

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, LXV¹⁾**Über die Reaktion von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff mit Aminocarben-pentacarbonyl-Komplexen des Chroms und Wolframs**

Ernst Otto Fischer*, Klaus R. Schmid, Wolfgang Kalbfus und
Cornelius G. Kreiter

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

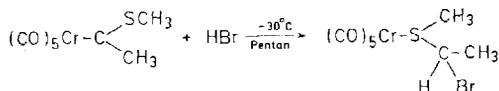
Eingegangen am 26. Juli 1973

Chlor- oder Bromwasserstoff reagiert in Äther mit stark basischen (Aminocarben)pentacarbonylchrom(0)- und -wolfram(0)-Komplexen bei -40°C bis Raumtemperatur zu kristallin ausfallenden 1:1-Additionsprodukten. IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, Löslichkeitsverhalten, elektrische Leitfähigkeit der Lösungen sowie die Irreversibilität der Halogenwasserstoffaddition sprechen für das Vorliegen von Iminium-halogenopentacarbonylchromaten und -wolframaten.

Transition Metal Carbene Complexes, LXV¹⁾**On the Reaction of Hydrogen Chloride and Hydrogen Bromide with (Aminocarbene)pentacarbonyl Complexes of Chromium and Tungsten**

Hydrogen chloride or hydrogen bromide react with strongly basic (aminocarbene)pentacarbonylchromium(0) and -tungsten(0) complexes in ether at -40°C to room temperature to give crystalline precipitating 1:1-addition products. I.r., ^1H -, and ^{13}C -n.m.r. spectra, solubility behaviour, electrical conductivity of the solutions as well as the irreversibility of the hydrogen halide addition account for the presence of iminium halogenopentacarbonylchromates and -tungstates.

Die Umsetzung von Mercaptocarbenkomplexen mit Bromwasserstoff liefert 1:1-Additionsprodukte, in denen der Bromwasserstoff an den Carbenkohlenstoff addiert wird. Gleichzeitig löst sich dadurch die Metall-Kohlenstoff-Bindung und wird durch eine Metall-Schwefel-Bindung ersetzt. Aus den Mercaptocarbenkomplexen bilden sich mithin α -Bromalkyl(organyl)sulfankomplexe²⁾, z. B.



Wir beobachteten nun, daß ähnlich wie die Mercaptocarbenkomplexe auch eine Anzahl von Aminocarbenkomplexen Bromwasserstoff bzw. Chlorwasserstoff addiert.

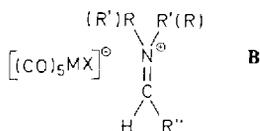
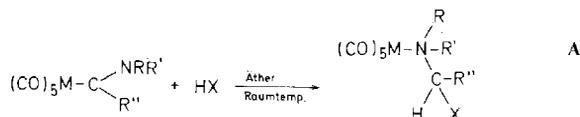
¹⁾ LXIV. Mittel.: J. W. Wilson und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **57**, C 63 (1973).

²⁾ E. O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber. **106**, 2310 (1973).

Auf diese Weise konnte eine Reihe stöchiometrisch definierter 1:1-Additionsprodukte isoliert werden. Für die Konstitution dieser Verbindungen stehen, läßt man unwahrscheinliche Umlagerungen außer Betracht, zwei Alternativen zur Diskussion:

1. Die Konstitution **A**, die sich an oben erwähnte α -Bromalkyl(organyl)sulfan-komplexe anschließt. Durch die Addition der Halogenwasserstoffe am Carbenkohlenstoff würden α -halogenierte Amine entstehen, welche durch die Komplexbindung zum Metall stabilisiert würden.

2. Da α -halogenierte Amine als mesomeriestabilisierte Carbenium-Iminiumsalze formuliert werden müssen^{3,4}, könnten sich deren Aminkomplexe analog umlagern, wobei dann Iminium-halogenopentacarbonylkomplexe **B** entstehen sollten.



I - 11

12 - 22 a, b, c

	M	R	R'	R''		M	R	R'	R''	X
1	Cr	H	CH ₃	CH ₃	12b	Cr	H	CH ₃	CH ₃	Br
2	Cr	CH ₃	CH ₃	CH ₃	13a	Cr	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl
3	Cr	-(CH ₂) ₄ -		CH ₃	13b	Cr	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br
4	Cr	H	CH ₃	C ₆ H ₅	14a	Cr	-(CH ₂) ₄ -		CH ₃	Cl
5	Cr	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	14b	Cr	-(CH ₂) ₄ -		CH ₃	Br
6	Cr	-(CH ₂) ₄ -		C ₆ H ₅	15a	Cr	H	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl
7	W	H	CH ₃	CH ₃	15b	Cr	H	CH ₃	C ₆ H ₅	Br
8	W	CH ₃	CH ₃	CH ₃	16a	Cr	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl
9	W	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	16b	Cr	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Br
10	W	H	CH ₃	C ₆ H ₅	16c	Cr	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	J
11	W	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	17a	Cr	-(CH ₂) ₄ -		C ₆ H ₅	Cl
					17b	Cr	-(CH ₂) ₄ -		C ₆ H ₅	Br
					18b	W	H	CH ₃	CH ₃	Br
					19b	W	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br
					20b	W	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	Br
					21b	W	H	CH ₃	C ₆ H ₅	Br
					22b	W	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Br

³⁾ H. Böhme, K. Hartke und A. Müller, Chem. Ber. **96**, 607 (1963).

⁴⁾ S. a. H. Böhme und K. Osmers, Chem. Ber. **105**, 2237 (1972), und vorausgehende Publikationen.

Präparative Ergebnisse

Die (Aminocarben)pentacarbonylchrom(0)- oder -wolfram(0)-Komplexe **1–11** reagieren bei -40°C bis Raumtemperatur in Äther mit 2–3 Moläquivv. Chlor- oder Bromwasserstoff, wobei sich die anfangs gelben Lösungen im Falle der Phenylcarbenkomplexe rot verfärben. Nach einiger Zeit fallen die entsprechenden gelben (Methyl)- bzw. roten (Phenyl)-1:1-Aminocarbenkomplex-Halogenwasserstoff-Additionsverbindungen **12–22** aus.

Der Ablauf der Halogenwasserstoffaddition ist von mehreren Faktoren abhängig. So reagieren Dialkylaminocarbenkomplexe, z. B. **2, 3, 5, 6**, besser als Alkylaminocarbenkomplexe, z. B. **1, 4**. Anilino-⁵⁾ und unsubstituierte Aminocarbenkomplexe des Chroms zeigten unter den gleichen Bedingungen keine erkennbare Reaktion mit Halogenwasserstoffen, was wir auf ihre vergleichsweise geringe Basizität zurückführen. Ganz allgemein läßt sich sagen: je größer die +I-Effekte der *N*-Substituenten sind, desto leichter erfolgt die Halogenwasserstoffaddition und um so stabiler sind die dargestellten Verbindungen.

Setzt man anstelle der Aminocarbenchromkomplexe die homologen Wolframkomplexe ein, so nimmt die Stabilität der Additionsverbindungen deutlich zu. Ebenso läuft die Reaktion bei Verwendung von Bromwasserstoff wesentlich glatter ab als mit Chlorwasserstoff, was sich in den Reaktionszeiten und Ausbeuten widerspiegelt. Jodwasserstoff addiert sich meist unter Dunkelfärbung und Zersetzung des Reaktionsgemisches an Aminocarbenkomplexe, wodurch eine Isolierung der Addukte vereitelt wird.

Eigenschaften der Aminocarbenkomplex-Halogenwasserstoff-Additionsprodukte

Sämtliche Aminocarbenkomplex-Halogenwasserstoff-Additionsprodukte **12–22** sind diamagnetisch. In unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan oder Hexan sind sie praktisch unlöslich, in Benzol oder Äther lösen sie sich nur mäßig. Dagegen sind sie in stärker polaren Solventien wie Methylenchlorid, Aceton oder Tetrahydrofuran sehr gut löslich. Die Bromwasserstoff-Additionsverbindungen **15b–17b** sind thermisch stabiler als die entsprechenden Chloroderivate **15a–17a**. Während letztere unter Zersetzung schon bei relativ tiefen Temperaturen schmelzen, liegen die Zersetzungspunkte von ersteren höher als die Schmelzpunkte (siehe Exp. Teil).

Gleiches gilt auch für die Luftempfindlichkeit, wobei weniger der Sauerstoff der Luft als vielmehr deren Feuchtigkeit zerstörendes Agens ist. **15a–17a** zerfließen an der Luft sehr rasch und entwickeln Benzaldehyd, der, schon an seinem charakteristischen Geruch erkennbar, ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Spektroskopische Untersuchungen

Zur Strukturaufklärung der Verbindungen **12–22** trugen ganz wesentlich die IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren bei. Bei der folgenden Diskussion seien die Veränderungen der spektroskopischen Eigenschaften der Aminocarbenkomplexe **1–11** durch die Addition der Halogenwasserstoffe an ausgewählten, charakteristischen

⁵⁾ J. A. Connor und E. O. Fischer, J. Chem. Soc. A **1969**, 578.

Beispielen diskutiert. Wegen der teilweise großen Empfindlichkeit der Additionsprodukte **12–22** war nicht von allen dargestellten Verbindungen ein vollständiger Satz von Spektren erhältlich.

IR-Spektren

Anhand der IR-Spektren in KBr von den stabileren Additionsprodukten **15a, b** bis **17a, b** und deren Ausgangs-Aminocarbenkomplexen **4–6** zwischen 4000 und 300 cm^{-1} läßt sich bereits eine ziemlich sichere Entscheidung zwischen den beiden möglichen Konstitutionen **A** und **B** treffen. Folgende Punkte haben die größte Beweiskraft, daß die Aminocarben-Halogenwasserstoff-Additionsverbindungen in der Iminium-halogenopentacarbonylmetallat-Struktur (**B**) vorliegen:

1. Beim Vergleich der Spektren von zwei Vertretern, die sich nur in bezug auf das Halogen unterscheiden — also **15a/15b**, **16a/16b** und **17a/17b** — stellt man mit Ausnahme geringer Unterschiede im νCO -Bereich praktisch Gleichheit im Bereich zwischen 4000 und 300 cm^{-1} fest. Dieser Befund läßt sich nicht mit Struktur **A** vereinbaren, da hierfür verschiedene Spektren für die α -Halogenaminliganden zu erwarten wären, vor allem sollten unterschiedliche Kohlenstoff-Halogen-Schwingungen zu beobachten sein.

2. Vergleicht man die Spektren von **4/15a, b**, **5/16a, b** und **6/17a, b**, so fällt besonders auf, daß die starke Streckschwingung der partiellen Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung der Carbenkomplexe, die bei 1540 (**4**), 1540 (**5**) und 1510 (**6**) cm^{-1} auftritt, nach höheren Wellenzahlen verschoben wird und nun bei 1680 (**15a, b**), 1670 (**16a, b**) und 1660 (**17a, b**) cm^{-1} erscheint. In diesem Bereich ist nur für ein Iminiumion eine Bande zu erwarten^{6,7)}, nicht aber für ein komplexgebundenes α -halogeniertes Amin.

Mit Konstitution **B** ist auch die Verschiebung der N—H-Valenzschwingung der *cis-trans*-Isomeren von **4** von 3390 und 3300 cm^{-1} ⁸⁾ nach 2970 cm^{-1} in **15a, b** im Einklang, die die starke Positivierung des Iminiumstickstoffs unterstreicht.

3. Von **14b** wurde ein FIR-Spektrum an einem Polyäthylenpreßling erhalten, das bei 187 cm^{-1} eine starke Bande zeigt. Sie kann ihrer Lage nach nur einer $\nu\text{Cr}—\text{Br}$ -Schwingung⁹⁾ zugeordnet werden, was die Gegenwart von Metall-Halogen-Bindungen schlüssig beweist.

4. Im νCO -Bereich wurde von allen Iminiumsalzen **12–22** das Lösungsspektrum in THF aufgenommen. Man erhält in allen Fällen die für quasioctaëdrische $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexe typischen drei Banden, die wir nach Literaturangaben den beiden A_1 - und der E-Schwingung zuordnen¹⁰⁾ (Tab. 1). Die Spektren beweisen, daß bei der Addition von Halogenwasserstoffen an Aminocarbenkomplexe die Metallpentacarbonyl-Gruppierung erhalten bleibt. Gegenüber den νCO -Banden der Ausgangs-Amino-

⁶⁾ G. Opitz, H. Hellmann und H. W. Schubert, Liebigs Ann. Chem. **623**, 117 (1959).

⁷⁾ Vgl. hierzu: J. V. Paukstelis, Enamines: Synthesis, Structure and Reactions, Herausgeber A. G. Cook, S. 169, Marcel Dekker, New York und London 1969.

⁸⁾ M. Djazayeri, Diplomarbeit Techn. Univ. München 1972.

⁹⁾ M. A. Bennett und R. J. H. Clark, J. Chem. Soc. **1964**, 5560.

¹⁰⁾ E. W. Abel, I. S. Butler und I. G. Reid, J. Chem. Soc. **1963**, 2068.

carbenkomplexe findet man eine Verschiebung — z. B. bei der $A_1(2)$ -Bande um etwa 30 cm^{-1} — nach niederen Wellenzahlen, wodurch die Halogenoliganden relativ zu den Aminocarbenliganden als stärkere negative Ladungsüberträger charakterisiert sind. Die an anderer Stelle angegebenen Daten für Tetramethylammonium-halogenopentacarbonylchromat und -wolframat¹⁰⁾ stimmen mit unseren Ergebnissen gut überein. Die kleinen Abweichungen in der Lage der νCO -Banden der Iminiumsalze **12**–**22** beim Vorliegen gleicher Halogenopentacarbonylmetallat-Anionen könnten mit einer gewissen Wechselwirkung zwischen den beiden gegensätzlich geladenen Ionen in THF-Lösung zu erklären sein.

Tab. 1. νCO -Schwingungen der Iminium-halogenopentacarbonylmetallate in THF-Lösung (in cm^{-1})

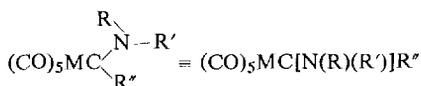
Verbindung		$A_1(1)$	B_1	E	$A_1(2)$
$[\text{ClCr}(\text{CO})_5]^\ominus [(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CHCH}_3]$	13a	2059 w		1919 vs	1865 s
$[(\text{CH}_2)_4\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CHCH}_3]$	14a	2059 w		1920 vs	1865 s
$[(\text{CH}_3)\overset{\oplus}{\text{HN}}-\text{CHC}_6\text{H}_5]$	15a	2061 w	1968 w	1927 vs	1869 s
$[(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CHC}_6\text{H}_5]$	16a	2062 w	1966 w	1923 vs	1869 s
$[(\text{CH}_2)_4\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CHC}_6\text{H}_5]$	17a	2057 w	1972 w	1923 vs	1869 s
$[\text{BrCr}(\text{CO})_5]^\ominus [(\text{CH}_3)\overset{\oplus}{\text{HN}}-\text{CHCH}_3]$	12b	2053 w		1917 vs	1865 s
$[(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CHCH}_3]$	13b	2055 w		1921 vs	1864 s
$[(\text{CH}_2)_4\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CHCH}_3]$	14b	2058 w		1919 vs	1864 s
$[(\text{CH}_3)\overset{\oplus}{\text{HN}}-\text{CHC}_6\text{H}_5]$	15b	2055 w	1961 w	1923 vs	1869 s
$[(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CHC}_6\text{H}_5]$	16b	2060 w	1968 w	1923 vs	1869 s
$[(\text{CH}_2)_4\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CHC}_6\text{H}_5]$	17b	2055 w	1968 w	1923 vs	1862 s
$[\text{JCr}(\text{CO})_5]^\ominus [(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CHC}_6\text{H}_5]$	16c	2053 w		1919 vs	1866 s
$[\text{BrW}(\text{CO})_5]^\ominus [(\text{CH}_3)\overset{\oplus}{\text{HN}}-\text{CHCH}_3]$	18b	2060 w		1905 vs	1854 s
$[(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{CHCH}_3]$	19b	2066 w		1915 vs	1861 s
$[(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CHCH}_3]$	20b	2059 w		1908 vs	1855 s
$[(\text{CH}_3)\overset{\oplus}{\text{HN}}-\text{CHC}_6\text{H}_5]$	21b	2059 w		1916 vs	1857 s
$[(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{CHC}_6\text{H}_5]$	22b	2053 w		1919 vs	1866 s

^1H -NMR-Spektren

Die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren erweist sich bei den Iminium-halogenopentacarbonylchromaten als recht schwierig, da sich die Lösungen leicht unter Bildung paramagnetischer Verunreinigungen zersetzen und letztere starke Linienverbreiterungen verursachen. Von **12**–**14a, b** konnten daher keine aussagekräftigen Spektren

erhalten werden, erst die stabileren Vertreter **15b**, **16a, b**, **17a, b** ergaben brauchbare Resultate. Im Gegensatz zu den Chromaten sind die Wolframate **19b–22b** einer Messung besser zugänglich. Obwohl sie sich in Lösung ebenfalls langsam zersetzen, stören die Zersetzungsprodukte die Messung nicht, da sie aus der Lösung ausfallen und, soweit sie gelöst bleiben, nicht paramagnetisch zu sein scheinen.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Aminocarbenkomplexen. Chemische Verschiebungen rel. i. TMS. Intensitäten und Signalforn in Klammern



		τ_{R}	$\tau_{\text{R}'}$	$\tau_{\text{R}''}$	
$(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{NH}(\text{CH}_3)]\text{C}_6\text{H}_5$	4	- 0.6 (1, br)	7.03 (3, d)	2.60 (3, m) 3.00 (2, m)	a)
$(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$	5	5.92 (3, s)	6.85 (3, s)	2.64 (3, m) 3.13 (2, m)	a)
$(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{C}_6\text{H}_5$	6	5.69 (2, t) 7.90 (4, m) ^{e)}	6.67 (2, t)	2.70 (3, m) 3.09 (2, m)	a)
$(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_3$	8	6.11 (3, q) ^{d)}	6.52 (3, s)	7.17 (3, q) ^{d)}	a)
$(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CH}_3$	9	6.12 (3, q) ^{d)}	6.10 (2, q)	7.07 (3, q) ^{d)}	a)
$(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]\text{CH}_3$		5.74 (2, q) 8.54 (3, t)	6.57 (3, s)	7.14 (3, t) ^{d)}	a)
$(\text{CO})_5\text{WC}[\text{NH}(\text{CH}_3)]\text{C}_6\text{H}_5$	10	—	7.07 (3, d)	2.61 (3, m) 3.07 (2, m)	b)
$(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$	11	5.97 (3, s)	6.93 (3, s)	2.64 (3, m) 3.22 (2, m)	b)

a) In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$.

b) In CDCl_3 .

c) Signal der Äthylenbrücke zwischen den beiden *N*-Methylengruppen.

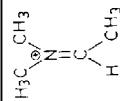
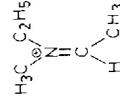
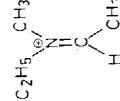
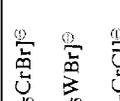
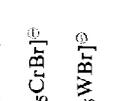
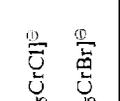
d) Signalaufspaltung durch *H-C-N-C-CH*-Kopplung¹¹⁾.

In den Tabellen 2 und 3 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Daten einiger der von uns zur Halogenwasserstoff-Addition verwendeten Aminocarbenkomplexe und der von ihnen abgeleiteten Iminium-halogenopentacarbonylmetallate zusammengestellt. Die Besonderheiten der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von Aminocarbenkomplexen sind bereits früher von uns beschrieben worden, die in Tab. 2 getroffene Signalzuordnung lehnt sich daran an¹¹⁾. Die Unterschiede der Spektren beim Übergang von den Aminocarbenkomplexen zu den Iminiumsalzen sind recht charakteristisch und bekräftigen wiederum Konstitution **B**.

Entsprechend der Addition eines Moleküls Halogenwasserstoff an einen Aminocarbenkomplex tritt zusätzlich ein stark entschirmtes Protonensignal entsprechender Intensität auf, während sich die Abschirmungen der übrigen Signale ändern. Die *N*-Alkylgruppensignale, die aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebungen in **5**, **6**, **8**, **9** und **11** zwischen 0.5 und ca. 1 ppm gegeneinander verschoben sind,

¹¹⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **13**, 387 (1968).

Tab. 3. ¹H-NMR-Spektren der Iminium-halogenopentacarbonylmetallate in [D₆]Aceton. Chemische Verschiebungen bezogen auf TMS.

$[(\text{CO})_5\text{MX}]^{\oplus} \overset{\oplus}{\text{N}}\text{RR}'$ bzw. $\overset{\oplus}{\text{C}}\text{HR}''$	$\overset{\oplus}{\text{N}}\text{R}'\text{R}''$	τ_{R}	$\tau_{\text{R}'}$	$\tau_{\text{R}''}$	τ_{H}
$[(\text{CO})_5\text{WBr}]^{\oplus}$		6.18 (3, s)	6.02 (3, s)	7.37 (3, d)	1.02 (1, q)
19b					
$[(\text{CO})_5\text{WBr}]^{\oplus}$		5.84 (2, q) 8.52 (3, t)	6.07 (3, s)	7.37 (3, d)	1.11 (1, q)
20b					
$[(\text{CO})_5\text{WBr}]^{\oplus}$		6.22 (3, s)	5.80 (2, q) 8.48 (3, t)	7.37 (3, d)	1.02 (1, q)
22b					
$[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$		—	6.10 (3, s)	1.65 (2, m) 2.07 (3, m)	0.56 (1, s)
15b					
$[(\text{CO})_5\text{WBr}]^{\oplus}$		—	6.13 (3, s)	1.67 (2, m) 2.03 (3, m)	0.52 (1, t) $2J^{14\text{N}-\text{C}-\text{H}} = 8.5 \text{ Hz}$ 0.36 (1, s)
21b					
$[(\text{CO})_5\text{CrCl}]^{\oplus}$		5.86 (3, s)	5.86 (3, s)	1.86 (2, m) 2.04 (3, m)	0.43 (1, s)
16a					
$[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$		5.87 (3, s)	5.92 (3, s)	1.95 (2, m) 2.12 (3, m)	0.33 (1, s)
16b					
$[(\text{CO})_5\text{WBr}]^{\oplus}$		5.82 (3, s)	5.89 (3, s)	1.82 (2, m) 2.02 (3, m)	0.50 (1, s)
22b					
$[(\text{CO})_5\text{CrCl}]^{\oplus}$		$\tau_{\text{N}-\text{CH}_2-}$ 5.45 (4, br)	$\tau_{\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-}$ 7.66 (4, br)	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$ 1.86 (2, m) 2.15 (3, m)	0.57 (1, s)
17a					
$[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$		5.52 (4, br)	7.70 (4, br)	1.90 (2, m) 2.16 (3, m)	0.57 (1, s)
17b					

werden in **16a, b**, **17a, b**, **19b**, **20b** und **22b** nahezu an der gleichen Stelle beobachtet, wobei ihre mittleren chemischen Verschiebungen bei tieferem Feld als bei den Aminocarbenkomplexen liegen. Auffällig ist die Veränderung der Phenylprotonensignale von **4**, **5**, **6**, **10** und **11**, wenn man zu **15b**, **16a, b**, **17a, b**, **21b** und **22b** übergeht. Erscheint in ersteren das Signal der *o*-ständigen Protonen bei höheren Feldstärken als das der *p*- und *m*-ständigen, ist bei letzteren der Sachverhalt umgekehrt. Da insgesamt die Phenylsignale bei der Iminiumsalzbildung kräftig nach niedrigeren Feldstärken verschoben werden, treten die *o*-Protonen viel stärker entschirmt auf als die übrigen. Die Phenylsignale charakterisieren die Iminiumgruppierung $RR'N^{\oplus}=CH-$ als wesentlich stärker elektronenziehend als die Carbenkomplexgruppierung $(CO)_5M-C(NRR')$.

Die Informationen, die aus den 1H -NMR-Spektren bezüglich der Struktur der neuen Komplexe **12**–**22a, b** gewonnen werden können, deuten stärker auf eine Iminiumsalz-Konstitution **B** als auf eine α -Halogenaminkomplex-Konstitution **A** hin:

1. Das zusätzliche Protonensignal erscheint bei relativ tiefem Feld (τ 1.11–0.33), was eher für ein olefinisches Proton eines Iminiumions⁷⁾ als für ein tertiäres α -Proton eines koordinierten α -Halogenamins spricht. Bei den phenylsubstituierten Vertretern **15b**, **16a, b**, **17a, b** und **22b** besitzt dieses Signal eine verbreiterte Singulettstruktur; bei **21b** wird durch die Kopplung mit dem Stickstoffatom eine Aufspaltung in ein Triplett $^2J_{^{14}N-^1H} = 8.5$ Hz beobachtet. Im Spektrum des analogen methylsubstituierten Derivats **19b** zeigt das Signal Quartettstruktur $^3J_{^{1H}-^1H} = 5.5$ Hz, wie sie für eine $=C(H)(CH_3)$ -Gruppierung erwartet werden muß. Die Linien des Quartetts sind zusätzlich durch andere Einflüsse – vermutlich Quadrupolwechselwirkung mit dem Stickstoff und „long range“-Kopplungen – verbreitert. Für **20b**, das ein Gemisch zweier Stereoisomere darstellt, erscheint eine Art verbreitertes Quintett, offenbar aus einer Überlagerung von zwei gegeneinander verschobenen Quartetts resultierend.

Weiterhin ist bemerkenswert, daß im Falle **16a**, **16b**, **22b** sowie **17a**, **17b** nahezu gleiche Spektren beobachtet werden, was eindeutig gegen Konstitution **A** spricht.

Andere Strukturmöglichkeiten, z.B. eine Protonierung des Aminostickstoffs, in denen das Proton nicht am ehemaligen Carbenkohlenstoff gebunden ist, scheiden aufgrund des oben Gesagten ebenfalls aus.

2. Trägt das Stickstoffatom der Aminocarbenkomplexe zwei gleiche Substituenten, z.B. in **5**, **6**, **8** und **11**, so treten als Folge des hohen Doppelbindungsanteils der Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Bindung und der dadurch bedingten Fixierung der Substituenten in chemisch unterschiedlichen Umgebungen stets zwei getrennte Signale für diese auf¹¹⁾. Auch bei den Iminiumsalzen, die sich von diesen Komplexen herleiten, wird meist eine Verschiebung der Signale gegeneinander, wenn auch nicht so ausgeprägt, beobachtet. Die Aufspaltung allein schließt jedoch keineswegs Konstitution **A** aus, auch für einen koordinierten Aminliganden $N(R)_2(CHXR')$ ist eine Aufspaltung möglich, da wegen des Asymmetriezentrums am α -C-Atom die beiden Substituenten R diastereotop wären¹²⁾.

¹²⁾ M. van Gorkom und G. E. Hall, Quart. Rev. Chem. Soc. **22**, 14 (1968).

Auch das Spektrum von **20b** kann mit beiden Strukturen erklärt werden. Die Verdoppelung fast aller Signale würde für Konstitution **A** mit dem Vorliegen eines Diastereomerenmischens, für Konstitution **B** mit zwei geometrisch verschiedenen Iminiumionen zu deuten sein.

Die in Tab. 3 getroffene Signazuordnung für **19b** und **20b** beruht auf der unterschiedlichen Linienbreite der Signale von R und R'. In Anlehnung an die ¹H-NMR-Befunde von Olefinen¹³⁾ können die stärker verbreiterten Signale mit Vorbehalt den N-Alkylgruppen in *cis*-Stellung zum Olefinproton zugeschrieben werden.

¹³C-NMR-Spektren

Im Gegensatz zu den ¹H-NMR-Spektren waren die ¹³C-NMR-Spektren der Iminiumsalze leichter erhältlich. Die entstehenden paramagnetischen Verunreinigungen beeinflussen die Qualität der Spektren kaum; sie wirken sich bezüglich der Verstärkung der Carbonylligandensignale¹⁴⁾ sogar positiv aus. Für einige charakteristische Aminocarbenkomplexe und Iminium-halogenopentacarbonylmetallate sind die ¹³C-NMR-Daten in den Tabellen 4 und 5 angegeben. Aus den Spektren können wieder die gleichen Informationen wie aus den ¹H-NMR-Spektren erhalten werden, doch lassen sich weitere, darüber hinausgehende Strukturhinweise gewinnen. Vergleicht man die Spektren der Aminocarbenkomplexe mit denen der aus ihnen synthetisierten Iminiumsalze, so findet man in beiden naturgemäß die gleiche Anzahl von ¹³C-Signalen. Am auffälligsten ist die Verschiebung des Carbenkohlenstoffsignals¹⁵⁾ von 249–283 ppm nach 168–180 ppm in den Bereich normaler sp²-hybridisierter Kohlenstoffatome¹⁶⁾. Ist schon diese Verschiebung kaum mehr mit Konstitution **A** zu vereinbaren, so beweisen die praktisch identischen Spektren von **14a** und **14b** -- abgesehen von den CO-Signalen -- Konstitution **B** noch viel überzeugender. In einem Gemisch von **14a** und **14b** wird außer bei den CO-Signalen kein weiteres Signal verdoppelt (Tab. 5). In **A** müßte vor allem das unterschiedlich halogenierte α -C-Atom einen deutlichen Einfluß des Halogens zeigen.

Man kann die ¹³C-chemischen Verschiebungen in substituierten Benzolderivaten ausnützen, um unbekannte *Hammert*-Konstanten beliebiger Substituenten ungefähr zu ermitteln. Eine besonders gute Korrelation findet man zwischen den σ_p^+ -Werten¹⁷⁾ und den chemischen Verschiebungen der *p*-C-Atome monosubstituierter Benzole¹⁸⁾. Wenden wir diese Beziehung auf die vermessenen phenylsubstituierten Aminocarbenkomplexe und Iminiumsalze an, so ergeben sich die in Tab. 4 und 5 vermerkten σ_p^+ -Werte, die den (CO)₅MC(NRR')-Rest als weder elektronenschiebend noch -ziehend, den RR'N=CH-Rest dagegen als sehr stark elektronenziehend einstufen.

¹³⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 725, Pergamon Press, Oxford 1966.

¹⁴⁾ S. Barcza und N. Engstrom, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 1762 (1972).

¹⁵⁾ C. G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 141 (1972).

¹⁶⁾ Z. B. J. B. Stothers, Carbon-13-NMR Spectroscopy, S. 128, Academic Press, New York und London 1972.

¹⁷⁾ C. G. Swain und E. C. Lupton jr., J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4328 (1968).

¹⁸⁾ G. L. Nelson, G. C. Levy und J. D. Cargioli, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3089 (1972).

Tab. 4. ^{13}C -NMR-Daten der Aminocarbenkomplexe. Chemische Verschiebungen rel. i. TMS in ppm, positiv nach tieferem Feld

	δ_{Carben}	δ_{COtrans}	δ_{COcis}	δ_{R}	$\delta_{\text{R}'}$	$\delta_{\text{R}''}$
$(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_3$	2	270.14	224.40	218.90	53.62	43.05
$(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{CH}_3$	3	265.90	223.8	218.7	60.52a)	52.10a)
$(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{NH}(\text{CH}_3)]\text{C}_6\text{H}_5$	4	282.22	224.61	218.36	24.92b)	24.59b)
						37.87
						151.15 $\text{C}_1 + 0.07\text{d}$
						129.35 <i>m</i>
						127.30 <i>p</i>
						120.07 <i>o</i>
$(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$	5	270.6	224.6	218.2	52.0	46.0
						154.0 $\text{C}_1 + 0.04\text{d}$]
						129.2 <i>m</i>
						126.4 <i>p</i>
						119.9 <i>o</i>
$(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{C}_6\text{H}_5$	6	266.15	224.72	218.46	60.63a)	56.85a)
					25.89b)	25.89b)
						155.03 $\text{C}_1 + 0.03\text{d}$
						129.24 <i>m</i>
						126.33 <i>p</i>
						119.43 <i>o</i>
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_3]$	8	251.58	204.33	199.69	56.10	41.64
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)]\text{CH}_3]$	9	251.26	204.22	199.69	53.62	49.63a)
						13.05c)
$(\text{CO})_5\text{W}[\text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)]\text{CH}_3]$	9	249.97	204.22	199.91	63.54a)	38.84
					13.81c)	42.40

a) N-CH₂-Signal.b) N-CH₂-CH₃-Signal.c) N-CH₂-CH₃-Signal.d) σ_{p} -Konstanten.e) Messung in [D₆]Aceton.f) Messung in [D₆]Benzol.

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Daten der Iminium-halogenopentacarbonylmetallate, Messungen in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, chemische Verschiebungen in ppm rel. i. TMS, positiv nach tieferem Feld

$\begin{smallmatrix} \text{NRR}' \\ \\ \text{CHR}'' \end{smallmatrix}$	$[(\text{CO})_5\text{MX}]^{\oplus}$	δ_{COtrans}	δ_{COcis}	δ_{R}	$\delta_{\text{R}'}$	$\delta_{\text{R}''}$	$\delta_{\text{N}=\text{C}}$
$\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}$	13b $[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$	225.14	216.95	50.49	41.85	18.77	180.16
$\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}$	19b $[(\text{CO})_5\text{WBr}]^{\oplus}$	201.94	198.92	50.48	41.70	18.63	179.78
$\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}$	20b $[(\text{CO})_5\text{WBr}]^{\oplus}$	202.05	199.03	47.99	49.93 ^{a)} 11.74 ^{c)}	18.76	179.12
$\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}$	$[(\text{CO})_5\text{WBr}]^{\oplus}$	202.05	199.03	59.00 ^{a)} 12.61 ^{c)}	39.79	18.43	179.12
$\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}$	14a $[(\text{CO})_5\text{CrCl}]^{\oplus}$	223.8	217.6	59.55 ^{a)} 24.81 ^{b)}	53.19 ^{a)} 24.81 ^{b)}	20.39	176.7
$\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}$	14b $[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$	225.25	217.05	59.00 ^{a)} 24.69 ^{b)}	52.85 ^{a)} 24.69 ^{b)}	19.84	175.83
$[(\text{CO})_5\text{CrCl}]^{\oplus} + [(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$	14a $[(\text{CO})_5\text{CrCl}]^{\oplus}$	224.65	216.73	60.08 ^{a)}	53.18 ^{a)}	20.60	178.0
$\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}$	14b $[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$	223.10	216.73	24.16 ^{b)}	24.16 ^{b)}		
$\begin{smallmatrix} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	15b $[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$	225.56	217.36		39.89	138.18 <i>p</i> 132.57 <i>o</i> 130.84 <i>m</i> 127.93 <i>C_1</i>	173.46 + 1.02 ^{a)}
$\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	16b $[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$	225.6	217.6	52.2	44.6	136.4 <i>p</i> 133.3 <i>o</i> 130.4 <i>m</i> 128.2 <i>C_1</i>	173.1 + 0.84 ^{d)}
$\begin{smallmatrix} \text{N}(\text{CH}_2)_4 \\ \\ \text{CHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	17b $[(\text{CO})_5\text{CrBr}]^{\oplus}$	225.7	217.7	61.29 ^{a)} 26.45 ^{b)}	55.47 ^{a)} 24.29 ^{b)}	137.2 <i>p</i> 134.4 <i>o</i> 130.6 <i>m</i> 128.5 <i>C_1</i>	168.0 + 0.92 ^{d)}

a) N-CH₂-Signal.

b) N-CH₂-CH₂-Signal.

c) N-CH₂-CH₃-Signal.

d) δ_{p} -Konstanten.

Leitfähigkeitsmessungen

Mit einer Wheatstoneschen Brücke und einer platinieren Meßzelle wurden Leitfähigkeitsmessungen an den Iminiumkomplexen **13a**, **13b**, **15b** und **16b** ausgeführt. Tab. 6 zeigt, daß bei gleicher Konzentration in THF die Leitfähigkeiten der Iminiumkomplexe in der gleichen Größenordnung und mindestens zwei Zehnerpotenzen höher als die der Aminocarbenkomplexe liegen. Dieser Befund ist als weiterer Beweis für die salzartige Struktur der Iminiumkomplexe anzusehen.

Tab. 6. Leitfähigkeiten, gemessen in THF; $c = 2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/Liter

Verbindung	$[\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}]$
13a	$0.702 \cdot 10^{-4}$
13b	$3.511 \cdot 10^{-4}$
15b	$1.277 \cdot 10^{-4}$
16b	$2.247 \cdot 10^{-4}$
$(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_3$	$0.187 \cdot 10^{-6}$
HBr	$3.087 \cdot 10^{-6}$

Diskussion

Mit der Addition von Halogenwasserstoffen an Aminocarbenkomplexe wurde eine an Carbenkomplexen bisher noch nicht beobachtete neue Reaktionsweise gefunden.

Erstmals ist das Additions-Umlagerungsprodukt eine salzartige Verbindung. Auch präparativ erscheint die Umsetzung recht interessant, da damit eine Fülle beliebig substituierter Iminiumsalze leicht zugänglich wird, die für weitere Umsetzungen von Bedeutung sein könnten. Ihre Hydrolyse führt z. B. zu Aldehyden, wie sie in der Tat auch bei unvollständigem Feuchtigkeitsausschluß beobachtet werden.

Wie die hier in Äther untersuchte Additions-Umlagerungsreaktion der Halogenwasserstoffe bei den Aminocarbenkomplexen abläuft, kann vorerst noch nicht entschieden werden. Denkbar wäre eine anfängliche Protonierung des Stickstoffs, ähnlich wie bei den Enaminen¹⁹⁾, und eine nachfolgende Wanderung des Protons zum Carbenkohlenstoff. Ob dann die den α -Halogenalkyl(organyl)sulfan-Komplexen²⁾ analoge α -Halogenamin-Komplex-Stufe durchlaufen wird, oder ob die Metall-Kohlenstoff-Bindung durch das Halogenid substituiert wird, bleibt noch offen. Wie nicht anders zu erwarten, ist die Halogenwasserstoff-Addition irreversibel und durch Basen nicht mehr rückgängig zu machen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG* für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen, Herrn Dr. E. Schmidt, Fa. Polytec GmbH Reichenbach, für die Aufnahmen im fernen IR.

¹⁹⁾ G. Opitz und A. Griesinger, Liebigs Ann. Chem. **665**, 101 (1963).

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an KBr-Preßlingen im Bereich von 4000–300 cm^{-1} mit einem Beckman IR 10. Die νCO -Absorptionsbanden wurden in THF bei $\approx 20^\circ\text{C}$ mit einem Perkin-Elmer-Spektrophotometer, Modell 21, mit LiF-Optik vermessen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 an gesättigten Lösungen in $[\text{D}_6]$ -Aceton bei $\approx 25^\circ\text{C}$ aufgenommen.

Die Puls-Fourier-Transform- ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Multikern-Spektrometer HFX-90 bei 22.63 MHz gemessen. Die Konzentration der $[\text{D}_6]$ Aceton-Lösungen betrug etwa 20%.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer Wheatstoneschen Brücke Philips PR 9500 und einer platinieren Leitfähigkeitszelle ($Z = 1.78$ [cm]) ausgeführt.

Darstellung der Komplexe

Alle Arbeiten erfolgten unter Luftausschluß. Als Schutzgas diente sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreiter Stickstoff. Die verwendeten Lösungsmittel waren entweder mit Calciumhydrid oder mit Natrium getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Der verwendete Chlorwasserstoff war handelsüblich, der Bromwasserstoff entstammte einer „lecture bottle“ der Matheson Company Inc. (Fa. Schuchardt).

a) *N-Methyläthylidenammonium-bromopentacarbonylchromat (12b)*: Zu 0.5 g (2.1 mmol) Pentacarbonyl[methyl(methylamino)carben]chrom(0)²⁰ in 10 ml Äther werden bei -40°C aus einer Pipette 3 ml einer frisch bereiteten äther. HBr-Lösung (3 mmol HBr/ml) gegeben. Sofort schlägt die Farbe der Lösung von Gelb nach Orangerot um, es scheiden sich orange-gelbe Kristalle ab. Nach 10 min Rühren filtriert man über eine auf -20°C gekühlte G_3 -Fritte und trocknet das Kristallpulver nach zweimaligem Waschen mit wenig Äther i. Hochvak. Oberhalb 0°C langsame Zers.; die orangegelben Kristalle zerfließen dann zu einem tiefroten Öl. Ausb. 0.42 g (63%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{NH}(\text{CH}_3)]\text{CH}_3$).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}[\text{CrC}_5\text{BrO}_5]$ (330.1) Ber. C 29.11 H 2.44 N 4.24 Gef. C 28.89 H 2.77 N 4.61

b) *N,N-Dimethyläthylidenammonium-pentacarbonylchlorochromat (13a)*: Zu 2.0 g (7.6 mmol) Pentacarbonyl[dimethylamino(methyl)carben]chrom(0)²⁰, bei Raumtemp. in 50 ml Äther gelöst, gibt man bei -50°C 3 ml einer frisch bereiteten äther. HCl-Lösung (5 mmol HCl/ml). Die gekühlte Lösung trübt sich augenblicklich, nach einigen Minuten scheidet sich ein voluminöser Niederschlag ab. Es wird noch 15 min gerührt und anschließend die Fällung auf einer G_3 -Fritte gesammelt, die mit Methanol von -20°C gekühlt wird. Die Substanz wird bei dieser Temp. auf der Fritte i. Ölpumpenvak. vortrocknet. Nach Überführen des Produktes in ein auf -20°C vorgekühltes Schlenk-Rohr wird noch 5 h i. Hochvak. getrocknet. Hellgelbes Kristallpulver, oberhalb 5°C langsame Zers.; Ausb. 1.95 g (86%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_3$).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}[\text{CrC}_5\text{ClO}_5]$ (299.6) Ber. Cr 17.36 C 36.06 H 3.36 N 4.67

Gef. Cr 17.55 C 35.68 H 3.58 N 4.43

c) *N,N-Dimethyläthylidenammonium-bromopentacarbonylchromat (13b)*: Analog a) werden zu einer Lösung von 0.5 g (2 mmol) Pentacarbonyl[dimethylamino(methyl)carben]chrom(0)²⁰ in 10 ml Äther 5 ml einer äther. Lösung von HBr (2 mmol HBr/ml) gegeben. Das ausfallende gelbe Kristallpulver wird bei -20°C filtriert, mit wenig Äther gewaschen und bei derselben Temp. i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 48°C (Zers.); Ausb. 0.54 g (82%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_3$).

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}[\text{CrC}_5\text{BrO}_5]$ (344.1) Ber. Cr 15.11 C 31.41 H 2.93 Gef. Cr 14.63 C 31.11 H 3.23

²⁰ U. Klubunde, Dissertation, Northwestern University, Evanston, Ill. 1967.

d) *N*-Äthylidenpyrrolidinium-pentacarbonylchlorochromat (**14a**): In Analogie zu a) wird eine Lösung von 1.7 g (5.2 mmol) Pentacarbonyl[methyl(pyrrolidino)carben]chrom(0)²¹ in 30 ml Äther bei -10°C mit 3 ml äther. HCl-Lösung (5 mmol HCl/ml) versetzt. Das ausfallende strohgelbe Kristallpulver wird von der überstehenden Lösung abgetrennt und bei -10°C i. Hochvak. von Äther befreit. Ausb. 1.6 g (83%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)(\text{NC}_4\text{H}_8)$). Schmp. 45°C .

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}[\text{CrC}_5\text{ClO}_5]$ (325.7) Ber. Cr 15.96 C 40.56 H 3.71 N 4.29
Gef. Cr 16.12 C 40.83 H 3.77 N 4.24

e) *N*-Äthylidenpyrrolidinium-bromopentacarbonylchromat (**14b**): Wie unter a) beschrieben, gibt man zu einer Lösung aus 2 g (5.4 mmol) Pentacarbonyl[methyl(pyrrolidino)carben]chrom(0)²¹ in 30 ml Äther bei -10°C 5 ml äther. HBr-Lösung (2 mmol HBr/ml). Nach wenigen Minuten dekantiert man die überstehende Lösung von den ausgefallenen Kristallen und trocknet das gelbe Kristallpulver i. Hochvak. Schmp. 34°C ; Ausb. 1.9 g (87%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{CH}_3)(\text{NC}_4\text{H}_8)$).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}[\text{CrC}_5\text{BrO}_5]$ (370.1) Ber. Cr 14.05 C 35.70 H 3.27 N 3.78
Gef. Cr 13.81 C 35.78 H 3.36 N 3.74

f) *N*-Methylbenzylidenammonium-pentacarbonylchlorochromat (**15a**): Zu 950 mg (3 mmol) Pentacarbonyl[methylamino(phenyl)carben]chrom(0)²², bei Raumtemp. in 30 ml Äther gelöst, gibt man 2 ml einer gesättigten, frisch bereiteten äther. HCl-Lösung (5 mmol HCl/ml). Im Laufe von 1–2 min tritt unter Magnetrühren bei Raumtemp. langsam eine Farbvertiefung von Hellgelb nach Rotbraun auf, nach 10 min setzt die erste Abscheidung von Kristallen ein, die durch Schaben mit dem Spatel an der Glaswand beschleunigt werden kann. Nach 1 h ist die Reaktion beendet, es scheiden sich keine weiteren Kristalle mehr ab. Die Fällung wird auf einer G₃-Fritte gesammelt und zweimal mit 5 ml Hexan gewaschen. Nach Überführen in ein Schlenk-Rohr wird die Substanz 2 h i. Ölpumpenvak. getrocknet. Hellbraunes Kristallpulver, Schmp. 75°C ; Ausb. 220 mg (20%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NHCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}[\text{CrC}_5\text{ClO}_5]$ (347.7) Ber. Cr 14.95 C 44.91 H 2.90 Cl 10.20 N 4.03
Gef. Cr 15.18 C 45.36 H 3.14 Cl 9.90 N 4.43

g) *N*-Methylbenzylidenammonium-bromopentacarbonylchromat (**15b**): Zu einer Lösung von 1 g (3 mmol) Pentacarbonyl[methylamino(phenyl)carben]chrom(0)²² in 10 ml Äther werden 20 ml einer frisch bereiteten äther. HBr-Lösung gegeben (0.4 mmol HBr/ml). Man arbeitet mit 2- bis 3fach molarem Überschuß an HBr, bez. auf eingesetzten Aminocarben-Komplex. Unter magnetischem Rühren bei Raumtemp. erfolgt sofort Farbumschlag von Hellgelb nach Dunkelrotbraun. Zugleich beginnt sich der Niederschlag des HBr-Addukts abzusetzen. Nach 10 min ist die Fällung vollständig. Man filtriert über eine G₃-Fritte, wäscht zweimal mit je 5 ml Äther nach und trocknet die Substanz nach Überführen in ein Schlenk-Rohr ca. 2 h i. Hochvak. Rötlich braunes Kristallpulver, Schmp. 92°C ; Ausb. 1.1 g (90%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NHCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}[\text{CrC}_5\text{BrO}_5]$ (392.1) Ber. Cr 13.26 C 39.82 H 2.57 Br 20.38 N 3.57 O 20.40
Gef. Cr 13.14 C 39.99 H 2.71 Br 20.20 N 3.41 O 20.20

h) *N,N*-Dimethylbenzylidenammonium-pentacarbonylchlorochromat (**16a**): Zu einer Lösung von 650 mg (2 mmol) Pentacarbonyl[dimethylamino(phenyl)carben]chrom(0)²² in 20 ml Äther werden analog b) 1.5 ml einer gesättigten, frisch bereiteten äther. HCl-Lösung gegeben.

²¹ J. A. Connor und J. P. Lloyd, J. C. S. Dalton **1972**, 1470.

²² E. O. Fischer und M. Leupold, Chem. Ber. **105**, 599 (1972).

Nach 1 h werden die erhaltenen hellroten Kristalle abfiltriert und i. Ölpumpenvak. getrocknet, Schmp. 40°C; Ausb. 350 mg (50%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}[\text{CrC}_5\text{ClO}_5]$ (361.7) Ber. Cr 14.38 C 46.48 H 3.34 N 3.87
Gef. Cr 14.56 C 46.06 H 3.45 N 3.89

i) *N,N*-Dimethylbenzylidenammonium-bromopentacarbonylchromat (**16b**): Darstellung wie unter g) beschrieben. Die Fällung des HBr-Addukts ist nach 10 min nahezu quantitativ. Die Verbindung neigt dazu, als Öl anzufallen; es empfiehlt sich, die Kristallisation durch Schaben mit dem Spatel an der Glaswand bei -70°C zu erzwingen. 2.0 g (6 mmol) Pentacarbonyl[dimethylamino(phenyl)carben]chrom(0)²² ergeben nach Filtration und Trocknen i. Hochvak. das dunkelrote HBr-Addukt, Schmp. 47°C; Ausb. 2.0 g (80%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}[\text{CrC}_5\text{BrO}_5]$ (406.1) Ber. Cr 12.80 C 41.39 H 2.98 Br 19.67 N 3.45 O 19.69
Gef. Cr 12.60 C 41.45 H 3.14 Br 19.90 N 3.65 O 20.00

j) *N,N*-Dimethylbenzylidenammonium-pentacarbonyljodochromat (**16c**): In eine auf -30°C abgekühlte Lösung von 2.0 g (6.5 mmol) Pentacarbonyl[dimethylamino(phenyl)carben]chrom(0)²² in 30 ml Äther wurden 5 ml einer äther. HJ-Lösung (0.8 mmol HJ/ml) gegeben. Das ausfallende orangefarbene Produkt wies durch die Bildung von J_2 in Äther starke Verunreinigungen auf und konnte bisher ausschließlich mit Hilfe der IR-Spektroskopie als Iminiumsalz identifiziert werden.

k) *N*-Benzylidenpyrrolidinium-pentacarbonylchlorochromat (**17a**): Analog b) erhält man nach Zufügen von 2 ml HCl/Äther-Lösung zu 1.1 g (2.8 mmol) Pentacarbonyl[phenyl-(pyrrolidino)carben]chrom(0)²² in 30 ml Äther und 1 h Reaktionsdauer das rotgelbe HCl-Addukt, das 2 h i. Ölpumpenvak. getrocknet wird, Schmp. 43°C; Ausb. 450 mg (40%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NC}_4\text{H}_8)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}[\text{CrC}_5\text{ClO}_5]$ (387.7) Ber. Cr 13.42 C 49.56 H 3.64 Cl 9.14 N 3.61
Gef. Cr 13.57 C 48.98 H 3.66 Cl 8.80 N 3.52

l) *N*-Benzylidenpyrrolidinium-bromopentacarbonylchromat (**17b**): Analog g) werden zu einer Lösung von 1.1 g (3 mmol) Pentacarbonyl[phenyl(pyrrrolidino)carben]chrom(0)²² in 10 ml Äther 20 ml der HBr/Äther-Lösung getropft. Nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendet. Die hellroten Nadeln werden 2 h i. Hochvak. getrocknet, Schmp. 68°C; Ausb. 1.1 g (85%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NC}_4\text{H}_8)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}[\text{CrC}_5\text{BrO}_5]$ (432.2) Ber. Cr 12.03 C 44.46 H 3.26 N 3.24 O 18.51
Gef. Cr 12.28 C 44.49 H 3.36 N 3.12 O 18.80

m) *N*-Methyläthylidenammonium-bromopentacarbonylwolframat (**18b**): Zu einer Lösung von 650 mg (1.7 mmol) Pentacarbonyl[methyl(methylamino)carben]wolfram(0)²³ werden bei -20°C 5 ml einer äther. HBr-Lösung (0.67 mmol HBr/ml) gegeben. Man rührt die hellgelbe Lösung ca. 1 h bei -20°C und zieht anschließend den Äther ab. Das ausgefallene hellgelbe Produkt wird zweimal mit je 5 ml Äther bei -50°C gewaschen und die Waschflüssigkeit verworfen. Das hellgelbe Kristallpulver wird bei -20°C i. Hochvak. getrocknet. Zers. ab 39°C; Ausb. 600 mg (76%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$).

$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}[\text{WC}_5\text{BrO}_5]$ (461.9) Ber. C 20.80 H 1.75 N 3.03 Gef. C 21.09 H 1.87 N 3.05

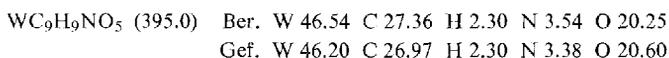
n) *N,N*-Dimethyläthylidenammonium-bromopentacarbonylwolframat (**19b**)

α) *Pentacarbonyl*[dimethylamino(methyl)carben]wolfram(0): Zu einer auf -50°C abgekühlten Lösung von 1.5 g (4 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]wolfram(0)²⁴

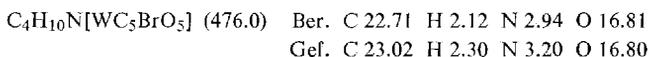
²³ E. Moser und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **16**, 275 (1969).

²⁴ R. Aumann, Dissertation Techn. Hochschule München 1967.

in 30 ml Pentan gibt man die äquimolare Menge, 260 mg (0,4 ml), Dimethylamin. Nach augenblicklicher Farbaufhellung der gelben Lösung fällt einige Minuten später das Reaktionsprodukt feinkristallin aus. Die überstehende Lösung wird dekantiert, das Produkt i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet und noch zweimal mit je 50 ml Pentan bei -70°C gewaschen. Anschließend wird die Substanz ca. 5 h i. Hochvak. getrocknet. Man erhält ein hellgelbes Kristallpulver, Schmp. 71°C ; Ausb. 1,38 g (89%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

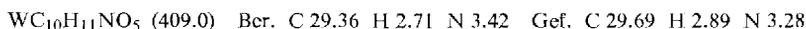


β) Zu einer auf -40°C abgekühlten Lösung von 1,38 g (3,5 mmol) Pentacarbonyl[di-methylamino(methyl)carben]wolfram(0) in 50 ml Äther gibt man 7 ml einer frisch bereiteten äther. HBr-Lösung (1 mmol HBr/ml). Die augenblicklich einsetzende Reaktion ist an der Farbaufhellung zu erkennen. Nach 1 min hat sich ein gelblich-grüner Niederschlag gebildet. Man rührt noch etwa 10 min und gießt anschließend die überstehende Lösung ab. Die ausgefällte Substanz wird bei 0°C i. Hochvak. getrocknet. Man erhält ein feinkristallines gelblich-grün schimmerndes Produkt, Schmp. 59°C (Zers.); Ausb. 1,4 g (85%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CH}_3$).



o) *N-Äthyl-N-methyläthylidenammonium-bromopentacarbonylwolframat (20b)*

α) *Pentacarbonyl[äthylmethylamino(methyl)carben]wolfram(0)*: 4,0 g (10,4 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(methyl)carben]wolfram(0)²⁴ in 300 ml Pentan werden auf -30°C abgekühlt. Zu dieser Lösung gibt man 3 ml Äthylmethylamin. Die gelbe Farbe der Lösung hellt sich auf, und nach wenigen Minuten beginnt der Aminocarbenkomplex auszukristallisieren. Man kühlt auf -70°C ab, gießt die überstehende Lösung nach 1 h ab und trocknet die gelben Kristalle i. Hochvak. Schmp. $55-56^{\circ}\text{C}$; Ausb. 3,4 g (80%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$).

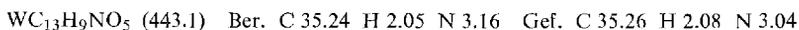


β) 1,2 g (3 mmol) Pentacarbonyl[äthylmethylamino(methyl)carben]wolfram(0) werden in 40 ml Äther gelöst. Zu der auf -30°C abgekühlten Lösung gibt man 5 ml äther. HBr-Lösung (2,5 mmol HBr/ml). Die Lösung trübt sich augenblicklich. Nachdem man $1/2$ h gerührt hat, zieht man den Äther ab. Das ausfallende Kristallpulver wird anschließend i. Hochvak. getrocknet. Langsame Zers. bei Raumtemp. Ausb. 0,83 g (58%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}_5]\text{CH}_3$).



p) *N-Methylbenzylidenammonium-bromopentacarbonylwolframat (21b)*

α) *Pentacarbonyl[methylamino(phenyl)carben]wolfram(0)*: 3 g (6,8 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]wolfram(0)²⁵ in 200 ml Pentan werden bei -40°C mit 1,5 ml Methylamin umgesetzt. Die tiefrote Lösung färbt sich hellgelb. Man engt die Pentanlösung auf ca. 50 ml ein und läßt den Aminocarben-Komplex bei -70°C auskristallisieren. Anschließend gießt man die überstehende Lösung ab und trocknet die zitronengelben Kristalle i. Hochvak. Schmp. $108-109^{\circ}\text{C}$; Ausb. 2,1 g (85%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).



β) Zu 880 mg (ca. 3 mmol) Pentacarbonyl[methylamino(phenyl)carben]wolfram(0) in 50 ml Äther werden 10 ml äther. HBr-Lösung (0,67 mmol HBr/ml) gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich dunkelrot. Nach kurzer Zeit fällt in dicken Flocken ein rotbraunes

²⁵ K. H. Dötz, Dissertation Techn. Univ. München 1971.

Produkt aus. Zur vollständigen Fällung wird bei -20°C noch $1/2$ h gerührt, anschließend die überstehende Lösung dekantiert und das rotbraune Kristallpulver i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 74°C ; Ausb. 890 mg (92%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{NH}(\text{CH}_3)]\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}[\text{WC}_5\text{BrO}_5]$ (524.0) Ber. C 29.79 H 1.92 N 2.67 Gef. C 29.96 H 2.02 N 2.62

q) *N,N*-Dimethylbenzylidenammonium-bromopentacarbonylwolframat (**22b**)

α) Pentacarbonyl[*dimethylamino(phenyl)carben*]wolfram(0): Zu 2.5 g (5.6 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]wolfram(0)²⁵ in 200 ml Pentan werden bei -20°C 3 ml Dimethylamin gegeben. Die Lösung verfärbt sich augenblicklich von Tiefrot nach Gelb, und nach kurzer Zeit fällt der Aminocarbenkomplex aus. Man kühlt auf -70°C ab, gießt nach einiger Zeit die überstehende Lösung vom auskristallisierten Produkt ab und trocknet die gelben Kristalle i. Hochvak. Schmp. $93-94^{\circ}\text{C}$; Ausb. 2.26 g (88%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{WC}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_5$ (457.1) Ber. C 36.75 H 2.43 N 3.06 Gef. C 36.84 H 2.50 N 2.99

β) Analog a) werden 1.2 g (2.6 mmol) Pentacarbonyl[*dimethylamino(phenyl)carben*]wolfram(0) in 50 ml Äther bei -30°C mit 5 ml äther. HBr-Lösung (0.67 mmol HBr/ml) versetzt. Nach kurzem Rühren fällt das orangerote Iminiumsalz aus. Man kühlt auf -70°C und dekantiert die überstehende Lösung. Das Produkt wird i. Hochvak. getrocknet. Schmp. $45-46^{\circ}\text{C}$ (Zers.); Ausb. 1.15 g (81%, bez. auf $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{C}_6\text{H}_5$).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}[\text{WC}_5\text{BrO}_5]$ (538.0) Ber. C 31.25 H 2.25 N 2.60 Gef. C 31.24 H 2.34 N 2.62

[290/73]