

Metallkomplexe funktioneller Isocyanide

XIX *. Vinyl- und Chlorvinylisocyanid-Komplexe

Wolf Peter Fehlhammer * und Gerhard Beck

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabockstrasse 34–36,
 D-1000 Berlin 33 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 6. Juli 1989)

Abstract

The chlorovinylisocyanide complexes $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L} = \text{cis}(Z)\text{-}$ and $\text{trans}(E)\text{-CNC}(\text{Cl})=\text{CHCl}$ (**2**), $\text{CNC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ (**4**), and $\text{cis}(Z)\text{-CNC}(\text{H})=\text{CHCl}$ (**5**)) have been synthesized by elimination of chlorine from tri- and tetrachloroethylisocyanide(pentacarbonyl)chromium with zinc in glacial acetic acid. Their IR, NMR (^1H , ^{13}C), and mass spectra have been studied together with those of $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{Cl})=\text{CCl}_2$ and the new complexes $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}=\text{CH}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**8a**), W (**8b**)) and $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CNCH}=\text{CH}_2]\text{Br}$ (**9**), which have been obtained from the reaction of suitable metal components with free unsubstituted vinylisocyanide. The reactivity of **4** towards primary amines (MeNH_2 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) has been tested to result in high yield syntheses for $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNMe}$ and pentacarbonyl(imidazolidine-2-ylidene)chromium (**11**), respectively.

Zusammenfassung

Die chlorhaltigen Vinylisocyanidkomplexe $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L} = \text{cis}(Z)\text{-}$ und $\text{trans}(E)\text{-CNC}(\text{Cl})=\text{CHCl}$ (**2**), $\text{CNC}(\text{Cl})=\text{CH}_2$ (**4**) und $\text{cis}(Z)\text{-CNC}(\text{H})=\text{CHCl}$ (**5**)) werden durch Chloreliminierung aus Tri- und Tetrachlorethylisocyanid(pentacarbonyl)chrom mittels Zink in Eisessig hergestellt und zusammen mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNC}(\text{Cl})=\text{CCl}_2$ und den aus geeigneten Metallkomponenten und freiem, unsubstituiertem Vinylisocyanid erhaltenen Komplexen $\text{M}(\text{CO})_5\text{CNCH}=\text{CH}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**8a**), W (**8b**)) und $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CNCH}=\text{CH}_2]\text{Br}$ (**9**) IR-, NMR (^1H , ^{13}C)- und massenspektroskopisch untersucht. Die Reaktivität von **4** gegenüber primären Aminen (MeNH_2 , $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) wird getestet; es resultieren ausbeutestarke Synthesen für $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNMe}$ bzw. Pentacarbonyl(imidazolidin-2-yliden)chrom (**11**).

* XVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Vinylisocyanide und Vinylisocyanidsynthesen haben in der neueren Isocyanidforschung mehr Beachtung gefunden als sämtliche übrigen funktionellen Isocyanide. Ein erster Anstoß hierzu ging zweifellos von den sehr bemerkenswerten Arbeiten Hagedorns über das Antibiotikum Xanthocillin, eine Art Bis(vinylisocyanid), aus [2]. Später eröffnete dann vor allem Schöllkopfs Formylaminomethylierung von Carbonylverbindungen mit nachfolgender Wasserabspaltung einen neuen und attraktiven Weg zu dieser Substanzklasse [3], der von diversen Alternativrouten wie etwa den interessanten Oxazol- und Pyridin-*N*-oxid-Ringöffnungen flankiert ist [4,5].

Durch die Hinzunahme von Metallen ergaben sich, wie so oft, synthetische Varianten und Stabilisierungshilfen, z.B. bei Wittig-Reaktionen an $L_nMCN\bar{C}H^+PPh_3$ [6] oder bei Umsetzungen α -CH-acider Isocyanide mit Aldehyden in der Ligandensphäre deaktivierender Metallkomplexe [7]. In Einzelfällen gelangen derartige Kondensationen auch ohne die Schutzgruppe Metall [8].

Wie die Synthesen P(As)-funktionalisierter Isocyanid-Brückenliganden [9] oder die von *N*-Vinylketeniminkomplexen samt vielfältiger Folgeprodukte zeigen [10], sind Vinylisocyanide auf der anderen Seite auch gefragte Reaktionspartner.

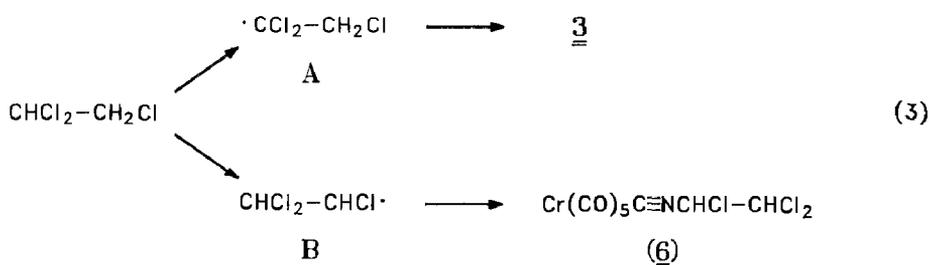
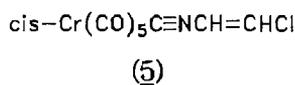
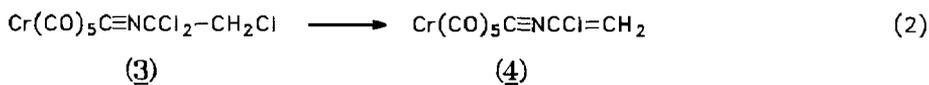
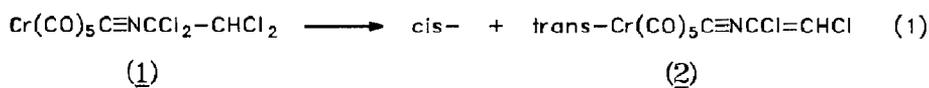
Schließlich seien die frühen koordinationschemischen Untersuchungen von Matteson und Bailey erwähnt, aus denen immerhin ein Hexa(vinylisocyanid)chrom resultierte [11], sowie neuere Arbeiten Herdeis' und Becks über vinyloge Isocyanamine [12].

Ergebnisse und Diskussion

1. Komplexsynthesen

Das aus $[Cr(CN)(CO)_5]^-$ und Diazoniumsalz in Pentachlorethan hergestellte Pentacarbonyl(1,1,2-tetrachlorethylisocyanid)chrom (**1**) [13] reagiert mit Zink und Eisessig bei Raumtemperatur glatt und in guten Ausbeuten zu dem als Isomerengemisch vorliegenden Vinylisocyanidkomplex **2** (Gl. 1). Aus Pentacarbonyl(1,1,2-trichlorethylisocyanid)chrom (**3**) wird mit dem gleichen Reagens **4** erhalten (Gl. 2). Die Herausspaltung zweier weiterer Chloratome aus **2** zum Ethinylisocyanid gelingt dagegen auch bei verlängerten Reaktionszeiten und unter energischeren Reaktionsbedingungen nicht mehr. Ebenso wenig läßt sich die gewünschte CC-Dreifachbindung durch Einwirkung basischer Reagentien auf **2** oder **4** erstellen, während doch die HCl-Eliminierung aus β -Chloralkyl- zu Vinylisocyaniden praktisch spontan erfolgt [2,14].

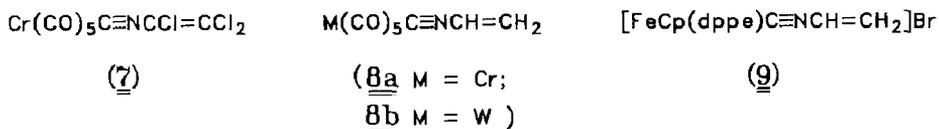
Überraschend wird bei der chromatographischen Aufarbeitung von **4** in kleinen Mengen (< 5%) auch der konstitutionsisomere Komplex **5** isoliert. Erklären läßt sich dieser Befund damit, daß bei der Herstellung von **3** durch "radikalische Alkylierung" von $[Cr(CN)(CO)_5]^-$ mit $[PhN_2]^+$ und 1,1,2-Trichlorethan [13,15] intermediär nicht nur das Radikal **A**, sondern – freilich in sehr viel geringerem Ausmaß – auch das energetisch ungünstigere Radikal **B** erzeugt wird. Beide Radikale können mit dem metallorganischen Radikal $[Cr(CN)(CO)_5]^-$ kombinieren, so daß neben Hauptprodukt **3** in kleinen, spektroskopisch nicht mehr nachweisbaren Mengen **6** entsteht, aus dem durch reduktive Chloreliminierung **5** gebildet wird (Gl. 3). Das ebenfalls denkbare *trans(E)*-Isomere von **5** konnte nicht detektiert werden.



Partiell oder per-chlorierte Vinylisocyanide sind bisher frei nicht hergestellt worden; ihre Synthese und Stabilisierung am Komplex ermöglicht nunmehr eine einfache Untersuchung dieser Substanzklasse.

2, **4** und **5** sind hellgelbe Substanzen und als Feststoffe wie in Lösung bedeutend stabiler als ihre komplexen Vorläufer. In orientierenden Versuchen zeigte **4** eine hohe Reaktivität gegenüber Nucleophilen (s. 3. und [1]), die auch anderen Halogenvinylisocyanidkomplexen eigen sein sollte.

Um die Diskussion der Schwingungsspektren von **2**, **4** und **5** auf eine breitere Basis zu stellen, werden im folgenden auch die Daten der Vinylisocyanidkomplexe **7** [16] und **8a** miteinbezogen. CNCH=CH_2 wurde nach einer Literaturvorschrift [17] präpariert und an das durch Bestrahlung von Chromhexacarbonyl erzeugte $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ (unter Verdrängung von THF) koordiniert. Der analoge Wolframkomplex **8b** ist bekannt [18] und wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls synthetisiert. Der kationische Vinylisocyanideisen-Komplex **9** schließlich läßt sich durch Substitution des Acetonitrilliganden in $[\text{FeCp}(\text{NCCH}_3)(\text{dppe})]\text{Br}$ [19] durch Vinylisocyanid gewinnen.



2. Spektren

Für ein $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR}$ -System mit idealisierter C_{4v} -Geometrie sind im IR-Spektrum drei Carbonyl- ($2A_1$, E) und eine Isocyanbande (A_1) zu erwarten. Infolge

Tabelle 1

Charakteristische IR- und Raman-Daten [cm^{-1}] der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **7**, **8a,b** und **9**

Verbindung	$\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CO})$	Sonstige	Phase
2a ^a	2114s, 2020st, 1976sst, 1944m		<i>b</i>
	2120m, 2025sst, 1975sst, 1945Sch,	3088s $\nu(\text{CH})$ 1600s, 1588s, 1569s $\nu(\text{C}=\text{C})$, 843m, 801m, 776m $\nu(\text{CCl})$	<i>d</i>
	2120m, 2030st, 1956b.sst	839m, 798s, 771m $\nu(\text{CCl})$	<i>c</i>
Raman	2122s, 2055m, 2031m, 1990m, 1944st	1600Sch, 1590m $\nu(\text{C}=\text{C})$ 776s $\nu(\text{CCl})$	<i>e</i>
4	2122s, 2027st, 1972sst, 1941s		<i>f</i>
	2123s, 2028m, 1974sst, 1939s	1602ss, 1621ss $\nu(\text{C}=\text{C})$	<i>d</i>
	2125m, 2014b.st, 1950sst, 1928sst	3144ss, 3049ss $\nu(\text{CH})$, 1621ss, 1602ss $\nu(\text{C}=\text{C})$	<i>c</i>
5	2131s, 2039m, 1968sst, 1936ss		<i>f</i>
	2149st, 2065st, 1930b.sst	3113s, 3067s $\nu(\text{CH})$, 1622ss, 1608ss $\nu(\text{C}=\text{C})$	<i>c</i>
7	2118s, 2019m, 1978sst, 1949m	826s $\nu(\text{CCl})$	<i>b</i>
	2120st, 2040sst, 1940b.sst	823st $\nu(\text{CCl})$ 1575s $\nu(\text{C}=\text{C})$	<i>c</i>
8a	2134s, 2055m, 1965sst, 1934ss	1618s $\nu(\text{C}=\text{C})$	<i>f</i>
	2147m, 2062st, 1998Sch, 1937b.sst	3137ss, 3080ss, 2981ss $\nu(\text{CH})$, 1630ss, 1618s, 1607s $\nu(\text{C}=\text{C})$	<i>c</i>
8b	2135s, 2055m, 1961sst, 1930ss	1616ss $\nu(\text{C}=\text{C})$	<i>f</i>
	2146m, 2064st, 1995Sch, 1933sst	1616s, 1606s $\nu(\text{C}=\text{C})$	<i>c</i>
9	2096st, 2041s(?)		<i>g</i>
	2097st,b		<i>s</i>

^a Isomergemisch. ^b n-Pentan. ^c KBr. ^d Nujol. ^e Fest, in Substanz. ^f n-Hexan. ^g CH_2Cl_2 .

Symmetrierniedrigung durch den Isocyanidrest kommt oft auch die eigentlich nur Raman-aktive B_1 -Schwingung im IR-Spektrum zum Vorschein. Jedoch sind Zuordnungen der gefundenen Absorptionen zu Schwingungsmoden außer für die an ihrer hohen Intensität erkennbaren E-Bande nicht zweifelsfrei.

Zunächst registriert man mit steigendem Halogenierungsgrad des Isocyanidrestes (**8** \rightarrow **4** \rightarrow **2** \rightarrow **7**) ein Abfallen der Absorption über 2100 cm^{-1} und parallel dazu ein Absinken der zweithöchsten Bande von 2055 cm^{-1} (**8**) nach 2019 cm^{-1} (**7**). Umgekehrt wandert die E-Bande in dieser Reihenfolge sukzessive zu höheren Wellenzahlen, desgleichen die verbleibende langwellige Absorption (Tab. 1). Dieser Shift der Carbonylbanden ist bei zunehmender π -Akzeptorstärke des Isocyanidliganden zu erwarten.

Überraschenderweise macht sich selbst ein H/Cl-Austausch in β -Position der Isocyanid-Seitenkette (**8** \rightarrow **5**, **4** \rightarrow **7**) durch kleine Verschiebungen aller Banden im Dreifachbindungsbereich bemerkbar, wohl eine Folge der ungehinderten Weitergabe elektronischer Effekte durch die Doppelbindung, da bei gesättigten Chloralkylisocyaniden derartige Beobachtungen nicht gemacht wurden [15].

Eine Deutung der gefundenen Bandenlagen und -verschiebungen muß ebenso wie eine schlüssige Zuordnung weitergehenden Untersuchungen vorbehalten bleiben. Für mehrfach chlorierte und fluorierte Alkylisocyanide, bei denen ähnliche Phänomene auftreten, sind solche Arbeiten im Gange [20].

Aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **2** (Tab. 2) läßt sich das *cis/trans*-Isomerenverhältnis zu 1/4.3 bestimmen. Eine Zuordnung der Resonanzen zur *cis*- oder *trans*-Verbindung ist allerdings nicht möglich. **4** und **5** zeigen jeweils ein

Tabelle 2

¹H-, ³¹P- und ¹³C(¹H)-NMR-Spektren der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **8a,b** und **9**^a

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR
2	6.68, 6.38(2s) ^b		
4	5.51(H _A , d, ² J(HH) 2.6 Hz, 1H), 5.35(H _B , d, ² J(HH) 2.6 Hz, 1H)	215.2(CO(ax)), 213.6(CO(eq)), 181.6(CN), 119.7(CNC), 113.6(CH ₂)	
5	6.37(d, ³ J(HH) 5.6 Hz, 1H), 6.16(d, ³ J(HH) 5.6 Hz, 1H)	216.0(CO(ax)), 213.9(CO(eq)), 180.3(CN), 115.2(CNC), 124.4(CCl)	
8a	6.1(CH, m, 1H), 5.6–5.3(CH ₂ , m, 2H)	216.1(CO(ax)), 213.8(CO(eq)), 171.4(CN), 119.7(CH + CH ₂) ^c	
8b	6.3–6.0(CH, m, 1H), 5.7–5.4(CH ₂ , m, 2H)	195.9(CO(ax)), ¹ J(WC) 132 Hz), 193.6(CO(eq), ¹ J(WC) 126 Hz), 151.9(CN), 120.5(CH ₂), 119.5(CH)	
9	7.9–7.1(Ph, m, 20H), 5.63(CH, m, 1H), 5.33(CH ₂ Cl ₂ , s, 3H) ^d , 4.8–4.5(CH ₂ , m, 2H) 4.67(Cp, s, 5H), 2.70(CH ₂ CH ₂ , m, 4H)	172.5(CN, t, ² J(CP) 31.2 Hz), 134.9–126.9(Ph) 119.4(CH), 114.7(CH ₂), 80.0(Cp), 52.3(CH ₂ Cl ₂), 26.7(CH ₂ CH ₂ , t, ¹ J(CP) + ² J(CP) 19.8 Hz)	97.4

^a δ-Werte (ppm), Solvens CDCl₃, int. Standard CHCl₃ (¹H-NMR), CDCl₃ (¹³C-NMR), bzw. ext. H₃PO₄ (³¹P-NMR). ^b Isomerenverhältnis 1/4.3. ^c Bei ¹H-Kopplung erfolgt Aufspaltung zu einem Triplett und einem Dublett (vgl. Text). ^d Solvat (vgl. Exp. Teil).

AB-Spektrum, wobei die Kopplungskonstante (2.6 Hz) im ersten Fall geminale, im zweiten (5.6 Hz) vicinale Protonenanordnung in *cis*-Konfiguration bestätigt. Das *trans*-Isomere von **5** sollte eine deutlich größere Kopplungskonstante (12–18 Hz) [21] haben. **8a**, **8b** und **9** zeigen das erwartete ABX-Spektrum.

Um eine eindeutige Zuordnung der Vinylkohlenstoffatome im ¹³C-NMR Spektrum (Tab. 2) zu erreichen, wurden von **4** und **5** auch ¹H-teilgekoppelte (off resonance) ¹³C-NMR Spektren aufgenommen. Wie zu erwarten, ergibt sich für den β-Kohlenstoff in **4** durch Kopplung mit den beiden direkt gebundenen, chemisch nicht äquivalenten Protonen ein 4-Linien AA'X-Spektrum. In **5** sind beide Kohlenstoffresonanzen in erster Näherung zu einem Dublett aufgespalten. Das Signal des β-Kohlenstoffatoms zeigt darüberhinaus eine schwache Aufspaltung beider Linien durch ³J-Kopplung mit dem vicinalen Wasserstoff, während das des α-C-Atoms durch das Quadrupolmoment des Stickstoffs so verbreitert ist, daß diese Feinstruktur verloren geht.

Die Resonanzen der Isocyanidkohlenstoffatome von **4** und **5** liegen im Vergleich zu anderen Pentacarbonyl(isocyanid)chrom-Komplexen bei deutlich tieferem Feld und erreichen fast die Werte von koordinierten halogenierten Alkylisocyaniden. Die gegenüber **8** auffallend starke Entschirmung des Isocyan-C-Atoms in **5** ist wieder allein dem Einfluß des β-ständigen Halogens zuzuschreiben.

Im ¹H-entkoppelten ¹³C-NMR Spektrum von **8a** ergeben beide Vinylkohlenstoffatome zusammen völlig unerwartet nur ein Signal. Im protonengekoppelten Spektrum spaltet dieses in fünf Linien, ein Triplett (¹J(CH) 165 Hz) und ein Dublett (¹J(CH) 188 Hz) auf; die beiden C-Atome sind also nur zufällig isochron. Im Spektrum von **8b** differieren die entsprechenden Signale um ca. 1 ppm. Die beiden

Tabelle 3

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

Ion ^a	2 ^b	4	5	7 ^c	8a
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}]^+$	313(23)	279(59)	279(53)	347(14)	245(27)
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}]^+$	285(6)	251(3)	251(4)	319(5)	217(4)
$[\text{Cr}(\text{CO})_3\text{L}]^+$	257(13)	223(16)	223(13)	291(12)	189(5)
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}]^+$	229(11)	195(17)	195(17)	263(9)	161(10)
$[\text{Cr}(\text{CO})\text{L}]^+$	201(32)	167(43)	167(41)	235(21)	133(29)
$[\text{CrL}]^+$	173(100)	139(100)	139(100)	207(100)	105(100)
$[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}-\text{Cl}]^+$	278(2)	244(1)		312(2)	
$[\text{Cr}(\text{CO})_4\text{L}-\text{Cl}]^+$	250(5)	216(6)		284(2)	
$[\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}-\text{Cl}]^+$	194(2)	160(2)		228(3)	
$[\text{Cr}(\text{CO})\text{L}-\text{Cl}]^+$	166(2)	132(3)		200(4)	
$[\text{CrL}-\text{Cl}]^+$	138(9)	104(5)		172(15)	
$[\text{L}]^+$	121(7)	^d	^d		
$[\text{Cr}(\text{CO})\text{CN}]^+$	106(8)	106(8)	106(6)		
$[\text{CrCNC}_2\text{H}]^+$	103(6)				
$[\text{CrCl}]^+$	87(19)	87(9)	87(7)	87(32)	
$[\text{L}-\text{Cl}]^+$	86(14)	^e	^e		
$[\text{CrCN}]^+$	78(23)	78(27)	78(7)	78(36)	78(32)
$[\text{Cr}]^+$	52(93)	52(54)	52(30)	52(34)	52(93)

^a L = Vinylisocyanid. ^b Isomerengemisch. ^c Zusätzliche Peaks: 137(10, $[\text{CrL}-2\text{Cl}]^+$); 122(18, $[\text{CrCl}_2]^+$); 94(15, $[\text{C}_2\text{Cl}_2]^+$). ^d Überlagert von $[\text{CrCl}]^+$ (m/z 87). ^e Überlagert von $[\text{Cr}]^+$ (m/z 52).

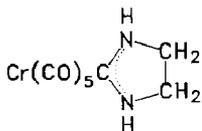
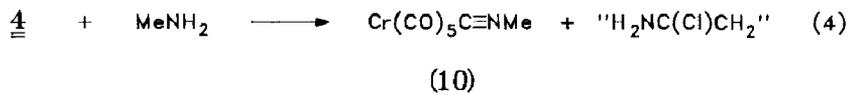
Carbonylsignale zeigen ^{184}W -Kopplungen mit $^1J(\text{WC})$ 132.4 Hz (für die dem Isocyanidliganden gegenüberliegende Carbonylgruppe) und 126.0 Hz (für die *cis*-ständigen Carbonylliganden). Für die Komplexe $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ (137 und 128 Hz) [22] und $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNB}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ (129.6 und 125.6 Hz) [23] wurden ähnliche Werte ermittelt.

Das ^{13}C -NMR-Signal des CN-Kohlenstoffatoms in **9** ist durch Kopplung mit den dppe-Phosphoratomen in ein Triplett ($^2J(\text{CP})$ 31.2 Hz) aufgespalten. Ähnliche Werte wurden in den Komplexen $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CNC}(=\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_{11}]\text{BF}_4$ ($^2J(\text{CP})$ 29 Hz) [24] und $[\text{FeCp}(\text{dppe})\text{CNCMe}_2\text{CMe}_2\text{H}]\text{BF}_4$ ($^2J(\text{CP})$ 27 Hz) gefunden [25].

Von den Verbindungen **2**, **4**, **5**, **7** und **8** wurden Massenspektren aufgenommen, die in Tab. 3 aufgelistet sind. Bei den isomeren Verbindungen **4** und **5** stimmen sie in Molekülpeak, CO-Abspaltungsserie und entsprechenden Intensitäten überein. Unterschiede weisen diejenigen Fragmentierungen auf, die durch Abspaltung eines Chloratoms aus dem Molekülion eingeleitet werden. Während die α -Position nach Halogenabspaltung noch durch die Isocyanfunktion stabilisiert werden kann, besteht diese Möglichkeit für die β -Position nicht. Aus diesem Grunde zeigen die Linien $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{L}-\text{Cl}]^+$ ($n = 5-0$) bei **4** geringe Intensität, bei **5** sind sie praktisch nicht beobachtbar.

3. Zur Reaktivität von **4**

Über die Umsetzung von **4** mit sekundären Aminen haben wir bereits in einem anderen Zusammenhang berichtet [1]. Eine Besonderheit seiner Reaktivität gegenüber derjenigen gesättigter α -chlorierter Isocyanide im Komplex besteht darin,



(11)

daß sich kein Amin-Monoaddukt – plausibel wäre hier ein Chlorethylidenamino- oder auch ein *N*-Ketenimino(amino)carben – fassen läßt. Vielmehr erfolgt unabhängig vom Mengenverhältnis der Reaktanten jeweils zweifache Addition von NHR_2 unter Eliminierung von HCl , das von einem dritten Molekül Amin gebunden wird.

Völlig anders stellt sich dagegen die Reaktion von **4** mit primären Aminen (MeNH_2 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) dar: einziges metallhaltiges Produkt ist jetzt Pentacarbonyl(isocyanid)chrom (**10**) mit vom eingesetzten Amin sich ableitendem Isocyanidliganden (Gl. 4) bzw. Pentacarbonyl(imidazolidin-2-yliden)chrom (**11**) im Fall von 1,2-Diaminen. **10** und **11** entstehen in guten bis sehr guten Ausbeuten. Vom ursprünglichen α -Chlorvinylisocyanid verbleibt beide Male lediglich der Chrom-gebundene Isocyanokohlenstoff im Molekül, seine Aminsubstituenten werden ausgetauscht. Über das Schicksal der Abgangsgruppe " NC(Cl)CH_2 " wissen wir nichts. Wahrscheinlich liegt sie jedoch als $\{\text{NCMe} + \text{HCl}\}$ bzw. als dessen Aminaddukt vor, analog dem 2-Iminodithiolan, das wir als metallfreies Endprodukt der totalen Thiolyse von $\text{Cr(CO)}_5\text{CNCCl}_3$ (**12**) mit Ethandithiol identifizierten [16,26].

Übrigens bildet sich Komplex **11** ebenso aus Ethylendiamin und **12** als $\text{Cr(CO)}_5\text{C}_1$ -Quelle [16,26,27]. Auch die an **4** zuerst entdeckte, sehr glatt und zumeist quantitativ verlaufende, neue "Isocyanidsynthese am Komplex" (Gl. 4) funktioniert mit dem einfacher zugänglichen **12** bestens und wurde damit auf ihre Anwendungsbreite hin untersucht [28]. Sie ist deutlich größer als mit **4**, dessen Reaktivitätsgrenzen bereits mit Anilin erreicht sind.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und Argon-gesättigt. Für chromatographische Trennungen wurde Kieselgel (Fa. Merck, 0.063–0.200 mm) verwendet. $\text{Cr(CO)}_5\text{-CNCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{Cr(CO)}_5\text{-CNCCl}_2\text{CHCl}_2$ [13], $\text{Cr(CO)}_5\text{-CNCCl=CCl}_2$ [16], CNCH=CH_2 [17] und $[\text{FeCp}(\text{dppe})(\text{NCCH}_3)]\text{Br}$ (dppe = Diphenylphosphinoethan) [19] wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

Folgende Geräte wurden verwendet: IR: Perkin-Elmer 983. Raman: Cary 82 Ramanspektrometer, SPEX RAMALOG Doppelspektrometer. ^1H - und ^{13}C -NMR: JEOL FX 90 Q; Bruker AM 270. MS: Varian CH 5, Anregungsenergie 70 eV.

Elementaranalysen: C,H,N: Heraeus, CHN-Rapid; Cl: Heraeus, Mikro K (nach Schöniger). Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparatus) sind unkorrigiert.

1. *cis- und trans-Pentacarbonyl(1,2-dichlorvinylisocyanid)chrom (2)*

2.11 g (5.48 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_2\text{CHCl}_2$ werden in 50 ml Diethylether gelöst und bei Raumtemp. mit 800 mg Zinkpulver und 3 ml Eisessig versetzt. Nach 12 h wird das Lösungsmittel abgezogen, der verbleibende ölige Rückstand mit 120 ml Petrolether extrahiert und die eingeeengte Petroletherphase an Kieselgel chromatographiert. Die dabei gewonnene schwachgelbe Fraktion wird eingeeengt. Bei -25°C kristallisieren 1.33 g (77%) weiße, schwach lichtempfindliche Kristalle mit Schmelzbereich $44\text{--}46^\circ\text{C}$. **2** ist bei -20°C unter Argon unbegrenzt haltbar.

Analyse: Gef.: C, 30.75; H, 0.39; N, 4.46; Cl, 22.64. $\text{C}_8\text{HCl}_2\text{CrNO}_5$ (314.0) ber.: C, 30.60; H, 0.32; N, 4.46; Cl, 22.58%.

2. *Pentacarbonyl(1-chlorvinylisocyanid)chrom (4) und cis-Pentacarbonyl(2-chlorvinylisocyanid)chrom (5)*

470 mg (1.34 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ werden in 30 ml Ether gelöst, mit 300 mg Zinkpulver und 0.8 ml Eisessig versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend abgezogen und der ölige Rückstand mit Petrolether extrahiert. Chromatographie der eingeeengten Petroletherphase an Kieselgel ergibt eine rasch laufende hellgelbe Fraktion, die **4** enthält. Nach dem Einengen und Abkühlen auf -25°C kristallisieren 260 mg (70%) hellgelbes, analysenreines Produkt (Fp. 56°C). Bei größeren Ansätzen kann das zu **4** isomere **5** als zweite Fraktion abgetrennt und durch Sublimation im Hochvak. bei 35°C weiter gereinigt werden. Die Ausbeuten liegen dabei unter 5%. **5** ist zitronengelb und schmilzt bei $65\text{--}66^\circ\text{C}$.

4: Analyse: Gef.: C, 34.54; H, 0.70; N, 4.70. $\text{C}_8\text{H}_2\text{ClCrNO}_5$ (279.5) ber.: C, 34.37; H, 0.72; N, 5.01%.

5: Analyse: Gef.: C, 34.29; H, 0.72; N, 4.76. $\text{C}_8\text{H}_2\text{ClCrNO}_5$ (279.5) ber.: C, 34.37; H, 0.72; N, 5.01%.

3. *Pentacarbonyl(vinylisocyanid)chrom (8a) und -wolfram (8b)*

2.0 g (9.09 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 175 ml THF gelöst und bei Raumtemp. 6 h mit einer UV-Lampe (Hanau Original, 175 W) bestrahlt. Zu der so entstandenen $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})$ -Lösung werden 1.5 ml einer Ethanol/ $\text{CNCH}=\text{CH}_2$ -Mischung gegeben (Isocyanidgehalt 25%). Nach 15 h Rühren zieht man das Solvens im Wasserstrahlvak. ab. Der ölige Rückstand wird erst chromatographiert (Kieselgel, Ether/Petrolether 1/1) und dann sublimiert (Ölpumpenvak., Raumtemp.). Das weiße Sublimat enthält noch Spuren $\text{Cr}(\text{CO})_6$, von denen es durch langsame Kristallisation aus Petrolether befreit werden kann.

Der Wolframkomplex **8b** (Fp. $60.5\text{--}61^\circ\text{C}$) wird auf die gleiche Weise dargestellt [18].

8a: Analyse: Gef.: C, 39.04; H, 1.29; N, 5.59. $\text{C}_8\text{H}_3\text{CrNO}_5$ (245.1) ber.: C, 39.20; H, 1.23; N, 5.71%.

8b: Analyse: Gef.: C, 25.34; H, 0.93; N, 3.71. $\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_5\text{W}$ (377.0) ber.: C, 25.49; H, 0.80; N, 3.72%.

4. [Cyclopentadienyl{1,2-bis(diphenylphosphino)ethan}vinylisocyanid]eisen(1 +)-bromid (**9**)

2.9 g (4.5 mmol) [FeCp(NCCH₃)(dppe)]Br werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1.5 ml (leichter Überschuß) einer 25%-igen Lösung von CNCH=CH₂ in Ethanol versetzt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand so lange in Ether gerührt, bis sich ein braungelbes Pulver gebildet hat. Dieses wird abfiltriert und aus CH₂Cl₂/Ether umkristallisiert. **9** bildet dabei orangebraune Nadeln (Fp. 226 °C, Zers.), die laut ¹H-NMR-Spektrum pro Formeleinheit 1.5 Moleküle CH₂Cl₂ einschließen. Analyse: Gef.: C, 52.98; H, 4.49; N, 2.13. C₃₄H₃₂BrFeNP₂ + 1.5 CH₂Cl₂ (779.7) ber.: C, 54.68; H, 4.52; N, 1.80%.

5. Pentacarbonyl(methylisocyanid)chrom (**10**)

560 mg (2.0 mmol) **4** werden in 20 ml Ether gelöst und mit 0.7 ml (Überschuß) Methylamin versetzt. Nach 3 d bei Raumtemp. wird das Solvens abgezogen und der verbleibende Rückstand in CH₂Cl₂ gerührt. Das in CH₂Cl₂ unlösliche weiße Pulver zeigt im IR-Spektrum keine Carbonylbanden mehr und wird verworfen. Die in CH₂Cl₂ löslichen Anteile werden an Kieselgel chromatographiert (Eluent: Petrolether/Ether 1/1). Die erste Fraktion enthält 370 mg (80%) analysenreines Produkt (Fp. 69.5 °C (Lit.: 68–69 °C [29])). Analyse: Gef.: C, 36.09; H, 1.22; N, 5.93. C₇H₃CrNO₅ (233.1) ber.: C, 36.07; H, 1.30; N, 6.01%.

6. Pentacarbonyl(imidazolidin-2-yliden)chrom (**11**)

460 mg (1.64 mmol) **4** werden in 20 ml Ether gelöst und mit 1.5 ml (Überschuß) Ethylendiamin versetzt. Die anfänglich klare Lösung trübt sich, und nach 24 h hat sich ein orangefarbenes Öl abgesetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in 15 ml CH₂Cl₂ gerührt. Die filtrierte CH₂Cl₂-Phase wird zur Trockne gebracht, mit Ether wieder aufgenommen und mit Ether als Laufmittel chromatographiert. Die das Produkt enthaltende Fraktion kann anschließend noch aus CH₂Cl₂/Petrolether oder Ether/Petrolether umkristallisiert werden. Ausbeute: 310 mg (72%). Fp. 105 °C (Lit.: 105 °C [26,27]). Analyse: Gef.: C, 36.61; H, 2.34; N, 10.52. C₈H₆CrN₂O₅ (262.1) ber.: C, 36.64; H, 2.29; N, 10.69%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer und G. Beck, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 I. Hagedorn, U. Eholzer und H. Etling, Chem. Ber., 98 (1965) 193 und dort zitierte Literatur.
- 3 U. Schöllkopf, F. Gerhart und R. Schröder, Angew. Chem., 81 (1969) 701; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 8 (1969) 672; U. Schöllkopf, F. Gerhart, R. Schröder und D. Hoppe, Liebigs Ann. Chem., 766 (1972) 116, 130; D. Hoppe, Angew. Chem., 86 (1974) 878; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 789.
- 4 R. Schröder, U. Schöllkopf, E. Blume und I. Hoppe, Liebigs Ann. Chem., (1975) 533; A. Dondoni, T. Dall'Occo, G. Fantin, M. Fogagnolo, A. Medici und P. Pedrini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1984) 258.
- 5 O. Buchardt, J.J. Christensen, C. Lohse, J.J. Turner und I.R. Dunkin, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1977) 837.

- 6 G. Zinner und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 979.
- 7 D. Achatz, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1982.
- 8 T. Morriya und N. Youeda, *Chem. Pharm. Bull.*, 30 (1982) 158.
- 9 R.B. King und A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 564.
- 10 z.B.: R. Aumann und H. Heinen, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 3801.
- 11 D.S. Matteson und R.A. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 3761.
- 12 C. Herdeis und W. Beck, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3205.
- 13 W.P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 461.
- 14 I. Hagedorn und H. Etling, *Angew. Chem.*, 73 (1961) 26.
- 15 W.P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 29.
- 16 G. Beck und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1344.
- 17 C. Grundmann in F. Falbe (Hrsg.), *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E4, Thieme, Stuttgart 1985, S. 1624.
- 18 K. Bartel, Dissertation, Universität München 1976.
- 19 P.M. Treichel und D.C. Molzahn, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 9 (1979) 21.
- 20 W.P. Fehlhammer, J. Mink, E. Bär und G. Beck, in Vorbereitung.
- 21 D.H. Williams und I. Fleming, *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart 1975, S. 143.
- 22 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4110.
- 23 M.F. Lappert, G. Beck und P. Hitchcock, in Vorbereitung.
- 24 E. Bär, W.P. Fehlhammer, W. Weigand und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 347 (1988) 101.
- 25 E. Bär und W.P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.*, 353 (1988) 197.
- 26 W.P. Fehlhammer und G. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 105.
- 27 Interessanterweise existiert daneben noch ein gänzlich anderer Weg zu **11**, der von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}$ und Aziridin ausgeht: W.P. Fehlhammer, E. Bär und B. Boyadjiev, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1023.
- 28 G. Beck, Dissertation, Freie Universität Berlin 1987.
- 29 J.A. Connor, E.M. Jones, G.K. McEwen, M.K. Lloyd und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1246.