

Isocyanidkomplexe, III¹⁾**Organosulfonylisocyanid-Cr(CO)₅-Komplexe**

Mathias Höfler* und Helmut Löwenich

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln,
Greinstr. 6, D-5000 Köln 41

Eingegangen am 10. November 1981

Bei der Umsetzung von $K[(CO)_5CrCN]$ mit RSO_2Cl ($R = Me, Et, CH_2Ph, Ph, p-MeC_6H_4$ und $p-FC_6H_4$) entstehen die Komplexe $(CO)_5CrCNSO_2R$ (**3a–f**), die anhand ihrer IR-, NMR- und Massenspektren charakterisiert werden.

Isocyanide Complexes, III¹⁾**Organosulfonyl Isocyanide Cr(CO)₅ Complexes**

The reaction of $K[(CO)_5CrCN]$ with RSO_2Cl ($R = Me, Et, CH_2Ph, Ph, p-MeC_6H_4$ and $p-FC_6H_4$) yields the complexes $(CO)_5CrCNSO_2R$ (**3a–f**). The compounds are characterized by their IR, NMR, and mass spectra.

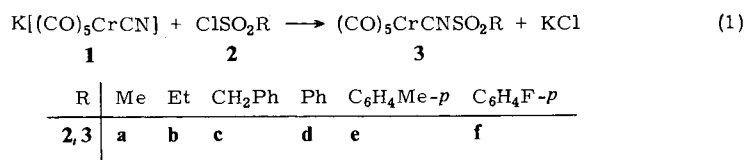
Alkyl- und Arylsulfonylpseudohalogenverbindungen wie $R-SO_2-N_3$ ²⁾, $R-SO_2-NCO$ ³⁾, $R-SO_2-SCN$ ⁴⁾, $R-SO_2-NCS$ ⁵⁾ und $R-SO_2-CN$ ⁶⁾ sind zum Teil seit langem bekannt. Die zu letzteren Verbindungen isomeren Organosulfonylisocyanide $R-SO_2-NC$ konnten bisher jedoch noch nicht dargestellt werden.

Die bislang einzige – durch Komplexierung mit einem $Cr(CO)_5$ -Rest stabilisierte – Verbindung dieser Art ist $p-MeC_6H_4SO_2NC$, das durch Umsetzung von $[Cr(CO)_5]^{2-}$ mit $p-MeC_6H_4SO_2NCCl_2$ erhalten wurde⁷⁾. Eigenschaften bzw. Spektren dieses Komplexes wurden nicht mitgeteilt.

Wir berichten im folgenden über eine einfache und bequeme Methode zur Darstellung komplexgebundener Organosulfonylisocyanide sowie deren spektroskopische Charakterisierung.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzungen von Organosulfonylchloriden mit einem Überschuß an Pentacarbonylcyanochromat(0) bei +20°C in Ether führen nach Gl. (1) zu den Pentacarbonyl(organosulfonylisocyanid-C)chrom(0)-Komplexen **3a–f**. Wegen der Reaktionsträgheit insbesondere der Arylsulfonylchloride sind lange Reaktionszeiten (bis zu 60 Stunden) erforderlich.



Die Alkylverbindungen **3a–c** sind gelb- bis orangefarbene Feststoffe, die Arylverbindungen **3d–f** rot-braune hochviskose Öle. Sämtliche Verbindungen lösen sich gut in polaren organischen Solventien, in unpolaren jedoch nur sehr mäßig. Sie sind bei Raumtemperatur unter Inertgas monatelang haltbar, zersetzen sich jedoch allmählich (besonders in Lösung) bei Zutritt von Luftsauerstoff.

Spektroskopische Untersuchungen

Im Bereich von $2200–1900\text{ cm}^{-1}$ finden sich in den *IR-Spektren* der Verbindungen **3a–f** wie erwartet je vier Absorptionsbanden. Die kurzwelligste Absorption ($2100–2110\text{ cm}^{-1}$) wird der CN-Valenzschwingung zugeordnet (Tab. 1). Da die ν_{CN} -Schwingsabsorptionen der zu **3a–f** isomeren Cyankomplexe bei größeren Wellenzahlen als die der entsprechenden freien Cyanverbindungen RSO_2CN (oberhalb von 2190 cm^{-1} ⁶⁾ zu erwarten sind⁸⁾, ist die Formulierung von **3a–f** als Isocyanidkomplexe gesichert.

Die im oben angeführten Bereich unterhalb von 2050 cm^{-1} liegenden drei Banden werden den CO-Valenzschwingungen des Komplexrestes zugeordnet. Sie bestätigen das Vorliegen einer Monosubstitution $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$.

Die Kombination einer sehr langwellig liegenden CN-Valenzschwingung ($2100–2110\text{ cm}^{-1}$) und einer kurzwelligen CO-Schwingung der Rasse E (ca. 1980 cm^{-1}) spricht für eine gute Akzeptorfähigkeit der CNSO_2R -Liganden. Sie sind hinsichtlich dieser Eigenschaft vergleichbar mit CNCCL_3 ⁹⁾ und $\text{CNC}(\text{O})\text{Me}$ ¹⁰⁾. Letztere wiesen bisher in der Gruppe der Isocyanidliganden die ausgeprägtesten Akzeptoreigenschaften auf.

Tab. 1. IR-Daten der Komplexe $(\text{CO})_5\text{CrCNSO}_2\text{R}$ **3a–f** (gemessen in CH_2Cl_2 , Werte in cm^{-1})

R	Komplex	ν_{CN}	$\nu_{\text{CO}} (\text{A}_1^1)$	$\nu_{\text{CO}} (\text{E})$	$\nu_{\text{CO}} (\text{A}_1^2)$
Me	3a	2107 w	2059 m	1985 vs	1940 s
Et	3b	2104 w	2050 m	1977 vs	1942 s
CH_2Ph	3c	2102 w	2044 m	1976 vs	1942 s
Ph	3d	2104 w	2049 m	1982 vs	1937 s
<i>p</i> - MeC_6H_4	3e	2110 w	2052 m	1982 vs	1945 s
<i>p</i> - FC_6H_4	3f	2109 w	2047 m	1982 vs	1938 s

Intensitäten: w schwach, m mittel, s stark, vs sehr stark.

Einen Beleg für die Konstitution der Isocyanidliganden liefern die ¹H-NMR-Spektren.

Die ¹H-NMR-Spektren der Organosulfonylchloride **2a–f** entsprechen weitgehend denen der in Tab. 2 angegebenen Isocyanidkomplexe **3a–f**. Man beobachtet bei den Komplexverbindungen lediglich eine geringfügige Hochfeldverschiebung von 0.05 bis 0.10 ppm gegenüber den Werten der Sulfonylchloride.

Der $(\text{CO})_5\text{CrCN}$ -Rest ist somit hinsichtlich seiner elektronischen Eigenschaften recht gut mit einem Chloratom vergleichbar.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen $(\text{CO})_5\text{CrCNSO}_2\text{R}$ **3a**–**f** (δ -Werte, rel. int. TMS)

R		δ	
Me (3a) ^{a)}		3.69 s	
Et (3b) ^{a)}	1.58 t	3.80 q	
CH_2Ph (3c) ^{a)}		5.32 s	7.49 m
Ph (3d) ^{b)}			7.91 m
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p$ (3e) ^{a)}	2.52 s		7.78 m
$\text{C}_6\text{H}_4\text{F-}p$ (3f) ^{b)}			7.67 m

a) Spektrum in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. – b) In CDCl_3 .

Charakteristisch für die *Massenspektren* der Organosulfonylisocyanidkomplexe ist die vom Molekülion ausgehende sukzessive Abspaltung der CO-Liganden. Die relative Intensität der Ionen $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{CNSO}_2\text{R}]^+$ ($n = 0-4$) nimmt dabei mit kleiner werdendem n zu. Bei **3a** und **3b** ist $[\text{CrCNSO}_2\text{R}]^+$ der Basispeak. Ein typisches Spektrum zeigt Tab. 3. Bei den Verbindungen **3a** und **3b** treten außerdem die Bruchstücke $[\text{CrCNSO}_2]^+$ und $[\text{SO}_2]^+$ auf.

Tab. 3. Charakteristische massenspektrometrische Abbauprodukte der Verbindung **3d** (70 eV)

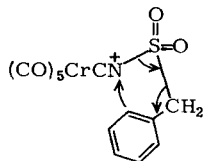
Ion	m/e	rel. Int. (%)
M^+	359	22.7
$[\text{M} - \text{CO}]^+$	331	0.8
$[\text{M} - 2 \text{CO}]^+$	303	3.8
$[\text{M} - 3 \text{CO}]^+$	275	21.3
$[\text{M} - 4 \text{CO}]^+$	247	36.5
$[\text{M} - 5 \text{CO}]^+$	219	87.9
SO_2Ph^+	141	3.0
C_6H_5^+	77	32.8
Cr^+	52	100.0

Tab. 4. Charakteristische massenspektrometrische Abbauprodukte der Verbindung **3c** (70 eV)

Ion	m/e	rel. Int. (%)
M^+	373	5.3
$[\text{M} - \text{SO}_2]^+$	309	6.8
$[\text{M} - \text{SO}_2 - \text{CO}]^+$	281	3.4
$[\text{M} - \text{SO}_2 - 2 \text{CO}]^+$	253	8.3
$[\text{M} - 5 \text{CO}]^+$	233	1.1
$[\text{M} - \text{SO}_2 - 3 \text{CO}]^+$	225	17.6
$[\text{M} - \text{SO}_2 - 4 \text{CO}]^+$	197	21.8
$[\text{M} - \text{SO}_2 - 5 \text{CO}]^+$	169	95.9
C_7H_7^+	91	100.0
C_6H_6^+	78	18.4
SO_2^+	64	16.6
Cr^+	52	64.1

Eine Besonderheit bildet das Massenspektrum der Benzylverbindung **3c**: hier finden sich bevorzugt Bruchstücke die sich unter Verlust der SO_2 -Gruppe gebildet haben (Tab. 4).

Diese Beobachtung läßt sich durch die Annahme eines cyclischen Übergangszustandes erklären, der hier im Gegensatz zu den anderen Verbindungen spannungsfrei möglich ist und eine leichte SO_2 -Eliminierung ermöglicht.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeiten, Herrn Prof. Dr. *Th. Kruck* für die großzügige Bereitstellung von Institutsmitteln, sowie den Herren *U. Füssel*, *M. Strathmann* (Masse), *D. Theis* und *R. Pasch* (NMR) für die Aufnahme der Spektren.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Meßgeräte: IR 397 der Fa. Perkin-Elmer, KIS 2 der Fa. Spectrospin, CH-5 mit Datensystem SS 200 der Fa. Varian MAT.

Die käuflich erhältlichen Organosulfonylchloride wurden vor Gebrauch nach üblichen Methoden gereinigt.

Tab. 5. Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen **3a** – **f**

	Sulfonylchlorid g (mmol)	$\text{K}[(\text{CO})_5\text{CrCN}]^1$ g (mmol)	Ausb. g (%)	Farbe Schmp.
3a	MeSO_2Cl	1.42	0.92	gelb-orange
	0.52 (4.54)	(5.53)	(68.2)	78°C
3b	EtSO_2Cl	1.28	0.82	gelb
	0.57 (4.44)	(4.98)	(59.4)	84°C
3c	$\text{PhCH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$	1.70	0.35	ocker
	1.06 (5.56)	(6.61)	(17.1)	64°C
3d	PhSO_2Cl	2.08	0.87	rotbraun
	1.02 (5.78)	(8.09)	(41.9)	ölig
3e	$p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	1.37	0.89	rotbraun
	0.75 (3.94)	(5.33)	(60.6)	ölig
3f	$p\text{-FC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$	1.09	0.72	rotbraun
	0.58 (2.98)	(4.24)	(64.0)	ölig

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pentacarbonyl(organosulfonylisocyanid-C)chrom-(0)-Komplexe 3a – f (vgl. Tab. 5 und 6): Die in Tab. 5 angegebene Menge an **1** wird in 20 ml Ether aufgenommen und bei +20°C mit der entsprechenden Menge an Sulfonylchlorid versetzt. Man läßt 24 h rühren (für R = Aryl 60 h), destilliert das Lösungsmittel bei vermindertem Druck ab, nimmt den Rückstand in 10 ml Methylenchlorid auf, filtriert von ungelösten Anteilen ab und entfernt das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. Nach kurzem Trocknen rührt man den öligen Rück-

stand mit *n*-Hexan aus. Nach Filtrieren (**3a–c**) trocknet man den Filtrationsrückstand i. Hochvak. **3d–f** werden mehrfach mit kleinen Portionen *n*-Hexan gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet.

Tab. 6. Analytische Daten der Verbindungen **3a–f**

Verbindung Pentacarbonyl...chrom(0)	Summenformel	Molmasse ^{a)}	Analysen		
			C	H	N
(methylsulfonyliso- cyanid-C) (3a)	C ₇ H ₃ CrNO ₇ S	Ber. 297.2 Gef. 297	Ber. 28.29 Gef. 27.9	1.02 0.9	4.71 4.9
(ethylsulfonyliso- cyanid-C) (3b)	C ₈ H ₅ CrNO ₇ S	Ber. 311.2 Gef. 311	Ber. 30.88 Gef. 31.0	1.62 1.8	4.50 4.3
(benzylsulfonyliso- cyanid-C) (3c)	C ₁₃ H ₇ CrNO ₇ S	Ber. 373.3 Gef. 373	Ber. 41.83 Gef. 42.2	1.89 1.7	3.75 3.9
(phenylsulfonyliso- cyanid-C) (3d)	C ₁₂ H ₅ CrNO ₇ S	Ber. 359.2 Gef. 359	Ber. 40.12 Gef. 39.7	1.40 1.5	3.90 3.7
(<i>p</i> -tolylsulfonyliso- cyanid-C) (3e)	C ₁₃ H ₇ CrNO ₇ S	Ber. 373.3 Gef. 373	Ber. 41.83 Gef. 42.2	1.89 1.9	3.75 4.0
(<i>p</i> -fluorphenylsulfonyl- isocyanid-C) (3f)	C ₁₂ H ₄ CrFNO ₇ S	Ber. 377.2 Gef. 377	Ber. 38.21 Gef. 37.9	1.07 1.1	3.71 3.5

a) Massenspektrometr.

- 1) II. Mitteil.: M. Höfler und H. Löwenich, J. Organomet. Chem. **226**, 229 (1982).
- 2) T. Curtius und F. Lorenzen, J. Prakt. Chem. **58**, 160 (1898); T. Curtius, ebenda **125**, 303 (1930); R. J. W. Cremlyn, J. Chem. Soc. **1965**, 1132; J. L. Kice, G. J. Kasperek und D. Patterson, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5516 (1969).
- 3) O. C. Billeter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3213 (1903); H. Ulrich, Chem. Rev. **65**, 369 (1965); H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh, J. Org. Chem. **31**, 2658 (1966).
- 4) J. Goerdeler und P. Rosenthal, Tetrahedron Lett. **1964**, 3665.
- 5) K. Dickoré und E. Kühle, Angew. Chem. **77**, 429 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 430 (1965).
- 6) A. M. van Leusen, A. J. W. Iedema und J. Strating, Chem. Commun. **1968**, 440; J. M. Cox und R. Ghosh, Tetrahedron Lett. **1969**, 3351; R. G. Pews und F. P. Corson, Chem. Commun. **1969**, 1187.
- 7) W. P. Fehlhammer, A. Mayr und B. Olgemöller, Angew. Chem. **87**, 290 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 369 (1975).
- 8) L. Knoll und H. Wolff, Chem. Ber. **112**, 2709 (1979).
- 9) W. P. Fehlhammer und F. Degel, Angew. Chem. **91**, 80 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 75 (1979).
- 10) J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2119.

[398/81]