

ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE XXVIII*. REAKTIONEN VON (METHOXYPHENYLCARBEN)PENTA- CARBONYLCHROM(0) MIT AMINEN

E. O. FISCHER, B. HECKL

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

H. WERNER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 13. November 1970)

SUMMARY

(Methoxyphenylcarbene)pentacarbonylchromium(0) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (III) reacts with primary amines RNH_2 ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) to give the aminophenylcarbene complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHR})\text{C}_6\text{H}_5$ in nearly quantitative yields. The corresponding amine complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}$ are also formed in very small amounts as by-products. The reaction of (III) with pyridine leads to the formation of $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ (IV) and *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Py}_2$ (V) by cleavage of the metal-carbene bond. The ratio of (IV)/(V) markedly depends on the reaction conditions. The mechanism of formation of the pyridine complexes will be discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

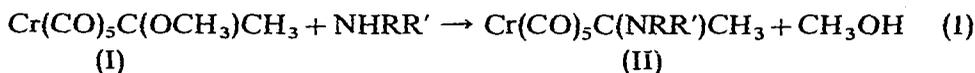
Die Umsetzung von (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (III) mit primären Aminen RNH_2 ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) führt in nahezu quantitativer Ausbeute zu den Aminophenylcarben-Komplexen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHR})\text{C}_6\text{H}_5$. Als Nebenprodukte werden in sehr geringer Menge die entsprechenden Amin-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}$ gebildet. Die Reaktion von (III) mit Pyridin ergibt unter Spaltung der Metall-Carben-Bindung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ (IV) und *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Py}_2$ (V), deren Verhältnis deutlich von den Reaktionsbedingungen abhängt. Ein Vorschlag für den Mechanismus der Bildung von (IV) und (V) aus (III) wird diskutiert.

EINLEITUNG

(Methoxymethylcarben)pentacarbonylchrom(0) reagiert mit Ammoniak sowie mit primären und sekundären Aminen unter Bildung der entsprechenden Amino-

* XXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

carben-Komplexe²⁻⁴. Ueber den präparativen Anwendungsbereich der Aminolyse-reaktion nach Gl.(1) und über die Eigenschaften der Verbindungen (II) hatten wir kürzlich zusammenfassend berichtet⁵.



Eine kinetische Studie, die Aufschluss über den Mechanismus dieser Umsetzung geben sollte, führte zunächst auf Grund methodischer Schwierigkeiten zu keinem Erfolg. Das Ausgangsprodukt (I) und die entstehenden Verbindungen (II) zeigten sich in ihren spektroskopischen Eigenschaften als so ähnlich, dass eine exakte Konzentrationsbestimmung von (I) bzw. (II) nicht durchgeführt werden konnte.

Als Alternative bot sich hier die Wahl von (Methoxyphenylcarben)pentacarbonylchrom(0)—einer im Gegensatz zu (I) und (II) sowie $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NRR}')\text{C}_6\text{H}_5$ rotgefärbten Verbindung—als Ausgangssubstanz an. Wir berichten in dieser Arbeit über die Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHR})\text{C}_6\text{H}_5$ ($\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) und über die Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ mit Pyridin.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

(1). Darstellung und Eigenschaften der Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHR})\text{C}_6\text{H}_5$

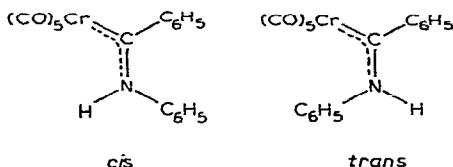
Gibt man zu einer ätherischen Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (III) die äquivalente Menge Cyclohexylamin und erwärmt unter Rühren auf $\sim 35^\circ$, so schlägt innerhalb weniger Minuten die Farbe von Rot nach Gelb um. Nach Abziehen des Solvens und chromatographischer Trennung lassen sich zwei gelbe, kristalline Substanzen isolieren, denen auf Grund der Elementaranalyse die Zusammensetzung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})\text{C}_6\text{H}_5$ zukommt. Daneben entsteht in sehr geringer Menge Chromhexacarbonyl. Der (Cyclohexylamino)phenylcarben-Komplex, der als Hauptprodukt der Umsetzung mit $\sim 97\%$ iger Ausbeute erhalten wird, bildet gelbe, leidlich luftbeständige Kristalle, die aus n-Hexan umkristallisiert werden können; sie sind in polaren organischen Solvenzien sehr gut löslich. Das als Nebenprodukt entstehende (Cyclohexylamin)pentacarbonylchrom(0) war bereits früher durch direkte Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ dargestellt worden⁶.

n-Butylamin und Benzylamin reagieren mit (III) analog wie Cyclohexylamin. Die dabei gebildeten Carbenkomplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHC}_4\text{H}_9)\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ lassen sich allerdings nicht als Feststoffe sondern nur als gelbgrüne Öle isolieren. In Äther und Benzol sind sie leicht, in n-Hexan dagegen schwer löslich.

Bei der Reaktion von (III) und Anilin trat auch nach mehrstündigem Rühren in siedendem Äther keine Farbänderung ein. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand erwies sich jedoch im Gegensatz zu der Ausgangsverbindung als in n-Hexan nur teilweise löslich. Die damit nahegelegte Vermutung, dass doch eine Umsetzung eingetreten war, wurde durch die Analyse der in n-Hexan schwerlöslichen Substanz bestätigt; sie entsprach exakt der des gesuchten Anilino-phenylcarben-Komplexes.

Aus der n-Hexan-Lösung konnten nach Chromatographie neben sehr wenig

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ zwei Verbindungen isoliert werden: in $\sim 4\%$ iger Ausbeute $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$ ⁷ und in $\sim 80\%$ iger Ausbeute $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$. Die orangegelben Kristalle des Aminocarbon-Komplexes, die aus der in n-Hexan löslichen Fraktion erhalten wurden, unterscheiden sich in ihrem Schmelzpunkt deutlich von denjenigen, die in n-Hexan schwer löslich sind. Wahrscheinlich handelt es sich hier um *cis/trans*-Isomere, wie sie z.B. auch für [(Methylamino)methylcarben]pentacarbonylchrom(0) nachgewiesen sind⁸.



Die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich sowie die Fragmentierungsschemata in den Massenspektren der beiden isomeren Verbindungen sind praktisch identisch.

Angaben über die CO-Valenzschwingungen der Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-C}(\text{NHR})\text{C}_6\text{H}_5$ sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wie in den Spektren der analogen Aminomethylcarben-Komplexe⁴ finden sich auch hier jeweils 4 CO-Banden, deren Lage nur relativ wenig von der Art des Substituenten R abhängig ist. Es fällt auf, dass die A_1 -Schwingung, die in substituierten Metallcarbonylen als ein empfindliches Mass

TABELLE 1

 CO-VALENZSCHWINGUNGEN DER VERBINDUNGEN $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ IN n-HEXAN^a

X	A_1	B_1	E	A_1
OCH_3	2061 s	1986 w	1945 ss	1951 ss
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	2059 s	1976 w	1937 ss	1923 s
$\text{NH}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$	2057 s	1976 w	1935 ss	1917 s
NHC_6H_5	2053 s	1978 w	1934 ss	1919 ss
$\text{NHC}_6\text{H}_{11}$	2053 s	1972 w	1928 ss	1915 ss

^a Angabe in cm^{-1} ; w = schwach, s = stark, ss = sehr stark.

für den Donor/Akzeptor-Charakter der Nicht-CO-Liganden gilt, in den Spektren der Aminocarbon-Komplexe bei etwas kleineren Wellenzahlen als im Spektrum der Ausgangsverbindung auftritt. Dieser Befund weist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen^{4,5} darauf hin, dass Aminocarbene offensichtlich bessere Donor-(bzw. schwächere Akzeptor-)Liganden als Alkoxy-carbene sind. Vermutlich vermag der im Vergleich zum Sauerstoff weniger elektronegative Stickstoff eine stärkere $p\pi\text{-}p\pi$ -Bindung mit dem Carbenkohlenstoff zu bilden, was zu einer Erhöhung der Elektronendichte am C_{Carben} -Atom und damit zu einem besseren Donorvermögen des Aminocarbon-Liganden führen könnte.

Tabelle 2 gibt die Lage des im sichtbaren Bereich auftretenden Absorptionsmaximums der Ausgangsverbindung (III) und der Aminophenylcarben-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHR})\text{C}_6\text{H}_5$ wieder. Für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ erscheint die Bande (die wahrscheinlich einem $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang entspricht⁹) bei deutlich kleineren Wellenzahlen als für $\text{R} = \text{n-C}_4\text{H}_9$, C_6H_{11} und $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, was einen der Erwartung entsprechenden geringeren Donor- bzw. besseren Akzeptorcharakter der Liganden $\text{C}(\text{NHAr})\text{C}_6\text{H}_5$ gegenüber $\text{C}(\text{NHAlkyl})\text{C}_6\text{H}_5$ anzeigt. Der Logarithmus der Extinktionskoeffizienten

TABELLE 2

FARBE UND ABSORPTIONSMAXIMUM DER VERBINDUNGEN $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ IN N-HEXAN

X	Farbe der Verbindung	Lage des Maximums (cm^{-1})
OCH_3	Rot	24630
NHC_6H_5	Orange gelb	25320
$\text{NHC}_6\text{H}_{11}$	Zitronengelb	27320
$\text{NH}(\text{n-C}_4\text{H}_9)$	Hellgelb	27550
$\text{NH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)$	Hellgelb	27620

$\log \epsilon_{\text{max}}$ ist bei allen in Tabelle 2 angeführten Verbindungen etwa gleich gross und beträgt $3.8 \pm 0.1 \text{ cm}^2/\text{mMol}$.

(2). *Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ mit Pyridin*

Die Reaktion der Verbindung (I) mit Pyridin hatte U. Klabunde² bereits früher kurz untersucht und als Reaktionsprodukt in $\sim 33\%$ iger Ausbeute Pyridin-pentacarbonylchrom(0) isoliert. Damit war der Beweis erbracht, dass Lewis-Basen mit Alkoxyorganylcarben-Komplexen auch unter Substitution des Carbenliganden, d.h. Spaltung der Metall-Carben-Bindung, reagieren können. Wie Untersuchungen über Umsetzungen von (I) und (III) mit tertiären Phosphinen gezeigt hatten¹⁰, sollte eine solche Spaltung der Metall-Carben-Bindung noch bereitwilliger erfolgen, wenn man von dem Methoxyphenylcarben-Komplex als Ausgangsverbindung ausgeht. Wir hofften, dass es auf diese Weise möglich sei, die Kinetik der ursprünglich² nach Gl. (2) formulierten Ligandenverdrängungsreaktion zu ermitteln.



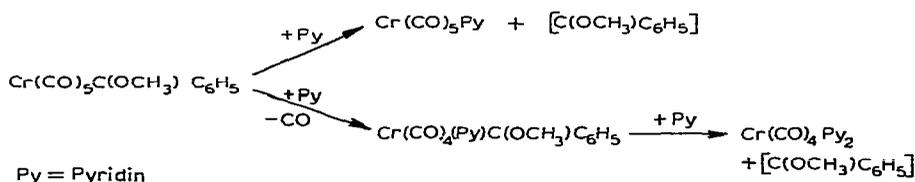
Als Methode zur Konzentrationsbestimmung schien die IR-Spektroskopie geeignet, da vor allem im Bereich zwischen 1900 und 2000 cm^{-1} die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Carben- und des Pyridin-Komplexes⁶ deutlich getrennt sind.

Setzt man (III) mit Pyridin (Molverhältnis 1/10) z.B. in n-Decan bei $\sim 70^\circ$ um, so beobachtet man in den IR-Spektren der in Zeitabständen von etwa 10 Min entnommenen Reaktionsproben zwar eine stetige Abnahme der Intensität der CO-Banden des Ausgangsprodukts, jedoch keine proportionale Zunahme der intensivsten $\nu(\text{CO})$ -Schwingung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NC}_5\text{H}_5$ bei 1919 cm^{-1} . Dafür tritt in den Spektren (besonders bei den Umsetzungen, die bei noch höherer Temperatur durchgeführt wurden) eine starke Bande bei 1988 cm^{-1} auf, die auf die Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ als Zersetzungsprodukt hinweist. Auch unter geänderten Reaktionsbedingungen (grösserer Pyridin-Ueberschuss, niedrigere Temperatur, Dioxan oder Benzol als Solvens) war die Entstehung von Chromhexacarbonyl nicht zu verhindern, so dass vorerst auf genauere kinetische Messungen verzichtet werden musste.

Um zu einer qualitativen Aussage über den Reaktionsverlauf zu kommen, wurde die Umsetzung von (III) und Pyridin auch im präparativen Massstab durchgeführt und die Ausbeute der einzelnen Reaktionsprodukte bestimmt. Dabei zeigte sich, dass neben $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ (IV) und wenig $\text{Cr}(\text{CO})_6$ noch *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Py}_2$ (V) und geringe Mengen einer nicht näher untersuchten braunen Substanz gebildet werden.

Die Gesamtausbeute der Pyridin-Komplexe beträgt im Durchschnitt $\sim 80\%$. Das Verhältnis von (IV) und (V) hängt sehr stark von den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab: bei niedrigeren Temperaturen und einem nur geringen Pyridin-Ueberschuss überwiegt das Pentacarbonyl-, bei höheren Temperaturen (z.B. in siedendem n-Hexan) und grossem Pyridin-Ueberschuss dagegen das Tetracarbonyl-Derivat.

Die Bildung des Komplexes (IV), der auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in n-Decan oder n-Hexan in den IR-Spektren der Reaktionslösungen nicht zu erkennen ist, kann unter den von uns angewandten Bedingungen wahrscheinlich nicht aus Pyridinpentacarbonylchrom(0) erfolgen. Hieber und Mühlbauer¹¹ gelang die Darstellung von (V) aus (VI) und überschüssigen Pyridin erst im Einschmelzrohr bei $\sim 200^\circ$; unter milderer Bedingungen, z.B. auf photochemischem Wege¹², wurde ausgehend von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Pyridin nur das Pentacarbonyl erhalten. Wir nehmen daher an, dass bei der Reaktion von (III) und Pyridin die Komplexe (IV) und (V) in zwei Parallelschritten gebildet werden:



Dieser Vorschlag steht in Einklang mit den oben schon erwähnten Ergebnissen¹⁰ von Untersuchungen über die Umsetzungen der Carben-Komplexe (I) und (III) mit tertiären Phosphinen. Hierbei entstehen neben den durch Substitution einer CO-Gruppe gebildeten Verbindungen *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{C}(\text{OCH}_3)\text{R}'$ ($\text{R}' = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$) auch die Phosphin-metallcarbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PR}_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2$, und zwar vor allem dann, wenn R ein Alkylrest und das entsprechende Phosphin daher stark basisch ist. Die Spaltung der Metall-Carben-Bindung bei der Umsetzung von (III) sowohl mit PR_3 als auch mit Pyridin wird vermutlich durch einen nucleophilen Angriff des substituierenden Agens auf das C_{Carben} -Atom initiiert¹⁰.

Für die Weiterreaktion des bei der Bildung von (IV) und (V) verdrängten Carbenrestes haben wir uns ebenfalls interessiert. Wie bereits kurz berichtet¹³, entsteht sowohl bei der Reaktion von (III) mit Pyridin als auch bei der thermischen Zersetzung von (III) ein Gemisch von *cis*- und *trans*- α, α' -Dimethoxystilben, d.h. es findet formal eine Dimerisierung des Methoxyphenylcarbena statt. Die Frage, ob ein solches Carben tatsächlich als Zwischenverbindung auftritt, ist vorerst noch ungeklärt¹⁴; ihre Beantwortung muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Spektrophotometer Perkin-Elmer 21, zur Aufnahme der UV-Spektren ein Gerät Beckman DK 2. Die Darstellung der Ausgangsverbindung (III) erfolgte nach Literaturangaben¹³.

(a). $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_{11})\text{C}_6\text{H}_5$

Zu der roten Lösung von 1.08 g (3.46 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in 40 ml Diäthyläther gibt man unter Rühren 0.8 ml (7 mMol) Cyclohexylamin. Bei der Siedetemperatur des Äthers wird die Lösung innerhalb 10 Min hellgelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der verbleibende Rückstand in einem n-Hexan/Benzolgemisch 1/10 über Kieselgel (Merck, 0.05–0.2 mm, 2% H_2O) chromatographiert. Es werden 2 Fraktionen erhalten. Aus der intensiver gefärbten isoliert man nach Abziehen des Solvens und Umkristallisation aus n-Hexan/Äther zitronengelbe Nadeln. Ausbeute 1.28 g entspr. 97% bezogen auf (III). Schmp. 63°. (Gef.: C, 57.26; H, 4.66; Cr, 13.60; N, 3.80; O, 21.05; Mol.-Gew. massenspektrometr. 379. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{CrNO}_5$ ber.: C, 56.99; H, 4.52; Cr, 13.71; N, 3.69; O, 21.09%; Mol.-Gew., 379.36.)

Aus der zweiten Fraktion der Chromatographie erhält man eine geringe Menge gelber Kristalle von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$. Ausbeute ~20 mg entspr. 2% bezogen auf (III). Schmp. 101–102° (Lit.¹⁵ 103°).

(b). $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHC}_4\text{H}_9)\text{C}_6\text{H}_5$

Darstellung analog wie unter (a) beschrieben, aus 1.25 g (4.01 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ und 0.79 ml (8 mMol) n-Butylamin. Das Reaktionsprodukt wird nach Chromatographie an Kieselgel und Abziehen des Solvens als gelbgrünes Oel isoliert. Ausbeute 1.4 g entspr. 98% bezogen auf (III). (Gef.: C, 54.45; H, 4.22; N, 4.17. $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{CrNO}_5$ ber.: C, 54.39; H, 4.28; N, 3.96%.)

(c). $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$

Darstellung analog wie unter (a) beschrieben, aus 1.32 g (4.23 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ und 0.9 ml (8.25 mMol) Benzylamin. Gelbgrünes Oel. Ausbeute 1.62 g entspr. 98% bezogen auf (III). (Gef.: C, 59.18; H, 3.41; N, 3.93. $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{CrNO}_5$ ber.: C, 58.91; H, 3.38; N, 3.62%.)

(d). $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$

1.03 g (3.3 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ und 0.6 ml (6.5 mMol) Anilin werden in 40 ml Diäthyläther unter Rückfluss gerührt. Auch nach 5 Stdn. ist noch keine Farbänderung eingetreten. Die Reaktionslösung wird durch eine G4-Fritte filtriert und der Äther am Vakuum entfernt. Zu dem orangefarbenen Rückstand gibt man 30 ml n-Hexan, rührt einige Minuten und filtriert über eine G3-Fritte. Auf diese Weise erhält man die in n-Hexan schwer lösliche Kristallform K_1 . Die nach der Filtration verbleibende Lösung wird eingeengt und über Kieselgel chromatographiert. Es werden zwei Fraktionen, eine orangefarbene und eine gelbe, erhalten. Aus der gelben Fraktion gelingt es, ~40 mg $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ zu isolieren [Ausbeute ~4% bezogen auf (III)]. Die orangefarbene Fraktion wird zur Trockne gebracht und die erhaltene Substanz aus n-Hexan/Äther umkristallisiert. Man gewinnt so zumeist die Kristallform K_2 . Mitunter verbleibt letzteres Produkt ölig.

K_1 : Orange Kristalle, Schmp. 85°. Ausbeute 0.86 g entspr. 70% bezogen auf (III). (Gef.: C, 58.18; H, 2.91; N, 3.96; Mol.-Gew. massenspektrometr. 373. $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{CrNO}_5$ ber.: C, 57.91; H, 2.97; N, 3.75%; Mol.-Gew., 373.31.)

K_2 : Orange Kristalle, Schmp. 54–55°. Ausbeute 0.12 g entspr. 10% bezogen auf (III). (Gef.: C, 57.95; H, 2.92; Mol.-Gew. massenspektrometr. 373. $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{CrNO}_5$ ber.: C, 57.91; H, 2.97; Mol.-Gew., 373.31.)

(e). Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ mit Pyridin

Eine Lösung von 1.31 g (4.2 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in 60 ml n-Hexan wird mit 3.4 ml (42.0 mMol) Pyridin 4 Stdn. unter Rückfluss gerührt. Die zunächst orangerote Lösung wird rasch tiefrot und beginnt sich nach kurzer Zeit zu trüben. Anschliessend filtriert man die Suspension über eine G4-Fritte, wäscht mehrmals mit n-Hexan und chromatographiert die eingeengte Lösung über Kieselgel. Als Hauptfraktion erhält man ein intensiv gelbes Eluat, aus dem nach Einengen am Vakuum und Abkühlen auf -20° $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{Py}$ in gelben Nadeln auskristallisiert. Ausbeute 0.3 g entspr. 25% bezogen auf (III). Schmp. $95-96^\circ$ (Lit.⁷ $95-96^\circ$).

Der auf der G4-Fritte zurückbleibende, in n-Hexan schwer lösliche Anteil wird in Aceton gelöst und die Lösung über eine G3-Fritte filtriert. Aus dem Filtrat erhält man durch Zugabe von Diäthyläther ein rotes, mikrokristallines Pulver von $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{Py}_2$, das zur Reinigung nochmals aus Aceton/Wasser umkristallisiert wird. Ausbeute 0.7 g entspr. 62% bezogen auf (III). Schmp. 168° (Zers.) [Lit.⁶ 172° (Zers.)].

Ein entsprechender Ansatz von 1.25 g (4.0 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ und 1.7 ml (21.0 mMol) Pyridin in 50 ml n-Hexan ergab nach 3-stündigem Rühren bei 50° eine Ausbeute von 0.54 g $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NC}_5\text{H}_5$ (50%) und 0.39 g $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NC}_5\text{H}_5)_2$ [30% bezogen auf (III)].

DANK

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie "Fonds der Chemischen Industrie" sowie der Badischen Anilin- und Sodafabrik AG für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER, C. G. KREITER, H. J. KOLLMEIER, J. MÜLLER UND R. D. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 237.
- 2 U. KLABUNDE UND E. O. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- 3 U. KLABUNDE, Thesis, Northwestern University, Evanston, Illinois, 1967.
- 4 J. A. CONNOR UND E. O. FISCHER, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 578.
- 5 E. O. FISCHER, *Plenary lecture, XIIIth I.C.C.C.*, Sidney, August 1969.
- 6 C. S. KRAIHANZEL UND F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 533.
- 7 H. BEHRENS UND J. KÖHLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 300 (1959) 51.
- 8 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 147.
- 9 R. D. FISCHER, persönliche Mitteilung; siehe auch Ref. 5.
- 10 H. WERNER UND H. RASCHER, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 1765.
- 11 W. HIEBER UND F. MÜHLBAUER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 221 (1935) 337.
- 12 W. STROHMEIER UND K. GERLACH, *Z. Naturforsch.*, 15b (1961) 413, 621.
- 13 E. O. FISCHER, B. HECKL, F. H. DÖTZ, J. MÜLLER UND H. WERNER, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P29.
- 14 E. O. FISCHER UND K. H. DÖTZ, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1273.
- 15 H. WERNER UND R. PRINZ, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 265.