

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

LXXXI*. α -METHOXYPHENYLACETONITRIL(PENTACARBONYL)CHROM(0) DURCH REAKTION VON PENTACARBONYL[METHOXY(PHENYL)CARBEN]- CHROM(0) MIT KALIUMCYANID

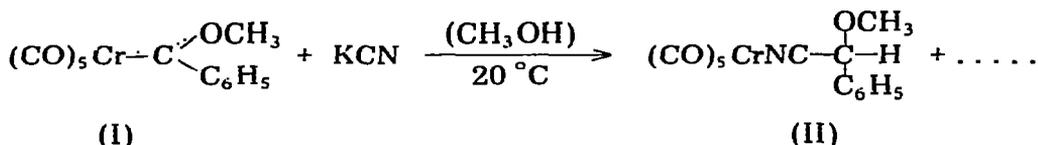
E.O. FISCHER*, S. FONTANA** und U. SCHUBERT

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität, München (Deutschland)

(Eingegangen den 20. März 1975)

Der Carbenligand von Methoxy(phenyl)- bzw. -(methyl)carben-Komplexen des Chrom(0) lässt sich, z.T. unter sehr milden Bedingungen, in die H—X-Bindung von Chlorwasserstoff (X = Cl) oder Carbonsäuren (X = O) einschieben [2]. Umsetzungen der Carben-Komplexe mit den Alkalisalzen solcher Säuren in einem polaren protischen Lösungsmittel wie Methanol versprachen weitere Einblicke in den Ablauf dieser Reaktionen zu geben.

Während Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0) (I) mit Natriumacetat in Methanol nicht im Sinne einer Insertionsreaktion reagierte, erhielten wir unter gleichen Bedingungen mit Kaliumcyanid u.a., allerdings nur in geringer Ausbeute, ein gelbes Öl, das spektroskopisch als α -Methoxyphenylacetonitril-(pentacarbonyl)chrom(0) (II) identifiziert werden konnte.



Ob dieser neue Komplex II durch eine Additions-/Umlagerungsreaktion direkt aus I gebildet wird oder durch Komplexierung des möglicherweise zunächst frei entstandenen Nitrils lässt sich noch nicht entscheiden.

Spektroskopische Untersuchungen

Das Massenspektrum von II (Atlas CH4, Ionenquelle TO4, Ofenschiffchen, 50 eV) zeigt ausgehend vom Massenpeak des Molekülions (m/e 339; 26%) die für Metallcarbonyle typische stufenweise Eliminierung der CO-Liganden [3]

*LXXX. Mitteilung siehe Ref. 1.

**Jetzige Anschrift: Fac. de Ing., Univ. Cent. Venezuela, Caracas (Venezuela).

zum Ion $[\text{CrNCCH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5]^+$ (m/e 199;100%). Daneben wird mit geringer Intensität auch primäre OCH_3 -Abspaltung mit nachfolgendem Abbau der CO-Liganden beobachtet. Das Ion des Nitrilliganden (m/e 147;45%) zerfällt hauptsächlich unter Eliminierung eines OCH_3 -Radikals zum Ion $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCN}]^+$ (m/e 116;85%), aus dem anschliessend HCN abgespalten wird. Weitere Zerfallswege führen durch aufeinanderfolgende CH_3 - und HCN-Eliminierung zum Ion $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$ bzw. durch CN-Abspaltung zum Ion $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)]^+$.

Durch die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten chemischen Verschiebungen der in II enthaltenen Protonen [τ 2.38(S,5), 4.23(S,1), 6.39(S,3) ppm; Aceton- d_6 , rel. $\text{CD}_2\text{HCOCD}_3$ (τ 7.91 ppm); 30 °C; Jeol C-60HL] wird zusätzlich zum Massenspektrum die Gruppierung $\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ bestätigt.

Das IR-Spektrum von II (Benzol; Perkin—Elmer Modell 21, LiF-Optik, Bereich 2500-1800 cm^{-1}) zeigt die für quasioktaedrische $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -L-Moleküle typischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 2072w, 1982w(sh), 1942vs und 1914s cm^{-1} . Eine weitere sehr schwache Absorption in diesem Bereich bei 2245 cm^{-1} wird der $\nu(\text{CN})$ -Schwingung zugeordnet. Ihre Lage spricht eindeutig für das Vorhandensein eines Nitrilkomplexes; bei einem entsprechenden Isonitrilkomplex wäre sie bei kleineren Wellenzahlen zu erwarten gewesen.

Präparative Vorschrift

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, Mg) und von Sauerstoff befreit.

Eine Lösung von 4 mmol (0.28 g) KCN in ca. 40 ml Methanol wird bei Raumtemperatur portionsweise mit 4 mmol (1.25 g) $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ [4] versetzt, wobei sie sich gelb färbt. Man rührt noch ca. 6 h bei Raumtemperatur (die Lösung wird nach einiger Zeit braun und etwas trüb) und entfernt anschliessend das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der hellbraune, etwas ölige Rückstand wird mit Äther extrahiert. Nach Abfiltrieren des ungelösten Anteils über eine G3-Fritte wird das Lösungsmittel wieder abgezogen, der Rückstand mit Benzol aufgenommen und an einer wassergekühlten Säule (3 × 25 cm) über Kieselgel (Fa. Merck, 0.06-0.20 mm) mit Benzol/Hexan (1/1) chromatographiert. Es wird nur eine gelbe Zone beobachtet, die eluiert und am Hochvak. von den Lösungsmitteln befreit und getrocknet wird. Das so erhaltene gelbe, wenig temperaturempfindliche Öl wird spektroskopisch als II identifiziert. Ausb. 35 mg (2.5% bez. auf I).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, U. Schubert, W. Kalbfus und C.G. Kreiter, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 2 U. Schubert und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3882.
- 3 J. Müller, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 653.
- 4 E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dötz, J. Müller und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P29.