

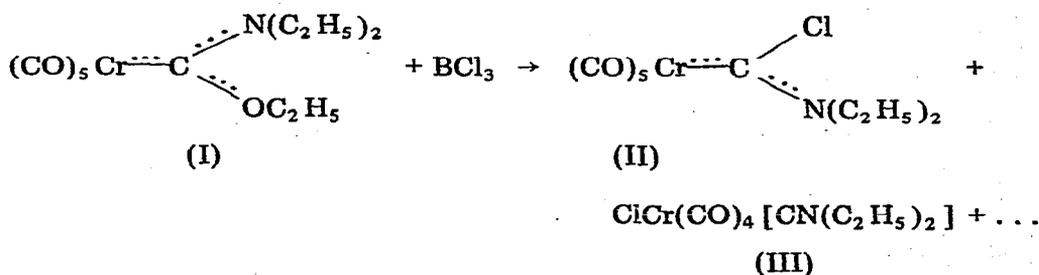
Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

LXXXVIII*. CHLORDIÄTHYLAMINOCARBEN-PENTACARBONYL-CHROM

ERNST OTTO FISCHER*, WILLI KLEINE und FRIEDRICH ROLAND KREISSL
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität, München (Deutschland)
 (Eingegangen den 23. Dezember 1975)

Beim Einleiten von Bortrichlorid in eine Lösung von Äthoxydiäthylaminocarben-pentacarbonyl-chrom(0) [2], erhielten wir neben wenig *trans*-Chloro-diäthylaminocarbin-tetracarbonyl-chrom als Hauptprodukt Chlordiäthylaminocarben-pentacarbonyl-chrom. Der Komplex, der sich säulenchromatographisch analysenrein erhalten lässt, fällt in nadeligen, gelben Kristallen an, die luft- und temperaturempfindlich sind, sich in unpolaren Solventien wie Pentan nicht, in Äther, Methylenchlorid und Aceton jedoch gut lösen. Während bei Raumtemperatur in Substanz langsam, in Lösung schnell Zersetzung eintritt, ist die Verbindung bei Temperaturen unter -20°C gut beständig.



Totalanalyse, Massenspektrum [M^+ (II): m/e 311 bez. auf ^{35}Cl und ^{52}Cr , Ionenquelle TO 4, 50eV, Ofenschiffchen] und Spektren: IR [CH_2Cl_2], $\nu(\text{CO})$ 2059w (A_1) 1930vs (E) cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ [CD_2Cl_2 , -20°C], $\tau(\text{NCH}_2\text{CH}_3)_{\text{cis}}$ 5.99 (Q), (Int.2), $\tau(\text{NCH}_2\text{CH}_3)_{\text{trans}}$ 5.71 (Q), (Int.2), $\tau(\text{NCH}_2\text{CH}_3)_{\text{trans,cis}}$ 8.52, 8.66 (T) (Int.3) und $^{13}\text{C-NMR}$ [Aceton- d_6 = 206.5 ppm, -35°C] $\delta(\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}})$ 244.26, $\delta(\text{CO})_{\text{trans}}$ 223.11, $\delta(\text{CO})_{\text{cis}}$ 216.53, $\delta(\text{NCH}_2)_{\text{trans}}$ 56.33, $\delta(\text{N}-\text{CH}_2)_{\text{cis}}$ 51.69, $\delta(-\text{CH}_3)_{\text{trans,cis}}$ 14.14, 13.39 ppm beweisen für II das Vorliegen eines Chlordiäthylaminocarben-pentacarbonyl-chrom-Komplexes. Auffallend ist die Ähnlichkeit von II und I in den IR- und

*LXXXVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

^{13}C -NMR-Spektren. (I : IR $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ $\nu(\text{CO})$ 2053w (A_1), 1920vs (E) cm^{-1} ;

^{13}C -NMR [Aceton- d_6 , -20°C] $\delta(\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}})$ 239.73 ppm).

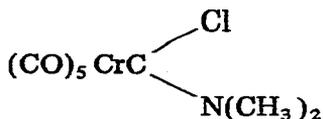
Der Halogencarben-Komplex II reagiert nach unseren Untersuchungen zumindest teilweise in der Wärme zum Carbinkomplex III ab. Wir beobachteten in CH_2Cl_2 im IR $\nu(\text{CO})$ -Spektrum und im ^1H -NMR-Spektrum bei etwa $+30^\circ\text{C}$ eine Abnahme der Banden von II und ein Auftreten der Banden von III.

[III: IR $[\text{CH}_2\text{Cl}_2]$ $\nu(\text{CO})$, 2096w (A_1), 1990vs (E), 2020(sh) (B_1) cm^{-1} ;

^1H -NMR $[\text{CD}_2\text{Cl}_2, -20^\circ\text{C}]$ $\tau(\text{NCH}_2-\text{CH}_3)$ 6.64, $\tau(\text{NCH}_2\text{CH}_3)$ 8.62].

Das im Gegensatz zu II noch wesentlich instabilere Bromdiäthylaminocarben-pentacarbonyl-chrom(0) lässt sich analog im System $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ erhalten und zeigt in CH_2Cl_2 $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2057w (A_1) und 1923vs (E) cm^{-1} , reagiert schon bei ca. -10°C unter starker CO-Entwicklung u.a. zu *trans*- $\text{BrCr}(\text{CO})_4[\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ ab.

Die Untersuchung der Abreaktion der Halogendiorganylaminocarben-pentacarbonyl-chrom-Komplexe zu den *trans*-Halogeno-tetracarbonyl-carbin-chrom-Komplexen ist im Gange. Kürzlich berichtetes, auf ganz anderem Wege erhaltenes



[3] sollte dieselbe ebenfalls zeigen.

Experimentelle Vorschrift

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln in N_2 -Atmosphäre durchgeführt.

Zu 1.6 g (5 mMol) I [2], gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 bei -20°C , wird gasförmiges BCl_3 eingeleitet. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich dabei rot. Nach 60 Min. wird bei -30°C zur Trockne eingengt und der rotbraune Rückstand zur Entfernung von restlichem BCl_3 mehrmals bei -78°C mit Pentan gewaschen. Die chromatographische Reinigung erfolgt in Methylenchlorid auf einer kühlbaren Säule ($L = 25$ cm, $\phi = 2.5$ cm) auf Kieselgel bei -30°C . Voraus läuft langsam orangefarbenes $\text{ClCr}(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ (III), am Säulenkopf bleibt II zurück. II wird nach Abtrennung von III vom Säulenkopf abgehoben, über eine kühlbare Fritte bei -78°C mit THF eluiert, zur Trockne gebracht und aus Äther/Pentan bei -78°C umkristallisiert. Gelbe Kristalle. Fp = 52°C mit Zersetzung. Ausbeute: 0.92 g (3 mMol) entspr. ca. 60% bez. auf I. (Gef.: C, 38.40; H, 3.25; Cl, 11.45; N, 4.48; O, 26.00; Cr, 16.98; Mol.-Gew. massenspektroskopisch 311 bez. auf ^{35}Cl und ^{52}Cr . $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNO}_5\text{Cr}$ ber.: C, 38.54; H, 3.23; Cl, 11.36; N, 4.49; O, 25.67; Cr, 16.68; Mol.-Gew. 311.65.)

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der BASF AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, G. Huttner, T.L. Lindner, A. Frank und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 309.
- 3 A.J. Hartshorn, M.F. Lappert und K. Turner, *Chem. Commun.*, (1975) 929.