

*Journal of Organometallic Chemistry*, 155 (1978) C63—C64  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

### Preliminary communication

## REAKTIONEN VON YLIDEN MIT ÜBERGANGSMETALL- VERBINDUNGEN

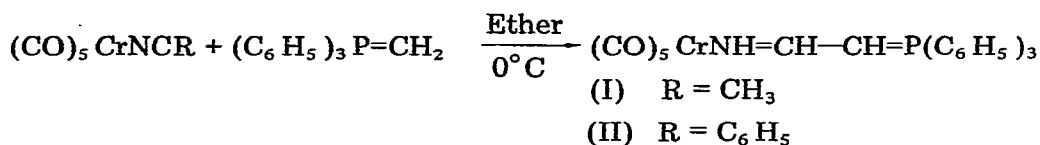
### VI\*. PERIPHERIEREAKTIONEN AN NITRILLIGANDEN IN KOMPLEXEN DES TYPES $(\text{CO})_5 \text{CrL}$

L. KNOLL

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Köln, Greinstrasse 6, 5000 Köln 41  
(B.D.R.)*

(Eingegangen den 26. Mai 1978)

Phosphorylide können an Übergangsmetallen koordinierte CO- und  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{Cl}$ -Liganden nukleophil angreifen [1—3]. Da für die Reaktion offenbar die Polarität der Liganden entscheidend ist, sollten auch Nitrilliganden den Angriff eines Phosphorylids gestatten. Um das Verhalten von Phosphoryliden gegenüber koordinierten Nitrilen zu untersuchen, wurden die Komplexe  $(\text{CO})_5 \text{CrNCR}$  mit Methylentriphenylphosphoran umgesetzt.



Durch einen Angriff des Ylids am Nitril-C-Atom und anschliessende Wasserstoffwanderung vom Ylid-C-Atom zum Stickstoff entstehen die Ketimin-komplexe I und II.

Meines Wissens liegen hier die ersten Beispiele für Peripheriereaktionen an am Chrom koordinierten Nitrilliganden vor. Die gelben, in kristalliner Form luftstabilen Komplexe lösen sich mässig in Pentan, gut dagegen in Ether und polaren Lösungsmitteln. Beweise für die Identität der neuartigen Komplexe liefern neben den Analysen die  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektren, aus denen gleichzeitig hervorgeht, dass jeweils zwei Isomere vorliegen (Tab. 1). Die  $\nu(\text{CO})$  sind gegenüber denen anderer Ketimin- $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplexe [4] zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die  $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungsbanden erfahren eine starke langwellige Verschiebung. In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren treten für die am Ylid-C-Atom gebundenen Protonen jeweils zwei Dubletts auf. Zu ihnen im Verhältnis 1/1 findet sich jeweils ein breites Signal für das Imin-

\*V. Mitteilung siehe Ref. 1.

proton. Ebenfalls als zwei Resonanzen treten die  $\text{CH}_3$ -Protonen im Spektrum von I auf.

TABELLE 1

<sup>1</sup>H-NMR-( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS extem) UND IR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I UND II

	<sup>1</sup> H-NMR (ppm)				IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{PC-H})$	$\delta(\text{R})$	$\nu(\text{CO})^a$	$\nu(\text{NH})^b$	$\nu(\text{C=N})^b$
I	7.6–6.5	4.40	3.68 ( $J(\text{PH})$ 16 Hz)	$\text{CH}_3$ : 1.10	2059sw <sup>c</sup> , 1945(Sch),	3333sw,	1525m,
			2.77 ( $J(\text{PH})$ 20 Hz)	1.98 ( $J(\text{HH})$ 3 Hz)	1925(Sch), 1921sst, 1895st	3305sw	1510m
II	7.8–7.0	4.72	4.27 ( $J(\text{PH})$ 15 Hz)	$\text{C}_6\text{H}_5$ : 6.45	2059sw, 1951sw,	3349ssw	1503m,
			3.13 ( $J(\text{PH})$ 20.2 Hz)		1925(Sch), 1918sst, 1894st		1492m

<sup>a</sup>In n-Hexan. <sup>b</sup>In KBr. <sup>c</sup>ssw, sehr schwach; sw, schwach; m, mittel; st, stark; sst, sehr stark; (Sch), Schulter.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in getrockneten ( $\text{K/Na}$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ) und  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt.

**Ketiminkomplexe des Chroms, I und II.** Zu 0.84 g (3.62 mmol) Acetonitril- $\text{Cr}(\text{CO})_5$  bzw. 1.07 g (3.62 mmol) Benzotrinitril- $\text{Cr}(\text{CO})_5$  in 50 ml Ether wird 1.00 g (3.62 mmol) Methylenphosphoran (gelöst in 40 ml Ether) bei  $0^\circ\text{C}$  langsam zugetropft. Nach dem Abfiltrieren wird das Lösungsmittel auf ca. 10 ml eingengt. Nach der Zugabe von Pentan und Kühlen auf ca.  $-30^\circ\text{C}$  fallen die Komplexe I und II an, die sich aus Pentan/Ether bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisieren lassen und nach dem Trocknen im Hochvakuum analysenrein sind. Ausbeute (bez. auf Nitril- $\text{Cr}(\text{CO})_5$ , nicht optimiert): I, 85.5%; II, 78.9%.

I: Zers.-P.: ca.  $70^\circ\text{C}$ ; Gef.: C, 60.5; H, 3.9; Cr, 10.1;  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{CrNO}_5\text{P}$  ber.: C, 61.30; H, 3.96; Cr, 10.20%. Mol.-Gew. (osmometr. i. Benzol) gef.: 505.0; ber.: 509.42.

II: Zers.-P.: ca.  $80^\circ\text{C}$ ; Gef.: C, 65.0; H, 3.8; Cr, 9.0.  $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{CrNO}_5\text{P}$  ber.: C, 65.15; H, 3.88; Cr, 9.10%. Mol.-Gew. (osmometr. i. Benzol) gef.: 569.0; ber.: 571.49.

### Dank

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

### Literatur

- 1 L. Knoll, Z. Naturforsch., B 33 (1978) 396.
- 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 E.O. Fischer und L. Knauss, Chem. Ber., 103 (1970) 1262.