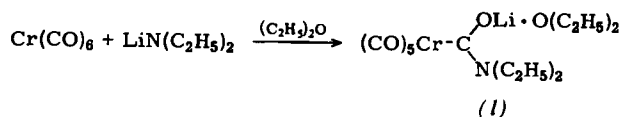


Äthoxydiäthylaminocarben-pentacarbonylchrom(0)^[1]

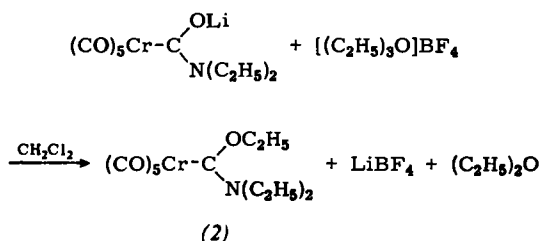
Von E. O. Fischer und H. J. Kollmeier^[*]

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].

