

Zu welchem Ergebnis führt ein Vergleich unserer Befunde mit der antikörperkatalysierten Hydrolyse von *p*-Nitrophenylamid^[16]? Für die Antikörperreaktion beträgt k_{cat} 0.05 min⁻¹; dieser Wert ist deutlich geringer als unser k_{obs} von 0.2 min⁻¹. Außerdem wurden die Versuche mit den Antikörpern unter schärferen Reaktionsbedingungen (pH 9, 37 °C) durchgeführt als unsere Experimente (pH 7–8, 25 °C). Allerdings wird das Amid 2, anders als das bei den Antikörperarbeiten eingesetzte Substrat, durch eine Ammoniumgruppe im Molekül aktiviert. Wägt man dies alles ab, könnte man also zunächst den Schluß ziehen, daß die beiden Geschwindigkeitskonstanten vergleichbar sind, und daß eine „hoffnungsvolle Suche“ in einer Zufallsmischung aus Klumpen nicht weniger aussichtsreich ist als eine „hoffnungsvolle Suche“ in einer Zufallsmischung aus Antikörpern.

Faßt man zusammen, so wurde ein „Peptidasemodell“ entwickelt, bei dem geringe Katalysatorkonzentrationen (ca. 10⁻⁵ M) zu einer starken Erhöhung (ca. 10⁸fach) der Reaktionsgeschwindigkeit für ein Amidsubstrat führen. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Struktur des Substrats als auch von der des Katalysators äußerst stark ab. Wir nehmen an, daß hydrophobe Bindungen zusammen mit elektrostatischer Anziehung zwischen der Carboxylatgruppe und dem kationischen Stickstoffzentrum vor der eigentlichen Reaktion zu einem engen Kontakt zwischen der Carboxylatgruppe und der Carbonylgruppe des Amids führen. Dies steht mit der beobachteten Kinetik erster Ordnung (Tabelle 1), der Strukturspezifität und der bekannten Neigung entgegengesetzt geladener Amphiphile zur Bildung starker Komplexe^[17, 18] vollkommen in Einklang. Es sei darauf hingewiesen, daß wir bereits früher postuliert haben, daß ein längerer, räumlich enger Kontakt der Schlüssel sowohl für die Reaktivität von Enzymen als auch für die von Enzymmodellen ist^[20, 21].

Vielkomponentenklumpen^[2] werden nun mit demselben Screeningverfahren, das zur Entdeckung der schnellen Amidhydrolyse geführt hat, daraufhin untersucht, ob sie auch für andere organische Reaktionen als Katalysatoren dienen können. Es gibt hier eine amüsante Parallele zur biologischen Evolution: die zufällig gebildeten Klumpen entsprechen zufälligen Mutationen, und unsere Auswahl der Klumpen mit den schnellsten Geschwindigkeitskonstanten entspricht der natürlichen Selektion. Und schließlich entspricht die Veröffentlichung über unsere besten Klumpen der Weitergabe der vorteilhaftesten Eigenschaften an zukünftige Generationen.

Experimentelles

Das Amid 2 wurde durch die Umsetzung C₁₂H₂₅N(CH₃)₂ + BrCH₂COOCH₃ → C₁₂H₂₅N(CH₃)₂CH₂COOCH₃Br⁻ = RCOOCH₃ → RCOOH → RCOBr → RCONHC₆H₄NO₂ (*para*-Isomer) hergestellt. Nach dreimaligem Umkristallisieren hatte das Amid 2 einen Schmelzpunkt von 213–214 °C; die spektroskopischen Daten (¹H-NMR, FAB-MS, IR) und die Elementaranalyse waren konsistent mit der angegebenen Struktur. Die Reaktionen wurden bei 390 nm mit einem Varian-DMS-200-Spektrophotometer verfolgt (Thermostatisierung der Zelle auf 25.0 ± 0.1 °C). Lösungsmittel war 3proz. CH₃CN in einem wäßrigen Phosphatbuffer.

Eingegangen am 28. Juli,
veränderte Fassung am 2. September 1993 [Z 6241]

- [1] F. Monod, *Science* **1977**, *196*, 1161.
- [2] Typische Komponenten für die Klumpen (Hexadecanoat, *N,N*-Dimethyl-dodecylamin, Dodecanol, der Kupferkomplex von C₁₄H₂₉N(CH₃)₂CH₂CH₂N(CH₃)₂ etc.) wurden jeweils in Konzentrationen von <10⁻⁵ M zusammengegeben. Einzelheiten werden später veröffentlicht.
- [3] M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1258.
- [4] R. Kluger, J. Chin, W.-W. Choy, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6976.
- [5] J. T. Groves, R. M. Dias, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1033.
- [6] I. B. Blagoeva, A. J. Kirby, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1985**, 1017.
- [7] J. Suh, M. J. Kim, N. J. Seong, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4354.

- [8] A. J. Kirby, R. S. McDonald, C. R. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 1495.
- [9] J. C. Eck, C. S. Marvel, *Organic Synthesis, Collect. Vol. II*, Wiley, New York, **1943**, S. 374.
- [10] F. M. Menger, M. Ladika, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6794.
- [11] A. J. Kirby, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1980**, *17*, 183.
- [12] R. G. Shorenstein, C. S. Pratt, C. J. Hsu, T. E. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6199.
- [13] C. Gitler, A. Ochoa-Solano, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5004.
- [14] R. A. Moss, R. C. Nahas, S. Ramaswani, W. J. Sanders, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3379.
- [15] F. M. Menger, M. Ladika, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3145.
- [16] K. D. Janda, D. Schloeder, S. J. Benkovic, R. A. Lerner, *Science* **1988**, *241*, 1188.
- [17] E. W. Kaler, A. K. Murthy, B. E. Rodriguez, J. A. Zasadzinski, *Science* **1989**, *245*, 1371; H. Fukuda, K. Kawata, H. Okuda, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1635.
- [18] H. W. Hoyer, A. Marmo, M. Zoellner, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 1804.
- [19] Siehe Lit. [10] für eine ähnliche intramolekulare Reaktion, bei der die Amidspaltung langsamer sein kann als die Hydrolyse des Anhydrids.
- [20] F. M. Menger, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 206.
- [21] Eine Übersicht über Katalyse bei organischen „Systemen“: F. M. Menger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1086.

Komplexstabilisierte Alkinyl- und Cycloalkenylisocyanide **

Rainer Kunz und Wolf P. Fehlhammer *

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Seit längerem interessieren wir uns für besonders einfache funktionelle Isocyanide, die, obwohl „frei“ beliebig instabil, am „schützenden Metall“ leicht aufgebaut werden können und in dieser Form dann als stabile Moleküle zur Verfügung stehen. Beispiele sind die bewiesenermaßen oder vermutet interstellaren Isocyanide CNH^[1], CNNH₂^[2] und CNCN^[3, 4]; von CNH ist mittlerweile eine eigenständige metallorganische Chemie („Chemie der Isoblausäure“^[4]) im Entstehen begriffen.

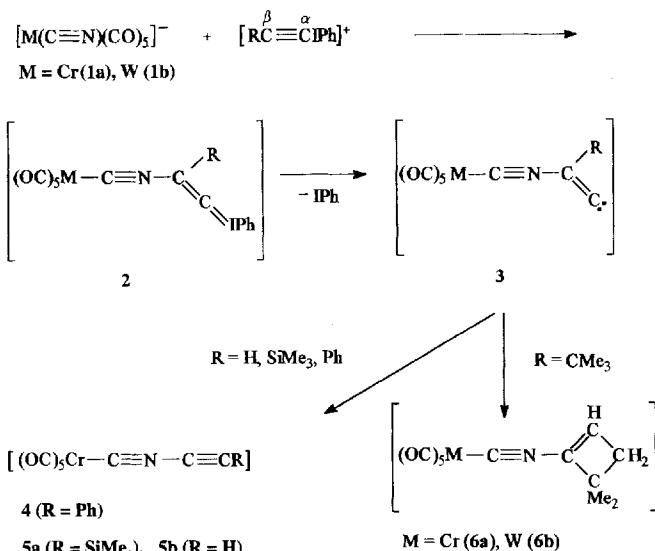
Ähnliches gilt für die über radikalische Alkylierungen von Cyanokomplexen gut zugänglichen Poly- und Perchloralkylisocyanide, z. B. CNCCl₂–CCl₂R und CNCCl₃^[5, 6]. In komplexierter Form erschien uns ersteres ein vielversprechender Vorläufer für Vinyl- und, weiter, Alkinylisocyanide, eine bis vor kurzem noch unbekannte Stoffklasse. Während jedoch die 1,2-Eliminierung zweier Chloratome unproblematisch verlief, widersetzte sich die Komplexverbindung einer weiteren Eliminierung zur C-C-Dreifachbindung^[7]. Diese gelang kürzlich Lentz et al. durch Blitzpyrolyse von [Cr(CO)₅CNCCl=CHCl], allerdings unter gleichzeitiger Spaltung der Metall-Ligand-Bindung^[8]. Instabilität und geringe Ausbeute des so erhaltenen freien Ethinylisocyanids stehen jedoch der Entwicklung einer Folgechemie entgegen.

[*] Prof. Dr. W. P. Fehlhammer
Deutsches Museum
Museumsinsel 1, D-80538 München
Telefax: Int. + 89/2179-425

Dipl.-Chem. R. Kunz
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

[**] Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Bundesministerium für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Graduiertenkollegs „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularen Verbindungen“ gefördert. Herrn Privatdozent Dr. D. Lentz danken wir für wertvolle Mithilfe bei den Röntgenstrukturanalysen. – 21. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, R. Metzner, R. Kunz, *Chem. Ber.*, im Druck.

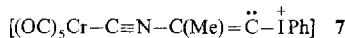
Wir haben deshalb nach einem anderen Weg zu Alkinylisocyanid-Komplexen gesucht – für den Vorteil der Komplexstabilisierung müssen wir dabei freilich den Nachteil der „Störung durch das Metall“ in Kauf nehmen – und fanden ihn in der Umsetzung von Cyanokomplexen mit Alkinyl(phenyl)-iodonium-Salzen. Sie haben als maskierte Acetylen-Kationen elektrophilen Charakter und reagieren mit Cyanokomplexen gemäß Schema 1.



Schema 1. Vorschlag für die Bildung der Alkinyl- und Cyclobutenylisocyanid-Komplexe aus Cyanometallaten und Alkinyliodoniumsalzen.

Wie bei anderen nucleophilen Substitutionen an Alkinyliodoniumsalzen^[9, 10] dürfte einleitend ein Angriff des Cyanokomplex-*N*-Atoms am β -C-Atom zum Ylid **2** erfolgen, das leicht Iodbenzol abspaltet. Es entsteht ein Isocyanovinyldien-Komplex **3**, welcher sich je nach Rest R entweder unter R-Wanderrung zum Alkinylisocyanid-Komplex (**4**, **5a**, **b**) oder durch Insertion in eine C-H-Bindung der Alkylkette zum komplexen Cycloalkenylioscyanid – hier: Cyclobutenylisocyanid (**6a**, **b**) – stabilisiert. Letzterer Reaktionsschritt erinnert an die Tandem-Michael-Carbeninsertionen, die Ochiai et al. für elegante und sehr effiziente Synthesen von Cyclopentenderivaten genutzt hatten^[9b]. Aus **3** sind auch Cyclopentenylisocyanid-Komplexe erhältlich^[11].

Als weiterer Beleg für den vorgeschlagenen Reaktionsweg mag der Befund gelten, daß bei Einsatz von $\text{MeC}\equiv\text{CIPh}^+$ weder ein Propinyl- noch ein Cyclopropenylisocyanid-Komplex, sondern offensichtlich das Primäraddukt **2** ($\text{M} = \text{Cr}$, $\text{R} = \text{Me}$) isoliert wurde. Jedenfalls zeigt ein hiervon aufgenommenes Massenspektrum den Molekülpeak samt CO-Abspaltungsmuster, und das IR-Spektrum weist auffallend niedrige $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Banden auf, die mit dem Vinylisocyanid/Iodonium-Ylid-Strukturvorschlag **7** gut vereinbar sind^[12]. Eine vollständige Charakterisierung scheiterte bislang jedoch an der Zersetzunglichkeit dieser Spezies.



Die Reaktion von $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ mit $[\text{HC}\equiv\text{CIPh}]^+$ ($\text{OTf} = \text{OSO}_2\text{CF}_3$) führte zu **5b**, das das einfachste Alkinylisocyanid komplex gebunden enthält. Mit $[\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CIPh}]^+$ ließen sich nach säulenchromatographischer Trennung zwei Pro-

dukte isolieren, bei denen es sich nach NMR-, IR- und Massenspektren um das Trimethylsilylderivat **5a** und sein Hydrolyseprodukt **5b** handelt.

Komplex **4** ist der erste röntgenstrukturanalytisch gesicherte Alkinylisocyanid-Komplex^[13]. Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -, $\equiv\text{N}-\text{C}\equiv-$ und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstände entlang der Hauptachse des Moleküls (Abb. 1) legen isolierte Dreifachbindungen nahe, die dazugehörigen Bindungswinkel sind unauffällig und im Einklang mit einer Beschreibung des Liganden als lineares Isocyanacetilen. Aus den nahezu gleichen Cr-C(O)-Bindungslängen lässt sich ein CO-ähnlicher *trans*-Einfluß des $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{CIPh}$ -Liganden ablesen, der jedoch weit hinter dem des Cyanoisocyanids $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$, eines der stärksten π -Acceptorliganden, zurückbleibt (siehe unten)^[3].

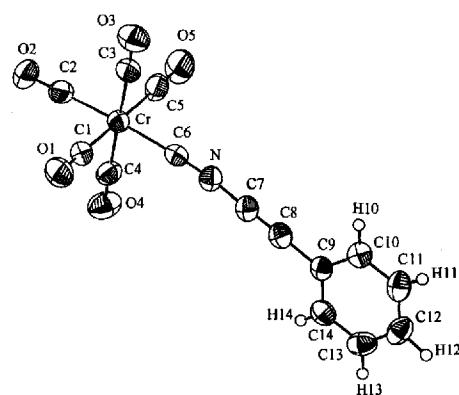


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit), Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 6.044(3)$, $b = 7.403(3)$, $c = 30.667(14)$ Å, $\beta = 91.95(4)^\circ$, $V = 1371.3$ Å 3 , $Z = 4$; 2412 gemessene Reflexe, davon 1876 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), 211 verfeinerte Parameter, $R = 0.039$ ($R_w = 0.039$). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr-C2 1.896(4), Cr-C(O)_{is} (Mittelwert) 1.891, Cr-C6 1.926(4), C6-N 1.169(5), N-C7 1.314(5), C7-C8 1.179(5); Cr-C6-N 175.7(3), C6-N-C7 175.1(4).

Dazu paßt, daß im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komplex **5b** die Signale der axialen und äquatorialen CO-Kohlenstoffatome zusammenfallen, $\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}\equiv\text{CH}$ sich hier also vollends wie ein sechster CO-Ligand verhält.

Ad-hoc-Zuordnungen von IR-Valenzschwingungsbanden im Dreifachbindungsbereich verbieten sich angesichts der Kopplungsmöglichkeiten zwischen vier Spezies mit A_1 -Symmetrie ($2 \times \nu(\text{CO})$, $\nu(\text{CN})$, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$) von selbst, doch erbrachte auch die ^{13}C -Markierung des Isocyanidkohlenstoffatoms in **5b** nicht die vielleicht erhoffte Eindeutigkeit. Überraschend zeigt keine der ursprünglichen Banden eine wirklich signifikante Isotopenverschiebung; der einzige augenfällige Unterschied im IR-Spektrum von **5b** gegenüber dem von **5a** betrifft die langwellige



Seite der $\nu(\text{CO})$ -Absorption, wo eine offenbar zuvor verdeckte Bande um ca. -15 cm $^{-1}$ herausgewandert ist, also einen beträchtlichen $\nu(\text{CN})$ -Anteil aufweist. Ähnliche Isotopeneffekte wurden bezeichnenderweise an Pentacarbonylchrom-Komplexen besonders elektronendefizienter Isocyanide wie CNCI_3 , CNCN und CNC(O)NC ^[14, 5b] beobachtet, bei denen die neue Bande bei noch kleineren Wellenzahlen – 1936, 1929 bzw. 1830 cm $^{-1}$ – erscheint.

Als unproblematisch erwiesen sich dagegen die Massen- und ^{13}C -NMR-Spektren von **4** und **5**, die die Alkinylisocyanid-Formulierung klar bestätigen. Besonders aufschlußreich erscheint die exponierte Signallage des durch die Markierung eindeutig

zuzuordnenden Isocyanid-Kohlenstoffatoms in **5b**, die dennoch nicht die extreme Tieffeldverschiebung (≈ 200 ppm) der entsprechenden C-Atome in $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCN}]$ und $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3]$ erreicht (siehe Experimentelles)^[3, 6].

Wie Vorversuche ergaben, lässt sich die hier vorgestellte Alkinylisocyanid-Synthese auch auf andere Cyanokomplexe ($[\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{dppe})]$, $[\text{Ru}(\text{CN})\text{Cp}(\text{dppe})]$) übertragen. Im Hinblick auf die zu entwickelnde Folgechemie, die nach ersten Beobachtungen primär eine Chemie funktionalisierter Alkine ist – beispielsweise entstehen mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Pt}(\eta\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ die typischen μ_2 - bzw. η^2 -Koordinationsverbindungen – verfügen wir damit über eine sehr günstige Ausgangsbasis.

Die Cyclobutenylisocyanid-Komplexe **6a, b** bilden ebenfalls eine neue Klasse von koordinierten funktionellen Isocyaniden. In ihren IR-Spektren treten erwartungsgemäß Absorptionen um 2140 (s) ($\nu(\text{CN})$) und 1620 (w) cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{C})$) auf; in den Massenspektren finden sich die passenden Molekülpeaks. Die NMR-Daten erlauben eine zweifelsfreie Strukturzuweisung, die sich an den δ -Wertebereichen anderer von uns synthetisierte Vinylisocyanidkomplexe orientiert^[7].

Die Röntgenstrukturanalyse von **6a**^[13] zeigt einen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Teil mit gegenüber dem $\text{Cr}-\text{C}(\text{O})_{\text{cis}}$ -Mittelwert verkürztem $\text{Cr}-\text{C}(\text{O})_{\text{trans}}$ -Abstand, wie man das generell an Komplexen mit Donorliganden beobachtet. Ansonsten spiegeln die Bindungsparameter vor allem die ungewöhnlichen sterischen Verhältnisse am *gem*-disubstituierten ungesättigten Vierring wider, dessen spontane Bildung auch aus dieser Sicht überrascht (Abb. 2).

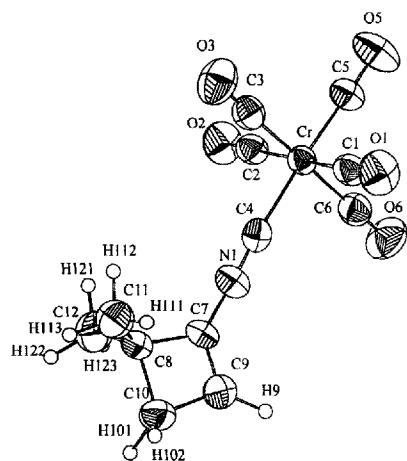


Abb. 2. Struktur von **6a** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit), Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 11.073(3)$, $b = 6.114(2)$, $c = 20.538(5)$, $\beta = 90.60(2)$, $V = 1390.25 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$; 2143 gemessene Reflexe, davon 1547 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$), 208 verfeinerte Parameter, $R = 0.036$ ($R_e = 0.038$). Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cr-C5 1.840(5), Cr-C(O)_{cis} (Mittelwert) 1.891, Cr-C4 1.968(5), C4-N1 1.165(6), N1-C7 1.371(6), C7-C9 1.316(7), C7-C8 1.496(6), C8-C10 1.587(7), C9-C10 1.500(8); Cr-C4-N1 176.0(4), C4-N1-C7 178.3(4), N1-C7-C8 129.4(4), C8-C7-C9 97.1(4), C7-C9-C10 93.3(4), C9-C10-C8 86.2(4), C10-C8-C7 83.4(3).

Experimentelles

4: Eine Lösung von 3.00 g (8.62 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und 4.10 g (8.62 mmol) $[\text{PhC}\equiv\text{CIPh}]OTs$ ($OTs = p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}$) [14] in 30 mL Dichlormethan wird 60 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Der dunkelbraune Rückstand wird mit mehreren 50 mL -Portionen *n*-Hexan extrahiert. Das Lösungsmittel wird abermals entfernt und der ölige Rückstand säulenchromatographisch getrennt ($10 \times 5 \text{ cm}$ -Säule, Kieselgel 60, Fa. Merck, Laufmittel *n*-Hexan). Das Produkt wird als leicht gelbliche vorauslaufende Zone eluiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende gelbe Feststoff kann aus Diethylether bei 0°C umkristallisiert werden. Es resultieren stäbchenförmige farblose Kristalle, die bei ca. 60°C unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute: 0.7 g (25%). Korrekte C,H,N-Analyse. IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2235 \text{ s}, 2020 \text{ s}, 1941 \text{ vs}$; $^1\text{H-NMR}$

(250 MHz , CDCl_3 , 25°C): $\delta = 7.45$ (m, Ph); $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$ (62.9 MHz , CDCl_3 , 25°C): $\delta = 54.7$ ($\alpha\text{-C}$), 70.6 ($\beta\text{-C}$), 119.4 , 128.6 , 129.9 , 132.9 (Ph), 174.7 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 213.3 (CO_{eq}), 213.8 (CO_{ax}).

5a, 5b: Wie für **4** beschrieben aus 2.00 g (5.75 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und 2.23 g (5.75 mmol) $[\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CIPh}]BF_4$ [15]. Die chromatographische Trennung (Bedingungen siehe bei **4**) ergab zwei Fraktionen. Die erste Fraktion enthielt 0.3 g **5a** (17% Ausbeute, Schmp. 42°C (Zers.)). IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2215 \text{ s}, 2162 \text{ s}, 2094 \text{ s}, 2029 \text{ s}, 1941 \text{ s}, 1250 \text{ s}, 850 \text{ s}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz , CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.25$ (s, SiMe_3), $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$ (62.9 MHz , CDCl_3 , 25°C): $\delta = -1.02$ (SiMe_3), 30.0 , 60.3 ($\alpha\text{-C}$), 171.6 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 213.1 (CO_{eq}), 213.3 (CO_{ax}). In der zweiten Fraktion waren 0.2 g **5b** enthalten (14% Ausbeute). Korrekte C,H,N-Analysen.

5b: Wie für **4** beschrieben aus 2.00 g (5.75 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und 2.17 g (5.75 mmol) $[\text{HC}\equiv\text{CIPh}]OTs$ [16]. Nach Chromatographie (Bedingungen siehe bei **4**) wurde der Komplex **5b** in 29% Ausbeute erhalten; Schmp. $\approx 30^\circ\text{C}$ (Zers.). IR (Polyol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3315 \text{ m}, 2187 \text{ s}, 2089 \text{ s}, 2011 \text{ s}, 1973 \text{ vs}$; $^{13}\text{C}(\text{H})\text{-NMR}$ (62.9 MHz , CDCl_3 , 25°C): $\delta = 44.9$ ($\alpha\text{-C}$), 63.5 ($\beta\text{-C}$), 174.2 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 213.6 (CO_{ax}), 213.6 (CO_{eq}).

5b: IR (Polyol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3314 \text{ m}, 2181 \text{ s}, 2087 \text{ s}, 2011 \text{ s}, 1975 \text{ vs}, 1962 \text{ vs}$.

6a: Wie für **4** beschrieben aus 2.00 g (5.75 mmol) $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und 2.66 g (5.75 mmol) $[\text{BuC}\equiv\text{CIPh}]BF_4$ [17]. Chromatographische Trennung (Bedingungen siehe **4**) und Aufarbeitung ergaben 0.4 g (23%) Produkt, aus dem bei Raumtemperatur in Toluol blättchenförmige farblose Kristalle gezüchtet wurden; Schmp. 65°C . IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2137 \text{ s}, 2060 \text{ s}, 1921 \text{ vs}$; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz , CDCl_3 , 25°C): $\delta = 1.28$ (s, 6 H , Me), 2.16 (s, 2 H , CH_2), 5.8 (s, 1 H , CH); $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz , CDCl_3 , 25°C): $\delta = 23.5$ (Me), 39.8 (CMe_2), 48.9 (CH_2), 125.4 ($\alpha\text{-C}$), 130.2 ($\beta\text{-C}$), 174.8 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 214.3 (CO_{eq}), 216.4 (CO_{ax}).

Eingegangen am 7. September 1993 [Z 6347]

- [1] a) R. B. King, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 25; b) J. F. Guttenberger, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 403; c) G. Winniesser, *Top. Curr. Chem.* **1989**, *99*, 39.
- [2] a) W. P. Fehlhammer, P. Baraças, K. Bartel, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 707; b) B. Weinberger, G. Zinner, W. P. Fehlhammer in *Organometallic Syntheses*, Vol. 4 (Hrsg.: R. B. King, J. J. Eisch), Elsevier, Amsterdam, **1988**, 87.
- [3] G. Christian, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 184.
- [4] W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243.
- [5] a) W. P. Fehlhammer, F. Degel, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 80; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 75; b) W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 461.
- [6] a) W. P. Fehlhammer, G. Beck, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1344; b) *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 105; c) *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1907; d) *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1414; e) W. P. Fehlhammer, S. Ahn, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 181; f) S. Ahn, G. Beck, W. P. Fehlhammer, *ibid.* **1991**, *418*, 365.
- [7] W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 97.
- [8] M. Krüger, H. Dreizler, D. Preugschat, D. Lentz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1674; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1644.
- [9] a) P. J. Stang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 274; b) M. Ochiai, M. Kunishima, Y. Nagao, K. Fuji, M. Shiro, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 8281.
- [10] Erste Anwendungen dieses Reagens in der metallorganischen Chemie beschrieben kürzlich Stang et al.: a) P. J. Stang, C. M. Crittall, *Organometallics* **1990**, *9*, 3191; b) P. J. Stang, R. Tykwiński, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4411.
- [11] Längerkettige (Alkyl)ethinylidoniumsalze wie $[\text{nPr}-\text{C}\equiv\text{CIPh}]^+X^-$ und $[\text{nDec}-\text{C}\equiv\text{CIPh}]^+X^-$ reagieren mit Cyanometallen zu 1-Cyclopenenylisocyanid-Komplexen, d. h. in **3** erfolgt jeweils Carbeninsertion in eine $\gamma\text{-C-H}$ -Bindung der Alkylseitenkette.
- [12] 7: MS (80 eV): $m/z = 461$ (M^+), 433 ($M^+ - \text{CO}$), 405 ($M^+ - 2\text{CO}$), 377 ($M^+ - 3\text{CO}$), 349 ($M^+ - 4\text{CO}$), 321 ($M^+ - 5\text{CO}$), 194 ($M^+ - 5\text{CO-I}$); IR (KBr): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2120 \text{ m} (\text{CN})$, 2055 m , $1930 \text{ vs} (\text{CO})$ [E].
- [13] Kristallographische Daten von **4** (**6a**): STOE-Vierkreisdiffraktometer, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.40(8.84) \text{ cm}^{-1}$, $A_{\text{max}}/A_{\text{min}} = 1.123/0.999$ ($1.230/0.858$), Meßbereich $4 \leq 2\theta \leq 50^\circ$, Meßtemperatur -60 ($+20$) $^\circ\text{C}$, ω -Scan; Strukturlösung mit Patterson-Methoden (Direkten Methoden). Es wurden alle H-Atome gefunden. Verfeinerung: Kleinste Fehlerquadrate, H-Atome isotrop, maximale Restelektronendichte $0.425(0.355) \text{ e} \text{\AA}^{-3}$. Verwendete Programme: XTAL 3.0, SHELX-76, ORTEP, DIFABS. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57757 angefordert werden.
- [14] L. Rebrovic, G. F. Koser, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4700.
- [15] M. Ochiai, T. Ito, Y. Takaoka, Y. Masaki, M. Kunishima, S. Tani, Y. Nagao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 118.
- [16] P. J. Stang, A. M. Arif, C. M. Crittall, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 287.
- [17] M. Ochiai, M. Kunishima, Y. Nagao, K. Fuji, E. Fujita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1708.