

REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN LIGANDEN

XXXVI *. SYNTHESE UND OXIDATIONSVERHALTEN VON M(CO)₅-KOMPLEXEN (M = Cr, Mo, W) MIT AMIN- UND BENZOCHINONDIIMIN-LIGANDEN

DIETER SELLMANN* und JÜRGEN MÜLLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Egerlandstr. 1, 8520 Erlangen (BR Deutschland)

(Eingegangen den 3. Juli 1984)

Summary

The oxidation of yellow Cr(CO)₅NH₂R complexes (NH₂R = aniline, *m*-toluidine, 3,5-xylylidine, *m*-anisidine) with Pbac₄ gives deep blue to deep purple coloured compounds, which have been identified as the respective [Cr(CO)₅(*N*-phenyl-1,4-benzochinon-diimine)] complexes. Oxidation of the *p*-phenylenediamine complex yields [(OC)₅CrHN=C₆H₄=NHCr(CO)₅], which is also deep blue. The binuclear blue complex [{Cr(CO)₅}₂HN=C₆H₄=NC₆H₅] is obtained by treating Cr(CO)₅THF with the free ligand in THF/hexane; it dissociates rapidly in acetone to form [Cr(CO)₅HN=C₆H₄=NC₆H₅] and Cr(CO)₅. Analogous Mo(CO)₅ and W(CO)₅ complexes could not be obtained. The oxidation of [W(CO)₅(*m*-anisidine)] by I₂ yields [W(CO)₄I]₂. All the compounds were characterized by spectroscopic methods as well as by elemental analysis.

Zusammenfassung

Bei der Oxidation der gelben Cr(CO)₅NH₂R-Komplexe (NH₂R = Anilin, *m*-Toluidin, 3,5-Xylydin und *m*-Anisidin) mit Pbac₄ entstehen tiefblaue bis violette Verbindungen, die als die entsprechenden [Cr(CO)₅(*N*-phenyl-1,4-Benzochinon-diimin)]-Komplexe identifiziert wurden. Die Oxidation des *p*-Phenylen-diimin-Komplexes liefert das ebenfalls tiefblaue [(OC)₅CrHN=C₆H₄=NHCr(CO)₅]. Der zweikernige, blaue Komplex [{Cr(CO)₅}₂HN=C₆H₄=NC₆H₅] ist durch Umsetzung von Cr(CO)₅THF mit dem freien Liganden in THF/Hexan zugänglich; er dissoziiert in Aceton rasch in [Cr(CO)₅HN=C₆H₄=NC₆H₅] und Cr(CO)₅. Entsprechende Mo(CO)₅- und W(CO)₅-Komplexe liessen sich nicht erhalten. Die Oxidation von [W(CO)₅(*m*-Anisidin)] mit I₂ ergibt [W(CO)₄I]₂. Alle Verbindungen wurden spektroskopisch sowie elementaranalytisch charakterisiert.

* XXXV. Mitteilung, siehe Lit. 1(a).

Einleitung

$C_5H_5Mn(CO)_2L$ - und $M(CO)_5L$ -Komplexe, $M = Cr, Mo, W$, mit $L = NH_2$ -Aryl sind bereits seit längerem bekannt [1b]. Uns interessieren diese Komplexe als potentielle Ausgangsverbindungen für die bislang unbekanntenen Nitren-Komplexe [2], in denen der Nitren-Ligand NR , $R = H, \text{Alkyl}$ oder Aryl, an Metall(0)-Zentren koordiniert ist. Auf der Suche nach solchen Komplexen erhielten wir kürzlich bei der Oxidation des rotbraunen $[C_5H_5Mn(CO)_2(m\text{-Toluidin})]$ eine intensiv tiefblaue Verbindung, die als $[C_5H_5Mn(CO)_2(m\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$ (1) charakterisiert wurde und das erste Beispiel für die bis dahin unbekanntenen Aminyl-Komplexe darstellt [3].

Aminyle können in freier Form isoliert werden, wenn der Aminylstickstoff stabilisierende Substituenten trägt, wie z.B. in $[N(C_6Cl_5)_2]^+$ [4]. Das einfachste Arylaminylligand, $[C_6H_5NH]^+$, das allgemein als Primärprodukt bei Oxidationen von Anilin angenommen wird, liess sich bisher jedoch nur in einer Adamantan-Matrix nachweisen [4].

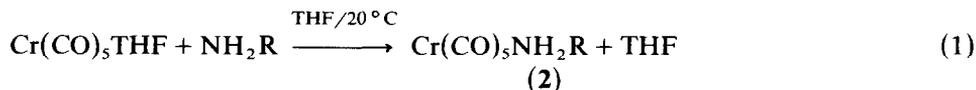
Aminyl-Komplexe werden bei der Peroxidase-katalysierten Oxidation von Anilin [5] sowie bei der Umsetzung von 4-Nitroso-*N*-phenylanilin mit alkoholdehydrogenaseähnlichen Substraten postuliert [6]. Dabei wurden jeweils intermediär tiefblaue bis violette Zwischenstufen beobachtet. Der Aminylkomplex $[C_5H_5Mn(CO)_2(m\text{-NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]^+$ lässt sich als Zwischenstufe zwischen dem Toluidin-Komplex $[C_5H_5Mn(CO)_2(m\text{-NH}_2C_6H_4CH_3)]$ und dem Tolylnitren-Komplex $[C_5H_5Mn(CO)_2(m\text{-NC}_6H_4CH_3)]$ auffassen; seine hervorstechendste Eigenschaft ist seine tiefblaue Farbe.

Tiefviolette Produkte haben wir nun auch bei der Oxidation der gelben $Cr(CO)_5(\text{Arylamin})$ -Komplexe erhalten. Wie im folgenden berichtet wird, stellen diese tiefviolettten Verbindungen entgegen den Erwartungen jedoch keine Aminyl-Komplexe dar. Vielmehr enthalten sie Liganden wie z.B. *N*-Phenyl-*p*-benzochinonimin, $HN=C_6H_4=NC_6H_5$.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese der NH_2R -Komplexe ($R = \text{Aryl}, \text{Alkyl}$)

Die NH_2R -Komplexe von $Cr(CO)_5$ lassen sich durch Umsetzung photochemisch erzeugter Lösungen von $Cr(CO)_5THF$ mit den entsprechenden Aminen nach Gl. 1 erhalten.

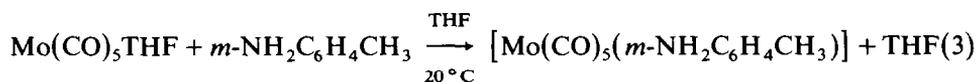


Als NH_2R -Liganden wurden dabei bevorzugt Aniline mit *m*-Substituenten im Benzolring gewählt, da sich bei Versuchen mit dem $C_5H_5Mn(CO)_2$ -System gezeigt hatte, dass mit diesen Liganden die stabilsten Oxidationsprodukte erhalten werden. Um die $Cr(CO)_5NH_2R$ -Komplexe zu isolieren, wurde das Reaktionsgemisch von Gl. 1 zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Toluol/Hexan bei $20/-78^\circ C$ umkristallisiert. Man erhält die intensiv gelben Verbindungen dann in mikrokristalliner Form. Sie sind an Luft bei $20^\circ C$ längere Zeit unzersetzt handhabbar und lösen sich ausser in Hexan gut in Toluol, THF, Aceton und Methanol, nicht jedoch in Wasser. Die wichtigsten spektroskopischen und analytischen Daten sind in Tab. 1 angegeben; die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Abgesehen von den Komplexen **2i** und **2n** werden in den Massenspektren die Molekülionen sowie die für $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexe typischen fünf CO-Abspaltungen gefunden. Aus Tab. 1 ist fernerhin ersichtlich, dass Art und Stellung der Substituenten die Lage der $\nu(\text{NH})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Banden bzw. $\delta(\text{NH})$ - und $\delta(\text{Ar})$ -Signale in IR- bzw. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nur wenig beeinflussen. Die Verbindungen **2** zeigen in Lösung die für $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen; in den IR-KBr-Spektren erfolgt eine mehr oder weniger starke Aufspaltung der Banden (s. Tab. 1). Es gelang nicht, $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}$ -Komplexe mit $\text{R} = 2,6$ -Dinitrophenyl sowie $2,4$ -Dinitrophenyl zu erhalten; ebensowenig konnte ein Komplex mit Diphenylamin isoliert werden. Versuche, die zu den $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}$ -Komplexen analogen $\text{Mo}(\text{CO})_5$ - sowie $\text{W}(\text{CO})_5$ -Verbindungen zu synthetisieren, wurden auf wenige NH_2R -Liganden beschränkt. Gemäss Gl. 2



wurden dabei analog zur Synthese der Cr-Komplexe **2** mit 3,5-Dimethylanilin und 3-Methoxyanilin [$\text{W}(\text{CO})_5\{\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\}$] sowie [$\text{W}(\text{CO})_5(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)$] in gelben Mikrokristallen erhalten. Die spektroskopischen Daten sind ebenfalls in Tab. 1 angeführt. Wie schon früher beobachtet [7], sind $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Komplexe mit N-Liganden häufig sehr instabil. Dies wurde auch bei der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$ mit verschiedenen Arylaminen festgestellt, so dass auf eingehendere Syntheseveruche verzichtet wurde. Z. B. liess sich bei der Umsetzung gemäss Gl. 3



die Bildung des [$\text{Mo}(\text{CO})_5(m\text{-Toluidin})$]-Komplexes zwar IR-spektroskopisch beobachten, der Komplex selbst aber nicht isolieren. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels nahm die Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum kontinuierlich ab, und es wurden schliesslich nur CO-freie, nicht näher charakterisierte Produkte erhalten. Versuche, nach Gl. 3 [$\text{Mo}(\text{CO})_5(m\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$] bei tieferen Temperaturen, durch Bestrahlung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in THF oder Hexan in Gegenwart des Liganden oder thermisch in siedendem Toluol zu erhalten, führten bislang ebenfalls nicht zum Erfolg.

Oxidation der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Amin-Komplexe

Gemessen an dem geringen Einfluss der Substituenten im Anilinliganden auf die spektroskopischen Eigenschaften ist ihr Einfluss auf das Oxidationsverhalten der Komplexe unerwartet gross. Generell lassen sich die $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}$ -Komplexe **2** wesentlich schwieriger als die entsprechenden $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{NH}_2\text{R}$ -Komplexe oxidieren.

So lässt sich in den meisten Fällen bei Umsetzungen gemäss Gl. 4



in Toluol oder THF bei Temperaturen zwischen -25 und $+20^\circ\text{C}$ nur dann eine Reaktion beobachten, wenn man einen zehnfachen Überschuss der Oxidationsmittel

TABELLE 1

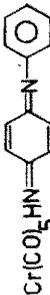
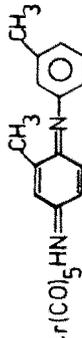
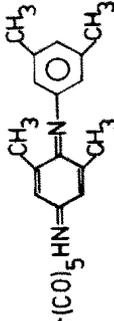
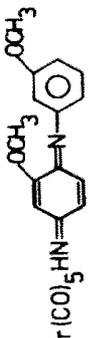
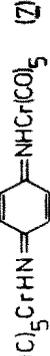
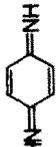
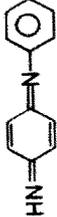
CHARAKTERISTISCHE DATEN DER $M(\text{CO})_3\text{NH}_2\text{R}_2$ -KOMPLEXE ($M = \text{Cr, W}$)

$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}$ $\text{L} =$	IR (KBr) (cm^{-1})		$^1\text{H-NMR}$ in Aceton- d_6 (ppm)		M^+ (m/e)	Ausbeute (%)	Analyse (Gef./ber.)(%)		
	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{Ar})$	$\delta(\text{NH})$ δ_{subst}			C	H	N
Anilin	(2a) 3360,3310;	2060,1990,1960,1900,1860	6.8	5.2	285	45	48.14 (46.33)	3.08 (2.47)	4.46 (4.91)
<i>m</i> -Toluidin	(2b) 3360,3310;	2070,1969,1945,1905,1873	6.7	5.3	299	41	48.11 (48.17)	2.95 (3.03)	4.60 (4.68)
3,5-Xylidin	(2c) 3375,3320;	2072,1986,1950,1916,1862	6.6	5.2	313	67.5	49.95 (49.85)	3.62 (3.54)	4.36 (4.47)
3,4-Xylidin	(2d) 3358,3308;	2070,1966,1950,1908,1852	6.8	5.1	313	57	49.91 (49.85)	3.56 (3.54)	4.38 (4.47)
2,6-Xylidin	(2e) 3375,3320;	2068,1977,1912,1875,1857	6.9	5.5	313	51	49.81 (49.85)	3.56 (3.54)	4.37 (4.47)
2,4,6-Trimethylanilin	(2f) 3370,3320;	2070,1950,1920,1875,1855			327	65	51.73 (51.52)	4.12 (4.02)	4.06 (4.28)
<i>m</i> -Fluoranilin	(2g) 3380,3328;	2073,1955,1912,1882	6.9		303	40	43.72 (43.58)	2.01 (1.99)	4.59 (4.62)
<i>m</i> -Chloranilin	(2h) 3360,3307;	2070,1920,1870	6.9		319	48	41.38 (41.34)	1.88 (1.89)	4.42 (4.38)
<i>m</i> -Bromanilin	(2i) 3350,3300;	2065,1947,1905,1870	6.8		-	25	36.30 (36.29)	1.60 (1.65)	3.77 (3.85)
<i>m</i> -Jodanilin	(2k) 3355,3300;	2072,1962,1942,1904,1882, 1867	6.9		411	67.5	32.18 (32.14)	1.52 (1.47)	3.46 (3.41)

<i>m</i> -Hydroxyanilin	(2l)	$\nu(\text{OH}):3280$ 3360,3318; 2075,1950,1920,1860,1850	6.6	5.3	8.4	301	20.6	46.05 (43.87)	2.22 (2.34)	4.85 (4.65)
<i>m</i> -Anisidin	(2m)	3330,3290; 2060,1945,1888,1875,1852	7.0	5.2	3.7	315	47	45.94 (45.73)	2.70 (2.80)	4.58 (4.44)
<i>m</i> -Nitroanilin	(2n)	3362,3298; 2073,1990,1905	7.4			–	9	39.55 (40.01)	1.88 (1.83)	8.68 (8.48)
<i>n</i> -Butylamin	(2o)	3345,3300; 2060,1985,1907,1875,1848		2.7	2.6	1.5	1.0	40.27 (40.76)	4.33 (4.18)	4.80 (5.26)
<i>t</i> -Butylamin	(2p)	3325,3280; 2060,1960,1918,1885,1850		3.1	1.2		23	40.84 (40.76)	4.34 (4.18)	5.21 (5.26)
2-Aminopyridin	(2r)	3500,3410; 2070,1970,1920,1910					42	41.87 (41.99)	2.18 (2.11)	9.98 (9.79)
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$	(4)	3400,3360,3310; 2070,1960,1900,1865	7.1	5.2		376	65	54.25 (54.30)	3.28 (3.22)	7.42 (7.45)
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$	(6)	3360,3310; 2065,1995,1960,1915,1840	7.03	5.2		–	77	39.49 (39.04)	1.78 (1.64)	5.58 (5.69)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$										
L =										
3,5-Xylidin		3350,3290; 2062,1955,1925,1900				445	34	35.37 (35.08)	2.59 (2.49)	3.12 (3.15)
<i>m</i> -Anisidin		3330,3265; 2060,1930,1870				447	18	32.28 (32.24)	2.09 (2.03)	3.11 (3.13)
$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{W}(\text{CO})_5$		3350,3300; 2080,1990,1960,1915,1855				–	68	24.77 (25.48)	1.36 (1.06)	2.94 ^a (3.78) ^b

^a Umsetzung mit $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}$. ^b Umsetzung mit $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$.

TABELLE 2. CHARAKTERISTISCHE DATEN DER BENZOCHINON-DIIMIN-KOMPLEXE

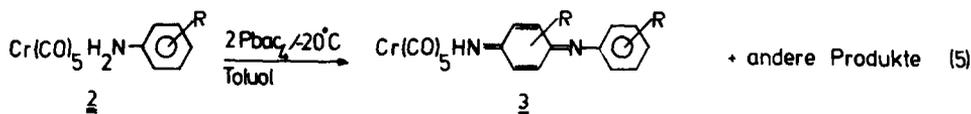
	IR(KBr) (cm ⁻¹)		¹ H-NMR (ppm) ^a		Masse M ⁺ (m/e)	Ausbeute (%)	Analyse (Gef. (ber.)(%))		
	ν(NH)	ν(CO)	δ(NH)	δ(Ar)			C	H	N
 (3a)	3200; 2060,1990, 1935,1906,1870		11.05; 7.1(m)		374	70	54.70 53.40 (54.60)	2.74 2.72 (2.70)	7.45 ^b 6.69 ^c (7.49)
 (5)	3295; 2050,1970, 1920,1870		11.7; 7.1(m)		566	51	46.58 (46.68)	1.92 (1.78)	4.75 (4.95)
 (3b)	3295; 2060,1985, 1930		10.6; 7.0(m); 2.37(s), 2.2(s)		402	14.5	58.20 (56.72)	4.03 (3.51)	6.46 (6.96)
 (3c)	3285; 2060,1990, 1945,1925,1895		10.4; 7.0(m); 2.2(m)		430	7.8	59.03 (58.61)	4.57 (4.22)	6.00 (6.51)
 (3d)	3290; 2060,1990, 1925		10.5; 7.0(m); 3.8 m		434	4.5	56.58 (52.88)	4.70 (3.25)	5.83 (6.45)
 (7)	3280; 2040,1950, 1910,1885		11.2; 7.05(m)		—	72	41.71 39.23 (39.23)	1.90 1.18 (1.23)	5.18 ^d 5.78 ^e (5.72)
	3160		10.5; 6.6		—	82	—	—	—
	3150		10.8; 7.3(m), 6.8(d)		—	55	—	—	—

^a In Aceton-d₆; aufgrund der breiten Multiplett-Signale im Aromatenbereich ist eine Zuordnung von Aromaten- bzw. Benzochinon-Protonen-Signalen nicht eindeutig möglich. ^b Durch Oxidation von [Cr(CO)₅(NH₂C₆H₄NHC₆H₅)]. ^c Durch Oxidation von [Cr(CO)₅NH₂C₆H₄NH₂C(CO)₅]. ^d Durch Oxidation von [(OC)₅CrNH₂C₆H₄NH₂C(CO)₅]. ^e Durch Umsetzung mit HN=C₆H₄=NH.

PbAc₄, PbO₂, H₂O₂ oder I₂ einsetzt. Die Reaktionen führen jedoch üblicherweise zur Zerstörung der Cr(CO)₅-Einheit und Bildung CO-freier Produkte; die Farbe der Reaktionslösungen verändert sich dabei von gelb über grün nach braun. Dies gilt auch für die Oxidation der Cr(CO)₅-Komplexe mit den Alkylamin-Liganden n-C₄H₉NH₂ sowie t-C₄H₉NH₂.

Lediglich bei [Cr(CO)₅(*m*-Toluidin)] (**2b**), [Cr(CO)₅(3,5-Xylidin)] (**2c**), [Cr(CO)₅(*m*-Anisidin)] (**2m**) und der Grundverbindung [Cr(CO)₅Anilin] (**2a**) bleibt bei der Oxidation unter Bildung tiefblauer bis violetter Produkte die Cr(CO)₅-Einheit erhalten. Als sechsten Liganden enthalten die Verbindungen *N*-Phenyl-1,4-benzochinondiimin bzw. die entsprechenden Derivate.

Versetzt man gemäss Gl. 5 Toluol-Lösungen dieser Komplexe mit PbAc₄



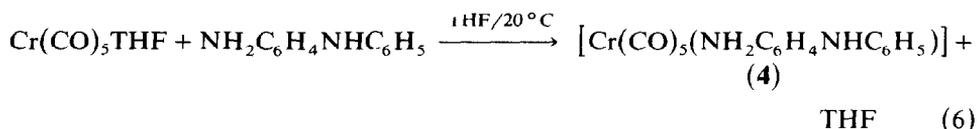
tritt ein rascher Farbumschlag von gelb nach blau bis violett ein, ohne dass sich IR-spektroskopisch eine deutliche Veränderung der $\nu(\text{CO})$ -Banden erkennen lässt. Die Aufarbeitung der Reaktionslösungen erfolgt durch Abkondensation aller flüchtigen Bestandteile und mehrfache Säulen-Chromatographie des Rückstandes über Silikagel/Toluol bei -20°C . Die Produkte wandern dabei als einheitlich violette Zone über die Säule und werden nach anschliessender Umkristallisation aus Toluol/Hexan bei $-20/-78^\circ\text{C}$ als schwarzviolette Mikrokristalle in Ausbeuten von 4 bis 14% erhalten. Obwohl diese Kristalle trotz mehrfacher Chromatographien und Umkristallisationen nicht analysenrein zu erhalten waren, liessen sie sich spektroskopisch eindeutig charakterisieren. Alle Komplexe **3** weisen im IR-Spektrum eine charakteristische $\nu(\text{NH})$ -Bande bei ca. 3300 cm^{-1} auf und im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei ca. 11 ppm, das wegen seiner Intensität und Verschiebung einem Proton an *sp*²-hybridisiertem Stickstoff zugeordnet werden kann [8]. Ausserdem lässt sich im Massenspektrum jeweils das entsprechende Molekülion *M*⁺ sowie im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums eine intensive Absorption bei ca. 600 nm beobachten, die für die tiefblaue Farbe verantwortlich ist (s. Tab. 2 sowie 3).

Aufgrund dieser spektroskopischen Befunde wie auch der thermischen Beständigkeit der erhaltenen Verbindungen liess sich eine Reihe anderer Komplexe mit grosser Wahrscheinlichkeit ausschliessen, die ebenfalls als Oxidationsprodukt in Betracht gezogen werden mussten, wie z.B. [Cr(CO)₅]_{*n*}Azobenzol], [Cr(CO)₅]_{*n*}NAr], [Cr(CO)₅]_{*n*}HN=NAr] oder [Cr(CO)₅]_{*n*}NHAr], *n* = 1 oder 2.

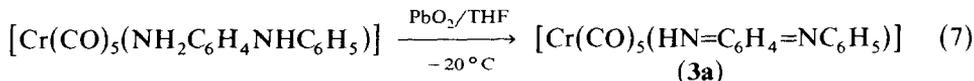
Um die Bildung der *N*-Phenyl-1,4-benzochinondiimin-Liganden zu erklären, muss man das intermediäre Auftreten freier Arylamine bzw. ihrer Oxidationsprodukte annehmen, d.h. eine Spaltung von Cr-N-Bindungen während der Oxidation der Cr-Komplexe; dies würde auch die niedrigen Ausbeuten plausibel machen und erklären, warum sich die oxidativ erhaltenen Komplexe elementaranalytisch nicht rein erhalten lassen. Wahrscheinlich weisen einige der bei der Oxidation freier Arylamine gebildeten—und meist ebenfalls tieffarbigen—Produkte chromatographisch das gleiche Laufverhalten wie die Cr-Komplexe **3** auf [9].

Um die Struktur der Oxidationsprodukte endgültig zu bestätigen, wurde daher eine unabhängige Synthese von [Cr(CO)₅(HN=C₆H₄=NC₆H₅)] versucht.

Zu diesem Zwecke wurde nach Gl. 6 der *N*-Phenyl-1,4-phenylendiamin-Komplex



4 synthetisiert und sowohl spektroskopisch wie elementaranalytisch charakterisiert (s. Tab. 1). Nach Gl. 7 erhält man daraus in einer glatten Reaktion mit 70% Ausbeute und analysenrein den *N*-Phenyl-1,4-benzochinondiimin-Komplex, der IR-, ¹H-NMR-, UV- und massenspektroskopisch identisch mit dem oxidativ aus [Cr(CO)₅NH₂C₆H₅] erhaltenen Komplex ist.



Um die Koordinationseigenschaften von *N*-Phenyl-1,4-benzochinondiimin eingehender zu untersuchen bzw. zu prüfen, ob auch das Phenyl-N-Atom an Cr(CO)₅ koordiniert werden kann, wurde der auch in freier Form zugängliche Ligand nach Gl. 8 umgesetzt:

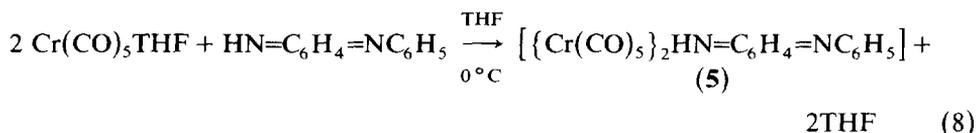
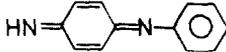
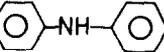
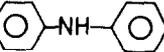
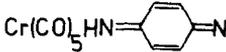
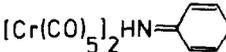
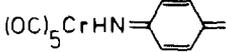


TABELLE 3

UV-VIS DATEN EINIGER AUSGEWÄHLTER VERBINDUNGEN IM BEREICH VON 300–800 nm

Verbindung	λ_{max} (nm)	ϵ_{max} (l cm ⁻¹ mol ⁻¹)
	330	305 ^a
	325 420	1680 ^a 2500 ^a
Cr(CO) ₅ H ₂ N-  (2)	415	2560 ^a
Cr(CO) ₅ H ₂ N-  -NH-  (4)	415	2950 ^a
Cr(CO) ₅ HN=  (3a)	390 530 610	3140 ^a 9920 ^a 9900 ^b
[Cr(CO) ₅] ₂ HN=  (5)	385 640 660	6600 ^a 16910 ^a 16870 ^c
(OC) ₅ CrHN=  (7)	385 620	3360 ^a 14100 ^a

^a In Aceton. ^b In Hexan. ^c In THF; die kurzerwellige Absorption wird in diesen Lösungsmittel gegenüber Aceton Lösungen nicht verändert.

Wenn man die orange $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Lösung mit der gelben THF-Lösung des Liganden versetzt, erhält man momentan eine tiefblauviolette Reaktionslösung. Einengen der Reaktionslösung und Übersichten mit Hexan liefern einen mikrokristallinen, tiefblauen Komplex, der spektroskopisch sowie elementaranalytisch als das zweikernige $[\mu\text{-(N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin)}]_2\text{bis-pentacarbonylchrom}$ (**5**) identifiziert wurde. Die Verbindung löst sich in Toluol, besser aber in Aceton oder THF. In allen Lösungsmitteln tritt jedoch – allerdings verschieden rasch – Zersetzung ein.

Das lässt sich bereits daran erkennen, dass Toluollösungen von **5** langsam, Aceton- oder THF-Lösungen von **5** sehr rasch ihre Farbe von blau nach rotviolett ändern. Wird diese Zersetzungsreaktion UV-spektroskopisch verfolgt, beobachtet man die Bildung einer neuen Verbindung, die dasselbe UV-Spektrum aufweist, wie das bereits oben beschriebene einkernige $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NH}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NC}_6\text{H}_5)]$ (**3a**) (s. Fig. 1).

Die Bildung des einkernigen aus dem zweikernigen Komplex lässt sich auch $^1\text{H-NMR}$ - sowie IR- und massenspektroskopisch verfolgen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nimmt das $\delta(\text{NH})$ -Signal von **5** bei 11.7 ppm rasch ab, gleichzeitig lässt sich die Entstehung des $\delta(\text{NH})$ -Signals von **3a** bei 11.05 ppm beobachten. Wenn man eine THF-Lösung von **5** nacheinander massenspektrometrisch vermisst, beobachtet man zunächst das Molekülion von **5** bei $m/e = 566$. Die Intensität dieses Signals nimmt in den später gemessenen Proben rasch ab, gleichzeitig wächst die Intensität des Signals für das Molekülion von **3a** bei $m/e = 374$.

Im IR-Spektrum lässt sich diese Zersetzung von **5** in **3a** anhand der $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2050 (**5**) bzw. 2060 cm^{-1} (**3a**) verfolgen. In THF ist die Reaktion nach etwa 15 min, in Toluol dagegen erst nach 5 h vollständig; am raschesten verläuft sie in Aceton, wo sie nur ca. 5 min benötigt. In Toluol lässt sich dabei gleichzeitig die langsame Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ beobachten, das wahrscheinlich aus dem abgespaltenen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment entsteht. Diese Befunde lassen sich insgesamt durch

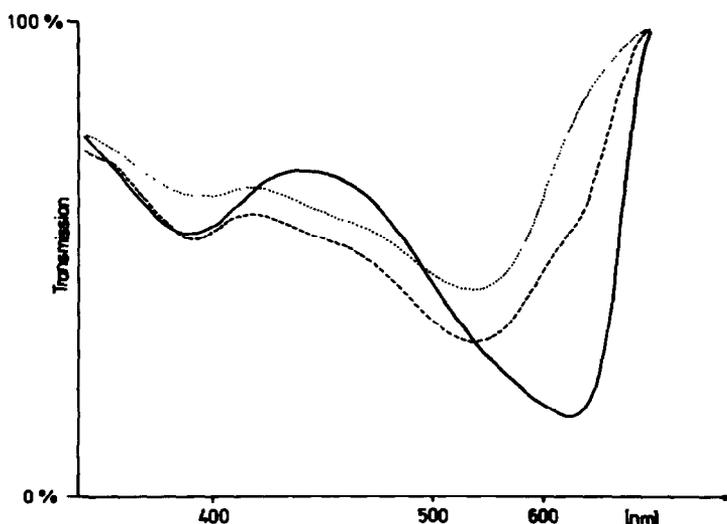
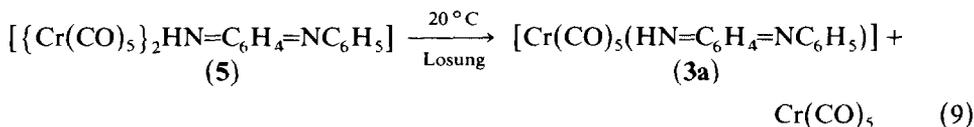


Fig. 1. UV-VIS-Spektrum von $[(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NC}_6\text{H}_5]$ in Aceton bei Beginn der Messung (—), nach $t = 2$ min (-----) und nach $t = 4$ min (· · · · ·).

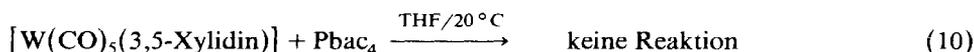
die Reaktion nach Gl. 9 wiedergeben:



Dabei nehmen wir an, dass jeweils die an das Phenyl-N-Atom koordinierte $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheit abgespalten wird. Die Bildung von **5** in THF/Hexan gemäss Gl. 8 ist deswegen wahrscheinlich—abgesehen von den anderen Konzentrationen—am ehesten durch die unterschiedlichen Löslichkeiten von **5** bzw. **3a** zu erklären. Das zweikernige **5** ist im Gegensatz zu **3a** in Hexan praktisch unlöslich und auch in allen anderen Lösungsmitteln wesentlich weniger löslich als **3a**.

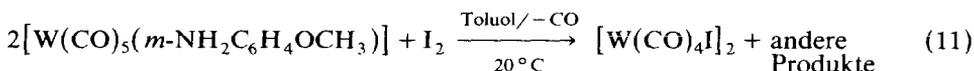
Oxidation der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexe mit Arylamin-Liganden

Auch aus den $\text{W}(\text{CO})_5$ Arylamin-Komplexen liessen sich auf oxidativem Wege keine Arylnitren-Komplexe erhalten. Bei der Umsetzung z.B. gemäss Gl. 10 erwies



sich der 3,5-Xylidinkomplex als ebenso oxidationsstabil wie der *m*-Anisidin-Komplex. Auch bei Einsatz von H_2O_2 oder PbO_2 sowie bei Toluol als Lösungsmittel liess sich weder optisch noch IR-spektroskopisch eine Reaktion erkennen. Bei Anwendung eines zehnfachen Überschusses von $\text{Pb}ac_4$ veränderten die Reaktionslösungen ihre Farbe von gelb nach braun unter Abscheidung CO-freier Produkte; IR-spektroskopisch war gleichzeitig die Zerstörung der $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten zu beobachten.

Bei der Oxidation des Anisidin-Komplexes mit I_2 nach Gl. 11 wird rasch CO

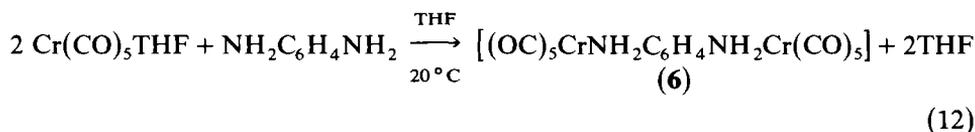


abgespalten und IR-spektroskopisch die Bildung einer $\text{W}(\text{CO})_4$ -Spezies beobachtet, die nach Aufarbeitung als das zweikernige $[\text{W}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ charakterisiert wurde. $[\text{W}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ wurde bereits früher aus $\text{W}(\text{CO})_6$ und I_2 erhalten [10] und elementaranalytisch sowie massenspektrometrisch identifiziert. Im Massenspektrum lassen sich neben dem M^+ -Ion bei $m/e = 846$ alle Fragmentionen bis zum W_2^+ -Ion bei $m/e = 368$ beobachten. Eine analoge Reaktion konnte bei der Umsetzung der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ Arylamin-Komplexe weder mit I_2 noch mit Br_2 beobachtet werden.

Synthese von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ und $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexen mit 1,4-Benzochinondiimin-Liganden

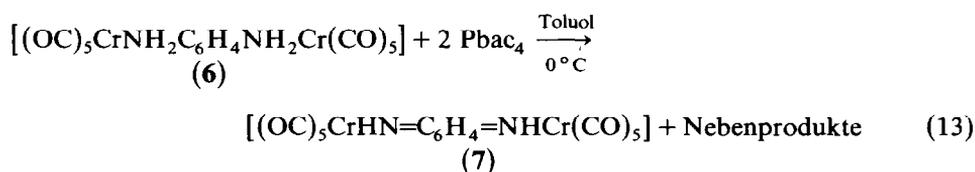
Bei unserer Suche nach Aminyl-Komplexen haben wir auch *p*-Phenylendiamin-Komplexe wie z.B. $[(\text{OC})_5\text{CrNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$ oxidiert, um zu prüfen, ob sich dabei eventuell Monoradikal-Komplexe des Typs $[(\text{OC})_5\text{Cr}-\text{NHC}_6\text{H}_4\text{-NH}_2-\text{Cr}(\text{CO})_5]$ abfangen lassen, oder ob die Reaktion sofort zu diradikalischen Di-aminyl-Komplexen bzw. durch Spinabpaarung zu den entsprechenden Benzo- chinondiimin-Komplexen weiterführt. Dabei ist uns nur die Isolierung ausnahmslos diamagnetischer, zweikerniger 1,4-Benzochinondiimin-Komplexe gelungen. Komplexe mit 1,4-Benzochinondiimin als Ligand sind bisher nur vereinzelt und dann als einkernige Komplexe beschrieben worden, wie z.B. $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{II})\text{HN}=\text{C}_6-$

$\text{H}_4=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2](\text{PF}_6)_3$ [11]. Das bereits früher von Behrens und Haag aus $\text{Na}_2\text{[Cr}_2(\text{CO})_{10}]$ und *p*-Phenylendiamin in H_2O erhaltene $[(\text{OC})_5\text{CrNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$ [12] haben wir nach Gl. 12 dargestellt:



Die gelben Kristalle wurden spektroskopisch (s. Tab. 1) sowie elementaranalytisch charakterisiert. Im Massenspektrum liess sich allerdings kein Moleküllion, sondern nur das $[(\text{OC})_5\text{CrNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2]^+$ -Ion bei $m/e = 300$ mit den zugehörigen Fragment-Ionen beobachten.

Wenn man den *p*-Phenylendiamin-Komplex **6** nach Gl. 13 oxidiert und dabei das



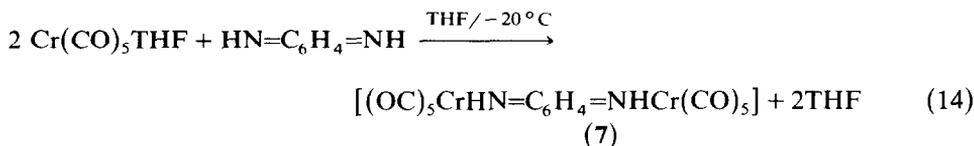
Pbac_4 sukzessive in kleinen Portionen zugibt, schlägt die Farbe der Lösung schon nach der ersten Pbac_4 -Zugabe von gelb erst nach rot und dann nach tiefblau um. IR-spektroskopisch lässt sich dabei jedoch keine Veränderung im $\nu(\text{CO})$ -Bereich erkennen.

Wenn man von dieser Lösung eine Probe zur Trockne abzieht und vom Rückstand ein KBr-IR-Spektrum aufnimmt, lassen sich neben einer neuen $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3280 cm^{-1} die beiden $\nu(\text{NH})$ -Absorptionen des eingesetzten *p*-Phenylendiamin-Komplexes bei 3360 und 3300 cm^{-1} beobachten. Um eine vollständige Oxidation zu erreichen, wurde deswegen weiteres Pbac_4 zur Reaktionslösung gegeben; erforderlich dafür war die in Gl. 13 angegebene Menge von Pbac_4 .

Um zu prüfen, ob intermediär radikalische Produkte wie Aminyl-Komplexe auftreten, wurde die Oxidation auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Zu keinem Zeitpunkt liess sich dabei eine Linienverbreiterung bei der Pbac_4 -Zugabe beobachten, woraus wir auf das Fehlen solcher paramagnetischen Intermediate schliessen.

Nach der Aufarbeitung erhält man durch Umkristallisation aus Aceton/Hexan ein blauschwarzes, mikrokristallines Produkt, das unlöslich in Hexan, mässig löslich in Toluol, aber gut löslich in THF oder Aceton ist und als der zweikernige 1,4-Benzochinondiimin-Komplex **7** charakterisiert wurde. Charakteristisch ist auch hier wieder vor allem die tiefblaue Farbe bzw. die UV-Absorption bei 620 nm . Die $\nu(\text{NH})$ -Bande im IR-Spektrum sowie die Resonanz der NH- bzw. C_6H_4 -Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind gegenüber den Werten des freien Liganden jeweils leicht verschoben (s. Tab. 2). Das Moleküllion liess sich im Massenspektrum nicht beobachten.

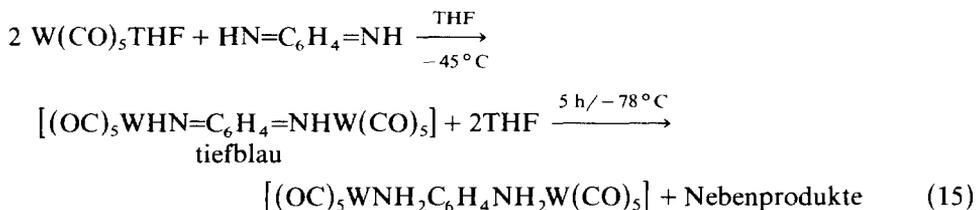
Trotz wiederholter Reinigungsversuche wichen die elementaranalytischen Daten stets geringfügig von den theoretischen Werten ab. Analysenrein lässt sich der Komplex jedoch bei der Umsetzung nach Gl. 14 erhalten.



Beim Zusammengeben der Reaktionslösungen schlägt die Farbe sofort von gelb nach tiefblau um und man erhält in guten Ausbeuten analysenreines 7, das spektroskopisch mit dem nach Gl. 13 erhaltenen Komplex identisch ist.

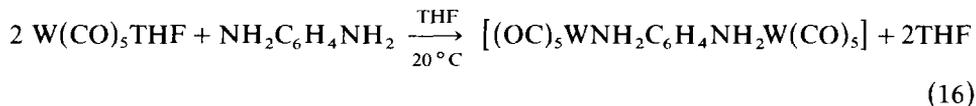
Es sei an dieser Stelle nur kurz erwähnt, dass tiefblaue bis violette Farben bei $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen ungewöhnlich sind und offensichtlich bevorzugt beobachtet werden, wenn der Ligand über zwei sp^2 -hybridisierte N-Atome verfügt. Ähnliche Farben beobachtet man auch bei $\{[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2\text{N}_2\text{H}_2\}$ [8a] und $\{[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2(\text{trans-C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5)\}$ [13]. Wie die blaue Farbe von z.B. $[(\text{OC})_5\text{CrHN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NHCr}(\text{CO})_5]$ zeigt, müssen die zwei N-Atome jedoch nicht direkt verknüpft sein, solange sie über π -Bindungen miteinander "konjugiert" sind. Verbindungen wie $[\text{Cr}(\text{CO})_5\{\text{NH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\}]$ [8b] mit nur einem sp^2 -N-Atom im Liganden L weisen dagegen die typisch gelbe bis orange Farbe von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen auf.

Wenn man $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ mit $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}$ gemäss Gl. 15 umsetzt, entsteht zwar auch sofort eine tiefblaue Lösung, die Farbe hellt sich jedoch selbst bei -78°C innerhalb von ca. 5 h nach gelbgrün auf. Nach Überschichten mit Hexan lässt sich als Produkt gelbes, mikrokristallines $[(\text{OC})_5\text{WNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{W}(\text{CO})_5]$ isolieren.



Das vermutlich primär gebildete $[(\text{OC})_5\text{WHN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NHW}(\text{CO})_5]$ ist offensichtlich instabil und geht—eventuell in einer Disproportionierungsreaktion—in den $[(\text{OC})_5\text{WNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{W}(\text{CO})_5]$ -Komplex und nicht näher identifizierte Nebenprodukte über.

Man erhält $[(\text{OC})_5\text{WNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{W}(\text{CO})_5]$ in wesentlich besserer Ausbeute durch direkte Umsetzung gemäss Gl. 16:



Die Aufarbeitung erfolgt analog zur entsprechenden Chrom-Verbindung 6. Ein Massenspektrum konnte von der Verbindung nicht erhalten werden. Weitere Daten sind in Tab. 1 angeführt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff in absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit folgenden Geräten: Zeiss-IR-Spektralphotometer IMR 16, JEOL JNM-PMX 60 NMR-Spektrometer,

Varian MAT 212 Massenspektrometer, Beckman DK-2A Spektralphotometer. Als Bestrahlungsquelle diente ein 150 Watt-Hg-Hochdruckbrenner der Fa. Original Quarzlampen GmbH, Hanau. SiO₂ (Korngrösse 0.063–0.200 mm) und die Aminliganden wurden von der Fa. Merck, Darmstadt bezogen.

Synthesen

1. Cr(CO)₅NH₂R-Komplexe (2)

6.1 g (27.7 mmol) Cr(CO)₆ in 700 ml THF werden bei 0°C bis zur möglichst vollständigen Umsetzung zu Cr(CO)₅THF bestrahlt (IR-spektroskopische Kontrolle). Jeweils 6 mmol Cr(CO)₅THF in 150 ml THF werden bei 20°C mit der äquimolaren Menge Amin versetzt. Anschliessend werden alle flüchtigen Bestandteile im HV abkondensiert. Der Rückstand wird in 25 ml Toluol aufgenommen, filtriert und mit 50 ml Petrolether überschichtet. Die bei –78°C auskristallisierenden gelben Komplexe werden abfiltriert, mit wenig kaltem Hexan mehrmals gewaschen und 8 h im HV getrocknet. Daten siehe Tab. 1.

2. N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin-Komplexe durch Oxidation der Cr(CO)₅Anilin-, m-Toluidin-, 3,5-Xylidin- und m-Anisidin-Komplexe

Jeweils 1 g (ca. 3 mmol) der Komplexe **2a**, **2b**, **2c** und **2m** werden in 50 ml Toluol bei –20°C mit 3 g (6.8 mmol) Pbac₄ versetzt. Die gebildete violette Lösung wird auf 10 ml eingeeengt, filtriert und über SiO₂/Toluol (Säule: l 65 cm, Ø 2 cm) bei –20°C chromatographiert. Beim Eluieren erhält man einen hellgelben Vorlauf von Cr(CO)₆ (IR-Spektrum) und eine einheitliche tiefviolette Hauptzone, die aufgefangen und im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit wird. Der Rückstand wird aus 5 ml Hexan bei –20/–78°C zweimal umkristallisiert. Daten siehe Tab. 2.

3. 1,4-Benzochinondiimin und N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin

(a) Um ausreichende Mengen dieser beiden Verbindungen zu erhalten, war es notwendig, die von Willstätter et al. angegebenen Synthesen [14,15] zu modifizieren sowie frisch hergestelltes Ag₂O einzusetzen.

Man versetzt dafür 10 g (59 mmol) AgNO₃ in 25 ml H₂O bei 0°C mit 2.5 g (62 mmol) NaOH in 250 ml H₂O. Das ausgefallene Ag₂O wird anschliessend mit H₂O, Aceton und Ether gewaschen und am HV getrocknet [16]. Käufliches Ag₂O war für die folgende Umsetzung nicht geeignet.

(b) 1,4-Benzochinondiimin. 0.6 g (5.5 mmol) p-Phenylendiamin werden in 2 l Ether mit 25 g wasserfreiem Na₂SO₄ und 7 g (31 mmol) Ag₂O versetzt. Unter Eiskühlung behandelt man die Reaktionslösung 2 h im Ultraschallbad. Die Etherlösung wird dann auf 100 ml eingeeengt und filtriert. Bei –78°C kristallisiert das Diimin als gelbe Verbindung aus. Man filtriert erneut und wäscht mehrmals mit wenig –20°C kaltem Ether nach. Selbst bei –20°C unter N₂-Schutzgas verfärbt sich das Produkt nach wenigen Tagen rotbraun.

Ausbeute: 0.48 g, 82% d. Th. bezogen auf NH₂C₆H₄NH₂.

(c) N-Phenyl-1,4-benzochinondiimin. 1 g (5.4 mmol) N-Phenyl-1,4-phenylendiamin werden in 250 ml Ether mit 7.8 g (35 mmol) Ag₂O und 25 g wasserfreiem Na₂SO₄ versetzt. Man behandelt die Reaktionslösung 2 h im Ultraschallbad, kondensiert den Ether bis auf 25 ml ab und filtriert die orangegelbe Lösung. Nach Zugabe von 25 ml Hexan und 8 h bei –78°C wird die Verbindung in Form

gelboranger Kristalle abfiltriert, mit Hexan gewaschen und im HV getrocknet. Die Verbindung ist bei RT unter Schutzgas stabil.

Ausbeute: 540 mg, 55% d. Th. bezogen auf $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5$.

4. $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NC}_6\text{H}_5)]$ (**3a**) aus $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)]$ (**4**)

250 mg (0.67 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)]$ in 30 ml THF werden bei -20°C mit 1 g (4.2 mmol) PbO_2 versetzt. Die gelbe Reaktionslösung färbt sich dabei rasch rotviolett. Nach etwa 5 min wird das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand aus 25 ml Hexan bei $20/-78^\circ\text{C}$ umkristallisiert und 5 h bei 0°C im HV getrocknet. Man erhält **3a** als metallisch glänzende, rotviolette Mikrokristalle.

Ausbeute 175 mg, 70% d. Th. bezogen auf **4**. Daten siehe Tab. 2.

5. $[\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NC}_6\text{H}_5]$ (**5**)

250 mg (1.45 mmol) *N*-Phenyl-1,4-benzochinondiimin werden bei 0°C mit 2.9 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ in 75 ml THF versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung rasch blauviolett. Das THF wird bis auf 5 ml abkondensiert und die Lösung mit 20 ml Hexan versetzt. Nach Filtration und Waschen des Filtrerrückstandes mit Hexan erhält man **5** als blaues mikrokristallines Pulver. Daten siehe Tab. 2.

6. $[(\text{OC})_5\text{CrNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**6**)

9.8 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ in 250 ml THF werden mit 350 mg (3.3 mmol) *p*-Phenylendiamin versetzt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wird der gelbe Rückstand aus Aceton/Hexan bei $20/-78^\circ\text{C}$ umkristallisiert und mit Hexan mehrmals gewaschen.

Ausbeute 1.25 g, 77% d. Th. bezogen auf $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$. Daten siehe Tab. 1.

7. $[(\text{OC})_5\text{CrHN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NHCr}(\text{CO})_5]$ (**7**)

(a) Durch Oxidation von $[(\text{OC})_5\text{CrNH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (**6**). 1.4 g (2.85 mmol) Cr-Komplex **6** in einem Gemisch von 40 ml THF und 20 ml Toluol werden bei 0°C sukzessive mit 2.4 g (5.5 mmol) PbAc_4 versetzt. Die entstehende tiefblaue Lösung wird auf 5 ml eingengt, filtriert und anschliessend zur Trockne gebracht. Der Rückstand wird aus THF/Hexan (1/3) bei $20/-78^\circ\text{C}$ umkristallisiert und 8 h am HV getrocknet.

Ausbeute: 200 mg, 14% d. Th. bezogen auf **6**. Daten siehe Tab. 2.

(b) Durch Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ und $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}$. 50 mg (0.47 mmol) $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}$ werden bei -20°C mit 0.9 mmol $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ in 25 ml THF versetzt. Die tiefblaue Lösung wird auf 5 ml eingengt und mit 25 ml Hexan überschichtet. Bei -78°C fallen blaue Kristalle aus, die abfiltriert, aus THF/Hexan (1/3) bei $20/-78^\circ\text{C}$ umkristallisiert und 8 h am HV getrocknet werden.

Ausbeute: 163 mg, 72% d. Th. bezogen auf $\text{HN}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{NH}$. Daten siehe Tab. 2.

8. $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}$ -Komplexe

Die Darstellung der $\text{W}(\text{CO})_5\text{NH}_2\text{R}$ -Komplexe erfolgt durch Umsetzung von 4 mmol $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ in 150 ml THF mit äquimolaren Mengen des jeweiligen Amins. Die Aufarbeitung durch Abkondensation des Lösungsmittels und Umkristallisation des Rückstandes aus Toluol/Hexan wird analog zur Synthese der Cr-Komplexe **2** durchgeführt.

Daten siehe Tab. 1.

9. $[W(CO)_4I]_2$ aus $[W(CO)_5(m\text{-Anisidin})]$

200 mg (0.45 mmol) $[W(CO)_5(m\text{-Anisidin})]$ in 25 ml Toluol werden bei RT mit 200 mg (0.78 mmol) I_2 in 5 ml Toluol versetzt. Das Lösungsmittel wird abkondensiert und nicht abreagiertes I_2 durch Sublimation entfernt.

Ausbeute: 35 mg, 9% d. Th. bezogen auf $[W(CO)_5(m\text{-Anisidin})]$. Identifizierung des Komplexes erfolgt anhand des Massenspektrums.

10. $[(OC)_5WNH_2C_6H_4NH_2W(CO)_5]$

(a) Durch Umsetzung von $W(CO)_5THF$ mit $NH_2C_6H_4NH_2$. 50 mg (0.46 mmol) *p*-Phenylendiamin werden bei RT mit 0.98 mmol $W(CO)_5THF$ in 50 ml THF versetzt. Man engt das Lösungsvolumen auf 5 ml ein und überschichtet mit 25 ml Hexan. Nach 8 h bei $-78^\circ C$ wird der gelbbraune Niederschlag abdekantiert und aus THF bei $20/-78^\circ C$ umkristallisiert. Das so erhaltene gelbe Produkt wird 8 h am HV getrocknet.

Ausbeute: 230 mg, 68% d. Th. bezogen auf $NH_2C_6H_4NH_2$. Daten siehe Tab. 1.

(b) Durch Umsetzung von $W(CO)_5THF$ mit $HN=C_6H_4=NH$. 57 mg (0.54 mmol) $NH=C_6H_4=NH$ werden bei $-45^\circ C$ mit 1.5 mmol $W(CO)_5THF$ in 45 ml THF versetzt. Die Lösung wird auf 5 ml eingengt und mit Hexan überschichtet. Das nach 5 h bei $-78^\circ C$ ausgefallene grünbraune Rohprodukt wird abfiltriert und aus THF/Hexan (1/2) bei $-25/-78^\circ C$ umkristallisiert. Das so erhaltene gelbe Produkt wird 8 h am HV getrocknet.

Ausbeute: 94 mg, 23% d. Th. bezogen auf $HN=C_6H_4=NH$. Daten siehe Tab. 1.

Dank

Diese Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemischen Industrie - und durch eine Spende der Dr. Otto Röhm-Gedächtnisstiftung unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken möchten.

Literatur

- 1 (a) D. Sellmann, W. Weber, G. Liehr und H.P. Beck, J. Organomet. Chem., 269 (1984) 155; (b) W. Strohmeier, Angew. Chem., 76 (1964) 873 und dort zit. Lit.
- 2 Vergl. dazu W.A. Nugent und B.L. Harrymore, Coord. Chem. Rev., 31 (1980) 123.
- 3 D. Sellmann, J. Müller und P. Hofmann, Angew. Chem., 94 (1982) 708; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 691.
- 4 W.C. Danen und F.A. Neugebauer, Angew. Chem., 87 (1975) 823; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 783; L. Stella, Angew. Chem., 95 (1983) 368; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 337.
- 5 B.C. Saunders in G.L. Eichhorn (Hrsg.), Peroxidase and Catalases, Inorganic Biochemistry, Elsevier, Amsterdam, 1973, S. 989.
- 6 M.F. Dunn, P. Schock, S.C. Koerber, A.M.J. Au, G. Saliman und R.G. Mowin, FEBS-Symp., (1977) 49.
- 7 S.C. Tripathi und S.C. Srivastava, J. Organomet. Chem., 23 (1970) 193.
- 8 Vergl. dazu die ähnlichen $\delta(NH)$ von z.B. $[\{Cr(CO)_5\}_2N_2H_2]$ oder $[Cr(CO)_5\{NH=C(CH_3)_2\}]$. (a) D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, J. Organomet. Chem., 49 (1973) C22; (b) D. Sellmann und E. Thallmair, J. Organomet. Chem., 164 (1979) 337.
- 9 Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band VII/3b, 4. Aufl. Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, S. 232 ff.
- 10 G. Schmid, R. Boese und E. Welz, Chem. Ber., 108 (1975) 260.

- 11 (a) M. Zaghal und H.A. Tayim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, (1979) 889; (b) E.F.G. Herington, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3633; (c) K. Rieder, U. Hauser, H. Siegenthaler, E. Schmidt und A. Ludi. *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1902.
- 12 H. Behrens und W. Haag, *Chem. Ber.*, 94 (1962) 312.
- 13 (a) D. Sellmann, A. Brandl und R. Endell, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 303; (b) M. Herberhold und K. Leonhard, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 227.
- 14 R. Willstätter und A. Pfannenstiel, *Chem. Ber.*, 37 (1904) 4608.
- 15 R. Willstätter und C. Moore, *Chem. Ber.*, 40 (1907) 2665.
- 16 E. Madsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 79 (1913) 4606.