

BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN, VOL. 44, 2552—2553 (1971)

Über die Umsetzungen von Ammonium Tetracarbonyl Kobaltat mit Aromatischen Aldehyden

Ilson RHEE, Membo RYANG, und Shigeru TSUTSUMI

Abteilung für Petroleum-Chemie, Fakultät der Ingenieurwissenschaft, Osaka Universität, Suita, Osaka

(Eingegangen am 26. Dezember, 1970)

Vor kurzem haben wir berichtet, dass die *N*-unsubstituierten Imin Komplexe durch die Umsetzung von Aldehyden mit Kobalt-hexaammin-Komplexen erhalten wurden und eine neuartige Synthese von Nitrilen durch Oxidation von denselben Imin-Komplexen mit Brom gefunden wurde.¹⁾ Weil das zu Kobalt koordinierende

Ammoniak in Vergleich zum freien Ammoniak sehr unterschiedlich auf Aldehyde wirkt, haben wir die Reaktion von Aldehyden mit Ammonium Tetracarbonyl Kobaltat $[\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4]$ eingehend untersucht.

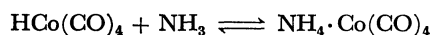
Bei der Umsetzung von Hydrido Tetracarbonyl Kobaltat $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ mit Lewis-Basen (B) entstehen die Salze mit der Formel $[\text{BHC}(\text{CO})_4]$.²⁾ Wir unter-

1) I. Rhee, M. Ryang, und S. Tsutsumi, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 3419.

2) R. F. Heck, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 2819 (1964).

suchten spektroskopisch die Bildung von $\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4$ bei der Umsetzung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit Ammoniak und beobachteten weiter, dass $\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4$ mit aromatischen Aldehyden zu primären Amin Derivaten leicht reagierte.

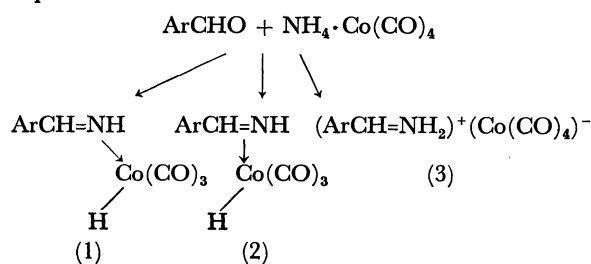
Die aus $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und Ammoniak erhaltene ölige Substanz löst sich in polaren Lösungsmitteln und war stabil unter Stickstoff oder Kohlenmonoxid, war jedoch sehr luftempfindlich. Das IR Spektrum in Acetonitril wies auf Anwesenheit von ν_{NH} (3350 cm^{-1}) und ν_{CoCO} ($1880\text{--}1960 \text{ cm}^{-1}$) hin. Die kurzwellige Verschiebung der ν_{CoCO} Bande in dem Kobalt Komplex deutet auf eine höhere Elektronendichte auf Kobalt als im Falle des $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (ν_{CoCO} 2049 und 2066 cm^{-1}). Das NMR Spektrum in Acetonitril wies auf ein Signal bei τ 6.78 hin, doch erschien das Proton-Signal von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ bei τ 20.0 und zeigte das Signal des freien Ammoniak in Acetonitril bei τ 9.36. Aus dem obigen Resultat wurde die Bildung des $\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4$ angenommen, obgleich das Molekulargewicht noch nicht bestimmt werden konnte.



Liess man die Reaktion von dem obigen Öl, $\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4$, mit Benzaldehyd in Acetonitril unter dem Normaldruck des Kohlenmonoxids bei $45\text{--}55^\circ\text{C}$ für 5 Stdn. laufen, so konnte man in 80.5%³⁾ Ausbeute Benzylbenzalammin isolieren. Die jeweilige Ausbeute in den verschiedenen Lösungsmitteln betrug 78.0 (in *n*-Pentan), 70.5 (in Ethanol) und 80.0% (in Pyridin). Analog verläuft die Reaktion mit *p*-Methoxybenzaldehyd zu dem entsprechenden primären Amin-Derivat (86.0%).

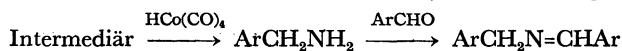
Aus der Reaktion von Benzaldehyd mit Ammoniak in Acetonitril bei $45\text{--}55^\circ\text{C}$ entstand 1,3,5-Triphenyl-2,4-diazapentadien-(1,4) (83.3%), jedoch liess sich Benzylbenzalammin nicht erkennen.

Daher erschien es wahrscheinlich im Falle des $\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4$, dass das intermediär auftretende Imin durch Komplex-Formation mit Kobalt stabilisiert wurde.



Obgleich die Information für das intermediäre Produkt infolge dessen Unhaltbarkeit noch nicht erhalten

werden konnte, wurde angenommen, dass die *N*-substituierte Imin- oder Immonium-Gruppe intermediär mittels $\text{HCo}(\text{CO})_4$ zu primärem Amin reduziert wurde und das Amin bei Reaktion mit Aldehyd Aldimin ergab.



Experimenteller Teil

Umsetzung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit Ammoniak. Nachdem eine trockene Gas-Mischung von Ammoniak (10 ccm) und Kohlenmonoxid (10 ccm/min) in die *n*-Pentanolösung (10 ccm) des $\text{HCo}(\text{CO})_4$ (2 ccm) bei -50°C (2 Stdn.) eingeführt wurde, wurde das überschüssige Ammoniak durch Einführung des Kohlenmonoxids bei Raumtemperatur völlig abgejagt. Von der zurückbleibenden *n*-Pentanolösung trennt sich das gelbliche Öl, $\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4$, ab.

Reaktion von $\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4$ mit Aromatischen Aldehyden. In Lösung von $\text{NH}_4 \cdot \text{Co}(\text{CO})_4$ (2.0 ccm, 15 mMol) in Acetonitril (20 ccm), dargestellt in einem 30 ccm Reaktionsrohr mit Tropftrichter und Rückflusskühler, wird Aldehyd (30 mMol) zugetropft. Die Badtemperatur hält man während der ganzen Reaktionszeit (4 Stdn.) bei $45\text{--}55^\circ\text{C}$. Das Reaktionsgemisch wurde mit Jod-Methanol (3 g/20 ccm) zersetzt und mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden je 3 mal mit 10 ccm 10 proz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung und 10 ccm Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man destilliert den Rückstand.

Benzylbenzalammin: Sdp. $135\text{--}140^\circ\text{C}/3 \text{ mmHg}$, 0.8 g. IR-Spektrum; $\nu_{\text{C=N}}$ 1650 cm^{-1} . NMR-Spektrum (CCl_4); τ 1.78 (1H, t, $J=2.0 \text{ Hz}$), 2.55 (10H, m) und 5.30 (2H, d, $J=2.0 \text{ Hz}$). Massenspektrum; Molmasse 195.

Gef.: C, 86.11; H, 6.71; N, 7.17%. Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}$ (195): C, 86.04; H, 6.62; N, 7.05%.

1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-diazahexadien-(1,4); Schmp. 171°C (aus Ethanol). IR-Spektrum; $\nu_{\text{C=N}}$ 1650 cm^{-1} . NMR-Spektrum (CDCl_3); τ 2.12 (2H, s), 2.62 (20H, m) und 5.28 (2H, s).

Massenspektrum; $M^+/e=388$, $m^+/e=194$ (PhCH=CHPh).

Gef.: C, 86.56; H, 6.23; N, 7.21%. Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$ (388): C, 86.47; H, 6.05; N, 7.34%.

***p*-Methoxybenzyl-*p*-methoxybenzalammin:** Sdp. $145\text{--}147^\circ\text{C}/2 \text{ mmHg}$, 0.9 g. IR-Spektrum; $\nu_{\text{C=N}}$ 1650 cm^{-1} . NMR-Spektrum (CCl_4); τ 1.88 (1H, t, $J=1.8 \text{ Hz}$), 2.80 (8H, m), 5.40 (2H, d, $J=1.8 \text{ Hz}$), 6.24 (3H, s), und 6.30 (3H, s).

Reaktion von Ammoniak mit Benzaldehyd. In einer Lösung von Benzaldehyd (1 g) in Acetonitril (20 ccm) wurde bei $45\text{--}55^\circ\text{C}$ (0.5 Stdn.) Ammoniak eingeführt. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das Lösungsmittel abdestilliert.

1,3,5-Triphenyl-2,4-diazapentadien-(1,4): Schmp. 102°C (aus Äther), 0.75 g (83.3%). IR-Spektrum; $\nu_{\text{C=N}}$ 1633 cm^{-1} . NMR-Spektrum (CDCl_3); τ 1.47 (2H, s), 2.40 (15H, m) und 4.05 (1H, s). Massenspektrum; Molmasse 298.

Gef.: C, 84.53; H, 6.05; N, 9.39%. Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (298): C, 84.70; H, 6.20; N, 9.34%.

3) Ausbeute anhand des $2\text{HCo}(\text{CO})_4$. Weiter wurde 1,3,4,6-Tetraphenyl-2,5-diazahexadien-(1,4) nur wenig gebildet.

4) H. W. Sternberg, I. Wender, und M. Orchin, "Inorg. Syn.," Vol. 5, McGraw-Hill Book Company, New York, 1957, p. 192.