

Koordinationschemie mehrzähniger Isocyanid-Liganden

Von F. Ekkehardt Hahn*

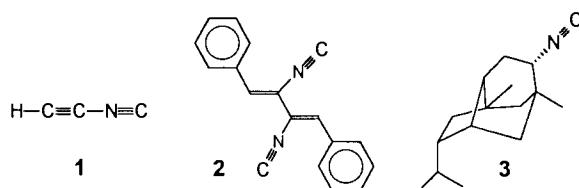
Trotz der hervorragenden Ligandeneigenschaften von Isocyaniden war bis vor wenigen Jahren nur eine geringe Zahl mehrzähniger Liganden dieses Typs bekannt. Das Interesse an diesen Liganden war im Vergleich zu dem an ihren einzähnigen Analoga weniger stark ausgeprägt, da aufgrund der linearen Anordnung der $M-C\equiv N-R$ -Gruppe normalerweise keine einkernigen Chelatkomplexe entstehen, sondern mehrkernige oder polymere Metall-Komplexe gebildet werden, in denen der mehrzählige Ligand gegenüber jedem Metallzentrum als einzähniger fungiert. Erst in jüngster Zeit gelang die Synthese einer Reihe von Polyisocyaniden mit großem Ligandengerüst. Zweizähnige Isocyanide können Metallatome verbrücken oder zu Chelaten mit nur einem Metallzentrum reagieren. Tripodale Liganden bilden ein- und zweikernige Komplexe, in denen die größten bisher beobachteten metallorganischen Ringe (bis zu 36 Atome) auftreten. Sie sind auch interessante Liganden für die Synthese von stabilen, diagnostisch bedeutungsvollen Technetium-Komplexen des Typs $[Tc(CNR)_6]^+$. Auch in der Katalyse zeichnen sich Anwendungen für tripodale Triisocyanide ab; so könnte eine faciale, chirale $Cr(CNR)_3$ -Einheit die Hydrierung oder Isomerisierung prochiraler Doppelbindungen katalysieren. Sogar Carbonyltrimetall-Cluster lassen sich durch Triisocyanide mit geeignetem Ligandengerüst komplexieren und stabilisieren oder selektiv aufbauen. Die Umwandlung koordinierter Isocyanide in Carben-Liganden ist leicht möglich und könnte zu Komplexen mit Polycarben-Liganden führen.

1. Einleitung

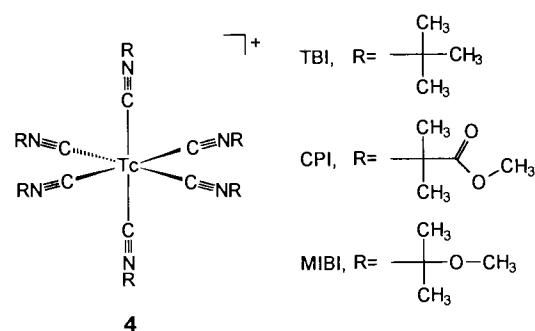
Die fast gleichzeitige Entdeckung der Isocyanide durch Gautier^[1] und Hofmann^[2] vor mehr als einhundert Jahren stellte die damaligen Chemiker vor eine Reihe interessanter Probleme. War es tatsächlich möglich, daß beim gerade synthetisierten Ethylisocyanid, im Unterschied zum bereits bekannten Propionitril, „der Kohlenstoff des Aethyls durch Anlözung mittelst des Stickstoffs in das Molekul eingehen kann“^[1b] und lag der Kohlenstoff in diesen Verbindungen gar in der zweiwertigen Form vor? Es war wohl weniger der von einem der Entdecker beschriebene „äußerst beschwerliche Geruch“^[3] von flüchtigen Isocyaniden, der spätere Untersuchungen behinderte, als vielmehr die Tatsache, daß diese Verbindungen anfänglich nur durch die aufwendige und zum Teil ertragsschwache Umsetzung von Metallycyaniden mit Alkyliodiden zugänglich waren^[4]. Erst die grundlegenden Arbeiten von Ugi et al.^[5] über die Dehydratisierung von Formamiden mit Phosgen führten zu einer bequemen und vielseitig anwendbaren Methode für die Herstellung von Isocyaniden^[4] und öffneten die Tür zum Studium dieser interessanten Verbindungen und ihrer Metall-Komplexe^[6].

Heute ist eine fast nicht mehr überschaubare Zahl von Isocyaniden mit zum Teil erheblichem synthetischen Potential bekannt. Als Beispiel seien hier die α -metallierbaren Alkylisocyanide genannt, die sich als Synthons für α -metallierte primäre Amine bewährt haben^[7]. Allerdings sind selbst einfache Isocyanide wie Isocyanogen^[8a] und Diisocyan^[8b] noch heute eine Herausforderung für den Synthesechemiker. Ein weiteres schwer zugängliches einfaches Isocyanid ist das kürzlich erstmals synthetisierte Ethinylisocyanid **1**^[9], das im interstellaren Raum nachgewiesen^[10] werden konnte. Mehrere an der Seitenkette fluorierte^[11] und sogar natürlich vorkommende Isocyanide wie das Antibioticum Xanthocillin

2^[12] oder das durch Strukturanalyse^[13] und Totalsynthese^[14] gesicherte (\pm)-9-Isocyanopukapean **3** sind mittlerweile bekannt.



Große Bedeutung erlangten Isocyanide auch in der Komplex- und metallorganischen Chemie. Ihre sehr guten Ligandeneigenschaften, sowie die Möglichkeit, ihre Seitenkette variabel zu substituieren, haben zu einer umfangreichen Chemie der Isocyanidmetall-Komplexe geführt^[6]. Koordinierte Isocyanide lassen sich in Carbone umwandeln^[15] (sogar Hexacarben-Komplexe sind möglich^[15a]) und für die Knüpfung von C-C-Bindungen nutzen^[16]. So sind beispielsweise Trichlormethylisocyanid-Komplexe^[17] und Isocyanid-Übergangsmetallate^[18] sehr wertvoll für die Synthesechemie. Sogar ein am α -Kohlenstoffatom deprotoniertes Isocyanid^[19] konnte röntgenographisch charakterisiert werden. Darüber hinaus verspricht die Anwendung einzähniger

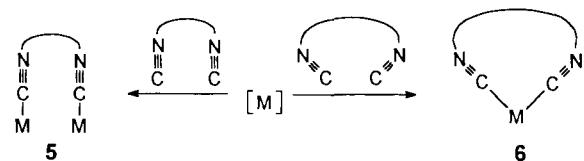


[*] Prof. Dr. F. E. Hahn

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, W-1000 Berlin 33

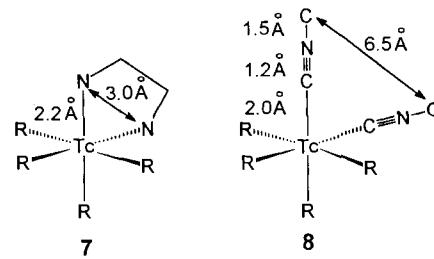
Isocyanid-Liganden spektakuläre Erfolge in der medizinischen Diagnostik. So leisten Hexaisocyanid-Komplexe des monochromatischen γ -Strahlers ^{99m}Tc **4**^[20] aufgrund der hervorragenden radiophysikalischen Eigenschaften dieses Technetiumisotops^[21] wertvolle Dienste in der nuclear-medizinischen Diagnostik, insbesondere bei der visuellen Darstellung der Herz durchblutung^[22].

Über die Koordinationschemie und die Reaktionen mehrzähniger Isocyanide ist im Vergleich zu den Kenntnissen über einzähnige Isocyanid-Liganden nur relativ wenig bekannt. Dies ist insofern bedauerlich, als von mehrzähnigen Liganden spezielle Eigenschaften, etwa der Chelateffekt, zu erwarten sind. Im Falle der mehrzähnigen Isocyanide verhindert jedoch die starre lineare $M-C\equiv N-R$ -Einheit normalerweise die Bildung von Chelaten. Diese reagieren zu zwei- oder mehrkernigen Metall-Komplexen **5**, also zu Komplexen, in denen der mehrzähnige Isocyanid-Ligand gegenüber dem einzelnen Metallatom wiederum nur als einzähniger Ligand fungiert. Nur Liganden mit einer genügend großen Zahl von Gerüstatomen zwischen den Isocyanid-Funktionen haben die stereochemischen Voraussetzungen zur Bildung von Chelat-Komplexen **6**.



Modelluntersuchungen an Rhodium-Komplexen zweizähniger aliphatischer Isocyanid-Liganden^[23, 24] haben gezeigt, daß mindestens sieben Methylen-Gruppen zwischen den Isocyanid-Funktionen zur Chelatbildung nötig sind. Diese besondere Situation wird verständlich, wenn man die Bindungsparameter von zwei *cis*-ständigen Isocyanid-Funktionen in einem oktaedrischen oder quadratisch-planaren Komplex **8** mit denen eines Ethylendiamin-Komplexes **7** vergleicht (Schema 1).

Nimmt man eine ideale Geometrie an, so beträgt der Abstand zwischen den Stickstoffatomen in **7** ca. 3.0 Å, während die zwei zu verbrückenden Kohlenstoffatome im Isocyanid-Komplex **8** mehr als 6.5 Å voneinander entfernt sind. Selbst bei Annahme nicht idealer Geometrie (Winkel $C-Tc-C < 90^\circ$) sind immer noch ca. 6 Å zu überbrücken. Die Not-



Schema 1. Ausgewählte Bindungslängen in Ethylenediamin- und Isocyanidtechnetium-Komplexen (gemittelte Werte). Links in der $Tc(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ -Einheit von $[\text{trans}-\text{TcO}_2(\text{en})_2]^+$ [25], rechts im $[\text{Tc}(\text{CN}i\text{Bu})_4(\text{bpy})]^+$ -Ion [26].

wendigkeit einer Vielzahl von Gerüstatomen zwischen zwei Isocyanid-Funktionen führt zu großen Chelatringen (bei einem Chelatkomplex mit 1,7-Heptandiisocyanid würde ein 12gliedriger Ring entstehen), wodurch der Chelateffekt verkleinert wird. In dieser sterisch ungünstigen Situation ist die Ursache für die gering entwickelte Koordinationschemie mehrzähniger, eventuell chelatisierend wirkender Isocyanid-Liganden zu sehen.

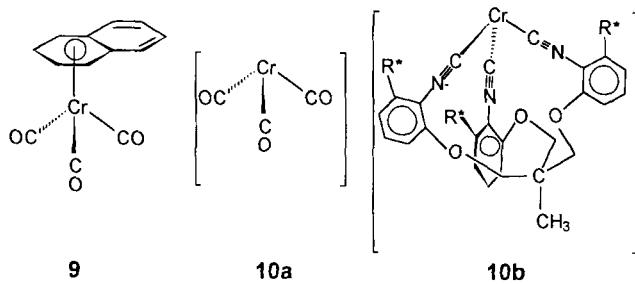
Das Interesse an Koordinationsverbindungen mit Polyisocyanid-Liganden hat jedoch in letzter Zeit stark zugenommen. Neben der akademisch interessanten Frage, ob sich trotz der angesprochenen sterischen Schwierigkeiten dennoch Chelatkomplexe erhalten lassen, spielen dabei auch anwendungsorientierte Gesichtspunkte eine Rolle. Chelatisierende Isocyanid-Liganden sind beispielsweise eine interessante Variante zu den gegenwärtig bei der Komplexierung von ^{99m}Tc benutzten, einzähnigen Liganden.

Weiterhin zeichnet sich eine Anwendung tripodaler Triisocyanid-Liganden in der organischen Synthese ab. Labile $[(\text{Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ -Komplexe **9** (Aren = Naphthalin, Phenanthren) sind effektive Präkatalysatoren für Hydrierungs-^[27] und Isomerisierungsreaktionen^[28]. Das katalytisch aktive $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment **10a** mit drei freien Koordinationsstellen am Chromatomin wird dabei durch Dissoziation des Aren-Liganden von **9** erzeugt. Obwohl bereits versucht wurde, dem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment entsprechende, chirale $\text{Cr}(\text{L})_3$ -Spezies zu erzeugen^[29], konnte bisher noch kein chiraler Katalysator erhalten werden. Um eine hohe Katalysatoraktivität zu erreichen, müssen die Liganden in der CrL_3 -Einheit gute π -Säuren sein und faciale Positionen einnehmen. Komplexe chiral substituierter tripodaler Triisocyanide **10b**, in denen die verknüpften Isocyanid-Gruppen die Funktion und die



F. Ekkehardt Hahn wurde 1955 in Jena geboren. Bis zum Vordiplom (1978–1981) studierte er an der Technischen Universität (TU) Berlin, danach mit einem Fulbright-Stipendium an der University of Oklahoma (Prof. J. J. Zuckermann). Nach dem Abschluß als Master of Science kehrte er 1982 nach Berlin zurück, wo er 1983 mit dem Diplom und 1985 mit einer Dissertation über Synthese und Röntgenstrukturen von Organolanthanoid-Verbindungen bei Prof. H. Schumann abschloß. Von 1985–1988 war er Postdoktorand bei K. N. Raymond an der University of California, Berkeley (davon 1.5 Jahre als NATO-Forschungsstipendiat). 1988–1990 habilitierte er sich an der TU Berlin mit einer Arbeit über Technetium-Komplexe für die Radiodiagnostik. 1991 wurde Hahn Privatdozent und erhielt ein Karl-Winnacker-Stipendium. Seit März 1992 ist er Professor für Anorganische Chemie an der Freien Universität Berlin. Seine Hauptarbeitsgebiete sind die Entwicklung mehrzähniger Liganden, deren Verwendung für die selektive Komplexbildung von Technetium, Gadolinium und Kupfer sowie die metallorganische Chemie von Isocyaniden und Carbenen.

Positionen der drei facitalen CO-Gruppen in **10a** übernehmen^[30], sollten in der Lage sein, diese Bedingungen zu erfüllen.



2. Zweizähnige Isocyanid-Liganden

Die Koordinationsverbindungen zweizähniger Isocyanid-Liganden lassen sich grob in drei Klassen unterteilen. Zur ersten Klasse gehören mehrkernige Komplexe ohne direkte Metall-Metall-Wechselwirkung zwischen den komplexierten Metallatomen. Zur zweiten Gruppe zählen Metall-Komplexe, in denen der zweizähnige Isocyanid-Ligand zwei Metallatome so zusammenklammert, daß sie nach der Komplexierung durch den Liganden noch in Wechselwirkung miteinander treten können. Die dritte Gruppe besteht aus einkernigen Chelat-Komplexen mit Diisocyanid-Liganden.

2.1. Zweikernige Komplexe und Polymere ohne Metall-Metall-Wechselwirkung

Die zweizähnigen, „starren“ Isocyanide 1,3-Phenyldiisocyanid, 2,4-Tolyl-diisocyanid oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanid bilden beim Verknüpfen von Metallatomen gewinkelte Brücken. Diese Liganden reagieren mit $\{(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2)_2\}$, wobei zweidimensionale, unlösliche Koordinationspolymere $[\text{Rh}(\text{Brücke})_2\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}]_n$ (Abb. 1) mit einem Schichtenabstand zwischen 3.21 und 3.36 Å entstehen. Für diese Art von Reaktion wurde der Name Templatopolymerisation geprägt^[31]. Mit 1,4-Phenyldiisocyanid oder

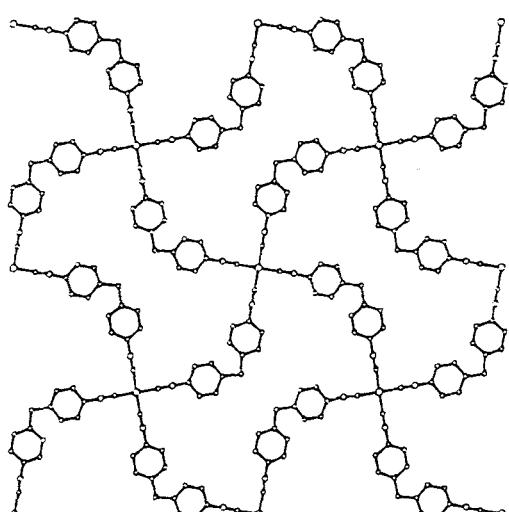
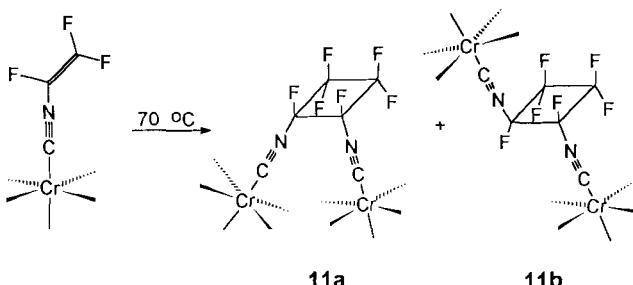


Abb. 1. Modell des zweidimensionalen, schichtartigen Koordinationspolymers $[\text{Rh}(4,4'\text{-Diphenylmethandiisocyanid})_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ [31].

4,4'-Biphenyldiisocyanid stehen Liganden für die Bildung linear verbrückter Koordinationspolymere zur Verfügung^[32]. Der lineare Ligand 1,4-Phenyldiisocyanid reagiert mit Metallamakrocyclen wie Tetrabenzylporphyrineisen, indem er diese Cyclen über die beiden axialen Koordinationsstellen am Metallzentrum zu linearen Dimeren, Trimeren und Polymeren verbindet^[33]. Verbindungen dieser Art wurden in der Hoffnung entwickelt, geeignete eindimensionale Polymere mit cofacialen π -Systemen für Anwendungen in der Halbleitertechnik zu erhalten.

Zweizähnige Phenyl-diisocyanid-Liganden lassen sich mit geeigneten Ausgangsverbindungen auch zu monomeren Komplexen umsetzen. So reagiert 1,4-Phenyldiisocyanid mit zwei Äquivalenten $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{Cl}]^-$ zum zweikernigen Komplex $[(\text{CO})_4(\text{PR}_3)\text{W}-\text{CNC}_6\text{H}_4\text{NC}-\text{W}(\text{CO})_4(\text{PR}_3)]^{[34]}$. Das erst seit kurzem in guten Ausbeuten erhältliche 1,2-Phenyldiisocyanid^[35] bildet bei der Umsetzung mit $[\text{CIAu} \cdot \text{SMe}_2]$ den zweikernigen Komplex $[\text{C}_6\text{H}_4-(\text{NCAuCl})_2]^{[36]}$. Über einen völlig anderen Weg zu zweikernigen Diisocyanid-verbrückten Komplexen berichten D. Lentz et al. Sie haben festgestellt, daß $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CN-CF=CF}_2)]$ beim Erhitzen gemäß Schema 2 zu den 1,2-substituierten Hexafluorocyclobutan-Komplexen **11a,b** dimerisiert^[37]. Eine Vielzahl weiterer Komplexe $[\text{M}-\text{CN-R-NC-M}]$



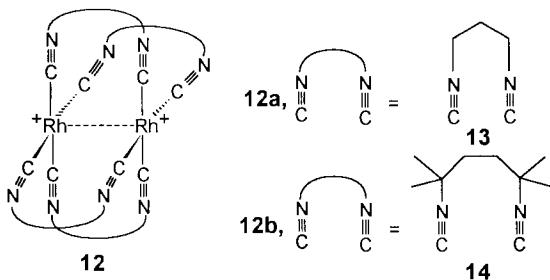
Schema 2. Dimerisierung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CN}(\text{CF=CF}_2))]$.

des Typs **5** mit den unterschiedlichsten Metallen und Brückengruppen R sind bekannt^[6]. Ihre Aufzählung würde aber den Rahmen dieser Übersicht sprengen.

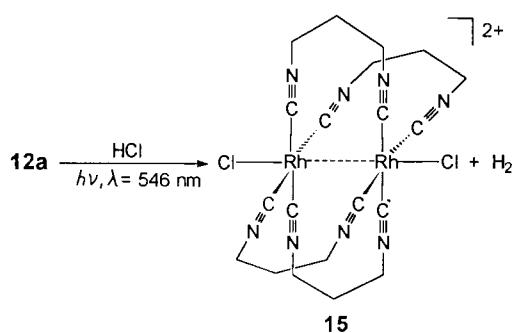
2.2. Zweikernige Komplexe mit Metall-Metall-Wechselwirkung

Tetra(arylisocyanid)rhodium(I)-Komplexe aggregieren in Lösung zu höheren Oligomeren mit Rh^I-Rh^I -Bindungen^[38]. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit zur oxidativen Addition an zwei Metallzentren. Um diese Möglichkeit weiter zu untersuchen, wurden mit vier Diisocyanid-Liganden verbrückte Rh^I-Rh^I -Komplexe des Typs **12** (mit 1,3-Propandiisocyanid **13**^[39] und 2,5-Dimethylhexan-2,5-diisocyanid **14**^[40] als Liganden) synthetisiert und strukturell charakterisiert^[40].

Eine Eigenschaft der Liganden war, daß sie mit nur einem Metallatom kein Chelat bilden, aber das Rh-Rh-Fragment „zusammenklammern“ können. Trotz der Verlängerung der Brücke zwischen den Isocyanid-Funktionen von **13** nach **14** sind die Rh-Rh-Abstände in **12a** (3.242(1) Å) und **12b** (3.262(1) Å) fast gleich lang. Die erwartete und durch den Rh-Rh-Abstand bestätigte Wechselwirkung zwischen den



beiden Rh^I-Zentren zeigte sich darüber hinaus in der tiefblauen Farbe von **12a** und in der Möglichkeit, CH₃I oxidativ zu addieren, wobei gelbes [Rh₂(**13**)₄(CH₃)(I)]²⁺ entsteht. Mit HCl bildet sich aus **12a** ein ähnlicher Komplex, der beim Bestrahlen (546 nm, 12 M HCl) den gelben Rh^{II}-Komplex **15** und ein Äquivalent H₂ ergibt. Die Bedeutung dieser photoinduzierten Redoxreaktion wurde zwar sofort erkannt, bis zur erhofften Speicherung von Sonnenenergie mit Hilfe von **12a** ist es aber noch ein weiter Weg^[41]. Die Röntgenstrukturanalyse von **15**, das sich auch einfacher durch Oxidation von **12a** mit Cl₂ erhalten läßt, bestätigt die erwartete Verkürzung des Rh-Rh-Abstands im Vergleich zu **12** auf 2.837(1) Å; die Struktur von **15** ist aus zwei quadratisch-pyramidalen Rh^{II}C₄Cl-Einheiten aufgebaut^[42].

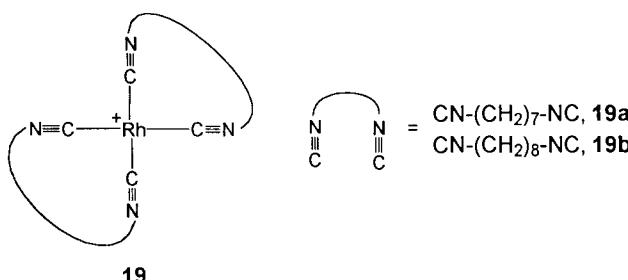


Im 1,8-*p*-Menthandiisocyanid **16** wurde die „Spannweite“ des Diisocyanid-Liganden weiter vergrößert. Dieser Ligand bildet ebenfalls einen Rhodium-Komplex vom Typ **12**, jedoch mit großem (4.479(2) Å)^[43] Rh-Rh-Abstand. Interessanter ist die Reaktion von **16** mit zweiwertigen Übergangsmetallen. Im zweikernigen Pd^{II}-Komplex^[44] **17** ist der Metall-Metall-Abstand groß genug, um Cl⁻ oder Br⁻ einzuschieben, nicht aber das größere Thiocyanat. Iodid wird ebenfalls nicht in die Pd-Pd-Bindung inseriert, sondern bil-

det mit **17** den nur zweifach verbrückten Komplex **18**. Auch bei der Umsetzung von NiX₂ (X = Cl, Br) mit **16** werden Halogenide eingeschoben^[45]; bei den zweikernigen Rhodium(I)- oder Iridium(I)-Komplexen von **16** ist dies – obwohl sie strukturell dazu in der Lage wären – nicht der Fall. Diese Beobachtung wird auf die niedrigere Ladung im Vergleich zu Ni^{II}- oder Pd^{II}-Komplexen zurückgeführt^[44].

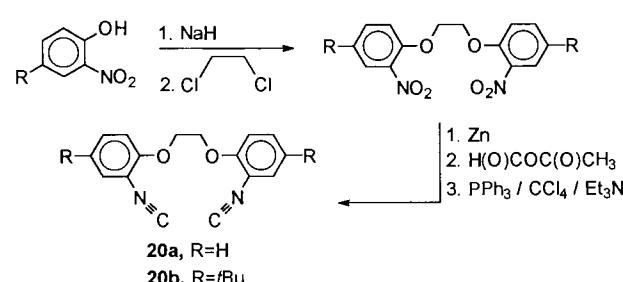
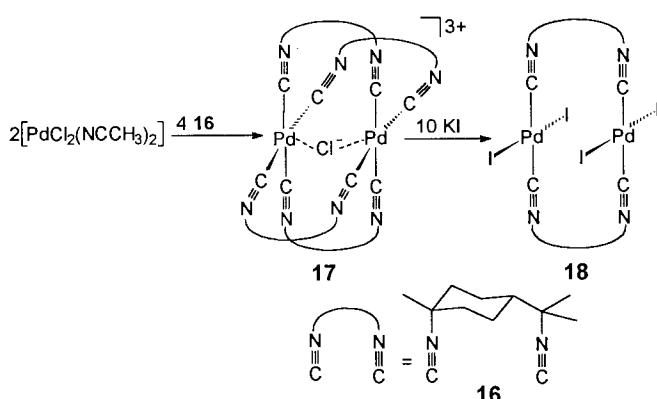
2.3. Chelat-Komplexe mit Diisocyanid-Liganden

Die in den Abschnitten 2.1 und 2.2 vorgestellten Diisocyanide erfüllen nicht die strukturellen Voraussetzungen zur Koordination beider CN-Gruppen an nur ein Metallzentrum. Aber schon 1978 begannen einige Arbeitsgruppen sich mit der Frage zu beschäftigen, ob Diisocyanide auch so konstruiert werden können, daß sie in der Lage sind, einkernige Chelatkomplexe zu bilden. Erste Modelluntersuchungen geben Anlaß zur Vermutung, daß 1,7-Heptandiisocyanid dazu in der Lage sein sollte^[23]; dabei müßte dann ein 12gliedriger Metallacyclus entstehen. Erste Versuche führten zum Postulat von Verbindungen des Typs **19**, in denen zwei Diisocyanid-Liganden einen quadratisch-planaren Rh^I-Chelatkumplex bilden. Die Metall-Komplexe aggregieren in Lösung bei geeigneter Konzentration zu Oligomeren, wie dies auch von einkernigen Komplexen des Typs [Rh(CNR)₄]⁺ bekannt ist^[38]. Die Chelatbildung wurde auf der Basis von Strukturüberlegungen und der Elektronenspektren der Verbindungen vorgeschlagen^[23].



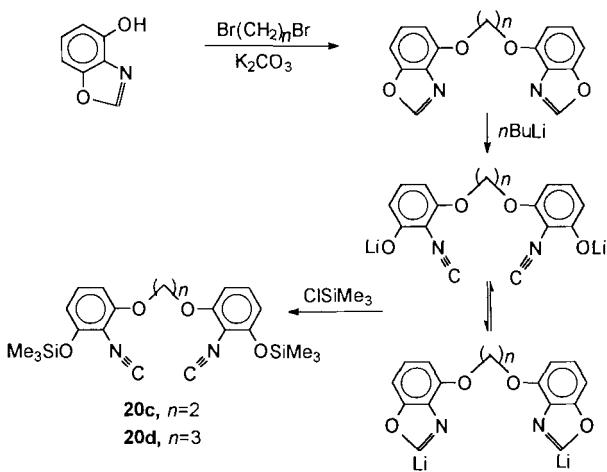
In einer weiteren frühen Arbeit wird über Substitutionsreaktionen an Komplexen des Typs **19b** berichtet^[24]. PPh₃ oder Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ substituieren einen zweizähnigen Diisocyanid-Liganden in **19b**, und man erhält Phosphansubstituierte Chelat-Komplexe mit nur noch einem koordinierten zweizähnigen Diisocyanid^[24]. Bisher gelang es jedoch noch nicht, einen dieser Komplexe durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren.

Der erste eindeutige Nachweis, daß zweizähnige Diisocyanide auch Chelat-Komplexe bilden können, gelangen



R. J. Angelici et al. im Jahre 1984 mit aromatischen Diisocyaniden^[47]. Die Liganden **20a** und **20b** mit jeweils acht Atomen zwischen den Isocyanid-Funktionen (entspricht in etwa den acht Methylen-Gruppen in **19b**) wurden durch Veretherung der entsprechenden Nitrophenole mit 1,2-Dichlorethan, Reduktion und Formylierung der Nitro-Funktionen und schließlich Entwässerung der erhaltenen Diformamide gewonnen^[46].

Nach einer interessanten Variante dieser Synthese wurden die Trimethylsiloxy-substituierten Verbindungen **20c** und **20d** hergestellt. Dabei werden zuerst zwei 4-Hydroxybenzoxazol-Einheiten mit einer Ethylen- (**20c**) oder Trimethylen-Gruppe (**20d**) verbrückt. Die Isocyanid-Funktionen werden danach durch Lithierung und anschließende Silylierung des Benzoxazol-Sauerstoffatoms freigesetzt^[47], wobei mit ClSiMe_3 ausschließlich das Sauerstoffatom silyliert wird. Die Umkehr dieser Reaktion (Si-O-Spaltung mit KF) führt bei koordinierten Isocyaniden in sehr guten Ausbeuten zu Carben-Komplexen durch nucleophilen Angriff des Sauerstoffatoms am Isocyanid-Stickstoffatom (siehe Abschnitt 3.4).



Bei der Umsetzung von **20b** mit $[\{\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}\}]_2$, gefolgt von Anionenaustausch mit NaBPh_4 , erhält man in guter Ausbeute (81 %) kristallines $[\text{Rh}(\mathbf{20b})]\text{BPh}_4 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ ^[48]. Die Röntgenstrukturanalyse^[47] ergab, daß das Rh^{I} -Ion chelatisierend von zwei Liganden **20b** quadratisch-planar umgeben ist (Abb. 2). Die dabei gebildeten 13gliedrigen Chelat-

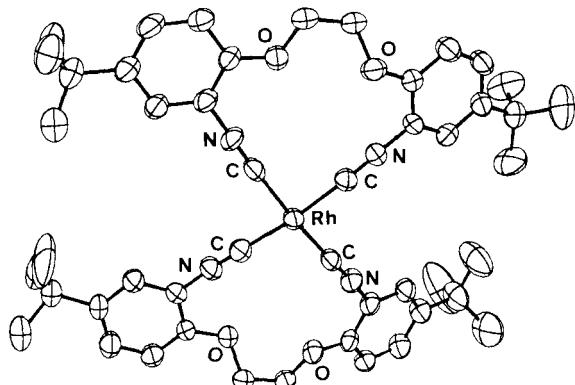


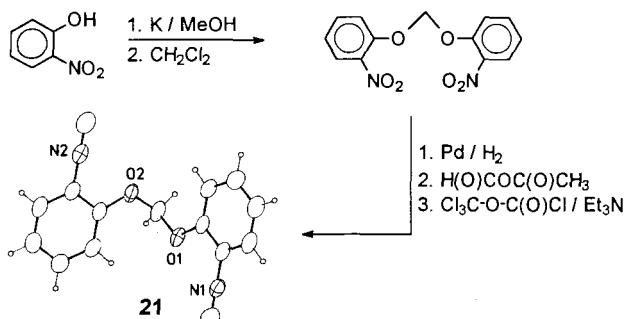
Abb. 2. Molekülstruktur des Kations in $[\text{Rh}(\mathbf{20b})]\text{BPh}_4 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ [47] im Kristall. Das Rh^{I} -Ion ist quadratisch-planar umgeben.

ringe gehören zu den größten Ringen in metallorganischen Verbindungen. In Lösung bildet der Rh^{I} -Komplex Oligomere^[48], im Kristall Dimere mit einem $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-Rh}^{\text{I}}$ -Abstand von 3.384 Å.

Analoge, allerdings kristallographisch nicht charakterisierte kationische Rh^{I} -Komplexe werden mit Ligand **20a** erhalten^[48]. **20c** bildet keine Chelate, sondern einkernige, durch vier Diisocyanide verbrückte Kationen $[\text{Rh}_2(\mathbf{20c})_4]^{2+}$, die dem Strukturtyp der Komplexe **12** entsprechen. Die sterisch anspruchsvollen Trimethylsiloxy-Gruppen behindern sich in einem rigidem Chelat-Komplex wahrscheinlich zu stark. Das etwas größere **20d** bildet dagegen monomere Rh^{I} -Chelatkoplexe. Hier verhindern allerdings die Trimethylsiloxygruppen die Assoziation zu höheren Oligomeren in Lösung.

Mit **20a** lassen sich auch Komplexe des Typs $[(\text{CO})_4\text{M}(\mathbf{20a})]$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$)^[46] sowie *cis*- und *trans*-Isomere von $[\text{Fe}(\mathbf{20a})_2\text{Cl}_2]$ ^[49] erhalten. Obwohl diese nicht strukturell untersucht wurden, lassen es die nachgewiesene Fähigkeit von **20b** zur Chelatbildung sowie eine Vielzahl spektroskopischer Untersuchungen als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß auch diese Verbindungen Chelat-Komplexe sind.

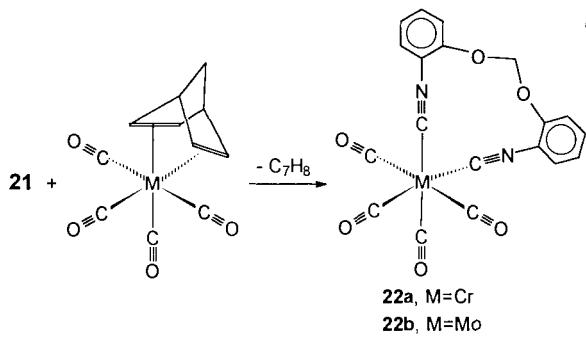
Selbst wenn die Zahl der Gerüstatome zwischen den Isocyanid-Gruppen verringert wird, ist die Bildung von Chelat-Komplexen noch möglich. Während **20a–c** jeweils acht und **20d** sogar neun Gerüstatome enthalten, finden sich in **21** nur sieben Atome zwischen den Isocyanid-Gruppen. Dies entspräche ungefähr sieben Methylen-Gruppen und damit dem kleinsten der bisher vorgeschlagenen^[23] chelatisierend wirkenden Diisocyanide.



21 wurde durch Veretherung von zwei Äquivalenten *o*-Nitrophenol mit Dichlormethan^[50], Reduktion der Nitrofunktionen mit Pd/H_2 , Formylierung des resultierenden Diamins und Dehydratisierung des Diformamids nach der Methode von Ugi et al.^[51] in 45 % Ausbeute erhalten^[51]. Die Röntgenstrukturanalyse des freien Liganden zeigt keine Besonderheiten. Die Bindungslängen in den Phenoxyisocyanid-Gruppen ($d(\text{C} \equiv \text{N}) = 1.150(3)$ und $1.153(3)$ Å) entsprechen denen einzähniger Phenylisocyanide^[52].

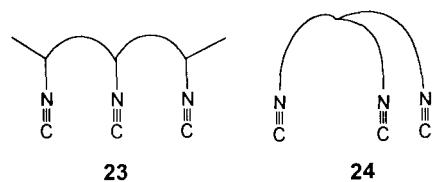
21 reagiert analog zu **20a,b**^[46] mit $[(\text{C}_7\text{H}_8)\text{M}(\text{CO})_4]$ ($\text{C}_7\text{H}_8 = \text{Norbornadien, M} = \text{Cr, Mo}$) zu den Chelaten **22**^[51]. Für die Bildung einkerniger Chelat-Komplexe sprechen, neben der guten Löslichkeit in Dichlormethan und dem Auftreten des Moleküls in den Massenspektren, auch die spektroskopischen Daten. Die IR-Spektren sind denen von $[(\text{CO})_4\text{M}(\mathbf{20a})]$ ^[46] sehr ähnlich. Das Spektrum von **22a** zeigt zwar weniger als die erlaubten vier CO-Ab-

sorptionsbanden, aber die Breite und Intensität der Banden bei niedrigen Wellenzahlen lassen eine Überlagerung von zwei Absorptionsbanden in diesem Bereich als wahrscheinlich erscheinen. Ein ähnliches Verhalten zeigt *cis*-[(CO)₄M(CN-*p*-Tol)₂] (M = Cr, Mo; Tol = Toluol)^[53]. Außerdem treten zwei CN-Absorptionsbanden auf, während für zweikernige Komplexe [{(CO)₅M}₂**22**] nur eine CN-Absorption zu erwarten wäre.



3. Dreizähnige Isocyanid-Liganden

Über die Synthese und Koordinationschemie von Triisocyaniden war bis zum Beginn der neunziger Jahre fast nichts bekannt. Solche Liganden können prinzipiell eine lineare Topologie wie **23** oder eine tripodale wie **24** haben. Ein Bericht über die Synthese eines linearen Triisocyanids erschien 1990. Der Ligand wurde durch Kupplung von α -metalliertem Diphenylmethylisocyanid^[7] an 1,3-Dibrompropan erhalten^[54]. Über seine Koordinationschemie ist noch nichts bekannt.

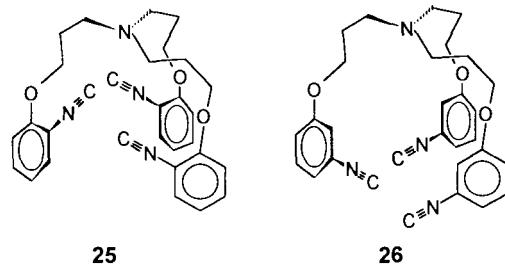


Tripodale Triisocyanide waren – von einigen nicht als Tripod fungierenden Verbindungen^[55] abgesehen – bis zum Jahre 1990 unbekannt. In der jüngsten Zeit gelang aber die Synthese einer Reihe solcher Liganden^{[56]–[64]}. Sie zeigen eine interessante Koordinationschemie und können, trotz der linearen M-C≡N-R-Einheit, zum Teil einkernige Chelat-Komplexe bilden, wobei unter Umständen sehr große metallorganische Ringe entstehen. Auch eine M₃-Dreiecksfläche in Carbonyltrimetall-Clustern wie [Os₃(CO)₁₂] kann verbrückt werden. Die Koordinationschemie tripodaler Triisocyanide wird nachfolgend vorgestellt.

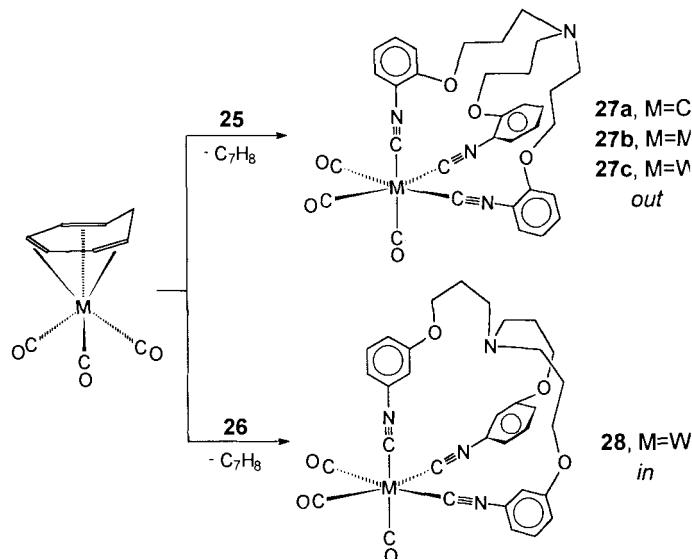
3.1. Chelat-Komplexe mit tripodalen, aromatischen Triisocyanid-Liganden

Triebkraft für die Entwicklung chelatisierender tripodaler, aromatischer Triisocyanide war die Suche nach neuen Liganden für die Komplexierung von ^{99m}Tc. In der ersten erfolgreichen Synthese wurden zunächst drei *o*- oder *m*-Nitrophenol-Einheiten durch Williamson-Veretherung mit Tris-(3-chlor-

propyl)amin verbrückt. Diese Gerüsttopologie hatte sich bereits bei der Synthese von Tribrenzkatechin-Liganden bewährt^[65, 66], während sowohl Tris-(2-chlorethyl)amin als auch Tris-(4-chlorbutyl)amin wegen ihrer Tendenz zur Ringbildung nicht zum Aufbau des Ligandengerüsts geeignet sind. Aus den gebildeten Trinitroverbindungen lassen sich durch Reduktion der Nitro-Funktionen zu primären Aminen, Formylierung derselben und Dehydratisierung nach Ugi et al.^[5] die tripodalen, aromatischen Triisocyanide **25**^[56, 57] und **26**^[58] erhalten.



Es interessierte nun die Frage, ob diese Triisocyanide tatsächlich Chelat-Komplexe bilden können. Dabei ist zu bedenken, daß ein facialer Komplex mit **25** als Ligand drei 18gliedrige, einer mit **26** sogar drei 20gliedrige Ringe enthalten würde. **25** und **26** wurden mit [(C₇H₈)M(CO)₃] (C₇H₈ = Cycloheptatrien, M = Cr, Mo, W) in Dichlormethan umgesetzt. Bei diesen Reaktionen wird der Cycloheptatrien-Ligand glatt durch das tripodale Triisocyanid substituiert, und man erhält die Komplexe **27** und **28** in Ausbeuten von 69–87%^[56, 58]. Bei Versuchen **27c** und **28** zu kristallisieren, wurde eine interessante Beobachtung gemacht. Aus Dichlormethan kristallisiert **28** in gut geformten Rhomben, die sich beliebig oft aus diesem Lösungsmittel umkristallisieren lassen. Die Komplexe **27a–c** dagegen kristallisieren nur



schlecht aus diesem Lösungsmittel. Haben sich aber einmal Kristalle (z.B. von **27c**) geformt, so lösen sie sich nicht wieder auf, und die Verbrennungsanalyse zeigt starke Abweichungen von den berechneten Werten für *fac*-[(CO)₃W(**25**)].

Um diese Beobachtung zu erklären, wurden Röntgenstrukturanalysen von den Komplexen **27c** und **28** durchgeführt. Diese zeigen, daß sich mit beiden Liganden faciale Chelat-Komplexe gebildet haben (Abb. 3). Die dabei entstandenen Ringe (18 und 20 Glieder) waren zu diesem Zeitpunkt die größten ihrer Art in metallorganischen Verbindungen.

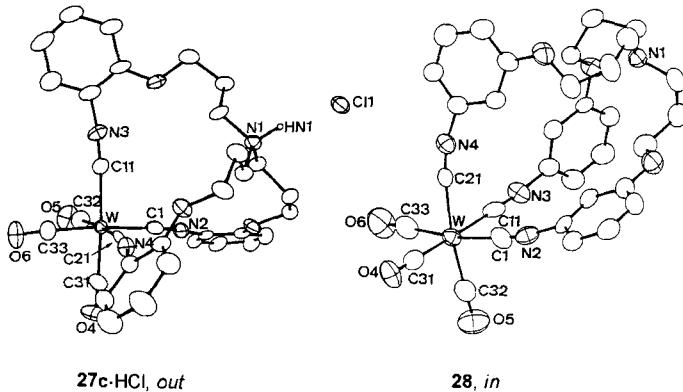


Abb. 3. Molekülstrukturen der Chelat-Komplexe **27c** · HCl und **28**.

Der wesentliche Unterschied zwischen **27c** und **28** besteht in der Konformation und Konfiguration des Ligandengerüsts bezüglich des zentralen Stickstoffatoms. In **27c** ist das Stickstoffatom protoniert, und die Einheit liegt in der *out*-Konfiguration vor. Offensichtlich verhindert die Koordination des Liganden an das Metallatom die Inversion des Stickstoffatoms. Dieses wird vielmehr in der *out*-Konformation fixiert und durch Verunreinigung im Dichlormethan enthaltenen oder durch Spaltung dieses Lösungsmittels entstandenen Chlorwasserstoff zum Hydrochlorid **27c** · HCl protoniert. Für die Komplexe **27a,b** wird ein ähnliches Verhalten beobachtet und eine analoge Molekülstruktur postuliert. Im löslichen Komplex **28** nimmt das zentrale Stickstoffatom die *in*-Konformation an und ist nicht protoniert.

Sich entsprechende Bindungslängen und -winkel in **27c** und **28** sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch. Die C≡N-Bindungslängen sind durch π -Rückbindung im Metall-Komplex etwas länger als in vergleichbaren unkomplizierten Liganden wie **21** (Tabelle 1). Die IR-Spektren von **27a–c** zeigen die für C_{3v} -symmetrische Komplexe zu erwartenden *A₁*- und *E*-Banden, deren Lage sich für die drei Komplexe nicht wesentlich unterscheidet und die im Bereich für Komplexe des Typs *fac*-[(CO)₃W(arom. Isocyanid)₃] liegen^[53, 67]. Der *m*-substituierte Benzolring im Tripod-Ligand

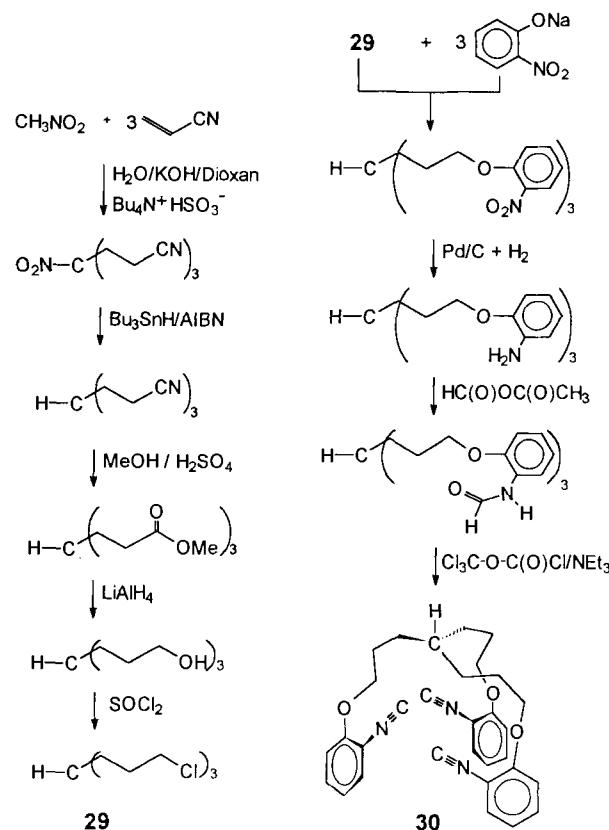
Tabelle 1. Ausgewählte Strukturparameter tripodaler Triisocyanide und ihrer Metall-Komplexe.

Verb.	Bindungsgröße [Å] [a]				Bindungswinkel [°] [a]			Lit.
	M-CN	M-CO	N≡C	C≡O	M-C-N	M-C-O	C-N-C	
27c · HCl	2.114	1.984	1.167	1.167	172.9	176.9	171.7	[58]
27d	2.10	2.01	1.18	1.16	175	177	169	[59]
28	2.098	1.994	1.159	1.169	173.7	177.9	165.1	[58]
33	2.098	1.994	1.160	1.157	177.4	178.1	172.3	[61]
35			1.135				176.6	[56]
37b	2.129	1.996	1.154	1.154	172.1	177.6	174.1	[60]
38a	2.123	1.993	1.160	1.158	171.6	177.9	173.7	[60]
38b	2.13	1.99	1.15	1.16	177	177	171	[61]

[a] Mittelwerte.

von **28** ist ein schwächerer σ -Donor und besserer π -Acceptor als der *o*-substituierte Benzolring in **27a–c** (siehe Tabelle 2). Schon Ugi et al. erwähnten die Konstitutionsabhängigkeit der IR-Absorptionen aromatischer Isocyanide^[5a].

Die Protonierung des Liganden in den Komplexen **27** und die schlechte Löslichkeit der entstehenden Hydrochloride führte zur Entwicklung von tripodalen, aromatischen Triisocyaniden, die als zentrales Gerüstatom ein Kohlenstoffatom, d. h. eine nicht protonierbare Methin-Gruppe enthalten^[61]. Schlüsselschritt in der Synthese von **30** war die Bildung des Trichlorids **29**.



Die Reaktion von **30** mit $[(C_7H_8)W(CO)_3]$ führt zu einem gut löslichen Chelat-Komplex (siehe Tabelle 2)^[61]. Die Kristallisation dieser Verbindung gelang bisher nicht, so daß noch nicht bestimmt werden konnte, ob die zentrale Methin-Gruppe die *in*- oder die *out*-Konfiguration annimmt. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 4) ist jedoch bezüglich dieser Frage sehr informativ. Die Verdopplung aller Signale zeigt, daß in der Reaktion eine Mischung von *in*-**31a**- und *out*-**31b**-Konfigurationsisomeren (5:3) entstanden ist. Das *in*-Isomer ergibt im ¹H-NMR-Spektrum, durch Eindringen des Protons am Kohlenstoffatom *a* in den entschirmenden Bereich des Anisotropiekegels der N≡C-Bindungen ein Tieffeld-verschobenes Septett bei $\delta = 2.50$ und läßt sich dadurch leicht identifizieren (siehe Abschnitt 3.2). Die chromatographische Trennung der Isomere gelang noch nicht.

Die gewonnenen Erkenntnisse führten zur Synthese des Liganden **32** (siehe Tabelle 2)^[61]. Dieser enthält ebenfalls ein nicht protonierbares Kohlenstoffatom als Brückenkopf, und die Zahl der Gerüstatome ist verringert. Die Methyl-Gruppe am Brückenkopf wurde eingeführt, um die Bildung von *in*-Isomeren sterisch zu erschweren und dadurch ein homogenes, kristallisierbares *out*-Isomer zu erhalten.

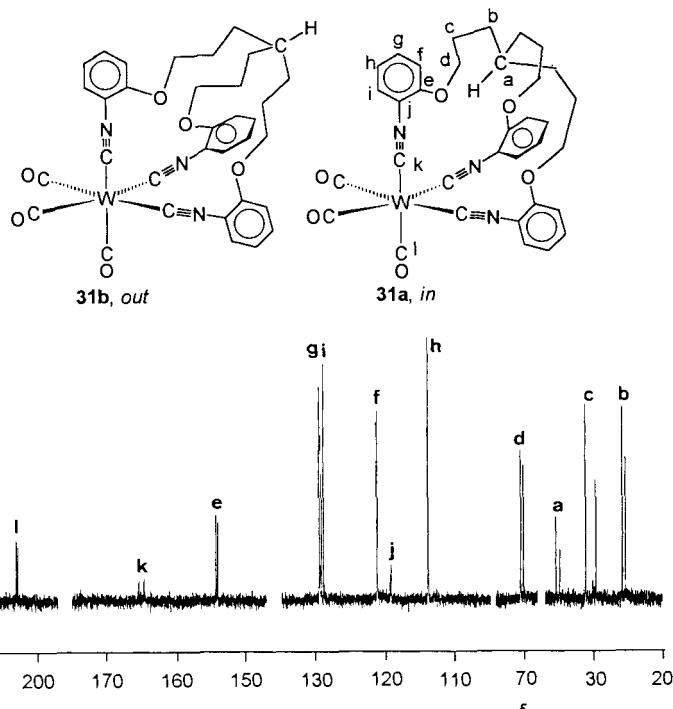
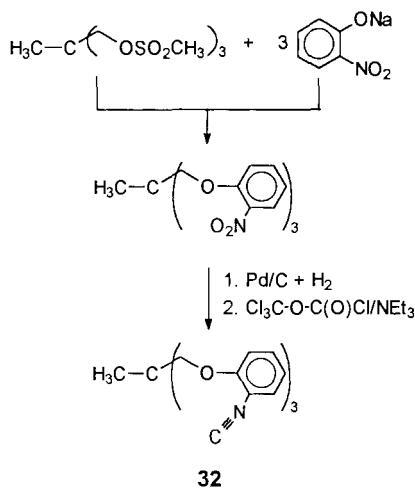


Abb. 4. ^{13}C -NMR-Spektrum einer Mischung (5:3) der Komplexe **31a** und **31b**.

Die Reaktion von **32** mit $[(\text{C}_7\text{H}_8)\text{W}(\text{CO})_3]$ in Dichlormethan führt tatsächlich in guter Ausbeute zum löslichen Komplex *fac*- $[(\text{CO})_3\text{W}(32)]$ **33**. Die Röntgenstrukturanalyse



von **33**^[61] bestätigt die Bildung des erhofften Chelat-Komplexes (Abb. 5, siehe Tabelle 1). Die Verringerung der Zahl der Gerüstatome zwischen den Isocyanid-Funktionen auf neun hat die Fähigkeit zur Chelatbildung offensichtlich nicht beeinflußt. Durch die Einführung der Methyl-Gruppe am zentralen Kohlenstoffatom gelang es, die Bildung von *in*-Isomeren zu verhindern und die *out*-Konfiguration zu erzwingen.

Tripodale, aromatische Triisocyanide sind offensichtlich sehr gut zur Herstellung facialischer Chelat-Komplexe geeignet. In diesen läßt sich die Konfiguration oder Konformation bezüglich des zentralen Gerüstatoms durch das Liganden-Design beeinflussen. Die Größe des Ligandengerüsts kann

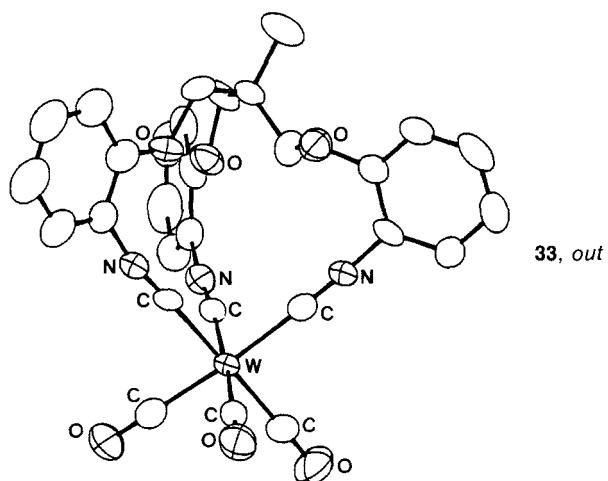


Abb. 5. Molekülstruktur von *out*- $[(\text{CO})_3\text{W}(32)]$ **33**.

über einen breiten Bereich variiert werden, ohne die Fähigkeit des Liganden zur Chelatbildung nachteilig zu beeinflussen oder die Geometrie der linearen $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{R}$ -Einheit wesentlich zu stören (siehe Tabelle 1).

Bei einigen Komplexbildungsreaktionen wurden neben den gewünschten Monomeren auch geringe Mengen (5–7%) höherer Oligomere isoliert. Bei der Herstellung von **27c** gelang es, ein Dimer in 5% Ausbeute durch fraktionierende Kristallisation vom Hauptprodukt abzutrennen und röntgenographisch zu untersuchen. In *fac,fac*- $[(25)\text{W}(\text{CO})_3]_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ **27d** (Abb. 6)^[59] werden zwei $\text{W}(\text{CO})_3$ -Einheiten von zwei Liganden **25** verbrückt, indem jeder Ligand mit zwei Isocyanid-Funktionen an eines der Metallzentren koordiniert, während die dritte Isocyanid-Gruppe eine Brücke zum zweiten Wolframatom herstellt. So

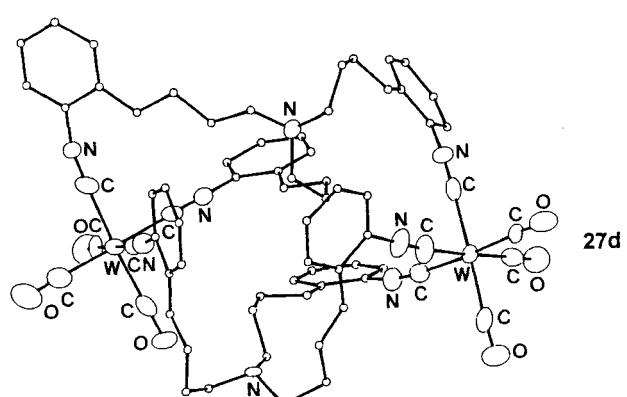


Abb. 6. Molekülstruktur von *fac,fac*- $[(25)\text{W}(\text{CO})_3]_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$; die CH_2Cl_2 - und HCl -Moleküle sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen [59].

entsteht ein Chelatring aus insgesamt 36 Atomen, der, nach unserem Wissen, der größte seiner Art in einer metallorganischen Verbindung ist. Die zentralen Stickstoffatome beider Liganden sind protoniert und nehmen die *out*-Konfiguration ein. Die Positionen der Wasserstoffatome an den zentralen Gerüstatomen wurden nicht bestimmt.

Erste Untersuchungen zeigen, daß auch homoleptische Komplexe des Typs *fac*- $[\text{Cr}(32)_2]$ **34** durch Umsetzung tripodaler Liganden mit Bisnaphthalinchrom^[68] erhalten werden

können. Das knallrote **34** wurde in 60 % Ausbeute isoliert (Tabelle 2)^[69]. Chrom(0)-Komplexe mit sechs einzähnigen, aliphatischen Isocyanid-Liganden wurden aus Bisnaphthalinchrom bereits auf analogem Weg erhalten^[68]. Die klassische Methode zur Synthese von Hexaisocyanidchrom(0)-Verbindungen aus Chrom(II)-acetat^[70] führt zumindest mit dem Liganden **32** zu höheren Oligomeren, deren Molekülstrukturen noch nicht aufgeklärt sind^[69].

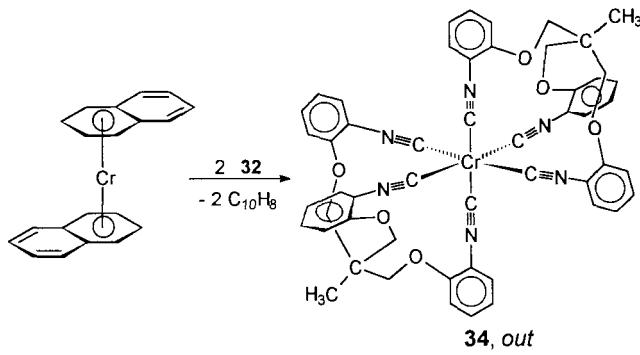


Tabelle 2. Ausgewählte spektroskopische Daten tripodaler Triisocyanide und ihrer Metall-Komplexe.

Verb.	IR: $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] [a]		¹³ C-NMR: δ		Lit
	N≡C	C≡O	N≡C	C≡O	
25	2118		167.6 s, br.		[58]
26	2113		164.0 s, br.		[58]
27a · HCl	2140, 2078	1949, 1885	[b]		[58]
27b · HCl	2138, 2079	1940, 1888	[b]		[58]
27c · HCl	2137, 2068	1933, 1878	[b]		[58]
28	2135, 2052	1950, 1900	161.6	204.4	[58]
30	2123		[c]		[61]
31a	2132, 2068	1931, 1872	164.4	202.9	[61]
31b	wie 31a		165.2	202.7	[61]
32	2126		167.4		[61]
33	2142, 2079	1937, 1892	162.7	203.7	[61]
34	1943 vs, br.		[c]		[69]
35	2148		156.4 (t, ¹ J(N,C) = 5.6 Hz)		[56]
36	2148		156.1 (t, ¹ J(N,C) = 5.6 Hz)		[60]
37a	2162, 2120	1933, 1859	151.0	206.6	[60]
37b	2167, 2122	1930, 1849	150.8	206.6	[60]
38a	2160, 2115	1932, 1854	151.8	207.4	[60]

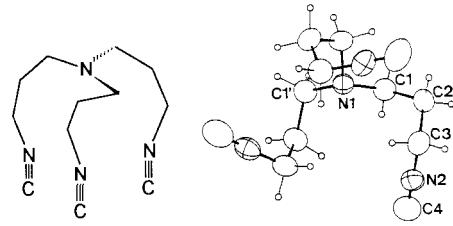
[a] Alle IR-Spektren in KBr. [b] unlöslich. [c] Nicht beobachtet.

Die Reaktion von **25** mit ^{99m}TcO₄⁻ führt zum Einbau von ^{99m}Tc in den Liganden. Dabei wirkt der in großem Überschuß zugesetzte Ligand sowohl als Reduktionsmittel als auch als Komplexbildner, wie dies schon für Hexaisocyanid-Komplexe mit einzähnigen Isocyanid-Liganden beobachtet wurde^[71]. Für den Technetium-Komplex von **25** wird eine Molekülstruktur analog zu der von **34** mit ^{99m}Tc¹⁺ als Zentralatom postuliert^[57]. Dabei ist bisher unklar, ob die koordinierten Liganden am Gerüst-Stickstoffatom protoniert sind oder ob ein nur monokationischer ^{99m}Tc¹⁺-Komplex vorliegt.

3.2. Chelat-Komplexe mit tripodalen, aliphatischen Triisocyanid-Liganden

Weitere Untersuchungen über tripodale Triisocyanide sollten zeigen, ob sich auch Komplexe mit aliphatischen Triisocyaniden herstellen lassen und auf wieviel Atome sich das Gerüst des Liganden verkleinern lässt, ohne dadurch die Fä-

higkeit zur Chelatbildung zu verlieren. Für diese Untersuchungen wurde zunächst Ligand **35** durch Dehydratisierung von 3,3',3"-Nitrilotripropionamid^[72] synthetisiert (Abb. 7)^[56]. **35** ist bei Raumtemperatur ein zähflüssiges Öl, das sich aus Methanol bei tiefer Temperatur kristallisieren lässt. Die Strukturanalyse, die erste eines aliphatischen Triisocyanids überhaupt, ergibt ein C₃-symmetrisches Moleköl. Die kristallographisch bestimmte Länge der N≡C-Bindung (1.135(3) Å) ist signifikant kürzer als die N≡C-Bindungslängen in aliphatischen Isocyaniden, die durch Elektronenbeugung^[73] bestimmt wurden. Die Ursachen für diese Unterschiede in den Meßergebnissen sowie die notwendigen Korrekturen wurden am Beispiel von 1,4-Phenyldiisocyanid diskutiert^[52a].



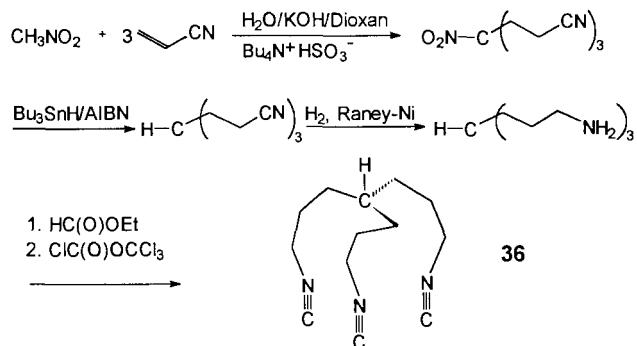
35

Abb. 7. Schematische Darstellung und Molekölstruktur des Liganden **35**.

Im ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **35** beobachtet man ²J(¹⁴N,¹H)- und ³J(¹⁴N,¹H)-Kopplungen mit dem Isocyanid-Stickstoffatom^[56], wie dies für aliphatische Isocyanide schon beschrieben wurde^[74]. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum wird eine Kopplung des Isocyanid-Stickstoffatoms mit den benachbarten Kohlenstoffatomen beobachtet^[56, 75]. Alle Kopplungen mit dem Isocyanid-Stickstoffatom entfallen bei der Komplexbildung. Dies ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Identifizierung von Metall-Komplexen mit Isocyanid-Liganden.

Leider lässt sich dieses Hilfsmittel bei der Untersuchung des Reaktionsprodukts der Umsetzung von **35** mit [(C₇H₈)W(CO)₃] aufgrund der Unlöslichkeit des gebildeten Komplexes nicht anwenden. Das IR-Spektrum des Produkts weist auf eine zumindest lokale C_{3v}-Symmetrie hin (Tabelle 2). Diese Beobachtung und die Werte der Elementaranalyse^[56] deuten darauf hin, daß sich höhere, unlösliche Oligomere gebildet haben^[58]. Eine Protonierung des Liganden, wie sie bei der Bildung von **27c** gefunden wurde (siehe Abb. 3), kann aber nicht ganz ausgeschlossen werden, obwohl das Produkt chloridfrei ist.

Um die Faktoren, die die Unlöslichkeit von Komplexen mit **35** verursachen könnten, zu vermeiden, wurde der Li-



gand **36** mit einem reinen Kohlenstoffgerüst synthetisiert^[60]. Dieser Ligand kann einerseits an der zentralen Methin-Gruppe nicht mehr protoniert werden und ermöglicht andererseits die Untersuchung der Koordinationschemie von aliphatischen, tripodalen Triisocyaniden mit einer geringen Zahl von Gerüstatomen. Die Ligandengerüste von **35** und **36** sind fast identisch und würden im Falle der Chelatbildung zu den kleinsten bisher beobachteten Ringen (12 Atome) führen.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **36** (Abb. 8 oben) sieht man die bereits erwähnte ²J(N,H)-Kopplung für die den Isocyanid-Funktionen benachbarten CH₂-Protonen. Das Signal des Protons der Methin-Gruppe fällt mit dem der Methylen-Gruppe B bei $\delta = 1.45$ zusammen. Die Reaktion von **36** mit [(C₇H₈)Cr(CO)₃] in Dichlormethan führt zum gut löslichen Komplex *fac*-[(CO)₃Cr(**36**)] **37a** (siehe Tabelle 2). Im ¹H-NMR-Spektrum von **37a** ist die Multiplizität des Signals der Methylen-Gruppe D von einem Triplet von Triplets im freien Ligand durch Koordination der Isocyanid-Funktionen wie erwartet auf ein Triplet reduziert worden. Das Signal der Methin-Gruppe erscheint jetzt stark Tieffeld-verschoben bei $\delta = 2.43$. Dies ermöglicht, zwischen den beiden Konfigurationsisomeren (*in* und *out*, Abb. 8 unten) zu unterscheiden. Die Tieffeld-Verschiebung läßt sich nur mit dem Vorliegen des *in*-Isomers erklären, da hier das Proton der Methin-Gruppe in den entschirmenden Bereich der Anisotropiekegel der NC-Dreifachbindungen gelangt.

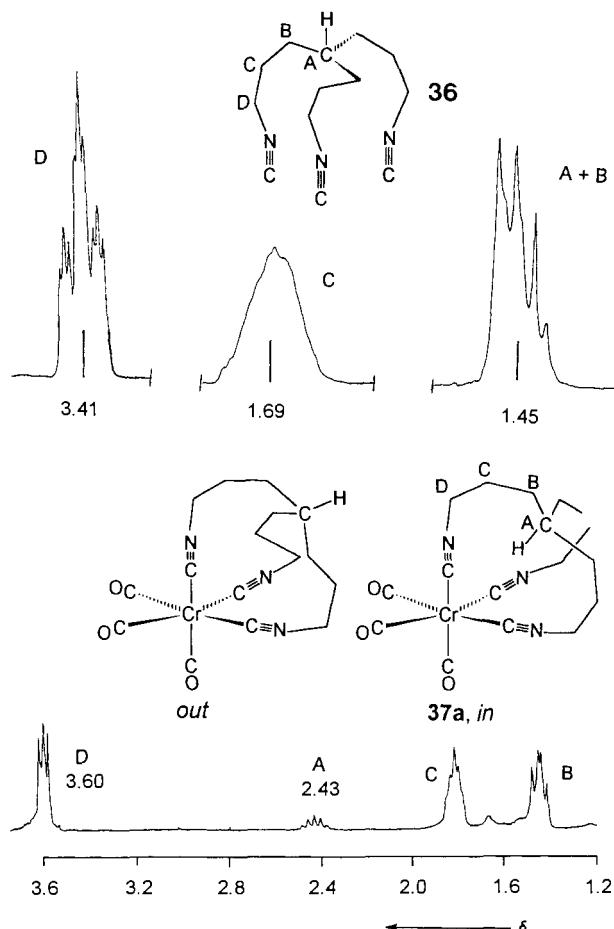


Abb. 8. ¹H-NMR-Spektrum des Liganden **36** und seines Tricarbonylchrom-Komplexes **37a**.

Die Strukturanalyse des isostrukturellen Komplexes *fac*[(CO)₃W(**36**)] **37b** zeigt, daß diese Annahmen richtig sind (Abb. 9, siehe Tabelle 1). Alle drei Arme des Liganden koordinieren an dasselbe Wolframatom, wobei sich drei 12-gliedrige Chelatringe bilden. Die zentrale Methin-Gruppe liegt in der *in*-Konfiguration vor^[60].

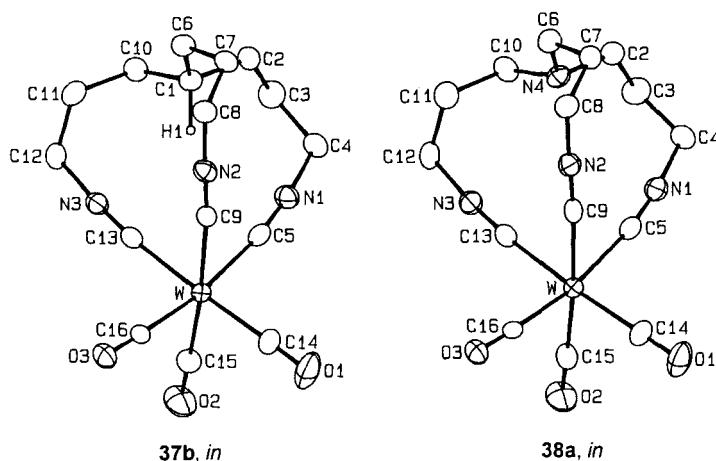


Abb. 9. Molekülstrukturen von **37b** (links) und **38a** (rechts).

Mit der Strukturanalyse von **37b** konnte gezeigt werden, daß auch aliphatische, tripodale Triisocyanide mit nur sieben Atomen zwischen den Isocyanid-Gruppen zur Bildung von Chelat-Komplexen in der Lage sind. Daher sollte es auch möglich sein, mit dem stickstoffhaltigen Liganden **35** monomere Chelate herzustellen. Tatsächlich reagiert **35** in hoher Verdünnung mit [(C₇H₈)W(CO)₃] zum Komplex *fac*[(CO)₃W(**35**)] **38a**, der ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abb. 9, Tabelle 1)^[60]. Offensichtlich wird bei hoher Konzentration die Bildung höherer Oligomere gefördert, was zu den bereits beschriebenen unlöslichen Verbindungen führte^[58]. Diese Annahme wird durch die Isolierung von dimerem *fac,fac*-{[(CO)₃W(**35**)]₂} **38b** untermauert, das in geringen Mengen (ca. 5%) neben **38a** entsteht^[61]. Die Strukturanalyse von **38b** (Abb. 10) zeigt zwei W(CO)₃-Einheiten, die durch zwei Liganden **35** verbrückt sind. Wie schon in **27d** (siehe Abb. 6) koordiniert dabei jeder Ligand mit zwei Isocyanid-Gruppen an ein Metallzentrum, während die dritte Isocyanid-Funktion eine Brücke zum zweiten Metallatom bildet. Beim Paar **27c · HCl/27d** sind die Stickstoffatome im Ligandengerüst

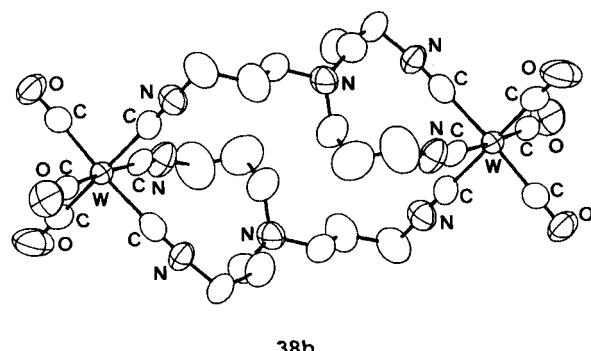


Abb. 10. Molekülstruktur des Dimers *fac,fac*-{[(N(CH₂CH₂CH₂NC)₃]₂}W(CO)₃₂} **38b**.

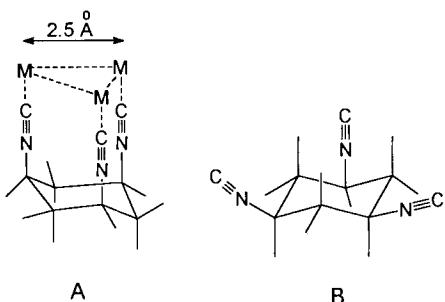
protoniert und liegen in der *out*-Konfiguration vor. Bei **38a** und seinem Dimer **38b** findet man nicht-protonierte Stickstoffatome in der *in*-Konformation.

Die IR-Spektren der monomeren Komplexe **37a,b** und **38a** (siehe Tabelle 2) sind in guter Übereinstimmung mit denen für Komplexe einzähniger, aliphatischer Isocyanide $[f\alpha c-(CO)_3W(CNR)_3]$ ^[76]. Sie zeigen, daß **35** und **36** im Vergleich zu den aromatischen Triisocyaniden bessere σ -Donoren und schwächere π -Acceptoren sind. Dies führt aber nur zu einer geringen Veränderung der M-CN- und M-CO-Bindungslängen (siehe Tabelle 1). Offensichtlich spiegeln die Bindungsparameter die elektronischen Verhältnisse viel ungenauer wider als die IR-Spektren.

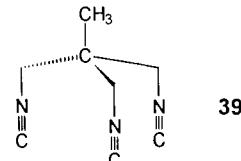
Auffällig ist, daß bei den Triisocyaniden **32**, **35** und **36** mit vergleichsweise wenigen Gerüstatomen durch die Komplexbildung keine größere Störung in der Linearität der M-C-N oder C-N-C-Bindungswinkel verursacht wird als bei den Liganden mit mehr Gerüstatomen, obwohl am Stickstoffatom gewinkelte Isocyanid-Komplexe möglich und bekannt sind^[77]. Das bedeutet, daß ein großes Ligandengerüst, mit einer Vielzahl von Atomen zwischen den Isocyanid-Gruppen, zur Chelatbildung nicht unbedingt nötig ist.

3.3. Reaktionen mit $[M_3(CO)_{12}]$ -Clustern

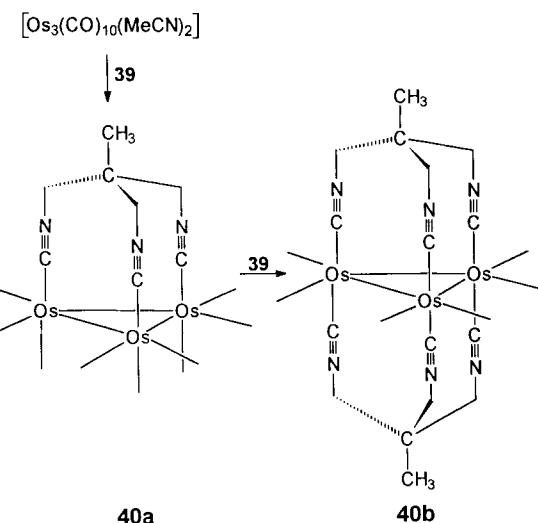
Niedermolekulare Carbonylmetall-Cluster sind Katalysatoren und können zum Teil als Modellsysteme bei der Untersuchung von Reaktionsabläufen an katalytisch aktiven Metalloberflächen dienen^[78]. Voraussetzung für diese Untersuchungen ist die Stabilität des Clusters, d. h. er darf nicht in kleinere Bruchstücke zerfallen. Diese Prämisse wird aber besonders von den Carbonyl-Clustern der Metalle der ersten Übergangsreihe nicht erfüllt, da hier die M-M-Bindungen schwach sind. Eine Methode zur Stabilisierung von Clustern besteht in der Verbrückung der Metallatome durch mehrzählige Liganden. In einer Vielzahl von Clustern sind Trimetallflächen durch Hauptgruppenelemente verbrückt^[79]. In anderen Trimall-Clustern wird der Zusammensetzung durch dreizähnige Phosphan-^[80a-c] oder Aren-Liganden^[80d] verstärkt. Schon 1980 wurde versucht, eine Dreiecksfläche in Clustern des Typs $[M_3(CO)_{12}]$ ($M = Fe, Ru, Os$) durch einen Triisocyanid-Liganden zu überbrücken und dabei die dem Kohlenmonoxid ähnlichen Eigenschaften der Isocyanid-Liganden zu nutzen^[55]. Das zu diesem Zweck synthetisierte *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantriisocyanid erwies sich aber als ungeeignet. Zwar beschreiben die drei Isocyanid-Kohlenstoffatome in der Form A (CN axial) ein gleichseitiges Dreieck mit einer Kantenlänge von ca. 2.5 Å, aber der Ligand nimmt, im Unterschied zum analogen Triamin^[81], die ungünstige Form B (CN äquatorial) ein.



Bei den in den Abschnitten 3.1 und 3.2 vorgestellten tripodalen Liganden besteht dieses Konformationsproblem nicht. Allerdings haben diese Liganden auch keine ideale Topologie, da sie mit Trimall-Clustern unter chelatisierender Komplexierung nur eines Metallatoms und Zerstörung des Clusters reagieren. Geeignet für diese Aufgabe wäre ein maßgeschneidertes tripodales Triisocyanid, dessen Gerüst so klein sein müßte, daß die Chelatbildung mit nur einem Metallatom ausgeschlossen ist. Der von zwei Arbeitsgruppen fast gleichzeitig entwickelte Ligand **39**^[62, 63] erfüllt diese Voraussetzungen. Sind die Isocyanid-Funktionen parallel zueinander ausgerichtet, so errechnet sich bei einem Winkel von 109° am quartären Kohlenstoffatom und einem C-CH₂-Abstand von 1.54 Å ein Abstand der Isocyanid-Kohlenstoffatome von 2.55 Å. Berücksichtigt man weiterhin, daß die Winkel in der M-C≡N-CH₂-Einheit von der Linearität abweichen können, so sollte **39** Trimallflächen in $[M_3(CO)_{12}]$ -Clustern überbrücken können ($M = Fe$, $d(M-M) = 2.69$, 2.55 Å^[82]; $M = Ru$, $d(M-M) = 2.848$ Å^[83]; $M = Os$, $d(M-M) = 2.881$ Å^[84]).

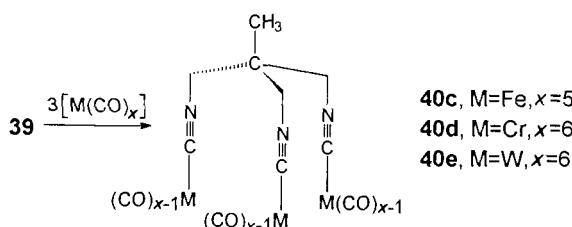


Tatsächlich gelang es, durch Reaktion von **39** mit $[Os_3(CO)_{10}(NCCH_3)_2]$ ^[85] die verbrückten Cluster **40a** (Ausbeute 55 %) und **40b** zu erhalten^[62]. Die Röntgenstrukturanalyse von **40a** zeigt ein im Vergleich zur Ausgangsverbindung fast unverändertes Os₃-Gerüst ($d(Os-Os) = 2.896$ Å) und fast lineare (ca. 170°) Os-C≡N- und C≡N-CH₂-Winkel. Die Reaktion von **40a** mit $Me_3NO/MeCN$ und einem weiteren Äquivalent **39** ergibt den mit zwei Kappen versehenen Cluster **40b**.



Die Stabilität der Metall-Metall-Bindungen nimmt in den Clustern $[M_3(CO)_{12}]$ in der Reihenfolge Fe < Ru < Os zu. Besonders an Osmium- aber auch an Ruthenium-Clustern sind Substitutionen der CO-Gruppen möglich, ohne daß der

Cluster fragmentiert. Entsprechende Triisen-Cluster sind wesentlich instabiler. Während Ruthenium- und Osmium-pentacarbonyl schnell zu den entsprechenden Dodecacarbonylen reagieren, ist Eisenpentacarbonyl stabiler als $[Fe_3(CO)_{12}]$. Daher wurde für die Synthese der von **39** verbrückten $M_3(CO)_9$ -Einheit ($M = Fe, Ru$) eine alternativer Weg beschritten^[63, 64]. Dabei wird **39** zunächst mit drei Äquivalenten einkerniger Metallcarbonyle nach der Methode von Hieber^[86] substituiert^[63]. Das IR-Spektrum von so erhaltenem **40c** zeigt, daß die Isocyanid-Gruppen axiale Positionen an den Eisenatomen in lokaler C_{3v} -Symmetrie einnehmen^[87]. Neben der Veränderung der Wellenzahl für die $C\equiv N$ -Absorptionsbande im IR-Spektrum, lässt sich die Koordination der Isocyanid-Gruppe an ein Metallzentrum auch an der Tieffeld-Verschiebung des Resonanzsignals für die Methylen-Gruppe im 1H -NMR-Spektrum ($\Delta\delta = 0.22 - 0.31$) erkennen^[63].



Bestrahlt man hochverdünnte Lösungen von **40c** (Quecksilber-Hochdrucklampe), so entwickelt sich CO, und die leicht gelbe Reaktionslösung färbt sich innerhalb von 10 min dunkelgrün. Erste Analysen deuten darauf hin, daß ein Triisocyanid-verbrückter Cluster entsteht, der darüber hinaus auch verbrückende CO-Liganden enthält. Dieser Cluster fragmentiert jedoch extrem leicht, wobei sogar der Triisocyanid-Ligand umgewandelt wird. Durch diese Empfindlichkeit wurde eine Strukturanalyse bisher verhindert. Die hohe Reaktivität dieses Triisen-Clusters ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß bei der Reaktion von $[Fe_3(CO)_{12}]$ mit MeNC der Zerfall des Clusters bereits bei einer Substitution von mehr als zwei CO-Gruppen eintritt^[88].

Eine interessante Eigenschaft von **39** ist die Möglichkeit, die Isocyanid-Gruppen nicht nur einzeln, sondern auch an unterschiedliche Metalle zu koordinieren (Abb. 11)^[64]. So lassen sich ein bis drei $Cr(CO)_5$ -Fragmenten an **39** zu den Komplexen **40f-h** koordinieren. Die Strukturanalyse von **40f** (Abb. 11) bietet die einmalige Gelegenheit, die $N\equiv C$ -Bindungslängen in koordinierten und freien Isocyanid-Funktionen im selben Molekül zu vergleichen. Obwohl die IR-Absorptionsbande der koordinierten Isocyanid-Gruppe um 45 cm^{-1} höher liegt als die der freien Isocyanid-Gruppen, sind die Bindungslängen in diesen Gruppen im Rahmen der Fehlergrenzen identisch. Offensichtlich fungiert die koordinierte Isocyanid-Funktion ausschließlich als σ -Donor. Die mit zwei oder drei $Cr(CO)_5$ -Einheiten substituierten Komplexe **40g,h** wurden durch die Tieffeld-Verschiebung des Signals der Protonen der Methylen-Gruppe im 1H -NMR-Spektrum identifiziert^[64].

Diese Tieffeld-Verschiebung ermöglichte weiterhin die Identifizierung von Komplexen mit unterschiedlichen Carbonylmetall-Komplexfragmenten. So kann der Komplex

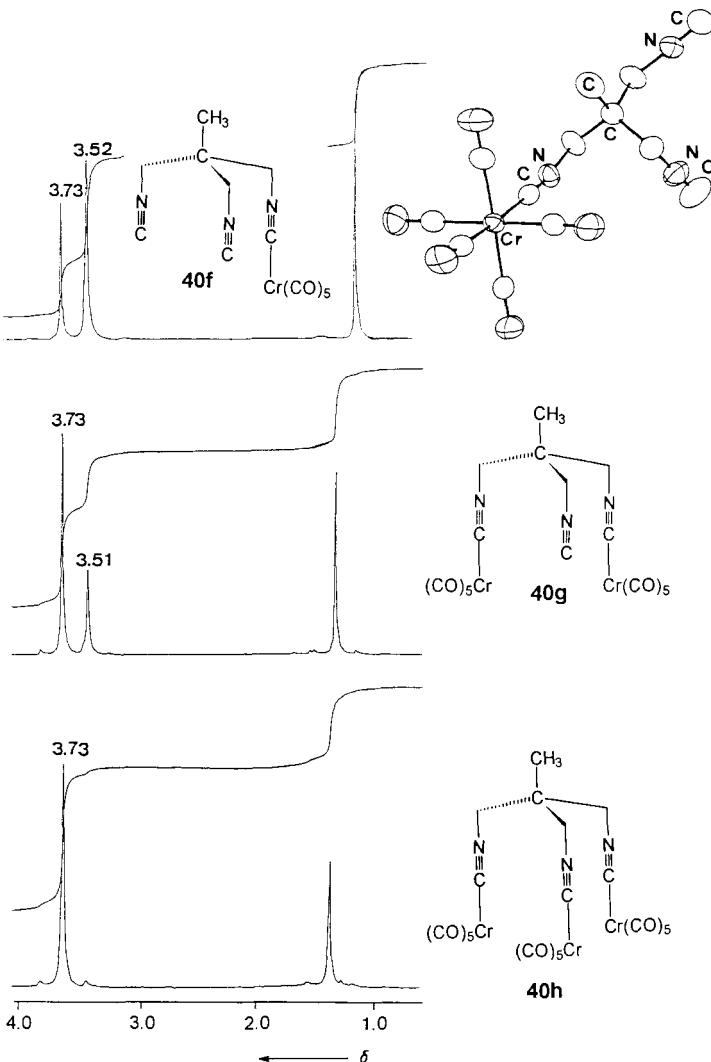


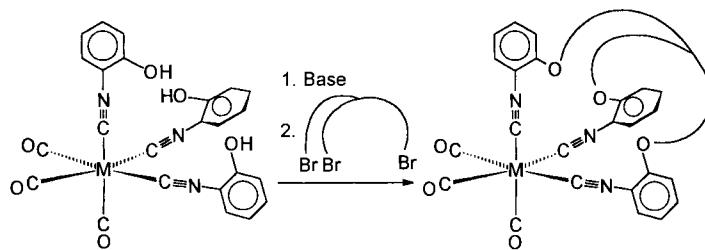
Abb. 11. 1H -NMR-Spektren der Komplexe $[CH_3C(CH_2NC)_x\{CH_2NCCr(CO)_5\}_3]_x$ ($x = 0, 1, 2$) und Molekülstruktur von $[CH_3C(CH_2NC)_2\{CH_2NCCr(CO)_5\}]$ **40f**.

$[H_3CC(CH_2NC)\{CH_2NC-W(CO)_5\}\{CH_2NC-Cr(CO)_5\}]$ anhand der drei Signale der Methylen-Gruppen bei $\delta = 3.45$ (H_2C-NC), 3.70 ($H_2C-NC-Cr(CO)_5$) und 3.91 ($H_2C-NC-W(CO)_5$) charakterisiert werden^[61]. Damit lassen sich bereits durch die Synthese entsprechend koordinierter Triisocyanid-Liganden wie **39** die Ausgangsverbindungen für Cluster mit unterschiedlichen Übergangsmetallatomen vorformen. Die Bildung der Metall-Metall-Bindungen kann dann wie beim Triisen-Cluster durch Bestrahlung oder auch durch andere Methoden (Oxidation oder Reduktion der Carbonylmetall-Einheit) eingeleitet werden. Wesentlichster Vorteil dieser Methode bleibt, daß der schließlich zu bildende Cluster aus stabilen einkernigen Carbonylisocyanid-metall-Einheiten vorgeformt werden kann.

3.4. Versuche zum Aufbau von Polyisocyaniden durch Templatsynthese

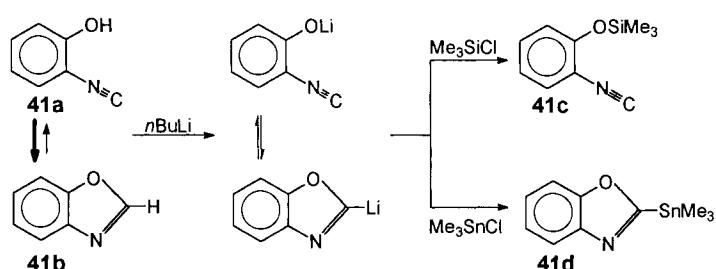
Nachdem die Fähigkeit tripodaler Triisocyanide von variierender Gerüstgröße zur Chelatbildung nachgewiesen werden konnte, wurde versucht, solche Liganden aus einzähnigen, bereits komplexgebundenen Isocyaniden mittels Templatsynthese aufzubauen. Eine vielversprechende Ausgangs-

verbindung für solche Reaktionen ist koordiniertes β -Hydroxyphenylisocyanid **41a**. Drei dieser Liganden, in facialer Weise an ein Metallzentrum koordiniert, sollten sich durch einen geeigneten tripodalen Rest über die drei Hydroxy-Gruppen verbrücken lassen, wobei die zum Teil bereits beschriebenen Liganden erhalten werden könnten (Schema 3).



Schema 3. Aufbau tripodaler Liganden mittels Templatssynthese.

Freies **41a** ist allerdings nicht stabil, sondern cyclisiert quantitativ zu Benzoxazol **41b**^[89]. Benzoxazol lässt sich aber durch starke Basen wie *n*BuLi deprotonieren, wobei der geöffnete Ring mit Trimethylchlorsilan am Sauerstoffatom regiospezifisch silyliert und zum β -Trimethylsiloxyphenyl-isocyanid **41c** stabilisiert werden kann^[90]. Mit Trimethyl-zinnchlorid entsteht hingegen ausschließlich das stannylierte Benzoxazol **41d**^[90].



Um mögliche O-Alkylierungen gemäß Schema 3 zu studieren, wurde **41c** mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ ^[91] zum Komplex **42a** umgesetzt (Abb. 12)^[61]. Es ist bekannt, daß aliphatische β -Hydroxyisocyanide wie $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NC}$ durch Koordination an $(\text{CO})_5\text{M}$ -Fragmenten ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) stabilisiert

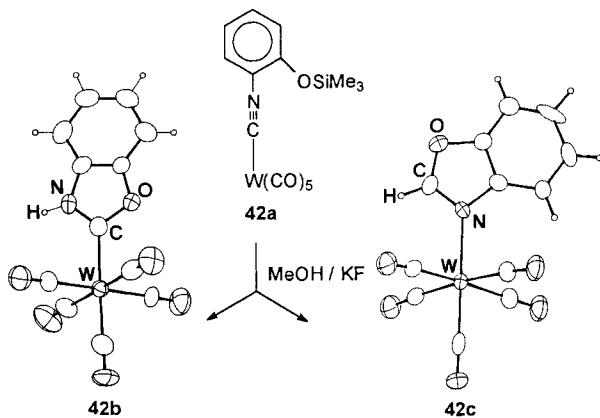
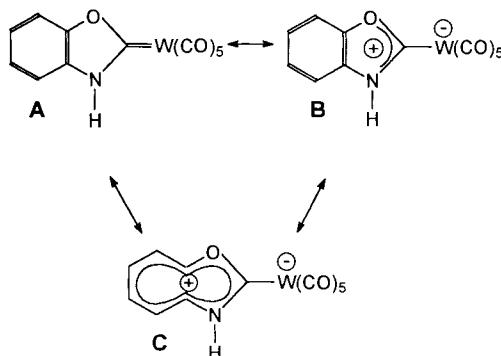


Abb. 12. Molekülstrukturen von (Dihydrobenzoxazol-2-yliden)pentacarbonylwolfram **42b** und (Benzoxazol)pentacarbonylwolfram **42c**.

werden^[92], während sie bei Koordination an späte Übergangsmetalle (Pt^{2+} , Pd^{2+} , Au^+) schnell zu Carben-Komplexen mit cyclischen Oxazolidin-2-yliden-Liganden durch intramolekularen nucleophilen Angriff der Hydroxy-Gruppe an das durch fehlende ($d \rightarrow p$)-Rückbindung aktivierte Isocyanid reagieren^[93]. Eine ähnliche Stabilisierung des Isocyanid-Kohlenstoffatoms durch Wolfram(0) wurde für den aus **42a** nach Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe entstehenden Komplex erwartet. Die Silyl-Gruppe lässt sich tatsächlich leicht durch Röhren von **42a** in Methanol in Gegenwart katalytischer Mengen KF entfernen^[94]. Überraschenderweise ist das Reaktionsprodukt der Si-O-Spaltung nicht der $(\text{CO})_5\text{W}$ -Komplex mit koordiniertem β -Hydroxyphenylisocyanid, sondern eine Mischung aus dem Heterocarben-Komplex **42b** mit koordiniertem Dihydrobenzoxazol-2-yliden und dem Komplex **42c** mit N-koordiniertem Benzoxazol^[95] (Abb. 12)^[61]. Die Carbenbildung durch intramolekularen nucleophilen Angriff am Isocyanid-Kohlenstoffatom konnte also auch durch das relativ elektronenreiche W^0 -Zentrum nicht verhindert werden. Offensichtlich liefert neben der Stabilisierung durch Metall-Ligand-Rückbindung (**A**) und durch die ($p \rightarrow p$)- π -Bindungen der Heteroatome (**B**), die Aromatizität des Carben-Liganden (**C**) einen entscheidenden Beitrag zur thermodynamischen Stabilisierung des Komplexes (Schema 4). Diese Stabilisierung kann bei aliphatischen β -Hydroxyisocyaniden nicht auftreten.



Schema 4. Resonanzstrukturen für (Dihydrobenzoxazol-2-yliden)pentacarbonylwolfram.

Gestützt werden diese Annahmen auch durch einen Vergleich der Strukturparameter von **42b** und **42c**. Der $\text{W}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Abstand in **42b** (2.185(10) Å) liegt im Bereich entsprechender Bindungen in anderen $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Komplexen^[96]. Die Bindungslängen im Heterocarben-Ring von **42b** sind, wie für ein Aren zu erwarten, sehr ähnlich (zwischen 1.329(14) und 1.399(13) Å). Im N-koordinierten Benzoxazol-Ring von **42c** liegen hingegen deutlich ausgeprägte Einfach- und Doppelbindungen vor (z.B. $d(\text{N}-\text{C}_{\text{CH}}) = 1.271(10)$, $d(\text{N}-\text{C}_{\text{Ph}}) = 1.397(10)$ Å). Analoges Verhalten wird für das ebenfalls strukturell charakterisierte (Dihydrobenzoxazol-2-yliden)tetracarbonyleisen beobachtet^[61].

Templatsynthesen mit koordiniertem β -Hydroxyphenylisocyanid sind durch die Cyclisierung des koordinierten Liganden offensichtlich ausgeschlossen. Allerdings besteht die Möglichkeit, die entstandenen Dihydrobenzoxazol-2-yliden-Liganden am Stickstoffatom zu alkylieren. Das N-gebundene Proton in **42b** lässt sich leicht durch Basen entfernen,

wodurch die elektrophile Alkylierung dieses Stickstoffatoms möglich wird^[97]. **42b** reagiert nach Deprotonierung durch NaH mit MeI oder H₂C=CHCH₂Br zu den Komplexen **42d** bzw. **42e** (Abb. 13)^[61].

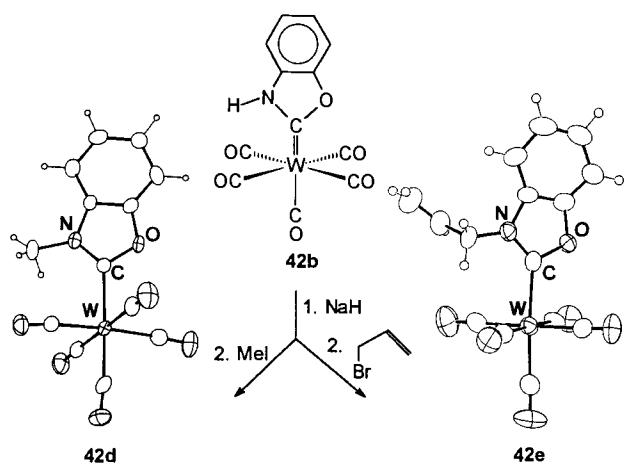
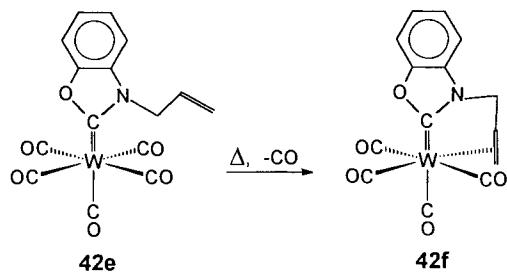


Abb. 13. Molekülstrukturen von (N-Methyldihydrobenzoxazol-2-yliden)pentacarbonylwolfram **42d** und (N-Allyldihydrobenzoxazol-2-yliden)pentacarbonylwolfram **42e**.

Schließlich lässt sich **42e** thermisch noch weiter in den Olefin-Carben-Komplex **42f** umwandeln. Solchen Komplexen wird bei katalytischen Prozessen eine große Bedeutung beigemessen^[96a, 97, 98]. **42f** lässt sich eindeutig durch die Veränderungen im ¹H-NMR-Spektrum charakterisieren. Bei

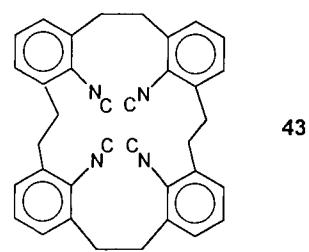


Koordination der allylischen Doppelbindung werden besonders die olefinischen Methylenprotonen ($\delta \approx 2$) zu hohem Feld verschoben. Die Allylprotonen werden durch die Fixierung der Doppelbindung diastereotop; deshalb wird das Resonanzsignal aufgespalten.

4. Vierzählige Isocyanid-Liganden

Bisher sind nur sehr wenige Tetraisocyanide bekannt. Die Synthese des cyclischen, aromatischen Isocyanids **43** wurde 1981 beschrieben^[99]. Es wurde postuliert, daß dieser Ligand einkernige Komplexe mit einer Reihe von Übergangsmetallen bildet, wobei sich sehr kleine Chelatringe bilden müßten. Betrachtet man die Molekülstruktur des [Rh(20b)]⁺-Kations (siehe Abb. 2), so fällt auf, daß eine Verbrückung der zwei Ligandenmoleküle **20b** durch eine Ethylbrücke geometrisch schwer vorstellbar ist. Die Bildung einkerniger, planarer Metall-Komplexe, in denen alle vier Isocyanid-Funktio-

nen eines Liganden an dasselbe Metallzentrum koordiniert sind, scheint daher mit **43** unwahrscheinlich.



Ausgehend von den in den Abschnitten 3.1 und 3.2 beschriebenen Triisocyaniden ist die Synthese von Tetraisocyaniden möglich. Verzichtet man z.B. bei der Synthese von **29** auf die reduktive Denitrierung am Ligandengerüst und reduziert diese Gruppe zusammen mit den aromatischen Nitro-Funktionen zum primären Amin, so läßt sich nach Formylierung und Dehydratisierung ein Tetraisocyanid gewinnen^[61]. Solche Liganden sind, bei Annahme der *in*-Konfiguration am zentralen Kohlenstoffatom in der Lage, vier Koordinationsstellen an trigonal-bipyramidalen Komplexen einzunehmen. Allerdings ermöglicht nur ein großes Ligandengerüst den Übergang von der O_h - (Oktaeder) zur C_{3v} -Symmetrie (trigonale Bipyramide) im Komplex. Die Koordinationschemie des einzigen bekannten linearen Tetraisocyanids^[54] ist noch nicht untersucht worden.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Wie bei allen jungen Arbeitsgebieten wird auch die Untersuchung von Metall-Komplexen mit Polyisocyaniden vorläufig durch die Koordinationschemie und durch die Frage nach möglichen Synthesewegen dominiert. Insbesondere tripodale Triisocyanid-Liganden zeichnen sich durch eine variationsreiche Koordinationschemie aus. Besonders fällt auf, daß die Bildung einkerniger Chelat-Komplexe mit den unterschiedlichsten Liganden möglich ist. Dabei ist die Zusammensetzung des Ligandengerüsts (Stickstoff oder Kohlenstoff als Zentralatom) und auch seine Größe über einen weiten Bereich variabel. Die Arbeiten mit tripodalen Liganden zeigen, daß aufbauend auf den Ergebnissen von Strukturanalysen, durch Abwandlungen im Ligandendesign ein wesentlicher Einfluß auf die Strukturparameter der Komplexe genommen werden kann.

In der Zukunft kann die Entwicklung von Liganden mit verändertem Gerüst, vielleicht sogar von vierzähligen Liganden, erwartet werden. Die Untersuchung der Reaktionen koordinierter Polyisocyanide steht erst ganz am Anfang. Vorstellbar ist die Herstellung Siloxy-substituierter tripodaler Triisocyanid-Liganden, die sich nach Koordination und Spaltung der Si-O-Bindungen durch intramolekulare Carbenbildung in die bisher fast unbekannten Polycarbonen-Liganden umwandeln lassen sollten^[100]. Auch die Synthese von facital Chromkomplexen [Cr(L₃^{*})] (L₃^{*} = chiral substituiertes, tripodales Triisocyanid) läßt interessante katalytische Reaktionen erwarten. Schließlich soll der Einsatz von Triisocyaniden bei der Herstellung von ^{99m}Technetium(I)-Komplexen für die medizinische Diagnostik nicht unerwähnt

bleiben. Mehrzähnige Liganden bieten, im Unterschied zu ihren einzähnigen Analoga, die Möglichkeit, den Liganden an ein Molekül mit spezifischer Bioverteilung zu fixieren und dadurch die in-vivo-Verteilung des zu bildenden Technetium-Komplexes zu beeinflussen.

Ich möchte mich bei meinen Diplomanden und Doktoranden für ihre engagierte Mitarbeit bedanken. Besondere Erwähnung verdient Herr Dr. M. Tamm, der die Synthese der tripodalen Triisocyanide und ihrer Metall-Komplexe durchführte. Herrn Professor H. Schumann danke ich für die stets gewährte Unterstützung während meiner Habilitation, in deren Verlauf eine Vielzahl der vorgestellten Komplexe hergestellt wurden. Herrn Professor E. P. Kündig möchte ich dafür danken, daß er mich auf die interessante Problematik der Katalyse mit Chromcarbylen und -isocyaniden aufmerksam gemacht hat. Unsere Arbeiten wurden und werden in dankenswerter Weise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ an der Technischen und der Freien Universität Berlin sowie durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Besonderer Dank gebührt der BASF AG für ein Doktorandenstipendium für Herrn Dr. M. Tamm sowie dem zur Schering-AG gehörenden Institut für Diagnostikforschung an der Freien Universität Berlin für die finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten mit Technetium.

Eingegangen am 22. September 1992 [A 903]

- [1] a) A. Gautier, *Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 142, 289–294; b) *ibid.* **1868**, 146, 119–124; c) *ibid.* **1869**, 149, 155–161; d) *ibid.* **1869**, 149, 29–35.
- [2] a) A. W. Hofmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 144, 115–120; b) *ibid.* **1868**, 146, 107–119.
- [3] Man findet unterschiedliche Beschreibungen über den Geruch und die physiologischen Eigenschaften von Isocyaniden. Während Gautier den Geruch von – wahrscheinlich unreinem – Ethylisocyanid als äußerst beschwerlich [1 b] und unerträglich beschreibt, berichtet Hofmann, daß Dämpfe von Phenylisocyanid auf der Zunge einen bitteren Geschmack erzeugen und „besonders im Schlunde eine erstickende Wirkung“ ausüben [2a]. Andere Arbeitsgruppen berichten, daß reine Verbindungen einen nicht unangenehmen Geruch aufweisen (vgl. H. Lindemann, L. Wiegreb, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1930**, 63, 1650–1656, insbesondere S. 1655). Flüchtige Alkylisocyanide wie MeNC oder EtNC weisen tatsächlich einen unangenehmen Geruch auf, während höhere oder an der Seitenkette substituierte Alkylisocyanide fast geruchslos sind. Polyisocyanide sind meist wenig flüchtig und geruchslos. In einer Studie der Bayer AG wurde die toxische Wirkung von Isocyaniden getestet. Dabei wurde – von Ausnahmen abgesehen – festgestellt, daß Mäuse Dosen von 500–5000 mg pro kg Körpergewicht vertragen (vgl. [5 b], dort Fußnote [67 b]).
- [4] Neuere Übersicht über Synthesemethoden für Isocyanide: C. Grundmann, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)* 4th Ed. **1952–1985**, Band E5, S. 1611–1658.
- [5] a) I. Ugi, R. Meyr, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 239–248; b) Übersicht: I. Ugi, U. Fetzner, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, *Angew. Chem.* **1965**, 77, 492–504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, 4, 472–484; siehe auch [4].
- [6] Neuere Übersichten: W. P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, 30, 187–189; E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, 22, 209–130; P. M. Treichel, *ibid.* **1973**, 11, 21–86.
- [7] U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 351–360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 339–348.
- [8] a) S. J. Goede, F. J. J. de Kanter, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6104–6107; b) G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, C. Sierakowski, T. Stumpf, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1287–1289; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1218–1220.
- [9] M. Krüger, H. Dreizler, D. Preugschat, D. Lentz, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1674–1676; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1644–1646.
- [10] K. Kawaguchi, M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, N. Kaifu, *Astrophys. J.* **1992**, 386, L51–L53.
- [11] a) D. Lentz, K. Graske, D. Preugschat, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1445–1447; b) D. Lentz, B. Pötter, R. Marschall, I. Brüdgam, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 257–260.
- [12] D. Britton, W. B. Gleason, M. Glick, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, 10, 1497–1500.
- [13] B. J. Burreson, P. J. Scheuer, J. Finer, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4763–4764.
- [14] E. J. Corey, M. Behforouz, M. Ishiguro, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1608–1609; H. Yamamoto, H. L. Sham, *ibid.* **1979**, 101, 1609–1611.
- [15] a) U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2121–2122; b) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völk, A. T. Liu, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2235–2254; c) D. J. Doonan, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 921–927.
- [16] a) A. C. Filippou, C. Völk, W. Grünlein, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 224–226; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 207–209; b) E. M. Carnahan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3230–3231; c) J. Wu, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *ibid.* **1988**, 110, 1319–1321; d) D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 511–512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 525–526; e) F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6987–6993.
- [17] G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1391–1394; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1344–1347.
- [18] J. A. Corella II, R. L. Thompson, N. J. Cooper, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 55–57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 83–84.
- [19] B. Ledig, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 80–81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 79–80.
- [20] a) M. J. Abrams, A. Davison, A. G. Jones, C. E. Costello, H. Pang, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2798–2800.
- [21] Übersichtsartikel: M. Molter, *Chem. Ztg.* **1979**, 103, 41–52.
- [22] a) R. J. English, J. Kozlowski, S. S. Tumeh, B. L. Holman, *J. Nucl. Med. Technol.* **1987**, 15, 138–143; b) A. G. Jones, M. J. Abrams, A. Davison, J. W. Brodack, A. K. Toothaker, S. J. Adelstein, A. I. Kassis, *J. Nucl. Med. Biol.* **1984**, 11, 225–234.
- [23] K. Kawakami, M. Okajima, T. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 2327–2329.
- [24] P. Yaneff, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 101–113.
- [25] M. E. Kastner, M. J. Lindsay, M. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2037–2040.
- [26] L. A. O'Connell, J. Dewan, A. G. Jones, A. Davison, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3539–3547.
- [27] M. Sodeoka, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 1149–1150.
- [28] M. Sodeoka, H. Yamada, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4906–4911.
- [29] A. F. Cunningham, Jr., E. P. Kündig, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1823–1825.
- [30] R. Dabard, G. Jaouen, G. Simonneaux, M. Cais, D. H. Kohn, A. Lapid, D. Tatarsky, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 184, 91–101.
- [31] A. Efraty, I. Feinstein, L. Wackerle, F. Frolov, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 649–650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 633–634.
- [32] a) I. Feinstein-Jaffe, F. Frolov, L. Wackerle, A. Goldman, A. Efraty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 469–476; b) A. Efraty, I. Feinstein, F. Frolov, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 485–488.
- [33] M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 83, 115–136.
- [34] J. S. Rommel, J. B. Weinrach, D. S. Grubisha, D. W. Bennett, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2945–2949.
- [35] Y. Ito, A. Ohnishi, H. Ohsaki, M. Murakami, *Synthesis* **1988**, 714–715.
- [36] W. P. Fehlhammer, W. Finck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 261–270.
- [37] D. Lentz, D. Preugschat, unveröffentlicht; D. Lentz, Freie Universität Berlin, persönliche Mitteilung.
- [38] K. R. Mann, J. G. Gordon II, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3553–3555.
- [39] N. S. Lewis, K. R. Mann, J. G. Gordon II, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7461–7463.
- [40] K. R. Mann, J. A. Thich, R. A. Bell, C. E. Coyle, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2462–2468.
- [41] a) K. R. Mann, N. S. Lewis, V. M. Miskowski, D. K. Erwin, G. S. Hammond, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5525–5526; b) I. S. Sigal, K. R. Mann, H. B. Gray, *ibid.* **1980**, 102, 7252–7256.
- [42] K. R. Mann, R. A. Bell, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2671–2673.
- [43] K. R. Mann, *Cryst. Struct. Commun.* **1981**, 10, 451–457.
- [44] C.-M. Che, F. H. Herbstein, W. P. Schaefer, R. E. Marsh, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2572–2575.
- [45] W. L. Gladfelter, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5909–5910.
- [46] R. J. Angelici, M. H. Quick, G. A. Kraus, D. T. Plummer, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2178–2184.
- [47] D. T. Plummer, B. A. Karcher, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, 347–362.
- [48] M. L. Winzenburg, J. A. Kargol, R. J. Angelici, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 249, 415–428.
- [49] J. A. Kargol, R. J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 68, 127–130.
- [50] A. Klausener et al. in *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)* 4th Ed. **1952–1991**, Band E14a/1, S. 12–13.
- [51] F. E. Hahn, M. Tamm, P. Hein, unveröffentlicht.
- [52] a) M. Colapietro, A. Domenicano, G. Portalone, I. Torrini, I. Hargittai, G. Schultz, *J. Mol. Struct.* **1984**, 125, 19–32; b) V. B. Carter, D. Britton, W. B. Gleason, *Cryst. Struct. Commun.* **1977**, 6, 543–548.
- [53] J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1246–1253.
- [54] M. G. Hill, M. C. Comstock, K. R. Mann, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4950–4951.
- [55] R. A. Michelin, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3853–3856.

- [56] F. E. Hahn, M. Tamm, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 213–215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 203–205.
- [57] F. E. Hahn, M. Tamm, A. Dittler-Klingemann, R. Neumeier, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1683–1686.
- [58] F. E. Hahn, M. Tamm, *Organometallics* **1992**, *11*, 84–90.
- [59] F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, C19–C21.
- [60] F. E. Hahn, M. Tamm, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1218–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1212–1214.
- [61] F. E. Hahn, M. Tamm, unveröffentlicht; M. Tamm, Dissertation, Technische Universität Berlin, **1992**.
- [62] E. C. Constable, B. F. G. Johnson, F. K. Khan, J. Lewis, P. R. Raithby, P. Mikulcik, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *403*, C15–C18.
- [63] F. E. Hahn, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *410*, C9–C12.
- [64] F. E. Hahn, M. Tamm, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 119–121.
- [65] F. E. Hahn, S. Rupprecht, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 481–486.
- [66] F. E. Hahn, S. Rupprecht, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 224–225.
- [67] F. A. Cotton, F. Zingales, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 351–355.
- [68] E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 991–995.
- [69] F. E. Hahn, M. Tamm, E. P. Kündig, unveröffentlicht.
- [70] a) L. Malatesta, A. Sacco, S. Ghelmi, *Gazz. Chim. Ital.* **1952**, *82*, 516–521; b) G. J. Essenmacher, P. M. Treichel, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 800–806.
- [71] A. G. Jones, A. Davison, J. Kronauge, M. J. Abrams (Harvard College und Massachusetts Institute of Technology), EP 213 945 [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 92826C].
- [72] F. E. Hahn, M. Tamm, R. Weimann, J. Pickardt, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1990**, *46*, 1567–1569.
- [73] a) Für CF₃NC: D. Christen, K. Ramme, B. Haas, H. Oberhammer, D. Lentz, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4020–4024; b) für CH₃NC: L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *73*, 494–502.
- [74] I. D. Kuntz, Jr., P. von R. Schleyer, A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1533–1534.
- [75] I. Morishima, A. Mizuno, T. Yonezawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1321–1322.
- [76] R. B. King, M. S. Saran, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 74–78.
- [77] J.-M. Bassett, D. E. Berry, G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1003–1011.
- [78] Übersicht: E. L. Muettterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 135–148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 135–148.
- [79] Übersichten: a) RP-verbrückte Cluster: G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 765–783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 743–760; b) Schwefel-verbrückte Carbonylsmium-Cluster: R. D. Adams, *Polyhedron* **1985**, *4*, 2003–2025; c) H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 169–208.
- [80] a) J. J. de Boer, J. A. van Doorn, C. Masters, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 1005–1006; b) J. T. Mague, C. L. Lloyd, *Organometallics* **1992**, *11*, 26–34; c) A. Stützer, P. Bissinger, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 367–372; d) Übersicht: H. Wadeohl, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 253–268; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 247–262.
- [81] J. E. Sarneski, A. T. McPhail, K. D. Onau, L. E. Erickson, C. N. Reilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7376–7378.
- [82] C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1821–1822.
- [83] R. Mason, A. I. M. Rae, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 778–779.
- [84] E. R. Corey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 521–526.
- [85] B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. A. Pippard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 407–412.
- [86] W. Hieber, D. von Pigenot, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 193–201.
- [87] F. A. Cotton, R. V. Parish, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1440–1446.
- [88] S. Grant, J. Newman, A. R. Manning, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, C11–C12.
- [89] a) J. P. Ferris, F. R. Antonucci, R. W. Trimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 919–920; b) R. R. Fraser, T. S. Mansour, S. Savard, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3505–3509.
- [90] P. Jutzi, U. Gilge, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *246*, 159–162.
- [91] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608–3612.
- [92] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger, U. Plaia, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2220–2234.
- [93] a) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völlkl, A. T. Liu, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2235–2245; b) U. Plaia, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2171–2172; c) W. Beck, W. Weigand, U. Nagel, M. Schaaf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 377–378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 377–378.
- [94] W. P. Fehlhammer, H. Hofmeister, H. Stolzenberg, B. Boyadjiev, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 419–428.
- [95] W. Beck, C. Weis, J. Wieczorek, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, 89–96.
- [96] a) J.-C. Daran, Y. Jeannin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 1392–1395; b) O. S. Mills, A. D. Redhouse, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 1142–1143; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 1082; c) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. A. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2127–2133; d) C. P. Casey, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3754–3764.
- [97] L. Zanotto, R. Bertani, R. A. Michelin, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3265–3268.
- [98] a) F. Volantron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2173–2179; b) C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf, K. J. Haller, *ibid.* **1982**, *104*, 2417–2423; c) Alvarez, A. Pacreau, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, *Organometallics* **1987**, *6*, 1057–1064; d) C. Alvarez Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 574–576; e) C. Alvarez Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran, Y. Jeannin, *ibid.* **1984**, 576–578.
- [99] Y. Ito, K. Kobayashi, N. Seko, T. Saegusa, *Heterocycles* **1981**, *16*, 181.
- [100] a) H. Werner, B. Weber, O. Nürnberg, J. Wolf, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1105–1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1025–1027; b) W. A. Herrmann, D. Mihaliotis, K. Öfele, P. Kiprof, F. Belmedjahed, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1795–1799.

Nur Kopieren ist teurer...

... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für zehn Mark und ein paar Zerquetsche jeden Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als acht Pfennige pro Seite!

Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Geiß an (Tel. 0 62 01 / 6 06 - 1 99) oder schicken ihr ein Fax (0 62 01 / 6 06 - 1 84). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 6940 Weinheim

