

## PRELIMINARY COMMUNICATION

---

### ÜBERGANGSMETALL-CARBEN-KOMPLEXE VII\*. ÜBER DIE UMLAGERUNG VON ÄTHOXYMETHYLCARBEN ZU ÄTHYLVINYLAETHER BEI DER REAKTION VON ÄTHOXYMETHYL- CARBEN-PENTACARBONYL-CHROM(0) MIT PYRIDIN

ERNST OTTO FISCHER UND ALFRED MAASBÖL

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

(Eingegangen den 31. Januar 1968)

Alkoxyalkylcarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe<sup>2</sup> reagieren mit *n*-Donatoren. Triphenylphosphin substituiert einen CO-Liganden und bildet *cis*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-P(CO)<sub>4</sub>CrC(OCH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub><sup>3</sup>. Thioverbindungen wie C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SH, primäre und sekundäre Amine führen zu Substitution der Alkoxy- durch die SR- bzw. NRR'-Gruppe, wobei die analogen Thio- bzw. Aminocarben-Komplexe gebildet werden<sup>4,5</sup>. Setzt man das in diesem Zusammenhang von uns dargestellte Äthoxymethylcarben-pentacarbonyl-chrom(0) in Cyclohexen im Autoklaven bei 80° mit Kohlenmonoxid (100 Atm.) um, so wäre denkbar, daß in 90–100% Ausbeute Cr(CO)<sub>6</sub> isolierbar ist, daß das freigesetzte Carben an die Doppelbindung des Lösungsmittels unter Bildung substituierter Ngr-caranderivate addiert wird. Eine solche Addition wird jedoch nicht beobachtet. Hingegen läßt sich gaschromatographisch in sehr geringer Menge (bezogen auf eingesetztes (CO)<sub>5</sub>CrC(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>) ein Gemisch von Substanzen nachweisen, das als Hauptprodukte nach unseren bisherigen Untersuchungen *cis*- und *trans*-2,3 Diäthoxybuten-2 sowie Äthoxycyclopropanon enthält<sup>6</sup>.

Im Gegensatz zu primären und sekundären Aminen reagieren tertiäre Amine z.B. Pyridin unter Substitution des Carbenliganden und Bildung von Pyridin-pentacarbonyl-chrom<sup>3</sup>.

Führt man die Reaktion wieder in Cyclohexen durch, so könnte man hier vielleicht eher eine Addition des freigesetzten Carbens an die C–C-Doppelbindung erwarten.

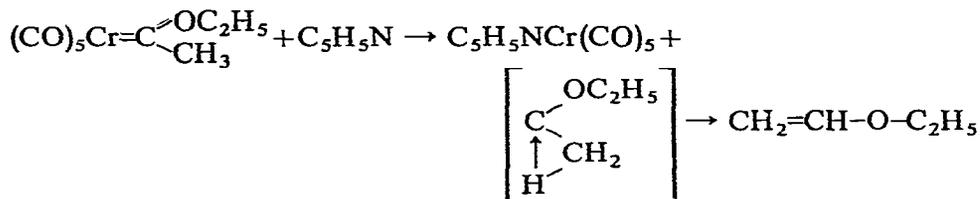
Äthoxymethylcarben-pentacarbonyl-chrom wurde daher bei Raumtemperatur in Cyclohexen mit einem Überschuß Pyridin umgesetzt. Die Reaktion, deren Verlauf anhand der jeweils intensiveren (A<sub>1</sub>)<sub>v</sub>(CO)-Bande der Verbindungen verfolgt werden kann (Carben-Komplex: 1961 cm<sup>-1</sup>; Pyridin-Komplex: 1920 cm<sup>-1</sup>), ist nach einigen Tagen beendet. Aus dem eingesetzten Carbenkomplex ist in sehr guter Ausbeute C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NCr(CO)<sub>5</sub> (Schmp. 95°) entstanden. Durch unerwünschte Zersetzung hat sich etwas Cr(CO)<sub>6</sub> gebildet. In der Reaktionslösung läßt sich neben C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> und

---

\* VI. Mitteilung siehe Ref. 1.

$C_5H_5N$  als Hauptprodukt eine sehr leicht flüchtige Verbindung gaschromatographisch nachweisen und präparativ gaschromatographisch in Ausbeuten bis zu 50% isolieren. IR-,  $^1H$ -NMR-<sup>7,9</sup>, Massen-spektrum<sup>10</sup> und Analyse zeigen eindeutig, daß es sich um Äthylvinyläther handelt. Eine Abtrennung des Äthers auf chemischem Wege mißlang, da dieser sowohl mit Säuren bei Entfernen des Pyridins als auch mit Brom bei Entfernen des  $C_6H_{10}$  reagiert.

Das erwartete substituierte Norcaranderivat wurde auch hier nicht gefunden. Wir nehmen an, daß das Carben nach der Abspaltung sich gemäß



unter Wasserstoff-Verschiebung<sup>8</sup> an das Carbenkohlenstoffatom zum valenztautomerem Äthylvinyläther stabilisiert.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### Darstellung von $(CO)_5CrC(OC_2H_5)CH_3$

33 g (150 mMol) feinzerriebenes  $Cr(CO)_6$  werden unter Luftausschluß in 1.2 l absolutem Äther gelöst und tropfenweise mit 150 mMol ätherischer  $LiCH_3$ -Lösung versetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. löst man den gelben Rückstand in 600 ml luftfreiem  $H_2O$  und gibt portionsweise einen 50%igen Überschuß  $[(C_2H_5)_3O]BF_4$  (~40 g) hinzu. Nach Zugabe von 25 g versetzt man mit 10 g  $K_2CO_3$ , um zu verhindern, daß die Lösung saure Reaktion annimmt. Ist alles Oxoniumsalz zugesetzt, wird mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit  $Na_2SO_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man eine orangerote, ölige Flüssigkeit, die durch starke Unterkühlung zu einer gelben, kristallinen Masse erstarrt. Schmp. 5–6°. Ausb. 36.8 g (93%). Nach Reinigung durch Destillation i. Hochvak. bei 55° Ausb. 34.2 g (86%). (Gef.: C, 41.44; H, 2.98; Cr, 19.83; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 264.  $C_9H_8CrO_6$  ber.: C, 40.93; H, 3.02; Cr, 19.69%; Mol.-Gew., 264.1.)

IR-Spektrum (kapillar,  $\nu(CO)$  in  $C_6H_{12}$ ): 3984w, 2994m, 2949m(sh), 2066m, 1984w, 1961s, 1946vs, 1919w, 1470m, 1451m(sh), 1445m, 1426w, 1388m, 1366s, 1347m, 1265vs, br, 1156m(sh), 1132s, 1086s, 1023s, 998s, 976s, 954m, 914w, 858m, 806w, 671s  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR (in  $C_6H_6$ ,  $\tau$ -Werte bez. auf int. TMS): 8.75 (Triplet,  $CH_3$  aufgespalten durch  $CH_2$ ), 7.39 (Singulett,  $C-CH_3$ ), 5.48 (Quartett,  $CH_2$  aufgespalten durch  $CH_3$ ).

##### Umsetzung von $(CO)_5CrC(OC_2H_5)CH_3$ mit $C_5H_5N$ in Cyclohexen

4.5 g (17 mMol)  $(CO)_5CrC(OC_2H_5)CH_3$  werden in 5 ml  $C_6H_{10}$  gelöst und mit 5 ml  $C_5H_5N$  versetzt. Im gut verschlossenen Kölbchen wird etwa 24 Stunden auf 60° erhitzt. Man kondensiert alle leicht flüchtigen Anteile i. Hochvak. in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle, wobei auch die Hauptmenge des Pyridins und entstandenes

$\text{Cr}(\text{CO})_6$  mit übergehen. Gaschromatographische, präparative Trennung (Varian Aerograph 712, Säule: 20% Carbowax 20M auf 30/60 Chrom. W, 50'/3/8", 50°, 5 Atm.  $\text{N}_2$ ): nach 12.5 bis 16.5 Minuten erhält man eine sehr leicht flüchtige Fraktion. Ausb. 410 mg (30% bez. auf  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$ ), die zufolge dem Gaschromatogramm mehr als 95% Äthylvinyläther enthält. (Gef.: C, 67.19; H, 11.27; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 72.  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  ber.: C, 66.63; H, 11.18%; Mol.-Gew., 72.1.)

IR-Spektrum (flüssig): 3134m, 2994s, 2923s, 2169w, 2053w, 1926w, 1886w, 1818w, 1773w, 1666s(sh), 1650s(sh), 1612vs, 1562m, 1483m, 1449m, 1390s, 1362m, 1319s, 1297m, 1199vs,br, 1158m, 1127s(sh), 1117s, 1098m, 1069s, 1063s, 967s, 949s, 845s(sh), 810vs,br, 700w, 666m  $\text{cm}^{-1}$ .

Massenspektrum (Atlas CH 4, 50 eV): Molekülpeak bei  $m/e=72$ , ferner typische Fragmente bei  $m/e=45, 44, 43, 42, 31, 29, 27$ , die in gleicher Intensität bei einer authentischen Probe von Äthylvinyläther auftreten<sup>10</sup>.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum stimmt mit den in der Literatur<sup>7,9</sup> angegebenen Werten überein.

#### DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Förderung der Untersuchungen.

#### LITERATUR

- 1 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 3 U. KLABUNDE, *Thesis Northwestern University*, Evanston, Ill., USA, 1967.
- 4 U. KLABUNDE UND E. O. FISCHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- 5 J. A. CONNOR UND E. O. FISCHER, *Chem. Commun.*, (1967) 1024.
- 6 A. MAASBÖL, unveröffentlichte Untersuchungen.
- 7 J. FEENEY, A. LEDWITH UND L. H. SUTCLIFFE, *J. Chem. Soc.*, (1962) 2021.
- 8 Vgl. hierzu auch ähnlich zu deutende Befunde von W. KIRMSE UND M. BUSCHOFF, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 1491.
- 9 W. BRÜGEL, Th. ANKEL UND F. KRÜCKEBERG, *Z. Elektrochem.*, 64 (1960) 1121.
- 10 Untersuchungen von J. MÜLLER.