

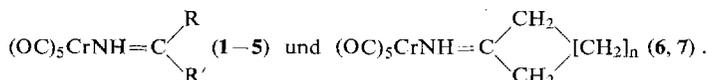
Ernst Otto Fischer und Lothar Knauß

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XVIII<sup>1)</sup>

## Umsetzungen von Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) mit aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Oximen zu Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München (Eingegangen am 24. November 1969)

Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0),  $(OC)_5CrC(OCH_3)CH_3$ , reagiert in unpolaren Lösungsmitteln mit Oximen aliphatischer, alicyclischer und aromatischer Ketone unter Bildung der entsprechenden Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe

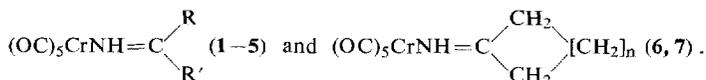


Die effektive Ladungsübertragungsfähigkeit Ligand  $\rightarrow$  Metall  $\rightarrow$  CO der Ketimin-Liganden der neuen Verbindungen wird anhand der jeweils kürzestwelligen  $\nu$ CO-Banden mit jener von Nitrilen und aliphatischen Aminen verglichen. Die Wellenzahlen der C=N-Streckschwingungen weisen auf eine kürzere C=N-Bindungslänge in Komplexen aliphatischer gegenüber solchen aromatischer Ketimine hin. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum wurde im Falle des Methyläthylketimin-Komplexes ein *cis-trans*-Isomergemisch erhalten, während beim Acetophenonimin-Komplex nur ein Isomeres isoliert werden konnte. Die NH-Protonen von Ketimin-Komplexen aromatischer Ketone weisen eine höhere Acidität auf als jene in Komplexen aliphatischer Ketimine.

### Transition Metal Carbene Complexes, XVIII<sup>1)</sup>

#### Formation of Ketiminepentacarbonylchromium(0) Complexes by Reaction of Methylmethoxycarbenepentacarbonylchromium(0) with Aliphatic, Alicyclic and Aromatic Oximes

The reaction of methylmethoxycarbenepentacarbonylchromium(0),  $(OC)_5CrC(OCH_3)CH_3$ , with oximes of aliphatic, alicyclic and aromatic ketones in nonpolar solvents affords the ketiminepentacarbonylchromium(0) complexes

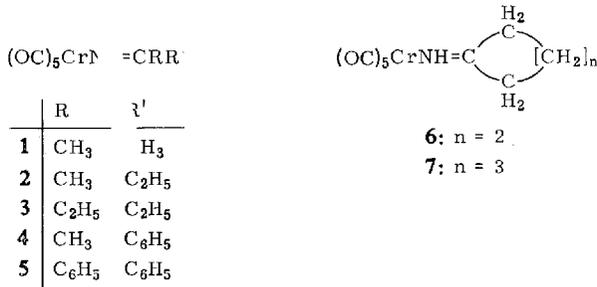


The effective electron-donating power ligand  $\rightarrow$  metal  $\rightarrow$  CO of the ketimine ligands of these previously unknown compounds is compared with that of nitriles and aliphatic amines by using the  $\nu$ CO-bands of the shortest wavelength. The wave numbers of the C=N stretching bands suggest that the C=N bond length is shorter in complexes of aliphatic ketimines than in complexes of aromatic ketimines. The <sup>1</sup>H n.m.r. spectra show that in the case of the methyl-

<sup>1)</sup> XVII. Mitteil.: E. O. Fischer und H.-J. Beck, Angew. Chem. 82, 44 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 72 (1970).

ethylketimine complex a mixture of *cis-trans*-isomers was obtained, whereas only one isomer of the acetophenone imine complex could be isolated. The NH-protons in complexes of aromatic ketimines are more acidic than those in complexes of aliphatic ketimines.

Über aliphatische und cycloaliphatische Ketimine mit der Gruppierung  $\text{>C=NH}$  ist verhältnismäßig wenig bekannt. Während die entsprechenden *N*-substituierten Verbindungen heute nach verschiedenen Verfahren mit guten Ausbeuten isoliert werden können<sup>2,3,4)</sup> und auch aromatische Ketimine des Typs  $\text{Ar}_2\text{C=NH}$  gut zugänglich sind<sup>5,6)</sup>, ist dies bei aliphatischen und cycloaliphatischen Ketiminen, die sich von Ammoniak ableiten und sonst keine stabilisierenden funktionellen Gruppen mit Heteroatomen tragen, keineswegs allgemein der Fall. Es gelang uns nun, Ketimine aliphatischer und cycloaliphatischer Ketone des Typs  $\text{HN=CRR}'$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$  sowie  $\text{R-R}' = -\text{CH}_2-[\text{CH}_2]_n-\text{CH}_2-$ ) erstmals in neuartigen, gut isolierbaren Übergangsmetall-carbonyl-Komplexen (**1–3**, **6**, **7**) zu stabilisieren. Auch die entsprechenden Komplexe des Acetophenon- und Benzophenonimins ließen sich erhalten (**4–5**).



Wir gingen dabei von dem Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)  $(\text{OC})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ , aus, das in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Hexan mit dem entsprechenden leicht zugänglichen Oxim umgesetzt wurde.

Schon früher war bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) eine formale Einschlebung einer NH-Gruppe zwischen das Metall und den Carbenrest beobachtet worden<sup>7)</sup>. Die  $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$ -Gruppierung blieb dabei im Molekül erhalten.



Bei den Ketoximen als Derivaten des Hydroxylamins ist eine derartige Wasserabspaltung jedoch intramolekular nicht mehr möglich. Der Carben-Komplex zeigt daher in diesem Falle eine grundsätzlich andere Reaktionsweise: er wirkt einerseits

<sup>2)</sup> D. G. Norton, V. E. Haury, F. C. Davis, L. J. Mitchell und S. A. Ballard, J. org. Chemistry **19**, 1054 (1954).

<sup>3)</sup> R. Mayer und J. Jentzsch, J. prakt. Chem. **23**, 83 (1964).

<sup>4)</sup> H. Weingarten, J. P. Chupp und A. W. White, J. org. Chemistry **32**, 3246 (1967).

<sup>5)</sup> P. L. Pickard und T. L. Tolbert, J. org. Chemistry **26**, 4886 (1961).

<sup>6)</sup> Th. Kauffmann und D. Berger, Chem. Ber. **101**, 3022 (1968).

<sup>7)</sup> E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. **101**, 963 (1968).

reduzierend auf das Ketoxim, und andererseits findet eine nucleophile Substitution durch das dabei gebildete Ketimin am Metall statt. Über den Mechanismus der Reaktion kann dabei zunächst keine Aussage gemacht werden. Es können so in einer Stufe gemäß



die entsprechenden Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe (**1**–**4**, **6**, **7**) in 10 bis 20proz. Ausbeute, bezogen auf den eingesetzten Carben-Komplex, dargestellt werden. Vom Benzophenonimin-Komplex (**5**) wurden nur 4% erhalten. Als Nebenprodukte entstehen stets polymere Substanzen sowie weitere, nicht näher charakterisierte, bei Raumtemperatur instabile chromhaltige Verbindungen, die sich jedoch durch Ausnutzung von Löslichkeitsunterschieden und mittels Säulenchromatographie an Kieselgel leicht von den Ketimin-Komplexen abtrennen lassen. Die neuen Komplexe **1**–**7** wurden mittels Totalanalyse, IR-, NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert.

### Eigenschaften

Sämtliche Verbindungen sind verhältnismäßig wenig luftempfindliche, hell- bis dunkelgelbe, bei Raumtemp. mit zwei Ausnahmen feste Substanzen, die sich aus Pentan zwischen 20 und  $-30^\circ$  zu glänzenden Blättchen oder Nadeln umkristallisieren lassen. Das *cis-trans*-Isomerengemisch des Methyläthylketimin-pentacarbonyl-chroms(0) (**2**) ist eine gelbe Flüssigkeit, deren Festpunkt unterhalb  $-50^\circ$  liegt. Der Komplex des Diäthylketimins (**3**) schmilzt bei  $0^\circ$ . In aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen sind alle Verbindungen bei Raumtemp. mäßig löslich. Wesentlich besser lösen sie sich in Benzol, Äther und Aceton. In Wasser sind sie unlöslich. Unter Stickstoff aufbewahrt sind die reinen Verbindungen sowie ihre Lösungen bei Raumtemp. längere Zeit unzersetzt haltbar. Nur die höherschmelzenden Komplexe (**4**, **5**) beginnen sich bereits vor Erreichen ihres Schmelzpunktes zu zersetzen. Der Methyläthylketimin-Komplex ist in geringem Maße lichtempfindlich.

### Spektren und Struktur

#### Infrarotspektren

##### $\nu\text{CO}$ -Bereich

Die Infrarotspektren der Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe zeigen im  $\nu\text{CO}$ -Bereich das typische Bild monosubstituierter Hexacarbonyle entsprechend der Punktgruppe  $C_{4v}$  mit zwei Banden der Rasse  $A_1$  und einer der Rasse E (Tab. 1). Bei sämtlichen Verbindungen erscheint eine  $A_1$ -Bande längerwellig als die E-Bande. Da in dem als Ausgangssubstanz verwendeten Carben-Komplex beide  $A_1$ -Banden kürzerwellig als die E-Bande auftreten, läßt sich der Fortschritt der Reaktion gut anhand der Infrarotspektren verfolgen.

Die Art der Substituenten R und R' am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom des Ketimins übt praktisch keinen unterschiedlichen Einfluß auf dessen effektive

Ladungsübertragungsfähigkeit Ligand→Metall→CO aus. Für deren Beurteilung kann wie im Fall phosphorhaltiger Liganden<sup>8,9)</sup> die Wellenzahl der kürzerwelligen A<sub>1</sub>-Bande herangezogen werden.

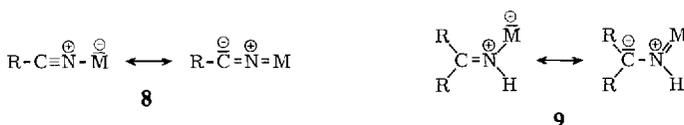
Tab. 1. νCO-Absorptionen (cm<sup>-1</sup>) der Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe in n-Hexan

Verbindung	R	R'	A <sub>1</sub>	E	A <sub>1</sub>	
$(OC)_5CrNH=C \begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown R' \end{array}$	1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2068 m	1938 vs	1919 s
	2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>a)</sup>	2067 m	1936 vs	1917 s
	3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2068 m	1937 vs	1917 s
	4	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2068 m	1939 vs	1921 s
	5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2067 m	1939 vs	1917 s
$(OC)_5CrNH=C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_2 \end{array} [CH_2]_n$	6: n = 2			2068 m	1937 vs	1917 s
	7: n = 3			2068 m	1937 vs	1917 s

m = mittel, s = stark, vs = sehr stark.

a) cis-trans-Gemisch.

Hinsichtlich ihrer Fähigkeit, durch Rückbindung Elektronendichte vom Zentralmetall zu übernehmen, sollten die Ketimine zwischen den aliphatischen Aminen und den Nitrilen stehen. Aliphatische Amine können wegen des Fehlens von d-Orbitalen am Stickstoffatom, die für eine π-Acceptorwirkung verantwortlich wären, als reine Donorliganden betrachtet werden. Für Nitrile konnte demgegenüber eine, wenn auch geringe, π-Acceptorwirkung gefunden werden, die sich in einer Erniedrigung der Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungsordnung des komplex gebundenen Nitrils äußert (8)<sup>10,11,12)</sup>. Auch in den Ketimin-Komplexen sollte nun im Prinzip gemäß 9 eine derartige π-Acceptorwirkung möglich sein.



Wir verglichen daher die effektive Ladungsübertragungsfähigkeit dieser Liganden. Die Wellenzahlen der kürzerwelligen A<sub>1</sub>-Banden in einigen typischen Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen (Tab. 2) sind in ihrer Lage fast identisch mit denen in den analogen Amin-Komplexen, während bei den Nitril-Komplexen eine deutlich kurzwellige Verschiebung gegenüber den Ketimin-Komplexen zu beobachten ist. Die Ketimine entsprechen also hinsichtlich ihrer effektiven Ladungsübertragungsfähigkeit weitaus mehr den Aminen als den Nitrilen.

<sup>8)</sup> W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

<sup>9)</sup> E. O. Fischer und L. Knauf, Chem. Ber. 102, 223 (1969).

<sup>10)</sup> W. Strohmeier und H. Hellmann, Chem. Ber. 97, 1877 (1964).

<sup>11)</sup> F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3, 702 (1964).

<sup>12)</sup> G. R. Dobson, I. W. Stolz und R. K. Shelton, Advances inorg. Chem. Radiochem. 8, 1 (1966).

Tab. 2. Wellenzahlen der kürzestwelligen  $\nu\text{CO}$ -Banden (in  $\text{cm}^{-1}$ ) in  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen in Hexan. L = Nitril, Ketimin, Amin

L	$\nu\text{CO}$	L	$\nu\text{CO}$	L	$\nu\text{CO}$
$\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$	2080 <sup>13)</sup>	$\text{HN}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	2068	$\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$	2069 <sup>14)</sup>
$\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	2075	$\text{HN}=\text{C}\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$	2067	$\text{NH}_2\text{CH}_3$	2070 <sup>14)</sup>

 **$\nu\text{C}=\text{N}$ -Bereich**

Für die  $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingungen komplex gebundener Schiffischer Basen wird ein Bereich zwischen  $\sim 1650$  und  $\sim 1500/\text{cm}$  angegeben<sup>15,16)</sup>. Auch die von uns für die Ketimin-Komplexe ermittelten Werte liegen in diesem Bereich, wobei sich besonders hohe Wellenzahlen für aliphatische und cycloaliphatische Ketimine ergaben, während aromatische Systeme am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom eine deutlich langwellige Verschiebung der  $\nu\text{C}=\text{N}$ -Banden bewirken (Tab. 3). Dieser Befund ist im Ein-

Tab. 3.  $\nu\text{C}=\text{N}$ -Frequenzen der Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	1	2	3	4	5	
$(\text{OC})_5\text{CrNH}=\text{C}\begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$	R	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$
	R'	$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$
	$\nu\text{C}=\text{N}$	1651	1640	1635	1612	1590
Verbindung	6	7				
$(\text{OC})_5\text{CrNH}=\text{C}\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}[\text{CH}_2]_n$	n	2	3			
	$\nu\text{C}=\text{N}$	$\sim 1659$	1640			

klang mit der Vorstellung, daß die  $\pi$ -Elektronen in aliphatischen Iminen praktisch vollständig in der  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung lokalisiert sind, während im Acetophenonimin und im Benzophenonimin eine Wechselwirkung mit dem aromatischen System eine Verminderung der  $\pi$ -Elektronendichte längs der  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung bewirken sollte. Demgemäß ist auch zu erwarten, daß die  $\text{C}=\text{N}$ -Bindung in Komplexen aliphatischer

<sup>13)</sup> B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey und H. D. Kaesz, *Inorg. Chem.* **2**, 1023 (1963).

<sup>14)</sup> B. W. Cook, R. Jackson, R. G. J. Miller und D. T. Thompson, *J. chem. Soc. [London] A* **1969**, 25.

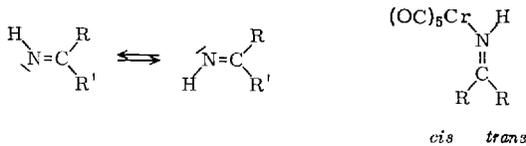
<sup>15)</sup> J. E. Kovacic, *Spectrochim. Acta* **23A**, 183 (1967).

<sup>16)</sup> H. Bock und H. tom Dieck, *Chem. Ber.* **100**, 228 (1967).

Ketimine merklich kürzer ist als jene in Komplexen aromatischer Ketimine. Auch peralkylsubstituierte Diazabutadiene zeigen im übrigen in Übergangsmetall-carbonyl-Komplexen längerwellige C=N-Banden als Ketimine aliphatischer Ketone<sup>16)</sup>

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Oxime unsymmetrischer Ketone können in zwei *cis-trans*-isomeren Formen vorliegen, deren Stabilität allerdings unter Umständen sehr verschieden ist<sup>17,18,19)</sup>. Gleiches ist von den entsprechenden Ketiminen zu erwarten. Im Falle freier Ketimine symmetrischer Ketone existieren keine *cis-trans*-Isomeren. In ihren Pentacarbonylchrom(0)-Komplexen befindet sich jedoch ein Rest R in *cis*-Stellung zum Metall und der andere in *trans*-Position.



Für beide Reste R ist daher eine verschiedene diamagnetische Abschirmung der Protonen zu erwarten. Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal des stärker abgeschirmten, in *cis*-Stellung zum Metall stehenden Restes R sollte bei höherer Feldstärke auftreten als das des zum Metall *trans*-ständigen<sup>7)</sup>. Wir fanden nun im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Acetonimin-pentacarbonylchrom(0)-Komplexes (**1**) zwei Methylprotonensignale bei  $\tau$  8.44 (Singulett) und 8.98 (Dublett) und das NH-Protonensignal bei  $\tau$  2.48 mit den relativen Intensitäten 3 : 3 : 1 (Tab. 4). Die Aufspaltung des Signals der zum Chrom *cis*-ständigen Methylgruppe bei  $\tau$  8.98 läßt sich mit einer Kopplung mit dem *trans*-ständigen Proton am Stickstoffatom erklären. Die gefundene Aufspaltung von 1.5 Hz stimmt mit der in derartigen Fällen zu erwartenden Kopplungskonstanten überein. Analog zum Acetonimin-Komplex **1** gibt der Diäthylketimin-Komplex **3** für die beiden Äthylreste je zwei Quartetts der Methylengruppen und zwei Triplets der Methylgruppen. Das bei höherer Feldstärke auftretende Multiplett entspricht dabei jeweils wieder der Methylen- bzw. Methylgruppe des zum Metall *cis*-ständigen Äthylrestes. Eine Aufspaltung der Signale durch das *trans*-ständige Proton am Stickstoffatom wurde hier jedoch bei dem bei höherer Feldstärke auftretenden Quartett nur andeutungsweise gefunden. Das NH-Protonensignal erscheint wieder stark verbreitert bei  $\tau$  2.16.

Beim Benzophenonimin-Komplex **5** beobachtet man lediglich ein Multiplett für die beiden Phenylgruppen bei  $\tau$  2.53. Das NH-Signal tritt verbreitert bei  $\tau$  -0.73 auf.

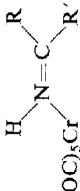
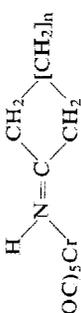
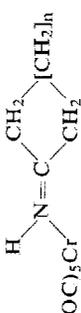
Schwieriger ist die Deutung der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe cycloaliphatischer Ketimine. Im Falle des Cyclopentanonimin-pentacarbonylchroms(0) (**6**) beobachtet man zwei Multipletts bei  $\tau$  7.94 und 8.79 mit dem Intensitätsverhältnis

<sup>17)</sup> A. Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 4018 (1891).

<sup>18)</sup> J. Meisenheimer, P. Zimmermann und U. von Kummer, Liebigs Ann. Chem. **446**, 205 (1925).

<sup>19)</sup> S. L. Spassov, A. Jovtscheff und E. A. Grekova, C. R. Acad. bulg. Sci. **20**, 197 (1967); C. A. **67**, 77720a (1967).

Tab. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe 1–7, Multiplizität<sup>a)</sup>,  $\tau$ -Werte (int. TMS), relat. Intensitäten<sup>b)</sup>, Kopplungskonstanten und Lösungsmittel<sup>c)</sup>

		R	R'	$\tau\text{CH}_2$	$J_{\text{HH}}$ (Hz)	$\tau\text{CH}_3$	$J_{\text{HH}}$ (Hz)	$J_{\text{HH}}$ (Hz)	$\tau\text{C}_6\text{H}_5$	$\tau\text{NH}$	Lösungsmittel
1		$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$			18.44 (3) 28.98 (3)		1.5		1 br2.48 (1)	Benzol-d <sub>6</sub>
2 <sup>d)</sup>		$\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_5$	4 br8.63	7.0	18.37 39.66		7.0		1 br2.40	Benzol-d <sub>6</sub>
		$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	47.94	7.0	28.91 39.30		7.0		1 br2.40	Benzol-d <sub>6</sub>
3		$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	48.0 (2) 48.72 (2)	7.5 7.5	39.39 (3) 39.80 (3)		7.5		1 br2.16 (1)	Benzol-d <sub>6</sub>
4		$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5$			17.35 (3)			m2.53 (5)	1 br-0.10 (1)	Aceton-d <sub>6</sub>
5		$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5$						m2.53 (10)	1 br-0.73 (1)	Aceton-d <sub>6</sub>
6		$n = 2$		m7.94 (2) m8.79 (6)						1 br2.65 (1)	Benzol-d <sub>6</sub>
7		$n = 3$		m7.95 (2) m9.16 (8)						1 br2.65 (1)	Benzol-d <sub>6</sub>

a) Multiplizität als hochgestellte Zahl vor dem  $\tau$ -Wert; m = Multipllett, br = verbreitert.

b) Relat. Intensitäten in Klammern.

c) 10–15proz. Lösungen.

d) Isomerenmisch, Intensitäten der einzelnen Signale wegen teilweiser Überlagerung nicht genau meßbar.

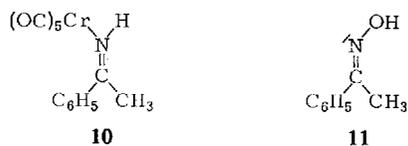
2 : 6, bezogen auf die Intensität des N-H-Signals bei  $\tau$  2.65. Dies läßt sich unter Zuhilfenahme des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Cyclopentanonoxims erklären. Man findet bei ihm zwei Multipletts für die Methylengruppen bei  $\tau$  7.59 und 8.63 mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 1. Nimmt man an, daß sich die aus der erhöhten Abschirmung der zum Chrom *cis*-ständigen Methylengruppe resultierende Veränderung der Lage dieses Protonensignals angenähert aus dem Spektrum des Acetonimin-Komplexes **1** abschätzen läßt, so ergibt sich, daß diese von der Größenordnung des Unterschiedes der chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylenprotonen im Cyclopentanonoxim ist. Postuliert man ferner, daß sich die chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylenprotonen im Cyclopentanonoxim und im Cyclopentanonimin um etwa den gleichen Betrag unterscheiden, so sollte im NMR-Spektrum des Cyclopentanonimin-Komplexes das Signal bei  $\tau$  8.79 mit der relativen Intensität 6 von den beiden  $\beta$ -Methylengruppen und der zum Chrom *cis*-ständigen  $\alpha$ -Methylengruppe herrühren, während das Signal bei  $\tau$  7.94 mit der relativen Intensität 2 den Protonen der zum Chrom *trans*-ständigen  $\alpha$ -Methylengruppe zukäme.

Für das Cyclohexanonimin-pentacarbonyl-chrom(0) (**7**) gilt Ähnliches. Bezogen auf das NH-Signal mit der relativen Intensität 1 bei  $\tau$  2.65 läßt sich das Multiplett bei  $\tau$  7.95 mit der relativen Intensität 2 den Protonen der zum Chrom *trans*-ständigen  $\alpha$ -Methylengruppe zuordnen, während das Multiplett bei  $\tau$  9.16 mit der relativen Intensität 8 der zum Chrom in *cis*-Stellung befindlichen  $\alpha$ -Methylengruppe, den beiden  $\beta$ -Methylengruppen und der  $\gamma$ -Methylengruppe entspricht.

Sind die beiden Reste R und R' am  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom verschieden, wie im Falle des Methyläthylketimins und des Acetophenonimins, so ist jeweils das Auftreten zweier *cis-trans*-isomerer Komplexe zu erwarten. Wir beobachteten nun im Falle des Methyläthylketimin-Komplexes **2** ein Singulett und ein Dublett der Methylgruppen bei  $\tau$  8.37 und 8.91, zwei Quartetts bei  $\tau$  7.94 und 8.63, von denen das bei höherer Feldstärke auftretende teilweise von den Methylsignalen überlagert ist, sowie zwei Triplets bei  $\tau$  9.30 und 9.66. Die Aufspaltung eines Methylsignals wird dabei wieder von dem zur Methylgruppe *trans*-ständigen Proton am Stickstoffatom verursacht. Legt man die vorher gemachten Überlegungen zugrunde, so sind das Singulett bei  $\tau$  8.37 sowie das Quartett bei  $\tau$  8.63 und das Triplet bei  $\tau$  9.66 demjenigen Isomeren zuzuordnen, in dem die Methylgruppe *trans*-ständig und die Äthylgruppe *cis*-ständig zum Metall steht, während die restlichen Signale der dazu isomeren Verbindung zugeordnet werden können. Wir erhielten zufolge der Abschätzung aus dem NMR-Spektrum bei mehreren Versuchen stets einen größeren, allerdings variierenden Anteil des Komplexes mit zum Metall *trans*-ständiger Methylgruppe.

Der Acetophenonimin-Komplex **4** zeigt dagegen im NMR-Spektrum lediglich ein Singulett bei  $\tau$  7.35 und ein Multiplett der Phenylgruppe bei  $\tau$  2.53. Aus der Lage des Singuletts sowie dem Fehlen jeglicher Aufspaltung oder Verbreiterung schließen wir, daß hier die Methylgruppe in *trans*-Stellung und der Phenylrest in *cis*-Position zum Metall steht (**10**). Die Struktur des Acetophenonimin-Liganden in diesem Komplex entspricht der allein stabilen *seqtrans*-Form **11** des Acetophenonoxims<sup>18, 20</sup>), die auch als Ausgangsprodukt verwendet wurde.

<sup>20</sup>) R. F. Rekker und J. U. Veenland, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **78**, 739 (1959).



Die dazu isomere Verbindung konnte von uns nicht gefunden werden.

Die N–H-Protonensignale in den NMR-Spektren der Ketimin-pentacarbonylchrom(0)-Komplexe werden im Falle aliphatischer und cycloaliphatischer Ketimine stets im Bereich von  $\tau$  2.16 bis 2.65 gefunden. Erst die Einführung eines Phenylrestes am Ketiminliganden bewirkt eine starke Verschiebung zu niedriger Feldstärke, so daß das N–H-Protonensignal des Acetophenonimin-Komplexes bei  $\tau$  –0.10 auftritt. Dieser Effekt wiederholt sich bei der Einführung eines weiteren Phenylrestes, wie das N–H-Protonensignal des Benzophenonimin-Komplexes bei  $\tau$  –0.73 zeigt. Wir schließen daraus, daß aromatische Ketimine eine wesentlich höhere Protonenacidität aufweisen als aliphatische. Diese Erscheinung kann mit einer Verminderung der Elektronendichte am Stickstoffatom durch den mesomeren Effekt der Phenylreste erklärt werden.

Wir danken Herrn Dr. C. G. Kreiter für wertvolle Diskussionen über die NMR-Spektren; die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, der *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, und die *Badische Anilin- & Sodafabrik AG*, Ludwigshafen, unterstützten uns mit wertvollen Sachbeihilfen.

## Beschreibung der Versuche

1. *IR-Spektren*: Zur Aufnahme im  $\nu\text{CO}$ -Bereich diente ein Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21. Sämtliche Spektren wurden in n-Hexan bei  $\sim 20^\circ$  mit LiF-Optik aufgenommen. Die Messung der annähernd gesättigten Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  im  $\nu\text{C}=\text{N}$ -Bereich wurde mit der gleichen Apparatur bei der gleichen Temperatur durchgeführt.

2. Die *NMR-Spektren* wurden mit einem Varian-A-60-Gerät an 10 bis 15proz. Lösungen in Benzol- $d_6$  bzw. Aceton- $d_6$  bei  $\sim 25^\circ$  aufgenommen (Tab. 4). In Chloroform-d, Tetrachlorkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln waren die Verbindungen nicht ausreichend stabil.

3. *Darstellung der Komplexe*: Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff. Sämtliche Lösungsmittel sowie flüssige Oxime waren mit Stickstoff gesättigt, die Lösungsmittel zusätzlich über Calciumhydrid getrocknet. Das zum Chromatographieren verwendete Kieselgel<sup>21)</sup> wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

Methylmethoxycarben-pentacarbonylchrom(0) wurde wie früher<sup>7)</sup> hergestellt; Diäthylketoxim und Benzophenonoxim waren Laborpräparate, die anderen Oxime handelsübliche Produkte.

### a) Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Ketimin-Komplexe 1, 2, 3, 4, 6 und 7:

In einem 150-ccm-Zweihalskolben mit zusätzlichem Hahnansatz für Inertgas werden 1.5 g (6 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonylchrom(0)* in etwa 70 ccm Pentan gelöst und darauf 11 mMol des entsprechenden *Oxims* hinzugegeben. Diese Lösung bzw. Suspension wird anschließend unter Rühren (Magnetrührer) 2 Stdn. leicht am Sieden gehalten und

<sup>21)</sup> Kieselgel der *Fa. Merck*, Darmstadt, Korngröße 0.05–0.2 mm.

danach i. Wasserstrahlvak. bis auf etwa 15–20 ccm eingengt. Die verbliebene konzentrierte Lösung, aus der sich ein grünlich-brauner Niederschlag abgeschieden hat, wird an einer 30 × 2 cm-Kieselgelsäule bei –3 bis –5° chromatographiert. Man eluiert zunächst mit Pentan nicht umgesetzten Carben-Komplex sowie durch teilweise Zersetzung entstandenes Chromhexacarbonyl und anschließend mit Pentan/Benzol (3:1) die gelbe Zone des Ketimin-Komplexes. Aus seinem Eluat wird Pentan und Benzol zunächst i. Wasserstrahlvak. und dann i. Ölpumpenvak. bei Raumtemp. abgezogen. Es bleibt ein gelbes bis braunes Öl zurück, das anschließend in der bei Raumtemp. eben notwendigen Menge Pentan aufgenommen wird. Man saugt über 1 cm Filterwatte durch eine G<sub>3</sub>-Fritte ab und engt das Filtrat i. Wasserstrahlvak. bis zur beginnenden Kristallisation bzw. zur beginnenden Abscheidung von Öltröpfchen ein und läßt 5–10 Stdn. bei –30° in einer Kühltruhe auskristallisieren. Anschließend dekantiert man das Lösungsmittel bei –30°, kristallisiert auf diese Weise nochmals aus Pentan um und dekantiert erneut. Die gelben Kristalle werden noch etwa 5 Stdn. bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet.

b) *Acetonimin-pentacarbonyl-chrom(0)* (1): Schmp. 51°, hellgelbe Blättchen, Ausb. 0.17 g (11%, bez. auf (OC)<sub>5</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>).

CrC<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub> (249.2) Ber. Cr 20.87 C 38.56 H 2.82 N 5.62 O 32.11  
 Gef. Cr 20.84 C 38.84 H 2.98 N 5.72 O 31.80  
 Mol.-Gew. 249 (massenspektrometr.)

c) *Methyläthylketimin-pentacarbonyl-chrom(0), Isomerengemisch* (2): Man arbeitet wie bei 3.a), erwärmt nur 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stdn. und chromatographiert zweimal. Der Komplex scheidet sich aus der Pentanlösung beim Einengen in Form von Öltröpfchen ab, die bei –78° zur Kristallisation gebracht werden. Man kristallisiert darauf aus Pentan zwischen Raumtemp. und –78° um und erhält das Isomerengemisch, dessen Schmp. unter –50° liegt, als gelbe Flüssigkeit. Ausb. 0.30 g (19%, bez. auf (OC)<sub>5</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>).

CrC<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub> (263.2) Ber. Cr 19.76 C 41.07 H 3.45 N 5.32 O 30.40  
 Gef. Cr 19.68 C 41.22 H 3.53 N 5.32 O 30.10  
 Mol.-Gew. 263 (massenspektrometr.)

d) *Diäthylketimin-pentacarbonyl-chrom(0)* (3): Man arbeitet wie bei 3.c), chromatographiert jedoch nur einmal. Schmp. 0°, gelbe Flüssigkeit, Ausb. 0.23 g (14%, bez. auf (OC)<sub>5</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>).

CrC<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub> (277.2) Ber. Cr 18.76 C 43.33 H 4.00 N 5.05 O 28.86  
 Gef. Cr 18.60 C 43.84 H 4.03 N 5.09 O 28.95  
 Mol.-Gew. 277 (massenspektrometr.)

e) *Acetophenonimin-pentacarbonyl-chrom(0)* (4): Man arbeitet wie bei 3.a), erwärmt jedoch 7 Stdn. Hellgelbe verfilzte Nadeln vom Schmp. 80.5° (Zers.), Ausb. 0.24 g (13%, bez. auf (OC)<sub>5</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>).

CrC<sub>13</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub> (311.2) Ber. Cr 16.71 C 50.16 H 2.92 N 4.50 O 25.71  
 Gef. Cr 16.80 C 50.23 H 3.19 N 4.66 O 25.40  
 Mol.-Gew. 311 (massenspektrometr.)

f) *Cyclopentanonimin-pentacarbonyl-chrom(0)* (6): Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 68°, Ausb. 0.25 g (15%, bez. auf (OC)<sub>5</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>).

CrC<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>5</sub> (275.2) Ber. Cr 18.90 C 43.65 H 3.30 N 5.09 O 29.07  
 Gef. Cr 18.87 C 44.02 H 3.41 N 5.18 O 28.80  
 Mol.-Gew. 275 (massenspektrometr.)

g) *Cyclohexanonimin-pentacarbonyl-chrom(0)* (7): Gelbe Blättchen vom Schmp. 70.5°, Ausb. 0.28 g (16%, bez. auf  $(OC)_5CrC(OCH_3)CH_3$ ).

$CrC_{11}H_{11}NO_5$  (289.2) Ber. Cr 17.98 C 45.68 H 3.83 N 4.84 O 27.66

Gef. Cr 17.83 C 45.88 H 4.24 N 4.97 O 27.40

Mol.-Gew. 289 (massenspektrometr.)

h) *Benzophenonimin-pentacarbonyl-chrom(0)* (5): In einem 500-ccm-Zweihalskolben mit zusätzlichem Hahnansatz für Inertgas löst man 2.0 g (8 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)* in 250 ccm Hexan und gibt darauf 3.00 g (~15 mMol) *Benzophenonoxim* hinzu. Die Suspension wird 4 1/2 Stdn. schwach siedend gehalten und anschließend auf etwa 25–30 ccm eingeengt. Nach Abfiltrieren von überschüssigem Benzophenonoxim und unlöslichen Reaktionsprodukten gibt man auf eine 35 × 2 cm-Silicagel-Säule (–3 bis –5°) und eluiert mit Pentan/Benzol (3:1). Die erste schwache, orangegelbe Zone wird verworfen. Die zweite gelbe Zone gibt nach Verarbeitung wie oben gelbe Nadeln, die sich vor Erreichen ihres Schmp. ab ~80° zersetzen. Ausb. 0.12 g (4%, bez. auf  $(OC)_5CrC(OCH_3)CH_3$ ).

$CrC_{18}H_{11}NO_5$  (373.3) Ber. Cr 13.93 C 57.92 H 2.97 N 3.75 O 21.43

Gef. Cr 13.96 C 57.95 H 3.05 N 4.00 O 21.20

Mol.-Gew. 373 (massenspektrometr.)

[434/69]