aus Hexan und ist bemerkenswert luftstabil. Die Elementaranalyse ergibt die Summenformel $\text{CrC}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_6$. Es konnte massenspektrometrisch⁷⁾ gezeigt werden, daß es sich auch hier um ein monosubstituiertes Hexacarbonyl handelt, da neben dem Molekülpeak bei $m/e = 345$ eine vollständige Sequenz der Molekül-Ionen $[(\text{Ligand})\text{Cr}(\text{CO})_{5-n}]^+$ ($n = 1, 2 \dots 5$) mit entsprechenden metastabilen Übergängen beobachtet wurde.

Für diese Verbindung kann auf Grund mehrerer nachfolgend beschriebener Ergebnisse Struktur **4** angenommen werden.



Das IR-Spektrum (Tab. 2) zeigt im „Doppelbindungsbereich“ lediglich eine sehr intensive Carbonylbande bei $1664/\text{cm}$, die auffallend langwellig verschoben ist. Wir erklären dies durch Einbeziehung der Carbonylgruppe in ein Konjugationssystem (A).

Mit der damit verbundenen Frequenzerniedrigung ist eine Intensitätszunahme der Carbonylbande zu erwarten, die der Mesomerieenergie des Konjugationssystems nahezu parallel geht. Eine Erniedrigung der Carbonylfrequenz tritt allerdings auch dann auf, wenn die Carbonylgruppe als Akzeptor für eine Wasserstoffbrücke dient (B). Jedoch spricht gegen diese Annahme, daß bei Austausch des Wasserstoffs gegen Deuterium keine Änderung der $\nu\text{C}=\text{O}$ -Frequenz eintritt.



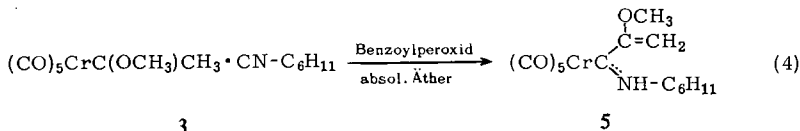
Man beobachtet außerdem zwei scharfe $\nu\text{N}-\text{H}$ -Banden mittlerer Intensität bei 3205 bzw. $3067/\text{cm}$ und eine $\delta\text{N}-\text{H}$ -Bande bei $1572/\text{cm}$, die bei Austausch des Protons gegen Deuterium verschwindet, während erwartungsgemäß zwei $\nu\text{N}-\text{D}$ -Banden bei 2320 bzw. $2231/\text{cm}$ und eine $\delta\text{N}-\text{D}$ -Bande bei $1515/\text{cm}$ auftreten.

Das $\text{N}-\text{H}$ -Proton kann auch im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 1) durch ein stark verbreitertes Signal (Maximum bei 0.50τ) nachgewiesen werden, das auf D_2O -Zusatz rasch verschwindet, während ein H_2O -Signal auftaucht.

Bei der thermischen Zersetzung der Verbindung **4** (80° , Hochvakuum) konnte massenspektrometrisch $(\text{CO})_5\text{CrCNC}_6\text{H}_{11}$ nachgewiesen werden.


Wichtig für die Strukturaufklärung der Verbindungen **3** und **4** war die Beobachtung, daß „gealtertes“ Cyclohexylisonitril, d. h. Isonitril, das mehrere Tage bei Raumtemperatur dem Tageslicht ausgesetzt war, bei der Umsetzung mit **2** (Reaktion (2)) zu einer gelben Verbindung führt, die zwar die erwartete Summenformel $\text{CrC}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_6$ aufweist, aber mit **3** nicht identisch ist. Sie ist weniger licht- und luftempfindlich als **3** und bildet in Lösung keine dunkelgrünen Verbindungen.

Es gelang auch, in einer gezielten Synthese, diese Verbindung durch Einwirkung von 0,5 mg Benzoylperoxid auf eine ätherische Lösung von **3** herzustellen. Die Umwandlung, die offensichtlich zu keinen Nebenprodukten führt, wird wahrscheinlich von Radikalen ausgelöst, da Benzochinon auf die Reaktion inhibierend wirkt.

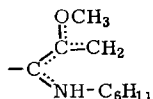


Die Vinyläthergruppierung der Verbindung **5** konnte sowohl durch das $^1\text{H-NMR}$ - (Tab. 1) und IR-Spektrum (Tab. 2), als auch chemisch nachgewiesen werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein typisches AB-System⁸⁾, da beide Vinylprotonen unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen und miteinander koppeln.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrn der Verbindungen **3**, **4**, **5** und **6**
(aufgenommen in 10proz. C_6D_6 -Lösung, τ -Werte, relative Intensitäten in Klammern)

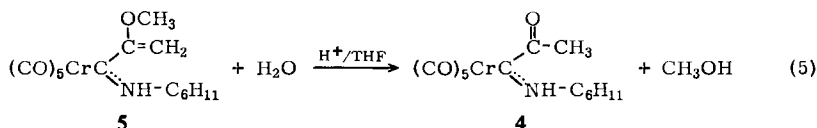
	N—H	=CH ₂		O—CH ₃	C—CH ₃	—CH ₂ —
3			6.84 (1) verbr.	6.80 (3)	8.23 (3)	7.84—9.42 (10)
4	0.80 (1) verbr.		5.95 (1) verbr.		8.07 (3)	7.92—9.42 (10)
5	0.50 (1) verbr.	5.65 (1) 6.10 (1) <i>J</i> = 3.5 Hz	5.83 (1) verbr.	6.85 (3)		8.00—9.42 (10)
6	0.87 (1) verbr.		5.60 (1) verbr.	7.12 (6)	8.93 (3)	8.08—9.42 (10)

Die charakteristisch langwellige Verschiebung der $\nu\text{C}=\text{C}$ -Schwingung (1618/cm) im IR-Spektrum kann durch folgende Mesomerie erklärt werden:



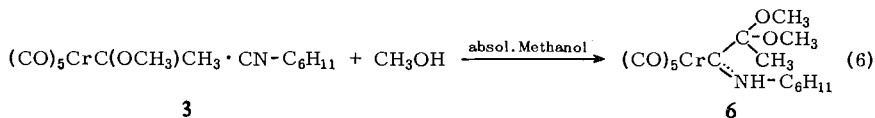
Die intensive $\nu\text{N}-\text{H}$ -Schwingung bei 3215/cm ist von einer schwachen Bande bei 3039/cm begleitet.

Der chemische Nachweis der Vinyläthergruppe wurde durch Verseifung mit Salzsäure erbracht. Unter Methanolabspaltung bildet sich in rascher Reaktion die bereits beschriebene Verbindung **4**.

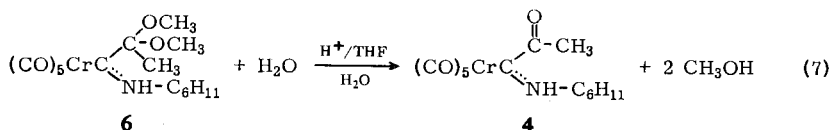


⁸⁾ Wir danken Herrn Dr. E. Moser herzlich für Diskussionen.

Während die Hydrolyse der Verbindungen **3** und **5** durch Säuren katalysiert werden muß, erfolgt die Methanolyse der Verbindung **3** bereits beim Lösen in absol. Methanol.



6 kristallisiert aus Methanol und ist relativ luftbeständig. Die Verbindung wurde durch das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) und IR-Spektrum (Tab. 2) charakterisiert. In wäßriger Tetrahydrofuranlösung geht **6** unter Säurekatalyse rasch in **4** über, wobei Methanol abgespalten wird.



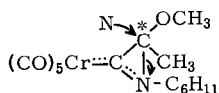
Tab. 2. Zusammenstellung einiger charakteristischer IR-Absorptionsfrequenzen (in cm⁻¹) der Verbindungen **4**, **5** und **6** (KBr-Preßlinge)

	$\nu\text{N}-\text{H}$	$\delta\text{N}-\text{H}$	$\nu\text{>C}=\text{CH}_2$	$\nu\text{>C}=\text{O}$
4	3205 m, 3067 m	1572 m		1664 s
5	3215 m, 3039 w	1538 m	1618 w	
6	3192 m, 3050 w	1547 m		

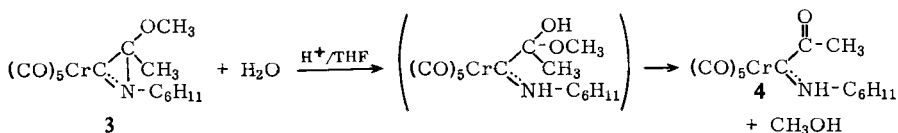
$\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Frequenzen der Verbindungen **3**, **4**, **5**, **6** und **8** (0.2 mm Hexanlösung, LiF-Optik)

3	2067 m, 1938 ss, 1933 ss, 1917 s	
4	2059 m, 1949 ss, 1940 s	w = schwach
5	2058 m, 1942 ss, 1936 ss, 1930 s	m = mittel
6	2058 m, 1938 ss, 1929 ss, 1919 s	s = stark
8	2070 m, 1942 ss, 1937 ss, 1921 s	ss = sehr stark

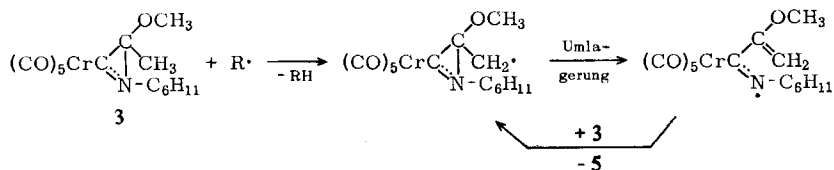
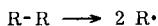
Die Reaktionen (3), (4) und (6) lassen sich gut erklären, wenn man für den Komplex **3** eine Aziridin-Struktur annimmt.



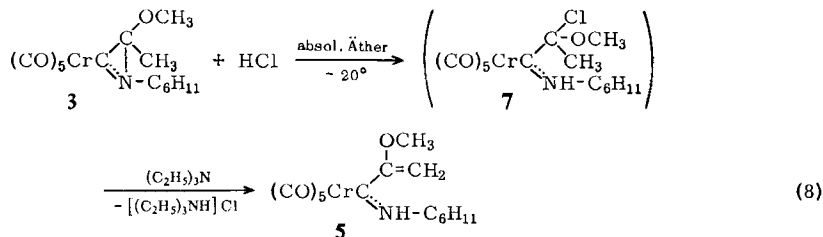
Der Angriff eines Nucleophils N würde am asymmetrischen C-Atom erfolgen, wobei unter Spaltung der C-N-Bindung Ringöffnung und Inversion eintritt. Reaktion (6) führt dabei zum stabilen Acetal **6**. Dieser Reaktionsverlauf läßt vermuten, daß bei (**3**) eine analoge Zwischenstufe auftritt, die erwartungsgemäß instabil ist:



Für ein Aziridin-System ungewöhnlich ist Reaktion (4), bei der es sich möglicherweise um eine Kettenreaktion handelt, die von Benzoylperoxid initiiert wird:



Im Anschluß an Reaktion (6) wurde auch trockener Chlorwasserstoff an **3** addiert. Es ist anzunehmen, daß hierbei in Umkehrung der Gabrielschen Aziridin-Synthese⁹⁾ ein substituierter α -Halogenäther **7** entsteht. **7** scheint recht zersetzlich zu sein und wurde deshalb nicht isoliert, sondern sofort mit Triäthylamin umgesetzt, wobei unter Abscheidung von Triäthylamin-hydrochlorid die schon auf Weg (4) dargestellte Verbindung **5** entsteht.



Die mit System **3** durchgeführten Reaktionen können jedoch nicht als strenge Strukturbeweise gewertet werden, da ihr genauer Verlauf unbekannt ist. Ein exakter Strukturbeweis bleibt daher physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden vorbehalten. Ausgehend von der Überlegung, daß bei *N*-substituierten Aziridinen der Substituent nicht in der Ringebene liegt und daher Isomere möglich sind, die durch Inversion des Stickstoffs ineinander übergehen, führten wir NMR-Messungen durch, die eine direkte Bestimmung der Inversionsfrequenz gestatten. Letztere ist so groß, daß bei den untersuchten Aziridinen selbst in günstigen Fällen erst unter -50° eine Aufspaltung beobachtet werden kann¹⁰⁾. Die Messung wurde nicht mit **3** durchgeführt, sondern mit einer eigens dafür synthetisierten analogen Verbindung **8**, die drei Methylgruppen enthält.



8 wurde in 25proz. Chlorbenzollösung in einem Temperaturbereich von $+30$ bis -45° untersucht¹¹⁾. Man beobachtet drei scharfe Methylsignale bei 6,88, 7,06 und 8,30 τ , die in dem gemessenen Temperaturbereich keine charakteristischen Veränderungen zeigen. Das Experiment läßt drei Deutungen zu:

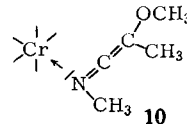
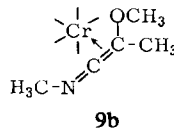
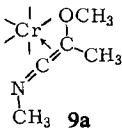
⁹⁾ S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1049, 2664 (1888).

¹⁰⁾ A. T. Bottini und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5126 (1956); **79**, 1462 (1957); **80**, 5203 (1958); A. Loewenstein, J. F. Neumer und J. D. Roberts, ebenda **82**, 3599 (1960).

¹¹⁾ Herrn Dr. E. Moser sei recht herzlich für die Ausführung der Messung gedankt.

1. Die Inversion kann erst bei tieferer Temperatur beobachtet werden¹⁰⁾.
2. Es ist keine Inversion möglich, da durch Konjugation des Stickstoffs mit dem Carbenkohlenstoff³⁾ der Substituent in der Ringebene liegt.
3. Es liegt kein Aziridin-System vor.

In Kombination mit dem IR-spektroskopischen Befund ermöglicht die NMR-Messung eine weitere Aussage. Man beobachtet nämlich im IR-Spektrum sowohl bei Komplex **3** als auch Komplex **8** außer den $\nu\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingungen (Tab. 2) im Bereich von 1460–2840/cm keine Absorption. Somit scheiden unseres Erachtens alle Strukturmodelle mit Doppel- und Dreifachbindungen außer einem Ketenimin aus. Bei Ketenimin liegt die charakteristische $\nu\text{N}=\text{C}=\text{C}$ -Kombinationsschwingung¹²⁾ im Bereich der Carbonylbanden. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, daß die Absorption von diesen überdeckt wird. Nimmt man ein Ketenimin als Ligand an, so kann dieses entweder über das olefinische System π -gebunden¹³⁾ (**9a** und **9b**) oder über den Stickstoff koordiniert sein (**10**).



Da die beiden π -Bindungsebenen des Liganden aufeinander senkrecht stehen, sind bei **9** zwei Isomere denkbar, die sich durch den Abstand der N–CH₃-Gruppe vom Metall und damit durch ihre diamagnetische Abschirmung unterscheiden. Man sollte daher eine Aufspaltung des N–CH₃-Signals erwarten, was jedoch nicht beobachtet wird.

Struktur **10** kann auf Grund unserer bisherigen spektroskopischen Untersuchungen nicht sicher ausgeschlossen werden, jedoch entspricht die für dieses System zu erwartende Reaktivität (vgl. l. c.¹²⁾) nicht unserer Beobachtung.

Eine röntgenographische Untersuchung der von uns postulierten Aziridin-Struktur ist beabsichtigt.

Beschreibung der Versuche

Alle Reaktionen müssen unter sorgfältigem Luftausschluß durchgeführt werden, da die Komplexe – besonders in Lösung – sehr luftempfindlich sind. Alle verwendeten Lösungsmittel waren luftfrei und sorgfältig mit Calciumhydrid getrocknet.

1. *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* (**2**): In einem 1-l-Rundkolben mit seitlichem Stickstoffansatz werden 10.0 g (0.045 Mol) feingepulvertes, völlig trockenes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 500 cm³ absol. Äther suspendiert. Dazu läßt man in dünnem Strahl aus einer Meßpipette langsam 90 cm³ einer 0.5 M äther. LiCH_3 -Lösung¹⁴⁾ fließen. Dabei muß durch intensives Rühren mit einem Rührmagneten für eine rasche Durchmischung gesorgt werden. Die Reaktionsmischung färbt sich intensiv gelb, während das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Lösung geht. Ist alles LiCH_3 zugesetzt, so wird der Äther i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand in ca. 100 cm³

¹²⁾ Vgl. C. L. Stevens und R. J. Gasser, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 657 (1953).

¹³⁾ M. L. H. Green, *J. chem. Soc. [London]* **1963**, 889, 1976; **1964**, 1; *J. organomet. Chem.* **1**, 230 (1964).

¹⁴⁾ H. J. Berthold und G. Groh, *Z. anorg. allg. Chem.* **319**, 230 (1963).

Wasser gelöst. Zu dieser Lösung gibt man anschließend in kleinen Portionen insgesamt 6.71 g (0.045 Mol) $[(CH_3)_3O]BF_4^{2-}$. Der Carbenkomplex scheidet sich dabei augenblicklich als Öl ab. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß die wäbr. Lösung sauer reagiert. Solange dies nicht der Fall ist, wird noch Oxoniumsalz zugesetzt. Der Komplex muß sofort mit ca. 200 ccm Pentan extrahiert werden, da er sich unter dem Einfluß von Säure zersetzt. Die Pentanlösung wird durch eine mit etwas frisch geglühtem Na_2SO_4 beschickte G4-Fritte filtriert und dann auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens eingengt. Beim Kühlen kristallisieren ca. 9.8 g (87%) **2** in Form langer gelber Nadeln aus. Der Rest kann durch Einengen der Mutterlauge und Sublimation des Rückstandes gewonnen werden. Schmp. 34° nach einmaligem Umkristallisieren aus Pentan.

$CrC_8H_6O_6$ (250.2) Ber. C 38.41 H 2.42 Cr 20.79

Gef. C 38.77 H 2.56 Cr 20.77 Mol.-Gew. 250 (massenspektrometr.)

2. [*3-Methoxy-3-methyl-1-cyclohexyl-aziridinyliden-(2)*]-pentacarbonyl-chrom(0) (**3**): Der Komplex muß bei gedämpftem Licht hergestellt werden, da er lichtempfindlich ist und sich vor allem in Lösung sonst dunkelgrüne, stark polare Verbindungen bilden.

Die Lösung von 1.00 g (4.0 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ (**2**) in 20 ccm Pentan wird in einem Eisbad gekühlt und mit schwarzem Papier abgeschirmt. 436 mg (4.0 mMol) unter Inertgas frisch (!) dest. *Cyclohexylisonitril* in 2 ccm Pentan werden aus einer kleinen Pipette zugetropft (1 Tropfen pro Sekunde). Mit einem Rührmagneten wird für eine sofortige und gleichmäßige Durchmischung gesorgt. Man beobachtet eine deutliche Farbaufhellung. Der Geruch des Isonitrils verschwindet völlig. Treten grüne Zersetzungsprodukte auf, so können diese an ca. 50 mg luftfreier Aktivkohle (i. Hochvak. ausgeheizt) entfernt werden. Bei -40° kristallisieren aus der gelben Lösung 1.18 g (82%) des gelben *Aziridin-Komplexes* aus. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Pentan ist die Verbindung bei sorgfältigem Arbeiten analysenrein. Schmp. $65.5-66.5^\circ$ (Zers.).

$CrC_{15}H_{17}NO_6$ (359.3) Ber. C 50.15 H 4.77 Cr 14.47 N 3.90 O 26.72

Gef. C 50.15 H 4.87 Cr 13.70 N 4.04 O 26.60

Mol.-Gew. 359 (massenspektrometr.)

3. [*3-Methoxy-1,3-dimethyl-aziridinyliden-(2)*]-pentacarbonyl-chrom(0) (**8**): 2.94 g (11.76 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3$ (**2**) werden in 20 ccm Pentan wie unter 2. mit 480 mg (11.70 mMol) frisch dest. *Methylisonitril* umgesetzt. Aus der Lösung kristallisieren bei Raumtemp. ca. 2.0 g hellgelbe, tafelförmige Kristalle, die bei 30° i. Hochvak. sublimiert werden können. Aus Pentan Schmp. $48.5-49.5^\circ$ (Zers.).

$CrC_{10}H_9NO_6$ (291.2) Ber. C 41.24 H 3.12 Cr 17.86 N 4.81

Gef. C 41.39 H 2.84 Cr 17.53 N 4.75

Mol.-Gew. 291 (massenspektrometr.)

4. [*Cyclohexylamino-acetyl-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (**4**)

a) *Aus 3*: Eine Lösung von 359 mg (1.0 mMol) **3** in 1 ccm Tetrahydrofuran wird mit 5 Tropfen *2n HCl* vermischt. Nach ca. 1 Min. entfernt man das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. Der Rückstand wird i. Hochvak. getrocknet und bei Raumtemp. in möglichst wenig Hexan vollständig gelöst. Aus der Lösung kristallisiert bei -40° der Komplex **4** quantitativ in Form gelber, verfilzter Nadeln aus, die auf einer G3-Fritte gesammelt werden.

b) *Aus 5*: Nach Umsetzung wie unter 4. a) Ausb. quantitativ.

c) *Aus 6*: Die Umsetzung wird, wie unter 4. a) beschrieben, durchgeführt. **4** bildet sich ohne Nebenprodukte. Schmp. 114° (Zers.); ab 110° Dunkelfärbung.

$CrC_{14}H_{15}NO_6$ (345.3) Ber. C 48.70 H 4.38 Cr 15.06 N 4.06 O 27.80

Gef. C 48.27 H 4.60 Cr 14.93 H 4.23 O 27.40

Mol.-Gew. 345 (massenspektrometr.)

5. [*Cyclohexylamino-(1-methoxy-vinyl)-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (5)

a) *Aus 3* mit *Benzoylperoxid*: Zu einer Lösung von 200 mg (0.556 mMol) $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3 \cdot CNC_6H_{11}$ (**3**) in 5 ccm absol. Äther werden bei Raumtemp. ca. 0.5 mg aus $CHCl_3/CH_3OH$ umkristallisiertes *Benzoylperoxid* gegeben. Innerhalb weniger Sek. verblaßt die zunächst intensiv gelbe Farbe der Lösung, wobei eine leichte Trübung eintritt. Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand, der aus nahezu reinem Komplex **4** besteht, in möglichst wenig Pentan vollständig gelöst. Die durch eine G4-Fritte filtrierte Lösung wird auf -40° abgekühlt, wobei sich nach kurzer Zeit gelbe, säulenförmige Kristalle abscheiden. Schmp. $99.5-100^\circ$.

b) *Aus 3* mit *Chlorwasserstoff* und *Triäthylamin*: 227 mg (0.63 mMol) **3** in 5 ccm Äther werden bei -20° mit der äquiv. Menge (z. B. 0.41 ccm einer 1.53 N Lösung) ätherischer *Chlorwasserstoff*-Lösung vermischt. Nach 5 Min. werden 63 mg (0.86 ccm, 0.63 mMol) *Triäthylamin* zugesetzt. Es fällt sofort Triäthylaminhydrochlorid aus, welches nach 5 Min. mit einer G4-Fritte abfiltriert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. bleibt ein gelbes Öl zurück. Durch ein Nebenprodukt ist der Rückstand häufig rot gefärbt. Aus dem Rückstand kann der *Komplex* mit Pentan extrahiert werden.

$CrC_{15}H_{17}NO_6$ (359.3) Ber. C 50.15 H 4.77 Cr 14.47 N 3.90

Gef. C 50.11 H 4.79 Cr 14.33 N 3.89

6. [*Cyclohexylamino-(1.1-dimethoxy-äthyl)-carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (**6**): 500 mg $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3 \cdot CN-C_6H_{11}$ (**3**) werden bei Raumtemp. in 5 ccm absol. *Methanol* gelöst. Falls die Lösung nicht hellgelb, sondern grünlich verfärbt ist, werden 50 mg Aktivkohle zugesetzt und die Lösung durch eine G4-Fritte filtriert. Aus dem gelben Filtrat kristallisieren beim Kühlen auf -40° gelbe, würfelförmige Kristalle. Schmp. $109.5-110^\circ$.

$CrC_{16}H_{21}NO_7$ (391.3) Ber. C 49.11 H 5.42 Cr 13.29 N 3.58 O 28.62

Gef. C 49.08 H 5.44 Cr 13.46 N 3.89 O 28.70

7. *Umsetzung von $(CO)_5CrC(OCH_3)CH_3 \cdot CN-C_6H_{11}$ (**3**) mit Benzoylperoxid in Anwesenheit von Benzochinon*: Reaktion 5. a) wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt, jedoch wurden vor dem Zusatz von *Benzoylperoxid* 3 mg *Benzochinon* gelöst. Aus der Lösung schied sich langsam eine geringe Menge eines braunen, flockigen Niederschlags ab. Nach ca. 15 Min. wurde das Lösungsmittel entfernt und das Reaktionsprodukt, wie unter 2. beschrieben, umkristallisiert. Es konnte mit Hilfe des IR-Spektrums als Ausgangsverbindung identifiziert werden.

[406/67]