

Reaktionen am koordinierten Trichlormethylisocyanid

V *. Synthesen *P*-funktionalisierter Isocyanide am Komplex

Samyoung Ahn, Gerhard Beck und Wolf Peter Fehlhammer *

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabockstr. 34–36,
 1000 Berlin 33 (Deutschland)*

(Eingegangen den 31. Mai 1991)

Abstract

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ (3) reacts with phosphane (PPh_3 , PMe_2Ph , PEt_3) under aprotic conditions to give the $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -coordinated semilydic isocyano(phosphoranylidene)methylphosphoniumchlorides 4, 13. In the presence of (traces of) water, however, mainly (isocyano)methylphosphonium complexes 5, 10, 11 are formed. In a side reaction, 3 is reduced to give $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCHCl}_2$ which becomes the main product when the reaction is carried out in alcohol, acetone, or in the presence of a carboxylic acid (e.g. PhCOOH).

Zusammenfassung

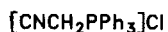
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ (3) reagiert mit Phosphan (PPh_3 , PMe_2Ph , PEt_3) unter aprotischen Bedingungen zum $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -koordinierten semilydischen Isocyan(phosphoranylidene)methylphosphonium-chlorid (4, 13). In Gegenwart von (Spuren) Wasser entstehen dagegen hauptsächlich die (Isocyan)methylphosphonium-Komplexe 5, 10 und 11. Daneben erfolgt Reduktion von 3 zu $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCHCl}_2$, das im alkoholischen oder acetonischen Medium sowie in Anwesenheit von Carbonsäuren (PhCOOH) zum Hauptprodukt wird.

Mit ihrem (Isocyanethyl)diphenylphosphan und den daraus abgeleiteten Metallkomplexen hatten King und Efraty schon früh auf die komplexchemischen Chancen und geometrischen Besonderheiten *P*-funktionalisierter Isocyanide aufmerksam gemacht [2]. Dennoch blieben das dreizählige Bis(diphenylphosphino)methylisocyanid und das in Komplexen synthetisierte "P-Isocyanid" Diphenyl(isocyan)phosphan die bislang einzigen Neuzugänge zu dieser Gruppe Metall-verbrückender Liganden [3–6].

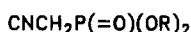
Im Gegensatz hierzu wurde den mit ganz anderer Zielsetzung entwickelten Triphenylphosphonio- und Diethylphosphito-substituierten Methylisocyaniden

* IV. Mitteilung siehe Lit. 1.

(1, 2) als modernen (element)organischen und metallorganischen Synthone erhebliches Interesse zuteil [7–10]. Ihre Herstellung aus Methylisocyanid erfordert mehrere Stufen, an die sich gegebenenfalls noch eine Metallkoordination anschließt. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang auch die zu 1 “vinylgen” *o*-(Phosphonio-methyl)phenylisocyanide Michelins [11].



(1)



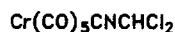
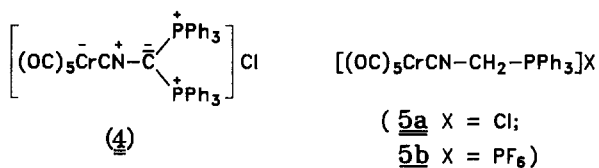
(2)

Ein wesentlich attraktiverer weil direkter Weg zu Metallkomplexen von 1 und darüberhinaus von neuen, ‘frei’ nicht bekannten *P*-funktionalisierten Isocyaniden hat sich nun in der Umsetzung von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom mit Triorganylphosphanen gefunden; er wird im folgenden vorgestellt.

Ergebnisse und Diskussion

1. Reaktionen mit Triphenylphosphan

Wie in einem Überblick bereits kurz erwähnt [12], reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ (3) [13] in Acetonitril mit Triphenylphosphan im Überschuß zu Pentacarbonyl[isocyan(triphenylphosphoranylidene)methyl-triphenylphosphonium]chrom(1 +)-chlorid (4). Führt man die gleiche Reaktion in wäßrigem Acetonitril durch, entsteht hauptsächlich 5a, der Pentacarbonylchromkomplex des oben genannten, auf andere Weise synthetisierten (Isocyanmethyl)triphenylphosphonium-chlorids (1). Durch Anionenaustausch stellten wir uns daraus auch das Hexafluorophosphat 5b her.

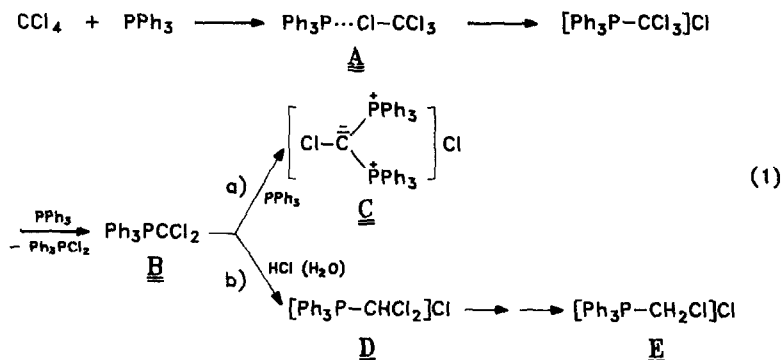


(6)

Eine nachträgliche Umwandlung von 4 in 5 etwa durch Behandeln mit Wasser oder wäßriger HCl gelingt nicht. Offensichtlich besitzt das an drei (carbanionen)stabilisierende Funktionen [14] gebundene Carbanion in 4 keinerlei basische Eigenschaften.

Beide zunächst überraschenden Resultate werden sofort plausibel, wenn man das von Appel und Mitarbeitern für das Zweikomponentensystem $\text{CCl}_4/\text{PPh}_3$ aufgestellte Reaktionsschema (Gl. 1) Punkt für Punkt auf die Kombination 3/ PPh_3 überträgt [15]. Um speziell 4 und 5 “abzuleiten”, ist lediglich das kovalent gebundene Chloratom in C bzw. E (Gl. 1) durch das in seinen elektronischen Eigenschaften ähnliche Pentacarbonyl(cyano)chrom-Radikal zu ersetzen.

Die Analogie geht jedoch noch weiter. Bei der Synthese von 5a fällt ein Nebenprodukt an, das als Pentacarbonyl(dichlormethylisocyanid)chrom (6) identifiziert wird. Wesentlich gezielter gelingt diese “Reduktion” von 3 mit Triphenylphosphan in Alkoholen; 6 wird so in einer Ausbeute von 76% erhalten, d.h. die neue Methode ist effizienter als die “radikalische Alkylierung” von $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ in



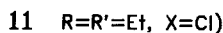
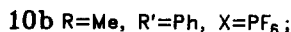
CH_2Cl_2 , nach der 6 erstmals zugänglich wurde [13]. Dieser Bildung von 6 entspricht auf der anderen (elementorganischen) Seite die von Chloroform, wie man sie bei OH/Cl-Austauschreaktionen beispielsweise von Alkoholen, enolisierbaren Ketonen oder Carbonsäuren mit dem Appel-Reagens beobachtet [16].

Bei letzteren Reaktionen entstehen stets wechselnde Mengen an Phosphoniumsalz E. Dies läßt an möglicherweise verbesserte Herstellungsverfahren für die metallorganische Analogverbindung 5a denken. Ein erster Test—die Reaktion von 3 mit Benzoesäure (1/2) und Triphenylphosphan in Acetonitril—erbrachte jedoch nur 16% (Isocyanmethyl)phosphonium-Komplex gegenüber 55% 6. Auch bei der Umsetzung von 3 mit PPh_3 in Aceton ist 6 mit einer Ausbeute von 34% Hauptprodukt; 5a ließ sich hier nur in Spuren nachweisen. Die Edukte reagieren demnach überwiegend aus einem zu A analogen Dipolassoziat $\text{Ph}_3\text{P} \cdots \text{Cl}-\text{CCl}_2-\text{NCCr}(\text{CO})_5$ heraus; lediglich bei einem Bruchteil kommt es unter Umlagerung zur Knüpfung einer Phosphor-Kohlenstoffbindung und Weiterreduktion zu 5a.

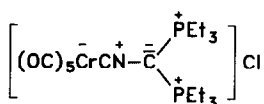
Bei deutlich längeren Reaktionszeiten ergeben sich IR-spektroskopisch Hinweise auf neue metallorganische Produkte. Um von diesen mutmaßlichen Sekundärprodukten größere Mengen in die Hand zu bekommen, wurde 6 mit PPh_3 in Ethanol drei Tage lang auf 50–60°C erhitzt. Eine anschließende chromatographische Trennung der in Ether löslichen Reaktionsprodukte ergab unumgesetzte Ausgangsverbindung und Pentacarbonyl(triphenylphosphan)chrom (7). Der etherunlösliche Rückstand erwies sich als *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$ (8). Unter vergleichsweise energischen Reaktionsbedingungen kommt es also nicht zur erhofften weiteren Reduktion des Dichlormethyl- zum Monochlormethyl- und Methylisocyanid, sondern zur Substitution des Isocyanidliganden. 8 kann dabei aus 7, dessen stereoselektiv verlaufende thermische CO-Substitution zu 8 bekannt ist [17], aber ebenso gut auch über *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CNCHCl}_2)\text{PPh}_3$ (9) entstanden sein, d.h. die Reihenfolge Isocyanidsubstitution–CO-Substitution wäre vertauscht. Für die Existenz von 9 haben wir allerdings keine Anhaltspunkte.

2. Reaktionen mit Dimethylphenyl- und Triethylphosphan

Mit den elektronenreicheren Phosphanen PMe_2Ph und PEt_3 reagiert 3 unter Bedingungen, wie sie für die Darstellung von 4 angewandt wurden, überraschend nicht zu den Isocyan(phosphoranyliden)methylphosphonium-Komplexen. Vielmehr entstehen hauptsächlich die metallorganischen (Isocyanmethyl)phosphonium-chlo-



(12)



(13)

ride **10a** (das wieder ins Hexafluorophosphat **10b** überführt wird) und **11**. Selbst bei Verzicht auf wäßrige Aufarbeitung findet sich beispielsweise immer noch **11** neben nunmehr größeren Mengen an semiylidischem Produkt (**13**). Als Grund hierfür vermuten wir Spuren von Feuchtigkeit, die aus den extrem hygroskopischen Triorganylphosphandichloriden hydrolytisch Salzsäure freisetzen und damit Route b) (Gl. 1) aktivieren. Gleiches würde durch eine Dehydrochlorierung des **B**-analogen Dichloralkylphosphorans erreicht, für die experimentelle Beweise vorgelegt wurden [18a]. Die Isolierung des sehr thermolabilen komplexen Phosphoniumsalzes **12**—Pendant zum metallfreien **D**—zeigt, daß diese Auffassungen zutreffen.

Folgerichtig müßten Reaktionsschritt **B** → **D** (bzw. seine metallorganische Parallele) und der weitere Cl/H-Austausch durch Basenzusatz blockiert werden. In der Tat kann man aus NEt_3 -haltigen Reaktionslösungen **13** in guten Ausbeuten isolieren [18b]; allerdings wird es—anders als **4**—von wäßriger HCl rasch zu **11** abgebaut. Eine wäßrige Aufarbeitung wie im Triphenylphosphan-Fall ist hier also nicht möglich.

Gegenwärtig erweitern wir die Palette eingesetzter Phosphane um Diphosphane und Hexamethylphosphorigsäuretriamid. Parallel dazu studieren wir das Reaktionsverhalten solchermaßen am Komplex erzeugter phosphorfunktionalisierter Isocyanide und knüpfen damit an Vorarbeiten an, in denen sich bereits ihr beachtliches Synthesepotential in puncto Wittig-Reaktionen und Cycloadditionen andeutete [7,8,19,20].

3. Spektren

Charakteristische IR-Absorptionen der hier beschriebenen Komplexe sind in Tab. 1 wiedergegeben. Zunächst stellt man fest, daß die $\nu(CO)$ - und $\nu(CN)$ -Bandenlagen des $Cr(CO)_5$ -Teils der (Isocyanmethyl)phosphonium-Komplexe **5**, **10** und **11** innerhalb der Meßgenauigkeit gleich, d.h. völlig unabhängig von den Substituenten am Phosphor sind. Tatsächlich deckt sich diese Beobachtung mit einer Reihe anderer, wonach elektronische Effekte über die Isocyanfunktion nur sehr schlecht weitergeleitet werden.

Komplex **4** und Komplex **13** zeigen im Vergleich zu den genannten (Isocyanmethyl)phosphonium-Verbindungen wie auch zu sonstigen Pentacarbonyl(isocyanid)metall-6-Spezies auffallend langwellige ($2112, 2115 \text{ cm}^{-1}$!) und dabei intensitätsschwache CN-Banden, was man mit einer verstärkten Rückbindung vom

Tabelle 1

Charakteristische IR-Daten (cm^{-1}) der beschriebenen Komplexverbindungen

Verbin- dung	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$	Sonstige	Phase ^a
4	2112ss	2053m, 1950sst		a
	2115s	2047m, 1939sst, strukt.		b
5a	2152m	2062st, 2000Sch, 1956sst		a
	2160m	2063st, 1998Sch, 1939sst	2710b, strukt. $\nu(\text{CH})$	b
5b	2145m	2059m, 2000Sch, 1962sst		a
	2159m	2064st, 1960sst, strukt.	3067ss $\nu(\text{CH}_{\text{aromat.}})$ 2967s, 2929s $\nu(\text{CH}_2)$	b
6	2122m	2058m, 2012m, 1975sst, 1944m		c
	2131m	2057m, 1995Sch, 1944sst	3007s $\nu(\text{CH})$ 739m, 697m $\nu(\text{CCl})$	b
10a	2154m	2062m, 2005Sch, 1957sst		a
	2161m	2068m, 1987m, 1975m 1937sst		b
10b	2147m	2060m, 2010Sch, 1961sst		a
	2165m	2066st, 1986st, 1925sst		b
11	2153m	2063st, 2003s, 1959sst		a
	2158m	2066sst, 2007m, 1990m 1935sst		b
12	2125st	2051st, 2003s, 1935sst	2748b, strukt.	b
13	2115ss	2056m, 1938sst, strukt.		b

^a a: in CH_2Cl_2 , b: in KBr, c: in n-Hexan.

Metall in antibindende Isocyanidorbitale zu erklären versucht ist. Andererseits dürfte der Phosphoranylidenphosphonium-Substituent eher die Donorqualitäten des Isocyanidliganden verbessern—auch das Absinken der Carbonylfrequenzen (wieder im Vergleich mit **5**, **10** und **11**) deutet darauf hin—, so daß wohl konjugative und Masseneffekte für die niedrige $\nu(\text{CN})$ -Lage verantwortlich zu machen sind.

Weiterhin bemerkenswert sind die Unterschiede in den IR-Spektren der Chloride und Hexafluorophosphate. So zeigt **5a** im Festkörperspektrum eine breite strukturierte Bande bei 2710 cm^{-1} , während **5b** zwei scharfe Banden bei 2967 und 2929 cm^{-1} besitzt. Beide Male handelt es sich vermutlich um $\nu(\text{CH})$ -Absorptionen der Methylengruppierung, die im ersten Fall infolge starker Wasserstoff-Brückenbindungen zum Chlorid-Gegenion massiv zu tieferen Frequenzen verschoben sind. Auch bei den Komplexen **10** zeigen sich zwischen dem Chlorid und dem Hexafluorophosphat Unterschiede in Zahl und Lage der $\nu(\text{CH})$ -Banden. Da sich hier jedoch die $\text{CH}(\text{Methylen})$ - und die $\text{CH}(\text{Methyl})$ -Valenzschwingungen überlagern, ist der Effekt nicht so augenfällig.

Die Kernresonanzdaten (Tab. 2) stehen im Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. In den ^{13}C -NMR-Spektren der (Isocyanomethyl)phosphonium-Komplexe **5a**, **10a** und **11** spalten die Methyl-, Methylen- und Aromatenkohlenstoffsignale infolge PC-Kopplung zu Dubletts auf. Dagegen liegen bei den Isocyan(phosphoranyliden)methylphosphonium-Komplexen **4** und **13** kompliziertere $\text{AXX}'\text{A}'$ -Spinsysteme vor. Je nach Größe der $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten sind damit Multipletts verschiedenster Erscheinungsformen zu erwarten [21], für die lediglich Gesamtkopplungskonstanten $J_{\text{AX}+\text{AX}'}$ angegeben werden können. So finden wir für

Tabelle 2

¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Daten der Isocyanidkomplexe 4–6, 10, 11 und 13 ^a

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	³¹ P-NMR	Solvens
4	7.6 (m, Ph)	216.7 (CO _{ax}); 213.8 (CO _{eq}); 162.7 (CN); 134.4 (C4); 133.3 (C2, vt, <i>N</i> ^b = 11 Hz); 129.8 (C3, vt, <i>N</i> ^b = 13 Hz); 120.4 (C1, AXX', <i>N</i> ^b = 93 Hz); 31.6 (CNC, <i>J</i> (CP) = 130 Hz)	24.8	CD ₂ Cl ₂
5a	8.3–7.6 (m, Ph)	215.8 (CO _{ax}); 214.1 (CO _{eq}); 171.1 (CN); 135.8 (C4, d, <i>J</i> (CP) = 2.6 Hz); 134.7 (C2, d, <i>J</i> (CP) = 11.3 Hz); 130.5 (C3, d, <i>J</i> (CP) = 13.7 Hz); 115.7 (C1, d, <i>J</i> (CP) = 87.2 Hz); 41.7 (CH ₂ , d, <i>J</i> (CP) = 202.2 Hz)	22.9	CD ₂ Cl ₂
5b	8.1–7.6 (Ph, m, 15H); 5.55 (CH ₂ , d, 2H, <i>J</i> (HP) = 8.3 Hz)		21.4 144.4 (PF ₆)	CDCl ₃
6	7.9 (CH, s)	214.1 (CO _{ax}); 212.9 (CO _{eq}); 188.4 (CN); 66.0 (CHCl ₂)		CDCl ₃

10a	8.34–7.71 (CH ₂ + Ph, 7H); 2.57 (Me, d, 6H, $J(\text{HP}) = 14.5$ Hz)	216.8 (CO _{ax}); 215.1 (CO _{eq}); 172.1 (CN); 136.7 (C4, d, $J(\text{CP}) = 4$ Hz); 133.2 (C2, d, $J(\text{CP}) = 10$ Hz); 131.4 (C3, d, $J(\text{CP}) = 13$ Hz); 118.0 (C1, d, $J(\text{CP}) = 87$ Hz); 41.6 (CH ₂ , d, $J(\text{CP}) = 56$ Hz); 6.2 (Me, d, $J(\text{CP}) = 54$ Hz)	27.9	CD ₃ OD
10b	8.3–7.6 (Ph, m, 5H); 5.4 (CH ₂ , d, 2H, $J(\text{HP}) = 9.5$ Hz); 2.6 (Me, d, 6H, $J(\text{HP}) = 14.6$ Hz)		27.7 144.8 (PF ₆)	(CD ₃) ₂ CO
11	5.38 (CNCH ₂ , d ^c , $J(\text{HP}) = 9.3$ Hz); 2.65 (CH ₂ CH ₃ , dq, $J(\text{HP}) = 12$, $J(\text{HH}) = 8$ Hz); 1.43 (Me, dt, $J(\text{HP}) = 19.3$, $J(\text{HH}) = 7.4$ Hz)	216.9 (CO _{ax}); 215.4 (CO _{eq}); 172.4 (CN); 36.4 (CNCH ₂ , d, $J(\text{CP}) = 50.9$ Hz); 12.3 (CH ₂ CH ₃ , d, $J(\text{CP}) = 46$ Hz); 5.7 (Me, d, $J(\text{CP}) = 5.7$ Hz)	41.6	CD ₃ OD (¹ H) CDCl ₃ (³¹ P)
13	2.3 (CH ₂ CH ₃ , 12H, m); 1.3 (CH ₃ , 18H, m)	218.8 (CO _{ax}); 216.3 (CO _{eq}); 160.0 (CN); 26 (PCP) ^d ; 15.9 (CH ₂ , quint., $N^b = 53.4$ Hz); 6.2 (CH ₃ , d, $J(\text{CP}) = 2.3$ Hz)	37.7	CD ₃ OD

^a δ -Werte (ppm), Solvens als interner (¹H, ¹³C) bzw. H₃PO₄ (85%) als externer Standard (³¹P). ^b $N = J_{AX+AX'}$. ^c Schwache Intensität infolge H/D-Austausch. ^d Sehr schwaches Signal.

Tabelle 3

Massenspektren

Fragment	4 ^a	6	7 ^b	8	11 ^c	12	13
[Cr(CO) ₅ L] ⁺	754(32)	301(20)	454(2)		350(100)	384(71)	466(44)
[Cr(CO) ₄ L] ⁺	726(7)			688(5)	322(84)		438(39)
[Cr(CO) ₃ L] ⁺	698(11)				294(58)		410(36)
[Cr(CO) ₂ L] ⁺						300(19)	
[Cr(CO)L] ⁺		189(19)	342(6)			272(50)	
[CrL] ⁺	614(11)	161(61)	314(71)	576(36)	210(71)	244(100)	326(25)
[L] ⁺					158(54)	192(15)	274(85)
[Cr] ⁺		52(100)	52(31)				
[PPh ₃] ⁺			262(100)	262(77)			
[PPh ₂ - 2H] ⁺			183(63)	183(31)			

^a 100-fache Verstärkung. ^b Weiteres Ion: $m/z = 108(35)$. ^c Weiteres Ion: $m/z = 104(88)$ [PEt₃ - CH₂]⁺.

das direkt phosphorständige (C1), das *ortho*- (C2) und das *meta*-Kohlenstoffatom (C3) der Phenylringe in **4** scheinbar einfache Dreiliniemuster, während die Methylenkohlenstoffatome in **13** ein schön ausgebildetes Quintett ergeben [22,23].

Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen Singulets mit chemischen Verschiebungen, die wiederum denen der Produkte aus CCl₄/PPh₃ und CCl₄/PEt₃ ähneln [15,24].

Einige Daten aus EI- (**6–8**) und pos-FAB-Massenspektren (**4**, **11–13**) enthält Tabelle 3.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Argon und in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Cr(CO)₅CNCCl₃ (**3**) wurde nach einer bereits publizierten Vorschrift hergestellt [13], die übrigen Chemikalien wurden im Handel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Verwendete Meßgeräte: IR: Perkin-Elmer Spectrophotometer IR 983. NMR: JEOL FX 90Q. MS: Varian MAT 711 (Anregungsenergie 80 eV). Elementaranalysen (C, H, N): Heraeus CHN-Rapid. Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparatus) sind unkorrigiert.

1. Pentacarbonyl[isocyan(triphenylphosphoranyliden)methyl-triphenylphosphonium]chrom(1 +)-chlorid (**4**)

660 mg (1.96 mmol) **3** werden in 40 ml Acetonitril vorgelegt, mit 1.70 g (6.49 mmol) Triphenylphosphan versetzt und 24 h gerührt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und verrührt den Rückstand mit 20 ml Wasser. Dann wird filtriert und so lange mit Diethylether digeriert, bis ein rein weißes Pulver entstanden ist. Seine Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether ergibt farblose Kristalle mit Fp. 195 °C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 65.31; H, 3.94; N, 1.60. C₄₃H₃₀ClCrNO₅P₂ (790.1) ber.: C, 65.37; H, 3.38; N, 1.77%.

Um Aufschluß über etwaige Nebenprodukte zu erhalten, wurde die eingeeengte Etherphase an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Die farblose Hauptfraktion enthält Triphenylphosphanoxid, das wir aus Ether/Pentan

umkristallisierten. Hierbei resultierten farblose Nadeln mit Fp. 154.5°C (Lit.: 153.5°C), von denen zusätzlich IR- und Massenspektren aufgenommen wurden.

2. *Pentacarbonyl[(isocyanmethyl)triphenylphosphonium]chrom(1 +)-chlorid (5a)*

1.00 g (2.97 mmol) (3) wird in einem Gemisch aus 40 ml Ether und 15 ml Acetonitril gelöst und mit 0.073 ml Wasser versetzt. Zu der so vorbereiteten Reaktionslösung werden bei Raumtemperatur 2.40 g (9.16 mmol) Triphenylphosphan gegeben. Nach 2–3 min scheidet sich aus der gelbroten Lösung ein mikrokristalliner hellgelber Niederschlag ab, der noch 1.5 h bei 40°C gerührt, dann abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Das so gewonnene Rohprodukt kann durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether weiter gereinigt werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 40 und 50%. Ab 150°C färbt sich 5a langsam dunkel, bei 170°C zersetzt sich die Substanz. Analyse: Gef.: C, 56.10; H, 3.37; N, 2.53. $C_{25}H_{17}ClCrNO_5P$ (529.8) ber.: C, 56.67; H, 3.23; N, 2.64%.

Die Mutterlauge wird eingeeengt und an Kieselgel mit Petrolether als Laufmittel chromatographiert. Eine erste hellgelbe Fraktion enthält Komplex 6, der nach Sublimation analysenrein ist. Ausbeute: 100 mg (17%). Fp. und Analyse vgl. 4.

3. *Pentacarbonyl[(isocyanmethyl)triphenylphosphonium]chrom(1 +)-hexafluorophosphat (5b)*

560 mg (1.06 mmol) 5a werden in 30 ml einer Wasser/Aceton-Mischung gelöst und mit 200 mg (1.23 mmol) NH_4PF_6 versetzt. Dann zieht man das Aceton im Wasserstrahlvakuum ab, sammelt den entstandenen Niederschlag auf einer Fritte, wäscht mit wenig Wasser nach und trocknet im Hochvakuum. Zur weiteren Reinigung kann 5b aus Methylenchlorid/Petrolether umkristallisiert werden; man erhält weiße Nadeln mit Fp. 174°C. Analyse: Gef.: C, 45.69; H, 2.61; N, 2.17. $C_{25}H_{17}CrF_6NO_5P_2$ (639.3) ber.: C, 46.97; H, 2.68; N, 2.19%.

4. *Pentacarbonyl(dichlormethylisocyanid)chrom (6)*

Eine Lösung von 1.32 g (3.92 mmol) 3 in 50 ml Methanol wird bei Raumtemperatur mit 1.33 g (5.08 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Nach 1.5 h wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml Petrolether extrahiert. Der nach Abziehen des Petrolethers verbleibende Feststoff wird im Hochvakuum bei 40°C sublimiert. Am Kühlfinger scheiden sich 900 mg (76%) hellgelbe bis fast weiße Kristalle mit Fp. 45°C ab, die analysenrein sind. Analyse: Gef.: C, 28.03; H, 0.25; N, 4.52. $C_7HCl_2CrNO_5$ (302.0) ber.: C, 27.84; H, 0.33; N, 4.64%.

5. *Umsetzung von 3 mit Triphenylphosphan und Benzoesäure*

1.04 g (3.09 mmol) 3 und 740 mg (6.06 mmol) Benzoesäure werden in 30 ml Acetonitril suspendiert und mit 1.2 g (Überschuß) Triphenylphosphan versetzt. Sofort entsteht eine klare dunkle Lösung. Nach 15 h bei Raumtemperatur gibt man 1 ml (Überschuß) 2,3-Butenoxid zu und nach weiteren 15 min zieht man das Lösungsmittel ab. Das verbleibende Öl wird dreimal mit je 20 ml Ether ausgerührt und der etherunlösliche Rückstand aus Methylenchlorid/Ether umkristallisiert. Es resultieren 250 mg (16%) $[Cr(CO)_5CNCH_2PPh_3]Cl$ (5a) in Form von klaren Kristal-

len, die beim Trocknen im Ölpumpenvakuum schnell trüb werden. Anschließend engt man die vereinigten Etherextrakte ein und verwirft den dabei auftretenden kristallinen Niederschlag (Ph_3PO). Im Rotationsverdampfer wird sodann das gesamte Lösungsmittel entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether fraktioniert. Die Hauptfraktion enthält 511 mg (55%) **6**, das durch sein IR- und Massenspektrum sowie die Analysenwerte charakterisiert wird.

6. Umsetzung von **3** mit Triphenylphosphan in Aceton

330 mg (0.98 mmol) **3** in 15 ml absolutem Aceton werden bei -40°C mit 600 mg (2.29 mmol) Triphenylphosphan versetzt. Man läßt die Suspension auf Raumtemperatur erwärmen und 2 d rühren. Anschließend zieht man das Solvens ab, rührt den öligen Rückstand so lange in Ether, bis sich ein pulveriger Feststoff gebildet hat, und chromatographiert die eingeeengte Etherphase an Kieselgel. Die erste, gelbe Fraktion wird aufgefangen und nach Entfernen des Lösungsmittels einer Sublimation unterworfen, aus der 100 mg (34%) hellgelbes **6** resultieren. Der etherunlösliche Rückstand wird 2 h in Methanol gerührt, um mitentstandenes Dichlorphosphoran in PPh_3O zu überführen, das man dann nach Entfernen des Lösungsmittels durch Etherextraktion abtrennt. Der verbleibende Feststoff wird aus einer Aceton/Methylenchlorid/Petrolether-Mischung umkristallisiert und das in weißen Kristallen anfallende **5a** anhand seines IR-Spektrums identifiziert.

7. Zur Umsetzung von **6** mit Triphenylphosphan

Man erwärmt 900 mg (2.98 mmol) **6** 1.6 g (Überschuß) Triphenylphosphan in 30 ml Ethanol drei Tage auf $50-60^\circ\text{C}$. Aus der anfänglich klaren Lösung scheidet sich ein gelber Niederschlag (**8**) ab, der abgetrennt wird. Nach dem Einengen der Ethanolphase zur Trockne wird der Rückstand in Petrolether aufgenommen und an einer mit Kieselgel gefüllten 20×2 cm-Säule mit Petrolether als Laufmittel chromatographiert. Mit der ersten Fraktion gewinnt man unumgesetztes **6** zurück, die zweite enthält ein Gemisch aus PPh_3 und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PPh}_3$ (**7**), das man aus n-Pentan umkristallisiert. PPh_3 bildet dabei große Kristalle, die sich mechanisch von **7** gut trennen lassen. Sämtliche Produkte werden IR- und massenspektroskopisch charakterisiert.

8. *Pentacarbonyl[(isocyanmethyl)dimethylphenylphosphonium]chrom(1 +)-chlorid (10a)*

660 mg (1.96 mmol) **3** werden bei Raumtemperatur in 25 ml Acetonitril suspendiert und mit 0.9 ml (Überschuß) Dimethylphenylphosphan versetzt, worauf **3** in Lösung geht. Schon nach wenigen Sekunden trübt sich die klare Lösung wieder, und es entsteht ein hellgelber Niederschlag. Nach 2.5 h gibt man 2 ml Wasser zur Suspension und engt die entstandene klare Lösung zur Trockne ein. Den öligen Rückstand rührt man in Ether (der zwischendurch eventuell erneuert werden muß), bis ein pulveriger Feststoff entstanden ist. Dieser wird zuerst aus Methylenchlorid/Ether und dann aus Methanol/Ether umkristallisiert. Die erhaltenen weißen Nadeln (410 mg, 45%) mit Fp. 180°C (Zers.) sind in Wasser und Methanol gut, in Methylenchlorid (nur das Rohprodukt löst sich hierin gut!) und Aceton schlecht löslich. Analyse: Gef.: C, 42.29; H, 3.36; N, 3.07. $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClCrNO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (448.1) ber.: C, 41.54; H, 3.15; N, 3.13%.

9. *Pentacarbonyl[(isocyanomethyl)dimethylphenylphosphonium]chrom(1 +)-hexafluorophosphat (10b)*

Der Anionenaustausch erfolgt wie unter 3. beschrieben. Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether erhält man sehr feine, weiße, analysenreine Nadeln mit Fp. 156°C in nahezu quantitativer Ausbeute. **10b** löst sich gut in Aceton und Methylenchlorid, nicht jedoch in Wasser. Analyse: Gef.: C, 34.89; H, 2.71; N, 2.95. $C_{15}H_{13}CrF_6NO_5P_2$ (515.2) ber.: C, 34.97; H, 2.54; N, 2.72%.

10. *Pentacarbonyl[(isocyanomethyl)triethylphosphonium]chrom(1 +)-chlorid (11)*

Man läßt 1.0 g (2.97 mmol) **3** und 1.05 g (8.90 mmol) Triethylphosphan in 40 ml Acetonitril 1 h reagieren, fügt dann 1 ml Wasser zu und arbeitet analog Vorschrift 6 auf. Hellgelbe Kristalle, die sich ab 130°C ohne zu schmelzen unter Dunkelfärbung zersetzen. Analyse: Gef.: C, 38.98; H, 4.63; N, 3.45. $C_{13}H_{17}ClCrNO_5P + H_2O$ (403.7) ber.: C, 38.68; H, 4.74; N, 3.47%.

11. *Umsetzung von 3 mit Triethylphosphan ohne wäßrige Aufarbeitung*

Zu 1.0 g (2.79 mmol) **3** in 40 ml MeCN gibt man 1.7 ml (0.01 mol) PEt_3 , was eine sofortige Braunfärbung der Lösung nach sich zieht. Nach 20 min entfernt man das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum und verrührt den beigen Rückstand mit mehreren Portionen Ether, bis die Etherphase farblos bleibt. (Sie enthält neben PEt_3 und diversen phosphororganischen Reaktionsprodukten geringe Mengen an **6**.) Der ungelöste Bodenkörper wird abfiltriert und in CH_2Cl_2 aufgenommen. Auf Zugabe von wenig Ether fällt ein weißes Pulver aus, das nach dem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether 20 mg **12** in Form farbloser hoch hygroskopischer Nadeln ergibt.

Die Mutterlauge enthält nach dem IR-Spektrum eine Mischung aus **11** und **13**. Bei vorsichtiger Etherzugabe bildet sich langsam ein schneeweißer mikrokristalliner Niederschlag von **11**, der aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisiert wird. Man erhält dabei 120 mg (9%) würfelförmige Kristalle. Nun wird das Lösungsmittel vollständig abgezogen und das verbliebende Pulver aus MeOH/Ether umkristallisiert. Es resultieren 420 mg (37%) **13** als schöne Nadeln.

12. *Pentacarbonyl[isocyan(triethylphosphoranyliden)methyl-triethylphosphonium]-chrom(1 +)-chlorid (13)*

1.0 g (2.97 mmol) **3** in 50 ml Acetonitril wird bei 0°C mit 1.7 ml (0.01 mol) PEt_3 und 0.5 ml NEt_3 umgesetzt. Nach 1 h wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen und der Rückstand mehrmals mit Ether extrahiert. Anschließend extrahiert man den ungelösten Teil mit wenig CH_2Cl_2 , wobei NEt_3HCl zurückbleibt und abgetrennt wird. Um eventuell mit in Lösung gegangenes Ammoniumsalz auszufällen, kühlt man die Methylenchlorid-Phase 1 d auf -25°C. Aus der filtrierten Lösung fällt man sodann mit Ether ein weißes Pulver, das aus wenig Methanol durch tropfenweises Zugeben von Ether umkristallisiert wird. Es resultieren 780 mg (52%) farblose Nadeln mit Fp. 145°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 44.06; H, 6.03; N, 2.92. $C_{19}H_{30}CrClNO_5P_2$ (501.9) ber.: C, 45.47; H, 6.02; N, 2.79%.

Dank

Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein Stipendium (an S.A.) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg

“Synthese und Struktur niedermolekularer Verbindungen” für die Förderung dieser Arbeit durch Sachmittel.

Literatur

- 1 W.P. Fehlhammer, S. Ahn und G. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 181.
- 2 R.B. King und A. Efraty, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 564.
- 3 W.P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 30 (1982) 187.
- 4 G. Zinner und W.P. Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 5 M. Höfler und W. Kemp, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1934.
- 6 H. Behrens, G. Landgraf, P. Merbach, M. Moll und K.-H. Trummer, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 217.
- 7 G. Zinner und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 990; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 979.
- 8 W.P. Fehlhammer, G. Zinner und M. Bakola-Christianopoulou, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 193.
- 9 U. Schöllkopf und R. Schröder, *Tetrahedron Lett.*, (1973) 633.
- 10 U. Schöllkopf, R. Schröder und D. Stafforst, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, (1974) 44.
- 11 G. Facchin, R. Campostrini und R.A. Michelin, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) C21; R.A. Michelin, G. Facchin, D. Braga und P. Sabatino, *Organometallics*, 5 (1986) 2265.
- 12 G. Beck und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1391; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1344.
- 13 W.P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 461.
- 14 MO-Rechnungen ergaben, daß die Isocyanfunktion sowohl Carbanionen als auch Carbokationen stabilisieren kann: J.B. Moffat, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1001; *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3949; idem, *Int. J. Quantum Chem.*, 19 (1981) 771.
- 15 (a) R. Appel, F. Knoll, W. Michel, W. Morbach, H.D. Wihler und H. Veltmann, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 58; (b) R. Appel und W. Morbach, *Synthesis*, (1977) 699.
- 16 J. Tömösközi, L. Gruber und L. Radics, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2473.
- 17 (a) W. Hieber und J. Peterhans, *Z. Naturforsch. B*, 14 (1959) 462; (b) T.A. Magee, C.N. Matthews, T.S. Wang und J.H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3200.
- 18 (a) R. Appel, H.-F. Schöler und H.-D. Wihler, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 462; (b) NEt_3 betätigt sich dabei nicht nur als HCl-Fänger, sondern reagiert auch mit dem alkylsubstituierten Dichlorphosphoran zu (α -Chloralkyl)diorganylphosphan: R. Appel und M. Huppertz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 459 (1979) 7.
- 19 G. Zinner, M. Bakola-Christianopoulou und W.P. Fehlhammer, in R.B. King und J.J. Eisch (Hrsg.), *Organometallic Syntheses*, Vol. 4, Elsevier, Amsterdam, 1988, S. 82.
- 20 W.P. Fehlhammer, G. Zinner, G. Beck und J. Fuchs, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 277.
- 21 D.A. Redfield, J.H. Nelson und L.W. Cary, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, (1974) 727.
- 22 R. Appel, R. Milker und I. Ruppert, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 2385.
- 23 G.A. Bowmaker, R. Herr und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 3567.
- 24 R. Appel und H.-F. Schöler, *Chem. Ber.*, 11 (1978) 2056.