

Isocyanidsynthesen am Komplex, X¹⁾
 Radikalische Alkylierung von Cyanokomplexen, III¹⁾

α -Halogenalkylisocyanide

Wolf Peter Fehlhammer*, Fritz Degel und Gerhard Beck

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

Eingegangen am 17. Oktober 1986

Die α -Halogenalkylisocyanide CNCH_2Cl , CNCHCl_2 , CNCCl_3 , $^{13}\text{CNCCl}_3$, CNCFC_2 , $\text{CNHCICH}_2\text{Cl}$, $\text{CNCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CNCCl}_2\text{CHCl}_2$, CNCH_2Br , CNCFC_2Br , CNCFC_3 , CNnC_3F_7 und CNnC_4F_9 werden nach $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5] + \text{ArN}_2^+ + \text{RX} \rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR} + \text{ArX} + \text{N}_2$ am „schützenden Metall“ synthetisiert. Im allgemeinen liefert dabei das Solvens RX ($\text{X} = \text{H}$, Hal) die Isocyanid-Seitenkette. In weniger reaktiven und weniger polaren Lösungsmitteln tritt jedoch die Bildung von Acyl- $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(=\text{O})\text{R}]$ und/oder Aroylisocyanid-Komplexen $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(=\text{O})\text{Ar}]$ in den Vordergrund. In Gegenwart von Disauerstoff ist $(\text{OC})_5\text{CrCNC}(=\text{O})\text{NCCr}(\text{CO})_5$ Hauptprodukt der Umsetzung in Chloroform.

Die eindeutig über radikalische Zwischenstufen verlaufende Thermolyse von Diazonium-pentacarbonylcyanometallaten der 6. Gruppe und verwandter Komplexe in verschiedenen Lösungsmitteln macht gerade solche funktionellen Isocyanide gut zugänglich, für die bisher Synthesemethoden fehlten²⁾. Neben den in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen metallkoordinierten α -Isocyan-Ringethern¹⁾ waren es vor allem die α -halogenierten bis perhalogenierten Alkylisocyanide, denen unser Interesse galt. Hier vermuteten wir ungewöhnliche Ligandeneigenschaften und eine besondere Reaktivität der funktionalisierten Seitenkette, und beides trifft, wie beispielsweise die glatte Bildung des „permetallierten Methylisocyanids“ $(\text{OC})_5\text{CrCN}-\text{C}[\text{Co}_3(\text{CO})_9]$ aus $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ und Octacarbonyldicobalt zeigt³⁾, in hohem Maße zu⁴⁾.

Vorliegende Arbeit befaßt sich in der Hauptsache mit den synthetischen Aspekten der „radikalischen Alkylierung“ von Pentacarbonylcyanochromat [bzw. der daraus abgeleiteten 17-Elektronenspezies $\text{Cr}^{\text{I}}(\text{CN})(\text{CO})_5$] mit Haloalkylradikalen, die in einem vorgeschalteten Reaktionsschritt durch Wasserstoff- oder Halogenatom-Abstraktion aus dem jeweiligen als Lösungsmittel eingesetzten halogenierten Kohlenwasserstoff erzeugt werden.

Außerdem wird über Umsetzungen von ArN_2^+ mit $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ in CHCl_3 in Gegenwart von Disauerstoff berichtet, die einerseits den in Lit.¹⁾ bereits ausführlich diskutierten Mechanismus weiter stützen und andererseits zu einem unerwarteten Reaktionsprodukt – $(\text{OC})_5\text{CrCNC}(=\text{O})\text{NCCr}(\text{CO})_5$ – führen, das spektroskopisch wie synthetisch neue Perspektiven eröffnet⁵⁾. Schließlich wird eine

Syntheses of Isocyanides at the Metal, X¹⁾. – Radical Alkylation of Cyano Complexes, III¹⁾. – α -Halogenoalkyl Isocyanides

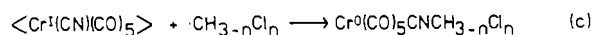
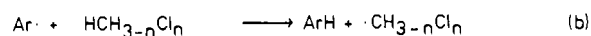
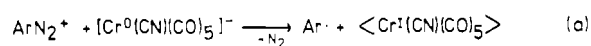
The α -halogenoalkyl isocyanides CNCH_2Cl , CNCHCl_2 , CNCCl_3 , $^{13}\text{CNCCl}_3$, CNCFC_2 , $\text{CNHCICH}_2\text{Cl}$, $\text{CNCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CNCCl}_2\text{CHCl}_2$, CNCH_2Br , CNCFC_2Br , CNCFC_3 , CNnC_3F_7 , and CNnC_4F_9 are synthesized at the “protective metal” according to $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^- + \text{ArN}_2^+ + \text{RX} \rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR} + \text{ArX} + \text{N}_2$. In general, it is the solvent RX ($\text{X} = \text{H}$, Hal) which provides the side chain of the isocyanide. In less reactive and less polar solvents, however, the formation of acyl- $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(=\text{O})\text{R}]$ and/or aroyl isocyanide complexes $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(=\text{O})\text{Ar}]$ becomes prevalent. In the presence of dioxygen, $(\text{OC})_5\text{CrCNC}(=\text{O})\text{NCCr}(\text{CO})_5$ is the main product of the reaction in chloroform.

erste qualitative Deutung der IR-Spektren von Pentacarbonyl(halogenalkylisocyanid)chrom-Komplexen gegeben.

1. Halogenalkylradikal-Bildung durch Protiodediazonierung von Diazoniumsalzen in halogenierten Kohlenwasserstoffen

Ähnlich wie Sauerstoff (und Schwefel) vor allem in cyclischen Ethern (Thioethern)¹⁾ aktivieren auch Halogene durch ihre relativ höhere Elektronegativität benachbarte CH-Bindungen gegenüber einem Angriff des wie ein schwaches Nucleophil wirkenden Phenylradikals⁶⁾. Mit steigender Zahl α -ständiger Chloratome im gebildeten Sekundärradikal wachsen gleichzeitig dessen Stabilisierungsmöglichkeiten durch Spindelokalisation. Partiiell halogenierte (chlorierte) Kohlenwasserstoffe sollten somit kinetisch wie thermodynamisch für „radikalische Alkylierungen“ leicht oxidierbarer Cyanokomplexe nach Schema 1 besonders geeignet sein.

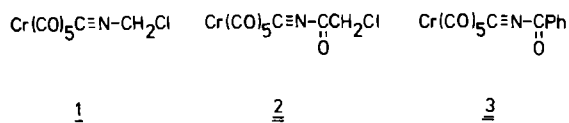
Schema 1. Mechanismus der radikalischen Alkylierung von Cyanokomplexen



1.1. Mono- und Dichlormethylisocyanide

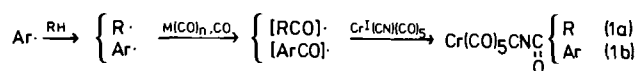
H-Abstraktion durch Phenylradikale aus Chloroform erfolgt ca. sechsmal schneller als aus Dichlormethan und ca. 45mal schneller als aus Methylchlorid⁷⁾. Schon dieser kinetische Aspekt der Bildung des Sekundärradikals [Schema 1(b)] läßt eine starke Abhängigkeit der Ausbeute an Isocyanidkomplex vom Chlorierungsgrad *n* des Alkylhalogenids voraussehen, die auch beobachtet wird. So konnte das Monochlorderivat **1** nur in Spuren und im Gemisch mit anderen Produkten erhalten und IR- und massenspektroskopisch nachgewiesen werden⁸⁾. Metallorganisches Hauptprodukt der Umsetzung zwischen $[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{Cl}$, $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und CH_3Cl war Pentacarbonyl(chloracetylisocyanid)chrom (**2**).

Interessanterweise führt hier bereits eine geringfügige Veränderung in der Diazoniumkomponente – PhN_2^+ statt $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ – zu einem anderen Ergebnis: neben **2** entsteht jetzt hauptsächlich (Benzoylisocyanid)pentacarbonylchrom (**3**), das im Massenspektrum etwaige von **1** herrührende Linien überdeckt. Auch der Elektronenstoß-induzierte Zerfall des Chloracetylisocyanid-Komplexes **2** ist von Ionen aus **3** überdeckt, gibt sich jedoch durch sein Chlor-Isotopenmuster, die hohe Intensität der Linien ab $m/z = 295$ und das Auftreten der Ionenserie $\text{Cr}(\text{CO})_n\text{CNH}^+$ mit $n = 5-0$ zu erkennen, für die β -Eliminierungen ursächlich sind, die **3** nicht eingehen kann. Beiden Spektren gemeinsam ist ein intensitätsstarker Peak bei $m/z = 127$, den wir der Endstufe $\text{CrCNCH}_2\text{Cl}^+$ des CO-Abbaues von Pentacarbonyl(chloromethylisocyanid)chrom (**1**) zuordnen; seine CO-reicheren Fragmente überlagern sich jedoch wieder Bruchstücken von **2** und entfallen damit als weitere Indizien für **1** (Exp. Teil).



IR-spektroskopisch lassen sich dagegen selbst kleine Mengen **1** neben viel **2** oder **3** zweifelsfrei nachweisen, da sich die $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Frequenzbereiche von (Alkylisocyanid)- und (Acylisocyanid)pentacarbonylchrom charakteristisch unterscheiden. Offenbar haben die minimalen Ausbeuten an **1** noch andere Ursachen als die eingangs erwähnten kinetischen, wenngleich diese das Auftreten des Arylrestes in Produkt **3** plausibel machen. So sind auch die schlechten Lösungseigenschaften von Chlormethan hierzu zu zählen, die nur eine im wesentlichen heterogene Reaktion zulassen. In erster Linie ist es jedoch die hohe Reaktivität und damit geringe Selektivität des CH_2Cl -Radikals, die die Konkurrenzreaktion des CO-Einfangs oder – hier wahrscheinlicher (vide infra) – des Angriffs am koordinierten CO-Liganden in den Vordergrund treten läßt. Das ähnlich reaktive Phenylradikal verhält sich dementsprechend ähnlich, d. h. es entstehen vergleichbare Mengen an Chloracetyl- und Benzoylradikalen, die mit $\text{Cr}^+(\text{CN})(\text{CO})_5$ rekombinieren können (Gl. 1).

Dagegen setzt sich das reaktivere 4-Chlorphenyl-Radikal so rasch mit dem Solvens um, daß die $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{C}(=\text{O})\cdot$ -Bildung ohne Chancen ist.



Wesentlich glatter verlaufen Diazonierung und radikalische Isocyanidbildung im Lösungsmittel Dichlormethan. In immerhin 25proz. Ausbeute entsteht hier Komplex **4**, eine gelbe kristalline Substanz von hoher Flüchtigkeit, die im Massenspektrum eine intensive Moleküllinie besitzt. Diese ist von vergleichsweise intensitätsschwachen Signalen CO-ärmerer Fragmente gefolgt, wobei jedoch CrCNCHCl_2^+ Basispeak ist. Parallel dazu tritt eine zweite Linienfolge auf, die sich von der ersteren nur durch die Masse eines Chloratoms unterscheidet. Sie findet sich im übrigen auch in den Spektren der perhalogenierten Methylisocyanidkomplexe (Tab. 1).



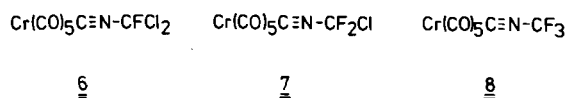
In der ¹H-NMR-chemischen Verschiebung von $\delta = 7.92$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$) drückt sich die erwartete starke Entschirmung des Protons in Nachbarschaft zweier Chloratome und des $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}$ -Restes aus. Der Wert liegt noch deutlich über dem von Chloroform ($\delta = 7.24^9)$ während das α -C-Atom in **4** bei höherem Feld erscheint ($\delta = 66.0$) als der Kohlenstoff in CDCl_3 (76.91^{10}). In der Isocyanidgruppe macht sich die α -Chlorsubstitution durch eine ¹³C-NMR-Tiefelfeldverschiebung weit über den üblichen MCNR-Resonanzbereich ($105-175 \text{ ppm}^{11}$) hinaus bemerkbar, ein Effekt, der sich über das Metall hinweg bis in die CO-Liganden hinein – allerdings mit umgekehrtem Vorzeichen – fortsetzt (Exp. Teil)¹²⁾.

1.2. Trihalogenmethylisocyanide

Die bei weitem besten Ergebnisse wurden mit Chloroform erzielt. Umsetzungen von Diazoniumsalzen mit Pentacarbonylcyanochromat in diesem Lösungsmittel führen zu Komplex **5**, einem zitronengelben, feinkristallinen und auffallend flüchtigen Feststoff, dessen Ausbeuten sich um 85% bewegen. Bei Arbeiten unter CO-Druck (5 bar) geht die Ausbeute etwas zurück, ohne daß sich jedoch Anzeichen für die Bildung von Aryl- oder Trichloracetylisocyanid-Komplexen ergeben hätten. Im Gegensatz zum Dichlormethylisocyanid-Komplex **4** zersetzt sich **5** bei Raumtemperatur auch unter N_2 -Schutz innerhalb einiger Tage, bei -25°C ist es jedoch praktisch unbegrenzt haltbar. Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom (**5**) zeichnet sich durch eine besonders hohe Reaktivität sowohl der Isocyanidgruppe als auch der Trichlormethyl-Seitenkette aus, die synthetisch genutzt werden kann⁴⁾. In den IR- (Tab. 2 und Abb. 1) und NMR-Spektren (Exp. Teil) setzt sich der für **4** aufgezeigte Trend – Hochfrequenz- bzw. Hochfeldverschiebung der CO-Liganden, Entschirmung des Isocyanidkohlenstoffes – verstärkt fort.

In Lösungsmitteln, die sich vom Chloroform durch sukzessiven Ersatz der Chloratome durch Fluor ableiten (Freone), sollten Isocyanidkomplexe mit womöglich noch ungewöhnlicheren spektroskopischen Eigenschaften entstehen. Tatsächlich reagiert Dichlorfluormethan glatt zu Komplex **6**, der in seinem IR-Habitus und seiner Flüchtigkeit dem Hexacarbonylchrom bereits sehr nahe kommt bzw. es über-

trifft. Schon bei Anwesenheit von zwei Fluoratomen versagt jedoch diese Methode: In Chlordifluormethan als Reaktionsmedium wird anstelle von **7** wiederum (Benzoylisocyanid)pentacarbonylchrom (**3**) als einziges komplexchemisches Reaktionsprodukt erhalten, wie generell Acylisocyanidkomplexe immer dann auftreten, wenn die Ausbeute an gewünschtem Alkylisocyanidkomplex gering ist bzw. dessen Bildung ganz ausbleibt (vgl. 1.1).



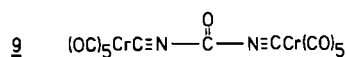
Die Reaktion in Fluoroform erbrachte das gleiche Resultat. Ähnlich wie schon im Falle von Chlormethan läßt sich dieses Verhalten aus der Reaktionsträgheit des Solvens — hier der höherfluorierten Freone —, ihren schlechten Lösungseigenschaften für polare Verbindungen und der extremen Reaktivität hochfluorierter Methylradikale — so sie sich überhaupt bilden — erklären.

Letztere sind reaktiver als $\text{CH}_3\cdot$, d. h. Spindelokalisation auf die Fluoratome ist praktisch ohne Bedeutung. Dies, die Tatsache, daß die Reaktionsprodukte keine nachweisbaren Mengen an Difluorchlor- oder Trifluoracetylisocyanid-Komplexen enthielten (s. o.), und die erfolgreiche Synthese eben dieser Perfluoralkylisocyanid-Komplexe aus Perfluoriodalkanen (2.2.) sprechen gegen eine Beteiligung von $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ und $\text{CF}_3\cdot$ -Radikalen an diesen Reaktionen.

Sauerstoffabhängigkeit der Reaktion

Radikalisch verlaufende Prozesse reagieren allgemein besonders empfindlich auf die Anwesenheit von Disauerstoff¹³. Dabei bewirken geringe Sauerstoffmengen häufig eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, höhere Dosen dagegen Inhibition oder zumindest Einbußen an Produktausbeuten.

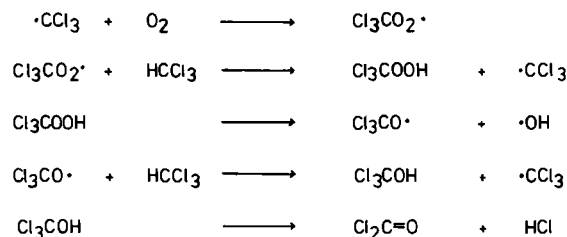
Eine solche komplexe Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration im Reaktionsmedium wurde beispielsweise für die Meerwein-Reduktion von Aryldiazoniumsalzen durch Ether festgestellt und als Argument für ihre Neuformulierung als Radikalkettenreaktion benutzt¹⁴. Im Unterschied hierzu hatte die Zumischung kleinerer wie größerer Mengen Sauerstoff zum Reaktionsansatz $\{\text{ArN}_2^+ / [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^- \}$ in Chloroform stets nur massive Ausbeuteverluste an $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCL}_3$ (**5**) zur Folge. Bereits bei einem O_2 -Partialdruck von 0.05 bar sank die Ausbeute auf 28% **5** (unter N_2 -Schutz hatte die Ausbeute $\geq 80\%$ betragen), bei $p(\text{O}_2) = 0.5$ bar gar auf unter 1%. Dafür isolierten wir jedoch zunehmende Mengen einer nur noch in polaren Mitteln löslichen orangefarbenen Substanz, bei der es sich nach Analyse, IR-Spektrum und „unabhängiger“ Synthese⁵ um μ -(Carbonyldiisocyanid)-bis(pentacarbonylchrom) (**9**) han-



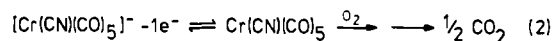
delt¹⁵. Offensichtlich kommt es hier selbst noch bei Temperaturen um -60°C zu einer vergleichsweise raschen Autoxidation des Chloroforms, die in Abwesenheit von sonstigen Radikalquellen in diffusem Tageslicht und bei Raumtemperatur nur sehr langsam vor sich geht. Ein möglicher Mechanismus ist in Schema 2 wiedergegeben¹⁶. Das

im letzten Schritt entstandene Phosgen kann dann mit jeweils zwei Cyanokomplex-Anionen zu **9** zusammentreten, ein Reaktionsweg, der sich auch direkt beschreiben und auf eine Reihe analoger Spezies übertragen läßt⁵.

Schema 2. Mechanismus der Autoxidation von Chloroform

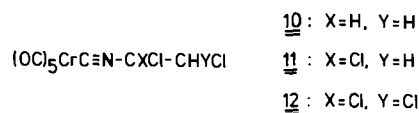


Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß auch $\text{Cr}^1(\text{CN})(\text{CO})_5$ mit Dioxygen reagiert. Dies geht klar aus elektrochemischen Untersuchungen an $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ in verschiedenen Lösungsmitteln hervor, die unter O_2 völlig andere Ergebnisse zeitigen — Verlust der Reversibilität der Einelektronenoxidation und Entwicklung stöchiometrischer Mengen CO_2 (Gl. 2) — als unter Schutzgas (N_2 , Ar)¹⁷.



1.3. Di-, Tri- und Tetrachlorethylisocyanide

Die Thermolyse von Phenyldiazonium-pentacarbonylcyanochromat in den chlorierten Ethanen 1,2-Dichlor-, 1,1,2-Trichlor- und 1,1,2,2-Tetrachlorethan führt zu den Isocyanidkomplexen **10**–**12**.



Wieder ist die Ausbeute an gewünschtem Produkt stark vom Substitutionsmuster des Radikal-bildenden C-Atoms abhängig. Während Verbindung **10** nur zu 19% entsteht, schnell die Ausbeute bei Anwesenheit einer *gem*-Dichlorfunktion (1,1,2-Trichlorethan) sofort auf 77% (**11**). Offensichtlich wird dabei ausschließlich das höhersubstituierte C-Atom angegriffen¹⁸. Beim Übergang zum symmetrischen Tetrachlorethan kommt es zu einer nochmaligen Ausbeuteerhöhung (**12**: 86%). Überraschend tritt Pentachlorethan dagegen überhaupt nicht in Reaktion, was vermutlich allein auf die sehr geringe Löslichkeit beider Salze in diesem Solvens zurückzuführen ist. 1,1,1-Trichlorethan reagiert zu einem Isocyanidkomplexgemisch, auf dessen Auftrennung wegen zu geringer Mengen verzichtet wurde. Anscheinend tritt hier die homolytische Spaltung einer CCl-Bindung der CCl_3 -Gruppe in Konkurrenz zur H-Abstraktion aus der CH_3 -Gruppe, beides Prozesse, die nicht sehr begünstigt sind.

Die IR-Spektren der Verbindungen **10**–**12** (Tab. 2) werden zusammen mit den übrigen schwingungsspektroskopischen Daten in Abschnitt 3 erörtert. Die ^1H -Kernresonanzdaten spiegeln die erwartete starke Entschirmung vor allem der α -H-Atome (**10**) wider.

Tab. 1. Massenspektren [m/z (^{52}Cr , ^{35}Cl) (rel. Int. %)] von Pentacarbonyl(halogenalkylisocyanid)chrom-Komplexen

Ion ^a	4	5	6	10 ^b	11 ^c	12 ^d	16 ^e	17 ^f
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}^+$	301(35)	335(68)	319(60)	315(14)	349(41)	383(16)	387(63)	437(77)
$\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}^+$	273(1)	307(9)	291(8)	287(4)	321(2)		359(4)	409(4)
$\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}^+$	245(2)	279(13)	163(6)	259(2)	293(4)		331(11)	381(20)
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}^+$	217(3)	251(14)	235(5)	231(2)	265(5)	299(1)	303(6)	353(13)
$\text{Cr}(\text{CO})\text{L}^+$	189(34)	223(71)	207(80)	203(16)	237(50)	271(52)	275(26)	325(52)
CrL^+	161(100)	195(100)	179(100)	175(65)	209(86)	243(52)	247(100)	297(93)
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L-X}]^+$	266(6)	300(28)	284(4)	280(1)	314(18)	348(8)		418(1)
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L-X}]^+$	238(67)	272(87)	256(93)	252(4)	286(45)	320(13)	340(2)	390(4)
$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L-X}]^+$	210(10)	244(54)	228(45)		258(9)		312(9)	362(9)
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L-X}]^+$	182(10)	216(45)	200(25)	196(4)	230(27)	264(10)	284(13)	334(4)
$[\text{Cr}(\text{CO})\text{L-X}]^+$	154(15)	188(54)	172(42)	168(19)	202(36)	236(26)	256(18)	306(41)
$[\text{CrL-X}]^+$	126(32)	160(62)	144(61)	140(56)	174(55)	208(33)	228(14)	278(41)
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L-2X}]^+$				245(28)	279(32)	313(22)		
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L-2X}]^+$				217(9)	251(7)	285(2)		
$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L-2X}]^+$				189(8)	223(14)	257(12)		
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L-2X}]^+$				161(12)	195(27)	229(10)		
$[\text{Cr}(\text{CO})\text{L-2X}]^+$	119(1)			133(39)	167(36)	201(38)		287(1)
$[\text{CrL-2X}]^+$	91(6)			105(100)	139(98)	173(100)		259(4)
$\text{Cr}(\text{CO})_2\text{CN}^+$	134(12)	134(15)	134(11)				134(8)	134(16)
$\text{Cr}(\text{CO})\text{CN}^+$	106(19)	106(21)	106(17)			106(64)	106(21)	106(43)
CrCl^+	87(55)	87(98)	87(55)					
CrCN^+	78(55)	78(95)	78(56)	78(98)	78(100)	78(98)	78(69)	78(70)
CrC^+	64(19)	64(41)	64(37)					
Cr^+	52(98)	52(98)	52(90)	52(90)	52(98)	52(90)	52(98)	52(100)

^a) L = Halogenalkylisocyanid, X = Cl bzw. F. - ^b) Weitere Linien: 123(7) L⁺, 87(30) [L-HCl]⁺, 97(18) [L-CN]⁺. - ^c) 122(32) [L-Cl]⁺, 87(95) [L-2Cl]⁺. - ^d) 165(8) [L-CN]⁺, 155(12) [L-HCl]⁺, 121(52) [L-2Cl]⁺. - ^e) Zusätzliche Peaks: 169(7) C₃F₇⁺, 157(8) CNC₃F₅⁺, 138(20) C₂F₆⁺, 131(8) C₃F₅⁺, 119(19) C₂F₅⁺, 100(28) C₂F₄⁺, 69(90) CF₃⁺. Metastabile Peaks: m* = 333.0 (387→359), 305.2 (359→331), 258.5 (312→284), 230.8 (284→256), 221.9 (275→247), 203.1 (256→228). - ^f) Zusätzliche Peaks: 219(6) C₄F₉⁺, 169(30) C₃F₇⁺, 138(69) C₂F₆⁺, 131(68) C₃F₅⁺, 119(68) C₂F₅⁺, 100(52) C₂F₄⁺, 69(77) CF₃⁺. Metastabile Peaks: m* = 382.8 (437→409), 271.4 (325→297), 252.6 (306→278).

Die ¹³C-chemischen Verschiebungen der metallständigen Isocyanid-C-Atome von 11 und 12 fallen exakt in den schmalen Bereich zwischen denen der Di- (4) und der Trichlormethylverbindung (5) (Exp. Teil). In den Massenspektren (Tab. 1) treten neben die sukzessive Carbonyl-Eliminierung aus dem Molekül-Ion zwei weitere Linienreihen, die sich von jener lediglich durch den Verlust von einem bzw. zwei Chloratomen unterscheiden. In letzterem Fall werden vermutlich vicinale Cl-Atome aus den Liganden herausgespalten, denn ein solcher Abbau wird in höherchlorierten *Methanderivaten* praktisch nicht beobachtet (vgl. 1.2.).

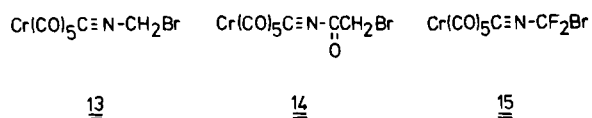
2. α -Halogenalkylisocyanide durch Halogenabspaltung aus halogenierten Kohlenwasserstoffen und Rekombination der α -Halogenalkylradikale mit $\text{Cr}^+(\text{CN})(\text{CO})_5$

Arylradikale können auch Kohlenstoff-Halogen-Bindungen homolytisch spalten, wobei die in der Reihe $\text{CCl} > \text{CBr} > \text{CI}$ abnehmenden Bindungsstärken diesen Prozeß bei Brom- und vor allem bei Iodverbindungen zusehends erleichtern.

Aryldiazonium-pentacarbonylcyanochromate zersetzen sich sogar schon in Tetrachlormethan unter *Chlorodediazonierung* und Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCl}_3$ (**5**), das wir auch in CHCl_3 erhalten hatten. Allerdings verlaufen diese Reaktionen wesentlich langsamer und mit schlechteren Ausbeuten als die *Protiodediazonierung* in Chloroform (1.2.), so daß sie nicht weiter verfolgt wurden. Dennoch kann bei fehlender CH-Aktivierung die Herausspaltung eines Chloratoms durchaus zu einer ernsthaften Konkurrenz für die H-Abstraktion werden, wie wir das beispielsweise im Falle von 1,1,1-Trichlorethan gesehen hatten (1.3.). Bereits früher war gezeigt worden, daß Phenylradikale in Mischungen aus CCl_4 und diversen Alkanen stets auch größere Mengen Chlorbenzol bilden⁷⁾.

2.1. Bromodediazonierungen

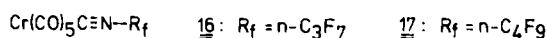
In Dibrommethan ist die Halogen- gegenüber der H-Abstraktion bereits eindeutig bevorzugt. Jedenfalls ergibt die langsame Zersetzung von $\text{PhN}_2^+ [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ in diesem Medium ein Substanzgemisch, das hauptsächlich aus dem Brommethyl- (**13**) und dem Bromacetylisocyanid-Komplex (**14**) sowie wenig (Benzoylisocyanid)pentacarbonylchrom (**3**) besteht. Wieder tritt hier der Carbo-nylenfang in Konkurrenz zur Rekombination der „einfachen“ primären (Aryl) und sekundären (Halomethyl) Radikale mit dem Cyanochrom(I)-Komplex. Eine Auftrennung des Gemisches wurde der geringen Substanzmenge wegen nicht versucht; die einzelnen Bestandteile konnten jedoch in den Summen-IR- und -Massenspektren sicher identifiziert werden.



Bei der Umsetzung in Dibromdifluormethan sind es zweifellos zuallererst die heterogenen Reaktionsbedingungen, die die Ausbeute an **15** so beeinträchtigen, daß davon lediglich ein IR-Spektrum aufgenommen werden konnte (Tab. 2). Interessanterweise ließ sich hier trotz 24-stündiger Reaktionsdauer kein Acylisocyanid-Komplex nachweisen.

2.2. Iododediazonierungen und Perfluoralkylisocyanide

Zur Herstellung perfluorierter Alkylisocyanid-Komplexe wurden die Perfluoralkyliodide $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{I}$ und CF_3I als Lösungsmittel und Reaktionspartner des radikalbildenden Ionenpaares $\text{ArN}_2^+ / [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ eingesetzt. Im Gegensatz zu den relativ rasch verlaufenden Protiodediazonierungen kommt hier die Stickstoff-Entwicklung nur sehr zögernd in Gang und dauert oft einen ganzen Tag an. Die schließlich isolierten Chromkomplexe **8**, **16** und **17** sind durchaus stabile farblose bis blaßgelbe kristalline Substanzen, die sich wie die α -Chloralkylisocyanid-Komplexe **4** und **5** durch einen hohen Dampfdruck auszeichnen. Die Abtrennung von mitentstandenen Iodbenzol und anderen flüchtigen organischen Produkten gestaltet sich dadurch schwierig. Neben der Säulenchromatographie hat sich hier die wiederholte Tieftemperatursublimation an hintereinandergeschaltete, auf unterschiedlichen Temperaturen befindliche Kühlfinger einigermaßen bewährt. Unter Kühlung und Schutzgas sind die Produkte ohne erkennbare Zersetzung monatelang haltbar.

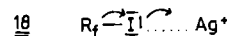


Ihre IR- und Raman-Spektren werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Die Massenspektren zeigen das gewohnte CO-Abspaltungsmuster aus Pentacarbonylstufen. Parallel dazu tritt im Abstand von 19 Masseneinheiten (minus F) eine zweite Linienreihe auf, die ebenso wie erstere von metastabilen Peaks begleitet ist (Tab. 1).

„Frei“ sind diese neuartigen perfluorierten Isocyanide nach den gängigen Verfahren nicht herstellbar. Auch Trifluormethylisocyanid konnte bisher nur in komplizierter mehrstufiger Reaktion und sehr schlechten Ausbeuten aus Trifluoracryloylfluorid und Trifluornitrosomethan erhalten werden. Eine zweite Synthesemethode für CF_3NC geht von dem keineswegs allgemein verfügbaren $\text{CF}_3\text{NHC}_2\text{F}_5$ aus und hat sich ebenso als ausgesprochen unergiebig erwiesen.

Wirklich Abhilfe geschaffen haben hier erst die Arbeiten von Lentz, durch die dieser Grundkörper einer breiteren, insbesondere auch komplexchemischen Verwendung zugeführt wurde¹⁹⁾. Allerdings bleiben Verfügbarkeit und Handhabung von freiem CF_3NC infolge des Syntheseaufwands und seiner ausgeprägten Neigung zu Polymerisation (und Isomerisierung) weiterhin so stark eingeschränkt, daß die „Synthese am Komplex“ aus einfachen Ausgangsmaterialien nach wie vor attraktiv erscheint.

Eine der Alkylierung analoge *ionische* Perfluoralkylierung von Cyanokomplexen war natürlich schon wegen der „falschen“ Polarität $\text{R}_f^\delta- - \text{I}^\delta+$ nicht zu erwarten. Auch durch Zusatz von Silber-Ionen ließ sich keine Umpolung des Reagens im Sinne von **18** erreichen, die zu AgI und Perfluoralkylisocyaniden hätte führen können. Andererseits wurden Perfluoralkylradikale schon lange mit gutem Erfolg präparativ eingesetzt²⁰⁾. Es überrascht daher nicht, daß die *radikalische* Perfluoralkylierung auch Methode der Wahl für den Aufbau von CF_3NC und seinen höheren Homologen am Komplex ist, wenngleich die Beschränkung auf eine Metallkomplex-Komponente und die geringen Ausbeuten noch nicht befriedigen können. Gebunden an die stabile und stabilisierende $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Matrix lassen sich die ungewöhnlichen spektroskopischen (vgl. Abschnitt 3) und chemischen Eigenschaften dieser Liganden jedoch bequem untersuchen.



3. Schwingungsspektren

Die IR-Frequenzen im Bereich von 2200–1900 cm^{-1} sowie sonstige charakteristische Schwingungsfrequenzen sämtlicher beschriebenen Pentacarbonyl(isocyanid)chrom-Komplexe sind zusammen mit ausgewählten Raman-Daten in Tab. 2 niedergelegt. Unter der Annahme einer idealisierten C_{4v} -Symmetrie sind für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR}$ drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen (Rassen $A_1(2)$ und E) sowie eine ebenfalls IR-aktive $\nu(\text{CN})[A_1]$ -Spezies zu erwarten. Infolge Symmetrierniedrigung durch R wird dazu häufig auch die zunächst nur Raman-aktive B_1 -Schwingung im IR beobachtbar. Dementsprechend werden meist vier oder fünf IR-Banden (sowie fünf Raman-Banden) gefunden, von denen jedoch nur die Zuordnung der intensivsten zur $\nu(\text{CO})_{\text{eq}}[E]$ -Schwingung unzweifelhaft erscheint. Jedenfalls kann die für Donorligand-substituierte Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ gültige Frequenzabfolge $\nu(\text{CO})_{\text{eq}}[A_1] > \nu(\text{CO})_{\text{eq}}[B_1] > \nu(\text{CO})_{\text{eq}}[E_1] > \nu(\text{CO})_{\text{ax}}[A_1]$ nicht automatisch für Verbindungen wie

Tab. 2. Charakteristische IR- und Raman-Daten (cm^{-1}) der beschriebenen Komplexverbindungen

	$\nu(\text{NC}) + \nu(\text{CO})$	Sonstige
1a,b)	2135s, 2050m, 1960sst, 1930m	
2a)	2108s, 2008Sch, 1970sst	1710m $\nu(\text{C}=\text{O})$
3a,b)	2110s, 2015m, 1970sst, 1930m	1712m $\nu(\text{C}=\text{O})$
3c,b)	2110s, 2010s, 1945sst	1685st $\nu(\text{C}=\text{O})$
4d)	2122m, 2058m, 2012s, 1975sst, 1944s	757m, 700m $\nu(\text{CCl})$
4c)	2131m, 2057m, 1944sst, 1990Sch	3007s $\nu(\text{CH})$; 739m, 697m $\nu(\text{CCl})$
5a ^e)	2122ss, 2089ss, 2018m,Sch, 1985sst, 1954st, 1950st,b	
5a ^c)	2129s, 2095s, 2021st, 1953sst, 1928st,Sch	766m $\nu(\text{CCl})$
5a ^e)(Raman)	2115s ^f , 2017sst, 2010sst	
5b ^e)	2081ss, 2005m, 1985sst, 1953m, 1936m,b	
5b ^c)	2118ss, 2087s, 2021m, 1986m,Sch, 1954sst, 1907st	766m $\nu(\text{CCl})$
5b ^e)(Raman)	2110s ^f , 2017sst, 2007sst, 1985s, 1935s,b	
6a)	2132s, 2105s, 1982sst, 1952m	1025st $\nu(\text{CF})$; 832st $\nu(\text{CCl})$
6c)	2130s, 2100s, 1970sst,b	1105st $\nu(\text{CF})$; 825st $\nu(\text{CCl})$
8a)	2120ss, 2112ss, 2010m,Sch, 1990sst, 1958st, 1938m,b	1205st $\nu(\text{CF})$
8a)	2128ss,Sch, 2115ss, 1985sst,b	1215st, 1175st $\nu(\text{CF})$
9a)	2123s, 2020Sch, 1987sst, 1856sst,b	1710st $\nu(\text{C}=\text{O})$
9c)	2122s, 2040Sch, 1987Sch, 1955st, 1882st,b	1693st $\nu(\text{C}=\text{O})$
10a)	2121s, 2035m, 1992s, 1970sst, 1938s	
10c)	2145st, 2048st, 1945sst,b	775s, 725s $\nu(\text{CCl})$
11d)	2119s, 2020m, 1975sst, 1945s	
11c)	2118m, 2033m, 1949sst	773s, 746s $\nu(\text{CCl})$
12d)	2121s, 2040ss, 2008ss, 1975sst, 1945m,Sch	770st, 740m, 695st $\nu(\text{CCl})$
12c)	2120m, 2030m,Sch, 1950sst,b	760st, 738s, 698st $\nu(\text{CCl})$
13a)	2130s, 2055s, 1960sst	
14a)	2110s, 2030s, 1980sst, 1955Sch	1732st $\nu(\text{C}=\text{O})$
14c)	2110Sch, 1945sst	1730st $\nu(\text{C}=\text{O})$
15a)	2143s, 2105s, 1985sst, 1950st	1160st, 1135st $\nu(\text{CF})$
16a)	2120ss, 2110ss, 2010ss, 1985sst, 1957m, 1928m,b	1242st, 1215st, 1180st, 1155m, 1145m $\nu(\text{CF})$
16c)	2120ss, 1980sst,b	1242st, 1210st, 1180st, 1162st, 1140st $\nu(\text{CF})$
17 ^e)	2105ss, 2015m, 1990sst, 1959m,b	
17c)	2110ss,Sch, 1970sst,b 1930m,Sch	1346s, 1233m 1194s, 1172s, 1127m $\nu(\text{CF})$
17 ⁱ)(Raman)	2112.5m ^f , 2019.7sst, 1928s,b	
17 ^k)(Raman)	2112.7s ^f , 2024m, 2006.5sst, 1961.5ss	

a) In *n*-Pentan. - b) Substanzgemisch, vgl. Text. Die Meßdaten stammen von der reinen Verbindung, siehe Lit.⁸⁾. - c) In KBr. - d) In Cyclohexan. - e) In *n*-Hexan. - f) Polarisierbar. - g) Als Film zwischen NaCl-Platten. - h) In CH_2Cl_2 . - i) Schmelze. - k) Fest.

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR}_f$ übernommen werden, die ausschließlich starke und sehr starke π -Akzeptoren enthalten²¹⁾. Ebenso problematisch ist in diesen Fällen die Einordnung der $\nu(\text{CN})[\text{A}_1]$ -Moden, die nicht notwendig die höchsten Frequenzen haben [und vermutlich stark mit den

gleichrassigen $\nu(\text{CO})_{\text{ax}}$ - und/oder $\nu(\text{CO})_{\text{eq}}$ -Schwingungen koppeln²²⁾]. So zeigen am Isocyanokohlenstoff ¹³C-markierte Derivate von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCN}$ ²³⁾ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ gerade auf der langwelligen Seite der $\nu(\text{CO}) + \nu(\text{CN})$ -Bandenmuster die deutlichsten Isotopenverschiebungen.

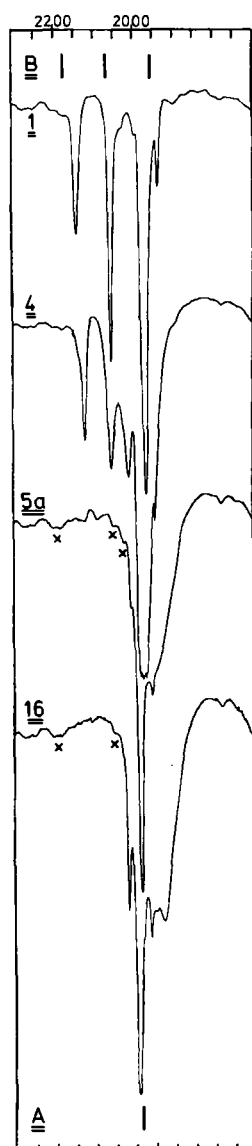


Abb. 1. IR-Lösungsspektren (*n*-Hexan) der Komplexverbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_2\text{Cl}$ (1), $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCHCl}_2$ (4), $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ (5a) und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNnC}_3\text{F}_7$ (16) im Bereich $2300-1700\text{ cm}^{-1}$. Lösungsmittelbanden sind mit (x) markiert. Zu Vergleichszwecken sind die Bandenlagen von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (A) und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCH}_3$ (B) eingezeichnet

Ein weiteres Problem stellen die beim sukzessiven Ersatz der H-Atome im Methylisocyanid-Komplex durch Chlor- oder Fluoratome bzw. Perfluoralkylgruppen sprunghaft fallenden Intensitäten einiger IR-Banden (besonders derjenigen um 2100 cm^{-1}) dar, die teilweise nur noch in hochkonzentrierten Lösungen erkennbar sind (Abb. 1)²⁴. Dies spiegelt die wachsende elektronische Ähnlichkeit zwischen den Pentacarbonylchromverbindungen der höher halogenierten Isocyanide und Hexacarbonylchrom selbst wider, das nur mehr eine IR-aktive Bande besitzt (T_{1u} , Abb. 1)²⁵. Parallel hierzu zeigen die stetig nach höheren Wellenzahlen wandernden $\nu(\text{CO})[\text{E}]$ -Banden eine fortschreitende Verringerung der durch den funktionellen Isocyanidliganden insgesamt auf den Pentacarbonylchrom-Rest aufgetragenen Elektronendichte (σ - π) an, was einmal mehr die Akzeptorqualitäten

dieser Isocyanide etwa ab CNCHCl_2 unterstreicht. Eine Interpretation der zum Teil überraschenden „shifts“ in den übrigen Schwingungsmoden (Abb. 1) muß jedoch eingehenderen schwingungsspektroskopischen Analysen vorbehalten bleiben.

Bandenlagen und -gestalt der in α - und β -Position partiell chlorierten Ethylisocyanidkomplexe 10–12 gleichen erwartungsgemäß denen der Methyl-derivate entsprechenden (α -)Substitutionsgrades; eine Erhöhung der Zahl der β -Chloratome hat offenbar keine Auswirkungen auf die Schwingungen des Carbonylgerüsts.

Interessanterweise unterscheiden sich auch die IR-Spektren der gelegentlich als Nebenprodukte anfallenden Acyl- und Aroylisocyanidkomplexe nur wenig von denen der höher halogenierten Methylisocyanidkomplexe (Tab. 2). Auffallend ist wieder die breite Absorption unterhalb von 1950 cm^{-1} , die hier bei noch kleinerer Wellenzahl und intensiver erscheint und Markierungsexperimenten zufolge zumindest $\nu(\text{CN})$ -Anteile enthält. Dies gilt in besonderem Maße für das durch Koordination an zwei Komplexfragmente stabilisierte Carbonyldiisocyanid 9, bei dem besagte Bande extrem langwellig liegt (1856 cm^{-1}) und eine Halbwertsbreite von 71 cm^{-1} erreicht²⁶. Es versteht sich von selbst, daß auch bei diesen eher noch komplizierteren Vibratoren Bandenzuordnungen aufgrund des hier vorgelegten Materials lediglich spekulativer Natur sein können. Jedoch sind systematische Untersuchungen im Gange, von denen wir uns Antworten auf die noch offenen Fragen erwarten²⁷.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit, den Herren Dr. M. Moll (Erlangen) und Dr. A. Völkl (Berlin) für die Aufnahme der Kernresonanzspektren sowie Herrn Dr. P. Merbach (Erlangen) für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Lösungsmittel waren über Natrium [*n*-Pentan, Petrolether ($40-60^\circ\text{C}$)] oder über P_4O_{10} (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$, $\text{CHCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$) getrocknet und N_2 -gesättigt. Für chromatographische Trennungen wurde Kieselgel (Fa. Merck, $0.063-0.200\text{ mm}$) verwendet. Die Herstellung von $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ ²⁸, $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ ²⁸, $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ ²¹, $[\text{ArN}_2]\text{X}$ (Ar = $4\text{-ClC}_6\text{H}_4$, Ph; X = Cl, BF_4)^{29,14b} erfolgte nach Literaturvorschriften.

IR-Spektren: Zeiss IMR 16, Perkin Elmer 621 und 983. – Raman-Spektren: CARY 82 Ramanspektrometer, SPEX RAMALOG Doppelspektrometer. – ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektren: Jeol INM C 60 HL, Jeol INM PS 100, Jeol FX 90 Q. – Massenspektren: Varian CH 5, Anregungsenergie 70 eV . – Elementaranalysen (C,H,N): Heraeus, CNH-Rapid. – Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Büchi Modell 510.

Versuche zur Herstellung von Pentacarbonyl(chlormethylisocyanid)chrom (1)

a) 50 ml Chlormethan werden bei -60°C in einem 250-ml -Dreihalskolben auf 1.47 g (6.07 mmol) $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ kondensiert. Die entstehende Suspension wird mit 1.06 g (6.06 mmol) $[4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{Cl}$ versetzt und langsam auf -30°C erwärmt. Nach 5 h wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit $150\text{ ml } n$ -

Pentan extrahiert. Sublimation des zur Trockne gebrachten Extrakts ergibt ein durch ölige Beimengungen verunreinigtes Rohprodukt, das durch Waschen mit kaltem Pentan weiter gereinigt werden kann. — MS: m/z (^{52}Cr , ^{35}Cl) (rel. Int. %) = 295 (65) $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 267 (4), 239 (5), 211 (16), 183 (86), 155 (100) $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{CNC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ bzw. $[\text{Cr}(\text{CO})_{n+1}\text{CNCH}_2\text{Cl}]^+$ ($n = 4-0$); 127 (60) $[\text{CrCNCH}_2\text{Cl}]^+$; 219 (8), 191 (5), 163 (10), 135 (9), 107 (27), 79 (60) $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{CNH}]^+$ ($n = 5-0$); 134 (20), 106 (29), 78 (58) $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{CN}]^+$ ($n = 2-0$); 76 (8) $[\text{CHCl}=\text{C}=\text{O}]^+$, 49 (7) $[\text{CH}_2\text{Cl}]^+$.

b) 2.40 g (6.88 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und 1.33 g (6.93 mmol) $[\text{PhN}_2]\text{BF}_4$ werden unter N_2 -Schutz in den Glaseinsatz eines 300-ml-Autoklaven (Fa. Roth) gebracht. Nun kondensiert man ca. 50 ml Chlormethan auf, verschließt den Autoklaven und läßt 3 h bei Raumtemp. reagieren. Nach Entlastung des Druckgefäßes (Rückkondensation von CH_3Cl) arbeitet man wie unter a) beschrieben weiter auf, wobei ein öliges Produkt resultiert. — MS: m/z (^{52}Cr , ^{35}Cl) (rel. Int. %) = 323 (69) $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(=\text{O})\text{Ph}]^+$; 295 (85), 267 (45), 239 (69), 211 (78), 183 (89) $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{CNC}(=\text{O})\text{Ph}]^+$ bzw. $[\text{Cr}(\text{CO})_{n+1}\text{CNC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]^+$ ($n = 4-0$); 155 (94) $[\text{CrCNC}(=\text{O})\text{CH}_2\text{Cl}]^+$; 127 (71) $[\text{CrCNCH}_2\text{Cl}]^+$; 219 (58), 191 (25), 163 (71), 135 (49), 107 (67), 79 (87) $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{CNH}]^+$ ($n = 5-0$); 134 (73), 106 (76), 78 (100) $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{CN}]^+$ ($n = 2-0$); 77 (82) Ph^+ ; 76 (35) $[\text{CHCl}=\text{C}=\text{O}]^+$.

Pentacarbonyl(dichlormethylisocyanid)chrom (4): In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Überdruckventil werden 1.30 g (5.37 mmol) $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ in 50 ml Dichlormethan gelöst. Es wird auf -78°C abgekühlt und mit 1.00 g (5.72 mmol) $[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{Cl}$ versetzt. Man entfernt die Kältemischung, läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt, bis keine Gasentwicklung mehr feststellbar ist (ca. 3 h). Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. sublimiert, wobei eine erste ölige Fraktion verworfen wird. Das blaßgelbe Produkt **4** (Ausb. 0.40 g, 25%) schmilzt bei 45°C und ist bei -25°C unter Inertgas längere Zeit stabil; bei Raumtemp. zersetzt es sich allmählich. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 7.92$ (s, CHCl_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 66.0$ (d, CHCl_2), 188.4 (CN), 212.9 (CO_{eq}), 214.1 (CO_{ax}).

$\text{C}_7\text{HCl}_2\text{CrNO}_5$ (302.0) Ber. C 27.84 H 0.33 N 4.64
Gef. C 28.03 H 0.25 N 4.52

Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom (5a): 1.05 g (3.01 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ werden in 40 ml Chloroform gelöst. Die Lösung wird auf -40°C abgekühlt und mit 0.70 g (3.65 mmol) $[\text{PhN}_2]\text{BF}_4$ versetzt. Dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen, rührt noch 3 h und zieht anschließend das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab. Der Rückstand wird mit 250 ml Petrolether extrahiert. Nach Abziehen des Solvens bleibt ein gelbbraunes Pulver zurück, das für weitere Umsetzungen bereits genügend rein ist (0.84 g, 83%). Restverunreinigungen lassen sich durch Chromatographie an Kieselgel (Petrolether, 15-cm-Säule) entfernen. Das so erhaltene hellgelbe Produkt [Schmp. 99°C (Zers.)] ist in Petrolether, Ether und CH_2Cl_2 sehr gut, in CH_3CN weniger gut löslich und zersetzt sich bei Raumtemp. in Lösung wie als Festsubstanz auch unter Stickstoff relativ schnell. Bei -25°C kann es mehrere Wochen aufbewahrt werden. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 82.6$ (CCl_3), 200.7 (CN), 212.6 (CO_{eq}), 213.5 (CO_{ax}).

$\text{C}_7\text{Cl}_3\text{CrNO}_5$ (336.4) Ber. C 24.99 N 4.16
Gef. C 24.96 N 4.02

$\text{Cr}(\text{CO})_5(^{13}\text{CNCCl}_3)$ (**5b**) wird analog zu **5a** aus $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und $[\text{PhN}_2]\text{BF}_4$ hergestellt.

Umsetzung von $[\text{PhN}_2]^+ / [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ in Chloroform unter CO-Druck: Ein 250-ml-Roth-Autoklav mit Glaseinsatz wird unter

N_2 -Schutz mit 1.50 g (4.30 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und 0.83 g (4.32 mmol) $[\text{PhN}_2]\text{BF}_4$ beschickt und durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff gekühlt. Hierzu gibt man 50 ml absol., auf -65°C vorgekühltes Chloroform, verschließt den Autoklaven, evakuiert und preßt CO (5 bar) auf. Anschließend wird das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung mit einem kräftigen Magnetührer 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entlastung des Druckgefäßes und der üblichen Aufarbeitung (vgl. **5a**) verbleiben 1.30 g (91%) Rohprodukt bzw. nach Sublimation i. Hochvak. 860 mg (2.56 mmol, 60%) analysenreines **5a**. Ein Acylisocyanidkomplex konnte nicht nachgewiesen werden.

Umsetzung von $[\text{PhN}_2]^+ / [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ in Chloroform in O_2 -Atmosphäre: 1.50 g (4.30 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und 0.83 g (4.32 mmol) $[\text{PhN}_2]\text{BF}_4$ werden in einen 250-ml-Dreihalskolben eingewogen. Es wird auf -60°C abgekühlt und mit 50 ml absol. Chloroform versetzt, das zuvor ebenfalls auf diese Temp. gebracht wurde. Dann evakuiert man das Reaktionsgefäß kurz und gibt mittels einer Gasburette 110 ml (4.5 mmol, Ansatz 1) bzw. 11 ml (0.45 mmol, Ansatz 2) Sauerstoff von 25°C zu. (Dabei ist darauf zu achten, daß auch die Schlauchverbindungen zwischen Gasburette und Kolben O_2 -gespült sind). Man rührt noch ca. 10 min bei -60°C , entlastet vorhandenen Unterdruck durch N_2 -Zugabe (ohne jedoch zu spülen!) und läßt dann langsam auf Raumtemp. erwärmen. Nach 3 h wird zur Trockne eingeeengt und der Rückstand portionsweise mit insgesamt 150 ml *n*-Pentan extrahiert. Die Ausbeuten an **5a** belaufen sich auf $< 1\%$ (Ansatz 1) bzw. 28% (Ansatz 2). Der pentanunlösliche Feststoff aus beiden Reaktionen wird mit 40 ml N_2 -gesättigtem Wasser gewaschen, getrocknet und in Chloroform aufgenommen. Aus der eingeeengten Lösung kristallisiert μ -Carbonyldiisocyanid-bis(pentacarbonylchrom) (**9**) in Form orangeroter Nadeln aus. Ausb. 70% (Ansatz 1) bzw. 40% (Ansatz 2).

Pentacarbonyl(dichlorfluormethylisocyanid)chrom (6): In einen auf -78°C gekühlten 250-ml-Dreihalskolben werden ca. 40 ml CHCl_2F kondensiert. Hierzu gibt man nacheinander 1.40 g (4.02 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und 0.77 g (4.02 mmol) $[\text{PhN}_2]\text{BF}_4$, verschließt den Kolben mit einem über einen Kryostaten auf -40°C gehaltenen Intensivkühler mit Überdruckventil und läßt die heterogene Reaktionsmischung zum schwachen Rückfluß erwärmen (ca. 15°C). Nach 4 h kondensiert man das Lösungsmittel ab, extrahiert das Produkt mit 120 ml Petrolether und engt die Extrakte zur Trockne ein. Die weitere Reinigung erfolgt entweder durch Chromatographie an Kieselgel (Petrolether, 15-cm-Säule) oder durch Sublimation i. Hochvak. (30°C). Die hellgelbe Substanz (Ausb. 0.97 g, 76%) schmilzt unzersetzt bei 62°C .

$\text{C}_7\text{Cl}_2\text{CrFNO}_5$ (320.0) Ber. C 26.27 N 4.38
Gef. C 26.54 N 4.39

Pentacarbonyl(trifluormethylisocyanid)chrom (8): In einen 250-ml-Dreihalskolben mit Intensivkühler werden 1.90 g (5.46 mmol) $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ eingewogen. Anschließend kühlt man den Kolben auf -78°C , den Kühler auf -60°C und kondensiert 10 ml CF_3I ein. Die Reaktionsmischung wird mit 1.05 g (5.47 mmol) $[\text{PhN}_2]\text{BF}_4$ versetzt und auf -18°C erwärmt, wobei das Lösungsmittel schwach zu sieden beginnt. Nach 8 h wird das Lösungsmittel abkondensiert, der Rückstand mit Petrolether extrahiert (150 ml) und die nach Abdampfen des Petrolethers verbleibende Substanz i. Hochvak. an einen auf -30°C gehaltenen Kühlfinger sublimiert. Es scheidet sich wenig öliges Produkt ab, das durch sein IR-Spektrum charakterisiert wurde.

Pentacarbonyl(1,2-dichlorethylisocyanid)chrom (10): Die Lösung von 1.86 g (5.33 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ in 50 ml 1,2-Dichloräthan wird auf -35°C abgekühlt und mit 1.03 g (5.37 mmol) $[\text{PhN}_2]\text{BF}_4$ versetzt. Dann läßt man die Suspension auf Raumtemp.

kommen, rührt noch 3 h und zieht das Lösungsmittel ab. Mehrmalige Extraktion des Rückstandes mit insgesamt 120 ml Petrolether und Weiterbehandlung wie bei **6** ergibt 0.30 g (19%) blaßgelbes Produkt mit Schmp. 70°C. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.36 (d, 2H, CH₂), 6.45 (s, 1H, CH).

C₈H₃Cl₂CrNO₅ (316.0) Ber. C 30.40 H 0.96 N 4.43
Gef. C 30.59 H 1.00 N 4.33

Pentacarbonyl(1,1,2-trichlorethylisocyanid)chrom (11): Aus 0.45 g (1.29 mmol) NEt₄[Cr(CN)(CO)₅] und 0.25 g (1.30 mmol) [PhN₂]-BF₄ in 20 ml 1,1,2-Trichlorethan werden wie für **10** beschrieben 0.32 g (77%) eines hellgelben Produkts mit Schmp. 61°C synthetisiert. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 4.83 (s, CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 55.8 (t, CClH₂), 83.7 (CCl₂), 192.8 (CN), 212.9 (CO_{eq}), 214.1 (CO_{ax}).

C₈H₂Cl₃CrNO₅ (350.5) Ber. C 27.41 H 0.57 N 3.99
Gef. C 27.54 H 0.56 N 3.99

Pentacarbonyl(1,1,2,2-tetrachlorethylisocyanid)chrom (12): Analog zur Herstellung von **10** werden 0.78 g (2.30 mmol) NEt₄[Cr(CN)(CO)₅] und 0.43 g (2.30 mmol) [PhN₂]-BF₄ in 30 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan zur Reaktion gebracht. Die entsprechende Aufarbeitung ergibt 0.73 g (86%) **12** mit Schmp. 64°C (Zers.). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.28 (s, CCl₂H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 77.8 (d, CCl₂H), 87.4 (CCl₂), 196.4 (CN), 212.7 (CO_{eq}), 213.5 (CO_{ax}).

C₈HCl₄CrNO₅ (384.9) Ber. C 24.96 H 0.26 N 3.64
Gef. C 24.32 H 0.34 N 3.55

Pentacarbonyl(heptafluorpropylisocyanid)chrom (16): Die in einem Schlenkrohr befindliche Suspension von 1.74 g (5.00 mmol) NEt₄[Cr(CN)(CO)₅] in 25 ml C₃F₇I wird auf -40°C abgekühlt und mit 0.96 g (5.00 mmol) [PhN₂]-BF₄ versetzt. Dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen und 16 h rühren, wobei anfangs eine schwache Gasentwicklung beobachtet wird. Das Lösungsmittel wird abkondensiert, der Rückstand mit Petrolether extrahiert und das aus der Petroletherphase erhaltene Rohprodukt durch wiederholte Sublimation i. Hochvak. oder besser durch Chromatographie an Kieselgel (Petrolether, 15-cm-Säule) gereinigt. Hellgelbe Blättchen, Schmp. 27°C, Ausb. 0.28 g (15%).

C₉CrF₇NO₅ (387.1) Ber. C 27.92 N 3.62
Gef. C 27.59 N 3.97

Pentacarbonyl(nonafluorbutylisocyanid)chrom (17): 1.72 g (4.94 mmol) NEt₄[Cr(CN)(CO)₅] werden in 25 ml C₄F₉I mit 0.95 g (4.94 mmol) [PhN₂]-BF₄ umgesetzt (vgl. **16**). Es resultieren 0.43 g (20%) blaßgelbes **17** mit Schmp. 34°C.

C₁₀CrF₉NO₅ (437.1) Ber. C 27.41 N 3.21
Gef. C 28.53 N 2.94

CAS-Registry-Nummern

1: 68927-88-8 / **2**: 106064-94-2 / **3**: 15365-59-0 / **4**: 68927-86-6 / **5a**: 68927-87-7 / **5b**: 106064-96-4 / **6**: 106064-95-3 / **8**: 88902-50-4 / **9**: 106064-97-5 / **10**: 106064-98-6 / **11**: 106064-99-7 / **12**: 106065-00-3 / **13**: 106065-01-4 / **14**: 106065-02-5 / **15**: 106065-03-6 / **16**: 106065-04-7 / **17**: 106065-05-8 / Na[Cr(CN)(CO)₅]: 14971-41-6 / NEt₄[Cr(CN)(CO)₅]: 82675-16-9 / NEt₄[Cr(¹³CN)(CO)₅]: 106065-

07-0 / [PhN₂]-BF₄: 369-57-3 / [4-ClC₆H₄N₂]-Cl: 2028-74-2 / CH₃Cl: 74-87-2 / CH₂Cl₂: 75-09-2 / CHCl₃: 67-66-3 / CHCl₂F: 75-43-4 / CF₃I: 2314-97-8 / ClCH₂CH₂Cl: 107-06-2 / Cl₂CHCH₂Cl: 79-00-5 / Cl₂CHCHCl₂: 79-34-5 / C₃F₇I: 754-34-7 / C₄F₉I: 423-39-2

- ¹¹ IX. bzw. II. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 29.
- ¹² W. P. Fehlhammer, F. Degel, *Angew. Chem.* **91** (1979) 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 75.
- ¹³ W. P. Fehlhammer, F. Degel, H. Stolzenberg, *Angew. Chem.* **93** (1981) 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 214.
- ¹⁴ G. Beck, *Dissertation*, Freie Univ. Berlin 1987.
- ¹⁵ W. P. Fehlhammer, G. Christian, G. Beck, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ¹⁶ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Aufl., S. 616, John Wiley, New York 1985.
- ¹⁷ R. F. Bridger, G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3754.
- ¹⁸ Reines **1** fiel bei der Umsetzung von Cr(CO)₅CNCl₃ mit *t*-BuSH als Nebenprodukt an.
- ¹⁹ E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, *Tabellen zur Strukturklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, S. H45, Springer Verlag, Berlin 1981.
- ²⁰ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 393, Thieme, Stuttgart 1973.
- ²¹ D. L. Cronin, J. R. Wilkinson, L. J. Todd, *J. Magn. Reson.* **17** (1975) 353; E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 209.
- ²² Vergleichsmaterial: B. E. Mann, B. F. Taylor, *¹³C NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1981.
- ²³ Siehe Lit.⁶, S. 609.
- ^{24a} R. Werner, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **28** (1969) 2407. — ^{24b} F. Tröndlin, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2494.
- ²⁵ Über analoge zweikernige Mangan- und Rheniumkomplexe berichten H. Behrens, G. Landgraf, P. Merbach, M. Moll, K.-H. Trummer, *J. Organomet. Chem.* **253** (1983) 217.
- ²⁶ R. Stroh in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. IV/1b, S. 1050ff., Thieme, Stuttgart 1965. — Vgl. auch T. Ohta, I. Mizoguchi, *Int. J. Chem. Kinet.* **12** (1980) 717; S. Gäb, W. V. Turner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 48; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 50.
- ²⁷ W. P. Fehlhammer, C. Moinet, *J. Organomet. Chem.* **260** (1984) C 55.
- ²⁸ Daß dabei doch geringe Mengen des isomeren Cr(CO)₅CNCHClCHCl₂ mitentstanden sind, deckt die Umsetzung von **11** mit Zn/CH₃CO₂H zu den leichter trennbaren Vinylisocyanid-Komplexen Cr(CO)₅CNCl=CH₂ und Cr(CO)₅CNCH=CHCl auf.
- ²⁹ D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **24** (1984) 523; D. Lentz, *Chem. Ber.* **117** (1984) 415.
- ³⁰ Vgl. z. B. T. Yasumura, R. J. Lagow, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3108.
- ³¹ J. Mink, W. P. Fehlhammer, E. Bär, G. Beck, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- ³² Vgl. z. B. M. Höfler, W. Kemp, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1934.
- ³³ G. Christian, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 184.
- ³⁴ Dagegen sind diese Schwingungen im Raman-Spektrum gut beobachtbar.
- ³⁵ Auf die frappierende Ähnlichkeit der IR-Spektren von **8**, **16** und **17** mit dem von Cr(¹²CO)₅(¹³CO) [P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, S. 184, Academic Press, London 1975] sei hingewiesen.
- ³⁶ G. Christian, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg 1982; vgl. auch Lit.¹⁵.
- ³⁷ J. Mink, W. P. Fehlhammer, E. Bär, G. Beck, in Vorbereitung.
- ³⁸ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in G. Brauer (Ed.) *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart 1981.
- ³⁹ B. Hirsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30** (1897) 1148.

[260/86]