

Preliminary communication

Übergangsmetall-Carben-Komplexe

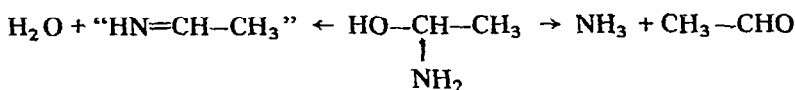
XXXIII\*. Umsetzung von (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0) mit 1-Aminoäthanol

L. KNAUSS und E.O. FISCHER

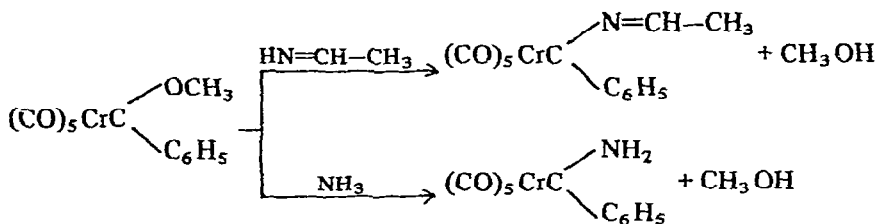
*Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. Juli 1971)

Bereits früher hatten wir berichtet, dass die Umsetzung von (Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom(0) mit Oximen zu Imin- und Alkylidenaminocarben-Komplexen führt<sup>2,3</sup>. Die Darstellung eines Äthylidenaminocarben-Komplexes war jedoch auf diese Weise nicht gelungen. Wir setzten nun (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0)<sup>4</sup> mit 1-Aminoäthanol, dem Ammoniakaddukt des Acetaldehyds, in Äther um. Bei der chromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielten wir im wesentlichen zwei Zonen, von denen die schneller wandernde ein orangegelbes Produkt ergab, das wir IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopisch als (Äthylidenaminophenylcarben)pentacarbonylchrom(0) charakterisieren konnten, während die zweite Zone bereits bekanntes hellgelbes (Aminophenylcarben)pentacarbonylchrom(0) enthielt<sup>5</sup>. Die Bildung der beiden Komplexe lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass 1-Aminoäthanol in der Reaktionslösung formal in zwei verschiedenen Weisen dissoziieren kann:



Die so entstandenen Dissoziationsprodukte Ammoniak und das nicht gesichert in Substanz fassbare Acetaldimin können nun ihrerseits die Methoxygruppe des Carben-Komplexes unter Bildung der beobachteten Komplexe substituieren:



\*XXXII. Mitteilung siehe Ref. 1.

(Äthylidenaminophenylcarben)pentacarbonylchrom(0) ist in Pentan mässig, in Benzol, Äther und Aceton gut löslich. In Wasser löst es sich nicht. Aus Pentan umkristallisiert fällt es in gelben Nadeln vom Schmp.  $58^\circ$  an. Es zeigt im IR-Spektrum im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich (in n-Hexan)\*, wie auch schon früher bei anderen Alkylidenaminocarben-Komplexen beobachtet<sup>3</sup>, nur zwei Banden, deren längerwellige jedoch deutlich erkennbar eine Schulter aufweist. Offenbar fallen auch hier die *E*-Bande und die  $A_1^1$ -Bande annähernd zusammen. Es ergibt sich so das für  $C_{4v}$ -Symmetrie der  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppierung typische Bild mit folgenden Absorptionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 2055 m ( $A_1^1$ ); 1936 vs (*E*); 1931 (sh) ( $A_1^1$ ) (m = mittel; vs = sehr stark, sh = Schulter). Eine eindeutige Zuordnung der  $\nu(\text{C}=\text{N})$  Streckschwingung ist im IR-Spektrum nicht möglich. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in Aceton- $d_6$ )\*\* beobachtet man neben dem Phenylprotonensignal bei  $\tau$  2.44 mit der relativen Intensität 5 das Signal des CH-Protons bei  $\tau$  2.66 mit der relativen Intensität 1 (Quartett,  $J(\text{HH}) = 6$  Hz) und das Methylprotonensignal bei  $\tau$  7.73 (Dublett,  $J(\text{HH}) = 6$  Hz) mit der relativen Intensität 3.

#### PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Alle nachfolgenden Arbeiten wurden in trockener  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt, die Lösungsmittel waren über Calciumhydrid getrocknet und mit  $\text{N}_2$  gesättigt. Das zum Chromatographieren verwendete Kieselgel\*\*\* wurde bei Raumtemp. am Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt.

In einem 150 ml Zweihalskolben mit Rückflusskühler und zusätzlichem Hahnansatz für Inertgas wird 1.0 g (3.2 mMol) (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0)<sup>4</sup> in ca. 60 ml Äther gelöst, und dann 1.0 g (16.3 mMol) 1-Aminoäthanol unter starkem Rühren hinzugegeben. Man erwärmt am Rückfluss bis sich die Farbe nach ca. 35 Min. von rot nach hellorange verändert hat. Nach dem Abziehen des Äthers wird der Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert und die auf ca. 20 ml eingeengte Lösung an einer  $20 \times 1.5$  cm Kieselgelsäule mit Pentan chromatographiert. Es werden zunächst zwei Zonen beobachtet, nämlich eine schneller wandernde orangefelbe und eine langsamer wandernde gelbe. Die orangefelbe Zone spaltet, nachdem sie ca. 5 cm gewandert ist, in zwei Zonen annähernd gleicher Färbung auf, von denen die erste nur sehr schwach ist. Nun wird mit Pentan/Benzol 3/1 eluiert, und die erste, schwache orangefelbe Zone verworfen. Aus der zweiten wird das Lösungsmittelgemisch abgezogen und der Rückstand zweimal aus Pentan zwischen  $+30^\circ$  und  $-30^\circ$  umkristallisiert. Man erhält so (Äthylidenaminophenylcarben)pentacarbonylchrom(0) von Schmp.  $58^\circ$  in einer Ausbeute von 59 mg (5.7% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCH}_3$ . (Gef.: C, 52.22; H, 2.81; Cr, 15.93; N, 4.29; O, 24.50 Mol.-Gew. massenspektrometr. 323.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CrNO}_5$  ber.: C, 52.02; H, 2.68; Cr, 16.09; N, 4.33; O, 24.75% Mol.-Gew. 323.24.)

Die nachfolgende hellgelbe Zone enthält gelbes (Aminophenylcarben)pentacarbonylchrom(0)<sup>5</sup> vom Schmp.  $79^\circ$ .

\*Perkin-Elmer 21, LiF-Optik.

\*\*Varian A-60, ca. zwanzigprozentige Lösung.

\*\*\*Kieselgel der Fa. Merck, Darmstadt, Korngrösse 0.05–0.2 mm.

## DANK

Wir danken Herrn Doz. Dr. J. Müller für die Aufnahme des Massenspektrums.

## LITERATUR

- 1 E.O. Fischer und H.-J. Beck, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer und L. Knauss, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1262.
- 3 L. Knauss und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3744.
- 4 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 5 M. Leupold, *Diss. T.U. München* 1971.

*J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C68-C70