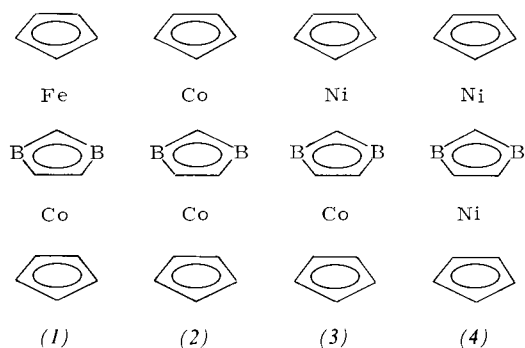
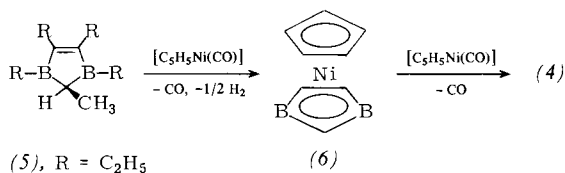


leitet wurde<sup>[3]</sup>. Wir berichten über die ersten paramagnetischen Tripeldeckersandwich-Komplexe (2)–(4) mit 31, 32 und 33 Valenzelektronen.



Durch Umsetzung von 1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolen (5) mit dimerem  $\eta^5$ -Cyclopentadienyl(carbonyl)nickel als Lieferant für das Dreielektronendonator-Fragment  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]$  entsteht als Hauptprodukt das diamagnetische Nickelocen-Analogon<sup>[4]</sup> (6) und wenig (10–20 %) tiefgrünes, in dicken Schichten blauglänzendes (4), das in nahezu quantitativer Ausbeute durch die „Aufstockung“ von (6) mit  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\text{CO})]_2$  erhalten wird.



Der neue Komplex (4) ist luftbeständig, sehr gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln und kristallisiert aus Ether/Acetonitril in dünnen Plättchen. Mit 33 Valenzelektronen ist die Verbindung erwartungsgemäß paramagnetisch ( $\mu_{\text{eff}} = 1.52 \mu_{\text{B}}$ <sup>[5a]</sup>). Sie zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum breite Signale<sup>[5b]</sup>, die nach Kontakt einer  $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran-Lösung mit einem Kalium-Spiegel wandern. Durch Reduktion entsteht das tiefrote, diamagnetische  $(4)^-$  mit 34 Valenzelektronen [ $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 4.83$  (S), 1.74 (Q), 1.35 (S), 1.15 (T), 1.2–1.0 (M für  $\text{B}-\text{C}_2\text{H}_5$ );  $^{11}\text{B}$ -NMR:  $\delta = +5.6$  (in  $[\text{D}_8]$ -THF, rel.  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$  bzw. TMS int.)]. Das Auftreten nur eines  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signals und eines Quartetts für die Methylenprotonen der  $\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen bestätigt die Tripeldeckersandwich-Struktur des Anions  $(4)^-$ , das durch Sauerstoff rasch zu (4) oxidiert wird. (4) reagiert mit  $\text{Ag}^+\text{BF}_4^-$  zum blauen, paramagnetischen 32-Valenzelektronen-Tripeldecker-Salz  $(4)^+\text{BF}_4^-$  (zwei ungepaarte Elektronen). Elektrochemische Untersuchungen an (4) bestätigen die reversible Aufnahme und Abgabe von Elektronen<sup>[6]</sup>.

Das zu  $(4)^+\text{BF}_4^-$  isoelektronische, in Lösung blaugrüne Cobaltdderivat (3) läßt sich ebenfalls durch „Aufstockung“ des Sandwichs (6) mit  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  darstellen, während das in Lösung gelbgrüne (2) durch Umsetzung von (5) mit  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2]$  in geringer Ausbeute erhalten wird. Wie (1)<sup>[7]</sup> und (4) sind (2) und (3) luftbeständig und sehr gut löslich in unpolaren Lösungsmitteln. Die Komplexe (1) bis (4) sublimieren im Schmelzpunktröhrchen oberhalb 130°C und zerfließen zwischen 220 und 270°C. Im Massenspektrum (70 eV) tritt jeweils der Molekülpeak ( $I_{\text{rel}} = 100\%$ ) mit dem erwarteten Isotopenmuster auf; es wird nur geringe Fragmentierung beobachtet.

Die Bindungsverhältnisse in den Komplexen (1)–(4) und  $(4)^-$  können nach dem Aromatizitäts- und dem Cluster-Formalismus betrachtet werden. Es werden jeweils drei  $\pi^6$ -Systeme durch zwei Metallionen zusammengehalten, die insgesamt 12 bis 16 d-Elektronen aufweisen. Im MO-Diagramm<sup>[3a]</sup> für Tri-

peldecker ist das  $e'_1$ -Niveau bei  $(4)^-$  wie bei  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2]^+$  vollständig, bei (2) nur einfach besetzt. Nach der Cluster-Beschreibung enthalten (1)–(4)<sup>–</sup> jeweils ein siebenatomiges *closo*-System  $\text{C}_3\text{B}_2\text{MM}'$ , für dessen Zusammenhalt nach der  $(2n+2)$ -Regel<sup>[8]</sup> 16 Gerüstelektronen notwendig sind. Diese werden bei (1) durch  $\text{C}(3 \times 3)$ ,  $\text{B}(2 \times 2)$ ,  $\text{Fe}(1)$  und  $\text{Co}(2)$  geliefert.  $(4)^-$  besitzt vier Elektronen mehr als (1), somit sollte anstelle der  $(2n+2)$ - die  $(2n+6)$ -Regel für *arachno*-Strukturen gelten. Jedoch wird hier nicht wie bei den polyedrischen Boranen und Carbaboranen eine Öffnung des Käfigs, sondern eine Weitung des Metall-Ring-Abstandes erwartet<sup>[2a]</sup>, wie es die EH-Rechnungen als Folge der sukzessiven Besetzung des schwach antibindenden  $e'_1$ -Niveaus voraussagen.

Die glatte Bildung von (4) aus (6) und dem Fragment  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]$  ist eine Parallele zur „Aufstockung“ von Nickelocen<sup>[2b,3b]</sup> mit  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ni}]^+$  zum  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2]^+$ -Ion, von dem sich  $[(\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni})_2\text{C}_3\text{B}_2]^+$  durch Ersatz zweier C- gegen B-Atome im  $\mu$ -Ring ableitet.

$(4)^-$  ist das zweite Beispiel eines 34-Elektronen-Tripeldeckersandwichs mit drei Fünfringen als Liganden. Kürzlich wurde erstmals über Tripeldeckersandwich-Ionen mit dem  $\text{C}_8\text{H}_8$ -Ring in Brückenposition berichtet: die diamagnetischen Komplexe  $[(\text{C}_8\text{H}_8)_3\text{Ti}_2]^{2-}$ <sup>[9a]</sup> und  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2\text{C}_8\text{H}_8]^{2+}$ <sup>[9b]</sup> besitzen ebenfalls 34 Valenzelektronen.

$\mu$ -(1,3,4,5-Tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolenyl)bis[ $\eta$ -cyclopentadienyl]nickel] (4)

In 5 ml Mesitylen werden 0.30 g (0.96 mmol) (6)<sup>[4]</sup> und 0.16 g (0.53 mmol)  $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$  3 h auf 140–150°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird (4) bei 120–130°C/0.01 Torr sublimiert. Ausbeute 0.40 g (96 %). – Hochauflösendes MS:  $\text{C}_{22}\text{H}_{33}^{11}\text{B}_2^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}$  437.1431 (ber. 437.14294).

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 89]

- [1] 6. Mitteilung über Tripeldecker-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: W. Siebert, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 597 (1977).
- [2] a) Erste Beispiele: die isomeren  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}]_2\text{C}_3\text{B}_2\text{H}_5$ -Komplexe, vgl. D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc. 95, 3046 (1973); R. Weiss, R. N. Grimes, J. Organomet. Chem. 113, 29 (1976). – b) H. Werner, A. Salzer, Synth. Inorg. Met.-Org. Chem. 2, 239 (1972).
- [3] a) J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976); b) vgl. H. Werner, Angew. Chem. 89, 1 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 1 (1977).
- [4] W. Siebert, M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 483 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 468 (1977); W. Siebert, M. Bochmann, J. Edwin, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- [5] a) Für die Messung danken wir Dipl.-Chem. W.-D. Griebler, Marburg; b)  $\delta = -37.3, -33.5, -8.5, -6.3, +7.5$  und  $8.1$  (in  $[\text{D}_8]$ -Toluol, rel. TMS int.). Wir danken Dr. F. H. Köhler, München, für das Spektrum.
- [6] W. E. Geiger, Jr., D. Brennan, persönliche Mitteilung.
- [7] W. Siebert, M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 895 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 857 (1977).
- [8] K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18, 1 (1976).
- [9] a) S. P. Kolesnikov, J. E. Dobson, P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc. 100, 999 (1978); b) J. Moraczewski, W. E. Geiger, Jr., *ibid.*, im Druck.

## Katalytische Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung mit Carben-Zwischenstufe

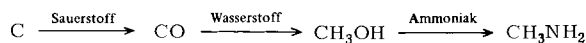
Von Gisela Henrici-Olivé und Salvador Olivé<sup>[\*]</sup>

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir berichten über die katalytische Umwandlung von Methylamin ( $\text{C}_1$ ) in Acetonitril ( $\text{C}_2$ ) und über den Mechanismus

[\*] Dr. G. Henrici-Olivé, Prof. Dr. S. Olivé  
Monsanto Triangle Park Development Center, Inc.  
P.O. Box 12274, Research Triangle Park, N. C. 27709 (USA)

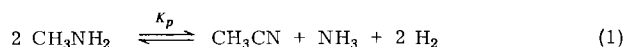
dieses Prozesses. Methylamin ist preisgünstig aus Kohle über die Alkylierung von Ammoniak mit Methanol zu gewinnen:



Wird Methylamin bei 400–500°C in einem Strömungsreaktor (Rohrdurchmesser 25 mm, Länge 120 mm) über einen Siliciumdioxid/Molybdän-Katalysator geleitet ( $0.8 \cdot 10^{-3}$  mol/min), findet nahezu vollständige Zersetzung statt; neben HCN und  $\text{NH}_3$  bilden sich Spuren von Acetonitril. Die Ausbeute an Acetonitril steigt beträchtlich, wenn Wasserstoff zugespeist wird. Beim Molverhältnis  $\text{H}_2:\text{CH}_3\text{NH}_2 = 12:1$  werden 20–30 % des Methylamins zu Acetonitril umgesetzt<sup>[1]</sup>. In geringem Anteil entsteht auch Propionitril (<1 %); als stickstofffreie Nebenprodukte erhält man hauptsächlich Methan und unbedeutende Mengen höherer Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_2\text{--C}_4$ ).

Zur Katalysatorherstellung wird  $\text{SiO}_2$  (Korngröße 0.2–0.5 mm, Merck) mit einer wasserlöslichen Molybdänverbindung (z. B.  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) imprägniert. Nach dem Trocknen wird mit Sauerstoff oxidiert (8 h, 500°C) und danach mit Ammoniak reduziert (17 h, 500°C); Belegung ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  Grammatom Mo pro Gramm Katalysator. Das Molybdän kann durch andere Übergangsmetalle ersetzt werden, wobei aber die Aktivität in der Reihe  $\text{Mo} > \text{W} > \text{Cr} > \text{Ru} > \text{Fe} \gg \text{Co} \approx \text{Ni}$  abnimmt. Reines  $\text{SiO}_2$  läßt das Methylamin unter den Versuchsbedingungen unverändert. Wird im Katalysator  $\text{SiO}_2$  durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ersetzt, so entsteht an der Oberfläche ein schwarzer, kohlehaltiger Überzug, und es wird kein Acetonitril gebildet.

Die Synthese von Acetonitril gemäß Bruttogleichung (1) ist ein thermodynamisch günstiger Prozeß; die Gleichgewichtskonstante bei 500°C beträgt  $K_p = 1.6 \cdot 10^6 \text{ atm}^{-2}$ <sup>[2]</sup>.



Um den Reaktionsmechanismus aufzuklären, verwendeten wir unter sonst gleichen Bedingungen Deuterium statt Wasserstoff. Die massenspektroskopische Analyse<sup>[3]</sup> des wichtigsten Kohlenwasserstoff-Nebenproduktes, Methan, führte zu entscheidenden Erkenntnissen. Dazu wurden dem nicht kondensierbaren Anteil des Produktstroms zwei Proben entnommen (30 und 90 min nach Anlaufen des katalytischen Prozesses); die Isotopenverteilung im Methan zeigt Tabelle 1.

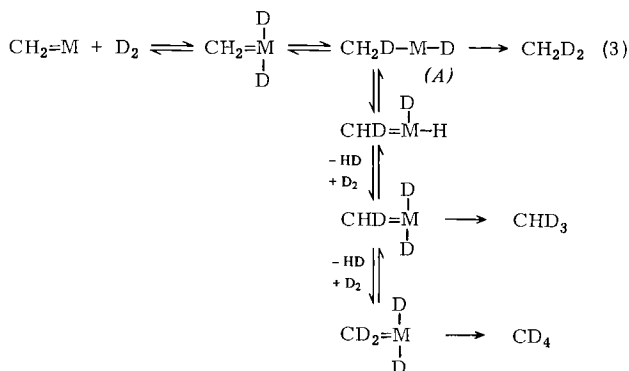
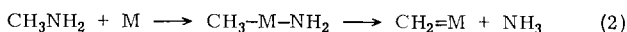
Tabelle 1. Isotopenverteilung im Nebenprodukt Methan bei der Synthese von Acetonitril aus Methylamin und  $\text{D}_2$  ( $\text{D}_2:\text{CH}_3\text{NH}_2 = 12:1$ ,  $\text{SiO}_2/\text{Mo}$ -Katalysator).

Komponente	Verteilung [Molproz.]	
	$t = 30 \text{ min}$	$t = 90 \text{ min}$
$\text{CH}_4$	15.7	16.0
$\text{CH}_3\text{D}$	18.2	20.1
$\text{CH}_2\text{D}_2$	32.9	32.5
$\text{CHD}_3$	25.0	23.6
$\text{CD}_4$	8.2	7.8

Offensichtlich hat das Deuterium an der Bildung des Methans teilgenommen. Die Isotopenverteilung ist unabhängig von der Reaktionszeit. Ein deutliches Maximum ergibt sich für  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , was die Bildung des deuterierten Methans durch metall-katalysierten H/D-Austausch von  $\text{CH}_4$  mit  $\text{D}_2$  ausschließt. Wir schlagen daher einen Reaktionsmechanismus mit einer Carben-Metall-Zwischenstufe vor, der das Maximum für  $\text{CH}_2\text{D}_2$  plausibel macht.

Wir nehmen an, daß zunächst Methylamin oxidativ an das Metall angelagert wird [Gl. (2)]. Reduktive Eliminierung

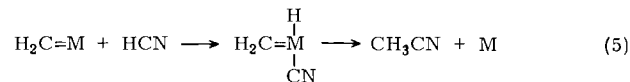
von Ammoniak erzeugt dann einen Carben-Liganden (Carben-Bildung durch  $\alpha$ -Eliminierung von Wasserstoff aus einem Methyl-Liganden ist für eine Reihe von Übergangsmetallen bekannt<sup>[4]</sup>). Oxidative Addition von Deuterium führt zur Zwischenstufe (A) [Gl. (3)], von wo aus der Metall-Katalysator durch reduktive Eliminierung der häufigsten Methan-Komponente,  $\text{CH}_2\text{D}_2$ , regeneriert werden kann. Aus Spezies (A) können sich aber auch – in einer Folge weiterer Gleichgewichte – die weniger häufigen Komponenten  $\text{CHD}_3$  und  $\text{CD}_4$  bilden (die Hydrogenierung von Carben-Liganden zu den entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffen wurde kürzlich von Casey et al.<sup>[5]</sup> beschrieben).



Mit  $\text{H}_2$  anstelle von  $\text{D}_2$  führen entsprechende Gleichgewichte zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_3\text{D}$ ; der hierfür erforderliche Wasserstoff wird während des Prozesses ständig geliefert, sowohl nach Gl. (1) als auch bei der gleichzeitig ablaufenden thermischen Zersetzung des Methylamins zu HCN:



Der in Reaktion (2) gebildete Carben-Komplex sollte die entscheidende Zwischenstufe bei der katalytischen Synthese von Acetonitril aus Methylamin sein. Diese Deutung ist inspiriert durch Arbeiten von E. O. Fischer et al.<sup>[6]</sup> über die Insertion des Carben-Liganden eines Chromkomplexes in die H–C-Bindung von HCN, wobei ein Nitril entsteht. Unter Annahme vorangehender oxidativer Addition von HCN an das Metall formulieren wir für den vorliegenden Fall:



Die Indizien für das Auftreten von Carben-Liganden bei einem heterogenen Metall-Katalysator stützen auch den früher von uns vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 21. Juli 1978 [Z 74]

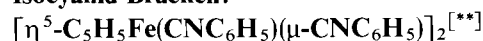
CAS-Registry-Nummern:

Methylamin: 74-89-5 / Acetonitril: 75-05-8.

- [1] In einem kürzlich veröffentlichten Patent wurden aufgrund ungenauer Analysen höhere Umsätze angegeben: S. Olivé, G. Henrici-Olivé, US-Pat. 4058 548 (1977), Monsanto Company.
- [2] S. R. Auwil, Corporate Research Laboratories, Monsanto Company, St. Louis, persönliche Mitteilung.
- [3] Wir danken Dr. O. P. Tanner, Physical Science Center, Monsanto Company, St. Louis, für die MS-Analysen.
- [4] L. S. Pu, A. Yamamoto, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 9; N. J. Cooper, M. L. H. Green, *ibid.* 1974, 761; M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* 50, 27 (1978); R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 6577 (1975).

- [5] C. P. Casey, S. M. Neuman, J. Am. Chem. Soc. 99, 1651 (1977).  
 [6] E. O. Fischer, S. Fontana, U. Schubert, J. Organomet. Chem. 91, C7 (1975).  
 [7] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, Angew. Chem. 88, 144 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 136 (1976); J. Mol. Catal. 3, 443 (1977/78).

## Systematischer Aufbau von Metallkomplexen mit Isocyanid-Brücken:

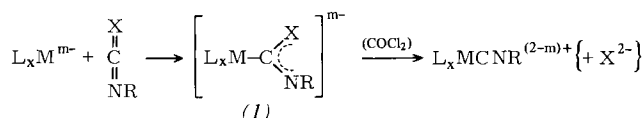


Von Wolf Peter Fehlhammer, Andreas Mayr und Götz Christian<sup>[\*]</sup>

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

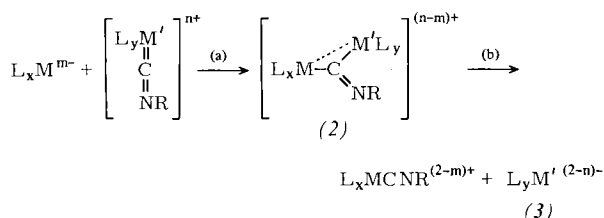
Metallkomplexe mit brückenbildenden Isocyanidliganden werden auch unter dem Aspekt ihrer katalytischen Aktivität erforscht<sup>[1]</sup>, wie sie besonders den Nickelcluster  $\text{Ni}_4(\text{CNtBu})_7$  auszeichnet<sup>[1a]</sup>. In ihrer Mehrzahl wurden diese Verbindungen durch Substitution aus carbonyl-verbrückten Metallkomplexen erhalten, die jedoch häufig mit schlechten Ausbeuten nur zu Produktgemischen führt.

Eine wesentlich ergiebiger Synthese von  $\mu$ -Isocyanid-Komplexen läßt sich von unseren *Isocyanidsynthesen am Komplex* aus „supernucleophilen“ Metallbasen und Heteroallen<sup>[2]</sup> ableiten. Als Primärprodukte dieser Reaktionen hatten wir Addukte des Typs (1) formuliert, die bei Einwirkung von Lewis-Säuren (z. B. Phosgen) oder bereits spontan unter Abspaltung von  $\text{X}^{2-}$  weiterreagieren:



$\text{L}_x\text{M}^{m-}$  = z. B.  $\text{Cr}(\text{CO})_5^{2-}$ ;  $\text{X}$  = NR, O, S

Der formale Ersatz der 6-Elektronen-Heteroatome X durch 16-Elektronen-Metallkomplexfragmente  $\text{L}_y\text{M}'$  führt nun zu einem analogen Schema, in dem die zweikernige Spezies mit einer Isocyanid-Brücke (2) die Rolle des Addukts (1) übernimmt:

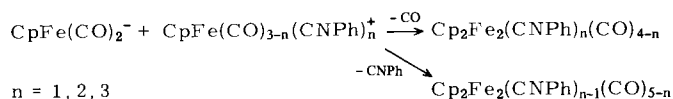


Es ist uns gelungen, die postulierte Reaktionsfolge „Isocyanid-Brückenbildung“ (a) und „Isocyanid-Übertragung“ [(a)+(b)] zu verwirklichen.

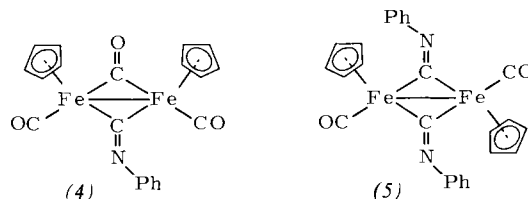
Stabile Isocyanid-Brücken wie in (2), die nur zusammen mit einer Metall-Metall-Bindung auftreten<sup>[3]</sup>, kennt man z. B. im Cyclopentadienyleisen-System. Bei geeigneter Wahl der Reaktionspartner –  $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$  als nucleophile Metallkomponente und  $\text{CpFe}(\text{CO})_{3-n}(\text{CNR})_n^+$  als elektrophiles „Heteroallen“ – sollte hier erstmals ein systematischer Aufbau derartiger Zweikernkomplexe mit Isocyanid-Brücken möglich sein:

[\*] Dr. W. P. Fehlhammer, Dipl.-Chem. A. Mayr, Dipl.-Chem. G. Christian  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
 Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen

[\*\*] Isocyanid- und Heteroallen-verbrückte Metallkomplexe, 1. Mitteilung.  
 Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Wie erwartet kommen die Umsetzungen (bei  $-78^\circ\text{C}$ ) nach der Brückenbildung zum Stillstand; unter Carbonyl- und/oder Isocyanid-Eliminierung entstehen die einfach bzw. zweifach isocyanid-verbrückten Komplexe (4) und (5). Ihre Trennung voneinander und von begleitendem Bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen] gelingt durch Chromatographie an Silicagel mit Dichlormethan.



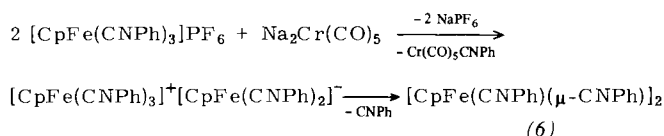
Die Produktverteilung [%] der Reaktionen von  $\text{CpFe}(\text{CO})_2^-$  mit  $\text{CpFe}(\text{CO})_{3-n}(\text{CNR})_n^+$  ergibt sich wie folgt:

n	$[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$	(4)	(5)
1	< 5	73	—
2	5	27	28
3	< 5	5	56

In nur geringen Ausbeuten wurden (4) und (5) [0.7% (!)] schon früher aus  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  und Phenylisocyanid erhalten<sup>[4a]</sup>. Von beiden Komplexen liegen inzwischen Röntgen-Strukturanalysen vor, die für (4) eine *cis*(Cp)- und für (5) eine *trans*(Cp)-*anti*(Ph)-Konfiguration zeigen<sup>[4]</sup>. Ein dreifach substituiertes Isocyanid-Derivat von  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  konnte lediglich mit Methylisocyanid dargestellt werden<sup>[5]</sup>, der vierte CO-Ligand ließ sich noch in keinem Fall durch CNR ersetzen.

Es erschien deshalb besonders reizvoll, auch die Synthese von  $[\text{CpFe}(\text{CNPh})(\mu\text{-CNPh})_2]$  nach unserer Methode zu versuchen. Das hierzu als Metallbase benötigte Anion  $\text{CpFe}(\text{CNPh})_2^-$  ist jedoch unbekannt. Im allgemeinen Reaktionsschema wird beim zweistufigen Prozeß „Isocyanid-Übertragung“ [(a)+(b)] formal ein Isocyanid-Dikation vom Lewis-aciden ( $\text{M}'$ ) auf das -basische Metall (M) übertragen und zugleich eine anionische Spezies (3) freigesetzt. Dies legt nahe, als Lewis-acide Metallkomponente das Kation  $\text{CpFe}(\text{CNPh})_3^+$  und als Isocyanidacceptor ein Anion wie  $\text{Cr}(\text{CO})_5^{2-}$  zu verwenden, das mit  $\text{CpFe}(\text{CNPh})_3^+$  keinen stabilen zweikernigen Komplex (2) zu bilden vermag, sondern nach (b) weiterreagiert. Das „in situ“ erzeugte  $\text{CpFe}(\text{CNPh})_2^-$  sollte sofort mit überschüssigem  $\text{CpFe}(\text{CNPh})_3^+$  zum gewünschten Neutralkomplex zusammentreten können.

Diesem Konzept entspricht die Umsetzung von zwei Äquivalenten  $\text{CpFe}(\text{CNPh})_3^+$  mit einem Äquivalent  $\text{Cr}(\text{CO})_5^{2-}$ :



Der stabile Tetrakis(phenylisocyanid)-Komplex (6) wurde durch Elementaranalyse, IR- $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2) 2078, 1646 (\text{s}) \text{ cm}^{-1}]$ ,  $^1\text{H}$ -NMR- $[\text{20}^\circ\text{C} (\text{CDCl}_3, \text{TMS int.}) \delta = 4.71 (\text{s}, \text{C}_5\text{H}_5, 10\text{H}), 6.83\text{--}7.60 (\text{m}, \text{C}_6\text{H}_5, 20\text{H})]$  und Massenspektrum [z. B.  $M^+$ ,