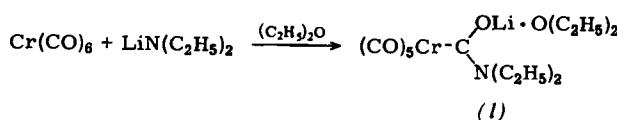


## Äthoxydiäthylaminocarben-pentacarbonylchrom(0)<sup>[1]</sup>

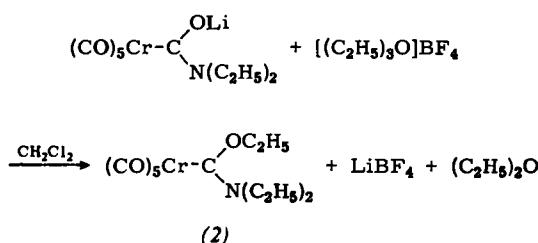
Von E. O. Fischer und H. J. Kollmeier<sup>[\*]</sup>

Alkyl- und Aryllithiumverbindungen reagieren mit Übergangsmetallcarbylen zu Lithium-acyl-carbonylmallaten, die durch Alkylierung in Alkoxyalkyl- bzw. Alkoxyarylcarben-Komplexe überführt werden können<sup>[2]</sup>. 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 <sup>1</sup>H-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  $\text{cm}^{-1}$ . Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ( $[\text{D}_6]$ -Aceton) erscheinen die Signale der  $\text{OC}_2\text{H}_5$ -Protonen bei  $\tau = 6.6$  (q) und 8.9 (t), die der  $\text{NC}_2\text{H}_5$ -Protonen bei  $\tau = 7.45$  (q) und 9.0 (t) im Intensitätsverhältnis  $\approx 1:1$ . Das Lithiumsalz (1) wurde in Methylenchlorid mit Triäthoxyxonium-tetrafluoroborat äthyliert und ergab so Äthoxydiäthylaminocarben-pentacarbonylchrom(0) (2) in blaßgelben Kristallen ( $\text{Fp} = 29^\circ\text{C}$ ).



Die Struktur von (2) wurde aufgrund der Darstellungsweise, der Totalanalyse und der spektroskopischen Befunde sichergestellt. Im IR-Spektrum (n-Hexan, LiF-Optik) erkennt man zwei CO-Valenzschwingungen bei 2057 m ( $\text{A}_1$ ) und bei 1927  $\text{cm}^{-1}$  sst ( $\text{A}_1, \text{E}$ ). Bei oktaedrischer Konfiguration des Komplexes müßte die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe annähernd lokale  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie besitzen und sollte drei IR-aktive Grundschatzungen zeigen: Zwei der Rasse  $\text{A}_1$  und eine der Rasse  $\text{E}$ . Da nur zwei Banden auftreten, muß man annehmen, daß die  $\text{E}$ - und die zweite  $\text{A}_1$ -Schwingung zusammenfallen<sup>[3]</sup>.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Benzol) bei  $25^\circ\text{C}$  enthält die Signale dreier verschiedener Äthylgruppen im Intensitätsverhältnis 1:1:1. Die beiden Quartette bei  $\tau = 6.29$  und 7.10 sind infolge Quadrupolkopplung mit dem Stickstoffatom etwas verbreitert und werden demnach den  $\text{NCH}_2$ -Protonen zugeordnet; das Quartett der  $\text{OCH}_2$ -Protonen erscheint bei  $\tau = 5.49$ . Die den drei Äthylgruppen zugehörigen Triplets der  $-\text{CH}_3$ -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 ( $\text{d} \rightarrow \text{p}$ )- $\pi$ -Rückbindung  $\text{Cr} \rightarrow \text{C}_{\text{Carben}}$  in (2) nur schwach sein kann. Der Elektronenmangel am  $\text{C}_{\text{Carben}}$ -Atom muß also hauptsächlich über  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung mit den freien Elektronenpaaren der beiden Heteroatome ausgeglichen werden. Die Nichtäquivalenz der  $\text{N}$ -Äthylgruppen läßt weiter darauf schließen, daß die  $\text{C}_{\text{Carben}}$ -N-Bindung einen hohen Doppelbindungsgrad hat; der der  $\text{C}_{\text{Carben}}$ -O-Bindung muß hingegen wegen des Auftretens nur einer  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Signalgruppe und damit des Fehlens stabiler *cis-trans*-Isomeren wesentlich geringer sein.

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

schon bei Komplexen von  $\text{Hg}^{2+}$ , ebenfalls aufgrund nicht-äquivalenter  $\text{N}$ -Alkyl-Gruppen (<sup>1</sup>H-NMR), vermutet<sup>[4]</sup> und vor kurzem durch eine Röntgenstrukturanalyse an *cis*- $\text{Cl}_2[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]\text{PtC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHC}_6\text{H}_5$  bestätigt<sup>[5]</sup> (in diesem Komplex wurde auch die  $\text{C}_{\text{Carben}}$ -O-Bindung wesentlich kürzer gefunden, als für eine C-O-Einfachbindung zu erwarten wäre).

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

Unabhängig von IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Beobachtungen ergibt sich die Struktur von (2) aus dem Massenspektrum<sup>[6]</sup>: Molekülion bei  $m/e = 321$ ; es folgen fünf Linien entsprechend der stufenweisen Abspaltung der fünf CO-Gruppen; bei  $m/e = 181$  erscheint die dem  $\text{Cr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Fragment zugehörige Linie als intensivstes Signal.

### Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen müssen unter Ausschluß von Luft in  $\text{N}_2$ -gesättigten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Zu einer Suspension von 2.2 g (10.0 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 200 ml Äther läßt man unter Eiskühlung und Rühren 10.0 mmol  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  in 100 ml Äther langsam zutropfen. Die gelbe Lösung wird auf  $\approx 50$  ml eingeeignet, 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)  $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}] \text{BF}_4$  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 eingeeignet, filtriert, und (2) durch Abkühlen auf  $-50^\circ\text{C}$  ausgefällt. Die Kristalle lassen sich im Hochvakuum bei  $30^\circ\text{C}$  sublimieren. Ausbeute ca. 20% [bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ].

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. Maasböö, 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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1-3]</sup>.

