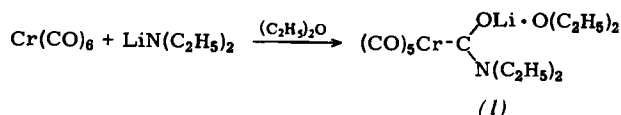


Äthoxydiäthylaminocarben-pentacarbonylchrom(0)^[1]

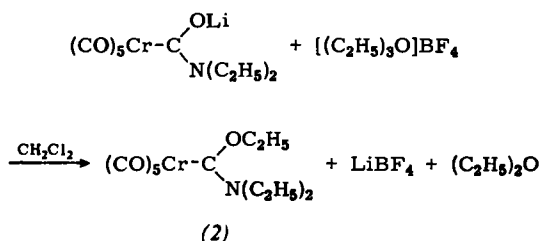
Von E. O. Fischer und H. J. Kollmeier^[*]

Alkyl- und Aryllithiumverbindungen reagieren mit Übergangsmetallcarbonylen zu Lithium-acyl-carbonylmetallaten, die durch Alkylierung in Alkoxyalkyl- bzw. Alkoxyaryl-carben-Komplexe überführt werden können^[2]. Wir haben nun untersucht, ob sich auch Lithiumamide entsprechend umsetzen lassen.

Aus Lithiumdiäthylamid und Hexacarbonylchrom entsteht in Äther ein farbloses, kristallines Produkt, das wir als 1 : 1-Addukt ansehen, und das aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums mit ungefähr einem Molekül Äther koordiniert ist.



(1) zeigt im IR-Spektrum (THF, LiF-Optik) vier $\nu_{\text{C=O}}$ -Banden bei 2034 m, 1939 s, 1897 sst und 1870 st cm^{-1} . Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Aceton) erscheinen die Signale der OC₂H₅-Protonen bei $\tau = 6.6$ (q) und 8.9 (t), die der NC₂H₅-Protonen bei $\tau = 7.45$ (q) und 9.0 (t) im Intensitätsverhältnis $\approx 1 : 1$. Das Lithiumsalz (1) wurde in Methylenchlorid mit Triäthylxonium-tetrafluoroborat äthyliert und ergab so Äthoxydiäthylaminocarben-pentacarbonylchrom(0) (2) in blaßgelben Kristallen (Fp = 29 °C).



Die Struktur von (2) wurde aufgrund der Darstellungsweise, der Totalanalyse und der spektroskopischen Befunde festgestellt. Im IR-Spektrum (n-Hexan, LiF-Optik) erkennt man zwei CO-Valenzschwingungen bei 2057 m (A₁) und bei 1927 cm^{-1} sst (A₁, E). Bei oktaedrischer Konfiguration des Komplexes müßte die Cr(CO)₅-Gruppe annähernd lokale C_{4v}-Symmetrie besitzen und sollte drei IR-aktive Grundschnwingungen zeigen: Zwei der Rasse A₁ und eine der Rasse E. Da nur zwei Banden auftreten, muß man annehmen, daß die E- und die zweite A₁-Schwingung zusammenfallen^[3].

Das ¹H-NMR-Spektrum (Benzol) bei 25 °C enthält die Signale dreier verschiedener Äthylgruppen im Intensitätsverhältnis 1 : 1 : 1. Die beiden Quartetts bei $\tau = 6.29$ und 7.10 sind infolge Quadrupolkopplung mit dem Stickstoffatom etwas verbreitert und werden demnach den NCH₂-Protonen zugeordnet; das Quartett der OCH₂-Protonen erscheint bei $\tau = 5.49$. Die den drei Äthylgruppen zugehörigen Triplets der —CH₃-Protonen findet man bei $\tau = 8.96$, 9.07 und 9.25.

Aus der Lage der $\nu_{\text{C=O}}$ -Banden geht hervor, daß die (d → p)π-Rückbindung Cr → C_{Carben} in (2) nur schwach sein kann. Der Elektronenmangel am C_{Carben}-Atom muß also hauptsächlich über π-Elektronenwechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der beiden Heteroatome ausgeglichen werden. Die Nichtäquivalenz der N-Äthylgruppen läßt weiter darauf schließen, daß die C_{Carben}-N-Bindung einen hohen Doppelbindungsgrad hat; der der C_{Carben}-O-Bindung muß hingegen wegen des Auftretens nur einer C₂H₅-Signalgruppe und damit des Fehlens stabiler cis-trans-Isomere wesentlich geringer sein.

Ein deutlicher Doppelbindungscharakter der C—N-Bindung in am Metall gebundenen Alkoxyaminocarbenen wurde

schon bei Komplexen von Hg²⁺, ebenfalls aufgrund nicht-äquivalenter N-Alkyl-Gruppen (¹H-NMR), vermutet^[4] und vor kurzem durch eine Röntgenstrukturanalyse an cis-Cl₂[P(C₂H₅)₃]Pt(OC₂H₅)NHC₆H₅ bestätigt^[5] (in diesem Komplex wurde auch die C_{Carben}-O-Bindung wesentlich kürzer gefunden, als für eine C—O-Einfachbindung zu erwarten wäre).

Das Dipolmoment von (2) wurde in Cyclohexan zu $\mu_{20} = 5.75 \pm 0.1$ D bestimmt.

Unabhängig von IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Befunden ergibt sich die Struktur von (2) aus dem Massenspektrum^[6]: Molekülion bei m/e = 321; es folgen fünf Linien entsprechend der stufenweisen Abspaltung der fünf CO-Gruppen; bei m/e = 181 erscheint die dem CrC(OC₂H₅)N(C₂H₅)₂⁺-Fragment zugehörige Linie als intensivstes Signal.

Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen müssen unter Ausschluß von Luft in N₂-gesättigten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Zu einer Suspension von 2.2 g (10.0 mmol) Cr(CO)₆ in 200 ml Äther läßt man unter Eiskühlung und Rühren 10.0 mmol LiN(C₂H₅)₂ in 100 ml Äther langsam zutropfen. Die gelbe Lösung wird auf ≈ 50 ml eingengt, filtriert, und (1) mit n-Hexan ausgefällt. 1.86 g (5.0 mmol) (1) in 25 ml Methylenchlorid vereinigt man unter Rühren und Eiskühlung portionsweise mit 0.95 g (5.0 mmol) [(C₂H₅)₃O]BF₄ in 25 ml Methylenchlorid. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der gelbbraune, ölige Rückstand zweimal mit je 20 ml n-Hexan extrahiert, der Extrakt auf 10 ml eingengt, filtriert, und (2) durch Abkühlen auf —50 °C ausgefällt. Die Kristalle lassen sich im Hochvakuum bei 30 °C sublimieren. Ausbeute ca. 20% [bez. auf Cr(CO)₆].

Eingegangen am 17. Februar 1970 [Z 168]

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer und Dipl.-Chem. H. J. Kollmeier Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule 8 München 2, Arcisstraße 21

[1] 22. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. — 21. Mitteilung: E. O. Fischer u. V. Kiener, J. organometallic Chem., im Druck.

[2] E. O. Fischer u. A. Maasböl, Chem. Ber. 100, 2245 (1967); R. Aumann u. E. O. Fischer, ibid. 101, 954 (1968).

[3] F. A. Cotton u. C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. 84, 4432 (1962).

[4] U. Schöllkopf u. F. Gerhart, Angew. Chem. 79, 578 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 560 (1967).

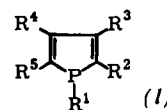
[5] E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards u. G. A. Sim, Chem. Commun. 1969, 1322.

[6] Atlas CH 4; Ionenquelle TO 4; 50 eV. Messungen von Dr. J. Müller, München.

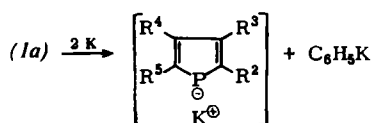
Ungewöhnliche Radikale bei der Reaktion von 1-Phenylphospholen mit Kalium

Von Colin Thomson und D. Kilcast^[*]

Bei der Untersuchung des Reaktionsverhaltens verschiedener substituierter Phosphole (1) gegenüber Kalium in Dimethoxyäthan (DME) und Tetrahydrofuran (THF) sowohl bei als auch unterhalb Raumtemperatur beobachteten wir unerwartete ESR-Signale — sehr ähnlich jenen früher bei der Reduktion von Benzol mit Na—K-Legierung in DME/THF aufgefundenen^[1–3].



Die Verbindungen (1a) mit $R^1 = \text{Phenyl}$ setzen sich mit Kalium in DME bei Raumtemperatur nach



um^[4]. Bei der Reduktion von 1,2,5-Triphenyl- (1b) sowie von Pentaphenylphosphol (1c) in DME und in THF konnten wir drei intensive, ineinander umwandelbare ESR-Signale unterscheiden:

A: Ein 1 : 2 : 1-Triplett ($a_H = 6.1$ Gauß) mit 1 : 4 : 6 : 4 : 1-Quintettaufspaltung (1.7 Gauß); die Signalkontur entspricht einem bereits mehrfach beschriebenen 15-Linien-Spektrum^[1-3]. Bei hoher Auflösung und verringerter Mikrowellenleistung spaltet jede der fünfzehn Linien weiterhin in angenähert zwölf Komponenten auf (≈ 0.13 Gauß; vgl. ^[3]).

B: Ein Dublett ($a_H = 6.3$ Gauß) mit einer Unterstruktur aus je sieben oder neun Linien (1.7 Gauß; vgl. Abb. 1). Wie im Falle A läßt sich eine weitergehende Auflösung erreichen; die Zahl der zusätzlichen Linien ist jedoch aufgrund variierender Linienbreite unsicher, obwohl ihr Abstand ≈ 0.14 Gauß beträgt.

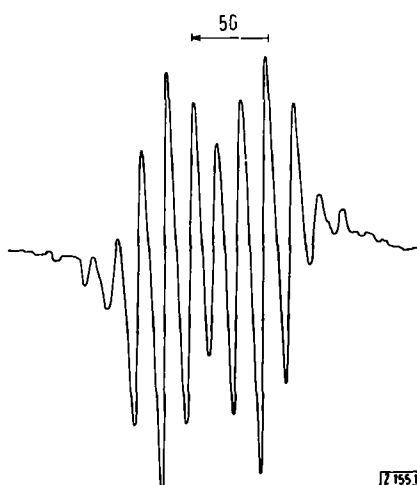


Abb. 1. ESR-Spektrum „B“ bei der Reaktion von Pentaphenylphosphol mit Kalium in THF bei 25 °C (mittlere Auflösung).

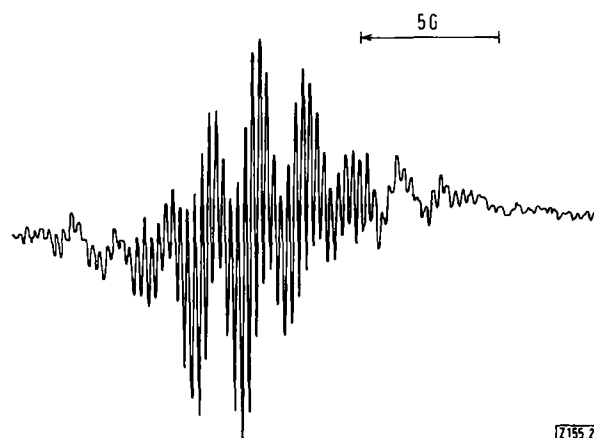


Abb. 2. ESR-Spektrum „C“ bei der Reaktion von Pentaphenylphosphol mit Kalium in DME bei 25 °C (hohe Auflösung).

C: Ein 9-Linien-Signal ($a_H = 1.7$ Gauß), das bei niedriger Mikrowellenleistung ebenfalls Hyperfeinstruktur (≈ 0.3 Gauß) zeigt (Abb. 2).

Für A, B und C fanden wir den g-Faktor zu 2.0027 (Standard: Frémysches Salz, $g = 2.0055$). Jedes der reagierenden Phosphole, (1b) sowie (1c), ergab in DME und THF alle

drei Signale — in keiner bestimmten Reihenfolge, obwohl Signal C in der Regel als letztes erscheint. Wir sehen A als identisch mit dem in ^[1-3] diskutierten Spektrum an.

Daß diese Signale mit der Phenylgruppe in Verbindung zu bringen sind, wird bestätigt durch ihr Ausbleiben im Falle $R^1 = \text{Alkyl}$. Wir nehmen an, daß das anfangs beobachtbare Radikal — gleich ob zu A, B oder C gehörig — das Produkt einer Radikalpolymerisation der abgespalteten Phenylgruppe ist; es könnte über ein dehydrobenzol-artiges Zwischenprodukt entstehen, wie dies schon für die Reaktion von Benzol mit Alkalimetall in Hexamethylphosphorsäuretriamid postuliert worden ist^[5]. Die große Zahl der Hyperfeinstrukturlinien deutet auf ein höheres Polymeres. Da auch wir (vgl. ^[1-3]) zur Trocknung $LiAlH_4$ verwendeten, könnten möglicherweise daraus stammende Verunreinigungen katalytisch wirksam sein. Das zuerst erscheinende Radikal sollte nicht weiter polymerisieren, weil sonst der g-Faktor und die Spinverteilung nicht unverändert blieben. Tatsächlich bleiben die Kopplungskonstanten der Hauptaufspaltungen gleich, und es ändert sich nur die Anzahl der Linien (die größte und die kleinste Aufspaltung fehlen im Spektrum C), was auf Umlagerungen des ursprünglichen Radikals in eng verwandte Strukturen zurückzuführen ist.

Die beobachteten Radikale sind nicht die Radikalanionen der Phosphole, deren Spektren ein charakteristisches großes Phosphor-Dublett aufweisen^[6].

Bei den Umsetzungen mit Na oder Li anstelle von K treten die Spektren A, B und C nicht auf: Im ersten Fall wird das Phosphol nicht gespalten, und im zweiten Fall ist die Reaktion für die Registrierung von Radikalen zu langsam.

Eingegangen am 29. November 1969, ergänzt am 15. Januar 1970 [Z 155]

[*] Dr. C. Thomson und D. Kilcast [**]
Department of Chemistry, The University
St. Andrews, Fife (Schottland)

[**] Wir danken Dr. E. H. Braye, für Phospholproben sowie dem Carnegie-Trust für ein Stipendium an D. K.

[1] W. Köhnlein, K. W. Böldeker u. U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 79, 318 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 360 (1967).

[2] K. W. Böldeker, G. Lang u. U. Schindewolf, *Angew. Chem.* 80, 998 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 954 (1968).

[3] P. Wormington u. J. R. Bolton, *Angew. Chem.* 80, 997 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 954 (1968); J. Kelm u. K. Möbius, *ibid.* 82, 45 (1970) bzw. 9, 73 (1970).

[4] E. H. Braye, persönliche Mitteilung.

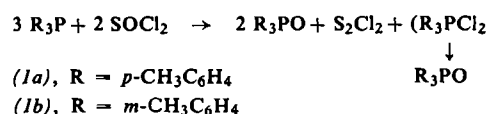
[5] J.-E. Dubois u. G. Dodin, *Tetrahedron Letters* 1969, 2325.

[6] D. Kilcast u. C. Thomson, unveröffentlicht.

Reaktionen von Tritolylphosphinen

Von S. I. A. El Sheikh, B. C. Smith und M. E. Sobeir^[*]

Tri-*p*- (1a) und Tri-*m*-tolylphosphin (1b) verhalten sich gegenüber oxidierenden Agentien genauso wie Triphenylphosphin, Tri-*o*-tolylphosphin (1c) hingegen reagiert in manchen Fällen auf andere Weise. So entstehen aus den Phosphinen (1a) sowie (1b) und Thionylchlorid in siedendem Benzol die entsprechenden Phosphinoxide und Dischwefeldichlorid^[1],



wobei auch primär gebildetes Triaryldichorophosphoran letztlich in das Phosphinoxid umgewandelt wird; unter ähnlichen Bedingungen ergibt (1c) jedoch sowohl das Phosphinoxid als auch das Phosphinsulfid.