

Ernst Otto Fischer und Manfred Leupold

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

## Reaktionen von [Methoxy(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0) mit Aminen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München (Eingegangen am 21. September 1971)

Die Reaktion von [Methoxy(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0),  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  mit Ammoniak und den Aminen  $\text{HNRR}'$  [ $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , Pyrrolidin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ] führt zu den entsprechenden [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NRR}')\text{C}_6\text{H}_5$ . Die IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und UV-Spektren der Verbindungen werden diskutiert.

Bei Druckreaktionen der [Amino(phenyl)carben]-Komplexe mit Kohlenmonoxid tritt vollständige Umsetzung zu Chromhexacarbonyl ein; als Stabilisierungsprodukte des abgespaltenen Aminocarben-Liganden „ $\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ “ lassen sich Benzonitril und Benzylamin nachweisen, „ $\text{C}(\text{NHCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ “ reagiert unter H-Verschiebung quantitativ zu Benzaldehyd-methylimin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NCH}_3$ .

### Transition Metal Carbene Complexes, XL<sub>1</sub>)

#### Reactions of [Methoxy(phenyl)carbene]pentacarbonylchromium(0) with Amines

The reaction of [methoxy(phenyl)carbene]pentacarbonylchromium(0),  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ , with ammonia and the amines  $\text{HNRR}'$  [ $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ , pyrrolidine,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ ] yields the corresponding [amino(phenyl)carbene]pentacarbonylchromium(0) complexes  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NRR}')\text{C}_6\text{H}_5$ . The i.r., <sup>1</sup>H n.m.r. and u.v. spectra of the compounds are discussed.

Treatment of the amino(phenyl)carbene complexes with carbon monoxide under pressure results in complete formation of chromium hexacarbonyl; benzonitrile and benzylamine are found as the stabilised products of the split-off aminocarbene ligand „ $\text{C}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ “. „ $\text{C}(\text{NHCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ “ yields quantitatively *N*-methylbenzaldehydeimine,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NCH}_3$ , by hydrogen migration.

### Präparative Ergebnisse

Wie [Methoxy(methyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)<sup>2,3,4)</sup> reagiert auch [Methoxy(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0) mit Ammoniak sowie primären und

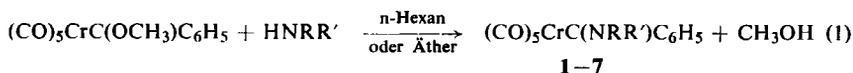
<sup>1)</sup> XXXIX. Mittel.: E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler und C. G. Kreiter, Chem. Ber. 105, 588 (1972), vorstehend.

<sup>2)</sup> E. O. Fischer und U. Klabunde, J. Amer. chem. Soc. 89, 7141 (1967).

<sup>3)</sup> U. Klabunde, Thesis, Northwestern University, Evanston, Illinois 1967.

<sup>4)</sup> E. O. Fischer und J. A. Connor, J. chem. Soc. [London] A 1969, 578.

sekundären Aminen unter Bildung der entsprechenden Aminocarben-Komplexe<sup>5,6</sup>. Über eine kinetische Untersuchung des Mechanismus dieser Aminolysereaktion an ausgewählten Beispielen wurde von uns bereits berichtet<sup>5,7</sup>. Wir erweiterten inzwischen den präparativen Anwendungsbereich dieser Umsetzung durch die Darstellung zahlreicher neuer [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe gemäß (1).

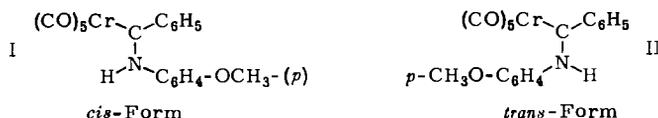


	1	2	3	4	5	6	7
R	H	H	CH <sub>3</sub>	H	NRR' =	H	H
R'	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Pyrrolidino	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )

Ein weiteres Ziel war dabei, erste Aufschlüsse über Stabilisierungsreaktionen nachträglich abgespaltener Aminocarbene zu gewinnen.

Die [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe 1–5 werden beim Einleiten eines schwachen Stroms des gasförmigen bzw. durch Zutropfen der äquimolaren Menge des flüssigenamins zu einer Lösung von [Methoxy(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0) in *n*-Hexan bei Raumtemp. erhalten. Die Reaktion verläuft innerhalb weniger Minuten nahezu vollständig. Zur Darstellung der Verbindungen 6<sup>6</sup> und 7 ist hingegen mehrstündiges Kochen der Reaktionskomponenten in Äther erforderlich.

Bei der Darstellung des [(*p*-Methoxy-anilino)phenylcarben]-pentacarbonyl-chroms(0) (7) gelang durch Kristallisation aus *n*-Hexan/Äther-Gemisch eine Trennung des Reaktionsproduktes in zwei kristalline Fraktionen gleichen Molekulargewichtes und praktisch übereinstimmender IR- und Massenspektren, jedoch unterschiedlicher Löslichkeit und verschiedenen Schmelzpunktes. Mit Hilfe des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums konnte die schwerer lösliche und höher schmelzende Fraktion I eindeutig als reines *cis*-Isomeres identifiziert werden.



Die Anreicherung des leichter löslichen und tiefer schmelzenden Isomeren II in der Mutterlauge durch wiederholte Kristallisation gestattete die Ermittlung des <sup>1</sup>H-NMR-Signals der *p*-Methoxygruppe der dazugehörigen *trans*-Form. Ähnliche Verhältnisse scheinen auch bei Verbindung 6 vorzuliegen<sup>6</sup>. Entsprechend den nachfolgenden <sup>1</sup>H-NMR-Befunden liegen auch 2 und 4 als Isomergemische vor.

<sup>5</sup>) B. Heckl, H. Werner und E. O. Fischer, Angew. Chem. **80**, 847 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 817 (1968).

<sup>6</sup>) E. O. Fischer, B. Heckl und H. Werner, J. organomet. Chem. **28**, 359 (1971).

<sup>7</sup>) H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl und C. G. Kreiter, J. organomet. Chem. **28**, 367 (1971).

## Eigenschaften

Sämtliche neuen Komplexe sind gelbe, kristalline, diamagnetische Verbindungen hoher thermischer Stabilität. Sie sind in Wasser, wäßrigen Säuren und Alkalien unlöslich, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen schwer, in Benzol, Äther und halogenierten Kohlenwasserstoffen gut löslich. Unter Stickstoff aufbewahrt, sind sie bei Raumtemperatur längere Zeit unzersetzt haltbar, ihre Luftempfindlichkeit ist gering.

Tab. 1. Physikalische Eigenschaften der [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NRR}')\text{C}_6\text{H}_5$

Verbindung	R	R'	Schmp.	Dipolmoment (D) Cyclohexan, 20°	Zers.-P.
1	H	H	79°	5.32	~155°
2	H	CH <sub>3</sub>	108°	5.88	~170°
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	88°	7.17	~205°
4	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	34°	6.13	~170°
5	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —		103°	6.54	~195°
6	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84° <i>cis</i> (I) 55° (Fraktion II)	5.41	~150° ~150°
7	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	99° <i>cis</i> (I) 89° (Fraktion II)	6.62	~150° ~150°

## Spektren und Struktur

### Infrarotspektren

Wie in den Spektren der analogen [Amino(methyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe<sup>2-4)</sup> finden sich auch im  $\nu\text{CO}$ -Bereich des IR-Spektrums der [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe jeweils vier CO-Banden, deren Lage nur relativ wenig von der Art der Substituenten R und R' abhängt (Tab. 2).

Tab. 2. IR-Absorptionen der [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NRR}')\text{C}_6\text{H}_5$  im  $\nu\text{CO}$ -Bereich in *n*-Hexan ( $\text{cm}^{-1}$ ) nebst Kraftkonstanten (in  $\text{mdyn}/\text{Å}$ )<sup>8)</sup>

Verbindung	R	R'	A <sub>1</sub>	A <sub>1</sub>	B	E	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	<i>k</i> <sub>i</sub>
1	H	H	2058 m	1921 s	1978 w	1945 vs	15.05	15.84	0.28
2	H	CH <sub>3</sub>	2058 m	1917 s	1978 w	1940 vs	15.00	15.78	0.29
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2055 m	1936 vs	1971 w	1936 vs	15.33	15.71	0.29
4	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2058 m	1915 s	1976 w	1939 vs	14.97	15.77	0.29
5	—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —		2056 m	1937 vs	1972 w	1937 vs	15.34	15.73	0.29
6	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2053 m	1919 s	1979 w	1934 vs	14.99	15.74	0.29
7	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>	2055 m	1916 s	1979 w	1943 vs	14.97	15.77	0.28

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

Die  $A_1$ -Schwingungen, die in substituierten Metallcarbonylen  $LM(CO)_5$  als empfindliches Maß für das Donor-/Akzeptor-Verhältnis der Liganden L gelten, liegen – verglichen mit den entsprechenden Werten bei Alkoxy-<sup>9–11</sup>) und Alkylthiocarben-Komplexen<sup>12)</sup> – bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen. Dieser Befund weist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen darauf hin, daß Aminocarbene bessere Donor- und schwächere Akzeptorliganden sind als Alkoxy- und Alkylthiocarbene. Der im Vergleich zum Sauerstoff weniger elektronegative und im Vergleich zum Schwefel wesentlich kleinere Stickstoff vermag eine stärkere  $p_\pi-p_\pi$ -Bindung mit dem Carben-Kohlenstoff einzugehen, was zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Carben-Kohlenstoffatom und zu einem besseren Donorvermögen des Aminocarben-Liganden führt.

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

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der neuen [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe (Tab. 3) zeigen, daß für die Rotation um die Carben-Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung eine hohe Energiebarriere vorliegt, durch die der hohe Doppelbindungscharakter dieser Bindung bestätigt wird. Als Folge davon liegen [Amino(phenyl)carben]-Komplexe bei Raumtemperatur in thermostabilen *cis/trans*-Konfigurationen vor<sup>13)</sup>. In Lösung scheint durchwegs die *cis*-Form zu überwiegen.

Das folgende Prinzip gestattete die Zuordnung der Protonensignale der am Stickstoffatom gebundenen Alkylsubstituenten zur *cis*- und *trans*-Form<sup>14)</sup>: In einer benzolischen Lösung eines Aminocarben-Komplexes lagert sich das Solvensmolekül Benzol- $d_6$  bevorzugt am molekularen Dipol an der Stelle des positiven Ladungsschwerpunktes an, den wir in Aminocarben-Komplexen im Bereich des Stickstoffatoms annehmen. Dabei kommt eine am Stickstoff gebundene *cis*-ständige Alkylgruppe über der Ringebene des Benzol- $d_6$ -Moleküls zu liegen, was eine stark erhöhte Abschirmung ihrer Protonen bewirkt. Eine am Stickstoff gebundene *trans*-ständige Gruppe wird hingegen weit weniger beeinflusst. Vergleicht man nun die  $\tau$ -Werte der *N*-Alkylgruppen eines Aminocarben-Komplexes in Chloroform- $d$  mit den in Benzol- $d_6$  erhaltenen  $\tau$ -Werten für dieselben Gruppierungen und bildet die Differenz beider Größen  $\Delta$

$$\Delta = \tau \text{ Benzol-}d_6 - \tau \text{ Chloroform-}d,$$

so folgen daraus für *cis*-ständige *N*-Alkylgruppen stets deutlich größere Verschiebungen  $\Delta$  beim Wechsel des deuterierten Solvens als für *trans*-ständige. Die stärker nach höheren  $\tau$ -Werten verschobenen Signale der *N*-Alkylgruppen sind somit eindeutig der *cis*-Form zuzuordnen.

#### Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe zeigen in *n*-Hexan eine relativ scharfe intensive Bande im sichtbaren Bereich,

<sup>9)</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem. **76**, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 580 (1964); E. O. Fischer und A. Maasböl, Chem. Ber. **100**, 2245 (1967).

<sup>10)</sup> E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. **101**, 954 (1968).

<sup>11)</sup> E. O. Fischer und R. Aumann, Chem. Ber. **102**, 1495 (1969).

<sup>12)</sup> E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter und J. Müller, Chem. Ber. **105**, 150 (1972).

<sup>13)</sup> C. G. Kreiter, Habilitationsarbeit, Techn. Univ. München 1971.

<sup>14)</sup> P. Laszlo, Progr. N. M. R. Spectroscopy **3**, 231 (1967).

Tab. 3.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe 1–7. Multiplizität<sup>a)</sup>,  $\tau$ -Werte (int. TMS), relat. Intensitäten<sup>b)</sup>, Kopplungskonstanten, 10–15proz. Lösungen in Aceton- $d_6$

Ver- bindung	R	R'	$\tau\text{-C}_6\text{H}_5$	$\tau\text{-NH}$	$\tau\text{-NCH}_3$ $\tau\text{-NCH}_2$	$J_{\text{HH}}$ (Hz)	$\tau\text{-C-CH}_3$ $\tau\text{-C-CH}_2$	$J_{\text{HH}}$ (Hz)	$\tau\text{-OCH}_3$
1	H	H	m2.72	br-0.37					
2	H CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> H	m2.71 (3) m3.05 (2)	br-0.63	27.07 (3) 26.27 (2)	5.0 <i>cis</i> 5.0 <i>trans</i>			
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	m2.69 (3) m3.12 (2)		16.88 (3) <i>cis</i> 15.96 (3) <i>trans</i>				
4	H C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> H	m2.64 (3) m3.00 (2)	br-0.58	56.68 (2) 55.80 (2)	7.0 7.0	38.91 (3) 38.49 (3)	7.0 <i>cis</i> 7.0 <i>trans</i>	
5	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -		m2.70 (3) m3.09 (2)		36.67 (2) 35.69 (2)	7.0 7.0	57.90 (4)	7.0 <i>cis</i> 7.0 <i>trans</i>	
6	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	m2.93 (3) m3.30 (2)	br-0.66					
7	H	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	m3.11 (9)						16.33 (3) <i>cis</i> 16.16 (3) <i>trans</i>

a) Als hochgestellte Zahl vor dem  $\tau$ -Wert; m = Multiplett, br = verbreitert.

b) In Klammern.

deren Maximum in Abhängigkeit von den am Stickstoff gebundenen Substituenten zwischen 25000 und 27400/cm variiert. Der Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten ist bei allen Verbindungen der Tab. 4 von der gleichen Größenordnung und beträgt  $3.8 \pm 0.1$  ( $\text{cm}^2 \text{mMol}^{-1}$ ). Wir schreiben die Bande im sichtbaren Bereich einem erlaubten Übergang von charge-transfer-Charakter zu. Mit hoher Wahrscheinlichkeit handelt es sich um einen Elektronenübergang vom  $\pi-\pi^*$ -Typ vom Zentralatom in den Carben-Liganden<sup>15</sup>. Im ultravioletten Absorptionsbereich tritt eine merklich breitere, noch intensivere Bande auf, deren Absorptionsmaximum dem Einfluß der am Stickstoff gebundenen Substituenten jedoch nur wenig unterliegt. Der für das Auftreten dieser Absorption verantwortliche Elektronenübergang konnte bislang nicht eindeutig ermittelt werden.

Tab. 4. Elektronenspektren der [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NRR}')\text{C}_6\text{H}_5$  1–7 in n-Hexan (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verbindung	R	R'	$\text{cm}^{-1}$
1	H	H	25600 40300
2	H	$\text{CH}_3$	27000 39900
3	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	27400 40400
4	H	$\text{C}_2\text{H}_5$	26900 40300
5	– $[\text{CH}_2]_4$ –		27300 40300
6	H	$\text{C}_6\text{H}_5$	25600 42600
7	H	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ -(p)	25000 40000

### Abspaltungsreaktionen des Carben-Liganden aus [Amino(phenyl)carben]- und [Methylamino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)

Vor einiger Zeit hatten wir bei der Umsetzung von [Äthoxy(methyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0) mit Pyridin in Gegenwart von Cyclohexen neben  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$  und etwas  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  statt eines durch Addition des Carbens an die Doppelbindung vermuteten Norcaranderivates Vinyläthyläther gefaßt<sup>16</sup>. Ferner war es uns bei der direkten thermischen Zersetzung von [Methoxy(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0) gelungen, als Reaktionsprodukt das Dimere des Carben-Liganden als Gemisch von *cis*- und *trans*- $\alpha,\alpha'$ -Dimethoxy-stilben nachzuweisen<sup>17</sup>.

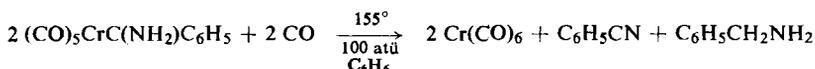
Wir untersuchten nun an zwei der neuen Komplexe, welche Stabilisierungsmöglichkeit ein Aminocarben-Ligand nach seiner Abspaltung vom Chrompentacarbonylrest bevorzugt.

<sup>15</sup> E. O. Fischer, Plenary lecture, XII. I.C.C.C., Sidney, August 1969, Pure and Applied Chemistry **24**, 407 (1970).

<sup>16</sup> E. O. Fischer und A. Maasböl, J. organomet. Chem. **12**, P 16 (1968).

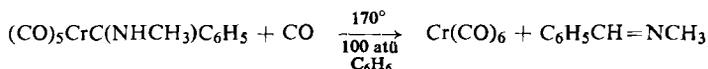
<sup>17</sup> E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

Erste, am schon länger bekannten [Amino(methyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0),  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ <sup>2,3</sup>, durchgeführte Abspaltungsversuche, für die stets ein uneinheitlicher Reaktionsverlauf unter Bildung mehrerer einfacher Bruchstücke des Carben-Liganden wie  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  beobachtet wurde, zeigten bald, daß eine Abspaltung der Carben-Liganden aus Aminocarben-Komplexen am besten bei Druckreaktionen mit Kohlenmonoxid nahe der thermischen Zersetzungstemperatur der Komplexe zu verwirklichen ist. Es gelang uns dann, in einer benzolischen Lösung von [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0) (1) innerhalb des schmalen Temperaturbereiches von  $150-160^\circ$  unter einem Druck von 100 at CO nach dreitägiger Reaktionszeit eine Disproportionierung des Carben-Liganden gemäß



erstmalig nachzuweisen. Die Identifizierung der beiden Stabilisierungsprodukte Benzonitril und Benzylamin erfolgte mittels IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrometrie sowie gaschromatographisch (s. Versuchsteil).

In einer praktisch quantitativen Umsetzung ließ sich die Stabilisierung des Carben-Liganden des [Methylamino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chroms(0) (2) klären. Bei  $170^\circ$  entstand unter einem Druck von 100 at CO in dreitägiger Reaktionszeit unter H-Wanderung aus dem freigesetzten Methylamino(phenyl)carben das isomere Benzaldehyd-methylimin.



Das Abspaltungsprodukt des Carben-Liganden wurde anhand spektroskopischer Daten (s. Versuchsteil) charakterisiert.

Die vorstehenden Untersuchungen beweisen erstmalig die außerordentliche, kaum erwartete thermische und chemische Stabilität der [Amino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe. Der stark ausgeprägte Stabilitätzuwachs gegenüber Carben-Komplexen mit Sauerstoff und Schwefel als Heteroatom muß unseres Erachtens auf die starke  $(2p-2p)\pi$ -Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom und dem unbesetzten p-Orbital am Carben-Kohlenstoff zurückgeführt werden. Die aus  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zu folgernde starke  $(\text{C}_{2p}-\text{N}_{2p})\pi$ -Überlappung befähigt Aminocarben-Liganden dazu, als stärkere  $\sigma$ -Donorliganden in Metall-carbonyl-Komplexen zu fungieren als vergleichsweise ihre früher beschriebenen Alkoxy- und Alkylthiocarben-Analoga.

Wir danken Herrn Dozent Dr. C. G. Kreiter für wertvolle Diskussionen über die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, Herrn Dozent Dr. J. Müller für solche über die Massenspektren sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für Sachbeihilfen bei diesen Untersuchungen.

## Beschreibung der Versuche

1. IR-Spektren: Zur Aufnahme im  $\nu\text{CO}$ -Bereich diente ein Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21. Sämtliche Spektren der Komplexe wurden in *n*-Hexan bei  $\sim 20^\circ$  mit LiF-Optik aufgenommen.

2. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Gerät an 10–15proz. Lösungen in Aceton- $d_6$  bei  $\sim 25^\circ$  aufgenommen.

3. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Verwendung der Ionenquellen AN4 bzw. TO4.

4. Die Elektronenspektren wurden mit Hilfe eines Zeiss-Spektralphotometers PMQ II mit automatischer Spalteinstellung ermittelt.

5. *Darstellung der Komplexe*: Alle Arbeiten wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff befreiter und getrockneter Stickstoff. Sämtliche Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und zusätzlich über Calciumhydrid getrocknet. Das zum Chromatographieren verwendete Kieselgel<sup>18)</sup> wurde bei  $140^\circ$  i. Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. [Methoxy(phenyl)carben]-pentacarbonylchrom(0) wurde wie früher hergestellt<sup>9–11)</sup>; die verwendeten Amine waren handelsübliche Produkte.

a) [*Amino(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (1): In die Lösung von 624 mg (2 mMol) [*Methoxy(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) in ca. 30 ccm Äther wird unter Rühren ein schwacher Strom von trockenem  $\text{NH}_3$  geleitet, bis keine weitere Farbaufhellung mehr zu beobachten ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der blaßgelbe Rückstand an einer wassergekühlten  $40 \times 2$ -cm-Kieselgelsäule in Hexan/Benzol (1:1) chromatographiert. Abziehen des Lösungsmittels aus dem Eluat der breiten, gelben Zone und mehrstdg. Trocknen i. Hochvak. ergibt gelbe, nadelförmige Kristalle, Schmp.  $79^\circ$ , Ausb. 0.53 g (88%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{12}\text{H}_7\text{NO}_5$  (297.1) Ber. Cr 17.50 C 48.51 H 2.38 N 4.71

Gef. Cr 17.29 C 48.71 H 2.58 N 4.70

Mol.-Gew. 297 (massenspektrometr.)

b) [*Methylamino(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (2): Man arbeitet wie unter a), jedoch unter Einleiten von trockenem *Methylamin* und erhält gelbe, nadelförmige Kristalle. Schmp.  $108^\circ$ , Ausb. 0.56 g (90%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{13}\text{H}_9\text{NO}_5$  (311.2) Ber. Cr 16.71 C 50.18 H 2.92 N 4.50 O 25.69

Gef. Cr 16.68 C 50.35 H 2.88 N 4.24 O 26.10

Mol.-Gew. 311 (massenspektrometr.)

c) [*Dimethylamino(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (3): Wie unter a), jedoch unter Einleiten von trockenem *Dimethylamin*. Gelbe Nadeln, Schmp.  $88^\circ$ , Ausb. 0.54 g (85%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_5$  (325.2) Ber. Cr 15.99 C 51.71 H 3.41 N 4.30 O 24.59

Gef. Cr 15.95 C 52.11 H 3.69 N 4.11 O 24.30

Mol.-Gew. 325 (massenspektrometr.)

<sup>18)</sup> Kieselgel der Fa. Merck, Darmstadt, Korngröße 0.05–0.2 mm.

d) [*Äthylamino(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (4): Wie unter a), jedoch unter Einleiten von trockenem *Äthylamin*. Gelbe Nadeln, Schmp. 34°, Ausb. 0.34 g (55%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_5$  (325.2) Ber. Cr 15.99 C 51.71 H 3.41 N 4.30  
Gef. Cr 15.90 C 51.73 H 3.41 N 3.98  
Mol.-Gew. 325 (massenspektrometr.)

e) [*Pyrrolidino(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (5): Man arbeitet wie unter a), indem man jedoch diesmal 0.4 ccm (5 mMol) *Pyrrolidin* zutropft. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 103°, Ausb. 0.50 g (91%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{CrC}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_5$  (351.2) Ber. Cr 14.81 C 54.72 H 3.73 N 3.98 O 22.76  
Gef. Cr 15.14 C 55.01 H 3.75 N 3.95 O 22.80  
Mol.-Gew. 351 (massenspektrometr.)

f) [*Anilino(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (6): Zur Lösung von 1.03 g (3.3 mMol) [*Methoxy(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) in 40 ccm Diäthyläther gibt man 0.6 ccm (6.5 mMol) *Anilin*. Die Reaktionslösung wird 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei keine Farbänderung auftritt. Dann wird durch eine G4-Fritte filtriert und der Äther i. Hochvak. abgezogen. Zu der zurückbleibenden orangefarbenen Substanz gibt man 30 ccm n-Hexan und filtriert über eine G3-Fritte. Auf diese Weise erhält man die in n-Hexan schwerer lösliche Fraktion (I) des Anilincarben-Komplexes. Anschließende Chromatographie der verbleibenden Lösung an einer  $40 \times 2$ -cm-Kieselgelsäule in Benzol/Hexan (1 : 1) liefert die niedriger schmelzende Kristallfraktion II. Beide Kristallformen können zur weiteren Reinigung aus n-Hexan/Äther umkristallisiert werden. Orange-gelbe Kristalle.

I: Schmp. 84°, Ausb. 0.86 g (70%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

II: Schmp. 55°, Ausb. 0.12 g (10%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Analyse I und II:

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_5$  (373.2) Ber. C 57.92 H 2.97 N 3.75  
Gef. C 58.18 H 2.91 N 3.96  
Mol.-Gew. 373 (massenspektrometr.)

g) [*p-Methoxy-anilino(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (7): Man arbeitet wie unter f), jedoch unter Zugabe von 0.6 ccm (6.5 mMol) *p-Methoxy-anilin* und erhält zwei Fraktionen gelber, nadelförmiger Kristalle unterschiedlichen Schmelzpunktes und unterschiedlicher Löslichkeit.

I: Schmp. 99°, Ausb. 1.15 g (82%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

II: Schmp. 89°, Ausb. 0.07 g ( 5%, bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Analyse I und II:

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{13}\text{NO}_6$  (403.3) Ber. Cr 12.90 C 56.59 H 3.25 N 3.47  
Gef. Cr 12.54 C 56.82 H 3.29 N 3.41  
Mol.-Gew. 403 (massenspektrometr.)

#### 6. Abspaltungsreaktionen des Carben-Liganden

a) Aus [*Amino(phenyl)carben*]-pentacarbonyl-chrom(0) (1): In einem beheizbaren 250-ccm-Autoklaven werden 1.49 g (5 mMol) 1 in 60 ccm Benzol ca. 72 Stdn. unter einem Druck von 100 at CO auf 155° erhitzt. Nach dem Abkühlen kondensieren beim Entspannen des Autoklaven keinerlei leichtflüchtige Stabilisierungsprodukte des Liganden in eine auf -80° gekühlte Falle. Ebenso finden sich in dem i. Hochvak. entfernten und in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle wiederkondensierten Benzol keine Produkte aus dem Liganden.

Das zurückbleibende Öl wird zur Entfernung des auskristallisierten *Chromhexacarbonyls* über eine G4-Fritte filtriert. Anschließend wird das Filtrat i. Wasserstrahlvak. destilliert. Das bei 63°/15 Torr übergangene Produkt erweist sich nach IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Massenspektrum sowie gaschromatographisch als ein Gemisch von *Benzonitril* und *Benzylamin*.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN: IR (kapillar): 3067 (s) [C—H]; 2238 (s) [C≡N]; 1967 (w); 1899 (w); 1813 (w); 1765 (w); 1597 (s); 1560 (m); 1489 (s); 1445 (s); 1390 (w); 1344 (w); 1287 (s); 1190 (m); 1177 (s); 1160 (m); 1095 (w); 1069 (s); 1023 (s); 998 (m); 932 (s); 842 (w); 751 (s); 682 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> τ 2.80.

Massenspektrum: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN<sup>+</sup> *m/e* 103; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 77.

Gaschromatogramm: Säule 2 S 48.34; *T* = 202°; *v* = 2.7 cm/Sek.; Helium; *R*<sub>t</sub> = 12.55 Min.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>: IR (kapillar): 3375 (s); 3295 (s) [N—H]; 3062 (s); 3048 (s); 3027 (s); 2420 (s); 2359 (s); 1950 (w); 1882 (w); 1810 (w); 1602 (s); 1494 (s); 1450 (s); 1383 (s); 1348 (m); 1198 (w); 1154 (w); 1054 (m); 1023 (m); 972 (m); 758 (s); 698 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> τ 2.81; CH<sub>2</sub> 5.28; NH 0.34.

Massenspektrum: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup> *m/e* 107; C<sub>7</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup> 92; C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 91; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 77.

Gaschromatogramm: *R*<sub>t</sub> = 11.15 Min. unter gleichen Bedingungen.

b) *Aus [Methylamino(phenyl)carben]-pentacarbonyl-chrom(0) (2)*: Man arbeitet wie unter 6a), jedoch mit 2.49 g (8 mMol) **2** in 80 ccm Benzol bei einer Reaktionstemp. von 170°. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des entstandenen *Chromhexacarbonyls* erhält man durch Destillation bei 66°/15 Torr ein farbloses Öl, welches sich als C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—CH=NCH<sub>3</sub> erweist. Ausb. 0.55 g (90%, bez. auf **2**).

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>N (119.2) Ber. C 80.64 H 7.61 N 11.75

Gef. C 80.13 H 7.73 N 11.18

Mol.-Gew. 119 (massenspektrometr.)

IR (kapillar): 3065 (m); 3030 (m); 2939 (m); 2873 (s); 2840 (s); 2770 (m); 1820 (w); 1997 (m); 1656 (s); 1603 (w); 1583 (m); 1497 (m); 1450 (m); 1402 (m); 1368 (m); 1314 (s); 1292 (m); 1228 (m); 1211 (m); 1170 (m); 1156 (w); 1123 (w); 1105 (w); 1077 (w); 1038 (m); 1002 (s); 958 (s); 851 (m); 755 (s); 693 (s).

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, int. TMS): CH<sub>3</sub> τ 2.37; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> 2.68; CH 1.53.

Massenspektrum: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=NCH<sub>3</sub><sup>+</sup> *m/e* 119; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=NCH<sub>3</sub>—H<sup>+</sup> 118; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN<sup>+</sup> 103; C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 91; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup> 77.

Gaschromatogramm: Säule 32 S 37.14; *T* = 190°; *v* = 2 cm/Sek.; Helium; *R*<sub>t</sub> = 11.3 Min. (Fraktometer 116 E der Fa. Perkin-Elmer).

[362/71]