

Lothar Knauß und Ernst Otto Fischer

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, XXV¹⁾

Darstellung und Eigenschaften von [Alkylidenamino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen und Benzaldimin-pentacarbonyl-chrom(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 30. Juli 1970)

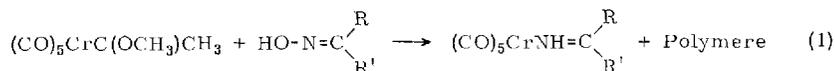
Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) reagiert mit Benzaldoxim in Pentan unter Bildung von¹⁾ Benzonitril-pentacarbonyl-chrom(0) (1), Benzaldimin-pentacarbonyl-chrom(0) (2) und [Benzylidenamino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0) (3). Mit Acetophenonoxim ergibt es [(α -Methyl-benzylidenamino)-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0) (4) und Acetophenonimin-pentacarbonyl-chrom(0), während [Diphenylmethylenamino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0) (5) aus Methyläthoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) und Benzophenonimin dargestellt werden kann. Die IR- und ¹H-NMR-Spektren der neuen Verbindungen sowie ihre Struktur werden diskutiert.

Transition Metal Carbene Complexes, XXV¹⁾

Preparation and Properties of [(Alkylideneamino)methylcarbene]pentacarbonylchromium(0) Complexes and Benzaldiminepentacarbonylchromium(0)

(Methylmethoxycarbene)pentacarbonylchromium(0) reacts with benzaldoxime in pentane to give the complexes benzonitrilepentacarbonylchromium(0) (1), benzaldiminepentacarbonylchromium(0) (2) and [(benzylideneamino)methylcarbene]pentacarbonylchromium(0) (3). With acetophenone oxime it yields [(α -methylbenzylideneamino)methylcarbene]pentacarbonylchromium(0) (4) and (acetophenone imine)pentacarbonylchromium(0), whereas [(diphenylmethyleneamino)methylcarbene]pentacarbonylchromium(0) (5) can be prepared from (methyläthoxycarbene)pentacarbonylchromium(0) and benzophenone imine. The i. r. and ¹H n. m. r. spectra as well as the structure of the new compounds are discussed.

Vor kurzem berichteten wir über die Reaktion von Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0), (CO)₅CrC(OCH₃)CH₃, mit Ketoximen, bei der unter Reduktion des Oxims und nucleophiler Substitution des Carbenrestes gemäß



die entsprechenden Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe gebildet werden²⁾.

¹⁾ XXIV. Mittel.: A. W. Parkins, E. O. Fischer, G. Huttner und D. Regler, *Angew. Chem.* **82**, 635 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 633 (1970).

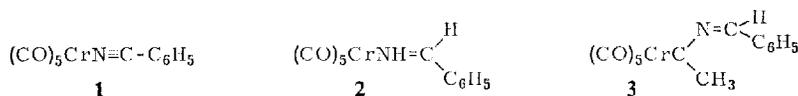
²⁾ E. O. Fischer und L. Knauß, *Chem. Ber.* **103**, 1262 (1970).

Wir erwarteten von Aldoximen gegenüber dem Carben-Komplex ein analoges Verhalten und begannen unsere Untersuchung am Beispiel des Benzaldoxims, nachdem sich in Vorversuchen die Reaktionsprodukte bei Verwendung aliphatischer Oxime als zu wenig stabil erwiesen hatten.

Die Darstellung von Benzaldimin wurde bereits frühzeitig beschrieben, jedoch blieb damals die Frage offen, ob es sich um die monomere Verbindung handelte³⁾. Erst kürzlich konnte diese dann gesichert als instabiles Photoprodukt der Bestrahlung von Benzalazin aufgefunden werden⁴⁾. Wir hofften nun, ebenso wie im Falle wenig beständiger Ketimine, auch Benzaldimin, $\text{HN}=\text{CHC}_6\text{H}_5$, im Komplex stabilisieren zu können.

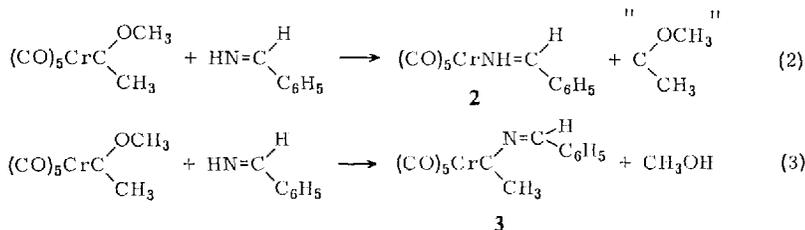
Präparative Ergebnisse

Setzt man Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) mit Benzaldoxim bei etwa 35° in unpolaren Lösungsmitteln um, so lassen sich aus dem Reaktionsgemisch drei Komplexe isolieren, die sich IR-, ^1H -NMR- und massenspektroskopisch als bereits bekanntes Benzonitril-pentacarbonyl-chrom(0) (**1**), Benzaldimin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2**) und [Benzylidenamino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0) (**3**) erwiesen.



Für die Bildung des Benzonitril-Komplexes läge es nahe anzunehmen, daß zunächst eine Wasserabspaltung aus dem Oxim unter Bildung von Benzonitril eintritt, das dann den Carbenrest nucleophil substituiert. Erwärmt man jedoch Benzaldoxim unter sonst analogen Bedingungen, aber ohne Zusatz von Carben-Komplex, so werden keine nennenswerten Mengen Nitril gebildet. Daher dürfte die Wasserabspaltung aus dem Oxim vermutlich erst nach dessen Koordination an das Zentralmetall erfolgen.

Die Bildung von **2** und **3** läßt sich gut verstehen, wenn man annimmt, daß als reaktionsfähige Zwischenstufe Benzaldimin auftritt. Dieses kann entweder den ganzen Carbenrest unter Bildung des Benzaldimin-Komplexes substituieren (**2**) oder aber die OCH_3 -Gruppe des Carbenrestes unter Abspaltung von Methanol gemäß (**3**) ersetzen. Dann muß der Benzylidenamino-methyl-carben-Komplex **3** resultieren. Damit wurde erstmals mit einer N-Verbindung eine nucleophile Substitution sowohl am Metall als

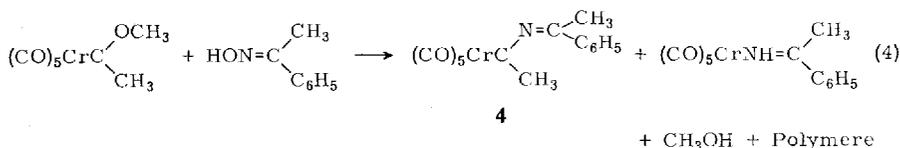


³⁾ M. Busch, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 2143 (1896).

⁴⁾ R. W. Binkley, J. org. Chemistry **34**, 2072 (1969).

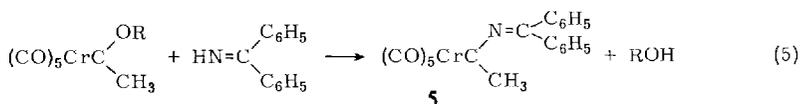
auch am Carben-Kohlenstoffatom beobachtet. Während nämlich tertiäre Amine stets den ganzen Carbenrest verdrängen⁵⁾, greifen Ammoniak, primäre und sekundäre Amine nur das Carben-Kohlenstoffatom unter Bildung von Aminocarben-Komplexen an^{5,6)}.

In der Folge suchten wir auch nach dem zum Benzylidenamino-methyl-carben-Komplex **3** analogen [(α -Methyl-benzylidenamino)-methyl-carben]-pentacarbonylchrom(0) (**4**). Bei der in diesem Zusammenhang erneut untersuchten Umsetzung von Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) mit Acetophenonoxim fand sich dieser in der Tat neben Acetophenonimin-pentacarbonyl-chrom(0)²⁾. Er läßt sich jedoch mittels Chromatographie an Kieselgel nicht von diesem abtrennen und war daher früher erst bei dessen Reinigung durch mehrmaliges Umkristallisieren in der Mutterlauge zurückgeblieben und dadurch abgetrennt worden.



Beide Verbindungen lassen sich aber säulenchromatographisch an Aluminiumoxid gut trennen. Die vorauslaufende, dunklere der beiden gelben Zonen enthält dabei den gesuchten Komplex **4**.

Zur Darstellung des [Diphenylmethylenamino-methyl-carben]-pentacarbonylchroms(0) (**5**) kann man Methyläthoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) direkt mit dem leicht zugänglichen Benzophenonimin⁷⁾ umsetzen. Diese Reaktion dürfte somit analog der Darstellung von Aminocarben-Komplexen aus Methylalkoxycarben-Komplexen verlaufen.



Daneben wird auch noch Benzophenonimin-pentacarbonyl-chrom(0)²⁾ gebildet.

Eigenschaften

Sämtliche Aminocarben-Komplexe sind verhältnismäßig wenig luftempfindlich, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mäßig, in Benzol, Äther und Aceton jedoch gut löslich. In Wasser sind sie unlöslich. [Benzylidenamino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0) (**3**) und [(α -Methyl-benzylidenamino)-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0) (**4**) kristallisieren in gelben Fäden bzw. Nadeln, die sich durch ihre dunklere Färbung deutlich von den entsprechenden Imin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen unterscheiden. Der vom Benzophenonimin abgeleitete Carben-Komplex **5** ist orange-farben. Sein Dipolmoment wurde in Benzol zu $6,49 \pm 0,1$ D gefunden. Benzaldimin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2**) ist ebenfalls wenig luftempfindlich, es löst sich in kaltem Pentan verhältnismäßig schlecht, in Benzol mäßig.

⁵⁾ U. Klabunde, Dissertation, Northwestern University, Evanston, Illinois/USA 1967.

⁶⁾ J. A. Connor und E. O. Fischer, J. chem. Soc. [London] A 1969, 578.

⁷⁾ P. L. Pickard und T. L. Tolbert, J. org. Chemistry 26, 4886 (1961).

Spektren und Struktur

Infrarot-Spektren

Benzaldimin-pentacarbonyl-chrom(0) (2) zeigt im ν_{CO} -Bereich das typische Spektrum monosubstituierter Metallhexacarbonyle mit zwei Banden der Rasse A_1 und einer der Rasse E entsprechend der lokalen C_{4v} -Symmetrie der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppierung⁸⁾. Bei den Alkylidenaminocarben-Komplexen werden dagegen nur zwei Banden beobachtet. Aus ihrem Intensitätsverhältnis sowie der Tatsache, daß im Massenspektrum eindeutig die Abspaltung von jeweils fünf CO-Liganden aus den jeweiligen Molekül-Ionen beobachtet wird⁹⁾, läßt sich jedoch auch hier folgern, daß es sich um Verbindungen mit einem $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest handelt. Die längerwellige A_1 -Bande scheint mit der E-Bande zusammenzufallen.

Tab. 1. Infrarot-Banden des Benzaldimin-Komplexes und der Alkylidenaminocarben-Komplexe im ν_{CO} -Bereich in n-Hexan (in cm^{-1})

	R		A_1	E	A_1
$(\text{CO})_5\text{CrC} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{R} \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	H	(3)	2055	1934	1934
	CH_3	(4)	2054	1930	1930
	C_6H_5	(5)	2054	1930	1930
$(\text{CO})_5\text{CrNH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	(2)		2066	1940	1921

Bei den Ketimin-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen hatten wir gefunden, daß die Variation der Substituenten am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom des Imins die effektive Ladungsübertragungsfähigkeit des Imin-Liganden praktisch nicht verändert²⁾. Das IR-Spektrum des Benzaldimin-Komplexes 2 zeigt nun, daß offensichtlich auch die Substitution eines Alkyl- oder Arylrestes durch ein Wasserstoffatom keinen wesentlich anderen Einfluß auf das Donor-Acceptor-Verhalten des Imin-Liganden ausübt. Auch die ν_{CO} -Absorptionen der Alkylidenaminocarben-Komplexe 3–5 sind untereinander sehr ähnlich. Dagegen treten die ν_{CO} -Banden des [Benzylidenamino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chroms(0) (3) deutlich längerwellig auf als die des [Benzylamino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chroms(0)⁶⁾:

$(\text{CO})_5\text{CrC} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$	A_1	E	A_1
	2058	1941	1938/cm
$(\text{CO})_5\text{CrC} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$ (3)	2055	1934	1934

Dies läßt auf eine insgesamt größere Ladungsübertragungsfähigkeit des ungesättigten Carben-Liganden schließen. Dialkylaminocarben-Komplexe⁶⁾ absorbieren dagegen im ν_{CO} -Bereich ähnlich langwellig wie die Alkylidenaminocarben-Komplexe.

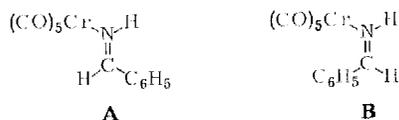
⁸⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

⁹⁾ Nach Untersuchungen von Dr. J. Müller (Atlas CH_4 ; Ioncquelle TO 4; Ofenschiffchen, $P = 50 \text{ eV}$, SEV).

Die C=N-Streckschwingung des Benzaldimin-pentacarbonyl-chroms(0) (**2**) liegt bei 1613/cm, während für die Alkyldenaminocarben-Komplexe in dem für C=N-Bindungen charakteristischen Bereich keine der $\nu_{\text{C=N}}$ -Schwingung zuzuordnende Bande gefunden werden konnte.

¹H-NMR-Spektren

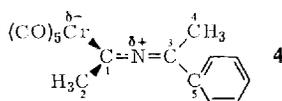
Wie bei den Keimin-Komplexen unsymmetrischer Ketone²⁾ war auch im Falle des Benzaldimin-pentacarbonyl-chroms(0) (**2**) das Auftreten zweier *cis-trans*-isomerer Formen zu erwarten, zumal von einem *syn-anti*-Gemisch des Benzaldoxims ausgegangen wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** ist jedoch nur mit dem Auftreten *eines* Isomeren zu verstehen. Es zeigt für das CH-Proton ein Dublett bei τ 1.38 und ein weiteres verbreitertes Dublett des NH-Protons bei τ -0.62. Die Aufspaltung beträgt jeweils 23 Hz. Die Kopplung der CH- und NH-Protonen wurde durch das Protonenresonanzspektrum von **2** am Varian HA 100-Gerät bestätigt. Die Gesamtintensitäten der CH- und NH-Protonensignale verhalten sich zur Intensität des Phenylprotonensignals bei τ 2.36 wie 1 : 1 : 5. Weitere Signale waren nicht zu beobachten. Die Frage, welches Isomere (**A** oder **B**) vorlag, ließ sich aus der Größe der Kopplungskonstanten beantworten.



Für eine *cis*-HH-Kopplung wäre eine Kopplungskonstante bis zu etwa 15 Hz zu erwarten. Da die gemessene Kopplung jedoch eindeutig größer ist, muß es sich bei der isolierten Verbindung um das Isomere **A** handeln, bei dem die Protonen am Stickstoffatom und am Kohlenstoffatom zueinander *trans*-ständig sind und das CH-Proton daher in *cis*-Stellung zum Metall steht. Diese Ergebnisse lassen die Schlußfolgerung zu, daß, obwohl von einem *syn-anti*-Gemisch des Benzaldoxims ausgegangen worden ist, stereospezifisch nur eine Form des Benzaldimin-pentacarbonyl-chroms(0) gebildet wird.

Für [Diäthylamino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0) wurde röntgenographisch ermittelt, daß das Carben-Kohlenstoffatom und sämtliche direkt daran gebundenen Atome in einer Ebene liegen¹⁰⁾. Weiterhin konnte für die N=C_{Carben}-Bindung (1.30 Å) ein beträchtlicher (p-p) π -Doppelbindungsanteil gefolgert werden.

Für Alkyldenaminocarben-Komplexe wäre nun zu erwarten, daß die π -Bindungen der N=C_{Imin}-Bindung und der N=C_{Carben}-Bindung in zwei senkrecht zueinander stehenden Ebenen liegen, wobei der Winkel am Stickstoffatom gestreckt sein sollte. Diese einem 2-Aza-allen ähnliche Struktur ließe erwarten, daß die Ebenen, die durch die Atome Cr, C-1 und C-2 bzw. C-3, C-4 und C-5 bestimmt werden, senkrecht aufeinander stehen.



¹⁰⁾ J. A. Connor und O. S. Mills, J. chem. Soc. [London] A 1969, 334.

Ein derartiger Strukturvorschlag wird umso mehr nahegelegt, als aus den Infrarot-Spektren zu schließen ist, daß das Carben-Kohlenstoffatom sein Elektronendefizit nach der Bindung an das Metall in erheblichem Maße unter Heranziehung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom ausgleicht. Daher sollte auch hier die N-C_{Carben}-Bindung einen erheblichen (p-p) π -Doppelbindungsanteil aufweisen. Außerdem spricht auch die beobachtete Kopplung des CH-Protons im Benzylidenaminocarben-Komplex **3** mit den Protonen der an das Carben-Kohlenstoffatom gebundenen Methylgruppe für eine ausgedehnte elektronische Wechselwirkung über den ganzen Carben-Liganden. Endgültige Aussagen über die Konstitution dieser Alkylidenaminocarben-Komplexe sollen jedoch einer Röntgenstrukturanalyse des [(α -Methyl-benzyliden-amino)-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0) (**4**) vorbehalten bleiben.

Immerhin läßt dieser Strukturvorschlag erwarten, daß in sämtlichen Komplexen (CO)₅CrC(CH₃)N=CRC₆H₅ eine Aufspaltung des Methylprotonensignals durch *cis-trans*-Isomerie, wie sie in Aminocarben-Komplexen beobachtet wurde¹¹⁾, nicht auftreten sollte. Wir fanden auch tatsächlich im ¹H-NMR-Spektrum des [Diphenylmethyleneamino-methyl-carben]-Komplexes **5** nur ein Singulett der Methylgruppe bei τ 7.16 und ein Singulett der Phenylprotonen bei τ 2.40 mit dem Intensitätsverhältnis 3:10. Das Spektrum des [(α -Methyl-benzylidenamino)-methyl-carben]-Komplexes **4** zeigt erwartungsgemäß zwei Singuletts der Methylgruppen bei τ 7.34 und 7.44 sowie das Phenylprotonensignal bei τ 2.45 mit dem Intensitätsverhältnis 3:3:5. Das Methylprotonensignal des [Methyl-benzylidenamino-carben]-Komplexes **3** ist jedoch im Gegensatz zu den vorhergehend erwähnten Methylprotonensignalen in ein Dublett mit der Kopplungskonstante 2.5 Hz aufgespalten, wie ein Vergleich der an einem HA 100- und einem A 60-Gerät (Fa. Varian) aufgenommenen NMR-Spektren zeigt. Wir erklären diese Erscheinung mit einer Kopplung des CH-Protons mit den Protonen der Methylgruppe. Demgemäß sollte auch das CH-Proton in ein Quartett mit der gleichen Kopplungskonstante aufgespalten sein. Im A 60-Spektrum ist dieses Quartett jedoch teilweise von den Phenylprotonensignalen überlagert und nicht eindeutig zu erkennen. Im HA 100-Spektrum tritt jedoch eine derartige Überlagerung nicht mehr auf, so daß das Quartett eindeutig identifiziert werden kann.

Tab. 2. ¹H-NMR-Spektren von Benzaldimin-pentacarbonyl-chrom(0) (**2**) und der [Alkyliden-amino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe **3** - **5** in Aceton-d₆ mit τ -Werten (int. TMS), relat. Intensitäten in (), Multiplizitäten (hochgestellte Zahl vor dem τ -Wert, br = verbreitert, m = Multiplett) und Kopplungskonstanten (in Hz)

	R	τ CH	J_{HH}	τ CH ₃	J_{HH}	τ C ₆ H ₅	τ NH	J_{HH}
(CO) ₅ CrNH=CHC ₆ H ₅	(2)	21,38 (1)	23			m2,36 (5)	² br -0,62 (1)	23
(CO) ₅ CrC(CH ₃)NCR ₆ H ₅	(3)	H*)	42,37	2,5	27,32 (3)	2,5	m2,49	
	(4)	CH ₃			17,34 (3) 17,44 (3)		m2,45 (5)	
	(5)	C ₆ H ₅			17,16 (3)		12,40 (10)	

*) Nur Gesamtintensität (6) H + C₆H₅ wegen Überlagerung meßbar.

¹¹⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **15**, 147 (1968).

Diese Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie sind mit dem vorhergehenden Strukturvorschlag gut vereinbar. Sie stellen jedoch noch keinen endgültigen Beweis dar. So könnte wohl auch noch eine geringfügige Abwinkelung an Stickstoffatom möglich sein.

Die gesamten Ergebnisse der Kernresonanzmessungen faßt abschließend Tab. 2 nochmals zusammen.

Wir danken Herrn Dr. C. G. Kreiter für zahlreiche Diskussionen über die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und der *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, unterstützten diese Arbeit mit wertvollen Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

Zur Aufnahme der *IR-Spektren* diente ein Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, mit LiF-Optik. Sie wurden bei ca. 25° in n-Hexan für den ν_{CO} -Bereich und in CH_2Cl_2 für den $\nu_{\text{C=N}}$ -Bereich gemessen.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden an 10–20proz. Lösungen in Aceton- d_6 mit einem Varian HA 60- bzw. HA 100-Gerät aufgenommen.

Alle nachfolgenden Arbeiten wurden unter Luftausschluß durchgeführt, als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff. Sämtliche Lösungsmittel sowie flüssige Ausgangsprodukte waren mit Stickstoff gesättigt, die Lösungsmittel zusätzlich über Calciumhydrid getrocknet. Das zum Chromatographieren verwendete Kieselgel wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I wurde 4 Stdn. bei 170° i. Hochvak. ausgeheizt und anschließend die Aktivität mit stickstoffgesättigtem Wasser auf Stufe III eingestellt. Anschließend wurde es ebenfalls unter Stickstoff aufbewahrt.

1a) *Benzonitril-pentacarbonyl-chrom(0)* (1) und [*Benzylidenamino-methyl-carben*]-*pentacarbonyl-chrom(0)* (3): In einem 150-ccm-Zweihalskolben mit Hahnansatz für Inertgas werden 2,0 g (8 mMol) *Methylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)*¹²⁾ in ca. 80 ccm Pentan unter starkem Rühren (Magnetrührer) mit 1,7 g (14 mMol) *Benzaldoxim*¹³⁾ versetzt. Die so erhaltene Lösung bzw. Emulsion wird unter weiterem starkem Rühren noch $1\frac{3}{4}$ Stdn. leicht unter Rückfluß gekocht und danach i. Wasserstrahlvak. bis auf etwa 15–20 ccm eingengt. Die konzentrierte Lösung, aus der sich ein braunes Öl abgeschieden hat, wird an einer 30×2 -cm-Kieselgelsäule¹⁴⁾ bei -3 bis -5° chromatographiert. Man eluiert zunächst mit Pentan, bis eine hellgelbe Zone das untere Säulenende erreicht hat und verwendet dann Pentan/Benzol (3 : 1). Man fängt die hellgelbe Zone so lange auf, bis eine nachfolgende orangefarbene Zone ebenfalls das untere Säulenende erreicht hat, zieht dann das Benzol/Pentan-Gemisch aus ersterer ab und kristallisiert den Rückstand noch einmal aus Pentan zwischen 25 und -30° um. Das in hellgelben Blättchen kristallisierende Produkt, 0,14 g (6%), ist *Benzonitril-pentacarbonyl-chrom(0)*.

Anschließend fängt man die orangefarbene zweite Zone auf, zieht das Lösungsmittelgemisch ab, löst in wenig Pentan und chromatographiert an einer 15×2 -cm-Kieselgelsäule erneut, wie zuvor beschrieben. Man zieht das Lösungsmittelgemisch wieder ab und kristallisiert noch

¹²⁾ E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. **101**, 963 (1968).

¹³⁾ Fa. Schuchardt, München.

¹⁴⁾ Kieselgel der Fa. Merck, Darmstadt, Korngröße 0,05–0,2 mm.

viermal aus Pentan zwischen 25 und -30° um. Das dabei erhaltene 3 kristallisiert in tiefgelben verfilzten Nadeln vom Schmp. 93° . Ausb. 0.21 g (8%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

$\text{CrC}_{14}\text{H}_9\text{NO}_5$ (323.2) Ber. Cr 16.09 C 52.02 H 2.81 N 4.33 O 24.75
Gef. Cr 15.63 C 52.21 H 2.81 N 4.54 O 24.90
Mol.-Gew. 323 (massenspektrometr.)

1 b) *Benzaldimin-pentacarbonyl-chrom(0)* (2): Der vorher zweimal mit Pentan extrahierte ölige Rückstand des oben beschriebenen Ansatzes wird bei Raumtemp. mit 5–7 ccm Benzol extrahiert, der Extrakt über eine mit 1 cm Filterwatte beschichtete G_3 -Fritte filtriert und 10 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Man erhält dabei zunächst noch stark verunreinigte große Kristalle, die man noch zweimal aus der bei Raumtemp. zum Lösen eben notwendigen Menge Benzol zwischen 25 und 0° umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Zers. ab ca. 120° , Ausb. 0.28 g (12%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

$\text{CrC}_{12}\text{H}_7\text{NO}_5$ (297.2) Ber. Cr 17.50 C 48.50 H 2.37 N 4.71 O 26.92
Gef. Cr 17.44 C 48.80 H 2.44 N 4.75 O 26.60
Mol.-Gew. 297 (massenspektrometr.)

2) [*(α -Methyl-benzylidenamino)-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0)* (4): Man arbeitet zunächst wie bei der Darstellung des Acetophenonimin-pentacarbonyl-chroms(0)²⁾, fängt jedoch bei der Chromatographie nur die erste, dunkler gelbe Hälfte der mit Pentan/Benzol eluierbaren Zone auf, zieht das Lösungsmittelgemisch ab und chromatographiert nochmals mit Pentan und an einer 25×2 -cm-Aluminiumoxidsäule¹⁵⁾. Die erste, deutlich dunkler gefärbte Zone enthält 4. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird noch einmal aus Pentan zwischen 25 und -30° umkristallisiert. Leuchtend gelbe Nadeln vom Schmp. 103° , Ausb. 0.36 g (16%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

$\text{CrC}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (337.3) Ber. Cr 15.42 C 53.42 H 3.29 N 4.15 O 23.73
Gef. Cr 15.58 C 53.52 H 3.45 N 4.35 O 23.30
Mol.-Gew. 337 (massenspektrometr.)

[*Diphenylmethylenamino-methyl-carben]-pentacarbonyl-chrom(0)* (5): Zu einer Lösung von 1.05 g (4 mMol) *Methyläthoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)*¹⁶⁾ in 50–60 ccm Pentan gibt man unter intensivem Rühren 4.5 mMol *Benzophenonimin*⁷⁾ und erwärmt anschließend noch 1 Stde. unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch dunkelrot und ein braunes Öl scheidet sich ab. Nach Einengen auf 15–20 ccm chromatographiert man an einer 35×2 -cm-Kieselgelsäule. Zuerst werden mit Pentan noch geringe Mengen unumgesetzter Carben-Komplex eluiert, dann mit Pentan/Benzol (10:1) eine schwache hellgelbe Zone und schließlich mit Pentan/Benzol (3:1) die erste Hälfte der nachfolgenden orangegelben Zone, aus der man das Lösungsmittelgemisch abzieht. Nach Lösen des Rückstandes in Pentan wird nochmals an einer 35×2 -cm-Kieselgelsäule mit Pentan/Benzol (3:1) chromatographiert und wieder die erste Hälfte der orangegelben Zone verwendet. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches wird noch einmal aus Pentan zwischen 25 und -30° umkristallisiert. Orange-farbene Kristalle vom Schmp. 106° , Ausb. 0.34 g (21%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$).

$\text{CrC}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_5$ (399.4) Ber. Cr 13.02 C 60.15 H 3.28 N 3.51 O 20.03
Gef. Cr 12.78 C 60.15 H 3.28 N 3.56 O 20.30
Mol.-Gew. 399 (massenspektrometr.)

¹⁵⁾ Aluminiumoxid „aktiv neutral“, Fa. Merck, Darmstadt, Akt.-St. III.

¹⁶⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, J. organomet. Chem. 12, P 15 (1968).