

ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE VIII*. ¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN (AMINO- METHYLCARBEN)PENTACARBONYLCHROM(0)-KOMPLEXEN

E. MOSER UND E. O. FISCHER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen, den 15. Februar 1968)

SUMMARY

The ¹H NMR spectra of [(amino-¹⁴N)methylcarbene]- (natural isotope composition) and [(amino-¹⁵N)methylcarbene]- (95% enriched) -pentacarbonylchromium(0), as well as of RR'N-(CH₃)C:→Cr(CO)₅ (R=CH₃, R'=H; R=CH₃, R'=CH₃; R=tert-C₄H₉, R'=H; R=p-CH₃OC₆H₄, R'=H; R=p-CF₃C₆H₄, R'=H) are discussed. A high barrier to rotation and the observation of "homoallylic couplings" imply a double bond character of the central C-N bond which is higher than in amides of carboxylic acids. The NMR-spectroscopic results lead to the conclusion that the singly substituted aminomethylcarbene complexes exist predominantly in the *cis*-form. In the case of the *N*-methyl compound this result is consistent with the X-ray analysis.

ZUSAMMENFASSUNG

Die ¹H-NMR-Spektren von [(Amino-¹⁴N)methylcarben]- (natürliche Isotopenzusammensetzung) und [(Amino-¹⁵N)methylcarben]- (95%ige Anreicherung) -pentacarbonylchrom(0), ferner von RR'N-(CH₃)C:→Cr(CO)₅ (R=CH₃, R'=H; R=CH₃, R'=CH₃; R=tert-C₄H₉, R'=H; R=p-CH₃OC₆H₄, R'=H; R=p-CF₃-C₆H₄, R'=H) werden diskutiert. Eine hohe Rotationsbarriere und die Beobachtung von "Homoallylkopplungen" machen einen gegenüber Carbonsäureamiden erhöhten Doppelbindungscharakter der zentralen C-N-Bindung wahrscheinlich. Die NMR-spektroskopischen Befunde führen zu dem Schluß, daß die einfach substituierten Aminomethylcarben-Komplexe vorzugsweise in der *cis*-Form vorliegen. Im Falle der *N*-Methylverbindung ist dieses Ergebnis mit der Röntgenstrukturanalyse in Einklang.

EINLEITUNG

In einer Notiz haben wir jüngst über ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen am unsubstituierten [(Amino-¹⁴N)methylcarben]- (natürliche Isotopenzusammensetzung) und [(Amino-¹⁵N)methylcarben]- (95%ige Anreicherung) -pentacarbonylchrom(0) berichtet². Nachfolgend sollen nun an substituierten (Aminome-

* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

thylcarben)pentacarbonylchrom-Komplexen gewonnene Ergebnisse unter Einschluß dieser früheren Arbeit zusammenfassend dargelegt und diskutiert werden.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

1. (Aminomethylcarben)pentacarbonylchrom(0)

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein mäßig scharfes Signal von der Methylgruppe und eine sehr breite Absorption von den Protonen am Stickstoff, die sich beim Abkühlen oder Konzentrieren der Lösung verschärft, während beim Erwärmen oder Verdünnen ein Triplett sichtbar wird (Fig. 1), das durch Spin-Spin-Kopplung mit dem

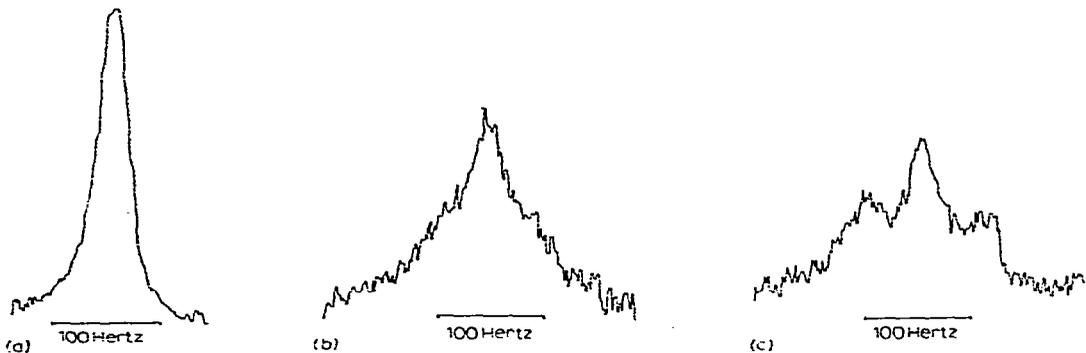


Fig. 1. ^1H -NMR-Signal der NH_2 -Gruppe von (Aminomethylcarben)pentacarbonylchrom(0): (a) bei -30° . (b) bei $+30^\circ$. (c) bei $+70^\circ$ (75%ige Acetonlösung).

^{14}N -Kern hervorgerufen wird [$J(^{14}\text{N}-\text{H}) = 52 \pm 5 \text{ Hz}$]². Der Ersatz des ^{14}N -Kernes (Kernspinquantenzahl $I = 1$; Quadrupolmoment, daher Signalverbreiterung) durch das ^{15}N -Isotop (Kernspinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$; kein Quadrupolmoment, daher keine

TABELLE I

NMR-PARAMETER VON [(AMINO- ^{15}N)METHYL-CARBEN]PENTACARBONYLCHROM(0)^a UND VERGLEICHSWERTE VON CARBONSÄUREAMIDEN (KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz)

	(I) In Aceton- d_6	(I) In Chloroform- d	(II), (III) Amide
$\tau(\text{H}^1)$	-0.47 ^d	1.64	
$\tau(\text{H}^2)$	-0.67 ^d	1.48	
$\tau(\text{CH}_3)$	7.24	7.23	
$J(^{15}\text{N}-\text{CH}_3)$	4.2	4.6	
$J(^{15}\text{N}-\text{H}^1)$	87.3	85.7	88.0 ^b
$J(^{15}\text{N}-\text{H}^2)$	94.3	93.7	92.0 ^b
$J(\text{H}^1-\text{CH}_3)$	1.0	0.8	0.8 ^c
$J(\text{H}^2-\text{CH}_3)$	0.4	0.4	0.4 ^c
$J(\text{H}^1-\text{H}^2)$	4.4	6.6	2.4 ^b

^a 25%ige Lösungen. ^b Reines Formamid³. ^c *Trans*- bzw. *cis*- $\text{H}-\text{CH}_3$ -Kopplung in *N,N*-Dimethylformamid⁴.

^d Starke Verschiebung durch Wasserstoffbrückenbindung⁵.

Signalverbreiterung) führt zu einem analysierbaren Spektrum von ABM₃X-Typ (Fig. 2 zeigt den ABM₃-Teil); die erhaltenen NMR-Parameter sind in Tabelle 1

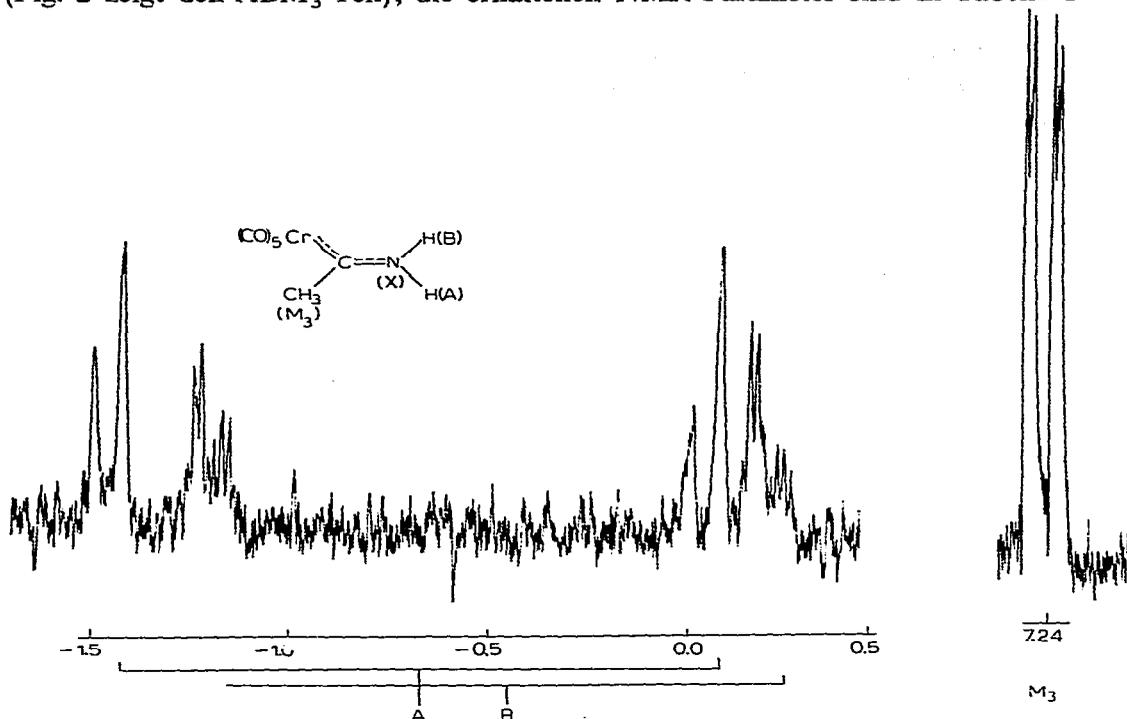


Fig. 2. ABM₃-Teil des ¹H-NMR-Spektrums von [(Amino-¹⁵N)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) (25%ige Aceton-*d*₆-Lösung bei 27°).

TABELLE 2

NMR-PARAMETER SUBSTITUIERTER (AMINOMETHYLCARBEN)PENTACARBONYLCHROM-KOMPLEXE

	τ-Werte ^a		Kopplungskonstanten (Hz)
$(CO)_5Cr=C(N-CH_3)CH_3$ (<i>trans</i>) $(CO)_5Cr=C(N-CH_3)CH_3$ (<i>cis</i>)	C-CH ₃	U 7.31 ^b	$J(CCH_3-NCH_3^1)$ 0.85 ± 0.1
	N-CH ₃ ¹	Q 6.13 ^b	$J(CCH_3-NCH_3^2)$ ~0.3 ^c
	N-CH ₃ ²	U 6.70 ^b	
$(CH)_5Cr=C(NH)CH_3$ (<i>cis</i>)	C-CH ₃	U 7.31 ^b	$J(CCH_3-NCH_3)$ ~0.3 ^c
	N-CH ₃	U 6.80 ^b	$J(H-N-CH_3)$ 5
	N-H	U 1.65 ^b	$J(^{14}N-H)$ 55 ± 5 ^d
$(CO)_5Cr=C(NH)C(CH_3)_3$	C-CH ₃	D 7.21 ^e	$J(CCH_3-NH)$ 1.15 ± 0.1
	C(CH ₃) ₃	S 8.60 ^e	
	N-H	f	
$(CO)_5Cr=C(NH)C_6H_4OCH_3$	O-CH ₃	D 7.38 ^e	$J(CCH_3-NH)$ 1.0 ± 0.1
	N-H	S 6.17 ^e	
	N-H	f	
$(CO)_5Cr=C(NH)C_6H_4CF_3$	C-CH ₃	D 7.47 ^g	$J(CCH_3-NH)$ 0.9 ± 0.1
	N-H	f	

^a S=Singlett, D=Dublett, Q=Quartett, U=un aufgelöstes Multipllett. ^b 20%ige Chloroformlösung. ^c Aus der Linienbreite abgeschätzt. ^d Beim Erwärmen einer 50%igen Acetonlösung wurde der Wechsel vom Singlett zum Tripllett beobachtet. ^e 10%-ige Chloroformlösung. ^f Nicht beobachtet. ^g Gesättigte Chloroformlösung.

aufgeführt. Die Zuordnung der Protonen ist durch Vergleich mit Kopplungskonstanten von Carbonsäureamiden getroffen worden.

2. [(*N,N*-Dimethylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0)

Fig. 3 gibt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Chloroform wieder, Tabelle 2 die daraus

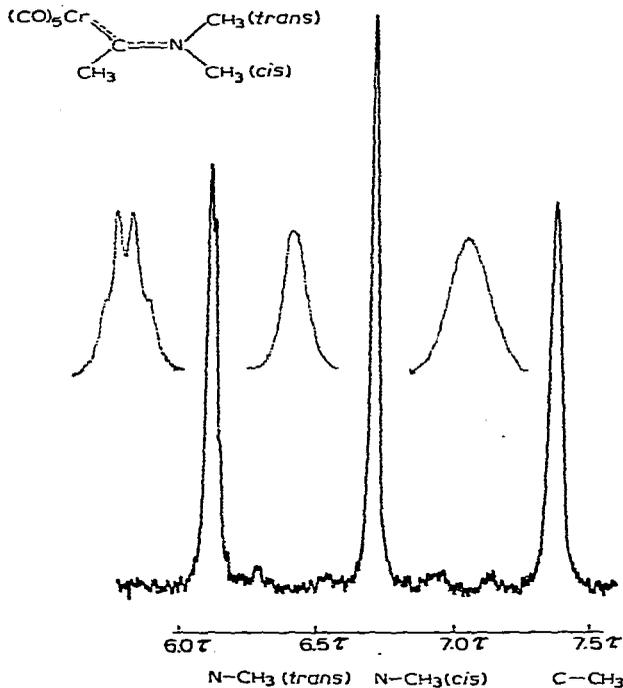


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von [(*N,N*-Dimethylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) (20%ige Chloroformlösung bei 30°).

erhaltenen NMR-Parameter. Die Zuordnung der Signale stützt sich auf drei Befunde:

1. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der Signale bei 6.13 und 6.70 τ * entspricht ziemlich genau der der Methylengruppen in [(*N,N*-Diäthylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom***, bei dem CH₃-Gruppe am Carbenkohlenstoff und Substituent am Stickstoff unterschieden werden können. Es erscheint einleuchtend, daß eine *trans*-Methylgruppe am Stickstoff bei Überführung in die *cis*-Position eine Änderung ihrer chemischen Verschiebung in ähnlicher Größenordnung erfährt, wie eine Methylengruppe bei derselben Operation.
2. Bei *N,N*-Dimethylacetamid wird eine *trans*-Kopplung der Methylgruppen von 0.4–0.5 Hz beobachtet, aber keine *cis*-Kopplung und keine Kopplung der Methylgruppen am Stickstoff untereinander^{4,6,7}.

Wir ordnen daher das Signal bei 6.13 τ mit der Aufspaltung von 0.85 Hz der *trans*-N-CH₃-Gruppe zu, das bei 6.70 τ mit der unaufgelösten Kopplung von etwa 0.3 Hz der *cis*-N-CH₃-Gruppe. Durch Überlagerung dieser beiden Kopplungen wird das C-CH₃-Signal breit und unstrukturiert.

* Alle τ -Werte dieser Arbeit sind auf das Signal des jeweiligen Lösungsmittels bezogen.

** Herrn Dr. J. A. Connor sei für Einsichtnahme in ein Übersichtsspektrum (in Chloroform) gedankt.

3. In Carbonsäure-*N,N*-dimethylamiden wird beim Wechsel von Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform zu einem aromatischen Lösungsmittel die zum Sauerstoff *trans*-ständige *N*-CH₃-Gruppe stärker als die andere nach höheren Feldern verschoben⁸⁻¹¹. Wie Tabelle 3 zeigt, wird auch beim Carbenkomplex die chemische

TABELLE 3

τ -WERTE VON [(*N,N*-DIMETHYLAMINO)METHYLCARBEN]PENTACARBONYLCHROM(0) IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN (20%IGE LÖSUNGEN)

	HCCl ₃	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₆
C-CH ₃	7.31	7.73	7.80
N-CH ₃ (<i>trans</i>)	6.13	6.58	6.78
N-CH ₃ (<i>cis</i>)	6.70	7.50	7.92

Verschiebung eines *N*-CH₃-Signals stärker als die des anderen (Quartett mit 0.85 Hz Aufspaltung) verändert, so daß dieses in Benzol sogar bei höheren Feldern als das C-CH₃-Signal erscheint. Seine Zuordnung als *cis*-*N*-CH₃-Signal wird dadurch bestätigt.

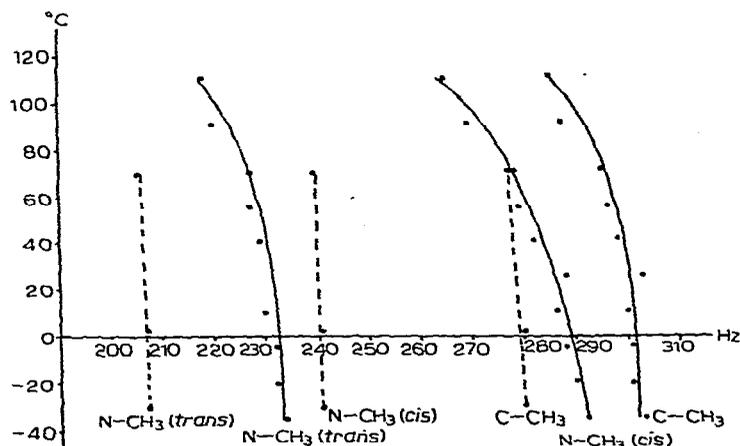


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methylgruppensignale von [(*N,N*-Dimethylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) relativ zum Lösungsmittel. 20%ige Lösungen in Chloroform (---) und Chlorbenzol (—).

In Fig. 4 ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der Methylgruppen wiedergegeben. Beim Erwärmen wandern alle Signale nach tieferen Feldern. In Chlorbenzol nimmt hierbei die *cis*-*N*-CH₃-Gruppe durch besonders große Änderung ihrer chemischen Verschiebung eine Sonderstellung ein. Dasselbe Phänomen wurde beim Erwärmen einer Benzollösung beobachtet; die bei Raumtemperatur oberhalb des C-CH₃-Signals liegende Absorption der *cis*-*N*-CH₃-Gruppe tritt bei 85° unterhalb auf¹².

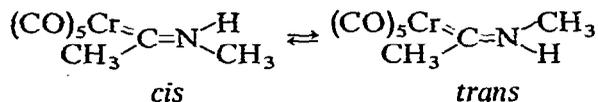
3. [(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0)

Das ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 2) zeigt ein breites Signal bei tiefem Feld, ein mäßig scharfes Dublett und ein mäßig scharfes Singlett. Das breite Signal stammt

vom Proton am Stickstoff. Die Temperaturabhängigkeit der Signalform entspricht der des NH_2 -Signals des unsubstituierten [(Aminomethyl)carben]pentacarbonylchroms. Bei -60° beträgt die Halbwertsbreite nur 16 Hz, bei -30° ca. 30 Hz, bei $+30^\circ$ 60 Hz und oberhalb $+50^\circ$ läßt sich ein verwaschenes Triplett beobachten (50%ige Acetonlösung); der übrige Teil des Spektrums verändert sich zwischen -60 und $+70^\circ$ praktisch nicht.

Das Dublett, dessen Intensität der des Singletts gleicht, läßt sich der Methylgruppe am Stickstoff zuordnen, da die Aufspaltung von etwa 5 Hz der Kopplungskonstante $J(\text{H}-\text{N}-\text{CH}_3)$ in *N*-Methylformamid und *N*-Methylacetamid gleicht^{4, 13-20}. Die Zuordnung wird unterstützt durch die Beobachtung, daß beim Austausch des Protons am Stickstoff gegen ein Deuteron das Dublett verschwindet und einem Singlett Platz macht¹², wobei gleichzeitig das $\text{C}-\text{CH}_3$ -Signal schärfer wird, was auf eine unaufgelöste CCH_3-NH -Kopplung hinweist. Trotzdem bleibt die Halbwertsbreite groß genug, um eine Kopplung von etwa 0.3 Hz mit der $\text{N}-\text{CH}_3$ -Gruppe abzuschätzen, die eine Beobachtung von $J(\text{CCH}_3-\text{NH})$ verhindert.

Im komplexgebundenen (*N*-Methylamino)methylcarben können die beiden Methylgruppen bezüglich der zentralen $\text{C}-\text{N}$ -Bindung *cis*- oder *trans*-ständig angeordnet sein.



Die NMR-spektroskopischen Befunde sprechen für das bevorzugte Vorliegen des *cis*-Isomeren, da

1. die kleine Kopplung der beiden Methylgruppen untereinander der *cis*-Kopplung zweier Methylgruppen im [(*N,N*-Dimethylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom entspricht,
2. die chemische Verschiebung der *N*-Methylgruppe eher der *cis*- als der *trans-N*-Methylgruppe im [(*N,N*-Dimethylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom gleicht,
3. das *trans*-Isomere eine Kopplung der Methylgruppen untereinander in der Größenordnung der *trans*-Kopplung zweier Methylgruppen im komplexgebundenen (*N,N*-Dimethylamino)methylcarben aufweisen sollte, weil auch in *N*-Methylacetamid, das nach UV-, Raman-, IR- und Dipoluntersuchungen^{21,22}, sowie nach den Ergebnissen der Elektronenbeugung²³ die *trans*-Anordnung bevorzugt, die Kopplung der beiden Methylgruppen untereinander in der gleichen Größenordnung (0.4–0.5 Hz)^{4,6,24} liegt wie die *trans*-Kopplung zweier Methylgruppen in *N,N*-Dimethylacetamid.

4. [(*N-tert-Butylamino*)methylcarben]pentacarbonylchrom(0)

Das Signal der Methylgruppe am Carbenkohlenstoff erscheint im ^1H -NMR-Spektrum als Dublett. Da diese Aufspaltung zwischen -25 und $+30^\circ$, ebenso beim Wechsel der Resonanzfrequenz* unverändert bleibt, rührt das Dublett nicht von verschiedenen Isomeren her, sondern ist auf Kopplung mit dem Proton am Stickstoff zurückzuführen (Tabelle 2). Weil die Kopplung in der Größenordnung der *trans*-

* Herrn Dr. K. E. Schwarzhaus sei für die Messung bei 100 MHz (Varian HA 100) gedankt.

(siehe auch Ref. 2), nehmen wir an, daß die Rotationsbarriere höher ist als in diesen Carbonsäureamiden.

Sind die beiden Substituenten R^1 und R^2 verschieden, so können *cis-trans*-Isomere auftreten. Die NMR-spektroskopischen Befunde sprechen dafür, daß die am Stickstoff einfach substituierten (Aminomethylcarben)pentacarbonylchrom-Komplexe in Lösung die *cis*-Form bevorzugen. Die Röntgenstrukturanalyse von [(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom hat gezeigt, daß bei dieser Verbindung auch im kristallinen Zustand das *cis*-Isomere begünstigt ist⁴¹. Nach orientierenden Vorversuchen scheint hingegen [(*N*-Methyl-*N*-äthylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom in beiden Isomeren zu existieren, da sich das ¹H-NMR-Spektrum als Überlagerung der Spektren von [(*N,N*-Dimethylamino)methylcarben]- und [(*N,N*-Diäthylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom deuten läßt. Von den kürzlich beschriebenen Bis[alkoxy(*N,N*-dialkylamino)carben]quecksilber(II)-Komplexen⁴² ($X = \text{Hg}$, $Y = \text{N}$, $R^3 = \text{OR}$) sollen drei Isomere isoliert werden können, wenn $R^1 \neq R^2$ (Ref. 43).

2. Stickstoff-Proton-Kopplungskonstanten

Die ¹⁴N-H-Kopplungskonstanten von 52 ± 5 Hz in (Aminomethylcarben)pentacarbonylchrom(0) und 55 ± 5 Hz im entsprechenden *N*-Methyl-Komplex stimmen recht gut mit 56 ± 5 Hz in Acetamid und 60 ± 5 Hz in *N*-Methylacetamid⁴⁴ überein. Durch Multiplikation von ¹⁴N-H-Kopplungen mit 1,4, dem Verhältnis der gyromagnetischen Verhältnisse von Stickstoff-¹⁵N und -¹⁴N, erhält man die entsprechenden ¹⁵N-H-Kopplungskonstanten (siehe z.B. Ref. 45). Aus Tabelle 1 entnommene Mittelwerte von 90,8 (in Aceton) bzw. 89,7 Hz (in Chloroform) sind jedoch viel größer als ein berechneter Wert von ca. 77 Hz. Auch ein für Acetamid berechneter Wert von 77,4 Hz ist wesentlich kleiner als die experimentell bestimmte Kopplung $J(^{15}\text{N-H}) = 89 \pm 2 \text{ Hz}$ ^{46,47}, die dem Mittelwert der Kopplung im komplexgebundenen Aminomethylcarben entspricht. Diese Diskrepanz mag daher rühren, daß die beobachteten "Triplets" (Fig. 1) eine Zwischenstufe zwischen Singlett und Triplett darstellen. Bei allen Übergangsstadien rücken aber die Maxima der äußeren Komponenten näher zusammen, als der doppelten Kopplungskonstante entspricht^{48,49}. Die größere Halbwertsbreite und damit geringere Höhe dieser Komponenten verschwindet auch bei sehr langen Relaxationszeiten nicht völlig⁴⁸⁻⁵⁰. Auffallend ist die Übereinstimmung der beiden unterschiedlichen ¹⁵N-H-Kopplungskonstanten mit den ebenfalls verschiedenen Kopplungen in Formamid (Tabelle 1). In Formamid macht sich, wie die Mikrowellenspektroskopie gezeigt hat, die Verschiedenheit der beiden N-H-Bindungen auch durch unterschiedliche Abstände von 1,002 (N-H²) und 1,014 Å (N-H¹)⁵¹ bemerkbar. Obgleich ein vergleichbarer Einfluß *cis*- oder *trans*-stehender Substituenten auch auf andere ¹⁵N-H-^{52,53} und ¹³C-H-Kopplungen⁵⁴ beobachtet worden ist, wurde für Acetamid nur eine ¹⁵N-H-Kopplungskonstante angegeben^{46,47}.

Von besonderem Interesse ist die Größe der ¹⁵N-H-Kopplung. Nachdem schon früher ein Zusammenhang zwischen Größe von ¹³C-H-Kopplungskonstanten und Hybridisierung bzw. *s*-Charakter von Bindungsoptionalen festgestellt worden war⁵⁵⁻⁵⁷, sind auch ¹⁵N-H-Kopplungen unter diesem Gesichtspunkt geprüft worden^{19,46,47,58,59}. Die oben genannten ¹⁵N-H-Kopplungskonstanten liegen in der Größenordnung wie die des Pyridiniumions [$J(^{15}\text{N-H}) = 90,5 \text{ Hz}$]⁴⁷, in dem der

Stickstoff sp^2 -Hybridisierung besitzt, während in Verbindungen, in denen die zur Bindung des Protons verwendeten Orbitale mehr p -Charakter aufweisen, wie etwa in Ammoniumchlorid und Ammoniak, $J(^{15}\text{N}-\text{H})$ nur 73.2 (Ref. 47) bzw. 61.2 Hz⁶⁰ beträgt. Die Größe der $^{15}\text{N}-\text{H}$ -Kopplung gibt allerdings nur die ungefähre sterische Anordnung wieder; z.B. ist in Formamid die $\text{C}-\text{NH}_2$ -Gruppe nicht völlig eben⁵¹. Die Röntgenstrukturanalyse von [(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom hat eine im wesentlichen ebene Anordnung des Carbenliganden ergeben⁴¹.

Die $^{15}\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3$ -Kopplung ist mit 4.2 (in Aceton) bzw. 4.6 Hz (in Chloroform) größer als die nur über zwei Bindungen reichenden $^{15}\text{N}-\text{CH}_3$ -Kopplungskonstanten in *N*-Methylformamid (1.2–1.4 Hz)¹⁹ oder *N,N*-Dimethylformamid (1.1–1.2 Hz)⁶¹. Doch ist auch die Kopplung von ^{14}N -Kernen^{62–65} und einer Reihe anderer Elemente^{66,67} mit den β -Protonen an diese gebundener Äthylreste häufig größer als mit den α -Protonen. Überraschenderweise ist in Acetamid $J(^{15}\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3)$ ebenfalls nur 1.3 Hz⁴⁷, doch wurde in einem Enamin für die entsprechende Kopplung ein eher vergleichbarer Wert von 2.7 Hz gefunden⁶⁸.

3. Proton-Proton-Kopplungskonstanten

Die geminale Kopplung $J(\text{H}-\text{N}-\text{H})$ ist beträchtlich größer als in Formamid (Tabelle 1). Ihre Größe ist stark vom Lösungsmittel abhängig, was in geringerem Maße auch bei Formamid der Fall ist³. Die Verringerung der absoluten Größe $|J_{\text{gem}}|$ beim Übergang von einem Lösungsmittel mit kleiner Dielektrizitätskonstante zu einem mit größerer [Chloroform- d $\epsilon=4.55$, Aceton- d_6 $\epsilon=19.8$ (Ref. 69)] kann zur Bestimmung des Vorzeichens so gedeutet werden⁷⁰, daß J_{gem} hier, wie in Formamid^{19,71}, positiv ist. Der gegenüber Formamid positivere Wert von J_{gem} mag durch den Ersatz von Sauerstoff gegen das elektropositivere Chrom bedingt sein, vergleichbar der Änderung der geminalen Kopplung $J(\text{H}-\text{C}-\text{H})$ von -3.2 Hz in Vinylfluorid auf $+7.1$ Hz in Vinylithium⁷², zumal die Einführung einer Methylgruppe in β -Stellung keinen großen Einfluß auf $J(\text{H}-\text{C}-\text{H})$ auszuüben scheint^{72,73}.

Die mit "Allylkopplungen" $[J(\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{H})]$ ⁷⁴ vergleichbaren Kopplungskonstanten $J(\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{H})$ liegen in den komplexgebundenen Aminomethylcarbenen mit 0.4 (*cis*) bzw. 0.8–1.2 Hz (*trans*) in der gleichen Größenordnung wie in Carbonsäureamiden^{14–20}. Die geringen Unterschiede der kleinen Kopplungskonstanten machen es schwer, eine deutliche Substituentenabhängigkeit zu entnehmen, doch zeigen massenspektroskopisch gemessene Ionisationspotentiale eine ungefährentsprechende Abstufung⁷⁵. Elektronendruck oder -sog der Substituenten machen sich in NMR- und Massenspektren bemerkbar.

Bereits bei der Untersuchung von Methoxymethylcarben-Komplexen des Chroms und Wolframs haben wir Kopplungen über das System $\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O}-\text{C}-\text{H}$ mit "Homoallylkopplungen" verglichen²⁵. Dieser Vergleich ist auch auf $\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{H}$ -Systeme anwendbar⁷⁴ und wir möchten ihn hier auf die komplexgebundenen Aminocarbene ausdehnen*. Das Auftreten einer "Homoallylkopplung" in [(*N,N*-Dimethylamino)methylcarben]- und [(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom gibt einen weiteren Hinweis auf den Doppelbindungscharakter der zentralen $\text{C}-\text{N}$ -Bindung. Die Röntgenstrukturanalyse von [(*N*-Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom ergab für den $\text{H}_3\text{C}-\text{N}$ -Abstand 1.51 Å, für den zentralen

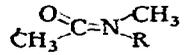
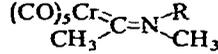
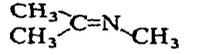
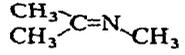
* Weitere die Homoallylkopplung betreffende Literaturhinweise siehe Ref. 25.

C-N-Abstand 1.33 \AA^{41} . Während ersterer sogar etwas größer als der einer normalen C-N-Einfachbindung (1.47 \AA^{76}) ist, entspricht letzterer dem durchschnittlichen, zentralen C-N-Abstand in Carbonsäureamiden (1.33 \AA^{76}).

Betrachtet man mit aller Vorsicht die "Homoallylkopplung" als Maß für den π -Charakter der zentralen "Doppelbindung"²⁵, so scheinen die Aminomethylcarben-

TABELLE 4

"HOMOALLYLKOPPLUNGSKONSTANTEN" ÜBER C-N-BINDUNGEN OFFENKETTIGER SYSTEME

	R	J_{cis} (Hz)	J_{trans} (Hz)
	H		0.4-0.5 ^{4,6,24}
	CH ₃	0	0.4-0.5 ^{4,6,7,13}
	H	0.3 ^a	
	CH ₃	0.3	0.85 ^a
		0.7	1.35 ⁷⁷

^a Diese Arbeit.

Komplexe, wie Tabelle 4 lehrt, zwischen Carbonsäureamiden und Schiffischen Basen zu stehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Zur Aufnahme der Spektren diente ein A 60-Spektrometer der Firma Varian mit einem V-6057 System zur Messung bei verschiedenen Temperaturen. Vor und nach jeder Messung wurde die Temperatur mittels Methanol bzw. Äthylenglykol als Eichsubstanzen kontrolliert. Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung mit Stickstoff gesättigt.

(Aminomethylcarben)pentacarbonylchrom wurde durch Umsetzung von (Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom^{78,79} mit Ammoniak erhalten⁸⁰. Die Reaktion des gleichen Ausgangsmaterials mit Methylamin bzw. Dimethylamin führte zu den entsprechenden [(N-Methylamino)methylcarben]- bzw. [(N,N-Dimethylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom-Komplexen¹². Zur Darstellung von [(Amino-¹⁵N)methylcarben]pentacarbonylchrom wurde das nötige Ammoniak aus Ammonium-¹⁵N-sulfat (95% ¹⁵N) in Freiheit gesetzt. Die [(N-tert-Butylamino)methylcarben]-, [(N-p-Methoxyphenylamino)methylcarben]- und [(N-p-Trifluormethylphenylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom-Komplexe wurden dankenswerter Weise von Herrn Dr. J. A. Connor zu Verfügung gestellt⁸¹.

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und der NATO (Grant Nr. 269) danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, den Herren Dr. G. E. HERBERICH und Dr. C. G. KREITER für wertvolle Diskussionen, der Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie der Technischen Hochschule München für zeitweilige Benützung ihres Varian A 60-Spektrometers.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) P15.
- 2 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *Naturwissenschaften*, 54 (1967) 615.
- 3 B. SUNNERS, L. H. PIETTE UND W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 681.
- 4 D. G. DE KOWALEWSKI UND V. J. KOWALEWSKI, *Ark. Kemi*, 16 (1961) 373.
- 5 G. C. PIMENTEL UND A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond*, W. H. Freeman, San Francisco, 1960, S. 147.
- 6 D. G. DE KOWALEWSKI, *J. Phys. Radium*, 23 (1962) 255.
- 7 R. C. NEUMANN, JR. UND L. B. YOUNG, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1777.
- 8 J. V. HATTON UND R. E. RICHARDS, *Mol. Phys.*, 3 (1960) 253.
- 9 J. V. HATTON UND R. E. RICHARDS, *Mol. Phys.*, 5 (1962) 139.
- 10 J. RONAYNE UND D. H. WILLIAMS, *Chem. Commun.*, (1966) 712.
- 11 J. RONAYNE UND D. H. WILLIAMS, *J. Chem. Soc., B*, (1967) 540.
- 12 U. KLABUNDE, Dissertation Northwestern University, Evanston, Ill., 1967.
- 13 V. J. KOWALEWSKI UND D. G. DE KOWALEWSKI, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 1272.
- 14 V. J. KOWALEWSKI UND D. G. DE KOWALEWSKI, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 1794.
- 15 C. FRANCONI, *Z. Elektrochem.*, 65 (1961) 645.
- 16 J. G. POWLES UND J. H. STRANGE, *Disc. Faraday Soc.*, 34 (1962) 30.
- 17 E. W. RANDALL UND J. D. BALDESCHWIELER, *J. Mol. Spectrosc.*, 8 (1962) 365.
- 18 J. D. BALDESCHWIELER UND E. W. RANDALL, *Chem. Rev.*, 63 (1963) 81.
- 19 A. J. BOURN UND E. W. RANDALL, *Mol. Phys.*, 8 (1964) 567.
- 20 L. A. LAPLANCHE UND M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 337.
- 21 S. MIZUSHIMA, T. SIMANOUTI, S. NAGAKURA, K. KURATANI, M. TSUBOI, H. BABA UND O. FUJIOKA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 3490.
- 22 S. MIZUSHIMA, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Academic Press, New York, 1954.
- 23 M. KIMURA UND M. AOKI, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 26 (1953) 429.
- 24 A. BERGER, A. LOEWENSTEIN UND S. MEIBOOM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 62.
- 25 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 209.
- 26 A. MANNSCHRECK, *Tetrahedron Lett.* (1965) 1341.
- 27 T. H. SIDDALL, III, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1 (1965) 155.
- 28 H. KESSLER UND A. RIEKER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 708 (1967) 57.
- 29 M. T. ROGERS UND J. C. WOODBREY, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 540.
- 30 R. C. NEUMANN, JR., N. D. ROARK UND V. JONAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 3413.
- 31 D. G. GEHRING, W. A. MOSHER UND G. S. REDDY, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 3436.
- 32 C. W. FRYER, F. CONTI UND C. FRANCONI, *Ric. Sci.*, 35 (1965) 788.
- 33 A. MANNSCHRECK, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1032.
- 34 W. WALTER, G. MAERTEN UND H. ROSE, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 691 (1966) 25.
- 35 A. LOEWENSTEIN, A. MELERA, P. RIGNY UND W. WALTER, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 1597.
- 36 R. C. NEUMANN, JR. UND L. B. YOUNG, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 2570.
- 37 J. H. CRABTREE UND D. J. BERTELLI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5384.
- 38 H. S. GUTOWSKY UND C. H. HOLM, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 1228.
- 39 J. DELMAN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 29 (1962) 1.
- 40 F. A. BOVEY, *Chem. Eng. News.*, 43 No. 35 (1965) 98.
- 41 P. E. BAIKIE, E. O. FISCHER UND O. S. MILLS, *Chem. Commun.*, (1967) 1199.
- 42 U. SCHÖLLKOPF UND F. GERHARDT, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 578.
- 43 U. SCHÖLLKOPF UND F. GERHARDT, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 990.
- 44 J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 4495.
- 45 J. D. BALDESCHWIELER, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 152.
- 46 J. B. LAMBERT, B. W. ROBERTS, G. BINSCH UND J. D. ROBERTS, in B. PESCE (Ed.), *Nuclear Magnetic Resonance in Chemistry*, Academic Press, New York, 1965, S. 269.
- 47 G. BINSCH, J. B. LAMBERT, B. W. ROBERTS UND J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5564.
- 48 J. A. POPLE, *Mol. Phys.*, 1 (1958) 168.
- 49 M. SUZUKI UND R. KUBO, *Mol. Phys.*, 7 (1964) 201.
- 50 R. A. OGG, JR. UND J. D. RAY, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 1515.
- 51 C. C. COSTAIN UND J. M. DOWLING, *J. Chem. Phys.*, 32 (1960) 158.
- 52 J. B. LAMBERT, W. L. OLIVER UND J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 5085.

- 53 J. P. KINTZINGER UND J. M. LEHN, *Chem. Commun.*, (1967) 660.
- 54 G. J. KARABATSOS, R. A. TALLER UND F. M. VANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2327.
- 55 J. N. SHOOLERY, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959) 1427.
- 56 C. JUAN UND H. S. GUTOWSKY, *J. Chem. Phys.*, 37 (1962) 2198.
- 57 R. M. LYNDEN-BELL UND N. SHEPPARD, *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 269 (1962) 385.
- 58 E. W. RANDALL UND J. J. ZUCKERMANN, *Chem. Commun.*, (1966) 732.
- 59 E. W. RANDALL, J. J. ELLNER UND J. J. ZUCKERMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 622.
- 60 R. A. BERNHEIM UND H. BATIZ-HERNANDEZ, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 3446.
- 61 A. J. BOURN UND E. W. RANDALL, *J. Mol. Spectrosc.*, 13 (1964) 29.
- 62 E. BULLOCK, D. G. TUCK UND E. J. WOODHOUSE, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 2318.
- 63 J. M. ANDERSON, J. D. BALDESCHWIELER, D. C. DITTMER UND W. D. PHILLIPS, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 1260.
- 64 M. FRANCK-NEUMANN UND J. M. LEHN, *Mol. Phys.*, 7 (1963/64) 197.
- 65 E. W. RANDALL UND D. SHAW, *Spectrochim. Acta Part A*, 23 (1967) 1235.
- 66 P. T. NARASIMHAN UND M. T. ROGERS, *J. Chem. Phys.*, 34 (1961) 1049.
- 67 J. W. EMSLEY, J. FEENEY UND L. H. SUTCLIFFE, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*, Vol. II, Pergamon Press, 1966, S. 688.
- 68 G. O. DUDEK UND E. P. DUDEK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 4283.
- 69 Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. No. 514 (1951), zitiert in Ref. 70.
- 70 S. L. SMITH UND R. H. COX, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 2848.
- 71 A. J. BOURN, D. G. GILLIES UND E. W. RANDALL, *loc. cit.* 43, S. 277.
- 72 J. A. POPLER UND A. A. BOTHNER-BY, *J. Chem. Phys.*, 46 (1965) 1339.
- 73 M. L. MADDOX, S. L. STAFFORD UND H. D. KAESZ, *Advan. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 1.
- 74 S. STERNHELL, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 14 (1964) 15.
- 75 J. MÜLLER, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 76 *Tables of Interatomic Distances in Molecules and Ions*, Supp. 1956–1959, Chem. Soc. Special Publication No. 18, 1956.
- 77 G. A. OLAH UND P. KREIENBÜHL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4756.
- 78 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 79 R. AUMANN UND E. O. FISCHER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 900.
- 80 U. KLABUNDE UND E. O. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- 81 J. A. CONNOR UND E. O. FISCHER, *Chem. Commun.*, (1967) 1024.

J. Organometal. Chem., 13 (1968) 387–398