

Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, VIII¹⁾**(Isocyanimino)triphenylphosphoran-Metallkomplexe**

Bernd Weinberger und Wolf Peter Fehlhammer*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstr. 34 – 36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 19. Dezember 1983

Das thermisch ungewöhnlich stabile *N*-Isocyanid CNNPPh_3 (**1**) wird durch Reaktion von Formylhydrazin mit Triphenylphosphan, Tetrachlormethan und Triethylamin synthetisiert und mit Metallverbindungen zu den Komplexen $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNNPPh}_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) (**3–5**), *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNNPPh}_3)_2$ (**6**), $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNNPPh}_3$ (**7**), $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNNPPh}_3]\text{PF}_6$ (**8**), $\text{PdX}_2(\text{CNNPPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl, I}$) (**9a, b**), *cis*- $[\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNNPPh}_3(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (**11**) und *trans*- $[\text{Pt}(\text{CNNPPh}_3)_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]_2$ (**12**) umgesetzt.

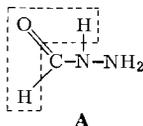
Metal Complexes of Functional Isocyanides, VIII¹⁾**(Isocyanimino)triphenylphosphorane Metal Complexes**

The thermally unusually stable *N*-isocyanide CNNPPh_3 (**1**) is prepared by the reaction of formylhydrazine with triphenylphosphane, tetrachloromethane, and triethylamine and reacted with metal compounds to give the complexes $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNNPPh}_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) (**3–5**), *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNNPPh}_3)_2$ (**6**), $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNNPPh}_3$ (**7**), $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{CNNPPh}_3]\text{PF}_6$ (**8**), $\text{PdX}_2(\text{CNNPPh}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Cl, I}$) (**9a, b**), *cis*- $[\text{Pt}(\text{Cl})\text{CNNPPh}_3(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ (**11**), and *trans*- $[\text{Pt}(\text{CNNPPh}_3)_2(\text{PPh}_3)_2][\text{BF}_4]_2$ (**12**).

Daß *N*-Isocyanide vergleichsweise wenig bekannt sind, ist zweifellos eine Folge ihrer Instabilität. Dabei lassen sie als einseitig umgepolte Hydrazinderivate eine interessante Chemie erwarten²⁾. Wir suchten deshalb nach stabilen Vertretern dieser Stoffklasse, die natürlich auch möglichst leicht zugänglich sein sollten.

N-Isocyanidialkylamine mit sperrigen Alkylsubstituenten³⁾ und ihr bis-silyliertes Analogon $\text{CNN}(\text{SiMe}_3)_2$ ⁴⁾ erfüllen zwar erstere Bedingung, nicht jedoch die zweite. Die Verwendungsmöglichkeiten gerade für $\text{CNN}(\text{SiMe}_3)_2$, das mit seiner geschützten (aber leicht freisetzbaren) Aminogruppe ein ideales Syntheton für neue *N*-Isocyanide sein könnte, bleiben dadurch stark eingeschränkt.

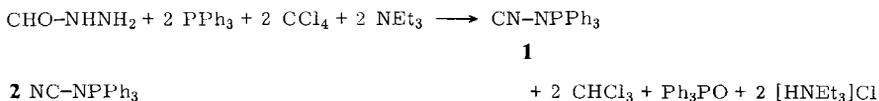
Als attraktives, weil ohne weiteres verfügbares Startmaterial für *N*-Isocyanidsynthesen bietet sich statt dessen Formylhydrazin an, das als „hydratisiertes Isodiazomethan“ (**A**) das Atomgerüst der *N*-Isocyanamine bereits vorgebildet enthält. Die große Zerset-



lichkeit von Isodiazomethan (CNNH₂) selbst legt freilich nahe, die Wasserabspaltung aus der Formamidgruppe erst nach bzw. gleichzeitig mit der Maskierung der primären Aminofunktion vorzunehmen. Die gleiche Strategie hatten bereits *Hagedorn* und *Mitarbb.* bei ihren *N*-Isocyanimin-Synthesen (CN–N=CRR')⁵⁾ verfolgt.

Synthese und Eigenschaften von (Isocyanimino)triphenylphosphoran (1)

Wie schon kurz berichtet⁶⁾, führt die Einwirkung des Appelschen „Dreikomponentenreagens“ Triphenylphosphan, Tetrachlormethan und Triethylamin auf Formylhydrazin zum gewünschten Ziel: Intermediär gebildetes Ph₃P···Cl···CCl₃ (und/oder Ph₃PCl₂) tritt mit der primären Aminofunktion zur Iminophosphoran-Gruppe zusammen und *O*-phosphoryliert zugleich die Formamidgruppierung, die in der Folge zur Isocyanfunktion dehydratisiert wird⁷⁾.



Das so erzeugte (Isocyanimino)triphenylphosphoran (**1**) fällt in über 40proz. Ausbeute an und ist als schwerflüchtiger Festkörper praktisch geruchlos. Die Umkristallisation aus siedendem Ethanol ergibt schöne braune Nadeln. Aus einer analog geführten Eintopfreaktion mit Formylhydrazin und dem Zweikomponentensystem [Ph₃PBr]Br und Triethylamin resultiert ebenfalls **1**, doch bleibt die Ausbeute hier deutlich hinter der oben genannten zurück⁸⁾. **1** weist mit seinem Zersetzungspunkt von 159–160°C eine für *N*-Isocyanide ungewöhnliche thermische Stabilität auf. Offensichtlich wirkt sich dabei nicht nur die Anwesenheit der Iminophosphoran-Gruppe stabilisierend auf die Isocyanfunktion aus, sondern auch umgekehrt die der CN-Funktion auf die Iminophosphoran-Gruppe, indem sie deren Reaktivität herabsetzt. Letzterer Effekt ist besonders beim zu **1** isomeren (Cyanimino)triphenylphosphoran NC–NPh₃ (**2**) ausgeprägt, das sich sogar Umsetzungen mit typischen Ylidreagentien entzieht. Wie **2** ist auch **1** im neutralen Medium gegen Hydrolyse und Alkoholyse inert^{9,10)}.

Ausgewählte IR- und Kernresonanzdaten von **1** und **2** sind in Tab. 1 einander gegenübergestellt. **1** zeigt eine schwache Absorption bei 2067 cm⁻¹. Komplexe mit extrem

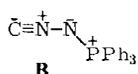
Tab. 1. IR- [cm⁻¹] und NMR- [ppm] Daten von **1** und **2**

		1	2
IR ^{a)}	v(CH)	3040 ss	
	v(NC)	2067 s	2175 sst
	bzw. v(CN)	1117 st	
	v(PN)	1099 Sch	1275 st
	Sonstige Banden	1590 ss, 1480 s 1440 st	
¹³ C-NMR ^{b)}	CNN	121.1	118.7
	bzw. NCN		
³¹ P-NMR ^{c)}		28.0	23.1

a) In KBr. – b) In CDCl₃ (rel. TMS). – c) In CDCl₃ (rel. H₃PO₄).

elektronenanziehenden Isocyaniden wie $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCN}^{11)}$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCF}_3^{12)}$ einmal ausgeklammert, ist dies unseres Wissens die bisher längstwellige Absorption einer (formalen) CN-Dreifachbindung¹³⁾. Die zumeist starken Banden aliphatischer C-Isocyanide liegen im Mittel bei 2140, die aromatischer bei etwa 2120 cm^{-1} . N-Isocyanide absorbieren dagegen deutlich längerwellig [$\text{CNN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3\text{-}(p)^{5)}$: 2080 cm^{-1}], wobei die Intensitäten durchwegs gering sind bzw. diese Bande im Infrarot völlig fehlen kann^{4,14)}.

Die $\nu(\text{PN})$ -Absorptionen von **1** und **2** sind auffallend lageverschieden: Während **2** in den für Iminophosphorane angegebenen Frequenzbereich ($1370 - 1140\text{ cm}^{-1}$)¹⁵⁾ fällt, ist der entsprechenden Schwingung von **1** ein deutlich niedrigerer Wert außerhalb dieses Bereichs zuzuordnen (Tab. 1). Ein solcher IR-Befund könnte mit einer hohen Beteiligung der Multipol-Resonanzformel **B** am elektronischen Grundzustand von **1** erklärt



werden, eine Bindungsbeschreibung, für die auch die Röntgenstruktur von **1** Anhaltspunkte gibt¹⁶⁾. In das gleiche Bild paßt die Lage des ^{13}C -Signals des Isocyanid-Kohlenstoffatoms bei vergleichsweise hohem Feld (Tab. 1); damit setzt sich der schon bei den N-Isocyanidalkylaminen angedeutete Trend zu stärkerer Abschirmung dieses Atoms ($\delta_{\text{CN-alkyl}}$, CN-Aryl: 169 – 152, CN – $\text{NCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CHCH}_3$: 137.6, $\text{CNN-}(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2$: 136.4 ppm) weiter fort.

Das protonentkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt das erwartete Singulett im Resonanzbereich tetrakoordinierter Phosphoratome.

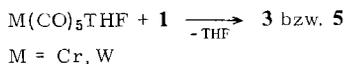
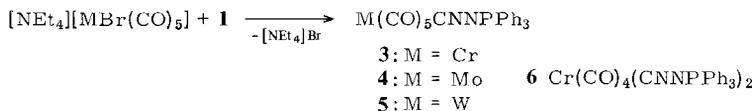
(Isocyanimino)triphenylphosphoran-Metallkomplexe

Von N-Isocyanidalkylaminen und Isodiazomethan konnte bereits eine Reihe von Metallkomplexen hergestellt werden^{17,6,18)}. Der basische Charakter der Aminfunktionen NR_2 bzw. NH_2 ist dabei durch die elektronenanziehende Isocyanidgruppe soweit abgeschwächt, daß Koordination ans Metall ausschließlich über den Isocyanidkohlenstoff erfolgt.

Ein gleiches Verhalten läßt sich für das (Isocyanimino)phosphoran **1** voraussehen, in dem das Iminostickstoffatom von zwei positiven Formalladungen flankiert ist (s. o.).

Hexacarbonyl-6A-metall-Derivate

Die Pentacarbonylchrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe **3** – **5** von **1** werden durch Substitution von Bromid oder THF in den entsprechenden Ausgangsverbindun-



gen erhalten. Analog entsteht der Tetracarbonylchrom-Komplex **6** aus $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_7\text{H}_8)$ und **1** ($\text{C}_7\text{H}_8 = \text{Bicyclo}[2.2.1]\text{hepta-2,5-dien}$).

Die beigefarbenen bzw. gelben Verbindungen **3–6** sind kaum luftempfindlich und fallen in hohen Ausbeuten an. Ihre IR-spektroskopischen Daten sind in Tab. 2 enthalten.

Die $\nu(\text{NC})$ -Banden sind äußerst schwach (**3**) bzw. überhaupt nicht auffindbar (**4, 5**). Im Ramanspektrum tritt dagegen praktisch an gleicher Stelle eine sehr starke Absorption auf (Tab. 2). Im Vergleich zum freien Liganden ergibt sich bei Koordination ein Frequenzanstieg $\Delta\nu(\text{NC}) = \nu(\text{NC})_{\text{Komplex}} - \nu(\text{NC})_{\text{frei}} \approx 70 \text{ cm}^{-1}$. Ähnliche, wenn auch nicht ganz so hohe $\Delta\nu(\text{NC})$ -Werte wurden an Pentacarbonyl(*N*-isocyanialkylamin)-6A-metall-Komplexen gemessen¹⁷⁾, während *C*-Isocyanide in solchen Komplexen kaum kürzerwellig absorbieren als im unkoordinierten Zustand ($\Delta\nu(\text{NC}) = 0 - 20 \text{ cm}^{-1}$).

Möglicherweise läßt sich dieser starke Koordinationseffekt bei *N*-Isocyaniden auf ihre generell stärkeren Donoreigenschaften zurückführen, die in relativ langwelligen $\nu(\text{CO})[\text{E}]$ - und $-\text{[A}_i\text{]}$ -Banden der Komplexe **3–5**, aber auch anderer Pentacarbonyl(*N*-isocyanid)-6A-metall-Komplexe zum Ausdruck kommen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß die Röntgenstrukturanalyse von **3** im Vergleich zu **1** keine signifikante Verkürzung der CN-Bindungslänge erkennen läßt¹⁶⁾. Dagegen zeigt das um drei Bindungen vom Reaktions- bzw. Koordinationsort entfernte Phosphoratom im ³¹P-NMR-Spektrum (CDCl_3 , rel. H_3PO_4) noch eine Tieffeldverschiebung von 28.0 auf 31.3 ppm.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen (KBr , cm^{-1}) von (Isocyanimino)triphenylphosphoran-Metallkomplexen (br = breit)

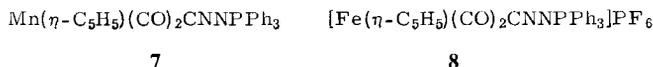
	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{PN})$	Sonstige
3	2135 ss	2070 m [A_1] ^{a)} 1945 sst, br [E] ^{a)}	1110 m	
	2141 sst ^{b)}	2061 m [A_1] ^{b)} 1922 ss [E] ^{b)}	1108 s ^{b)}	
4	–	2070 s [A_1] ^{a)} 1940 st [E] ^{a)}	1105 m, br	
5	–	2070 m [A_1] ^{a)} 1930 sst [E] ^{a)}	1110 m	
6	2125 s	2020 m [A_1] ^{a)} 1860 m, br [B_2] ^{a)}	1110 m	
7	2120 s ^{a)}	1930 st ^{a)}	1110 s-m ^{a)}	
8	2130 ss ^{a)}	2080 sst ^{a)}	1150 Sch ^{a)}	845 sst ^{a)} [PF_6]
			1120 m, br ^{a)}	
9a	2190 ss		1120 sst, br	
9b	2200 ss		1170 Sch	
			1140 Sch	
			1115 sst, br	
11	2200 s		1190 Sch	1060 sst, br [BF_4]
			1160 Sch	
			1120 sst, br	
12	2200 s 2200 sst ^{b)}		1190 Sch	1060 sst, br [BF_4]
			1160 Sch	
			1120 sst, br	

^{a)} In CH_2Cl_2 . – ^{b)} Raman (fest, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$).

[(Isocyanimino)triphenylphosphoran]mangan- und -eisen-Komplexe

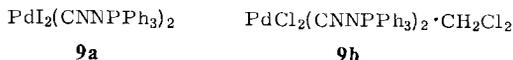
Koordination von **1** an das Dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan-Fragment gelingt durch Substitution von THF in $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{THF}$. Reines **7** erhält man allerdings nur, wenn man das Rohprodukt aus Aceton/Wasser umfällt und große Ausbeuteverluste in Kauf nimmt. Im IR-Spektrum der Verbindung erscheint die $\nu(\text{NC})$ -Valenzschwingung des komplexgebundenen Isocyanids bei 2120 cm^{-1} mit mittlerer Intensität. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden liegen um durchschnittlich $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ tiefer als in (Cyclopentadienyl)mangan-Komplexen mit *C*-Isocyaniden (CNCH_3 ¹⁹), $\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ²⁰). Langsames Auskristallisieren aus Toluol oder THF und Petrolether führt dagegen zu Produkten mit einer zusätzlichen schwachen bis mittelstarken Absorption bei 2240 cm^{-1} , die eine teilweise Isomerisierung zum Nitrilkomplex $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{NCNPPPh}_3$ anzeigt.

Das in situ erzeugte kationische $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{PF}_6$ addiert **1** glatt zu Komplex **8**, aus dem zweikernige Komplexe aufgebaut werden können, die diesen Liganden in Brückenposition enthalten. Einen Weg hierzu haben wir aufgezeigt²¹).



[(Isocyanimino)triphenylphosphoran]palladium- und -platin-Komplexe

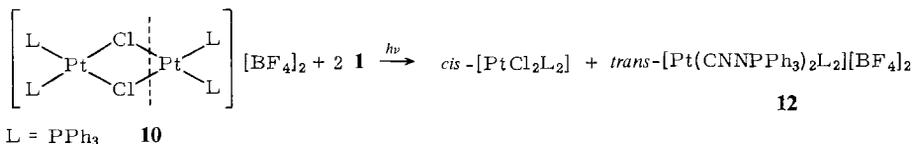
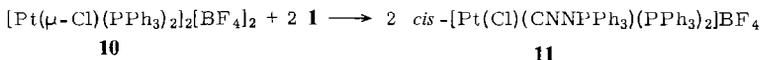
Eine Suspension von Palladiumiodid in Dichlormethan bildet mit **1** sofort eine klare dunkelrote Lösung, aus der ein brauner Komplex (**9a**) isoliert werden kann, der zwei Moleküle Isocyanid enthält. Ein entsprechender hellbeiger Chlorokomplex (**9b**), der mit einem Molekül Dichlormethan kristallisiert, wird aus Dichloro(η -1,5-cyclooctadien)palladium und **1** synthetisiert. Die luftstabilen Komplexe **9** sind in polaren Lösungsmitteln wie Chloroform oder Aceton gut löslich. Die $\nu(\text{NC})$ -Absorptionen des koordinierten Liganden liegen um ca. 130 cm^{-1} über der des freien. Die PN-Valenzschwingungsbanden bleiben dagegen in ihrer Lage unverändert, werden aber intensiver und breiter (Tab. 2).



Überraschend nimmt die Reaktion von $[\text{Pt}(\mu\text{-Cl})(\text{PPh}_3)_2]_2[\text{BF}_4]_2$ (**10**) mit **1** an diffusem Tageslicht einen anderen Verlauf als unter Lichtausschluß. Eine Formeleinheit des zweikernigen Platinkomplexes reagiert mit der doppelten molaren Menge **1** im sorgfältig abgedunkelten Reaktionsgefäß unter symmetrischer Spaltung der Chlorobrücken zu zwei Mol des farblosen Komplexes **11**. Das IR-Spektrum zeigt sämtliche für **11** zu fordernden Banden, insbesondere die sehr starke und breite Absorption des BF_4^- -Gegenions bei 1060 cm^{-1} sowie eine mittelstarke Bande bei 550 cm^{-1} , die in praktisch allen Platin(II)-Komplexen mit dem Strukturelement „*cis*- $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ “ auftritt²²).

Führt man die gleiche Umsetzung am Tageslicht durch, so fällt mit fortschreitender Reaktion eine farblose Substanz aus, die analytisch, IR- und Ramanspektroskopisch als *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ identifiziert wird.

Aus der filtrierten Lösung läßt sich als Hauptprodukt ein farbloses mikrokristallines Pulver **12** isolieren, dessen IR-Spektrum bis auf das Fehlen der 550-cm^{-1} -Bande mit



dem von **11** deckungsgleich ist. Im Ramanspektrum fehlen die für Pt–Cl-Schwingungen charakteristischen Banden bei 350–280 cm⁻¹. **12** kann somit keinen Chloroliganden mehr enthalten. Dafür enthält es nach der Elementaranalyse um die Hälfte mehr Stickstoff als **11**. Dies könnte für die Bildung eines Cyanokomplexes, z. B. [Pt(CN)(CNNPPh₃)(PPh₃)₂]₂BF₄, sprechen, wie sie bei Umsetzungen von *N*-Isocyanaldialkylaminen gerade mit Platinverbindungen gelegentlich auftreten¹⁷). Jedoch findet sich weder im IR- noch im Ramanspektrum eine entsprechende Absorption.

Im ³¹P-Kernresonanzspektrum (CD₂Cl₂, H₃PO₄ ext.) ist ein Singulett bei 29.9 ppm dem über seinen Isocyanidkohlenstoff an Platin koordinierten CNNPPh₃-Liganden zuzuordnen. Seine beiden Satelliten im Abstand von 40.7 Hz resultieren aus einer ⁴*J*(PtP)-Kopplung. Ein weiteres Singulett gleicher Intensität bei 12.8 ppm rührt von den Phosphoratomen zweier direkt an Platin gebundener Triphenylphosphangruppen her, deren ¹*J*(PtP)-Kopplung von 2100 Hz ihre *trans*-Anordnung wahrscheinlich macht²³).

Damit sprechen die vorliegenden Daten für den *trans*-konfigurierten Diisocyanidkomplex **12**, der durch lichtinduzierte, asymmetrische Chlorbrückenspaltung im Ausgangskomplex entstanden sein muß²⁴).

Es sei noch bemerkt, daß der Monoisocyanidkomplex **11** bei dieser Reaktion als Nebenprodukt auftritt, jedoch aufgrund seiner besseren Löslichkeit in CH₂Cl₂/Ether leicht von **12** abgetrennt werden kann.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten durch Personal- und Sachmittel. Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter und Herrn Dr. M. Moll danken wir für die Messung der Kernresonanzspektren und Herrn Dr. L. Emmert für die Aufnahme der Ramanspektren.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Stickstoff durchgeführt. IR-Spektren: Zeiss IMR 16 Infrarot-Spektralphotometer und Beckman IR 12. – Raman-spektren: Cary 82 Varian. – ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: Jeol JNM-PS-100. – Formylhydrazin wurde von der Fa. EGA-Chemie, Steinheim, bezogen und im Hochvak. bei 45 °C mehrere Stunden getrocknet. Cr(η⁴-C₇H₈)(CO)₄²⁵ (C₇H₈ = Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien), Mn(η-C₅H₅)(CO)₃²⁵, Mn(η-C₅H₅)(CO)₂ THF²⁵, PdCl₂(η⁴-C₈H₁₂)²⁵ (C₈H₁₂ = 1,5-Cyclooctadien), [Pt(μ-Cl)(PPh₃)₂]₂[BF₄]₂ (**10**)²⁵ und [Fe(η-C₅H₅)(CO)₂][PF₆]²⁶ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

(Isocyanimino)triphenylphosphoran (**1**)

a) Im ausgeheizten 1-l-Dreihalskolben mit N₂-Ansatz und Rückflußkühler wird die Suspension von 157.4 g (600 mmol) PPh₃ in 600 ml CH₂Cl₂ mit 50.6 g (500 mmol) über KOH frisch destilliertem NEt₃ und 15.0 g (250 mmol) Formylhydrazin versetzt und unter Rühren auf 50–60 °C er-

wärmt. Hierzu tropft man langsam 77.0 g (500 mmol) CCl_4 , beläßt 4–5 h auf dieser Temp. und zieht dann die flüchtigen Bestandteile bei Raumtemp. ab. Der im Hochvak. getrocknete pulverisierte Rückstand wird mit 200 ml Ethanol/Wasser (1:1.5) digeriert, abgesaugt und aus heißem Ethanol umkristallisiert. Man erhält orangebraune Nadeln, die in chlorierten Kohlenwasserstoffen, Benzol und Aceton gut, in CCl_4 , Ether, *n*-Hexan und Wasser unlöslich sind. Ausb. 31.7 g (42%), Schmp. 159–160 °C (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{P}$ (302.3) Ber. C 75.49 H 5.00 N 9.27 P 10.25
Gef. C 75.69 H 4.99 N 9.40 P 10.18

b) Aus 157.4 g (600 mmol) PPh_3 und 79.9 g (1.00 mol) Br_2 in 500 ml CH_2Cl_2 bereitet man PPh_3Br_2 und gibt dann unter Eiskühlung Formylhydrazin (15.0 g, 250 mmol) und NEt_3 (150 ml) zu. Nach Abklingen der stark exothermen Reaktion wird weitere 3 h auf 50 °C gehalten. Aufarbeitung und Reinigung erfolgen wie unter a). Ausb. 13.0 g (18%).

Pentacarbonyl[(isocyanimino)triphenylphosphoran]chrom (3), -molybdän (4) und -wolfram (5)

a) Die Lösung von 10 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) in 350 ml THF wird bis zur Entwicklung von 170 ml (Cr) bzw. 220 ml (W) CO (25 °C) bestrahlt (Quecksilber-Hochdruckbrenner, Typ TQ 150, Fa. Original Hanau). Man kühlt die Reaktionslösung auf –30 °C, versetzt mit 3.0 g (10 mmol) **1**, rührt 90 min unter Kühlung und läßt dann im Kühlbad langsam auf Raumtemp. kommen. Nach einer weiteren Stunde zieht man zur Trockne ab und extrahiert den Rückstand mit siedendem Ether (3 × 60 ml). Dann werden die Etherextrakte durch eine mit Filterzellulose beschickte Fritte filtriert und eingengt. Die blaßgelben bis beigefarbenen Produkte fallen dabei sogleich in kristalliner Form an. Spuren unumgesetzten Hexacarbonyls werden durch Absublimieren im Hochvak. entfernt. Ausb. 3.2 g (85%) **3**, Schmp. 123 °C (Zers.) und 5.4 g (88%) **5**, Schmp. 146 °C (Zers.).

b) 56 mmol $[\text{NEt}_3][\text{MBr}(\text{CO})_5]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) werden mit 18.0 g (60 mmol) **1** in 350 ml CHCl_3 bei 35 °C 24 h gerührt, wobei sich die Reaktionslösung dunkel färbt. Isolierung und Reinigung der Produkte erfolgt wie unter a). Ausbeuten ca. 90%, Schmp. von **4** 123 °C (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{CrN}_2\text{O}_5\text{P}$ (494.4) Ber. C 58.31 H 3.06 N 5.67 Gef. C 58.46 H 3.03 N 5.66

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{MoN}_2\text{O}_5\text{P}$ (538.3) Ber. C 53.55 H 2.81 N 5.20 Gef. C 53.93 H 2.97 N 4.92

$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_5\text{PW}$ (626.2) Ber. C 46.03 H 2.41 N 4.47 Gef. C 46.17 H 2.58 N 4.44

Tetracarbonylbis[(isocyanimino)triphenylphosphoran]chrom (6): Man läßt die Lösung von 1.3 g (5.1 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_7\text{H}_8)$ und 3.1 g (10.3 mmol) **1** in 30 ml CH_2Cl_2 über Nacht im Kühlschrank stehen, saugt anschließend die ausgefallenen gelben Kristalle ab und trocknet im Hochvak. Ausb. 1.8 g (47%), Schmp. 167–175 °C (Zers.).

$\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{CrN}_4\text{O}_4\text{P}_2$ (768.7) Ber. C 65.63 H 3.93 N 7.29 Gef. C 66.21 H 4.11 N 7.18

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[(isocyanimino)triphenylphosphoran]mangan (7): Die Lösung von 1.02 g (5.00 mmol) $\text{Mn}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3$ in 350 ml THF wird bis zur Entwicklung von 110 ml CO bestrahlt. Man versetzt mit 1.51 g (5.00 mmol) **1**, rührt 24 h bei Raumtemp. und zieht anschließend das Lösungsmittel im Hochvak. ab. Der braune ölige Rückstand wird in 15 ml Aceton aufgenommen, die Lösung über eine mit Filterzellulose beschickte Fritte (G3) filtriert und unter Rühren tropfenweise mit Wasser versetzt. Es kristallisieren ca. 100 mg (4%) orangegelbe Nadeln aus. Schmp. 145 °C (Zers.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{MnN}_2\text{O}_2\text{P}$ (478.4) Ber. C 65.28 H 4.21 N 5.86 Gef. C 65.63 H 4.46 N 5.77

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[(isocyanimino)triphenylphosphoran]eisen(II)-hexafluorophosphat (8): Eine Lösung von 0.64 g (3.00 mmol) $\text{FeCl}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ in 60 ml CH_2Cl_2 wird bei 0 °C mit 0.76 g (3.00 mmol) AgPF_6 versetzt. Nach 1 h wird zur Abtrennung des AgCl -Niederschlags durch eine mit Filterzellulose beschickte Fritte filtriert. Die klare Lösung wird wieder gekühlt, unter Rühren mit 0.91 g (3.00 mmol) **1** versetzt und nach 2 h zur Trockne abgezogen. Dann nimmt

man in 30–40 ml THF auf und fügt vorsichtig Ether zu. Ein zunächst ausfallender schwarzbrauner Feststoff wird abfiltriert und verworfen. Aus der nun klaren hellgelben Lösung fällt auf Zugabe von weiterem Ether **8** als ockerfarbendes Pulver aus. Ausb. 300 mg (16%), Schmp. 150°C (Zers.).

$C_{26}H_{20}F_6FeN_2O_2P_2$ (624.2) Ber. C 50.03 H 3.23 N 4.49 Gef. C 50.94 H 3.56 N 4.45

Diiodobis(isocyanimino)triphenylphosphoran]palladium (9a): Eine Suspension von 0.72 g (2.00 mmol) PdI_2 in 15 ml CH_2Cl_2 wird bei 0°C mit einer Lösung von 1.21 g (4.00 mmol) **1** versetzt und 5 h gerührt. Dann saugt man vom Ungelösten ab, überschichtet mit Ether und stellt in Eiswasser. **9a** kristallisiert in Form dunkelbrauner Nadeln aus. Ausb. 0.61 g (32%), Schmp. 220°C (Zers.).

$C_{38}H_{30}I_2N_4P_2Pd$ (964.8) Ber. C 47.31 H 3.13 N 5.81 Gef. C 47.10 H 3.13 N 5.85

Dichlorobis(isocyanimino)triphenylphosphoran]palladium (9b): Eine Lösung von 1.21 g (4.00 mmol) **1** und 0.57 g (2.00 mmol) $PdCl_2(\eta-C_8H_4)$ in 40 ml Chloroform wird bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Dann zieht man zur Trockne ab, nimmt in wenig CH_2Cl_2 auf, filtriert und fällt das fast farblose Produkt durch langsames Zutropfen von Ether. **9b** kristallisiert mit 1 Molekül Dichlormethan. Ausb. 1.2 g (69%), Schmp. 147°C (Zers.).

$C_{39}H_{32}Cl_4N_4P_2Pd$ (866.9) Ber. C 54.04 H 3.72 N 6.46 Gef. C 54.11 H 3.84 N 6.21

cis-Chloro(isocyanimino)triphenylphosphoran]bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluoroborat (11): Unter striktem Lichtausschluß wird zu einer Lösung von 7.57 g (4.50 mmol) $[Pt(\mu-Cl)(PPh_3)_2]_2[BF_4]_2$ (**10**) in 180 ml CH_2Cl_2 eine Lösung von 3.02 g (10.00 mmol) **1** in 50 ml CH_2Cl_2 getropft. Man läßt weiter unter Lichtausschluß 24 h bei Raumtemp. stehen, zieht dann zur Trockne ab (Hochvak.), suspendiert den Rückstand in 150 ml THF und rührt 2 h. Das ungelöst zurückbleibende farblose Produkt wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. **11** ist nicht lichtempfindlich, gut löslich in Aceton und Chloroform und unlöslich in THF, Ether oder Petrolether. Ausb. 10.0 g (97%), Schmp. 203–210°C (Zers.).

$C_{55}H_{45}BClF_4N_2P_3Pt$ (1144.2) Ber. C 57.74 H 3.97 N 2.45 Gef. C 57.55 H 4.09 N 2.42

trans-Bis(isocyanimino)triphenylphosphoran]bis(triphenylphosphan)platin(II)-bis(tetrafluoroborat) (12): Zu einer Suspension von 5.51 g (3.27 mmol) **10** in 80 ml $CHCl_3$ wird eine Lösung von 1.98 g (6.54 mmol) **1** in 30 ml $CHCl_3$ getropft. Anschließend rührt man 24 h bei Raumtemp., engt auf 1/3 des Volumens ein und filtriert vom ausgefallenen *cis*- $[PtCl_2(PPh_3)_2]$ ab. Dann wird zur Trockne abgezogen und der Rückstand mit CH_2Cl_2 /Ether (2:3) digeriert. Man rührt 1 h, filtriert das farblose mikrokristalline Produkt ab und trocknet im Hochvak. Ausb. 3.1 g (64%), Schmp. 248°C (Zers.). **12** ist in heißem Ethanol löslich.

$C_{74}H_{60}B_2F_8N_4P_4Pt$ (1497.8) Ber. C 59.34 H 4.04 N 3.74 Gef. C 59.45 H 4.04 N 3.60

¹⁾ VII. Mitteil.: Lit.¹¹⁾.

²⁾ Vgl. z. B. J.-P. Anselme, J. Chem. Educ. **54**, 296 (1977).

³⁾ H. Bredereck, B. Föhlich und K. Walz, Liebigs Ann. Chem. **686**, 92 (1965).

⁴⁾ N. Wiberg und G. Hübler, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1317 (1976).

⁵⁾ I. Hagedorn und U. Eholzer, Angew. Chem. **74**, 499 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 514 (1962); I. Hagedorn, K. E. Lichtel und H. D. Winkelmann, Angew. Chem. **77**, 726 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 702 (1965).

⁶⁾ B. Weinberger und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. **92**, 478 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 480 (1980).

⁷⁾ R. Appel, R. Kleinstück und K.-D. Ziehn, Angew. Chem. **83**, 143 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 132 (1971); R. Appel, Angew. Chem. **87**, 863 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 801 (1975).

⁸⁾ L. Horner und H. Oediger, Liebigs Ann. Chem. **627**, 142 (1959); H. J. Bestmann, J. Lienert und L. Mott, ebenda **718**, 24 (1968).

- 9) *I. Ruppert* und *R. Appel*, Chem. Ber. **111**, 751 (1978).
- 10) Vgl. jedoch *B. Weinberger*, *F. Degel* und *W. P. Fehlhammer*, Chem. Ber. **118**, 51 (1985), nachstehend.
- 11) *G. Christian*, *H. Stolzenberg* und *W. P. Fehlhammer*, Chem. Commun. **1982**, 184.
- 12) *F. Degel*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1981; *D. Lentz*, Chem. Ber. **117**, 415 (1984).
- 13) Eine noch längerwellige $\nu(\text{NC})$ -Absorption (2060 cm^{-1}) wird CNNCPH_2 zugeschrieben, das jedoch nicht in Substanz isoliert wurde: *P. Jakobsen*, Acta Chem. Scand., Ser. B **30**, 995 (1976).
- 14) *O. J. Scherer* und *M. Schmidt*, Z. Naturforsch., Teil B **20**, 1009 (1965).
- 15) *W. Wiegräbe* und *H. Bock*, Chem. Ber. **101**, 1414 (1968).
- 16) *B. Weinberger*, *H. Stolzenberg*, *J. Kroner* und *W. P. Fehlhammer*, in Vorbereitung.
- 17) *W. P. Fehlhammer*, Habilitationsschrift, Universität München 1976.
- 18) *W. P. Fehlhammer*, *P. Buračas* und *K. Bartel*, Angew. Chem. **89**, 752 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 707 (1977).
- 19) *J. A. Dineen* und *P. L. Pauson*, J. Organomet. Chem. **71**, 91 (1974).
- 20) *E. O. Fischer* und *M. Herberhold*, Experimentia, Suppl. **11**, 259 (1964).
- 21) *W. P. Fehlhammer*, *A. Mayr* und *G. Christian*, Angew. Chem. **90**, 920 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 866 (1978).
- 22) *S. H. Mastin*, Inorg. Chem. **13**, 1003 (1974).
- 23) *P. S. Pregosin* und *R. W. Kunz* in ^{31}P and ^{13}C NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, NMR Grundlagen und Fortschritte, Bd. 16, S. 43 f., Springer-Verlag Berlin 1979.
- 24) Vgl. dazu z. B. *R. J. Cross* und *I. G. Phillips*, Inorg. Chim. Acta **54**, L1 (1981).
- 25) *W. P. Fehlhammer*, *W. A. Herrmann* und *K. Öfele*, in *G. Brauer* (Hrsg.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 26) *B. M. Mattson* und *W. A. G. Graham*, Inorg. Chem. **20**, 3186 (1981).

[413/83]