

Reaktionen von Phosphor-Yliden mit Übergangsmetallverbindungen, VII¹⁾

Nitrilkomplexe des Typs $(CO)_5CrL$, Darstellung und Reaktion mit Methylenetriphenylphosphoran

Lothar Knoll* und Hildegard Wolff

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln, Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 27. November 1978

Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chrom(0) reagiert mit Nitrilen zu den stabilen $(CO)_5CrNCR$ -Komplexen 1–12. Ihre Reaktion mit $(C_6H_5)_3P=CH_2$ führt in Abhängigkeit von dem Substituenten R entweder zu einer Verdrängung des Nitrilliganden unter Bildung von $(CO)_5\bar{Cr}-CH_2-\dot{P}(C_6H_5)_3$ oder zu einem nucleophilen Angriff am Nitrilkohlenstoff unter Bildung der neuartigen Ketiminkomplexe $(CO)_5CrNH=CR-CH=P(C_6H_5)_3$ (14–21), die jeweils als *cis*- und *trans*-Isomere auftreten. Alle Komplexe werden anhand ihrer Spektren sowie analytisch charakterisiert. Die Reaktion des Ketiminkomplexes 14 (R = CH₃) mit HBF₄ führt zu *cis*- und *trans*-[$(C_6H_5)_3P-CH=C(NH_2)CH_3]BF_4$ (22).

Reactions of Phosphorus Ylides with Transition Metal Compounds, VII¹⁾

Nitrile Complexes of the Type $(CO)_5CrL$, Synthesis and Reaction with Methylenetriphenylphosphorane

Pentacarbonyl(tetrahydrofuran)chromium(0) reacts with nitriles to yield the stable $(CO)_5CrNCR$ complexes 1–12. Depending on the substituent R, their reactions with $(C_6H_5)_3P=CH_2$ lead to substitution of the nitrile ligand with formation of the known complex $(CO)_5\bar{Cr}-CH_2-\dot{P}(C_6H_5)_3$ or to nucleophilic attack on the nitrile carbon to yield the new ketimine complexes $(CO)_5CrNH=CR-CH=P(C_6H_5)_3$ (14–21) which exist as *cis* and *trans* isomers. All complexes are characterized by their IR and NMR spectra. The reaction of the ketimine complex 14 (R = CH₃) with HBF₄ yields *cis*- and *trans*-[$(C_6H_5)_3P-CH=C(NH_2)CH_3]BF_4$ (22).

Phosphor-Ylide reagieren mit elektrophilen Zentren sowohl organischer²⁾ als auch anorganischer Verbindungen, wie Metallcarbonyl³⁾, Halogen- und Phosphankomplexen der Übergangsmetalle. Letztere Reaktionen führen zu erstaunlich stabilen Metall-Kohlenstoffbindungen und einer Vielzahl interessanter Komplextypen⁴⁾. Wenig untersucht ist dagegen das Verhalten von Phosphor-Yliden gegenüber substituierten Carbonylmetallkomplexen⁵⁾.

Nitrile reagieren mit Phosphor-Yliden zu Phosphaniminen, wobei unter Angriff am Nitril-C-Atom primär die Bildung eines Betains $R_3P^+-CR_2-CR=N^-$ angenommen wird⁶⁾. Diese Zwischenstufe abzufangen könnte durch die analoge Reaktion mit komplexierten Nitrilliganden gelingen, da hier die anschließende Stabilisierung über einen cyclischen Übergangszustand weniger begünstigt sein sollte.

Obwohl zur Klärung dieser Frage geeignete Chromkomplexe erst darzustellen waren, wurde das System $(CO)_5Cr$ -Nitril gewählt, da der erwartete Elektronendruck seitens der komplexgebundenen Zwischenstufe hier optimal ausgeglichen werden kann.

Pentacarbonyl(nitril)chrom(0)-Komplexe

Mit der Umsetzung von photochemisch erzeugtem $(CO)_5CrTHF$ mit Nitrilen in THF steht eine einfache und zu hohen Ausbeuten führende Methode zur Darstellung von

Tab. 1. Charakteristische spektroskopische Daten der Komplexe $(CO)_5CrNitril$ (**1–12**) und
 $\Delta = v_{CN(Komplex)} - v_{CN(freies Nitril)}$

$(CO)_5CrNC - R$ R =		IR-Spektrum ^{a)} v_{CO} [cm ⁻¹]	v_{CN}	Δ	¹ H-NMR-Spektrum ^{b)} δ [ppm]
CH ₃	1	2077 sw, 1950 sst, 1926 st, 1884 ssw	2280 ssw	+ 21	0.06 (s, CH ₃)
CH ₂ CH ₃	2	2079 sw, 1951 sst, 1927 m, 1885 ssw	2272 ssw	+ 22	- 0.03 (t, CH ₃ , $J_{HH} = 7.4$) 0.72 (q, CH ₂ , $J_{HH} = 7.4$)
CH(CH ₃) ₂	3	2070 sw, 1948 sst, 1924 st, 1883 ssw	2270 ssw	+ 28	0.29 (d, CH ₃ , $J_{HH} = 6.9$) 1.30 (sept, CH, $J_{HH} = 6.9$)
C(CH ₃) ₃	4	2075 sw, 1946 sst, 1923 st, 1880 ssw	2261 ssw	+ 22	0.46 (s, CH ₃)
CH ₂ C ₆ H ₅	5	2079 sw, 1952 sst, 1927 m	2270 ssw	+ 18	6.95 – 6.3 (m, C ₆ H ₅) 2.22 (s, CH ₂)
CH ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ -(<i>p</i>)	6	2080 sw, 1953 sst, 1932 st	2280 ssw	+ 16	6.13, 7.52 (m, C ₆ H ₄) 2.07 (s, CH ₂)
CH ₂ OCH ₃	7	2078 sw, 1951 sst, 1940 st	2259 ssw	+ 22	2.47 (s, CH ₃) 2.82 (s, CH ₂)
C ₆ H ₅	8	2074 sw, 1953 sst, 1929 st, 1885 ssw	2244 ssw	+ 15	ca. 6.4 (m, C ₆ H ₅)
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	9	2075 sw, 1950 sst, 1926 st, 1885 ssw	2243 ssw	+ 11	6.40 (m, C ₆ H ₄) 1.70 (s, CH ₃)
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	10	2075 sw, 1949 sst, 1927 st, 1886 ssw	2241 ssw	+ 10	6.8 – 6.2 (m, C ₆ H ₄) 1.71 (s, CH ₃)
<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	11	2075 sw, 1957 sst, 1938 m	2243 ssw	+ 8	7.24, 5.98 (m, C ₆ H ₄)
2,6-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	12	2079 sw, 1952 sst, 1939 st	2228 ssw	+ 9	ca. 6.45 (m, C ₆ H ₃) 1.76 (s, CH ₃)

^{a)} In n-Hexan; ssw = sehr schwach, sw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

^{b)} In [D₆]Benzol, rel. ext. TMS.

Pentacarbonyl(nitril)chrom(0)-Komplexen zur Verfügung (Gl. (1)). Bei der Reaktion entstehen keine Disubstitutionsprodukte.

Die Komplexe **1 – 12** sind gelbe (nur **11** ist rot), luftstabile Verbindungen, die in allen organischen Lösungsmitteln außer Alkanen gut löslich sind.

Ihre *IR-Spektren* (Tab. 1) weisen im ν_{CO} -Bereich die für monosubstituierte Chromkomplexe erwarteten Banden auf. Die Lage der Absorptionen ist weitgehend unabhängig von der Art des Nitrilliganden. Die CN-Valenzschwingungen sind gegenüber denen der unkomplexierten Nitrile zu hohen Wellenzahlen verschoben, wobei die Verschiebung bei aliphatischen ca. + 20, bei aromatischen Nitrilliganden ca. + 10 cm^{-1} beträgt, was für ein geringes, von Alkyl- nach Arylnitriilen zunehmendes Akzeptorvermögen der Liganden in dem System $(\text{CO})_5\text{CrL}$ spricht. Diese Tatsache steht mit der Beobachtung im Einklang, daß Nitrilliganden in wesentlichem Umfang nur in elektronenreichen Komplexen Elektronendichte vom Metall aufnehmen können⁸⁾.

Die *¹H-NMR-Spektren* (Tab. 1) zeigen alle Protonensignale gegenüber denen der freien Nitrile zu hohem Feld verschoben. Die Hochfeldverschiebung der der CN-Gruppe benachbarten Protonen beträgt 0.8 – 1.5, die der β -ständigen H-Atome 0.4 – 0.6 ppm. Die Resonanzen der *o*-CH₃-Protonen werden um + 0.34, die der *p*-CH₃-Protonen dagegen nur um + 0.15 ppm verschoben. Das Ausmaß der Hochfeldverschiebung hängt demnach von der Entfernung der Protonen vom Zentralmetall ab und wird somit von dem diamagnetischen Anisotropieeffekt des $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Restes verursacht. Als weiterer Beleg für die Konstitution der Komplexe **1 – 12** können ihre *Massenspektren* (70 eV) herangezogen werden. In ihnen treten die Ionen $[\text{RCNCr}(\text{CO})_{5-x}]^+$ ($x = 0 – 5$) auf. Ausgehend vom Molekülpeak erfolgt eine sukzessive Abspaltung der CO-Liganden, während eine Fragmentierung der Nitrilliganden erst beginnt, wenn alle CO-Liganden abgespalten sind.

Pentacarbonyl[(triphenylphosphoranylidemethyl)ketimin]chrom(0)-Komplexe (14 – 21)

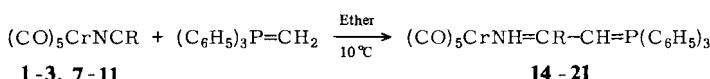
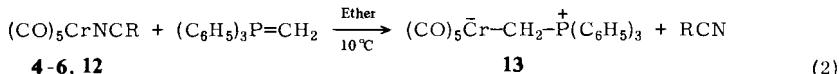
Bei der Umsetzung etherischer Lösungen der Komplexe **1 – 12** mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$ können in Abhängigkeit von den Nitrilliganden zwei unterschiedliche Reaktionen ablaufen. Während bei den Komplexen **4**, **5**, **6** und **12** ausschließlich, bei **1**, **2** und **3** in geringem Umfang die Nitrilliganden unter Bildung von **13**^{5b)} substituiert werden, verläuft die Reaktion mit den anderen Nitrilkomplexen unter Angriff des Ylid-C-Atoms an der polaren CN-Gruppe. Das Primäraddukt stabilisiert sich durch anschließende Wanderung des ylidischen Protons zum Stickstoff zu den neuartigen Ketimin-Komplexen **14 – 21** (Gl. (2)).

Die Ketiminkomplexe fallen als gelbe (**21**: rot) kristalline, in Pentan schlecht, in Ether (**17**: schlecht in Ether), Benzol und THF gut lösliche Verbindungen an. Sie zersetzen sich innerhalb einer Stunde an der Luft.

Für die Bildung von **13** machen wir im Falle von **12** und zunehmend von **1** nach **4** eine sterische Abschirmung des elektrophilen Zentrums am Nitrilliganden verantwortlich. Daß bei der Umsetzung von **5** und **6** ausschließlich die Alternativereaktion eintritt, hat offenbar elektronische Ursachen, da die Benzylnitrile nur schwache Bindungen mit dem Zentralmetall eingehen⁹⁾.



	R		R
1	$\text{CH}_3^{7)}$	7	CH_2OCH_3
2	C_2H_5	8	$\text{C}_6\text{H}_5^{7)}$
3	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	9	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
4	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	10	$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
5	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	11	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$
6	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-(}p\text{)}$	12	$2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$



	R		R
14	CH_3	18	C_6H_5
15	C_2H_5	19	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
16	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	20	$o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$
17	CH_2OCH_3	21	$p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren (Tab. 2) der Komplexe **14 – 21** zeigen entsprechend ihrer verzerrten C_{4v} -Symmetrie im ν_{CO} -Bereich stets den gleichen Habitus. Die gegenüber Dialkylketimin-Komplexen des Chroms¹⁰⁾ um ca. 10 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschobene kurzwellige A_1 -Bande zeigt den erhöhten Donorcharakter der (Triphenylphosphoranylidemethyl)ketimin-Liganden, der durch den Elektronendruck des ylidischen

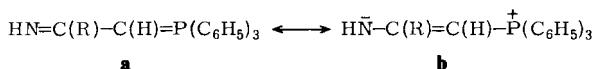
Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen der Ketiminkomplexe **14 – 21** [cm^{-1}]

Komplex	ν_{CO} ^{a)}	ν_{NH} ^{b)}	$\nu_{\text{C=N}}$ ^{b)}
14	2059 sw, 1945 Sch, m, 1929 Sch, sst, 1921 sst, 1895 st	3333 ssw, 3305 ssw	1525 br, m, 1510 br, m
15	2058 sw, 1925 Sch, sst, 1920 sst, 1894 st	3328 ssw	1525 br, m
16	2058 sw, 1925 sst, 1919 sst, 1894 st	3296 sw	1510 Sch, 1503 m
17	2060 sw, 1920 sst, 1881 m ^{c)}	3333 sw	1529 br, m
18	2059 sw, 1951 Sch, sw, 1925 Sch, sst, 1918 sst, 1894 st	3349 sw	1503 sw, 1493 sw
19	2055 sw, 1963 ssw, 1923 sst, 1893 st	3339 ssw	1527 sw, 1503 m
20	2059 sw, 1950 m, 1922 sst, 1893 st	3325 ssw	1514 m
21	2056 sw, 1922 sst, 1880 st ^{c)}	3320 ssw, 3304 ssw	1500 Sch, 1492 m

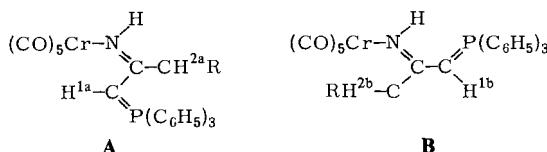
^{a)} In n-Hexan. – ^{b)} KBr-Preßlinge. – ^{c)} In Benzol.

schen C-Atoms hervorgerufen wird^{3b)}. Die Substituenten am Imin-C-Atom haben dagegen nur einen geringen Einfluß auf die Lage der ν_{CO} -Banden.

Darüber hinaus treten oberhalb von ca. 3300 cm^{-1} schwache, der ν_{NH} -Schwingung¹¹⁾, und bei ca. 1500 cm^{-1} mittelstarke, der $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ -Schwingung zuzuordnende Banden auf. Die C=N-Valenzschwingungsabsorption komplex gebundener Imine wird bei 1650 bis 1500 cm^{-1} erwartet¹²⁾. Die hier ermittelten Werte liegen an der langwelligen Grenze dieses Bereiches, was offenbar auf eine Beteiligung der mesomeren Grenzform **b** und damit auf ein Absinken der CN-Bindungsordnung zurückzuführen ist.



Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 3) stützen die angenommene Konstitution und zeigen, daß die meisten Verbindungen als *cis-trans*-Isomerengemisch (**A** und **B**) auftreten. Während das Signal des NH-Protons als ein durch Quadrupol-Relaxation verbreitertes



Tab. 3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ($[\text{D}_6]$ Benzol, rel. ext. TMS) der Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrNH}=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (14–21) und $\Delta_{\text{CPCl}_3}^{1\text{H}}$

R =		δ_{NH} [ppm]	δ_{H^1} [ppm] (J_{PH} Hz)	Δ_{H^1}	δ_{R} [ppm]	Δ_{R}	A : B
14	CH ₃	4.40 (b)	A : 3.68 (d, 16.0) B : 2.77 (d, 20.0)	+ 0.39 + 0.79	A : 1.10 (s) B : 1.98 (d, 3.0)	+ 0.76 + 0.60	1 : 1
15	CH ₂ CH ₃	4.73 (t, b)	A : 3.81 (d, 16.8) B : 2.94 (d, 20.0)	+ 0.22 + 0.61	A : 1.59 (q, CH ₂ , 7.5) 0.27 (CH ₃ , t, 7.5) B : 2.18 (CH ₂ , qd, 7.4 und 3.8) 1.27 (CH ₃ , t, 7.4)	+ 0.70 + 0.91 + 0.44 + 0.54	0.7 : 1
16	CH(CH ₃) ₂	4.73 (t, b)	A : 3.79 (d, 17.3) B : 2.94 (d, 19.0)	+ 0.23 + 0.67	A : 2.10 (CH, s, 6.6) 0.43 (CH ₃ , d, 6.6) B : 3.10 (CH, sept, 6.7 und 3.0) 1.25 (CH ₃ , d, 6.7)	+ 1.37 + 0.50 + 0.63	0.6 : 1
17	CH ₂ OCH ₃	5.41 (b)	A : 3.69 (d, 14.3)	+ 0.27	A : 3.03 (CH ₂ , s) 2.28 (CH ₃ , s)	+ 0.37 + 0.58	—
18	C ₆ H ₅	4.72 (t, b)	A : 4.27 (d, 15.0) B : 3.17 (d, 20.2)	—	—	—	1 : 0.7
19	p-CH ₃ C ₆ H ₄	4.77 (b)	A : 4.23 (d, 20.0) B : 3.22 (d, 20.8)		A : 1.85 (CH ₃ , s) B : 2.10 (CH ₃ , s)	+ 0.31 + 0.27	1 : 0.7
20	<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	4.60 (b)	A : 4.27 (d, 15.2) B : 3.10 (d, 20.7)	+ 0.25 + 0.62	A : 1.58 (CH ₃ , s) B : 2.48 (CH ₃ , s)	+ 0.97 + 0.48	1 : 0.4
21	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	4.65 (b)	A : 4.24 (d, 13.0) B : 2.96 (d, 19.0)				1 : 0.6

a) Infolge Überdeckung nicht genau bestimmbar.

Singulett bzw. infolge einer Kopplung mit dem N als breites Triplet bei $\delta = \text{ca. } 4 - 5$ und die Phenylprotonen bei $\delta = \text{ca. } 6 - 7$ auftreten, finden sich die Signale für die restlichen Protonen jeweils bei zwei unterschiedlichen Frequenzen. Ihre Zuordnung erfolgt nach den drei Kriterien a) Integralauswertung, b) Abhängigkeit der Verschiebung vom Lösungsmittel und c) – soweit möglich – Ermittlung der Kopplungskonstante J_{NH,H^2} .

In den NMR-Spektren der Komplexe **14 – 16** ist je ein Signal – es ist das bei tieferem Feld auftretende – der $\text{N}=\text{C}-\text{CH}$ -Protonen durch Kopplung mit dem Iminproton ($J_{\text{HH}} = \text{ca. } 3 - 4 \text{ Hz}$) aufgespalten. Dadurch wird die Zuordnung dieser Signale zu dem Isomeren **B** möglich^{10a, 13)}.

Durch Auswertung der Integrale kann das bei hohem Feld auftretende Dublett des ylidischen Protons dem Isomeren **B** zugeordnet werden. Demnach kommt das jeweils bei tieferem Feld auftretende Signal einer Protonenart den zum $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Rest hingewandten Protonen zu.

Die endgültige Zuordnung der Resonanzen zu den Isomeren gelingt durch die Bestimmung von $\Delta_{\text{C}_6\text{D}_6}^{\text{CDCl}_3} = \delta_{\text{C}_6\text{D}_6} - \delta_{\text{CDCl}_3}$ ¹⁴⁾. Die Dipolvektoren in **A** und **B** weisen in bezug auf H^1 und H^2 unterschiedliche Lagen auf. Das sich am positiven Ende des Dipoles anlagernde Verschiebungsreagens Benzol muß demnach die Protonen in **A** und **B** unterschiedlich stark – mit der Entfernung abnehmend – verschieben. Aus den Δ -Werten (H_{Phenyl} : ca. 0.8; H^{1a} : ca. 0.3; H^{1b} : ca. 0.7; H^{2a} : ca. 0.7; H^{2b} : ca. 0.4 ppm) lassen sich somit eindeutige Zuordnungen treffen (Tab. 3). Die Integration der Signale zeigt darüber hinaus, daß bei den Komplexen **14 – 16 B** gegenüber dem Isomeren **A** begünstigt wird, während bei aromatischen Substituenten (**18 – 21**) das Isomerengemisch bevorzugt **A** enthält. Daraus leitet sich für die sterische Raumbeanspruchung die Reihe Alkyl < $-\text{CH}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ < Aryl ab.

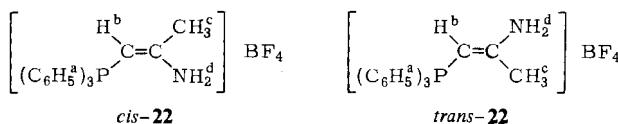
Wie die Δ -Werte und die fehlende Kopplung zwischen dem NH- und den Methylenprotonen zeigen, liegt der Komplex **17** ausschließlich als **A** vor. Offenbar wird der Komplex infolge einer H-Brückenbindung zwischen dem Imin-N und der Methoxygruppe in dieser Lage fixiert. Als Hinweis kann die zu tiefem Feld verschobene Resonanz des Imin-Protons angeführt werden.

Die Resonanzen der Iminprotonen der Komplexe **14 – 21** treten verglichen mit denen anderer Ketiminkomplexe^{10a)} bei ungewöhnlich hohem Feld auf. Setzt man wiederum eine merkliche Beteiligung der mesomeren Form **b** voraus, muß eine Hochfeldlage wegen der erhöhten Ladungsdichte am N erwartet werden. Neben den schon erwähnten Auswirkungen dieses Effektes sollte das Imin-N-Atom darüber hinaus eine ausgeprägte Basizität aufweisen und mit Säuren bereitwillig Reaktionen eingehen.

(2-Amino-1-propenyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (22)

Bei der Reaktion des Ketiminkomplexes **14** mit wasserfreier HBF_4 in THF erfolgt eine sofortige Spaltung der Cr–N-Bindung unter Bildung von $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$, das mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ abgefangen werden kann, und des farblosen Phosphoniumsalzes $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{NH}_2]\text{BF}_4$ (**22**). Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt bei 3477 m, 3361 st und 3260 sw die ν_{NH} - und bei 1119 sst und 1055 sst, br cm^{-1} die charakteristischen ν_{BF} -Absorptionen. Das ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , rel. extern TMS) läßt erkennen, daß **22** als *cis*- und *trans*-Isomerengemisch auftritt (*cis/trans* =

1.0/0.8; *cis*: H^a: δ = 8.16 (s), H^b: 5.15 (d, J_{PH} = 15.0 Hz), H^c: 2.13 (s) und H^d: 6.89 (br) ppm. *trans*: H^a: 8.03 (s), H^b: 4.46 (d, J_{PH} = 15.5 Hz), H^c: 2.77 (s) und H^d: 6.04 (br) ppm].



Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Aceton, rel. ext. 85proz. H_3PO_4) zeigt bei δ = +14.9 ein Singulett. Die für ein Phosphoniumsalz¹⁵⁾ bei relativ hohem Feld auftretende ^{31}P -Resonanz zeigt, daß der Phosphor über einen $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Bindungsanteil zwischen dem Phosphor und der Vinylgruppe Elektronendichte aufzunehmen vermag¹⁶⁾.

Mit dieser Reaktion steht eine neue ergiebige Darstellungsmethode für β -Aminovinyl-triphenylphosphoniumsalze zur Verfügung.

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit und die großzügige Bereitstellung von Materialien und Geräten. Herrn Dipl.-Chem. H. Hausmann danken wir für die massenspektroskopischen Untersuchungen und Herrn Dipl.-Chem. W. Kemp für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Atmosphäre und in getrockneten (Na/K und LiAlH_4) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. — IR-Spektren: Modell 397 der Fa. Perkin-

Tab. 4. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen der Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrNCR}$ (1–12)

-chrom(0)		Mol- masse	Analyse C	Analyse H	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	
(Acetonitril)penta- carbonyl-(1)	$\text{C}_7\text{H}_3\text{CrNO}_5$	Ber. 233.1 Gef. 233 ^{a)}	36.07 36.2	1.30 1.1	6.01 6.1	67.5	71–72
Pentacarbonyl(pro- piononitril)-(2)	$\text{C}_8\text{H}_5\text{CrNO}_5$	Ber. 247.1 Gef. 247 ^{a)}	38.88 38.0	2.04 2.0	5.67 5.6	67.47	46–47
Pentacarbonyl(iso- butyronitril)-(3)	$\text{C}_9\text{H}_7\text{CrNO}_5$	Ber. 261.2 Gef. 261 ^{a)}	41.39 41.2	2.70 2.5	5.36 5.4	60.56	65–66
Pentacarbonyl(2,2-di- methylpropiononitril)-(4)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrNO}_5$	Ber. 275.2 Gef. 275 ^{a)}	43.65 43.5	3.30 3.3	5.09 5.1	60.21	95–96 ^{c)}
Pentacarbonyl(phenyl- acetonitril)-(5)	$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{CrNO}_5$	Ber. 309.2 Gef. 309 ^{a)}	50.50 50.6	2.28 2.3	4.53 4.6	62.10	82–83
Pentacarbonyl(4-nitro- phenylacetonitril)-(6)	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{CrN}_2\text{O}_7$	Ber. 354.2 Gef. 350 ^{b)}	44.08 43.9	1.71 1.7	7.91 7.8	69.9	89–91 ^{c)}
Pentacarbonyl(methoxy- acetonitril)-(7)	$\text{C}_8\text{H}_5\text{CrNO}_6$	Ber. 263.1 Gef. 263 ^{b)}	36.52 35.9	1.92 2.0	5.22 5.3	17.6	44–46
(Benzonitril)penta- carbonyl-(8)	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{CrNO}_5$	Ber. 295.2 Gef. 295 ^{a)}	48.83 48.7	1.17 1.6	4.75 4.6	58.3	117–118
Pentacarbonyl(4-methyl- benzonitril)-(9)	$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{CrNO}_5$	Ber. 309.2 Gef. 309 ^{a)}	50.50 50.5	2.28 2.2	4.53 4.4	44.1	104–106 ^{c)}
Pentacarbonyl(2-methyl- benzonitril)-(10)	$\text{C}_{13}\text{H}_7\text{CrNO}_5$	Ber. 309.2 Gef. 309 ^{a)}	50.50 50.2	2.28 2.3	4.53 4.4	37.9	105–107 ^{c)}
Pentacarbonyl(4-nitro- benzonitril)-(11)	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{CrN}_2\text{O}_7$	Ber. 340.2 Gef. 335 ^{b)}	42.37 42.0	1.19 1.2	8.24 8.2	19.9	109–113 ^{c)}
Pentacarbonyl(2,6-di- methylbenzonitril)-(12)	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CrNO}_5$	Ber. 323.2 Gef. 323 ^{a)}	52.02 52.0	2.81 2.7	4.33 4.2	46.3	115–118 ^{c)}

^{a)} Massenspektroskopisch, bez. auf ^{52}Cr . — ^{b)} Dampfdruckosmometr. in Benzol. — ^{c)} Zers.-P.

Elmer GmbH. – NMR-Spektren: Gerät WP 60 der Fa. Bruker-Physik AG. – Massenspektren: Gerät CH-5 der Fa. Varian.

a) *Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Nitrilkomplexe (CO)₅CrNCR (1–12):* 0.33 g (1.50 mmol) Cr(CO)₆, gelöst in 100 ml THF, werden 10 h bei –10°C bestrahlt. Zu der entstandenen Lösung von (CO)₅CrTHF werden bei 20°C 1.50 mmol des Nitrils gegeben. Nach 1stdg. Röhren wird das Lösungsmittel i. Vak. bis zur Trockne abdestilliert und der Rückstand mit Ether extrahiert. Nach Versetzen der Lösung mit Pentan und langsamem Abkühlen auf ca. –40°C fallen 1–12 kristallin an. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Pentan/Ether und Trocknen bei 40°C/10⁻³ mbar, wobei eventuell vorliegendes Cr(CO)₆, sublimiert. Die Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen sind in Tab. 4 aufgeführt.

Tab. 5. Analysenergebnisse, Ausbeuten und Zers.-P. der Ketiminkomplexe 14–21

-chrom(0)		Molmasse ^{a)}	C	H	N	Analyse Cr	Ausb. [%] ^{b)}	Zers.-P. [°C] ^{c)}
Pentacarbonyl[1-(triphenylphosphoranylidien)-2-propanimin-N]- (14)	C ₂₆ H ₂₀ CrNO ₅ P	Ber. 509.4 61.30 3.96 2.75 10.21 Gef. 505.0 60.9 3.8 2.4 10.2					85.5	70–71
Pentacarbonyl[1-(triphenylphosphoranylidien)-2-butanimin-N]- (15)	C ₂₇ H ₂₂ CrNO ₅ P	Ber. 523.5 61.95 4.24 2.68 9.93 Gef. 519.1 61.3 4.3 2.2 9.7					40.3	100–105
Pentacarbonyl[3-methyl-1-(triphenylphosphoranylidien)-2-butanimin-N]- (16)	C ₂₈ H ₂₄ CrNO ₅ P	Ber. 537.5 62.57 4.50 2.61 9.67 Gef. 536.0 62.3 4.4 2.3 9.5					38.8	85–87
Pentacarbonyl[1-methoxy-3-(triphenylphosphoranylidien)-2-propanimin-N]- (17)	C ₂₇ H ₂₂ CrNO ₆ P	Ber. 539.5 60.12 4.11 2.60 9.64 Gef. 529.9 60.1 3.9 2.4 9.5					72.0	96–100
Pentacarbonyl[1-phenyl-2-(triphenylphosphoranylidien)-ethanimin-N]- (18)	C ₃₁ H ₂₂ CrNO ₅ P	Ber. 571.5 65.15 3.88 2.45 9.10 Gef. 570.0 64.8 3.7 2.5 9.0					78.9	80–82
Pentacarbonyl[1-(4-methylphenyl)-2-(triphenylphosphoranylidien)ethanimin-N]- (19)	C ₃₂ H ₂₄ CrNO ₅ P	Ber. 585.5 65.64 4.13 2.39 8.88 Gef. 580.1 65.7 4.2 1.9 8.9					33.9	115–116
Pentacarbonyl[1-(2-methylphenyl)-2-(triphenylphosphoranylidien)ethanimin-N]-	C ₃₂ H ₂₄ CrNO ₅ P	Ber. 585.5 65.64 4.13 2.39 8.88 Gef. 578.8 65.5 4.1 2.1 8.7					46.6	116–117
Pentacarbonyl[1-(4-nitrophenyl)-2-(triphenylphosphoranylidien)ethanimin-N]- (21)	C ₃₁ H ₂₁ CrN ₂ O ₇ P	Ber. 616.5 60.39 3.43 4.54 8.43 Gef. 610.5 60.1 3.5 4.0 8.2					38.6	72–76

^{a)} Dampfdruckosmometr. in Benzol. – ^{b)} Nicht optimiert. – ^{c)} Unkorrigiert.

b) Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Ketiminkomplexe $(CO)_5CrNH=CR-CH=P(C_6H_5)_3$ (14–21) bzw. von $(CO)_5\bar{C}rCH_2\dot{P}(C_6H_5)_3$ (13): Die Lösung von 3.00 mmol $(CO)_5CrNCR$ (1–12) in 30 ml Ether wird bei ca. 0°C tropfenweise mit 0.83 g (3.00 mmol) $(C_6H_5)_3P=CH_2$ in 40 ml Ether versetzt. Nach 1stdg. Rühren wird von den Zersetzungspprodukten abfiltriert und die Lösung auf ca. 10 ml eingeengt. Nach Versetzen mit Pentan bei –30°C fallen gelbe Kristalle der Komplexe 13–21 aus, die mehrmals aus Ether/Pantan bei ca. –30°C umkristallisiert und anschließend i. Hochvak. getrocknet werden.

Bei der Reaktion von 7 mit $(C_6H_5)_3P=CH_2$ unter den angegebenen Bedingungen fällt 17 aufgrund der geringeren Löslichkeit in Ether schon beim Zutropfen des Ylids aus. Die Reaktionslösung wird daher zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit wenig THF digeriert und 17 durch Fällen mit Pentan isoliert. Nach Umkristallisieren aus Benzol/Pantan bei 0°C wird 17 analysenrein erhalten.

Bei der Reaktion der Komplexe 1–3 entsteht neben den Keteniminkomplexen in geringen Mengen das Substitutionsprodukt 13. Da dieses in den angegebenen Lösungsmitteln schwerer löslich ist als die Ketiminkomplexe, können die Verbindungen problemlos durch fraktionierte Kristallisation aus Ether/Pantan getrennt werden.

Ausbeuten, Zersetzungspunkte und Analysen sind in Tab. 5 aufgeführt.

c) (2-Amino-1-propenyl)triphenylphosphonium-tetrafluoroborat (22): Die Lösung von 0.50 g (0.98 mmol) 14 in 30 ml Ether wird unter starkem Rühren und unter Eiskühlung mit der äquimolaren Menge einer 30proz. etherischen Lösung von HBF_4 versetzt. Der ausfallende Niederschlag wird abfiltriert und aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Ausb. 0.38 g (100%, bez. auf 14), Schmp. 195–197°C.

$[C_{21}H_{21}P]BF_4$ (391.2) Ber. C 64.48 H 5.41 Gef. C 64.1 H 5.3
Molmasse 382.9 (dampfdruckosmometr. in Aceton)

Literatur

- ¹⁾ VI. Mitteil.: L. Knoll, J. Organomet. Chem. **155**, C 63 (1978).
- ²⁾ A. W. Johnson, Ylide Chemistry, Vol. 7, Academic Press, New York 1966.
- ³⁾ ^{3a)} W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer und W. D. Korte, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2847 (1974). — ^{3b)} L. Knoll, Chem. Ber. **111**, 814 (1978).
- ⁴⁾ H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975).
- ⁵⁾ ^{5a)} L. Knoll, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1268 (1977). — ^{5b)} L. Knoll, J. Organomet. Chem. **148**, C 25 (1978).
- ⁶⁾ E. Ciganek, J. Org. Chem. **35**, 3631 (1970).
- ⁷⁾ W. Strohmeier und K. Gerlach, Z. Naturforsch., Teil B **15**, 622 (1960).
- ⁸⁾ M. Herberhold und H. Brabetz, Chem. Ber. **103**, 3909 (1970).
- ⁹⁾ M. Herberhold und H. Brabetz, Chem. Ber. **103**, 3896 (1970).
- ¹⁰⁾ ^{10a)} E. O. Fischer und L. Knauf, Chem. Ber. **103**, 1262 (1970). — ^{10b)} R. B. King und W. M. Douglas, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7528 (1973).
- ¹¹⁾ J. C. Grivas und A. Taurins, Can. J. Chem. **39**, 414 (1961).
- ¹²⁾ J. E. Kovacic, Spectrochim. Acta, Part A **23**, 183 (1967).
- ¹³⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **13**, 387 (1968).
- ¹⁴⁾ ^{14a)} T. Ledaal, Tetrahedron Lett. **1968**, 1685. — ^{14b)} K. M. Baker und R. G. Wilson, J. Chem. Soc. B **1970**, 236. — ^{14c)} P. Laszlo, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **3**, 231 (1967).
- ¹⁵⁾ S. O. Grim und A. W. Yankowsky, J. Org. Chem. **42**, 1236 (1977).
- ¹⁶⁾ Th. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2946 (1975).