

Reaktionen von Komplexliganden, II<sup>[1]</sup>Synthese und Struktur fünf- und sechsgliedriger Aminocarben-*C,N*-Chelatkomplexe des ChromsKarl Heinz Dötz\*, Alexander Rau und Klaus Harms<sup>[\*]</sup>Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

Eingegangen am 20. Februar 1992

**Key Words:** Aminocarbene ligands / Carbene ligands / Chelate complexes / Chromium complexes**Reactions of Complex Ligands, II<sup>[1]</sup>. – Synthesis and Structure of Five- and Six-Membered Aminocarbene-*C,N*-Chelate Complexes of Chromium**

Aminolysis of pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carbene]chromium (1) with cyclic diamines affords the aminocarbene complexes 2, 3, and 6 which undergo a thermally or photochemically induced decarbonylation to give (carbene)tetracarbonyl

complexes 4, 5, and 7 containing 5- or 6-membered chelate rings. The X-ray analysis of 5 indicates a half-chair conformation for the 6-membered chelate ring.

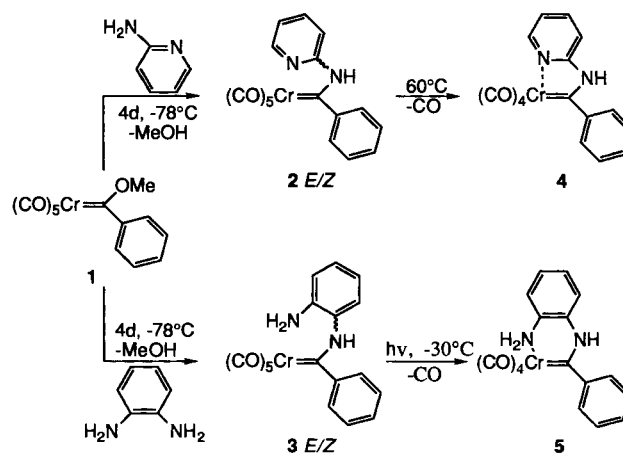
Die Anellierung von Aryl- und Alkenyl(alkoxy)carbenchrom-Komplexen mit Alkinen hat als Schlüsselschritt Verwendung in zahlreichen Naturstoffsynthesen gefunden<sup>[2]</sup>. Eine wesentliche Verbesserung dieser Reaktion konnte durch die Synthese und den Einsatz chelatisierter Alkoxy-carben-Komplexe erreicht werden<sup>[3]</sup>. Sie ermöglichen eine Separierung der geschwindigkeitsbestimmenden primären CO-Abspaltung<sup>[4]</sup> von der nachfolgenden Kopplung von Alkin- und Carben-Ligand. Uns interessierte, ob dieses Konzept auch auf Aminocarben-Komplexe übertragbar ist, deren Metall-CO-Bindung aufgrund der besseren Donoreigenschaften des Aminocarben-Liganden gegenüber der Alkoxy-carben-Reihe verstärkt ist, was im allgemeinen drastischere Reaktionsbedingungen für die Carben-Anellierung erfordert<sup>[5]</sup>. In diesem Zusammenhang berichten wir nun über Darstellung und Struktur fünf- und sechsgliedriger Aminocarben-Chelatkomplexe.

**Präparative Ergebnisse**

Der Alkoxy-carben-Komplex 1 reagiert mit den aromatischen Aminen 2-Aminopyridin und 1,2-Diaminobenzol bei  $-78^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 4 Tagen zu den Aminocarben-Komplexen 2 und 3 (Schema 1). Infolge des hohen Doppelbindungsanteils der  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung fallen beide Verbindungen als ein (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch an<sup>[6]</sup>. Beide Komplexe decarbonylieren bereits teilweise im Vakuum beim Entfernen des Lösungsmittels unter Bildung der entsprechenden Tetracarbonyl-Analoga 4 und 5. Durch leichtes Erwärmen einer Lösung von 2 in THF ( $60^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ ) gelingt die *vollständige* Überführung des Pentacarbonyl-Komplexes 2 in den Chelat-Komplex 4. Aufgrund der vorgegebenen Molekülgeometrie längs der  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung ist nur das (*Z*)-Isomer von 2 in der Lage, einen Chelatring zu bilden. Offensichtlich erfolgt hier bereits unter diesen milden Reaktionsbedingungen eine (*E*)/(*Z*)-Isomerisierung. Die Ursache

hierfür ist in der durch die geringere Basizität aromatischer Amine bedingten Reduzierung des  $\pi$ -Bindungsanteils der  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung zu sehen; für eine entsprechende Isomerisierung bei Komplexen mit aliphatischen Aminocarben-Funktionen sind deutlich höhere Temperaturen ( $>100^{\circ}\text{C}$ ) erforderlich<sup>[6,7]</sup>.

Schema 1



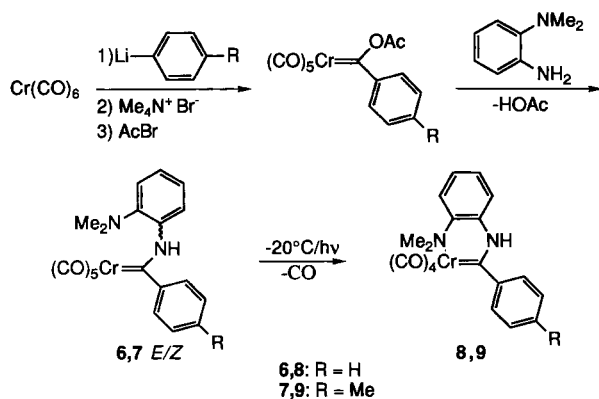
Die thermische Decarbonylierung von 3 führt nur in unzureichenden Ausbeuten zum erwünschten Chelat-Komplex 5. Hier erweist sich die photochemische Variante ( $-30^{\circ}\text{C}$ , Diethylether) als erfolgreicher. Unter diesen Bedingungen fällt der schlecht lösliche Tetracarbonyl-Chelatkomplex 5 aus, so daß er durch das in der Lösung vorhandene CO nicht mehr zu 3 recarbonyliert werden kann.

Die Aminolyse von 1 mit 2-(Dimethylamino)anilin unter den in Schema 1 beschriebenen Bedingungen gelang nicht. Dagegen führt die Alternativroute über die Axetoxycarben-

[\*] Röntgenstrukturanalyse.

Komplexe zum Ziel, die in einer Eintopfreaktion durch Acylierung der Tetramethylammonium-benzoylchromate erzeugt und aufgrund ihrer ausgeprägten Elektrophilie in die Aminocarben-Komplexe **6** und **7** übergeführt werden können. Deren thermische Decarbonylierung zu den Chelat-Komplexen **8** und **9** verläuft auch hier nicht vollständig und ist zudem von der Bildung von Zersetzungsprodukten begleitet, so daß wiederum eine photochemische Tieftemperatur-Decarbonylierung vorzuziehen ist (Schema 2).

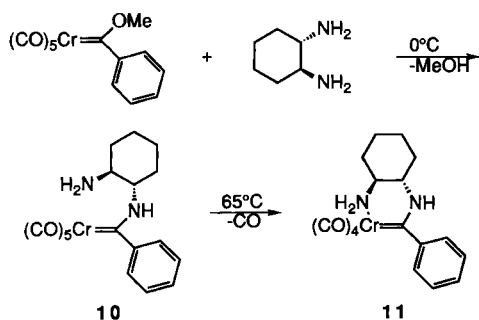
Schema 2



In siedendem THF kann **6** mit einer Ausbeute von 52% in **7** übergeführt werden. Eine vollständige Umwandlung des (*E*)/(*Z*)-Isomerengemischs von **6** in **7** gelingt jedoch nicht. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß eine Isomerisierung von Aminocarben-Komplexen mit aliphatischen Amino-Funktionen deutlich höhere Temperaturen erfordert<sup>[6]</sup>. Oberhalb von 100 °C wird jedoch eine Zersetzung von **6** und **7** unter Abscheidung von Cr(CO)<sub>6</sub> beobachtet.

Die Aminolyse von **1** mit dem stärker basischen cycloaliphatischen Diamin *trans*-1,2-Diaminocyclohexan verläuft bei 0 °C spontan<sup>[8]</sup>. Um die Bildung Diamin-verbrückter Zweikern-Komplexe zu vermeiden, wurde eine sehr verdünnte Lösung des Alkoxy-carben-Komplexes zu einer konzentrierten Lösung überschüssigen Amins getropft. Der entstehende (Aminocarben)Pentacarbonyl-Komplex **10** fällt ebenfalls als ein (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch an und decarbonyliert bereits im Vakuum zum Chelatkomplex **11** (Schema 3).

Schema 3



## Spektroskopische Untersuchungen

Aufgrund der Symmetrierniedrigung beim Übergang von den Pentacarbonyl-Komplexen **2**, **3**, **6**, **7** und **10** (*C*<sub>4v</sub>) zu den Chelat-Komplexen **4**, **5**, **8**, **9** und **11** (*C*<sub>2v</sub>) ist die Chelatbildung IR-spektroskopisch leicht zu verfolgen. Dabei sind die ν(CO)-Absorptionsbanden innerhalb der Pentacarbonyl-Komplexe nahezu lagekonstant, während die der Tetracarbonyl-Komplexe signifikante Unterschiede aufweisen. Offensichtlich korrelieren diese mit dem Donorcharakter der Chelatfunktion (Tab. 1).

Tab. 1. ν(CO)-Absorptionsfrequenzen (in cm<sup>-1</sup>) von **2**–**11**

	A <sub>1</sub> <sup>1</sup>	B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> <sup>2</sup>	E	B <sub>2</sub>
<b>2</b> [a]	2053m	1975w	1915sh	1930vs	
<b>3</b> [a]	2055m	1974w	1915sh	1932vs	
<b>4</b> [b]	2088m	1914w			1852 s
<b>5</b> [b]	2002m	1880vs	1892sh		1833 s
<b>6</b> [a]	2056m	[c]	1932vs (br)		
<b>7</b> [a]	2056m	[c]	1932vs (br)		
<b>8</b> [b]	2002m	1891vs			1844 s
<b>9</b> [b]	2002m	1891vs			1844 s
<b>10</b> [a]	2056m	1976w	1916sh	1939 vs	
<b>11</b> [b]	1998m	1882vs			1929 s

[a] In Petroether. — [b] In Dichlormethan. — [c] Überdeckt von Cr(CO)<sub>6</sub>-Bande.

Bedingt durch das Vorliegen von (*E*)/(*Z*)-Isomerenpaaren zeigen die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) der Verbindungen **2** und **3** doppelte Signalsätze. Dabei wird für Verbindung **2** ein Isomerenverhältnis von 3:1 gefunden, das jedoch nicht dem des Rohprodukts entspricht, da im Verlauf der Aufarbeitung bereits der Chelatkomplex **4** entsteht. Von Verbindung **3** konnte nach Decarbonylierung zum Chelatkomplex **5** das reine (*E*)-Isomer als nicht umgesetzte Ausgangsverbindung erhalten werden, wodurch eine eindeutige Zuordnung möglich wurde, aus der ein Isomerenverhältnis von (*E*)/(*Z*) = 3:2 hervorgeht.

Die Verbindungen **6** und **7** wurden als reine (*Z*)-Isomere durch Carbonylierung ihrer Chelat-Analoga **8** und **9** erhalten. Dadurch wurde eine eindeutige Konfigurationszuordnung ermöglicht, auf deren Grundlage die ursprünglichen Isomerenverhältnisse jeweils zu (*E*)/(*Z*) = 3:2 ermittelt wurden.

Die NMR-Spektren der Verbindung **10** (Tab. 2 und 3) zeigen einen dreifachen Signalsatz. Dies weist auf eine Atropisomerie des (*Z*)-Isomers hin, die auf die gehinderte Rotation des Cyclohexyl-Rests um die C<sub>Carben</sub>–N–C<sub>Cyclohexyl</sub>-Bindungsachse zurückzuführen ist. Eine gehinderte Rotation innerhalb des Carben-Liganden wurde bereits bei Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Carben-Substituenten wie Naphthyl- oder *ortho*- und *meta*-substituierten Phenyl-Gruppen beobachtet<sup>[9]</sup>.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **2–11** ( $\delta$ -Werte, int. TMS,  $^3J_{\text{H,H}}$  in Klammern)

	NH <sup>[a]</sup>	H <sub>Aryl</sub>	NH <sub>2</sub> /NMe <sub>2</sub>
(E)- <b>2</b> <sup>[b]</sup>	11.15	6.90 (d, 2H, 7.4Hz) 6.09 (d, 1H, 8.3Hz) 8.41 (d, 1H, 4.2Hz) 7.10–7.70 (m) <sup>[c]</sup>	
(Z)- <b>2</b> <sup>[b]</sup>	10.43	7.10–7.70 (m) <sup>[c]</sup>	
(E)- <b>3</b> <sup>[d]</sup>	11.43	7.05–7.55 (m, 9H)	4.83 (br, 2H)
(Z)- <b>3</b> <sup>[d]</sup>	12.08	6.23–7.51 (m, 9H)	4.83 (br, 2H)
<b>4</b> <sup>[d]</sup>	12.44	7.41 (t, 1H, 5.8Hz) 7.60 (m, 3H) 7.81 (d, 2H, 7.2Hz) 7.90 (d, 1H, 8.2Hz) 8.10 (t, 1H, 8.2Hz) 8.95 (d, 1H, 5.6Hz)	
<b>5</b> <sup>[d]</sup>	11.98	7.19 (t, 2H, 7.3Hz) 7.30 (d, 2H, 7.0Hz) 7.40–7.48 (m, 5H)	5.20 (br, 2H)
(E)- <b>6</b> <sup>[b]</sup>	9.95	<sup>[c]</sup>	2.79 (s, 6H)
(Z)- <b>6</b> <sup>[b]</sup>	11.45	6.22 (d, 1H, 8.0Hz) 6.69 (t, 1H, 8.0Hz) 6.92 (d, 2H, 7.7Hz) 7.10 (d, 1H, 7.9Hz) 7.20–7.25 (m, 2H) 7.43 (t, 2H, 7.0Hz) <sup>[c]</sup>	2.85 (s, 6H)
(E)- <b>7</b> <sup>[d,e]</sup>	11.50	7.05–7.55 (m, 8H)	2.85 (s, 6H)
(Z)- <b>7</b> <sup>[d,f]</sup>	11.36	6.23 (d, 1H, 8.1Hz) 6.69 (t, 1H, 8.0Hz) 6.84 (d, 2H, 8.0Hz) 7.14 (d, 2H, 8.0Hz) 7.19–7.28 (m, 2H)	2.86 (s, 6H)
<b>8</b> <sup>[d]</sup>	11.90	7.32–7.51 (m, 9H)	2.94 (s, 6H)
<b>9</b> <sup>[d,g]</sup>	11.81	7.28 (d, 2H, 7.9Hz) <sup>[c]</sup> 7.31–7.48 (m, 3H) 7.51 (d, 2H, 8.0Hz) <sup>[c]</sup> 7.62 (m, 1H)	2.93 (s, 6H)
<b>10</b> <sup>[b,h,i]</sup>	8.30 8.70 9.00	6.82–7.63 (m, 5H)	<sup>[j]</sup>
<b>11</b> <sup>[b,k]</sup>	8.46	7.18–7.61 (m, 5H)	3.29 (br, 2H)

[a] Breit, 1 H. — [b] In  $\text{CDCl}_3$ . — [c] Signale beider Isomere überlagert. — [d] In  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ . — [e]  $\text{CH}_3$ : 2.38 (s, 3 H). — [f]  $\text{CH}_3$ : 2.34 (s, 3 H). — [g]  $\text{CH}_3$ : 2.37 (s, 3 H). — [h] (E)-Isomer und (Z)-Atropisomere. — [i]  $\text{H}_{\text{Cyclohexyl}}$ : 0.26–2.67 (m, 10 H). — [j] Überlagert von Cyclohexyl-Signalen. — [k]  $\text{H}_{\text{Cyclohexyl}}$ : 1.16–2.41 (m, 10 H).

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Chelatkomplexe **4**, **5**, **8**, **9** und **11** weisen die Signale von  $\text{C}_{\text{Carben}}$  jeweils eine Tieffeldverschiebung von ca. 10 ppm gegenüber ihren Pentacarbonyl-Analoga **2**, **3**, **6**, **7** und **10** auf. Dies steht im Gegensatz zu Alkoxy-carben-Komplexen, bei denen eine Chelatierung zu einer Hochfeldverschiebung für  $\text{C}_{\text{Carben}}$  führt<sup>[10,11]</sup>. Ebenfalls zu tieferem Feld verschoben sind die Signale der *trans*-ständigen CO-Liganden, wogegen die der *cis*-ständigen na-

hezu unbeeinflusst bleiben. Unter den Chelatkomplexen nimmt die Diaminocyclohexyl-Verbindung **11** isofern eine Ausnahmestellung ein, als auch die beiden senkrecht zur Carben-Chelatebene angeordneten Carbonyl-Liganden getrennte Signale ergeben. Dies ist auf die Sesselkonformation des Cyclohexan-Rings und auf die *trans*-Konfiguration der beiden vicinalen Amino-Substituenten zurückzuführen, wodurch die beiden *cis*-ständigen CO-Liganden sich in ihrer chemischen Umgebung unterscheiden.

### Kristallstruktur des Chelatkomplexes **5**

Durch Übersichten einer mäßig konzentrierten Lösung von **5** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Pentan können nach 2 Tagen nahe der Phasengrenze zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Abb. 1 zeigt eine Projektion der Molekülstruktur.

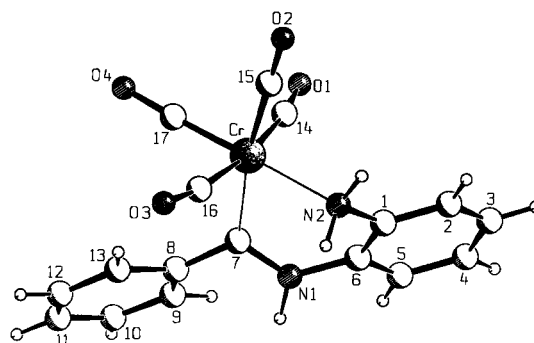


Abb. 1. Molekülstruktur des Chelatkomplexes **5** im Kristall mit ausgewählten Bindungslängen [Å]: Cr–C7 2.059(3), Cr–C14 1.863(4), Cr–C15 1.852(4), Cr–C16 1.886(4), Cr–C17 1.786(5), Cr–N2 2.178(3); Bindungswinkel [°]: N2–Cr–C7 82.1(1), N2–Cr–C14 96.6(1), N2–Cr–C16 92.8(2); Torsionswinkel [°]: N2–C1–C6–N1 0.4(5), C7–N1–C6–C1 34.5(5), Cr–N2–C1–C6 –51.2(4)

Das Zentralmetall von **5** ist nahezu ideal oktaedrisch von seinen Liganden umgeben. Eine leichte Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie wird durch die zum Chelatliganden *cis*-ständigen CO-Gruppen, die von diesem weggebogen sind, sowie durch den C7–Cr–N2-Winkel bewirkt. Mit 82° ist dieser Winkel allerdings nicht so stark verkleinert wie in analogen Carben-Fünfringchelate-Komplexen<sup>[12]</sup>.

Die bisher bekannten fünfgliedrigen Carben-Chelatkomplexe weisen entweder einen planaren Metallacyclus<sup>[12a]</sup> oder eine Briefumschlagkonformation<sup>[12b]</sup> auf. Die Konformation des sechsgliedrigen Chelatrings von **5** ähnelt einer verzerrten Halbsesselkonformation, deren Spitze vom Chrom-Atom eingenommen wird. Während die Atome N2, C1, C6 und N1 coplanar zu dem angrenzenden Phenyl-Ring angeordnet sind, liegen Cr und C7 über dieser Ebene. Die N2–Cr-Bindung weist um 51°, die N1–C7-Bindung um 34.5° aus dieser Ebene. Der Cr–N-Abstand nimmt mit 2.177 Å einen Mittelplatz in der Reihe der bisher gefunden Cr–N-Bindungslängen ein, die für  $\eta^1$ -Liganden zwischen 2.06<sup>[13]</sup> und 2.29 Å<sup>[14]</sup> zu finden sind. Analog zu den bisher bekannten Carben-Fünfringchelate-Komplexen<sup>[12]</sup> ist in **5** eine signifikante Verkürzung der zum chelatierenden Heteroatom

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von **2–11** ( $\delta$ -Werte, int. TMS)

	$\text{C}_{\text{Carben}}$	$\text{CO}_{\text{trans}}$	$\text{CO}_{\text{cis}}$	$\text{C}_{\text{Aryl/Cyclohexyl}}$
(E)- <b>2</b> [a,b]	293.2	223.6	216.5	152.9, 148.7, 137.6, 137.8, 128.8, 128.5, 121.6, 119.8, 117.1
(E)- <b>3</b> [c]	286.0	225.7	218.1	155.9, 144.5, 131.1, 128.9, 128.8, 128.5, 127.3, 122.5, 118.2, 117.7
(Z)- <b>3</b> [c]	286.9	225.0	218.3	151.9, 143.2, 129.8, 128.7, 128.4, 128.3, 123.9, 121.0, 117.2, 116.9
<b>4</b> [c]	300.7	235.4 231.0	216.4	159.4, 158.4, 153.0, 131.3, 131.2, 129.1, 126.2, 121.8, 115.5
<b>5</b> [c]	292.9	231.9 228.5	219.7	153.4, 139.2, 137.0, 128.8, 128.6, 127.7, 125.7, 124.1, 123.9, 121.8
(E)- <b>6</b> [a,d]	282.4	223.7	216.8	148.8, 145.9, 140.2, 129.5, 128.9, 128.6, 127.9, 127.8, 121.1, 119.6
(Z)- <b>6</b> [a,e]	282.3	223.5	217.0	150.8, 146.3, 141.2, 128.6, 127.6, 127.1, 123.5, 122.6, 120.5, 119.9
(E)- <b>7</b> [c,f]	281.5	225.3	218.0	155.9, 149.2, 138.3, 135.0, 131.1, 129.5, 129.4, 123.2, 122.4, 120.8
(Z)- <b>7</b> [c,g]	281.8	224.7	218.2	150.6, 148.4, 137.2, 134.8, 129.4, 129.1, 126.3, 123.0, 121.5, 120.8
<b>8</b> [c,h]	293.1	229.8 229.7	218.2	152.8, 147.9, 137.2, 129.2, 129.0, 128.5, 126.6, 125.3, 124.1, 116.6
<b>9</b> [c,i]	291.9	229.8 229.7	218.2	150.1, 148.0, 139.7, 137.3, 129.6, 128.4, 126.6, 125.3, 124.7, 116.5
<b>10</b> [a,j,k]	278.6 272.5 271.7	224.4 224.2 223.5	219.0 218.5 217.8	155.5, 150.4, 147.7, 133.1, 131.1, 130.2, 129.1, 129.6, 128.5, 127.5, 127.4, 127.2, 58.1, 53.6, 36.4, 36.0, 35.9, 35.3, 33.5, 32.2, 25.8, 25.5, 25.3, 25.1, 24.7, 24.6, 24.5, 24.3, 23.8
<b>11</b> [a,l]	287.8	231.2 226.3	218.8 217.7	153.4, 128.2, 127.8, 122.1, 61.1, 54.7, 36.8, 32.8, 24.8, 23.8

[a] In  $\text{CDCl}_3$ . — [b] (Z)-Isomer wegen zu geringer Signalintensitäten nicht eindeutig zuzuordnen. — [c] In  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ . — [d]  $\text{NMe}_2$ : 43.6. — [e]  $\text{NMe}_2$ : 44.5. — [f]  $\text{NMe}_2$ : 43.7;  $\text{CH}_3$ : 21.0. — [g]  $\text{NMe}_2$ : 44.0;  $\text{CH}_3$ : 21.0. — [h]  $\text{NMe}_2$ : 55.7. — [i]  $\text{NMe}_2$ : 55.6;  $\text{CH}_3$ : 21.1. — [j] (E)-Isomer und (Z)-Atropisomere. — [k] Signale  $\leq 58.1$ :  $\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$ . — [l] Signale  $\leq 61.1$ :  $\text{C}_{\text{Cyclohexyl}}$ .

*trans*-ständigen Metall–Carbonyl-Bindung zu beobachten. Dieser *trans*-Effekt ist auf das erhöhte  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis des koordinierenden Stickstoff- bzw. Sauerstoff-Atoms gegenüber Kohlenmonoxid zurückzuführen.

Für die Unterstützung unserer Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (SFB 260), dem *Graduiertenkolleg* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders erwähnt, unter  $\text{N}_2$  durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden gereinigt, getrocknet und anschließend unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt. — IR: Nicolet 510. —  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AC 300 und AC 400. — MS: Varian MAT CH 7A und 711. — Der Komplex **1** wurde nach Literaturangaben<sup>[15]</sup> dargestellt.

*Pentacarbonyl[phenyl(2-pyridylamino)carben]chrom(0)* (**2**) und *cis-Tetracarbonyl[phenyl(2-pyridylamino)carben-C,N]chrom(0)* (**4**): Eine Lösung von 1.29 g (4.13 mmol) **1** in 30 ml THF wird auf

–78°C gekühlt und mit 5.00 g (53.1 mmol) 2-Aminopyridin und einem Tropfen Methanol versetzt. Innerhalb von 4 d verfärbt sich die ursprünglich rote Lösung orange. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt und das zurückbleibende dunkle Öl an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) bei –15°C chromatographiert. Dabei werden aus einer vorlaufenden roten Fraktion 80 mg (0.26 mmol) der Ausgangsverbindung isoliert. Mit Dichlormethan kann anschließend **2** als gelbe Fraktion eluiert werden. Beim anschließenden Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird **2** bereits durch Decarbonylierung in **4** übergeführt (Dunkelfärbung der Lösung). Zur vollständigen Chelatbildung wird das Produktgemisch aus **2** und **4** in 25 ml THF gelöst und 1 h auf 60°C erwärmt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhält man **4** als analysenreines, schwarzes Pulver; Ausb. 1.12 g (78%, bez. auf **1**), Schmp. 165°C. — EI-MS:  $m/z$  = 346 [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_4$  (346.26) Ber. C 55.50 H 2.90 N 8.09  
Gef. C 55.45 H 3.00 N 8.00

[2-Aminoanilino(phenyl)carben]pentacarbonylchrom(0) (**3**): Eine Lösung von 4.10 g (12.6 mmol) **1** und 13.6 g (126 mmol) 1,2-Di-

aminobenzol in 50 ml Aceton wird 4 d bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (1:1) chromatographiert. Die vorauslaufende gelbe Zone enthält **3** als gelbes Öl. Nach Umkristallisation aus Petrolether/Ether (2:1) wird **3** als gelbes, mikrokristallines Pulver erhalten; Ausb. 3.40 g (70%, bez. auf **1**), Schmp.  $95^{\circ}\text{C}$ . — EI-MS:  $m/z = 388$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{CrN}_2\text{O}_5$  (388.26) Ber. C 55.68 H 3.12 N 7.21  
Gef. C 55.50 H 3.28 N 7.51

*cis*-[2-Aminoanilino(phenyl)carben-*C,N*]tetracarboxylchrom(0) (**5**): Eine Lösung von 3.00 g (7.73 mmol) **3** in 75 ml Diethylether wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  45 min mit einer Hg-Hochdrucklampe (TQ 150) bestrahlt. Dabei wird ein konstanter  $\text{N}_2$ -Strom durch die Lösung geleitet, um freigesetztes CO auszutreiben. Das Produkt fällt während der Reaktion als schwarzes Pulver aus. Der Überstand wird dekantiert, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und an Kieselgel bei  $-15^{\circ}\text{C}$  chromatographiert. Mit Dichlormethan/Petrolether (1:4) werden zunächst Reste von **3** eluiert. Anschließend wird die Polarität des Eluens gesteigert und schließlich mit Dichlormethan **5** eluiert. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan erhält man **5** als schwarze Kristalle; Ausb. 1.50 g (55%, bez. auf **1**), Schmp.  $145^{\circ}\text{C}$ . — EI-MS:  $m/z = 360$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CrN}_2\text{O}_4$  (360.28) Ber. C 56.66 H 3.36 N 7.77  
Gef. C 56.36 H 3.27 N 7.87

Tab. 4. Kristall- und Strukturdaten für **5**<sup>[a]</sup>

Summenformel:  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CrN}_2\text{O}_4$ ; triklin; Raumgruppe:  $P1$ ;  $a = 6.3290(1)$ ,  $b = 7.8050(1)$ ,  $c = 16.8120(1)$  Å;  $\alpha = 77.290(1)$ ,  $\beta = 83.140(1)$ ,  $\gamma = 78.750(1)^{\circ}$ ;  $V = 792.02(17)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.511$  g/cm<sup>3</sup>; Gerät: Enraf-Nonius CAD4; Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1.5418$  Å); 293 K; Graphit-Monochromator;  $2\theta$ -Bereich:  $2.0-50.0^{\circ}$ ; Reflexzahl: 3246 gemessen, davon 1602 unabhängige, 1551 mit  $F > 4.0\sigma(F)$ ; Lösung: Direkte Methoden; Anzahl der verfeinerten Parameter: 219.

<sup>[a]</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320376, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Pentacarboxyl[2-(dimethylamino)anilino(phenyl)carben]chrom(0) (**6**): Zu einer Lösung von 5.00 g (13.5 mmol) Tetramethylammonium-benzoylpentacarboxylchromat(—I) in 100 ml Dichlormethan gibt man bei  $-50^{\circ}\text{C}$  0.90 ml (13.5 mmol) Acetylbromid. Die Lösung färbt sich innerhalb von 5 min tiefrot; sie wird unter Rühren innerhalb von 2 h auf  $-20^{\circ}\text{C}$  erwärmt und mit 0.20 ml (14.6 mmol) 2-(Dimethylamino)anilin versetzt, wobei eine sofortige Verfärbung nach Gelbbraun erfolgt. Anschließend wird innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und durch Kieselgel und Seesand filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das zurückbleibende Öl an Kieselgel mit Petrolether/Dichlormethan (1:1) bei  $-15^{\circ}\text{C}$  chromatographiert. Nach Umkristallisation aus dem gleichen Lösungsmittelgemisch wird **6** als gelbes, mikrokristallines Pulver erhalten; Ausb. 3.90 g (70%, bez. auf  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_5\text{CrCOC}_6\text{H}_5]$ ), Schmp.  $94^{\circ}\text{C}$ . — EI-MS:  $m/z = 416$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_5$  (416.36) Ber. C 57.69 H 3.86 N 6.73  
Gef. C 57.49 H 3.88 N 6.61

Pentacarboxyl[2-(dimethylamino)anilino(4-methylphenyl)carben]chrom(0) (**7**): 3.44 g (20.0 mmol) 4-Bromtoluol werden in 100 ml Diethylether gelöst und mit 12.0 ml (19.2 mmol) einer 1.6 M

Tab. 5. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] von **5**

	x	y	z	U(eq) *
Cr	3752(1)	9351(1)	7540(1)	29(1)
N(1)	2077(4)	13231(4)	7555(2)	32(1)
N(2)	5911(4)	10793(3)	7946(2)	36(2)
O(1)	625(4)	8864(3)	9034(2)	69(1)
O(2)	6646(4)	5889(3)	8192(2)	53(2)
O(3)	6228(5)	9136(4)	5902(2)	78(1)
O(4)	899(5)	7369(3)	6947(2)	64(1)
C(1)	4881(5)	11902(4)	8509(2)	31(1)
C(2)	5664(5)	11780(5)	9247(2)	39(2)
C(3)	4596(6)	12841(5)	9776(2)	45(2)
C(4)	2769(6)	14046(5)	9562(2)	44(2)
C(5)	1979(5)	14174(5)	8825(2)	39(2)
C(6)	3005(5)	13085(4)	8298(2)	29(1)
C(7)	2077(5)	11894(4)	7176(2)	28(1)
C(8)	534(5)	12498(4)	6518(2)	28(1)
C(9)	-1409(5)	13653(5)	6630(2)	42(2)
C(10)	-2868(6)	14134(5)	6041(3)	59(2)
C(11)	-2418(7)	13539(6)	5327(3)	63(2)
C(12)	-497(6)	12425(5)	5203(2)	52(2)
C(13)	943(6)	11899(5)	5795(2)	41(1)
C(14)	1907(6)	9115(4)	8489(2)	37(1)
C(15)	5511(5)	7221(5)	7943(2)	33(1)
C(16)	5371(6)	9327(5)	6524(2)	43(2)
C(17)	2009(6)	8197(5)	7171(2)	38(1)

\* Äquivalente isotrope  $U$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors.

Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Die Lösung wird 1 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend zu einer Suspension von 4.18 g (19.0 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 50 ml Diethylether gegeben. Die weitere Darstellung erfolgt analog der Synthese von **6**; Ausb. 4.20 g [51%, bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ], Schmp.  $98^{\circ}\text{C}$ . — EI-MS:  $m/z = 430$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_5$  (430.37) Ber. C 58.61 H 4.21 N 6.51  
Gef. C 58.30 H 4.27 N 6.60

*cis*-Tetracarboxyl[2-(dimethylamino)anilino(phenyl)carben-*C,N*]chrom(0) (**8**): Eine Lösung von 2.91 g (6.94 mmol) **6** in 75 ml Diethylether wird bei  $-30^{\circ}\text{C}$  45 min mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt, während durch einen konstanten  $\text{N}_2$ -Strom CO aus der Lösung entfernt wird. Das Produkt fällt als schwarzes Pulver aus. Der Überstand wird dekantiert, der Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und an Kieselgel bei  $-15^{\circ}\text{C}$  chromatographiert. Mit Dichlormethan/Petrolether (1:4) werden zunächst Reste von **6** eluiert. Anschließend wird die Polarität des Eluens gesteigert und schließlich mit Dichlormethan **8** eluiert. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan erhält man **8** als schwarze Kristalle; Ausb. 1.70 g (63%, bez. auf **6**), Schmp.  $151^{\circ}\text{C}$ . — EI-MS:  $m/z = 388$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{CrN}_2\text{O}_4$  (388.35) Ber. C 58.75 H 4.24 N 7.20  
Gef. C 58.55 H 4.29 N 7.33

*cis*-Tetracarboxyl[2-(dimethylamino)anilino(4-methylphenyl)carben-*C,N*]chrom(0) (**9**): Die Darstellung erfolgt analog zur Verbindung **8**. Ausgehend von 2.80 g (6.50 mmol) **7** werden 1.80 g (67%, bez. auf **7**) **9** erhalten; Schmp.  $155^{\circ}\text{C}$ . — EI-MS:  $m/z = 402$  [ $\text{M}^+$ ].

[*trans*-2-Aminocyclohexylamino(phenyl)carben]pentacarboxylchrom(0) (**10**) und *cis*-[*trans*-2-Aminocyclohexylamino(phenyl)carben-*C,N*]tetracarboxylchrom(0) (**11**): 2.20 g (6.50 mmol) **1** werden in 50 ml THF gelöst und bei  $0^{\circ}\text{C}$  innerhalb 1 h zu einer Lösung

von 5.00 ml (41.5 mmol) *trans*-1,2-Diaminocyclohexan in 10 ml THF getropft. Dabei verfärbt sich die vorher rote Lösung von **1** gelb. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird das zurückbleibende Öl an Kieselgel mit Dichlormethan bei  $-10^{\circ}\text{C}$  chromatographiert. Man erhält als Gemisch von **6** und **7** ein oranges Öl, das in 100 ml THF aufgenommen und 2 h bei  $65^{\circ}\text{C}$  gerührt wird, wobei  $\text{N}_2$  zur Vertreibung des entstehenden Kohlenmonoxids durch die Lösung geleitet wird. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und das zurückbleibende rote Öl an Kieselgel bei  $-10^{\circ}\text{C}$  mit Dichlormethan/Ethanol (95:5) chromatographiert. Nach einer vorauslaufenden gelben Fraktion, in der sich Reste der Ausgangsverbindung **1** befinden, kann in einer roten Fraktion Verbindung **7** eluiert werden, die nach Umkristallisation aus Dichlormethan als rotes Pulver zu erhalten ist; Ausb. 1.23 g (52%, bez. auf **1**), Schmp.  $98^{\circ}\text{C}$ . — EI-MS:  $m/z = 366$  [ $\text{M}^+$ ].

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_4$  (366.33) Ber. C 55.74 H 4.94 N 7.64  
Gef. C 55.79 H 4.45 N 7.24

- [1] XLVIII. Mitteilung: K. H. Dötz, J. Christoffers, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 426, C58.  
[2] Neuere Übersichten: [2a] K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587; [2b] W. D. Wulff in *Advances in Metal-Organic Chemistry* (Hrsg.: L. Liebeskind), JAI Press, Greenwich, **1989**, Bd. 1. — [2c] K. H. Dötz, *New J. Chem.* **1990**, 14, 433.  
[3] [3a] K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 57. — [3b] K. H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 665.  
[4] H. Fischer, J. Mühlemeier, R. Märkl, K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1355.  
[5] [5a] K. H. Dötz, H. G. Erben, K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 692. — [5b] A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.* **1986**,

- 27, 5915. — [5c] K. H. Dötz, T. O. Schäfer, K. Harms, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 176.  
[6] C. G. Kreiter, Habilitationsschrift, TU München, **1971**.  
[7] K. H. Dötz, R. Noack, K. Harms, G. Müller, *Tetrahedron* **1990**, 46, 1235.  
[8] Vgl.: E. O. Fischer, U. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 367.  
[9] [9a] H. Brunner, E. O. Fischer, M. Lappus, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 1022; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 924. — [9b] K. H. Dötz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 99, 309. — [9c] H. Brunner, J. Doppelberger, E. O. Fischer, M. Lappus, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 112, 65.  
[10] K. H. Dötz, W. Sturm, M. Popall, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 267.  
[11] K. H. Dötz, H. Larbig, unveröffentlichte Ergebnisse.  
[12] [12a] K. H. Dötz, M. Popall, G. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 57. — [12b] K. H. Dötz, B. Fügen-Köster, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 182, 489.  
[13] U. Schubert, D. Neugebauer, P. Friedrich, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr., Cryst. Chem.* **1978**, B34, 2293.  
[14] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2160.  
[15] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller, R. D. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 237.

[90/92]

## CAS-Registry-Nummern

1: 27436-93-7 / 2: 141272-11-9 / 3: 141272-12-0 / 4: 141272-13-1 / 5: 141272-14-2 / 6: 141272-15-3 / 7: 141272-16-4 / 8: 141272-17-5 / 9: 141272-18-6 / 10: 14272-19-7 / 11: 141272-20-0 /  $\text{Me}_4\text{N} \cdot (\text{CO})_2\text{Cr-COPh}$ : 15975-90-3 /  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ : 13007-92-6 / 2-Aminopyridin: 504-29-0 / 1,2-Diaminobenzol: 95-54-5 / *trans*-1,2-Diaminocyclohexan: 1121-22-8 / 2-(Dimethylamino)anilin: 2836-03-5 / 4-Bromtoluol: 106-38-7