

## REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

### XXIX \*. EIN EINFACHER WEG ZU AZOMETHIN-KOMPLEXEN: KONDENSATION VON CHROM-, MOLYBDÄN-, WOLFRAM-, MANGAN- UND EISEN-AMMONIAK-KOMPLEXEN UND KETONEN ZU KETIMIN-KOMPLEXEN

DIETER SELLMANN \* und ERNST THALLMAIR

*Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie der GH Paderborn, Warburger  
 Strasse 100, D-4790 Paderborn (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. Juni 1978)

#### Summary

Treatment of transition-metal-ammonia complexes with ketones yields complexes with  $RR'C=NH$  ligands. Of particular interest is the stabilization of dialkylketimines such as e.g.  $(CH_3)_2C=NH$  and  $C_6H_{10}=NH$  in  $[M(CO)_5\{NH=C(CH_3)_2\}]$  or  $[M(CO)_5\{NH=C_6H_{10}\}]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ). The principle of synthesis may be applied to a wide range of different metals and types of complexes, as can be shown by the synthesis of  $[C_5H_5Mn(CO)_2\{NH=C(CH_3)_2\}]$ ,  $[C_5H_5Fe(CO)_2\{NH=C(CH_3)_2\}]PF_6$ ,  $[M(CO)_4L_2]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $L = (CH_3)_2C=NH, C_6H_{10}=NH$ ) and  $[W(CO)_3(diphos)\{NH=C(CH_3)_2\}]_2$ . Treatment of  $[Cr(CO)_5NH_3]$  with urotropine gives  $[Cr(CO)_5\{N_4(CH_2)_6\}]$  which is also obtained from  $[Cr(CO)_5THF]$  and urotropine. The methods of preparation, reactions and spectroscopic properties of the complexes are reported.

#### Zusammenfassung

Die Reaktion von Übergangsmetall-Ammoniak-Komplexen mit Ketonen ergibt Komplexe mit  $RR'C=NH$ -Liganden. Von besonderem Interesse ist dabei die Stabilisierung von Dialkyl-Ketimininen, wie z.B.  $(CH_3)_2C=NH$  und  $C_6H_{10}=NH$  in  $[M(CO)_5\{NH=C(CH_3)_2\}]$  oder  $[M(CO)_5\{NH=C_6H_{10}\}]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ). Das Syntheseprinzip ist auf einen weiten Bereich verschiedener Metalle und Komplex-typen anwendbar, wie durch die Synthese von  $[C_5H_5Mn(CO)_2\{NH=C(CH_3)_2\}]$ ,  $[C_5H_5Fe(CO)_2\{NH=C(CH_3)_2\}]PF_6$ ,  $[M(CO)_4L_2]$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $L = (CH_3)_2C=NH, C_6H_{10}=NH$ ) und  $[W(CO)_3(diphos)\{NH=C(CH_3)_2\}]_2$  gezeigt werden kann. Die Reaktion von  $[Cr(CO)_5NH_3]$  mit Urotropin ergibt  $[Cr(CO)_5\{N_4(CH_2)_6\}]$ ,

\* XXVIII, Mitteilung siehe Ref. 1.

das auch direkt aus  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}]$  und Urotropin erhalten wird. Darstellungsmethoden, Reaktionen und spektroskopische Eigenschaften der Komplexe werden berichtet.

## 1. Einleitung

Komplexe mit Aldimin- oder Ketimin-Liganden  $\text{RR}'\text{C}=\text{NH}$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Alkyl}$  oder  $\text{Aryl}$ ) können aus Metallverbindungen und Ketiminen [2], Oximen [3,4], Diazoverbindungen [5] und anderen stickstoffhaltigen Verbindungen dargestellt werden [6–8]; der Einsatz von Ketiminen ist dabei auf wenige in Substanz isolierbare aromatische Ketimine, z.B. Diphenylmethanimin, beschränkt [2]. Die formal einfachste Reaktion für die Synthese solcher Verbindungen, die Kondensation von  $\text{NH}_3$ -Komplexen mit Ketonen oder Aldehyden gemäss Gl. 1 wurde



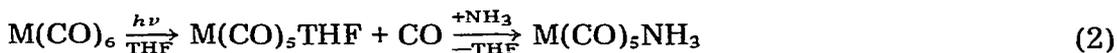
von uns erstmals bei der Reaktion von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  mit Aceton beobachtet, über die wir kürzlich berichteten [9]. Die Kondensation von Metall-Ammoniak-Komplexen mit organischen Carbonylverbindungen zu Aldimin- bzw. Ketimin-Komplexen war bisher nur möglich, wenn die  $\text{RR}'\text{C}=\text{NH}$ -Gruppierung in einem Chelatliganden stabilisiert wurde, wie z.B. bei der Reaktion mit der bifunktionellen Carbonylverbindung Salicylaldehyd. Die Bildung von Chelat- oder sogar makrozyklischen Liganden beobachtete man auch stets dann, wenn monofunktionelle Carbonylverbindungen zur Kondensation eingesetzt wurden, wie z.B. bei der Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  mit Aceton [10]. Ein Abfänger oder die Stabilisierung einfacher, im freien Zustand instabiler Dialkylketimine, wie z.B. des Acetonimins, gelang dabei nicht. Gerade solche niederen Ketimine sind jedoch im Hinblick auf die katalytische Luftoxidation von Ammoniak zu Hydrazin über Ketazin-Zwischenstufen von Bedeutung. Ketazine, aus denen hydrolytisch Hydrazin freigesetzt werden kann, lassen sich durch Luftoxidation von Ketiminat-Anionen herstellen [11], die direkte Synthese der erforderlichen Ketimine aus freiem Ammoniak und Ketonen stösst dagegen auf Schwierigkeiten [12].

Wir haben nun gefunden, dass die in Gl. 1 wiedergegebene Reaktion ein allgemeines Syntheseprinzip für Azomethin-Komplexe bzw. durch Koordination stabilisierte niedere, monofunktionelle Ketimine darstellt. Im folgenden berichten wir über die Synthese von Chrom-, Molybdän-, Wolfram-, Mangan- und Eisen-Komplexen mit einem bzw. mehreren Azomethin-Liganden durch Kondensation der  $\text{NH}_3$ -Komplexe mit Ketonen.

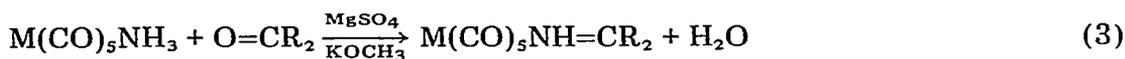
## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Synthese von Acetonimin- und Cyclohexanonimin-Komplexen aus $\text{M}(\text{CO})_5\text{-NH}_3$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Ammoniak-Komplexe des Typs  $\text{M}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), können photochemisch leicht aus  $\text{M}(\text{CO})_6$  nach Gl. 2 dargestellt werden [13].



Lässt man die Komplexe  $M(\text{CO})_5\text{NH}_3$ , ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ ), mit einem Überschuss an Keton (Aceton, Cyclohexanon) in Gegenwart eines Trockenmittels wie  $\text{MgSO}_4$  und Spuren einer Base, z.B.  $\text{KOCH}_3$ , nach Gl. 3 reagieren, so erhält man die



entsprechenden Ketiminkomplexe  $[M(\text{CO})_5\text{NH}=\text{CR}_2]$ . Der Ablauf dieser Reaktion lässt sich IR-spektroskopisch verfolgen, wenn von Zeit zu Zeit dem Reaktionsgemisch kleine Proben entnommen, zur Trockne abgezogen und vermessen (vergl. Fig. 1) werden. Die besonders charakteristischen IR-Banden der  $\text{NH}_3$ -Komplexe im Bereich von  $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NH})$ ) und um  $1620\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{NH})$ ) sowie bei ca.  $1220\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{NH})$ ) nehmen im Verlauf der Reaktion ab, während gleichzeitig neue Banden zwischen  $3400$  und  $3100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NH})$ ) sowie zwischen  $1655$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{N})$ ) auftreten. Ein vollständiger Umsatz ist in der Regel bei  $55^\circ\text{C}$  nach  $3\text{--}7$  h erreicht. Die Ketimin-Komplexe werden durch Extraktion des Reaktionsgemisches mit Pentan oder durch Chromatographie über  $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  isoliert und aus Pentan umkristallisiert, sind durchweg gelb und fallen in Form von luft- und relativ temperaturstabilen Nadeln oder Blättchen an.

Die Umsetzung gemäss Gl. 3 läuft auch bei Raumtemperatur ab; die Ausbeuten

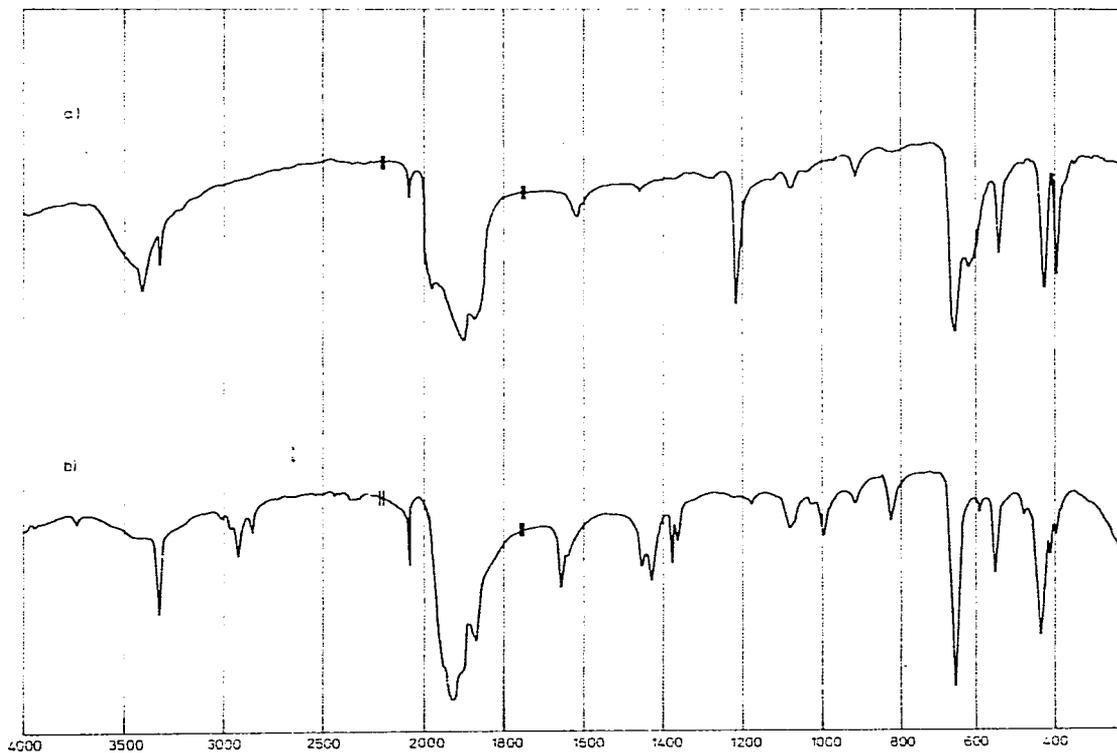
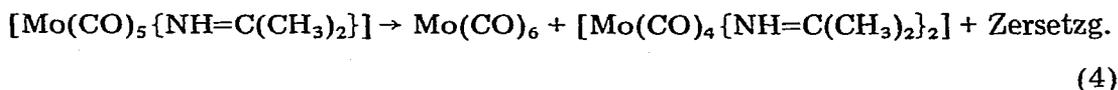


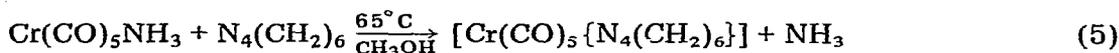
Fig. 1. IR-Spektren von (a)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  und (b)  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  in KBr (im Bereich von  $2200\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  wurden die KBr-Presslinge auf das Doppelte verdünnt).

erreichen jedoch selbst nach 14-tägiger Reaktion häufig nur ca. 15%. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht stellt  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  dar; setzt man es nach Gl. 3 mit Aceton um, so enthält das Reaktionsgemisch bereits nach 7 h bei Raumtemperatur keinen  $\text{NH}_3$ -Komplex mehr. Die Aufarbeitung des Reaktionsprodukts durch Extraktion oder Chromatographie ergibt allerdings nur sehr geringe Mengen von  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  in blassgelben Nadeln; als Hauptprodukt entsteht gelbes *cis*- $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  neben  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Das zunächst gebildete  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$  symproportioniert offensichtlich gemäss Gl. 4.

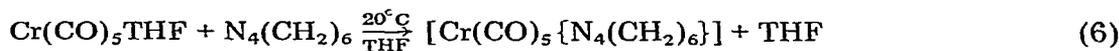


Die extrem leicht verlaufende Symproportionierung wird auch bei anderen  $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Komplexen, wie z.B.  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$ , beobachtet [14].

Versuche, nach Gl. 3 auch den im freien Zustand instabilen Grundkörper der Azomethine, das Formaldimin, als Komplexligand, z.B. in  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NH}=\text{CH}_2)]$ , zu stabilisieren, gelangen nicht. Weder bei Verwendung von  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{C}(\text{OCH}_3)_2$  noch  $\text{CH}_2(\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3)_2$  konnte eine Reaktion mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  erzielt werden. Eine Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  mit dem Formaldehyd-Derivat Urotropin ergab gemäss Gl. 5 durch Ligandenaustausch den gelben Urotropin-



komplex  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{N}_4(\text{CH}_2)_6\}]$ , der auch einfacher aus  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  und Urotropin nach Gl. 6 dargestellt werden kann.



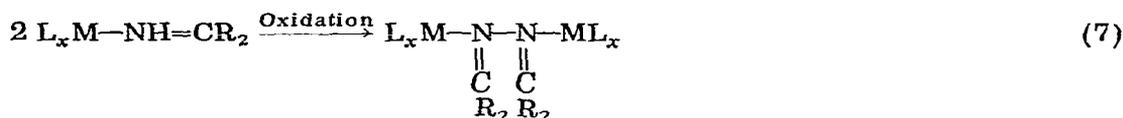
In diesem Komplex konnte der Urotropin-Ligand weder in Lösung noch in festem Zustand so gespalten werden, dass Formaldimin als Bruchstück an das  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Zentrum gebunden blieb.

Variiert man die Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) mit Aceton, so zeigt sich, dass die Reaktion um so rascher abläuft, je stärker die Basizität der in Spuren zugesetzten Base ist. Dies deutet daraufhin, dass ähnlich wie beim H/D-Austausch von  $\text{M}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  [14,15] im ersten Reaktionsschritt das Anion  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{NH}_2]^-$  gebildet wird, das mit der Carbonylkomponente weiterreagiert. Wider Erwarten wird die Reaktion jedoch auch in Gegenwart geringer Mengen starker Säuren wie  $\text{HCl}$  beschleunigt. Dies lässt sich allerdings nur bei Raumtemperatur beobachten, da bei erhöhter Temperatur vollständige Zersetzung eintritt. Da im sauren Medium kein H/D-Austausch an  $\text{M}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ -Komplexen ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) erfolgt, dürfte sich die Aktivierung der  $\text{NH}_3$ -Komplexe ausschliessen lassen und eher eine Aktivierung der Carbonylkomponente ausschlaggebend sein.

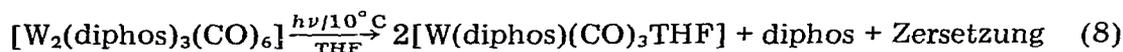
## 2.2. Synthese von $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{L}]$ ( $\text{L} = \text{NH}=\text{C}_3\text{H}_6, \text{NH}=\text{C}_6\text{H}_{10}$ ; *diphos* = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ )

Eine oxidative N—N-Kupplung von zwei Ketimin- zu einem Ketazinliganden

gemäss Gl. 7 sollte besonders begünstigt sein, wenn die beiden Ketiminliganden



räumlich benachbart in einem Komplex vorliegen. Wir versuchten, einen solchen Komplex aus dem diphos-verbrückten Komplex [(diphos)(CO)<sub>3</sub>W—diphos—W(CO)<sub>3</sub>(diphos)] [16] durch photochemische CO-Abspaltung, Umsetzung mit NH<sub>3</sub> und anschliessende Kondensation mit Ketonen zu erhalten. Bei der UV-Bestrahlung wird jedoch kein CO, sondern der diphos-Brückenligand unter Bildung einkerniger THF-Komplexe abgespalten.



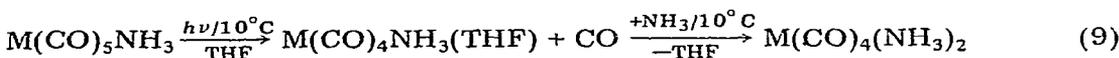
Der entstandene orangefarbene THF-Komplex reagiert nach Gl. 8a mit NH<sub>3</sub> zu [W(diphos)(CO)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>].



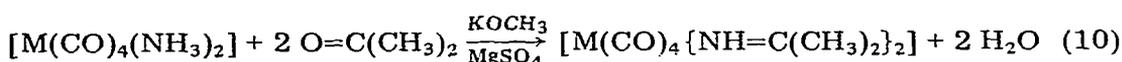
Dieser ist selbst in polaren Lösungsmitteln wie THF oder Aceton nur mässig löslich, lässt sich jedoch nach Gl. 3 mit Aceton und Cyclohexanon zu [W(diphos)(CO)<sub>3</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] bzw. [W(diphos)(CO)<sub>3</sub>{NH=C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>}] umsetzen. Beide Verbindungen sind gelb, kristallisieren aus THF in feinkristalliner Form und sind wesentlich schlechter löslich als die M(CO)<sub>5</sub>-Ketimin-Komplexe; im Gegensatz zu [W(CO)<sub>5</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] ist [W(CO)<sub>3</sub>(diphos){NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] in Pentan praktisch unlöslich.

### 2.3. Synthese der *cis*-Di-Ketimin-Komplexe [M(CO)<sub>4</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>], (M = Cr, W)

Während die Darstellung eines zweikernigen Di-Ketimin-Komplexes wegen der mangelnden Stabilität der Brückenbindung nicht möglich war, zeigte die Bildung von *cis*-[Mo(CO)<sub>4</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] bei der Umsetzung von [Mo(CO)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub>] mit Aceton, dass Metallkomplexe nicht nur zwei Ketimin-Liganden koordinieren können, sondern sogar in *cis*-Position, die für oxidative N—N-Verknüpfungen am geeignetsten sein sollte. Es wurde daher eine gezielte Synthese solcher *cis*-Di-Ketimin-Komplexe mit Chrom und Wolfram versucht. Als Ausgangsverbindungen wurden die Komplexe M(CO)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> verwendet, die aus M(CO)<sub>5</sub>NH<sub>3</sub> (M = Cr, W) photochemisch zugänglich sind [17].

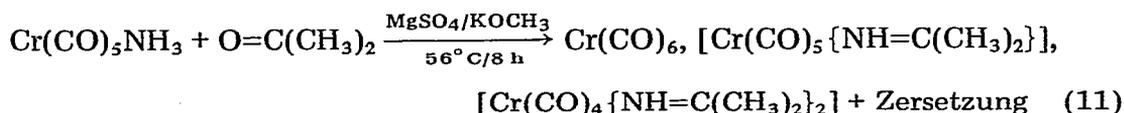


Die Reaktion von W(CO)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit Aceton nach Gl. 10 ergibt bei 55°C neben



geringen Mengen von [W(CO)<sub>5</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] und Zersetzungsprodukten *cis*-

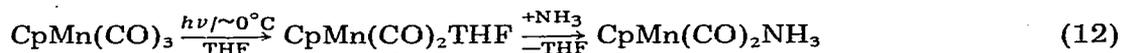
$[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ , das chromatographisch aus dem Reaktionsgemisch isoliert wird. Dieselbe Reaktion mit  $[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]$  führt dagegen nur zu Spuren von  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ ; neben viel Zersetzung tritt als Hauptprodukt  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  auf. Setzt man jedoch als Ausgangsverbindung  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$  ein, so kann nach 5–7 tägiger Reaktion bei Raumtemperatur neben Zersetzungsprodukten  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  in handhabbaren Mengen erhalten werden. Dieses lässt sich aus dem Reaktionsgemisch durch Chromatographie isolieren und ergibt bei Umkristallisation aus Toluol einen feinkristallinen, gelben Niederschlag, der hartnäckig Spuren von Lösungsmitteln festhält. Weit einfacher erhält man  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ , wenn man eine Lösung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3]$  in Aceton nach der vollständigen Umsetzung zu  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  weitere 3 h erhitzt; unter partieller Zersetzung entsteht dann der Tetracarbonyl-chrom-Komplex. Die bei der Reaktion von  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3]$  mit Aceton bereits bei RT beobachtete Symproportionierung tritt also am Chrom erst unter wesentlich drastischeren Bedingungen auf.



#### 2.4. Synthese von Ketimin-Komplexen des Mangans und Eisens

Nach der erfolgreichen Kondensation von Ammoniak-Liganden und Ketonen zu Ketimin-Liganden an Metallen der VI. Nebengruppe sollte untersucht werden, ob diese Darstellungsmethode auch auf  $\text{NH}_3$ -Komplexe anderer Nebengruppenmetalle sowie  $\text{NH}_3$ -Komplexionen anwendbar ist. Als Ausgangsverbindungen dienten dabei  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$  und  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{NH}_3][\text{PF}_6]$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ).

$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$  kann photochemisch aus  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  nach Gl. 12 dargestellt werden [13].



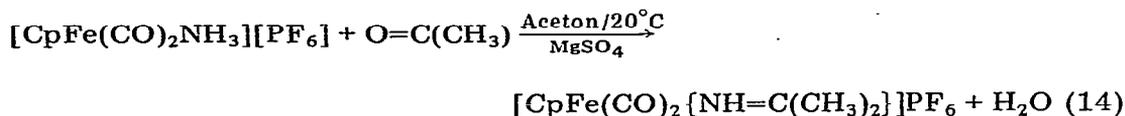
Da bisher für die Kondensation von  $\text{NH}_3$ -Komplexen mit Ketonen die Reaktionsbedingungen die geeignetsten waren, unter denen auch der H/D-Austausch an komplexierten  $\text{NH}_3$  abläuft, wurden diese auch für  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NH}_3$  angewendet; letzteres lässt sich nur im neutralen Medium deuterieren [18]. Bei der Umsetzung nach Gl. 13 konnten aber im Reaktionsgemisch weder nach zweiwöchiger Reaktion bei RT noch nach mehrstündigem Erhitzen auf  $55^\circ\text{C}$  IR-spektroskopisch Ketimin-Komplexe nachgewiesen werden. Erst durch Chroma-



tographie der Reaktionsprodukte lässt sich  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  in geringer Menge isolieren und aus Ether in Form kleiner, brauner und wenig luftempfindlicher Prismen auskristallisieren.

Komplexe mit dem Kation  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{NH}_3]^+$  lassen sich aus  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$  in

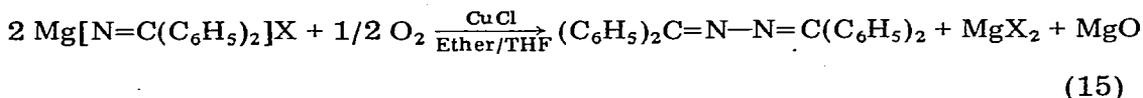
flüssigem  $\text{NH}_3$  darstellen [19]. Die Umsetzung mit Aceton nach Gl. 14 erfolgt



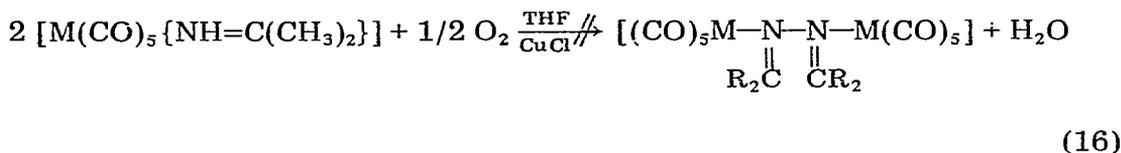
ohne Zusatz von Base, da sonst in grösserem Ausmass Zersetzung eintritt. Die Bildung geringer Mengen des Acetoniminkomplexes kann IR-spektroskopisch im Rohprodukt beobachtet werden; seine Isolierung durch Umfällen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether oder Aceton/Pentan führt häufig zu Ölen, doch lässt sich  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}][\text{PF}_6]$  aus Aceton/Ether-Gemischen auch in braunen Kristallen erhalten.

### 3. Reaktionen von $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )

Für Untersuchungen der Reaktivität der koordinierten Ketimine wurden die beiden am leichtesten zugänglichen Komplexe  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  und  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  verwendet. Besonderes Interesse beanspruchte dabei das Verhalten des Ketimin-Liganden gegenüber Oxidationsmitteln. Ketiminsalze lassen sich in Gegenwart von Übergangsmetallionen wie  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  oder  $\text{Fe}^{\text{III}}$  mit Luftsauerstoff, z.B. nach Gl. 15, zu Ketazinen oxidieren [11].



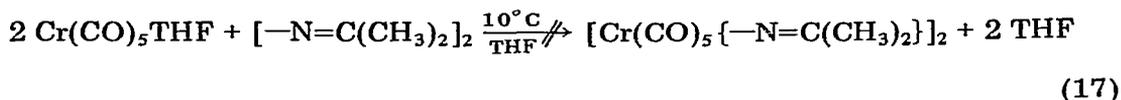
Bei dem Versuch, in ähnlicher Weise  $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  mit Luftsauerstoff in THF nach Gl. 16 zu oxidieren, konnte jedoch weder ein Ketazin-Komplex noch freies Ketazin beobachtet werden:



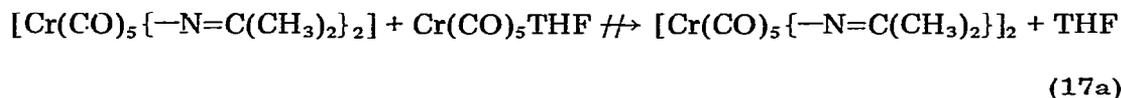
Es wurde vielmehr stets der unumgesetzte Ketiminkomplex zurückerhalten. Auch der Zusatz von katalytischen Mengen an  $\text{CuBr}_2$ , Temperaturerhöhung oder Zusatz von Base zur Bildung eines  $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]^-$ -Anions führten nicht zur Oxidation des Ketiminliganden; bei erhöhter Temperatur entstanden lediglich mehr Zersetzungsprodukte. Führt man die Oxidation unter Zusatz von katalytischen Mengen  $\text{CuBr}_2$  und geringfügigen Mengen Säure durch, so schäumt die Lösung unter vollständiger Zersetzung rasch auf. Auch bei der Verwendung anderer Oxidationsmittel wie  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{KHSO}_5$  konnte keine Bildung des Zweikern-Ketazin-Komplexes  $[\text{M}(\text{CO})_5\{-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]_2$  beobachtet werden.

Da nicht auszuschliessen war, dass sich ein solcher Komplex zwar in Spuren bildete, aber unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil war, sollte  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]_2$  auf anderem Weg dargestellt werden. Hierzu wurde Ketazin

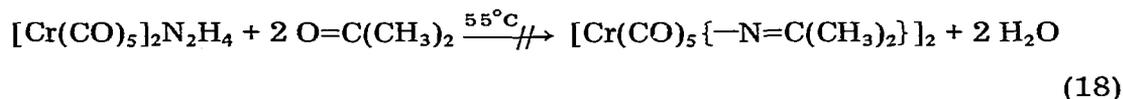
mit einem Überschuss von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  nach Gl. 17 umgesetzt.



Auch bei mehr als 10-fachem Überschuss an THF-Komplex liess sich stets nur der einkernige Komplex  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]_2$  erhalten, der bereits früher aus  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_2\text{H}_4]$  und Aceton bei erhöhter Temperatur dargestellt worden war [20]. Auch nach erneuter Umsetzung des Einkernkomplexes mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  nach Gl. 17a und bei Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{N}_2\text{H}_4$  mit Aceton bei

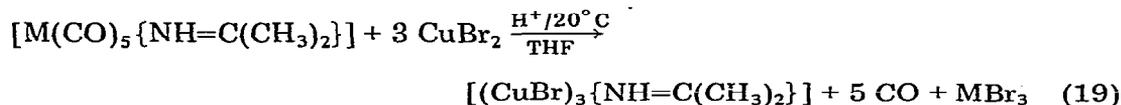


erhöhter Temperatur nach Gl. 18 konnte wiederum nur der einkernige Komplex



$[\text{Cr}(\text{CO})_5\{-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]_2$  isoliert werden. Offensichtlich reicht die Donorstärke von Acetonazin nicht aus, um an 2 Metallzentren gleichzeitig koordiniert zu werden.

Bei der Luftoxidation von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  bei  $\text{pH} < 7$  unter Zusatz von  $\text{CuBr}_2$  war rasche Zersetzung aufgetreten. Setzt man einer angesäuerten Lösung von  $[\text{M}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) unter Luftausschluss  $\text{CuBr}_2$  in kleinen Mengen zu, so beginnt die Lösung zu gasen und ein farbloser, flockiger Niederschlag fällt aus. Dieser Niederschlag ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Dimethylsulfoxid, DMSO, unlöslich. Sein IR-Spektrum zeigt im Bereich der  $\nu(\text{NH})$ - und  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen mehrere Banden, die auf das Vorliegen eines Aceton-imin-Liganden hinweisen; auch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch lässt sich der Ketiminligand nachweisen. Die Elementaranalyse ergibt für die Verbindung die angenäherte Bruttoformel  $[(\text{CuBr})_3\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$ . Die Übertragung des Ketiminliganden nach Gl. 19 erfolgt also in Verbindung mit einem Redoxschritt, wobei das Zentralmetall des Pentacarbonylmetall-Komplexes oxidiert wird.



Cycloadditionen an Systemen mit konjugierten  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindungen sind aus der organischen Chemie bekannt [21–24], für die komplex-gebundenen Ketimine konnten aber weder mit Isopren, Keten noch Diazomethan Reaktionen beobachtet werden; auch die Umsetzung mit in Lösung erzeugtem  $\text{CH}_2$ -Carben führt zu keinem definierten Produkt.

## 4. Spektroskopische Untersuchungen

Die Struktur der Komplexe ergibt sich aus IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren sowie den Elementaranalysen. Danach fungieren die Ketiminliganden mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs als  $\sigma$ -Donoren. In Tab. 1–3 sind die wichtigsten IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten angegeben. Die Struktur von  $[(\text{CuBr})_3\text{-}\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  lässt sich nicht eindeutig klären, da mehrere Banden im  $\nu(\text{N-H})$ - sowie  $\nu(\text{C=N})$ -Bereich des IR-Festkörperspektrums auf unterschiedlich gebundene Ketiminliganden hindeuten, im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, d.h. in Lösung, jedoch nur je ein Signal für die drei Sorten magnetisch nicht äquivalenter Protonen auftritt.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Mono-acetonimin-Komplexe zeigen drei Signale für den Acetonimin-Liganden, deren Lage stark vom Lösungsmittel abhängig ist (vergl. Fig. 2); so wird das NH-Signal von  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  beim Übergang von Benzol- $d_6$  auf Methanol- $d_4$  um 2.6 ppm zu tieferem Feld verschoben, während die zur NH-Gruppe transständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe nur um 1.53 ppm und die *cis*-ständige  $\text{CH}_3$ -Gruppe um 0.93 ppm verschoben werden (vergl. Tab. 2). Dies lässt sich plausibel durch Bildung von Wasserstoffbrücken zum NH-Proton erklären, da besonders grosse Verschiebungen zu tiefem Feld bei Lösungsmitteln wie Aceton oder Methanol auftreten. Beide  $\text{CH}_3$ -Gruppen werden vom NH-Proton in Dubletts aufgespalten; aufgrund der Kopplungskonstante von 1.4 bzw. 0.8 Hz werden die  $\text{CH}_3$ -Signale der *trans*- bzw. *cis*-ständigen Methylgruppe zugeordnet. Die chemische Verschiebung der NH-Protonen von 7–11 ppm entspricht den Beobachtungen bei anderen  $sp^2$ -hybridisierten komplexgebundenen N-H-Gruppen, z.B. Diimin-Komplexen [14,15]. Diese starke Entschirmung führt aber im Fall der Ketimin-Komplexe zu keiner nennenswerten Acidität des NH-Pro-

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN DER SYNTHETISIERTEN KOMPLEXE IN KBr ( $\text{cm}^{-1}$ )

Komplex	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$ oder $\delta(\text{NH})$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$	2068w 1895vs 1860s	3400m 3318w	1615w 1218s
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NHC}_3\text{H}_6$	2062w 1928vs 1869s	3325s	1654m
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NHC}_6\text{H}_{10}$	2063w 1920vs 1867s	3310s	1643m
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$	2070w 1903vs 1870s	3400m 3315w	1605w 1215s
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NHC}_3\text{H}_6$	2070w 1939vs 1919s <sup>a</sup>	3325s	1650m
$\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$	2070w 1890vs 1865s	3395m 3315w	1615w 1235s
$\text{W}(\text{CO})_5\text{NHC}_3\text{H}_6$	2062w 1917vs 1860s	3324s	1648m
$\text{W}(\text{CO})_5\text{NHC}_6\text{H}_{10}$	2063w 1930vs 1870s	3308s	1637m
$\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{NH}_3$	1915vs 1815vs 1785vs	3386m 3293w	1610w 1230m
$\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{NHC}_3\text{H}_6$	1912vs 1813vs 1795vs	3270w	1624w
$\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{NHC}_6\text{H}_{10}$	1913vs 1820vs 1796vs	3256w	1633w
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NHC}_3\text{H}_6)_2$	2003m 1920vs 1867vs	3342m 3308m 3295m	1648m 1590vw
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NHC}_3\text{H}_6)_2$	2008m 1858vs 1777vs	3338m 3305m 3292m	1648m 1590vw
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{NHC}_3\text{H}_6)_2$	2004m 1862vs 1807vs	3295m	1640m
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHC}_3\text{H}_6$	1897vs 1828vs	3300s	1650w
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHC}_6\text{H}_{10}$	1910vs 1835vs	3295s	1630w
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{NHC}_6\text{H}_6]\text{PF}_6$	2062vs 2022vs	3330s	1665m
$[(\text{CuBr})_3\text{NHC}_3\text{H}_6]$		3345w 3270m 3210m 3145m 3095w	1723m 1671m 1550m

<sup>a</sup> In THF;  $\text{NHC}_3\text{H}_6 = \text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark.

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR}$  DATEN VON  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{NHC}_3\text{H}_6]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHC}_3\text{H}_6]$ ,  $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{NHC}_3\text{H}_6)_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) UND  $[(\text{CuBr})_3(\text{NHC}_3\text{H}_6)]$ 

Komplex	$\delta(\text{NH})^a$	$\delta(\text{cis-CH}_3)$	$J(\text{NH-CH}_3)$ (Hz)	$\delta(\text{trans-CH}_3)^a$	$J(\text{NH-CH}_3)$ (Hz)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NHC}_3\text{H}_6^b$	7.5	1.4(D)	0.7	0.8(D)	1.4
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NHC}_3\text{H}_6^{c, h}$		1.99			
$\text{W}(\text{CO})_5\text{NHC}_3\text{H}_6^b$	7.8	1.4(D)	0.7	0.8(D)	1.4
$d$	7.95	1.47(D)	0.7	0.93(D)	1.4
$e$	9.01	2.21(D)		2.23(D)	
$f$	10.32	2.23(D)	0.7	2.27(D)	1.4
$c$	10.39	2.33(D) <sup>i</sup>	1.1 <sup>k</sup>		
$\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NHC}_3\text{H}_6^{b, j}$	7.91	1.76(D)	0.9	1.01(D)	1.4
$[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{NHC}_3\text{H}_6]\text{PF}_6^f$	10.5	1.43(D)	2.0	1.68(D)	3.4
	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{CH}_3)$ und $J(\text{NH-CH}_3)$			
$\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{NHC}_3\text{H}_6)_2^f$	9.53	2.23; 2.14; 2.02			
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NHC}_3\text{H}_6)_2^{c, k}$	—	2.36(D)/1 Hz; 2.13(D)/1.6 Hz; 1.23(D)/1.3 Hz			
$\text{W}(\text{CO})_4(\text{NHC}_3\text{H}_6)_2^c$	10.0	2.29(D)/1 Hz; 2.22(D) 1.6 Hz			
$b$	8.4	1.77; 1.13			
$(\text{CuBr})_3\text{NHC}_3\text{H}_6^g$	11.2	2.20; 2.10			

<sup>a</sup> In ppm bezogen auf TMS, D = Dublett. <sup>b</sup> In Benzol- $d_6$ . <sup>c</sup> In  $\text{CD}_3\text{OD}$ . <sup>d</sup> In Toluol- $d_8$ . <sup>e</sup> In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . <sup>f</sup> In Aceton- $d_6$ . <sup>g</sup> In DMSO- $d_6$ . <sup>h</sup> Kein NH-Signal und nur 1  $\text{CH}_3$ -Signal beobachtbar. <sup>i</sup> Nur 1 Signal und 1  $J$  für *cis*- und *trans*- $\text{CH}_3$ -Gruppe beobachtbar. <sup>j</sup>  $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$  4.22 ppm. <sup>k</sup> Kein NH-Signal beobachtbar.

tons bzw. einem raschen H/D-Austausch; z.B. tauscht  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  in Methanol- $d_4$  selbst bei Zusatz von Spuren an Basen die NH-Protonen äusserst langsam aus und nach 48 h sind noch ca. 30% nicht deuterierter Komplex nachweisbar. Die entsprechenden Cyclohexanonimin-Komplexe besitzen ähnlich stark entschirmte NH-Protonen; ebenso wird eine ähnliche Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung der Signale beobachtet. Die geringe Löslichkeit von  $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), sowie der diphos-substituierten Wolfram-Ketimin-Komplexe führt zu  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnissen. Dennoch deuten die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

TABELLE 3

 CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER PROTONEN VON  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{NHC}_3\text{H}_6, \text{NHC}_6\text{H}_{10}$ ),  $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{NHC}_6\text{H}_{10})]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) UND  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{N}_4(\text{CH}_2)_6\}]$  in ppm relativ TMS

Komplex	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH}_2\text{CH}_2)$	$\delta(\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_{10})$
$\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{NHC}_3\text{H}_6^a$	8.5	7.90; 7.43	2.73	1.95; 1.39
$\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{NHC}_6\text{H}_{10}^{b, e}$		7.81; 7.33	2.70	2.70; 1.50
	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{CH}_2 \text{ cis; trans})$		$\delta(\text{CH}_2)_3$
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NHC}_6\text{H}_{10}^c$	7.46	2.06; 1.14		0.99
$\text{W}(\text{CO})_5\text{NHC}_6\text{H}_{10}^d$	10.26	2.56		1.77
$\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{N}_4(\text{CH}_2)_6\}^c$		4.07/3.71		

<sup>a</sup> In Aceton- $d_6$ . <sup>b</sup> In Nitromethan- $d_3$ . <sup>c</sup> In Benzol- $d_6$ . <sup>d</sup> In Methanol- $d_4$ . <sup>e</sup> Kein NH-Signal beobachtbar.

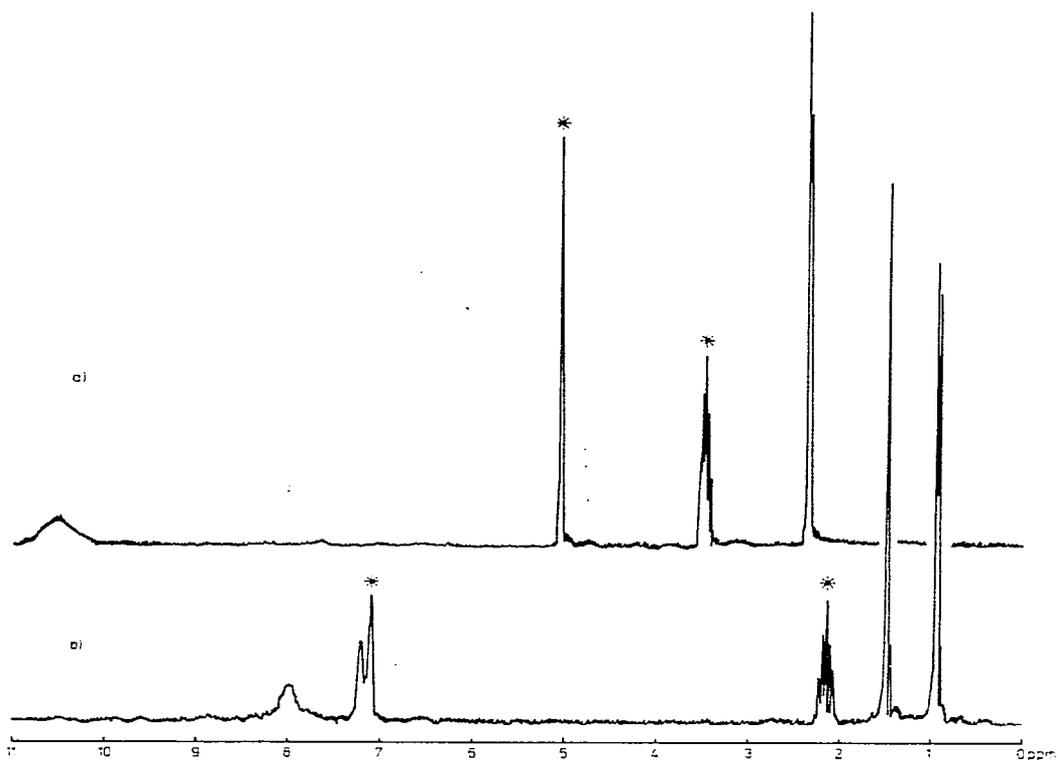


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  in (a) Methanol- $d_4$  und (b) Toluol- $d_8$  (\* Restprotonensignale der Lösungsmittel).

von  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  und  $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  darauf hin, dass zwei magnetisch nichtäquivalente Acetonimin-Liganden im Komplex vorliegen; dies wird auch durch die 3  $\nu(\text{NH})$ - und 2  $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden der IR-Spektren nahegelegt. Im entsprechenden Wolframkomplex müssen demgegenüber sowohl aufgrund der IR- wie auch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zwei identische Ketimin-Liganden vorliegen.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Urotropin-Komplexes  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{N}_4(\text{CH}_2)_6\}]$  lässt erkennen, dass der  $[\text{N}_4(\text{CH}_2)_6]$ -Ligand nur über ein N-Atom koordiniert wird. Auch bei Temperaturerhöhung ist keine Equilibrierung der  $\text{CH}_2$ -Protonen zu beobachten, sodass eine potentiell mögliche Fluktuation des Liganden ausgeschlossen werden kann. Massenspektren konnten von  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ),  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{NH}_3, \text{NHC}_3\text{H}_6, \text{NHC}_6\text{H}_{10}$ ) sowie  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]\text{PF}_6$  und  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  aufgenommen werden. Dabei zeigen die  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe fünf typische CO-Abspaltungen, bevor die Abspaltung bzw. Fragmentierung von L beginnt.  $\text{NH}_3$  wird dabei in einem Schritt,  $[\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2]$  in der Regel in zwei und  $[\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_{10}]$  in mehreren Schritten abgespalten. Die geringe Flüchtigkeit der  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})]$ -Komplexe erforderte ein starkes Aufheizen der Proben, sodass insbesondere bei  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{(NHC}_6\text{H}_{10})]$  eine Überlagerung der Spektren von Ausgangssubstanz und Zersetzungsprodukten auftritt.  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  spaltet nach den beiden

CO-Liganden bevorzugt Acetonimin ab; in einer Nebenreaktion wird jedoch auch Cyclopentadien eliminiert.

Von  $[\text{M}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) konnten wegen der geringen Flüchtigkeit der Substanzen keine Massenspektren erhalten werden. Beim Aufheizen der Proben traten lediglich Spektren von Zersetzungsprodukten auf, wie z.B. das von  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$ .

## 5. Experimenteller Teil

### 5.1. Allgemeines

Alle Untersuchungen wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Luft in absolutierten  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 W Hg-Hochdruckbrenner (Original Quarzlampen GmbH, Hanau). Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen; IR: Perkin-Elmer PE 577 und PE 21 sowie Beckman IR 10;  $^1\text{H}$ -NMR: Varian EM-360 und JEOL C-60 HL; Massenspektren: Atlas CH 4 und Varian MAT 311 A. Tetramethylketazin wurde nach l.c. [25] dargestellt.

### 5.2. Synthesen

5.2.1.  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$ . 1 g (4.8 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  werden in 30 ml Aceton mit 15 mg  $\text{KOCH}_3$  sowie 2 g  $\text{MgSO}_4$  zum Sieden erhitzt, wobei sich durch Zersetzung langsam  $\text{NH}_3$  bildet. Nach 5 h wird die trübe Lösung filtriert und das überschüssige Aceton bei  $20^\circ\text{C}/1$  Torr abgezogen. Der ölige Rückstand wird 4 mal mit je 50 ml Pentan extrahiert; die vereinigten Lösungen werden abgezogen, das zurückbleibende gelbe  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  kristallisiert man aus Pentan bei  $10^\circ/-78^\circ\text{C}$  um. Bei nicht vollständiger Umsetzung empfiehlt es sich, das ölige Rohprodukt in Toluol aufzunehmen, auf eine kühlbare, mit  $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$  gefüllte Säule ( $l$  60 cm,  $\phi$  3.5 cm) bei  $-25^\circ\text{C}$  aufzugeben und mit Pentan/Toluol 1/1 zu chromatographieren.  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  läuft in einer sehr breiten, zitronengelben Zone voraus; ihr Rückstand wird wie oben umkristallisiert. Ausbeute: 0.89 g, 75% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 38.60; H, 2.88; N, 5.58; Molmasse, 249 (massenspektroskopisch).  $\text{C}_3\text{H}_7\text{CrNO}_5$  (249.14) ber.: C, 38.57; H, 2.83; N, 5.62%.

5.2.2.  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_{10})]$ . 830 mg (4 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  werden in 35 ml frisch destilliertem Cyclohexanon mit 15 mg  $\text{KOCH}_3$  und 2 g  $\text{MgSO}_4$  auf  $55^\circ\text{C}$  erwärmt. Nach 5 h wird überschüssiges Cyclohexanon bei  $20^\circ\text{C}/0.1$  Torr abkondensiert. Durch Chromatographie des öligen Rückstandes über  $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$  bei  $-25^\circ\text{C}$  (Säule:  $l$  60 cm,  $\phi$  3.5 cm) und Umkristallisation aus Pentan bei  $20^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$  erhält man 800 mg  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NHC}_6\text{H}_{10}]$  in gelben Plättchen, 70% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 45.52; H, 3.77; N, 4.51. Molmasse: 289 (massenspektroskopisch).  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{CrNO}_5$  (289.21) ber.: C, 45.68; H, 3.83; N, 4.84%.

5.2.3.  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{N}_4(\text{CH}_2)_6\}]$ . 1.5 g (7.2 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  werden in 35 ml Methanol mit 5 g (35 mmol) Urotropin zum Sieden erhitzt, wobei sich langsam  $\text{NH}_3$  bildet. Nach 4 h wird das Lösungsmittel abgezogen und 5 mal mit je 100 ml Benzol extrahiert. Die daraus erhaltene Substanz wird in Toluol gelöst und bei  $-25^\circ\text{C}$  auf eine mit  $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$  gefüllte Säule aufgegeben. Beim Entwickeln mit THF trennt sie sich in zwei Fraktionen; die erste enthält  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ ,

die zweite ergibt nach zweimaliger Umkristallisation aus THF/Toluol (1/6) bei 20/–30°C gelbe Kristalle von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{N}_4(\text{CH}_2)_6\}]$ . Ausbeute: 1.68 g, 67% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 40.37; H, 3.74; N, 16.90; Molmasse: 332 (massenspektroskopisch).  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{CrN}_4\text{O}_5$  (332.24) ber.: C, 39.77; H, 3.64; N, 16.86%.

5.2.4.  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$ . 1.5 g (4.4 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  in 55 ml Aceton werden mit 20 mg  $\text{KOCH}_3$  und 2 g  $\text{MgSO}_4$  versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach 7 h wird die Lösung filtriert und abgezogen, wobei ein öliges Produkt zurückbleibt. Es wird in Toluol aufgenommen und bei –25°C über  $\text{SiO}_2$  (Säule: l 90 cm,  $\phi$  3 cm) mit Pentan/Toluol (2/1) chromatographiert. Eine sehr breite, zitronengelbe Fraktion, die reines  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  enthält, läuft voraus. Mit Pentan/Toluol (1/2) folgt eine zweite gelbe Fraktion, die neben  $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  auch den Tetracarbonylkomplex  $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  enthält. Mit Toluol/THF lässt sich eine dritte Fraktion eluieren, die  $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  enthält.  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  wird durch Umkristallisation aus Pentan bei 10°C/–78°C in gelben Nadeln erhalten. Ausbeute: 720 mg, 43% d.Th. bezog. auf  $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 25.33; H, 1.88; N, 3.73; Molmasse: 381 (massenspektroskopisch) bezogen auf  $^{184}\text{W}$ .  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5\text{W}$  (380.93) ber.: C, 25.20; H, 1.84; N, 3.68%.

5.2.5.  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_{10})]$ . 1.66 g (4.9 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  werden in frisch destilliertem Cyclohexanon mit 20 mg  $\text{KOCH}_3$  und 3 g  $\text{MgSO}_4$  versetzt und auf 60°C erwärmt. Nach 7 h wird die Lösung filtriert und zur Trockne abgezogen. Der Rückstand wird in 30 ml Toluol/THF (6/1) gelöst und bei –25°C auf eine mit  $\text{SiO}_2$ /Toluol gefüllte Säule (l 90 cm,  $\phi$  3 cm) aufgegeben. Mit Toluol läuft eine breite Zone, die reines  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_{10})]$  enthält; dies kristallisiert aus 100 ml Pentan/THF (10/1) bei 10°C/–78°C in gelben, nadeligen Kristallen aus, die nach 20 h Trocknen am HV noch Lösungsmittel enthalten. Ausbeute 450 mg, 22% bezogen auf  $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 32.23; H, 2.81; N, 3.18; Molmasse, 421 (massenspektroskopisch) bezogen auf  $^{184}\text{W}$ .  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5\text{W}$  (421.06) ber.: C, 31.38; H, 2.63; N, 3.33%.

5.2.6.  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  und  $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ . 1.6 g (6 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  werden in 100 ml Aceton mit 20 mg  $\text{KOCH}_3$  sowie 2 g  $\text{MgSO}_4$  14 h bei 20°C gerührt, filtriert und zur Trockne abgezogen. Es bleibt ein gelbbraunes, öliges Produkt zurück, das mit 20 ml Pentan extrahiert wird. Der nunmehr trockene Rückstand wird mit 250 ml Toluol extrahiert; die Toluolfraktion wird bei –20°C zur Trockne abgezogen. Aus dem Rückstand wird mit Pentan eine blassgelbe Substanz isoliert, die bei der Umkristallisation aus Pentan (0°C/–78°C) 10 mg fahlgelbe Nadeln ergibt, die IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und Massenspektroskopisch als  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  identifiziert werden.  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_5\text{Mo}$  (293.09), Molmasse 293 (massenspektroskopisch) bezogen auf  $^{96}\text{Mo}$ . Aus dem Rückstand der Toluolextraktion wird mit THF eine gelbe Substanz eluiert: nach Einengen und Filtration der THF-Lösung fällt beim Versetzen mit Pentan ein feinkristalliner Niederschlag von  $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  aus. Ausbeute: 330 mg, 17% bezogen auf  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 37.53; H, 4.51; N, 8.54.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{MoN}_2\text{O}_4$  (322.17) ber.: C, 37.28; H, 4.38; N, 8.70%. Wegen mangelnder Flüchtigkeit war die Molmasse massenspektrometrisch nicht zu bestimmen.

5.2.7.  $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ . 1.2 g (3.6 mmol)  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]$  werden

in 100 ml Aceton mit 3 g  $\text{MgSO}_4$  und 20 mg  $\text{KOCH}_3$  10 Tage bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wird die Lösung filtriert und abgezogen, der Rückstand in Toluol gelöst und bei  $-25^\circ\text{C}$  auf eine mit  $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$  gefüllte Säule ( $l$  100 cm,  $\phi$  3 cm) aufgegeben. Mit Pentan/Toluol 2/1 läuft eine breite, gelbe Fraktion, die  $[\text{W}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  enthält. In Toluol folgt eine zweite Fraktion, die bei  $0^\circ/-78^\circ\text{C}$  aus Toluol umkristallisiert wird und gelbes, feinkristallines  $[\text{W}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  liefert. Selbst nach 30 h am HV enthält die Substanz noch Toluol als Solvat. Ausbeute: 280 mg, 18% bezogen auf  $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{NH}_3)_2]$  Elementaranalyse: Gef.: C, 30.28; H, 3.57; N, 6.83.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{W}$  (409.95) ber.: C, 29.90; H, 3.42; N, 6.83%.

5.2.8. *Umsetzung von  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$  mit Aceton.* Eine Suspension von 500 mg (2.6 mmol)  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$  in 150 ml Aceton wird mit 30 mg  $\text{KOCH}_3$  und 2 g  $\text{MgSO}_4$  versetzt und 3 Tage bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt, bis kein festes  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3]$  mehr in der Lösung vorhanden ist. Die Lösung wird filtriert und abgezogen, der Rückstand in 7 ml THF gelöst und mit 70 ml Pentan wieder gefällt. Der gelbbraune Niederschlag besteht aus  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  und einem unidentifizierten  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex, die überstehende Pentan/THF-Lösung enthält reines  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ . Diese Fällung wird dreimal wiederholt, bis der Niederschlag kein  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  mehr enthält. Die vereinigten Pentan/THF-Lösungen werden abgezogen und der Rückstand aus wenig Toluol bei  $0^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Der gelbe, feinkristalline Niederschlag wird IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  identifiziert.

5.2.9.  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$ . 1 g (4.8 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$  werden in 100 ml Aceton mit 20 mg  $\text{KOCH}_3$  und 2 mg  $\text{MgSO}_4$  8 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird filtriert und abgezogen. Der Rückstand wird durch Extraktion mit Pentan erst von  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  befreit und anschliessend bei  $+10^\circ\text{C}/-30^\circ\text{C}$  aus Toluol umkristallisiert;  $[\text{Cr}(\text{CO})_4\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}_2]$  fällt als feinkristallines Pulver aus. Ausbeute: 320 mg, 29% bezogen auf  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_3$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 43.08; H, 4.96; N, 9.54.  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{CrN}_2\text{O}_4$  (278.23) ber.: C, 43.20; H, 5.07; N, 10.07%.

5.2.10.  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{NH}_3]$ . 1.6 g (0.9 mmol)  $[\text{W}_2(\text{CO})_6(\text{diphos})_3]$  werden in 400 ml THF bei  $-25^\circ\text{C}$  mit UV-Licht bestrahlt. Nach 3 h wird 30 min lang gasförmiges  $\text{NH}_3$  durch die orange-farbene Lösung geleitet, anschliessend das Lösungsmittel abgezogen und der gelbe Rückstand mit Ether gewaschen, bis die Etherphase nur noch schwach gelb gefärbt ist. Der getrocknete Rückstand besteht aus 820 mg  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{NH}_3]$ , 67% bezogen auf  $\text{W}_2(\text{CO})_6(\text{diphos})_3$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 51.64; H, 4.22; N, 1.96.  $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{NO}_3\text{P}_2\text{W}$  (683.34) ber.: C, 50.95; H, 3.95; N, 2.05%.

5.2.11.  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$ . 0.8 g (1 mmol)  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\text{NH}_3]$  werden in 150 ml Aceton mit 4 g  $\text{MgSO}_4$  und 30 mg  $\text{KOCH}_3$  14 Tage bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Die Lösung wird filtriert und abgezogen. Es bleibt ein gelbes Öl zurück, das in Toluol aufgenommen und bei  $-25^\circ\text{C}$  über  $\text{SiO}_2/\text{Toluol}$  ( $l$  60 cm,  $\phi$  3 cm) mit Toluol chromatographiert wird. Eine tiefgelbe Fraktion läuft als erste Zone sehr rasch über die Säule, sie wird eingeengt und erneut bei  $-25^\circ\text{C}$  mit Toluol über  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Nunmehr läuft die gelbe Zone langsam und muss mit Toluol/THF 10/1 eluiert werden. Die Fraktion wird zur Trockne abgezogen und aus THF umkristallisiert ( $0^\circ\text{C}/-78^\circ\text{C}$ ). Es fallen 160 mg gelbbraunes, feinkristallines  $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{diphos})\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$  aus, 22% bezogen auf

[W(CO)<sub>3</sub>(diphos)NH<sub>3</sub>]. Elementaranalyse: Gef.: C, 52.94; H, 4.67; N, 1.87; Molmasse, 723 (massenspektroskopisch) bezogen auf <sup>184</sup>W. C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>W (723.40) ber.: C, 53.13; H, 4.32; N, 1.94%.

5.2.12. [W(CO)<sub>3</sub>(diphos)(NH=C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)]. 320 mg (0.4 mmol) [W(CO)<sub>3</sub>(diphos)NH<sub>3</sub>] in 100 ml THF werden mit 15 ml Cyclohexanon, 20 mg KOCH<sub>3</sub> und 2 g MgSO<sub>4</sub> 10 h auf 45°C erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird wie bei 5.2.11 aufgearbeitet. Nach der Chromatographie erhält man 60 mg [W(CO)<sub>3</sub>(diphos)(NH=C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)], das nur IR- und massenspektroskopisch identifiziert wird. C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>P<sub>2</sub>W (763.37); Molmasse, 763 (massenspektrometrisch) bezogen auf <sup>184</sup>W.

5.2.13. [CpMn(CO)<sub>2</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]. 1.1 g (5.6 mmol) CpMn(CO)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> in 100 ml Aceton werden mit 1 ml CH<sub>3</sub>OH sowie 2 g MgSO<sub>4</sub> versetzt, 9 h bei 20°C gerührt und filtriert. Der Rückstand wird nach Abziehen in Toluol aufgenommen und bei -20°C über SiO<sub>2</sub>/Toluol chromatographiert, wobei drei Zonen beobachtet werden. Die erste hellgelbe Fraktion enthält CpMn(CO)<sub>3</sub>, die zweite dunkelgelbe Fraktion wird bei -30°C aufgefangen, zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Ether bei 0°C/-30°C umkristallisiert. Es fallen 60 mg hellbraune Kristalle von [CpMn(CO)<sub>2</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}] aus, 5% bezogen auf CpMn(CO)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>. Die 3. Fraktion enthält unumgesetztes CpMn(CO)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>. Elementaranalyse: Gef.: C, 50.90; H, 5.15; N, 6.31; Molmasse, 233 (massenspektroskopisch). C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>MnNO<sub>2</sub> (233.15) ber.: C, 51.52; H, 5.19; N, 6.01%. Zers. Pkt. 108°C.

5.2.14. [CpFe(CO)<sub>2</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]PF<sub>6</sub>. 770 mg (2.3 mmol) [CpFe(CO)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub> werden in 60 ml Aceton mit 40 mg KOCH<sub>3</sub> und 2 g MgSO<sub>4</sub> 5 Tage bei 20°C gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wird zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 5 × 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Der gelbe Extrakt wird auf 10 ml eingeeengt und mit 150 ml Pentan gefällt. Dabei bildet sich ein Öl, das in Aceton aufgenommen und mit Ether erneut gefällt wird. Beim Kühlen dieses öligen Produktes in Aceton/Ether 1/3 auf -30°C bilden sich in 10 Tagen 50 mg gelbbraune, säulenförmige Kristalle von [CpFe(CO)<sub>2</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]PF<sub>6</sub>, 5% bezogen auf [CpFe(CO)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>]PF<sub>6</sub>. Elementaranalyse: Gef.: C, 30.53; H, 3.72; N, 5.53; Molmasse 234 für [CpFe(CO)<sub>2</sub>{NH=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>+</sup> (massenspektroskopisch). C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>FeNO<sub>2</sub>P (379.02) ber.: C, 31.69; H, 3.19; N, 3.70%.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, unterstützt, wofür wir unseren herzlichen Dank aussprechen.

## Literatur

- 1 D. Sellmann, P. Kreutzer, G. Huttner und A. Frank, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 A. Misono, T. Osa und S. Coda, Bull. Chem. Soc. Jap., 41 (1968) 373.
- 3 E.O. Fischer und L. Knauss, Chem. Ber., 103 (1970) 1262.
- 4 E.O. Fischer und L. Knauss, Chem. Ber., 103 (1970) 3744.
- 5 W.A. Herrmann, Chem. Ber., 107 (1974) 2899.
- 6 R.B. King und W.M. Douglas, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 7528.
- 7 D.F. Mahoney und J.K. Beattie, Inorg. Chem., 12 (1973) 2561.
- 8 J.P. Evans, G.W. Everett jun. und A.M. Sargeson, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1975) 139.

- 9 D. Sellmann und E. Thallmair, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 772; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **14** (1975) 753.
- 10 vergl. dazu J.W.L. Martin und N.F. Curtis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1975) 87 und dort angegebene Literatur.
- 11 Th. Kauffmann und D. Berger, *Chem. Ber.*, **101** (1968) 3022.
- 12 vergl. dazu S. Patai (Ed.), *The chemistry of the carbon—nitrogen double bond*, Interscience Publishers, London, 1970, S. 61—148.
- 13 W. Strohmeier, J.F. Guttenberg, H. Blumenthal und J. Albert, *Chem. Ber.*, **99** (1966) 3419.
- 14 D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 229.
- 15 (a) D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 542; (b) D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organometal. Chem.*, **90** (1975) 309.
- 16 J.A. Connor, G.K. McEwen und C.J. Rix, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 589.
- 17 W. Strohmeier und D. v. Hobe, *Chem. Ber.*, **94** (1961) 2031.
- 18 W. Weiss, Dissertation, TU München, 1977.
- 19 E.O. Fischer und E. Moser, *J. Organometal. Chem.*, **5** (1966) 63.
- 20 A. Brandl, Dissertation, TU München, 1975.
- 21 R. Huisgen, B.A. Davis und M. Morikava, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 802.
- 22 K. Burger, G. Gieren und J. Fehn, *Liebigs Ann. Chem.*, **757** (1972) 9.
- 23 K. Burger, W. Thenn und J. Fehn, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 1526.
- 24 S. Satsumabayashi, *J. Org. Chem.*, **41** (1976) 156.
- 25 Th. Curtis und B. Thun, *J. Prakt. Chem.*, [2] **44** (1892) 543.