

Preliminary communication

REAKTIONEN VON PHOSPHOR-YLIDEN MIT ÜBERGANGSMETALL- VERBINDUNGEN

IX*. KOMPLEXE MIT UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTEN IMINEN

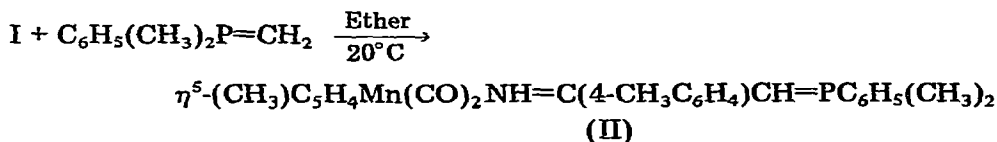
L. KNOLL*

Anorganisch-chemisches Institut der Universität zu Köln, Greinstr. 6, 5000 Köln 41 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 3. Dezember 1979)

Dass Phosphor-Ylide Peripheriereaktionen an koordinierten Liganden eingehen, konnte bei Reaktionen mit binären Metallcarbonylkomplexen gezeigt werden [2,3]. Darüber hinaus zeigten Umsetzungen von Phosphor-Yliden mit $(\text{CO})_5\text{CrNCR}$ -Komplexen [4] erstmals, dass dieses Reaktionsprinzip auch auf koordinierte Nitrilliganden anwendbar ist. Die entstehenden Phosphoranylideniminoacyl-Komplexe dienen als geeignete Ausgangssubstanzen zur Darstellung von β -Aminovinylphosphoniumsalzen. In Fortführung dieser Arbeiten wurde das reaktive Verhalten von Phosphor-Yliden gegenüber Nitrilliganden untersucht, die an elektronenreichen Zentralmetallen koordiniert sind.

Bei der Umsetzung von photochemisch in THF-Lösung dargestelltem $\eta^5\text{-(CH}_3\text{)}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2\text{THF}$ mit *p*-Tolunitril kann $\eta^5\text{-(CH}_3\text{)}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2\text{NC(4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{)}$ (I) in gelben, luftempfindlichen und in allen organischen Lösungsmitteln löslichen Kristallen isoliert werden. Die spektroskopischen Eigenschaften von I (KBr-Pressling: $\nu(\text{CO})$: 1930, 1858 cm^{-1} , $\nu(\text{CN})$: 2210 cm^{-1}) ähneln denen anderer, schon bekannter Nitrilkomplexe [5].

Setzt man I in etherischer Lösung mit Dimethylmethylenphenylphosphoran um, erhält man rote Kristalle von $\eta^5\text{-(CH}_3\text{)}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2\text{NH=C(4-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{)CH=PC}_6\text{H}_5\text{(CH}_3\text{)}_2$ (II).

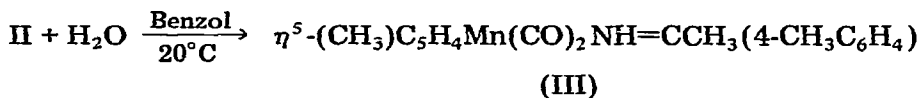


Das IR-Spektrum (KBr-Pressling: 1895 und 1818 cm^{-1}) von II zeigt eine stark langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen gegenüber denen des Nitrilkomplexes I. Die zusätzlich auftretenden Banden bei 3340 und 1512 cm^{-1} können den $\nu(\text{NH})$ - bzw. $\nu(\text{C=N})$ -Schwingungen zugeschrieben werden. Die Struktur des neuen Liganden wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II belegt.

*VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

(C₆D₆, TMS extern: δ 4.41 (NH); 4.27 und 4.08 (C₅H₄); 3.78 ($J(\text{HH})$ 18.3 Hz) (CH_{ylid}); 1.80 (CH₃-C(5)); 1.55 (CH₃-C(6)); 0.72 ppm ($J(\text{HH})$ 13.0 Hz) (CH₃-P)). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt darüber hinaus, dass bei der Reaktion lediglich eines der beiden möglichen *cis-trans*-Isomeren (an der C=N-Doppelbindung) auftritt. Welches Isomere vorliegt, kann eindeutig nur anhand von Vergleichsdaten analoger Komplexe entschieden werden.

Die zehnstündige Umsetzung von II mit Wasser führt unter Abspaltung von Dimethylphenylphosphanoxid (KBr-Pressling: $\nu(\text{PO})$ 1178 cm⁻¹ [6]) zu dem roten Ketimin-Komplex III.



Das IR-Spektrum von III (KBr-Pressling: 1908 und 1832 cm⁻¹) zeigt das gegenüber dem Phosphoranylidensubstituierten Iminliganden verminderte Donorvermögen des Methyltoluylketimins. Weitere charakteristische Absorptionen finden sich bei 3294 ($\nu(\text{NH})$) und 1608 cm⁻¹ ($\delta(\text{NH})$). Das ¹H-NMR-Spektrum von III (C₆D₆, TMS extern) weist die für die NH- (δ 9.02 ppm [7]), NC-CH₃- (δ 2.17 ppm, $J(\text{HH})$ 2.17 Hz), C(6)-CH₃- (δ 1.82 ppm) und C(5)-CH₃-Protonen (δ 1.38 ppm) erwarteten Signale im Verhältnis von 1/3/3/3 auf. Die Kopplung zwischen dem NH- und den NC-CH₃-Protonen weist auf eine *trans*-Anordnung der beiden Substituenten hin. Geht man von einer Konfigurationserhaltung an der C=N-Doppelbindung bei der Reaktion von II mit H₂O aus, muss in II der ylidische Substituent an der CN-Doppelbindung zum Iminproton *trans*-ständig gebunden sein.

Damit wurde eine zu hohen Ausbeuten führende neuartige Methode zur Darstellung von Ketiminkomplexen gefunden.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln (K/Na, LiAlH₄) in N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Dicarbonylmethylcyclopentadienyl(4-methylbenzonnitril)mangan(0) (I). 1.00 g (4.59 mmol) $\eta^5\text{-(CH}_3\text{)}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_3$ werden in 400 ml THF 3 h bei -20°C bestrahlt. Wenn kein CO mehr entweicht, werden 0.54 g (4.60 mmol) 4-Methylbenzonnitril zugesetzt und die Lösung bei ca. 10°C 5 h gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Pentan eluiert. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich beim Abkühlen auf -20°C gelbe Kristalle von I ab, die nach dem Umkristallisieren aus Pentan analysenrein sind. Ausbeute (bez. auf $\eta^5\text{-(CH}_3\text{)}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_3$): 31.0%. Schm.-P.: 76–77°C. Gef.: C, 62.0; H, 4.5; N, 4.5. Mol. Gew. 307. C₁₆H₁₄MnNO₂. ber.: C, 62.55; H, 4.59; N, 4.56%. Mol.-Gew., (massenspektroskopisch) 307.23.

Dicarbonylmethylcyclopentadienyl[1-(4-methylphenyl)-2-(dimethylphenylphosphoranylidene)ethanimin-N]mangan(0) (II). Zu einer Lösung von 0.50 g (1.63 mmol) I in 20 ml Benzol werden bei 10°C 0.25 g (1.60 mmol) C₆H₅(CH₃)₂P=CH₂, gelöst in 10 ml Benzol getropft. Nach ca. 1.5 h wird die Reaktionslösung abfiltriert und auf ca. 5 ml eingeeengt. II kann nach dem Versetzen mit Pentan als öliger Niederschlag von den Nebenprodukten abgetrennt und durch Umkristalli-

sieren aus Benzol/Pentan (1/4) bei ca. -10°C gereinigt werden. Ausbeute (bez. auf I): 75.0%. Schm.-P.: $98-99^{\circ}\text{C}$. Gef.: C, 65.3; H, 5.9; N, 2.9. Mol.-Gew., 457.1. $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{MnNO}_2$ ber.: C, 65.36; H, 5.92; N, 3.05%. Mol. Gew. (osmometr. i. Benzol) 459.41.

Dicarbonyl-methylcyclopentadienyl[1-(4-methylphenyl)-ethan-1-imin-N]-mangan(0) (III). 0.10 g (0.22 mmol) II werden in 50 ml Ether gelöst und mit ca. 1 ml H_2O unterschichtet. Die Reaktion ist nach 4-stünd. Rühren bei 20°C beendet. Die etherische Phase wird abgetrennt und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird an SiO_2 (neutral) chromatographiert. III wird als dunkelrote Zone mit Pentan/Ether (10/1) eluiert und nochmals aus Ether/Pentan bei -30°C umkristallisiert. Ausbeute (bez. auf II) 95%; Schm.-P.: $68-69^{\circ}\text{C}$. Gef.: C, 63.0; H, 5.5; N, 4.4. Mol.-Gew., 323. $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{MnNO}_2$ ber.: C, 63.16; H, 5.61; N, 4.33%. Mol. Gew. (massenspektroskopisch) 323.27.

Dank

Herrn Prof. Dr. Th. Kruck danke ich für die grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln und für das stete Interesse an dieser Arbeit.

Literatur

- 1 L. Knoll, J. Organometal. Chem., 182 (1979) 77.
- 2 W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 2847.
- 3 L. Knoll, Chem. Ber., 111 (1978) 814.
- 4 L. Knoll und H. Wolff, Chem. Ber., 112 (1979) 2709.
- 5 M. Nerberhold und H. Bräbets, Chem. Ber., 103 (1970) 3896.
- 6 W.D. Burkhardt, E.-G. Höhn und J. Goubeau, Z. Anorg. Allg. Chem., 442 (1978) 19.
- 7 E.O. Fischer und L. Knauss, Chem. Ber., 103 (1970) 1262.