

Reaktionen von Metallcarbonylen mit Aziridin¹⁾

Roland Höfer, Wolfgang Beck* und Arist Engelmann

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
D-8000 München 2, Meiserstr. 1

Eingegangen am 9. April 1973

Die Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram setzen sich photochemisch oder thermisch mit Aziridin (in) zu Komplexen $M(CO)_6-nin_n$ ($n = 1, 2, 3$) um. Aus den *cis*-Bis(aziridin)tetracarbonylmetall-Verbindungen entstehen in Gegenwart von protischen Lösungsmitteln durch Reaktion zwischen zwei Aziridinliganden Tetracarbonylkomplexe $M(CO)_4diin$ mit dem *N*-(2-Aminoäthyl)aziridin-Chelatliganden (diin). Aus $\pi-CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ und in bzw. diin werden die Verbindungen $\pi-CH_3C_5H_4Mn(CO)_2in$ bzw. $(\pi-CH_3C_5H_4)(CO)_2Mn-diin-Mn(CO)_2(\pi-CH_3C_5H_4)$ erhalten. Die Struktur- und Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen werden an Hand der IR-Spektren diskutiert.

Reactions of Metal Carbonyls with Aziridine¹⁾

The photochemical or thermal reaction of the hexacarbonyls of chromium, molybdenum, and tungsten with aziridine (in) yields the complexes $M(CO)_6-nin_n$ ($n = 1, 2, 3$). From the *cis*-bis(aziridin)tetracarbonylmetal compounds in the presence of protic solvents chelate complexes $M(CO)_4diin$ with *N*-(2-aminoethyl)aziridine (diin) as ligand, formed by reaction of two aziridine ligands, have been obtained. The preparation of $\pi-CH_3C_5H_4Mn(CO)_2in$ and of $(\pi-CH_3C_5H_4)(CO)_2Mn-diin-Mn(CO)_2(\pi-CH_3C_5H_4)$ is reported. The structure and bonding of these complexes are discussed on the basis of the i. r. spectra.

Mit Aziridin sind bereits eine Reihe von kationischen Metallkomplexen²⁾ des Typs $[M(in)_n]^{m+}$ (M z. B. = Ag^+ , Ni^{2+} ; in = Aziridin) bekannt. Vor kurzem untersuchten Fritz und Hierl³⁾ auf Grund von IR- und NMR-Messungen die Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen. Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxymethylcarben)chrom mit Isonitrilen bildet sich ein Carbenkomplex mit Aziridinstruktur⁴⁾. Octacarbonyldikobalt setzt sich mit Aziridin unter Valenzdisproportionierung des Metalls zu $[Co(in)] [Co(CO)_4]_2$ um⁵⁾. Vor kurzem berichteten wir über die Reaktion von Carbonylmetallhydriden mit Aziridin, die unter Ringöffnung des Aziridins zu β -Aminopropionylchelate-Komplexen führt¹⁾. Wir untersuchten nun die Umsetzungen von Aziridin mit verschiedenen neutralen Metallcarbonylen.

¹⁾ 2. Mitteil.: Über Reaktionen von Metallkomplexen mit gespannten Ringsystemen; 1. Mitteil.: W. Beck, W. Danzer und R. Höfer, *Angew. Chem.* **85**, 87 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 77 (1963).

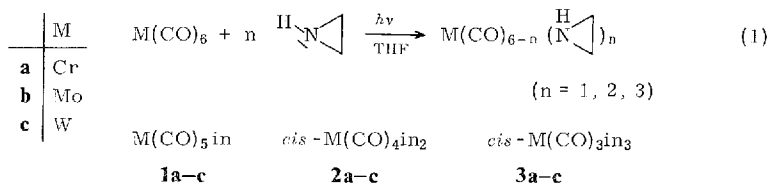
²⁾ T. B. Jackson und J. O. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 355 (1961); *Inorg. Chem.* **1**, 398 (1962); C. Root und J. Allison, *ebenda* **9**, 2791 (1970).

³⁾ H. P. Fritz und G. Hierl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 229 (1969).

⁴⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **79**, 900 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 879 (1967).

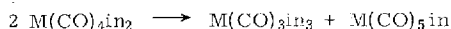
⁵⁾ W. Hieber und R. Wieshoeck, *Chem. Ber.* **91**, 1146 (1958).

Bei der Bestrahlung einer THF-Lösung der Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram mit Aziridin entstehen je nach Reaktionsbedingungen unter Substitution von CO durch Aziridin die gelben Komplexe **1–3**.



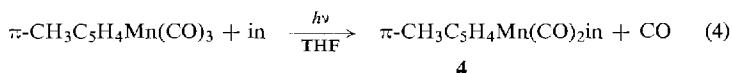
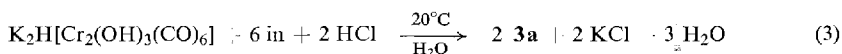
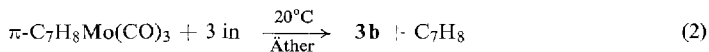
Die Verbindungen **1a–c** werden ohne Nebenprodukte nach der „indirekten“ photochemischen Methode⁶⁾ aus dem THF-Komplex $M(CO)_5THF$ erhalten.

2a–c bilden sich bevorzugt mit großem Aziridinüberschuß und bei längeren Bestrahlungszeiten; diese Tetracarbonylverbindungen sind labil und disproportionieren in Lösung gemäß



Daher konnte nur die stabile Wolframverbindung **2c** rein isoliert werden. **2a, b** lassen sich jedoch durch ihre IR-Spektren eindeutig nachweisen (Tab. 1 und 3).

Zur präparativen Darstellung von **3a–c** ist die thermische Umsetzung der Hexacarbonyle mit Aziridin besser geeignet. **3a** und **b** sind rein und in guten Ausbeuten durch Ligandenaustausch^{7,8)} nach Gleichung (2) bzw. (3) zugänglich:



4

Die Löslichkeit der Komplexe **1–3** sowie ihre Stabilität in Lösung nimmt mit zunehmender Zahl der Aziridin-Donorliganden im Komplex ab. Die Verbindungen **3** zerfallen in Lösung rasch und sind nur im festen Zustand haltbar.

Mit $\pi-CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ läßt sich photochemisch nur ein CO-Ligand durch Aziridin ersetzen (Gl. 4).

Dimerisierung von Aziridin und Bildung von *N*-(2-Aminoäthyl)aziridin-Chelatkomplexen

Beim Versuch, den Komplex **2b** aus einer alkoholischen Lösung mit Wasser auszufällen, wurde eine neue, gelbe Verbindung erhalten, die sich als Chelatkomplex **5b** mit dem zweizähnigen *N*-(2-Aminoäthyl)aziridinliganden (diin) erwies. Unabhängig von uns wurde von Fritz und Hierl⁹⁾ eine Verknüpfung von zwei Aziridinliganden an Metall-Kationen beobachtet.

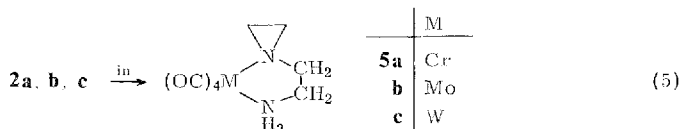
⁶⁾ W. Strohmeier, K. Gerlach und D. v. Hobe, Chem. Ber. **94**, 164 (1961).

⁷⁾ E. W. Abel, M. A. Bennet, R. Burton und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1958**, 4559.

⁸⁾ W. Hieber, K. Englert und K. Rieger, Z. Anorg. Allg. Chem. **300**, 288, 304 (1959).

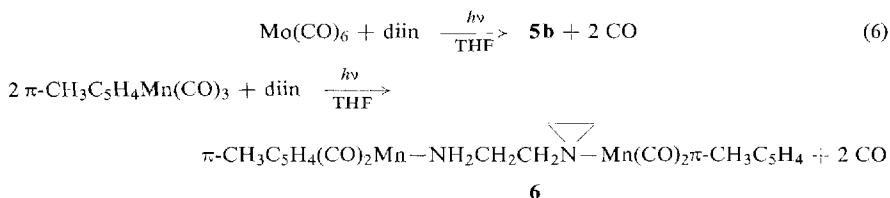
⁹⁾ H. P. Fritz und G. Hierl, Z. Naturforsch. **26B**, 476 (1971).

Die auch in Lösung sehr stabilen Chelatkomplexe **5a–c** entstehen aus den Tetracarbonylverbindungen **2** in polaren Lösungsmitteln (THF, ÄtOH) und in Gegenwart von Aziridin bei Zugabe von Wasser oder Säure (konz. Salzsäure, $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{Ät})_2$) nach Gl. (5).



Die Struktur der Verbindung **5b** als *N*-(2-Aminoäthyl)aziridin-Chelat-Komplex wurde durch photochemische Synthese nach (6) aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und dem freien *N*-(2-Aminoäthyl)aziridin gesichert.

Die photochemische Reaktion von $\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und dem freien diin führt zum zweikernigen Komplex **6**.



Das freie diin läßt sich bequem und mit hohen Ausbeuten (80%) aus Cu^{II} -Salzen und Aziridin darstellen. Dabei bildet sich primär der $[\text{Cuin}_4]^{2+}$ -Komplex, der sich nach einem Tag in den Chelatkomplex $[\text{Cudiin}_2]^{2+}$ umwandelt. Der Ligand diin wird mit Sulfid (Bildung von CuS) abgespalten. Die bisher bekannten Darstellungsmethoden für diin erweisen sich im Vergleich zu diesem Verfahren als aufwendig und verlaufen mit schlechten Ausbeuten¹⁰⁾.

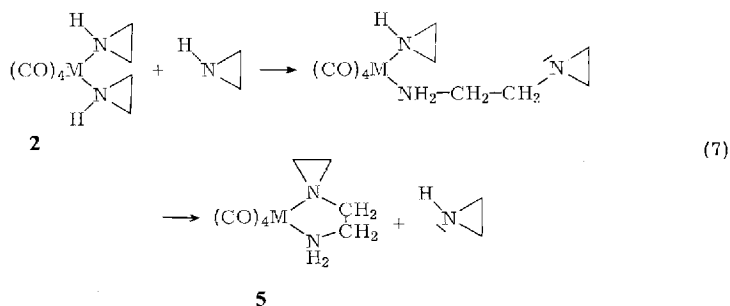
Für den Mechanismus der Dimerisierung von Aziridin am Metall wurden verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen⁹⁾. Die Bildung der Chelatkomplexe **5** aus der Pentacarbonylverbindung **1** und freiem in kann ausgeschlossen werden, da bei allen Versuchen vor der Dimerisierung der Tetracarbonylkomplex **2** nachgewiesen wurde. **5** konnte in keinem Fall aus den Pentacarbonylverbindungen **1** und Aziridin ohne thermische oder photochemische Anregung erhalten werden.

Die Geschwindigkeit der Bildung der Chelatkomplexe wird wesentlich durch die Art des Metalls bestimmt ($\text{Mo} > \text{Cr} > \text{W}$). Offensichtlich entstehen die Chelatverbindungen **5** umso leichter, je geringer die Stabilität der Metall-Stickstoffbindung in **2** ist ($\text{Mo}-\text{N} < \text{Cr}-\text{N} < \text{W}-\text{N}$).

Auf Grund der experimentellen Daten nehmen wir an, daß ein koordiniertes Aziridin von einem freien Imin angegriffen wird und unter Ringöffnung und Protonen-

¹⁰⁾ H. Bestian in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. 11/2, S. 233, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1954; G. D. Jones, J. Org. Chem. **9**, 128, 484 (1944); (Erf. J. D. Young) Dow Chemical Co. D. P. B. 1965477 (1971) [C. A. **75**, 110 181 r (1971)].

wanderung diin entsteht, welches über die Aminogruppe am Metall koordiniert ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt könnte die Substitution des zweiten Aziridins unter Ausbildung des Chelatrings sein (Gl. 7).



Diskussion der IR-Spektren

Die Zuordnung der Banden der Aziridin- und *N*-(2-Aminoäthyl)aziridin-Liganden erfolgte nach *Potts*¹¹⁾, *Russell*¹¹⁾, *Fritz*³⁾ und *Spell*¹²⁾. Ähnlich wie bei den kationischen

Tab. 1. IR-Absorptionen (cm⁻¹) von M(CO)_{6-n}in_n und π-CH₃C₅H₄Mn(CO)₂in in KBr (M = Cr, Mo, W; n = 1,2,3)

	Verbindung	νN—H	νCH ₂ (s)	δCH ₂ (as)	Ringpul- sation	antisymm. Ringdef.	symm. Ringdef.
	Aziridin(= in)	3338 st	3079 m (3015) m	1481 ss (1462 s)	1210 st	903 st	856 sst
1b	Mo(CO) ₅ in	3336 m	—	1473 s (1451 s)	1221 st	918 st	883 sst
1a	Cr(CO) ₅ in	3342 m	—	1475 s (1451 s)	1221 st	918 st	885 sst
1c	W(CO) ₅ in	3339 m	3982 ss 3015 s	1470 s (1448 s)	1219 st	918 st	883 sst
4	π-CH ₃ C ₅ H ₄ - Mn(CO) ₂ in	3333 m	—	1463 s (1442 s)	1224 st	921 st	885 sst
2b	Mo(CO) ₄ in ₂	3289 m	3099 ss 3021 s	1471 m (1447 m)	1225 } 1214 } st	919 } 911 } st	877 sst
2c	W(CO) ₄ in ₂	3301 m	— (3015 s)	1471 m (1451 m)	1225 } 1214 } st	919 } 911 } st	880 sst
3b	Mo(CO) ₃ in ₃	3290 st	3085 ss (3015 s)	1471 } 1460 } m (1449 } 1441 } m)	1225 } 1211 } st	926 } 916 } st	877 sst
3a	Cr(CO) ₃ in ₃	3289 st	3095 ss (3012 s)	1471 m (1445 m)	1225 st	925 } 915 } st	887 } 877 } sst
3c	W(CO) ₃ in ₃	3273 m	3095 ss (3021 s)	1469 } 1458 } m (1447 } 1437 } m)	1224 } 1218 } st	931 } 917 } st	876 } 871 } st

} Bande aufgespalten.

¹¹⁾ W. J. Potts, Spectrochim. Acta, Part A **21**, 511 (1965); J. W. Russell, M. Bishop und J. Limburg, ebenda **25**, 1919 (1969).

¹²⁾ H. L. Spell, Analyt. Chem. **39**, 190 (1967).

Tab. 2. IR-Absorptionen (cm⁻¹) von M(CO)₄diin und [π-CH₃C₃H₄Mn(CO)₂]₂diin in KBr

Zuordnung	diin ^{a)}	Mo(CO) ₄ diin (5b)	Cr(CO) ₄ diin (5a)	W(CO) ₄ diin (5c)	[π-CH ₃ C ₃ H ₄ Mn(CO) ₂] ₂ diin (6)
ν _{as} NH ₂	3360 m	3369 m	3369 m	3355 m	3355 st
ν _s NH ₂	3285 m	3315 m	3312 m	3299 m	3299 m
ν _{as} CH ₂	3060 m				3090 s
ν _s CH ₂	2985 st				3015 s
δ NH ₂	1600 m	1619 st	1597 st	1590 st	1585 m
δ _s CH ₂	1479 m	1472 m	1471 m	1468 m	
δ _{as} CH ₂	1442 m	1435 m	1439 m	1439 m	
Ringulsation	1264 st	1256 st	1256 st	1250 st	1239 m
	1007 sst, b	1000 st	1000 st	998 m	1000 m
antisymm. Ringdef.	914 sst, b	933 sst	936 st	935 sst	925 m
symm. Ringdef.	855 sst, b	894 st	901 m	894 m	855 m
	766 st, b	833 s	806 s	829 s	
	723 sst, b	806 m	748 m	803 m	
		757 st	701 st	749 st	

a) Probe in Substanz registriert.

Aziridinkomplexen²⁾ beobachtet man, daß die drei Ringfrequenzen im Vergleich zum freien Liganden um 10–20 cm⁻¹ höher liegen (vgl. Tab. 1). Die $\nu\text{N}-\text{H}$ -Schwingungen der Komplexe **1** sinken gegenüber dem freien Aziridin nur unwesentlich ab. Bemerkenswert ist jedoch die starke Abnahme der $\nu\text{N}-\text{H}$ -Frequenz in den festen Verbindungen in der Reihe **1c** (3339 cm⁻¹), **2c** (3301 cm⁻¹), **3c** (3273 cm⁻¹). Dies widerspricht der Vorstellung, daß mit zunehmender Anzahl von σ -Donatoren im Komplex die Elektronendichte am Metall zunimmt und damit die Positivierung am N-Atom geringer werden sollte. Der unerwartete entgegengesetzte Gang ist vermutlich auf $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen.

Die Anzahl und Lage der νCO -Banden in **1–3** entsprechen denen der analogen Amin-Metallcarbonylkomplexe vom Typ $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$, *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ und *cis*- $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_3$ (vgl. Tab. 3)¹³⁾.

Tab. 3. νCO -Absorptionen (cm⁻¹) von $\text{M}(\text{CO})_{6-n}\text{in}_n$
($n = 1, 2, 3$), $\text{M}(\text{CO})_4\text{diin}$, $\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{in}$
und $[\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{diin}$

Verbindung	$\nu\text{C}=\text{O}$ (cm ⁻¹) (Zuordnung)	
1b $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{in}^{\text{a)}$	2076 s (a_1),	1973 sch (b_1), 1934 st (e), 1888 m (a_1)
1a $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{in}^{\text{a)}$	2074 s (a_1),	1980 sch (b_1), 1936 st (e), 1894 m (a_1)
1c $\text{W}(\text{CO})_5\text{in}^{\text{a)}$	2078 s (a_1),	1980 sch (b_1), 1930 st (e), 1894 sch (a_1)
2c $\text{W}(\text{CO})_4\text{in}_2^{\text{a)}$	2012 s (a_1),	1871 st (b_1, a_1), 1815 m (b_2)
5b $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{diin}^{\text{a)}$	2022 s (a_1),	1888 st (b_1, a_1), 1823 m (b_2)
5a $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{diin}^{\text{a)}$	2014 s (a_1),	1878 st (b_1, a_1), 1820 m (b_2)
5c $\text{W}(\text{CO})_4\text{diin}^{\text{a)}$	2013 s (a_1),	1872 st (b_1, a_1), 1818 m (b_2)
3b $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{in}_3^{\text{b)}$	1883 st (a_1),	1755 } 1739 } st (e) 1718 }
3a $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{in}_3^{\text{b)}$	1888 st (a_1),	1739 } 1725 } st (e)
3c $\text{W}(\text{CO})_3\text{in}_3^{\text{b)}$	1872 st (a_1)	1745 } 1725 } st (e) 1702 }
4 $\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{in}^{\text{a)}$	1921 st	1865 st
6 $[\pi\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{diin}^{\text{a)}$	1913 st	1834 st

^{a)} In Methylenchlorid. ^{b)} In KBr.
} Bande aufgespalten.

In Metallcarbonylen $\text{M}(\text{CO})_n\text{L}_m$ gibt die Lage der CO-Streckschwingungen einen guten Einblick in die Donor/Acceptorfähigkeit des Liganden L. *Angelici*¹⁴⁾ korrelierte in Aminpentacarbonylkomplexen die pK_s -Werte der Amine mit den νCO -Frequenzen und stellte fest, daß diese mit steigender Basizität der Amine abnehmen.

In **1c** sollten die Carbonylschwingungen auf Grund des geringen basischen Charakters von Aziridin im Vergleich zu analogen Komplexen mit aliphatischen Aminen etwas höher liegen. Sie werden jedoch bei kleineren Wellenzahlen gefunden (Tab. 4).

¹³⁾ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, E. Arnold, London 1967.

¹⁴⁾ R. J. Angelici und M. D. Malone, Inorg. Chem. **6**, 1731 (1967).

Tab. 4. Basizität der Liganden und ν CO-Frequenzen für Amin-W(CO)₅-Komplexe in Cyclohexan

Donator	pK_s	a_1 (2)	e	a_1 (1)
(CH ₃) ₃ N	9.8	2073	1931.5	1919.5
(CH ₃) ₂ NH	10.7	2072	1930.5	1920.5
C ₆ H ₁₁ NH ₂	10.7	2072	1931.5	1918.5
(CH ₂) ₂ NH	7.96	2067	1926	1913

Dies legt den Schluß nahe, daß Aziridin sowohl als σ - wie auch als π -Donator wirkt, wobei in letzterem Fall ein besetztes antisymmetrisches π -Walsh-Orbital mit einem Metall-d-Orbital in Wechselwirkung treten kann. Eine solche π -Wechselwirkung wurde bei Cyclopropanderivaten mit π -Acceptorsubstituenten (z. B. $-\text{C}\equiv\text{C}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$) festgestellt^{15).}

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

Das Arbeiten mit Aziridin erfordert wegen dessen toxischer Wirkung besondere Vorsicht^{16).} Sämtliche Reaktionen wurden in N₂-Atmosphäre und in wasserfreien N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Lediglich bei der Aufarbeitung der dünn-Komplexe kann wegen der großen Stabilität dieser Verbindungen an der Luft mit nicht vorbehandelten Lösungsmitteln gearbeitet werden.

Die photochemischen Reaktionen wurden mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) im Quarztauchrohr mit Wasserkühlung durchgeführt. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 2–15 μ mit einem Perkin-Elmer Spektrometer Modell 21 und 325 registriert. Die Analysenwerte sind in Tab. 5 aufgeführt.

1. (Aziridin)pentacarbonylmolybdän (1b)

a) *Ligandenaustauschreaktion*: 2.6 g (10 mmol) Mo(CO)₆ werden in 80 ml THF 12 h bestrahlt, wobei 200 ml CO abgespalten werden, was einer ca. 80proz. Umsetzung entspricht. Die gelborangefarbene Lösung des Mo(CO)₅THF-Komplexes wird mit 1 ml (20 mmol) Aziridin versetzt, eine halbe Stunde bei 20°C gerührt und i. Wasserstrahlvak. bis zur Trockene eingengt. Das gelbe Rohprodukt enthält noch 20% Mo(CO)₆, jedoch kein Mo(CO)₄in₂.

b) *Direkte photochemische Substitution*: 2.6 g (10 mmol) Mo(CO)₆ und 1 ml (20 mmol) Aziridin in 80 ml THF werden 3 h bis zur Abspaltung von 240 ml CO bestrahlt. Die gelbe Reaktionslösung wird i. Wasserstrahlvak. bis zur Trockene eingengt. Das schmutziggelbe Rohprodukt enthält ca. 30–35% Mo(CO)₄in₂.

Reinigung: Das unter a) erhaltene Rohprodukt wird pulverisiert und nicht umgesetztes Mo(CO)₆ bei 20°C i. Hochvak. absublimiert. Bei 40°C sublimiert Mo(CO)₅in in hellgelben Nadeln, Ausbeute ca. 5–8%. Wesentlich höhere Ausbeuten werden erzielt, wenn man das Rohprodukt mit kaltem Petroläther digeriert, die Lösung abfrittet, auf ein Drittel ihres Volumens einengt und mehrere Tage bei 20°C stehen läßt. (Ausb. 15–20%).

¹⁵⁾ R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173.

¹⁶⁾ O. C. Dermer und G. E. Hom, Ethylenimines and other Aziridines, Academic Press, New York 1969.

Tab. 5. Analytische Daten der dargestellten Verbindungen

	Summenformel	Mol.-Masse	Analyse			Schmp. (Zers.)
			C	H	N	
1a	CrC ₇ H ₅ NO ₅	235.1 248 ^{a)}	Ber. 35.76 Gef. 35.81	2.12 2.11	5.96 5.79	63°C
1b	MoC ₇ H ₅ NO ₅	279.1 280 ^{a)}	Ber. 30.12 Gef. 30.44	1.79 1.93	5.02 5.10	76—77°C
1c	WC ₇ H ₅ NO ₅	367.0 408 ^{a)}	Ber. 22.91 Gef. 23.17	1.53 1.33	3.84 3.82	103°C
2c	WC ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄	382.0	Ber. 25.10 Gef. 25.47	2.61 2.67	7.37 7.25	90—95°C
3a	CrC ₉ H ₁₅ N ₃ O ₃	265.2	Ber. 40.76 Gef. 39.30	5.66 5.60	15.83 15.96	230°C
3b	MoC ₉ H ₁₅ N ₃ O ₃	309.2	Ber. 34.96 Gef. 34.27	4.90 4.77	13.61 13.17	200°C
3c	WC ₉ H ₁₅ N ₃ O ₃	397.1	Ber. 27.22 Gef. 26.65	3.78 3.94	10.58 10.12	250°C
4	MnC ₁₀ H ₁₂ NO ₂	233.1 250 ^{a)}	Ber. 51.45 Gef. 51.95	5.17 5.18	6.01 5.96	42°C
5a	CrC ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄	250.2	Ber. 38.40 Gef. 39.01	4.00 4.11	11.20 11.29	170°C
5b	MoC ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄	294.1	Ber. 32.65 Gef. 32.13	3.40 3.28	9.54 9.34	145°C
5c	WC ₈ H ₁₀ N ₂ O ₄	382.0	Ber. 25.10 Gef. 25.30	2.61 2.61	7.34 7.08	190°C
6	Mn ₂ C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄	466.2 420 ^{a)}	Ber. 51.40 Gef. 51.52	5.12 5.77	6.01 6.62	150°C

^{a)} Osmometrisch in CHCl₃.

Der Komplex Mo(CO)₅in ist in Festsubstanz und besonders in Lösung an der Luft nur einige Stunden beständig. Die gelben Nadeln sind gut löslich in Aceton, Methylenchlorid, Chloroform, weniger gut in Äthanol und Benzol, wenig löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser.

2. (Aziridin)pentacarbonylchrom (**1a**)

a) *Durch Ligandenaustauschreaktion*, wie unter 1. beschrieben.

b) *Direkte photochemische Substitution*: 2.2 g (10 mmol) Cr(CO)₆ und 1 ml (20 mmol) Aziridin in 80 ml THF werden bis zur Abspaltung von 220 ml CO bestrahlt. Aufarbeitung wie unter 1. Das Rohprodukt enthält ca. 10—15% des Komplexes Cr(CO)₄in₂. Sublimation bei 50°C i. Hochvak. (Ausb. 20%). Die Verbindung zeigt die gleichen Löslichkeitseigenschaften wie der entsprechende, etwas instabilere Molybdänkomplex.

3. (Aziridin)pentacarbonylwolfram (**1c**): 3.6 g (10 mmol) W(CO)₆ und 2 ml (40 mmol) Aziridin werden in 80 ml THF 3 h bestrahlt, wobei 230 ml CO abgespalten werden. Die gelbe Reaktionslösung wird bis zur Trockene eingengt. Das pulverisierte Rohprodukt, das noch ca. 5% des Ausgangscarbonyls enthält, wird einige Stunden bei 20°C i. Hochvak. gehalten, wobei W(CO)₆ sublimiert. W(CO)₅in sublimiert bei 50—55°C i. Hochvak. in hellgelben Nadeln (Ausb. 70%). Diese sind an der Luft einige Tage beständig. Die Löslichkeit ist die gleiche, wie unter 1. beschrieben.

4. (*Aziridin*)dicarbonyl(π -methylcyclopentadienyl)mangan (**4**): 7.5 ml (50 mmol) π - $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ und 5 ml (100 mmol) Aziridin werden in 80 ml THF/ÄtOH (1:1) 20 h bestrahlt. Zwei Drittel der ber. Menge CO zur Bildung des monosubstituierten Produkts werden abgespalten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen, der erhaltene tiefrote ölige Rückstand in 20 ml Äther gelöst und die Lösung mit 80 ml Petroläther versetzt, wobei sich ein orangegelber Niederschlag bildet, der noch 20% des Ausgangscarbonyls enthält. Der Niederschlag wird pulverisiert und bei 40°C i. Hochvak. sublimiert, orangegelbe Kristalle, Ausb. 20%. In Festsubstanz und in Lösung zersetzt sich der Komplex binnen weniger min und ist auch unter N_2 nur beschränkt haltbar. Gleiche Löslichkeit, wie unter 1. beschrieben.

5. Bis(*aziridin*)tetracarbonylmolybdän (**2b**): 2.64 g (10 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 15 ml (300 mmol) Aziridin werden in 60 ml ÄtOH/THF (1:1) bis zur Abspaltung von 440 ml CO bestrahlt. Die gelbe Lösung wird i. Ölpumpenvak. bis zur Trockene eingengt. Das schmutziggelbe Rohprodukt enthält nach dem IR-Spektrum 30% $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{in}$ und 50% $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{in}_2$ neben 15% $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{in}_3$ und Spuren $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{diin}$. Das Rohprodukt wird in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung von der unlöslichen Verbindung **3b** abgefrittet. Bei tropfenweiser Zugabe von 100 ml Petroläther fällt aus der schmutziggelben Lösung (Zersetzung) ein gelber Niederschlag von $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{in}_2$, der sich nach kurzer Zeit verfärbt. Selbst mehrmaliges Umfällen bzw. der Reinigungsversuch mit Petroläther im Soxhlet führt zu keiner analysenreinen Verbindung. Der Versuch, **2b** durch Ligandenaustausch mit $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Norbornadien¹⁷⁾ darzustellen, vermeidet die Bildung der Nebenprodukte (wie oben), führt jedoch zu keiner analysenreinen Verbindung. Der Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{in}_2$ läßt sich jedoch IR-spektroskopisch identifizieren.

6. Bis(*aziridin*)tetracarbonylchrom (**2a**): Photochemische Darstellung, wie unter 5. beschrieben. $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{in}_2$ läßt sich ebenso wie die analoge Mo-Verbindung nicht analysenrein erhalten und kann nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Ausb. 30% an Rohprodukt).

7. Bis(*aziridin*)tetracarbonylwolfram (**2c**): Darstellung, wie unter 5. beschrieben. $\text{W}(\text{CO})_4\text{in}_2$ ist stabiler als die entsprechenden Molybdän- und Chromverbindungen und läßt sich durch mehrmaliges Umfällen mit CH_2Cl_2 /Petroläther analysenrein erhalten (Ausb. 20%). Die hellgelben Kristalle sind an der Luft einige Stunden beständig. In Aceton und CH_2Cl_2 ist der Komplex gut, in Benzol mäßig und in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Petroläther unlöslich.

8. Tris(*aziridin*)tricarbonylmolybdän (**3b**): Zur Lösung von 50 mg (1 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Cycloheptatrien, dargestellt nach Abel¹⁷⁾, in 5 ml Äther läßt man langsam unter Rühren eine 10proz. äther. Lösung von Äthylenimin tropfen. Es fallen strohgelbe Nadeln aus, die abgefrittet, mit Äther gewaschen und unter N_2 getrocknet werden (quantitat. Ausb.). Ein Reinigen durch Umfällen ist nicht möglich, da $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{in}_3$ sich beim Lösen sofort zersetzt. Die ausgefallenen Nadeln sind analysenrein. In Festsubstanz ist $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{in}_3$ einige Stunden an der Luft beständig.

9. Tris(*aziridin*)tricarbonylchrom (**3a**)

a) Ligandenaustausch: 10 ml einer wäßr. Lösung von $\text{K}_2\text{H}[\text{Cr}_2(\text{OH})_3(\text{CO})_6]$, dargestellt nach Hieber⁸⁾, läßt man durch eine Fritte langsam in eine 20proz. wäßr. Aziridinlösung tropfen, neutralisiert bis pH 8 und rührt noch 30 min. Es bildet sich bereits während des Zutropfens ein orangegelber Niederschlag von $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{in}_3$, der abgefrittet, mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen wird. Beim Trocknen unter N_2 beginnt sich der Niederschlag schnell zu zersetzen (Ausb. 90%).

¹⁷⁾ R. B. King und J. J. Eish, Organometallic Synthesis, Bd. 5, S. 125, Academic Press, New York 1965.

b) *Disproportionierung*: 2.2 g (10 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 15 ml (300 mmol) Aziridin werden in 80 ml THF bis zur Abspaltung von 440 ml CO bestrahlt. Die gelborangefarbene Reaktionslösung enthält $\text{Cr}(\text{CO})_4\text{In}_2$; sie wird mit 50 ml Petroläther versetzt. Der dabei ausfallende Niederschlag, welcher sich unter Braunfärbung schnell zersetzt, wird abgefrittet und das Filtrat bis zur leichten Trübung mit weiterem Petroläther versetzt. Nach einigen Tagen Stehenlassen bei 20°C kristallisiert die Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{In}_3$ analysenrein in gelborangefarbenen Nadeln aus (Ausb. 30%). Der Komplex ist in Festsubstanz an der Luft einige Stunden stabil und unter N_2 haltbar.

10. *Tris(aziridin)tricarbornylwolfram (3c)*: 1.8 g (5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 15 ml (300 mmol) Aziridin werden in THF/ÄtOH (1:1) gelöst und bis zur Abspaltung von 330 ml CO bestrahlt. Bereits während der Bestrahlung bildet sich ein gelber Niederschlag. Anschließend wird der Niederschlag abgefrittet, mit ÄtOH und CH_2Cl_2 gewaschen und einige Stunden i. Hochvak. getrocknet. Der gelbe Komplex ist in Festsubstanz mehrere Stunden beständig und unter N_2 haltbar (Ausb. 30%). Wie **3a**, **b** ist **3c** nur in Aceton unter Zersetzung löslich.

11. *N-(2-Aminoäthyl)aziridin*: Eine konzentrierte wäbr. Lösung von 50 g (200 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wird mit 40 ml (800 mmol) Äthylenimin versetzt und ca. 15 h gerührt, wobei sich der Komplex $(\text{CudiIn})_2\text{SO}_4 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ bildet. Zu der Reaktionslösung wird eine konzentrierte Na_2S -Lösung im Überschuß gegeben. Ausgefallenes CuS wird abgenutscht und das schmutziggelbe Filtrat in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat wird nun vorsichtig mit 200 g KOH versetzt, wobei sich zwei Phasen bilden. Die obere, aminhaltige Phase wird abgetrennt und über KOH fraktioniert destilliert. Die Siedefraktion enthält 95proz. diIn (Ausb. 80%).

12. [*N*-(2-Aminoäthyl)aziridin]tetracarbonylmolybdän (**5b**)

a) 2.64 g (10 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 15 ml (300 mmol) Äthylenimin werden in THF/ÄtOH (1:1) bis zur Abspaltung von 440 ml CO bestrahlt. Die gelbe Reaktionslösung wird bis zur Trockene eingengt; das Rohprodukt enthält $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{In}_2$, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Das Gemisch wird in ÄtOH gelöst, ungelöstes $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{In}_3$ abfiltriert und das Filtrat bis zur vollständigen Fällung mit H_2O versetzt. Es fällt sofort ein hellgelber Niederschlag aus. Umfällen mit H_2O aus ÄtOH führt zur analysenreinen Verbindung $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{diIn}$ (Ausb. ca. 40%), die abgenutscht, trockengesaugt und i. Hochvak. getrocknet wird. Der Komplex ist in Festsubstanz an Luft sehr beständig, auch mit verd. Salzsäure erfolgt keine merkliche Zersetzung. Die Lösungen zersetzen sich selbst nach Tagen an der Luft nicht. In Aceton, ÄtOH und CH_2Cl_2 ist die Chelatverbindung gut, in Benzol und CH_3Cl mäßig und in Petroläther und Wasser unlöslich.

b) *Direkte photochemische Umsetzung von diIn mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$* : 1.3 g (5 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 2 ml (20 mmol) diIn werden in 80 ml THF bis zur Abspaltung von 220 ml CO bestrahlt. Die tiefgelbe Lösung wird bis zur Trockene eingengt. Das gelbe Rohprodukt enthält neben Spuren $\text{Mo}(\text{CO})_6$ den Chelatkomplex $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{diIn}$ (95%). Umfällen mit H_2O aus ÄtOH führt zum analysenreinen Komplex.

13. [*N*-(2-Aminoäthyl)aziridin]tetracarbonylchrom (**5a**): 1.1 g (5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 4 ml (80 mmol) Aziridin in 70 ml THF werden mit 1 ml BF_3 -Ätherat (oder 1 ml konz. Salzsäure) versetzt. Nach der Abspaltung von 240 ml CO befindet sich am Boden des Reaktionsgefäßes und am Kühlmantel der Bestrahlungsapparatur ein violettes Zersetzungsprodukt. Die tief gelborangefarbene Reaktionslösung wird filtriert, auf ein Viertel ihres Volumens eingengt und bis zur vollständigen Fällung mit H_2O versetzt. Es bildet sich ein gelber Niederschlag der Chelatverbindung, die mit Petroläther aus einer CH_2Cl_2 -Lösung umgefällt wird (Ausb. 30%). Die gelben Kristalle besitzen die gleichen Eigenschaften, wie unter 12. beschrieben.

14. [*N*-(2-Aminoäthyl)aziridin]tetracarbonylwolfram (**5c**): 1.8 g (5 mmol) $W(CO)_6$ und 10 ml (200 mmol) Aziridin in 70 ml THF werden mit 4 ml BF_3 -Ätherat (oder konz. Salzsäure) versetzt. Nach der Abspaltung von 220 ml CO ist die Reaktionslösung dunkelgrün. Sie wird bis zur Eintrübung mit H_2O versetzt. Nach 1 h fällt ein gelber Niederschlag von $W(CO)_4In_2$ aus, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird wiederum mit H_2O versetzt und bei 20°C stehen gelassen. Die gelben Nadeln der Chelatverbindung $W(CO)_4diIn$ (Ausb. 20%) werden mit Petroläther gewaschen, trockengesaugt und i. Hochvak. getrocknet.

15. μ -[*N*-(2-Aminoäthyl)aziridin]bis[dicarbonyl(π -methylcyclopentadienyl)mangan] (**6**): 2.18 g (10 mmol) π - $CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ und 1 ml (10 mmol) *N*-(2-Aminoäthyl)aziridin werden in 70 ml Äther bis zur Abspaltung von 240 ml CO bestrahlt. Bereits während der Bestrahlung fällt ein Niederschlag aus. Die tiefrote Lösung wird filtriert, das Filtrat bis zur Trübung mit Petroläther versetzt und 5 h auf -20°C gekühlt. Neben einem orangeroten Niederschlag von $CH_3C_5H_4Mn(CO)_2diIn$ bilden sich tiefrote nadelförmige Kristalle. Das Gemisch wird abgenutscht, mit verd. Salzsäure gewaschen, wobei der amorphe Niederschlag unter Zersetzung in Lösung geht. Die roten Kristalle werden mit viel H_2O und kaltem Äther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet (Ausb. 10%). In Festsubstanz und in Lösung ist der verbrückte Komplex an der Luft beständig. In Petroläther ist dieser kaum, in Äther und ÄtOH mäßig und in Aceton gut löslich.

[125/73]