

REAKTIONEN VON KOMPLEXLIGANDEN

XIX *. EINSCHIEBUNG VON INAMINEN IN CHROM–ALKENYLCARBEN- UND CHROM–AMINOCARBEN-BINDUNGEN

KARL HEINZ DÖTZ *, BARBARA FÜGEN-KÖSTER und DIETMAR NEUGEBAUER
*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
 D-8046 Garching (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. Mai 1979)

Summary

1-Diethylaminopropyne reacts with pentacarbonyl[methoxy(2,2-diphenylethenyl)carbene]chromium in a stereoselective way to give pentacarbonyl[diethylamino-*E*-(2-methoxy-1-methyl-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl)carbene]chromium via insertion of the alkyne into the metal–carbene bond. The reaction of the ynamine with pentacarbonyl[methylamino(phenyl)carbene]chromium results in insertion of the alkyne and loss of carbon monoxide to give *cis*-tetracarbonyl[(3-aza-1-methyl-2-phenyl-2-butenyl)diethylaminocarbene]chromium. Its structure was established by oxidative degradation in an aqueous medium to give 2-benzoyl-*N,N*-diethylpropanamide and finally confirmed by an X-ray analysis. The new compounds are characterized spectroscopically.

Zusammenfassung

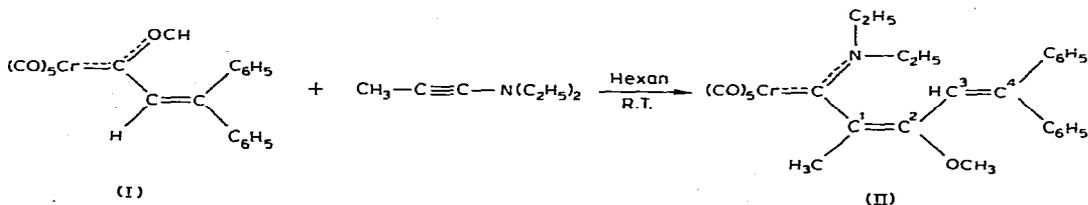
1-Diethylaminopropin reagiert mit Pentacarbonyl[methoxy(2,2-diphenylethenyl)carben]chrom unter Insertion des Alkins in die Metall–Carben-Bindung stereoselektiv zu Pentacarbonyl[diethylamino-*E*-(2-methoxy-1-methyl-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl)carben]chrom. Bei der Umsetzung des Inamins mit Pentacarbonyl[methylamino(phenyl)carben]chrom findet neben der Einschlebung des Alkins auch eine CO-Abspaltung zu *cis*-Tetracarbonyl[(3-aza-1-methyl-2-phenyl-2-butenyl)diethylaminocarben]chrom statt. Dessen Struktur wurde durch oxidativen Abbau in wässrigem Medium zu 2-Benzoyl-propionsäurediethylamid und schliesslich röntgenographisch gesichert. Die Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert.

* XVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Als Schlüsselschritt der Übergangsmetall-katalysierten Oligomerisation und Polymerisation von Alkinen wird allgemein die Einschiebung des Alkins in die Metall-Kohlenstoff-Bindung angenommen [2–4]. Vor kurzem konnten wir bei der Reaktion von Carbonyl-Alkoxy-carben-Komplexen der VI. und VII. Neben-gruppe mit Inaminen und Indiaminen stabile Verbindungen isolieren, die als Insertionsprodukte des Alkins in die Metall-Carben-Bindung anzusehen sind [5–7]. Wir dehnten diese Untersuchungen nun auch auf Alkenyl- und auf die als relativ reaktionsträge bekannten Aminocarben-Komplexe aus.

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

Pentacarbonyl[methoxy(2,2-diphenylethenyl)carben]chrom (I), das durch Addition von 1-Lithium-2,2-diphenylethylen an Hexacarbonylchrom und anschließende Methylierung des Acylmetallats mit Trimethyloxoniumtetra-fluoroborat gut zugänglich ist, reagiert mit 1-Diethylaminopropin zu Penta-carbonyl[diethylamino-*E*-(2-methoxy-1-methyl-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl)-carben]chrom (II). Die Einschiebung der Alkinfunktion in die Metall-Alkoxy-carben-Bindung führt zu einem streng stereoselektiven Aufbau des Dienylsubsti-tuenten, der nach spektroskopischen Befunden ausschliesslich in der *E*-Konfigura-tion vorliegt.



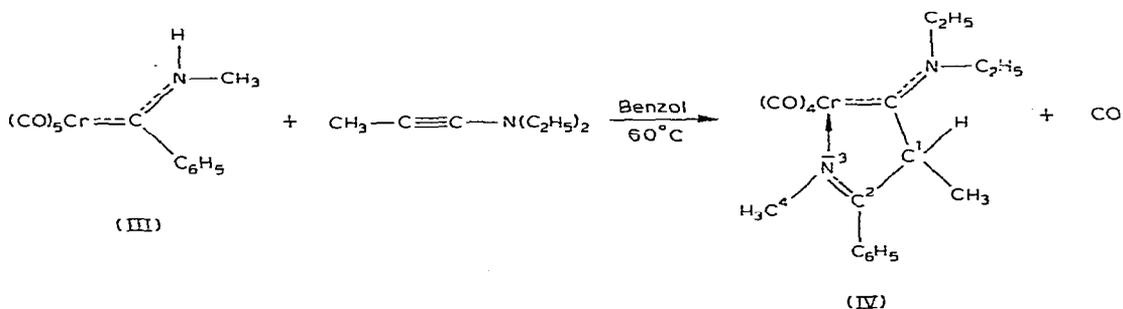
Das IR-Spektrum von II (Tab. 1) weist im $\nu(\text{CO})$ -Bereich die für $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplexe typischen Absorptionen auf. Daneben lassen sich weitere charakteristische Banden der $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung des Alkenylaminocarben-Liganden zuordnen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) zeigt das Vorliegen eines einzigen Stereoisomeren in Bezug auf die $\text{C}^1=\text{C}^2$ -Bindung an. Die chemische Verschiebung der olefinischen Methylgruppe gleicht der in *E*-Alkenylaminocarben-Komplexen [7], so dass auch der Verbindung II die *E*-Konfiguration zuzuordnen ist. Für die *N*-Methylenprotonen werden in Aceton- d_6 bei Raumtemperatur zwei Quartetts gefunden, die sich erst bei starkem Abkühlen verbreitern. Als Koaleszenztemperatur wurde -83°C ermittelt. Darin kommt eine deutliche Erniedrigung der Energiebarriere für die Rotation des Dienyl-Carbensubstituenten um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}$ -Bindung gegenüber den analogen Pentacarbonyl[diethylamino-(2-methoxy-1-methyl-2-phenylethenyl)carben]chrom-Komplexen [5] zum Ausdruck. Dort blieben die durch Drehung des Styrylrestes um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}$ -Bindung aus der Metall-Carbenkohlenstoff-Stickstoff-Ebene begründeten chiralen Konformationen auch beim Erwärmen bis mindestens $+140^\circ\text{C}$ erhalten.

Die massenspektrometrische Fragmentierung von II setzt, nach dem zu erwartenden sukzessiven Verlust der CO-Gruppen und des Chroms, an der Diethylamino- bzw. an der Methoxyfunktion des Carbenliganden ein. Beim Erwärmen, etwa auf $+80^\circ\text{C}$, nimmt die Intensität eines gegenüber dem Molekülpeak um 4

Masseneinheiten kleineren Ions beträchtlich zu. Dies lässt auf eine Wasserstoffabspaltung sowohl aus der Diethylamino- als auch aus der Diphenylmethylidenfunktion unter Cyclisierung zum Pyrrolidin- sowie zum Fluorensystem schliessen.

Aminocarben-Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{R})\text{NH}_2$ reagieren mit Inaminen unter Addition der Aminofunktion an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung [8]. Dieser Reaktionsweg wird offenbar bei *N*-alkylierten Aminocarben-Verbindungen zugunsten einer Einschlebung des Alkins in die Metall-Carben-Bindung unterdrückt. So erhält man überraschenderweise aus Pentacarbonyl[(methylamino)phenylcarben]chrom (III) und 1-Diethylaminopropin beim Erwärmen in Benzol *cis*-Tetracarbonyl[(3-aza-1-methyl-2-phenyl-2-butenyl)diethylaminocarben]chrom (IV).



Eine kinetische Untersuchung der Umsetzung von Aryl(methoxy)carben-Komplexen mit 1-Diethylaminopropin ergab, dass dieser Reaktionstyp einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung gehorcht. Als geschwindigkeitsbestimmender Primärschritt ist ein nukleophiler Angriff des Inamin- C_β -Atoms am Carbenkohlenstoff anzunehmen [1]. Die Isolierung des Insertionsprodukts IV beweist, dass auch Aminocarben-Liganden, für deren Carbenkohlenstoffatom ^{13}C -NMR-Untersuchungen einen gegenüber Alkoxy-carben-Liganden beträchtlich reduzierten Elektronenmangel anzeigen [9], einer nukleophilen Addition zugänglich sind. Der Aufbau des Metallacyclus lässt sich nach der zur $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfung führenden Insertion des Alkins in die Metall-Carben-Bindung als 1,3-Wasserstoffverschiebung unter Bildung der Azomethinfunktion verstehen, die an das Metall koordiniert wird.

Im IR-Spektrum von IV (Tab. 1) beobachtet man 4 $\nu(\text{CO})$ -Banden, deren Lage und Intensitätsverhältnis auf eine *cis*- $(\text{CO})_4\text{CrL}_2$ -Struktur hinweisen. Darüber hinaus können eine mittelstarke und eine schwache Absorption bei 1520 cm^{-1} bzw. 1665 cm^{-1} jeweils der $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingung der Aminocarben-

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONSBANDEN VON I, II UND IV (in cm^{-1})

	$\nu(\text{C}=\text{O})^a$		$\nu(\text{C}=\text{N})^b$		$\nu(\text{C}=\text{C})^b$
I	2060m	1984w	1963s	1950vs	1580w(br)
II	2058m	1970w	1937s	1934s	1515m
IV	1994m	1896m	1883vs	1843m	1520m(sh) 1665w

^a In n-Hexan. ^b KBr-Pressling.

TABELLE 2

¹H-NMR-SPEKTREN VON I, II UND IV (in Aceton-d₆ bei Raumtemperatur, rel. i. TMS in δ, ppm)

	C ₆ H ₅	=CH	NCH ₂	OCH ₃	NCH ₃	CCH ₃	CH	NCH ₂ CH ₃
I	7.50(s, 10)	7.54(s, 1)		4.50(s, 3)				1.45(t, 3) Z ^a
II	7.30(s, 10, br)	6.10(s, 1)	4.30(q, 2) Z ^a 3.90(q, 2) E ^a	2.87(s, 3)		1.93(s, 3)		1.35(t, 3) E ^a 1.45(t, 3) Z ^b
IV	7.60(m, 5)		4.08(m, 4) ZE		3.32(s, 3)	1.27(d, 3) ^a	4.55(m, 1)	1.40(t, 3) E ^b

^a ₃J(H,H) = 7,0 Hz, ^b ₃J(H,H) = 7,2 Hz.

bzw. der Azomethinfunktion zugeordnet werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 2) zeigt neben den erwarteten Signalen für die Phenyl-, *N*-Methyl-, *C*-Methyl- und Aminocarben-methylgruppen komplexe Multipletts für das C^1 -Wasserstoffatom und die *N*-Methylenprotonen. Daraus ist auf einen nicht planaren Metallacyclus zu schliessen, was eine Diastereotopie der N-CH_2 -Protonen zur Folge hat.

Die massenspektrometrische Fragmentierung wird durch den für Metallcarbonyl-Derivate charakteristischen sukzessiven Verlust der CO-Gruppen eingeleitet. Der weitere Abbau wird dann, wie bereits früher für Dialkylaminocarben-Komplexe beschrieben [5,10], an der Diethylaminofunktion mit der Abspaltung von Ethylen und eines *N*-Ethyldradikals fortgesetzt. Schliesslich können noch weitere Bruchstücke dem freien sowie dem an das Metall koordinierten $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C=N-CH}_3^+$ -Ion zugeordnet werden.

Röntgenstrukturanalyse

Zur Sicherung des Molekülaufbaus von IV wurde ein aus Ether/Pentan (1 : 10) gewonnener Kristall (ca. $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm) röntgenographisch untersucht. Kristalldaten: $\text{CrC}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$, Molmasse 394.4, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 926(1)$, $b = 1474(2)$, $c = 1520(3)$ pm, $\beta = 103.6(1)^\circ$, $V = 2016.2 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $d(\text{ber}) = 1.3$ g cm⁻³, $\mu = 6.2$ cm⁻¹.

Insgesamt wurden auf einem Syntax P2₁-Diffraktometer (Mo- K_α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm) 2972 unabhängige Reflexdaten gemessen, die nach Lorentz- und Polarisationskorrektur in Strukturfaktoren umgerechnet wurden. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode mit dem Strukturlösungssystem Syntax XTL. Die Lagekoordinaten des Chromatoms konnten der Patterson-Synthese, die der anderen Leichtatome und des Wasserstoffatoms H(13) anschliessenden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden. Die Lage der übrigen Wasserstoffatome wurde idealisiert berechnet.

Die Verfeinerung der Struktur nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix führte zu einem endgültigen Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 0.069$ (verwendet wurden hierbei 1124 Strukturfaktoren mit $F_0 \geq 5.2 \sigma(F_0)$).

Tabelle 3 gibt die Lagekoordinaten und Temperaturparameter, Tabelle 4 die wichtigsten Abstände und Winkel des Chelat-Komplexes IV an. Dessen Geometrie ist in Fig. 1 dargestellt.

Strukturbeschreibung

Das Zentralmetall des Aminocarben-Komplexes IV ist nahezu ideal oktaedrisch von den vier Carbonylgruppen und dem zweizähligen Carbenliganden umgeben. Dabei sind die Abstände des Chroms zu den Carbonylkohlenstoffatomen, die dem Chelatliganden gegenüberstehen, mit 179(1) pm (gegenüber N(1)) und 183(1) pm (gegenüber C(14)) kürzer als die Bindungen zu den senkrecht zu dieser Ebene angeordneten Kohlenstoffatomen (186(2) pm und 187(1) pm).

Die Geometrie um das trigonal-planar substituierte Carbenkohlenstoffatom (C(14)) entspricht der in Pentacarbonyl[methyl(methylamino)carben]chrom [11,12]. Der Cr-C(14)-Abstand sowie die Bindungslängen innerhalb des Chelatliganden (C(12)-C(13) 148(1) pm, C(12)-C(21) 147(1) pm, C(12)-N(1) 129(1)

TABELLE 3

LAGEKOORDINATEN UND TEMPERATURPARAMETER VON IV MIT STANDARDDEVIATIONEN IN KLAMMERN

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Cr	0,4295(2)	0,0790(1)	0,1957(1)		C(42)	0,234(1)	-0,093(1)	0,279(1)	5,6(3)
C(1)	0,410(1)	-0,009(1)	0,106(1)	4,4(3)	C(43)	0,280(2)	-0,087(1)	0,377(1)	
O(1)	0,395(1)	-0,067(1)	0,056(1)		H(43)	0,346	-0,038	0,394	5,0
C(2)	0,539(1)	-0,000(1)	0,273(1)	4,8(3)	C(44)	-0,014(1)	-0,021(1)	0,240(1)	3,9(3)
O(2)	0,621(1)	-0,051(1)	0,320(1)		C(45)	-0,106(1)	-0,064(1)	0,158(1)	
C(3)	0,605(1)	0,120(1)	0,175(1)	4,4(3)	H(45)	-0,112	-0,034	0,109	5,0
O(3)	0,721(1)	0,146(1)	0,165(1)		H(421)	0,327	-0,101	0,250	5,0
C(4)	0,450(2)	0,156(1)	0,295(1)	6,2(4)	H(422)	0,167	-0,152	0,259	5,0
O(4)	0,495(1)	0,197(1)	0,360(1)		H(431)	0,335	-0,146	0,409	5,0
N(1)	0,302(1)	0,169(1)	0,098(1)	3,1(2)	H(432)	0,189	-0,076	0,409	5,0
C(111)	0,368(1)	0,212(1)	0,030(1)		H(441)	-0,050	0,046	0,246	5,0
H(111)	0,287	0,227	-0,233	5,0	H(442)	-0,026	-0,057	0,299	5,0
C(12)	0,164(1)	0,181(1)	0,097(1)	2,3(2)	H(451)	-0,204	-0,087	0,163	5,0
C(21)	0,091(1)	0,241(1)	0,035(1)	3,0(2)	H(452)	-0,041	-0,125	0,145	5,0
C(22)	0,095(1)	0,331(1)	0,021(1)	3,6(3)	H(22)	0,201	0,356	0,057	5,0
C(23)	-0,006(1)	0,384(1)	-0,039(1)	5,0(3)	H(23)	0,022	0,454	-0,051	5,0
C(24)	-0,140(1)	0,350(1)	-0,083(1)	5,3(3)	H(24)	-0,218	0,394	-0,129	5,0
C(25)	-0,176(1)	0,263(1)	-0,070(1)	5,0(3)	H(25)	-0,280	0,236	-0,105	5,0
C(26)	-0,078(1)	0,208(1)	-0,009(1)	4,1(3)	H(26)	-0,108	0,136	0,006	5,0
C(13)	0,108(1)	0,132(1)	0,109(1)	3,1(2)	H(321)	0,055	0,174	0,299	5,0
H(13)	0,000	0,115	0,135	5,0	H(322)	0,194	0,237	0,273	5,0
C(32)	0,093(1)	0,201(1)	0,243(1)	4,2(3)	H(112)	0,423	0,274	0,053	5,0
H(32)	0,016	0,247	0,208	5,0	H(113)	0,451	0,170	0,012	5,0
C(14)	0,213(1)	0,085(1)	0,207(1)	3,0(2)					
N(2)	0,148(1)	-0,012(1)	0,239(1)	3,6(2)					
Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃			
Cr	2,1(1)	3,9(1)	3,7(1)	0,2(1)	0,8(1)	0,1(1)			
O(1)	8,6(6)	6,5(6)	8,7(6)	-2,0(6)	3,6(6)	-3,7(6)			
O(2)	6,0(6)	9,0(7)	9,1(6)	1,9(6)	0,1(6)	4,2(5)			
O(3)	3,1(4)	8,1(6)	7,9(6)	-1,0(4)	1,6(4)	1,0(5)			
O(4)	4,6(5)	23,7(14)	10,8(7)	-0,6(7)	0,8(5)	-11,4(9)			
C(111)	3,2(6)	4,7(7)	4,8(7)	-0,3(6)	1,7(5)	1,0(5)			
C(43)	8,2(10)	10,7(11)	8,1(9)	4,8(10)	2,8(8)	4,3(9)			
C(45)	4,7(7)	4,5(7)	8,3(8)	-0,3(6)	2,3(6)	-0,0(7)			

^a Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch: $T = \exp[-\frac{1}{3}(B_{11}h^2a^*2 + B_{22}k^2b^*2 + B_{33}l^2c^*2 + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}kib^*c^*)]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 .
Für alle Wasserstoffatome wurde der Temperaturparameter zu $5,0 \times 10^4 \text{ pm}^2$ angenommen.

TABELLE 4

DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) VON IV

Cr—C(1)	187(1)	N(1)—C(111)	146(1)	C(12)—C(21)	147(1)
Cr—C(2)	179(1)	N(1)—C(12)	129(1)	C(12)—C(13)	148(1)
Cr—C(3)	183(1)	N(2)—C(14)	130(1)	C(13)—C(32)	155(2)
Cr—C(4)	186(2)	N(2)—C(42)	149(2)	C(13)—H(13)	104
Cr—C(14)	208.0(11)	N(2)—C(44)	151(2)	C(13)—C(14)	152(1)
Cr—N(1)	212.5(8)			C(42)—C(43)	146(2)
				C(44)—C(45)	148(2)
C(14)—Cr—N(1)	77.3(4)	C(12)—C(13)—C(14)	109.9(8)	C(42)—N(2)—C(44)	111.3(9)
Cr—N(1)—C(12)	118.3(7)	H(13)—C(13)—C(32)	106.3(9)	C(14)—N(2)—C(42)	120.3(9)
C(111)—N(1)—C(12)	121.0(9)	C(12)—C(13)—C(32)	108.1(8)	C(14)—N(2)—C(44)	128.4(9)
N(1)—C(12)—C(13)	116.5(9)	Cr—C(14)—C(13)	112.3(7)		
C(21)—C(12)—C(13)	118.2(9)	Cr—C(14)—N(2)	134.6(8)		

pm) beweisen dessen terminale Carben- und Azomethinfunktionen. Bisher sind unseres Wissens zwar einige Azomethin- und Ketimin-Komplexe beschrieben [13–15], jedoch noch keine Chromverbindungen strukturell untersucht worden [16–19]. Die von uns gefundene Cr—N(1)-Bindungslänge liegt mit 212.5(8) pm zwischen den Cr—N-Abständen in Tricarbonyl(diethylentriamin)chrom

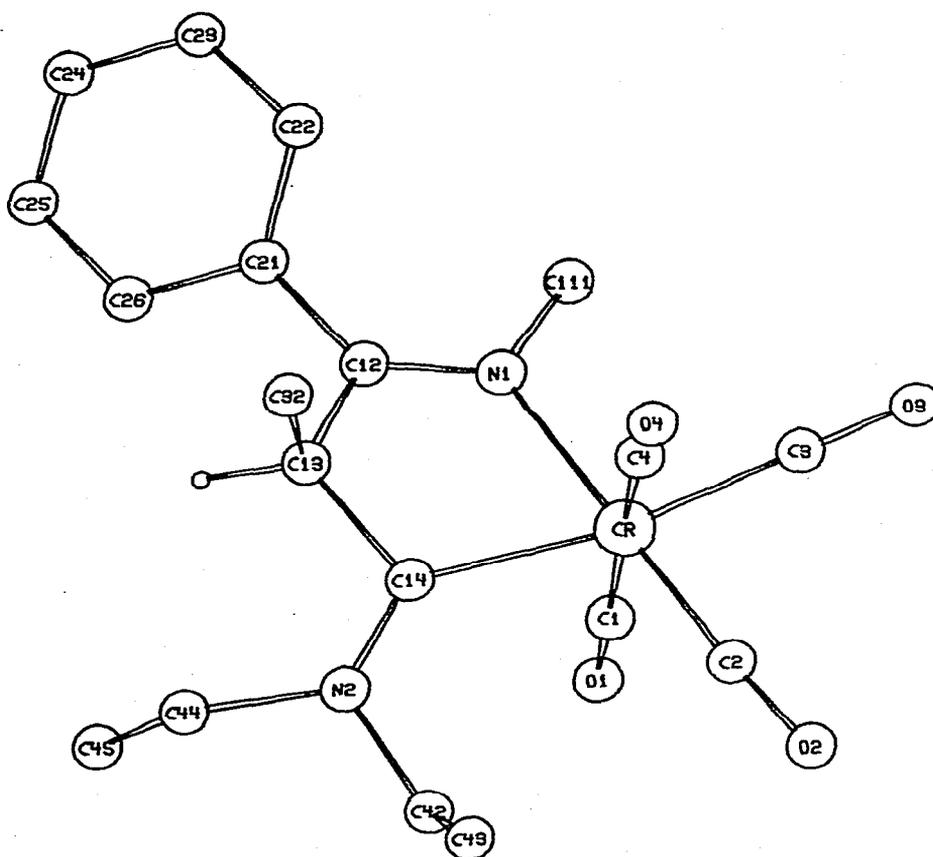
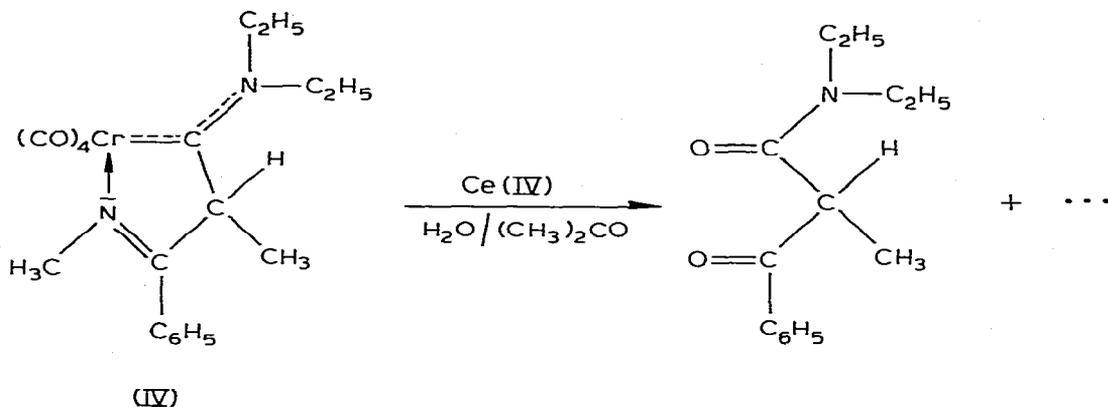


Fig. 1. Geometrie von IV.

(Mittelwert 218.5 pm) [20] und $(\text{CO})_5\text{CrN}_2\text{H}_2 \cdot 2 \text{ THF}$ (207.5 pm) [21] bzw. $(\text{CO})_5\text{CrNCN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (206.3 pm) [22]. Der Chelatligand, der unter einem Winkel von $77.3(4)^\circ$ an das Metall koordiniert ist, ist erwartungsgemäss nicht planar, sondern am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom C(13) abgewinkelt. Dabei schliessen die aus den Atomen Cr, C(14), N(2), C(13) und Cr, N(1), C(12), C(13) gebildeten Ebenen einen Winkel von 25.5° ein.

Bei der Oxidation des Chelatkomplexes IV mit Ammoniumcer(IV)nitrat in wässrigem Aceton werden erwartungsgemäss die Metall-Ligand-Bindungen gespalten; darüber hinaus tritt eine Hydrolyse der Azomethinfunktion ein [23], und man erhält nach Chromatographie an Aluminiumoxid 2-Benzoyl-propionsäurediethylamide, das anhand seiner IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren identifiziert wurde.



Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden, soweit Metallkomplexe vorlagen, unter N_2 -Schutz mit getrockneten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Säulenchromatographie wurden Adsorbentien der Fa. Merck (Kieselgel 60, Aluminiumoxid 90 aktiv neutral) verwendet.

Pentacarbonyl[methoxy(2,2-diphenylethylen)carben]chrom

3.10 g (12 mmol) 1-Brom-2,2-diphenylethylen werden in 30 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge einer n-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach 2 h wird die grüne Reaktionslösung bei -78°C zu 2.64 g (12 mmol) Hexacarbonylchrom in 125 ml Ether (gekühlt auf -20°C) getropft. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei rot. Man rührt noch 30 min, wobei man auf Raumtemperatur kommen lässt und entfernt den Ether im Ölpumpenvakuum. Anschliessend wird das Lithiumsalz in 50 ml Pentan und 30 ml Wasser aufgenommen und durch Zugabe von 2 g (13.6 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat methyliert. Man extrahiert mit Pentan, trocknet die Extrakte über Natriumsulfat und chromatographiert an Kieselgel. Mit Methylchlorid/Pentan (1 : 5) eluiert man bei -20°C die Hauptzone und erhält nach Umkristallisation aus Pentan 1.83 g tiefrote Kristalle vom Schmp. $85-87^\circ\text{C}$ (37% bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$). (Gef.: C, 60.80; H, 3.47; Cr, 12.89; Mol.-

Masse massenspektrometrisch 414. $\text{CrC}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_6$ ber.: C, 60.88; H, 3.41; Cr, 12.55%; Mol.-Masse 414.3.)

Pentacarbonyl[diethylamino-E-(2-methoxy-1-methyl-4,4-diphenyl-1,3-butadienyl)carben]chrom

Eine Lösung von 0.58 g (1.4 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(2,2-diphenylethenyl)carben]chrom in 30 ml Hexan wird mit 0.2 ml (1.4 mmol) 1-Diethylaminopropin versetzt und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum chromatographiert man den Rückstand bei -20°C an Kieselgel mit Methylenchlorid/Pentan (1 : 1). Aus der intensiv zitronengelb gefärbten Hauptzone erhält man nach Umkristallisation aus Pentan 0.49 g gelbe Kristalle vom Schmp. 93°C (Zers.) (64% bez. auf $(\text{CO})_5\text{-CrC}(\text{CH}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)\text{OCH}_3$). (Gef.: C, 63.84; H, 5.33; N, 2.65; Cr, 10.05; Mol.-Masse massenspektrometrisch 525. $\text{CrC}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_6$ ber.: C, 63.99; H, 5.18; N, 2.67; Cr, 9.89%; Mol.-Masse 525.5.)

cis-Tetracarbonyl[(3-aza-1-methyl-2-phenyl-2-butenyl)diethylaminocarben]chrom

Eine Lösung von 0.84 g (2.7 mmol) Pentacarbonyl[methylamino(phenyl)carben]chrom [24] in 10 ml Benzol wird tropfenweise mit 0.40 ml (2.8 mmol) 1-Diethylaminopropin versetzt und 2 h auf 60°C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand mit Methylenchlorid/Pentan (1 : 2) an Kieselgel. Nach einer gelben Zone, die unumgesetzten Ausgangscarben-Komplex (0.30 g) enthält, lässt sich eine orangefarbene Fraktion eluieren, aus der nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Pentan (1 : 1) 0.43 g rote Kristalle vom Schmp. 129°C (Zers.) erhalten werden (63% bez. auf umgesetztes $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{NHCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$). (Gef.: C, 57.59; H, 5.69; N, 6.64; Cr, 13.09; Mol.-Masse massenspektrometrisch 394. $\text{CrC}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ ber.: C, 57.86; H, 5.62; N, 7.10; Cr, 13.19%; Mol.-Masse 394.4.)

Oxidation von cis-Tetracarbonyl[(3-aza-1-methyl-2-phenyl-2-butenyl)diethylaminocarben]chrom

Eine Lösung von 0.06 g (0.15 mmol) *cis*-Tetracarbonyl[(3-aza-1-methyl-2-phenyl-2-butenyl)diethylaminocarben]chrom in 3 ml Aceton wird mit 0.33 g (0.60 mmol) Ammoniumcer(IV)nitrat in 10 ml Aceton/Wasser (5 : 1) versetzt, wobei ein Farbumschlag nach gelbgrün erfolgt. Man ethert aus, trocknet die Etherextrakte über MgSO_4 und chromatographiert an Aluminiumoxid. Die Elution der gelben Hauptzone mit Methanol liefert 25 mg 2-Benzoyl-propionsäurediethylamid (72% bez. auf $(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$). IR (CCl_4): 1690 (Keton-CO), 1643 cm^{-1} (Amid-CO) [25]. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): 8.05 (m, 2), 7.61 (m, 3) C_6H_5 ; 4.70 (q, 1, J 6.85 Hz) CH; 3.48 (m, 4) $\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)_2$; 1.38 (d, 2, J 6.85 Hz) CCH_3 ; 1.23 (t, 3), 1.01 (t, 3) $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ [26].

Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Arbeit sehr verbunden.

Literatur

- 1 H. Fischer, und K.H. Dötz, Chem. Ber., im Druck.
- 2 C. Hoogzand und W. Hübel, in I. Wender und P. Pino (Ed.), Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Interscience Publishers, New York, 1968.
- 3 M.M. Taqui Khan und E.A. Martell, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, Academic Press, New York, 1974.
- 4 G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Coordination and Catalysis, Verlag Chemie, Weinheim, 1977.
- 5 K.H. Dötz, Chem. Ber., 110 (1977) 78; K.H. Dötz und C.G. Kreiter, J. Organometal. Chem., 99 (1975) 309.
- 6 K.H. Dötz und I. Pruskil, J. Organometal. Chem., 132 (1977) 115.
- 7 H.K. Dötz und I. Pruskil, Chem. Ber., 111 (1978) 2059.
- 8 K.H. Dötz, J. Organometal. Chem., 118 (1976) C13; K.H. Dötz, unveröffentl. Ergebnisse.
- 9 C.G. Kreiter und V. Formaček, Angew. Chem., 84 (1972) 155; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 141.
- 10 J. Müller und J.A. Connor, Chem. Ber., 102 (1969) 1148.
- 11 P.E. Baikie, E.O. Fischer und O.S. Mills, Chem. Commun., (1967) 1199.
- 12 E.O. Fischer, R.G.A. Pardy und U. Schubert, J. Organometal. Chem., 181 (1979) 37.
- 13 E.O. Fischer und L. Knauss, Chem. Ber., 103 (1970) 1262, 3744.
- 14 R.B. King und W.M. Douglas, J. Amer. Chem. Soc., 95 (1973) 7528.
- 15 W.A. Herrmann, Chem. Ber., 107 (1974) 2899.
- 16 M. Kilner, Adv. Organometal. Chem., 10 (1972) 115.
- 17 R.D. Adams und D.F. Chodosk, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 5391.
- 18 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, G.M. McLaughlin und A.J. Oliver, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 68.
- 19 M. Bottril, R. Goddard, M. Green, R.P. Hughes, M.K. Lloyd, S.H. Taylor und P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton, (1975) 1150.
- 20 F.A. Cotton und D.C. Richardson, Inorg. Chem., 5 (1966) 1851.
- 21 G. Huttner, W. Gartzke und K. Allinger, J. Organometal. Chem., 91 (1975) 47.
- 22 U. Schubert, D. Neugebauer und P. Friedrich, Acta Cryst. B, 34 (1978) 2293.
- 23 Vgl. A. Bruylants und E. Feymants-de Medicis in S. Patai (Ed.), The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Interscience Publishers, London, 1970.
- 24 E.O. Fischer und M. Leupold, Chem. Ber., 105 (1972) 599.
- 25 Vgl. N.H. Cromwell und K.E. Cook, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 4573; R. Chiron und Y. Graff, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 575.
- 26 Vgl. J. Canceill und J. Jacques, Bull. Soc. Chim. Fr., (1970) 2180.