

Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, XXI<sup>[1]</sup>**N-Isocyandialkylamin-Derivate von Carbonyl- und Aren-Metallverbindungen**Wolf Peter Fehlhammer\*<sup>[1]</sup>, Robert Metzner und Rainer KunzInstitut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin

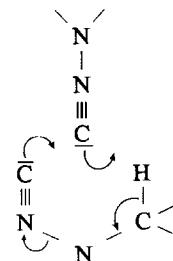
Eingegangen am 6. September 1993

**Key Words:** Aminoisonitrile Complexes / Chromium group metals / Manganese complexes / Ruthenium complexes / Stabilization by coordination**Metal Complexes of Functional Isocyanides, XXI<sup>[1]</sup>. – N-Isocyandialkylamine Derivatives of Metal Carbonyl and Arene Compounds**

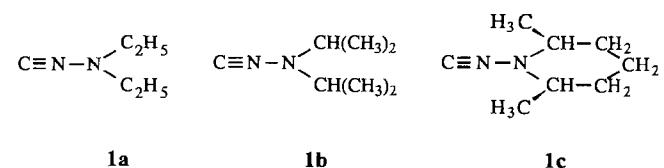
The *N*-isocyandialkylamine complexes  $[M(CO)_{6-n}-(CNR_2)_n]$  ( $M = Cr, Mo, W; n = 1-3$ ) (**2a–7c**),  $[Mn(CO)_2(\eta-C_5H_5)CNR_2]$  (**8b,c**), and  $[RuCl_2(\eta-TMB)CNR_2]$  (**9a–c**) ( $TMB = 1,2,4,5$ -tetramethylbenzene) have been prepared from appropriate metal carbonyl and arene precursors and

the "free" *N*-isocyanides  $CNNEt_2$  (**1a**),  $CNNiPr_2$  (**1b**), and  $CNNCH(Me)(CH_2)_3CHMe$  (**1c**), respectively. The structural assignments are made on the basis of IR, NMR ( $^1H, ^{13}C$ ), and mass spectrometry as well as of an X-ray structure analysis of  $[RuCl_2(\eta-TMB)CNNiPr_2]$  (**9b**).

*N*-Isocyanide, d.h. Verbindungen mit dem Strukturelement  $C\equiv N-N<$  haben trotz des in den letzten Jahren stark angewachsenen Interesses an Isocyaniden und ihrer Komplexchemie bisher kaum Beachtung gefunden. Dabei reichen die Anfänge ihrer Chemie bis in das Jahr 1912 zurück, als Staudinger beim Versuch, Diisocyan aus Hydrazin herzustellen, überraschend Diazomethan erhielt und eine Zwischenstufe  $C\equiv N-NH_2$  formulierte, die sich durch Wanderung der beiden Wasserstoffatome im Sinne einer „Doppeltautomerie“ stabilisieren sollte<sup>[2]</sup>. 22 Jahre später studierte Müller die Deprotonierung und anschließende Reprotonierung von Diazomethan und stieß dabei auf eine sehr labile Substanz unbekannter Struktur, die er „Isodiazomethan“ nannte<sup>[3]</sup>. Erst 1968 herrschte Klarheit über die *Isocyanidnatur* von Isodiazomethan, das sich in der Tat identisch mit Staudingers Isocyanamin erwies<sup>[4]</sup>. Heutzutage steht Isodiazomethan sogar im Verdacht, zusammen mit anderen terrestrisch instabilen Isocyaniden (CNH, CNCN, CNCCH) im Weltraum vorzukommen<sup>[5]</sup>. Gleichzeitig ist es Grundkörper der Bredereckschen *N*-Isocyandialkylamine<sup>[6]</sup>. Diese nach der Ugi-Methode aus den entsprechenden Formylhydrazinen synthetisierten *N*-Isocyanide sind wie der Grundkörper thermolabil und zerfallen spontan in Cyanhydrzone und Schiffbasen. Bredereck schlug hierfür einen bimolekularen Mechanismus mit cyclischem Übergangszustand (Schema 1) vor. Stabile Varianten dieser *N*-Isocyanide sind das Wibergsche Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid<sup>[7]</sup> und das von uns beschriebene (Isocyanimino)triphenylphosphoran<sup>[8]</sup>. Dagegen handelt es sich bei Suszkos „Diazoisocyaniden“ wohl nur um die zugrundeliegenden Azide<sup>[9,10]</sup>.

Schema 1. Vorgeschlagener Zersetzungsmechanismus der „freien“ *N*-Isocyandialkylamine

Im Anschluß an unsere Arbeiten über Metallkomplexe des Isodiazomethans<sup>[11]</sup> und (Isocyanimino)triphenylphosphorans<sup>[12]</sup> stellen wir nun eine Reihe von *N*-Isocyanid-Komplexen vor, die *N*-Isocyandialkylamine eingebaut enthalten<sup>[13]</sup>. Der Stabilisierungseffekt und der Einfluß der benachbarten Aminofunktion auf die Ligandeneigenschaften der Isocyanengruppe werden untersucht und mit den Verhältnissen bei *C*-Isocyaniden verglichen. Zum Einsatz kamen die *N*-Isocyandialkylamine **1a–c**.



<sup>[+]</sup> Neue Adresse: Deutsches Museum, Museumsinsel 1, D-80538 München.

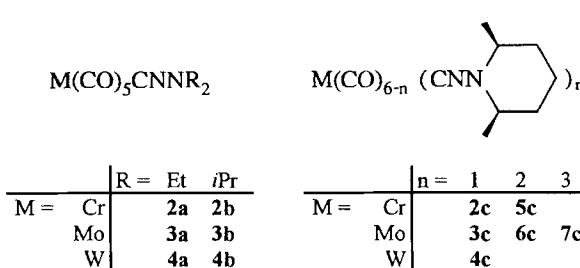
Hauptmotivation für die Beschäftigung mit diesem sehr speziellen Typ funktioneller Isocyanide war freilich die Erwartung besonderer Reaktionsweisen wie N–N-Spaltung

oder  $\text{CN}^+$ -Übertragung, die wir auch tatsächlich beobachteten. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet<sup>[14]</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. N-Isocyanamin-Derivate der Gruppe-6-Metallcarbonyle

Die Komplexverbindungen Pentacarbonyl(isocyanamin)-chrom, -molybdän und -wolfram (**2–4**) wurden durch Zugabe von wenig mehr als der stöchiometrischen Menge an *N*-Isocyanid zum photolytisch erzeugten Mono-THF-Derivat des jeweiligen Hexacarbonyls synthetisiert. Sie fallen als blaßgelbe bis farblose, in der Regel kristalline Verbindungen in Ausbeuten zwischen 10 und 80% an. Die Herstellung des hellgelben bzw. beigen *cis*-Tetracarbonylbis(*N*-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)chroms (**5c**) und -molybdäns (**6c**) sowie des cremefarbenen *fac*-Tricarbonyltris(*N*-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)molybdäns (**7c**) erfolgte sinngemäß durch Verdrängung der schwächer gebundenen Nichtcarbonyl-Liganden Norbornadien bzw. Acetonitril aus entsprechenden Ausgangskomplexen (Experimenteller Teil).



Durch die Metallkoordination erfährt das *N*-Isocyanid in jedem Fall einen deutlichen Stabilitätszuwachs, der sich beispielsweise in der Sublimierbarkeit der Komplexe **2a–4c**, ihren scharfen Schmelzpunkten und vor allem in der offenbar unbegrenzten Haltbarkeit der neuen Komplexverbindungen bei Raumtemperatur äußert. Solcher Art Stabilisierungserfolgen ist es zu verdanken, daß selbst so labile Isocyanide wie Isodiazomethan<sup>[11]</sup>, Isoblausäure<sup>[15]</sup> und, in jüngster Zeit, Alkinylisocyanide<sup>[16]</sup> für weitere Untersuchungen zugänglich wurden. Im vorliegenden Fall röhrt die Stabilisierung vermutlich in erster Linie daher, daß das freie Elektronenpaar der Isocyanidfunktion für die Bindung an das Metall beansprucht wird und somit nicht für die Ausbildung des für den Zerfall diskutierten cyclischen Übergangszustandes zur Verfügung steht (Schema 1)<sup>[6]</sup>.

Während die CN-Valenzschwingungen von *C*-Isocyaniden in einem Bereich zwischen etwa 2180 und 2140  $\text{cm}^{-1}$  auftreten<sup>[17,18]</sup>, liegen die charakteristischen Banden der freien *N*-Isocyanide bei deutlich niedrigeren Frequenzen (ca. 2090  $\text{cm}^{-1}$ ) und sind auffallend intensitätsschwach. Im IR-Spektrum von Bis(trimethylsilyl)aminoisocyanid fehlt die CN-Absorption sogar völlig – lediglich im Raman-Spektrum erscheint eine Bande bei 2100  $\text{cm}^{-1}$ .

Nach Komplexbildung mit den Pentacarbonylmetall-6-Fragmenten bleiben die v(CN)-Banden der *N*-Isocyanide zwar weiterhin schwach, verschieben sich jedoch nach  $\approx 2150 \text{ cm}^{-1}$ , was einem Frequenzanstieg  $\Delta v(\text{CN}) =$

v(CN)Komplex – v(CN)freies Isocyanid von bis zu 60 Wellenzahlen entspricht (Tab. 1). Dieser vergleichsweise hohe  $\Delta v(\text{CN})$ -Wert (bei *C*-Isocyaniden beträgt er lediglich 0–20  $\text{cm}^{-1}$ ) könnte auf stärkere  $\sigma$ -Donoreigenschaften der *N*-Isocyanide hinweisen. In der Tat zeigt die ungewöhnlich langwellige Lage der v(CO)-Banden in **2–4** an, daß der Pentacarbonylmetall-Rest eine beträchtliche Elektronendichte aufnehmen muß<sup>[19]</sup>. Bei den höhersubstituierten Carbonylderivaten **5–7** setzt sich diese Tendenz fort, d.h. die Frequenzen der CO-Valenzschwingungen sinken mit zunehmendem Substitutionsgrad *n* rasch weiter ab.

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten [ $\text{cm}^{-1}$ ] der *N*-Isocyandialkylamin-Komplexe **2–9**

	v(CH)	v(CN)	v(CO)	Phase
<b>2a</b>	2988m, 2940w, 2876m	2154w	2066m, 1931vs 2063m, 1984vw, Cyclohexan	KBr
<b>2b</b>	2986m, 2942w, 2874m	2153w-m	2065m, 1940vs 2068m, 1992vw, Cyclohexan	KBr
<b>2c</b>	2983m, 2947m, 2927w, 2871m	2149w	2065m, 1939vs 2065m, 1950vs, Cyclohexan	KBr
<b>3a</b>	2983m, 2927s, 2871m	2144w	2065m, 1938vs 2068m, 1993sh, Cyclohexan	KBr
<b>3b</b>	2987m, 2929w, 2876m	2140w	2068m, 1941vs 2070m, Cyclohexan	KBr
<b>3c</b>	2983m, 2950m, 2924w, 2869m	2149w	2069m, 1940vs 2068m, 1985sh, Cyclohexan	KBr
<b>4a</b>	2990m, 2946w, 2878m	2147w	2064m, 1954vs, 1923vw	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>4b</b>	2989m, 2947w, 2874m	2145w	2067m, 1954vs, 1950sh, 1925vw	Cyclohexan
<b>4c</b>	2982m, 2951m, 2924w, 2869m	2147w	2067m, 1939vs 2068m, 1986w,	KBr
<b>5c</b>		2135sh, 2106m	2013s, 1933m, 1922m, 1911vs	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$
<b>6c</b>		2135sh, 2106m	2017s, 1934m, 1925m, 1912vs	Cyclohexan
<b>7c</b>		2133sh, 2102s	1934m, 1853vs 1945vs	Cyclohexan
<b>8b</b>	2975m, 2920w, 2866	2103w	1931vs, 1870vs	KBr
<b>8c</b>	2986w, 2951w, 2926m, 2850m	2103w	1935vs, 1880vs	KBr
<b>9a</b>	2975m, 2921w, 2871m	2165s		KBr
<b>9b</b>	2972m, 2916w, 2870m	2168s		KBr
<b>9c</b>	2985m, 2964m, 2933w, 2846m	2161s		KBr

Im Unterschied zu gleichartig gebauten *C*-Isocyanid-Komplexen stellt man beim Übergang vom mono- (**3c**) zum disubstituierten Komplex (**6c**) auch eine starke Abnahme der v(CN)-Frequenz von  $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$  fest, was offenbar bedeutet, daß der *N*-Isocyanid-Ligand hinsichtlich seiner  $\pi$ -

Acceptoreigenschaften mit dem Carbonylliganden konkurrieren und Ladung aufnehmen kann. Daß dieses  $\pi$ -Acceptorvermögen jedoch bald erschöpft ist, zeigt der Schritt vom di- (**6c**) zum trisubstituierten Komplex (**7c**), bei dem die  $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen nahezu konstant bleiben und nur die  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen nochmals stark absinken.

Die  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanz-Signale der Isocyankohlenstoffatome von *N*-Isocyaniden erscheinen bei höherem Feld als die üblicher *C*-Isocyanide. Die Koordinationsverschiebungen betragen bei den Pentacarbonyl(*N*-isocyanid)chrom- und den Tetracarbonylbis(*N*-isocyanid)molybdän-Komplexen sowie dem Tricarbonyltris(*N*-isocyanid)molybdän-Komplex zwischen 3 und 7 ppm zu tieferem Feld, während bei den Pentacarbonyl(*N*-isocyanid)molybdän- und -wolfram-Komplexen Hochfeldverschiebungen um -4 bis -14 ppm beobachtet werden<sup>[20]</sup> (Tab. 2).  $^{183}\text{W}^{13}\text{C}$ -Kopplungen sind lediglich an den Signalen der *cis*-Carbonyl-Kohlenstoffatome erkennbar.

Die Massenspektren der *N*-Isocyanid-Komplexe **2**, **3a**, **3c** und **4** sind in Tab. 3 auszugsweise wiedergegeben. Wie bei Metallcarbonylen üblich, kommt es auch in den vorliegenden Fällen primär zu sukzessiven, von metastabilen Peaks begleiteten Abspaltungen der CO-Liganden, die bei den Wolframkomplexen von zusätzlichen H-Fragmentierungen überlagert sind. Bereits vor dem vollständigen Abbau der CO-Ligandensphäre, hauptsächlich jedoch aus dem Ion  $\text{ML}^+$  heraus, erleidet der *N*-Isocyanid-Ligand N-N-Bindungsspaltung, die mit einer  $\beta$ -H-Eliminierung gekoppelt ist und entweder zum  $\text{MCNH}^+$ -Ion und einem freien Schiffbasen-Molekül oder zum Schiffbasen-Komplex und freiem HCN führt (Schema 2). Diese durch starke metastabile Peaks untermauerten Zerfallsprozesse gleichen denen von *C*-Isocyanid-Komplexen mit  $\beta$ -H-Atomen, die analog zu Isoblausäure-Komplexespezies und Olefin bzw. Olefinkomplexen und HCN fragmentieren<sup>[21]</sup>.

## 2. (Cyclopentadienyl)- und (Tetramethylbenzol)-(*N*-isocyanid)-Komplexe von Mangan und Ruthenium

Die Herstellung der gelben thermolabilen und luftempfindlichen *N*-Isocyanid-Manganverbindungen **8** erfolgt wieder auf photolytisch-indirektem Weg über die nicht isolierte Zwischenstufe  $[\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{THF}]$  und deren Umsetzung mit **1b** bzw. **1c**. Die Ausbeuten sind schlecht. Durch Spaltung der Chlorobrücke im zweikernigen  $[\text{Ru}(\text{Cl})(\mu\text{-Cl})(\eta\text{-TMB})_2]$  (TMB = 1,2,4,5-Tetramethylbenzol) mittels *N*-Isocyanid werden die stabilen weinroten Ruthenium-Komplexe **9a–c** dagegen in Ausbeuten von über 90% erhalten.

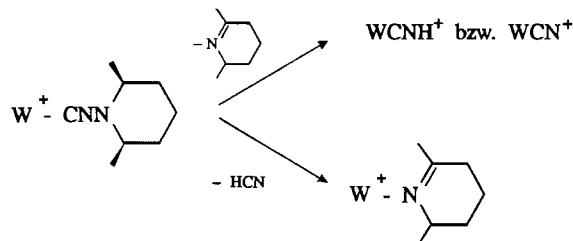
Im Gegensatz zu den Pentacarbonyl(*N*-isocyanid)-Komplexen von Chrom, Molybdän und Wolfram (s.o.) und den *N*-Isocyanid-Rutheniumverbindungen **9** mit  $\Delta\nu(\text{CN})$ -Werten  $> 70 \text{ cm}^{-1}$  weisen die Mangankomplexe nur unwesentlich höhere  $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen [2100 (**8b**), 2103  $\text{cm}^{-1}$  (**8c**)] auf als die freien *N*-Isocyanidalkylamine. Ähnliche Beobachtungen macht man jedoch auch an entsprechenden *C*-Isocyanid-Mangankomplexen, bei denen es gelegentlich sogar zu einem Absinken der  $\nu(\text{CN})$ -Frequenz kommt, während die CO-Valenzschwingungsbanden um 20–30  $\text{cm}^{-1}$  höher liegen als in **8** (Tab. 1)<sup>[22]</sup>. Umgekehrt bewirkte der

Tab. 2. Ausgewählte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2–9** ( $\delta$ -Werte, Solvens  $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ )

	$^1\text{H-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$
<b>2a</b>	3.10 (CH <sub>2</sub> , q, 4H), 1.34 (CH <sub>3</sub> , t, 6H)	217.8 (CO <sub>trans</sub> ), 215.1 (CO <sub>cis</sub> ), 141.9 (CN), 52.1 (CH <sub>2</sub> ), 11.3 (CH <sub>3</sub> )
<b>2b</b>	3.46 (CH, sept, 2H), 1.34 (CH <sub>3</sub> , d, 12H)	218.0 (CO <sub>trans</sub> ), 215.2 (CO <sub>cis</sub> ), 141.2 (CN), 53.5 (CH), 19.0 (CH <sub>3</sub> )
<b>2c</b>	2.96 (CH, m, 2H), 1.66 (CH <sub>2</sub> , m, 4H), 1.36 (CH <sub>2</sub> , m, 2H), 1.26 (CH <sub>3</sub> , d, 6H)	217.8 (CO <sub>trans</sub> ), 215.1 (CO <sub>cis</sub> ), 141.8 (CN), 61.2 (CH), 30.5 (CH <sub>2</sub> ), 22.8 (CH <sub>2</sub> ), 19.2 (CH <sub>3</sub> )
<b>3a</b>	3.00 (CH <sub>2</sub> , q, 4H), 1.28 (CH <sub>3</sub> , t, 6H)	207.6 (CO <sub>trans</sub> ), 203.9 (CO <sub>cis</sub> ), 133.3 (CN), 52.0 (CH <sub>2</sub> ), 11.2 (CH <sub>3</sub> )
<b>3b</b>	3.42 (CH, sept, 2H), 1.32 (CH <sub>3</sub> , d, 12H)	207.6 (CO <sub>trans</sub> ), 203.9 (CO <sub>cis</sub> ), 133.4 (CN), 53.4 (CH), 19.0 (CH <sub>3</sub> )
<b>3c</b>	2.92 (CH, m, 2H), 1.64 (CH <sub>2</sub> , m, 4H), 1.32 (CH <sub>2</sub> , m, 2H), 1.22 (CH <sub>3</sub> , d, 6H)	207.6 (CO <sub>trans</sub> ), 203.9 (CO <sub>cis</sub> ), 133.7 (CN), 61.1 (CH), 30.6 (CH <sub>2</sub> ), 23.3 (CH <sub>2</sub> ), 19.2 (CH <sub>3</sub> )
<b>4a</b>	3.00 (CH <sub>2</sub> , q, 4H), 1.30 (CH <sub>3</sub> , t, 6H)	197.1 (CO <sub>trans</sub> ), 194.4 (s + $^{183}\text{W}$ -Satelliten, CO <sub>cis</sub> , $^1J_{\text{WC}} = 125 \text{ Hz}$ ), 123.6 (CN), 52.0 (CH <sub>2</sub> ), 11.3 (CH <sub>3</sub> )
<b>4b</b>	3.32 (CH, sept, 2H), 1.32 (CH <sub>3</sub> , d, 12H)	197.3 (s + $^{183}\text{W}$ -Satelliten, CO <sub>trans</sub> , $^1J_{\text{WC}} = 138 \text{ Hz}$ ), 194.4 (s + $^{183}\text{W}$ -Satelliten, CO <sub>cis</sub> , $^1J_{\text{WC}} = 125 \text{ Hz}$ ), 123.2 (CN), 53.5 (CH), 19.0 (CH <sub>3</sub> )
<b>4c</b>	2.92 (CH, m, 2H), 1.70 (CH <sub>2</sub> , m, 4H), 1.38 (CH <sub>2</sub> , m, 2H), 1.26 (CH <sub>3</sub> , d, 6H)	197.1 (CO <sub>trans</sub> ), 194.4 (s + $^{183}\text{W}$ -Satelliten, CO <sub>cis</sub> , $^1J_{\text{WC}} = 113 \text{ Hz}$ ), 124.0 (CN), 61.2 (CH), 30.5 (CH <sub>2</sub> ), 22.8 (CH <sub>2</sub> ), 19.2 (CH <sub>3</sub> )
<b>6c</b>	2.90 (CH, m, 4H), 1.68 (CH <sub>2</sub> , m, 8H), 1.36 (CH <sub>2</sub> , m, 4H), 1.24 (CH <sub>3</sub> , d, 12H)	211.3 (CO <sub>trans</sub> ), 206.6 (CO <sub>cis</sub> ), 138.1 (CN), 61.0 (CH), 30.4 (CH <sub>2</sub> ), 23.4 (CH <sub>2</sub> ), 19.6 (CH <sub>3</sub> )
<b>7c</b>	2.92 (CH, m, 6H), 1.70 (CH <sub>2</sub> , m, 12H), 1.38 (CH <sub>2</sub> , m, 6H), 1.28 (CH <sub>3</sub> , d, 18H)	215.1 (CO), 142.7 (CN), 61.2 (CH), 30.2 (CH <sub>2</sub> ), 23.1 (CH <sub>2</sub> ), 19.8 (CH <sub>3</sub> )
<b>9a</b>	5.26 (CH <sub>TMB</sub> , s, 2H), 3.04 (CH <sub>2</sub> , q, 4H), 2.06 (CH <sub>3 TMB</sub> , s, 12H), 1.24 (CH <sub>3</sub> , t, 6H)	121.9 (CN), 98.4 (CH <sub>TMB</sub> ), 90.1 (CM <sub>TMB</sub> ), 52.1 (CH <sub>2</sub> ), 19.0 (CH <sub>3</sub> ), 16.6 (CH <sub>3 TMB</sub> )
<b>9b</b>	5.26 (CH <sub>TMB</sub> , s, 2H), 3.46 (CH, sept, 2H), 2.16 (CH <sub>3 TMB</sub> , s, 12H), 1.34 (CH <sub>3</sub> , d, 6H)	121.7 (CN), 98.5 (CH <sub>TMB</sub> ), 89.9 (CM <sub>TMB</sub> ), 53.4 (CH), 19.0 (CH <sub>3</sub> ), 16.8 (CH <sub>3 TMB</sub> )
<b>9c</b>	5.26 (CH <sub>TMB</sub> , s, 2H), 2.96 (CH, m, 2H), 2.16 (CH <sub>3 TMB</sub> , s, 12H), 1.68 (CH <sub>2</sub> , m, 4H), 1.40 (CH <sub>2</sub> , m, 2H), 1.30 (CH <sub>3</sub> , d, 6H)	121.3 (CN), 98.5 (CH <sub>TMB</sub> ), 89.9 (CM <sub>TMB</sub> ), 61.2 (CH), 30.5 (CH <sub>2</sub> ), 23.2 (CH <sub>2</sub> ), 19.6 (CH <sub>3</sub> ), 16.8 (CH <sub>3 TMB</sub> )

Einbau des speziellen *N*-Isocyanids CNNPPh<sub>3</sub> in  $[\text{MnCp}(\text{CO})_3]$  einen  $\nu(\text{CN})$ -Frequenzanstieg von 53 (!)  $\text{cm}^{-1}$  bei gleichzeitig niedrigen  $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen, wie sie

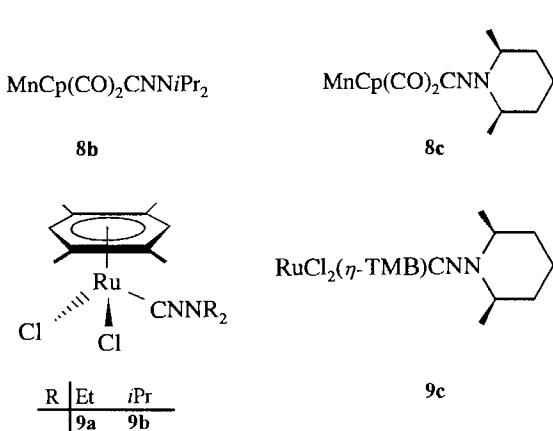
Schema 2. Hauptfragmentierungsprozesse von *N*-Isocyandialkylamin-Komplexen im Massenspektrometer



Tab. 3. Massenspektren [*m/z* (%)] der Pentacarbonyl(*N*-isocyandialkylamin)-Komplexe 2–4

Ion	2a	2b	2c	3a	3c	4a	4b	4c
[M(CO) <sub>5</sub> L] <sup>+</sup>	290(26)	318(96)	330(18)	336(51)	376(19)	422(100)	450(81)	462(61)
[M(CO) <sub>4</sub> L] <sup>+</sup>	262(2)	290(4)		308(22)	348(10)	394(43)	422(30)	434(32)
[M(CO) <sub>4</sub> CNH] <sup>+</sup>					323(10)			
[M(CO) <sub>4</sub> CN] <sup>+</sup>					322(14)			
[M(CO) <sub>3</sub> L] <sup>+</sup>	234(5)	262(33)	274(4)	280(18)	320(12)	366(53)	394(51)	406(45)
[M(CO) <sub>3</sub> CNH] <sup>+</sup>		163(79)				295(11)		
[M(CO) <sub>3</sub> CN] <sup>+</sup>	162(3)	162(15)				294(15)		
[M(CO) <sub>2</sub> L] <sup>+</sup>	206(9)	234(42)	246(6)	252(100)	292(45)	338(57)	366(13)	378(2)
[M(CO) <sub>2</sub> CNH] <sup>+</sup>						267(11)		267(5)
[M(CO) <sub>2</sub> CN] <sup>+</sup>	134(3)	134(33)		180(10)		266(22)		266(22)
[M(CO)L] <sup>+</sup>	178(16)	206(82)	218(21)	224(75)	264(29)	310(14)	338(25)	350(2)
						308(32) <sup>[a]</sup>	336(35) <sup>[a]</sup>	348(29) <sup>[a]</sup>
						306(31) <sup>[b]</sup>		346(41) <sup>[b]</sup>
[M(CO)CN] <sup>+</sup>	106(7)	106(48)	106(3)	152(19)		238(16)		338(19)
[ML] <sup>+</sup>	150(100)	178(100)	190(100)	196(86)	236(46)	282(64)	310(70)	322(18)
						280(89) <sup>[a]</sup>	308(100) <sup>[a]</sup>	320(100) <sup>[a]</sup>
						278(57) <sup>[b]</sup>	306(85) <sup>[b]</sup>	318(66) <sup>[b]</sup>
[ML-CH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	135(11)	163(79)	175(5)					
[ML-HCN] <sup>+</sup>	123(7)	151(42)	163(10)	169(5)		255(20)	283(18)	295(8)
				167(11)		253(41) <sup>[a]</sup>	281(29) <sup>[a]</sup>	293(21) <sup>[a]</sup>
				165(11)		251(41) <sup>[b]</sup>	279(30) <sup>[b]</sup>	291(19) <sup>[b]</sup>
[ML-R] <sup>+</sup>	121(3)	135(36)						
[MCNH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	80(5)	80(39)				212(15)		
[MCNH] <sup>+</sup>	79(8)	79(55)	79(3)			211(9)		211(4)
[MCN] <sup>+</sup>	78(8)	78(59)	78(5)	124(24)		210(19)	210(13)	210(10)
[M] <sup>+</sup>	52(10)	52(9)	52(5)	98(13)	98(66)			184(2)

<sup>[a]</sup> Zusätzliche Abspaltung von 2H. – <sup>[b]</sup> Zusätzliche Abspaltung von 4H.



offenbar für *N*-Isocyanidderivate typisch sind<sup>[12]</sup>. Allerdings weist auch [Mn(Cp(CO)<sub>2</sub>CNH] niedrige ν(CO)-Banden (1919, 1859 cm<sup>-1</sup>) auf<sup>[23]</sup>.

Wegen ihrer Zersetzungslöslichkeit konnten an den Mangankomplexen keine NMR-Untersuchungen durchgeführt werden. In den Rutheniumkomplexen ist das <sup>13</sup>C-NMR-Signal des Isocyanokohlenstoffatoms gegenüber dem freien *N*-Isocyanid um 15–16 ppm hochfeldverschoben. Die Absolutwerte unterscheiden sich erheblich von denen analoger *C*-Isocyanidkomplexe ( $\delta = 140$ –155)<sup>[24]</sup>.

Massenspektrometrische Besonderheiten sind die Eliminierung des 2,6-Dimethylpiperidyl-Restes aus [MnCp(CNCH(Me)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHMe)]<sup>+</sup>, die Herausspaltung des intakten *N*-Isocyanids L aus den Rutheniumkomplexen und

das Auftreten der entsprechenden Massenlinie L<sup>+</sup> (Exp. Teil). Schiffbasen-Komplexe wurden dagegen nicht beobachtet.

### 3. Kristall- und Molekülstruktur von 9b

Die Molekülstruktur von Dichloro(*N*-isocyandiisopropylamin)( $\eta$ -1,2,4,5-tetramethylbenzol)ruthenium(II) (9b) (Abb. 1) ist wie die sämtlicher bisher untersuchter ( $\eta$ -Benzol)- und ( $\eta$ -Hexamethylbenzol)ruthenium(II)-Komplexe der Stöchiometrie [RuL<sup>1</sup>L<sup>2</sup>L<sup>3</sup>( $\eta$ -Aren)] (L<sup>1</sup>, L<sup>2</sup> = anionischer Ligand, L<sup>3</sup> = Neutralligand) vom Typ des „dreibeinigen Klavierhockers“ („three-legged piano stool“)<sup>[25–27]</sup>. Während man jedoch in der Regel eine gestaffelte Anordnung der anderen Liganden relativ zu den Projektionen der Ru–C(Aren)-Bindungen vorfindet, ist im vorliegenden Fall eine Art *gauche*-Konformation verwirklicht (Abb. 2). Auch sind im Gegensatz zu den genannten Strukturen sowie zu [Cr( $\eta$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(CO)<sub>3</sub>], dem Prototyp dieses Strukturprinzips,

die CC-Bindungen im Ring nicht alternierend aufgeweitet und verkürzt, sondern müssen im Rahmen der erreichten Genauigkeit der Strukturanalyse als gleich lang eingestuft werden. Signifikant verschieden sind dagegen die Abstände zwischen den Ringkohlenstoffatomen und Ru, wobei die zum *N*-Isocyanidliganden (C1) „*trans*-ständigen“ Arenring-C-Atome (C4, C9) den größten und das „*cis*-ständige“ C6 den geringsten Abstand vom Metall besitzen (Abb. 1). Eine sehr ähnliche Asymmetrie wurde beispielsweise auch in [Ru-Cl<sub>2</sub>(η-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)PMePh<sub>2</sub>] beobachtet und mit einer Schwächung zweier Ru-C(Ring)-Bindungen durch den *trans*-ständigen Phosphanliganden erklärt<sup>[25a]</sup>. Dem *N*-Isocyanid-Liganden käme demnach ein vergleichbarer *trans*-Einfluß zu. Allerdings weist der Benzolring im genannten Phosphankomplex eine leichte Faltung (5°) auf, während der Tetramethylbenzol-Ring in **9b** nach „Beste Ebenen“-Rechnungen weitgehend planar geblieben ist.

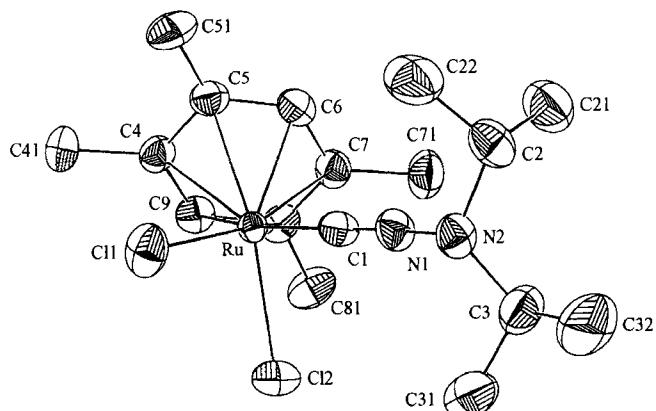


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung von **9b**; Bindungslängen [Å]: Ru–Cl(1) 2.402(2), Ru–Cl(2) 2.408(3), Ru–C(1) 1.947(7), C(1)–N(1) 1.159(9), N(1)–N(2) 1.360(8), N(2)–C(2) 1.500(13), Ru–C(2) 2.277(7), Ru–C(5) 2.198(9), Ru–C(6) 2.141(9), Ru–C(7) 2.199(7), Ru–C(8) 2.212(6), Ru–C(9) 2.249(6); Bindungswinkel [°]: Cl(1)–Ru–Cl(2) 88.3(1), Cl(1)–Ru–C(1) 86.3(2), Cl(2)–Ru–C(1) 84.3(3), Ru–C(1)–N(1) 176.7(6), C(1)–N(1)–N(2) 172.0(7), N(1)–N(2)–C(2) 109.6(6), N(1)–N(2)–C(3) 109.7(6), C(2)–N(2)–C(3) 118.7(7); Kontaktabstände [Å]: C(1)···H(2)<sup>I</sup> 3.01(7), Cl(2)···H(91)<sup>II</sup> 3.07(9), N(1)···H(222)<sup>I</sup> 2.85(1), N(2)···H(222)<sup>I</sup> 2.64(1) (symmetriäquivalente Positionen: I: -x, -y, -z; II: -x, y+1/2, -z+1/2)

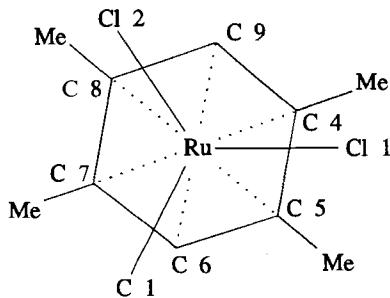


Abb. 2. Orientierung des Tetramethylbenzolringes bezüglich der anderen Liganden in **9b** (Newman-Projektion)

Die Atomsequenz Ru–C1–N1–N2 ist mit Ru–C1–N1 176.7(6)° und C1–N1–N2 172.0(7)° noch angenähert linear. Der Abstand Ru–C(N-Isocyanid) [1.947(7) Å] erscheint im Vergleich zu den Ru–C(C-Isocyanid)-Abständen

in den Komplexen [Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>(CN*t*Bu)<sub>8</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> [ca. 2.00(1) Å], [Ru<sub>2</sub>(CNCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>10</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> [ca. 1.98(1) Å]<sup>[28]</sup> und [Ru(C≡CPh)(CN*t*Bu)<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]PF<sub>6</sub> [2.01(3) Å]<sup>[29]</sup> nur unwesentlich verkürzt. C1–N1 ist von den Abmessungen her eine typische CN-Dreifachbindung, während es sich bei N1–N2 um eine ausnehmend kurze N(sp)–N(sp<sup>3</sup>)-Einfachbindung handelt. [Damit gut übereinstimmende C≡N/N–N-Wertepaare resultierten aus Strukturuntersuchungen an den Komplexen Cr(CO)<sub>5</sub>CNNH<sub>2</sub><sup>[30]</sup>, Cr(CO)<sub>5</sub>CNNPPh<sub>3</sub><sup>[30]</sup> und PdI<sub>2</sub>(CNN*i*Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[14]</sup>. Die Aminogruppe ist ausgeprägt pyramidal; das Stickstoffatom N2 steht 0.401(7) Å über der von den drei direkt gebundenen Atomen (N1, C2, C3) gebildeten Basisebene.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg „Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen“ für die großzügige finanzielle Förderung unserer Arbeiten sowie Herrn Prof. J. Fuchs für die Messung der Röntgendiffraktometerdaten.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Argon und in getrockneten, argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die *N*-Isocyanide CNNEt<sub>2</sub> (**1a**), CNN*i*Pr<sub>2</sub> (**1b**) und CNNCH(Me)-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHMe (**1c**)<sup>[6]</sup> und die Ausgangskomplexe [M(η<sup>4</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)(CO)<sub>4</sub>] (M = Cr, Mo; C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> = Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)<sup>[31]</sup>, [Mo(NCMe)<sub>3</sub>(CO)<sub>3</sub>]<sup>[31]</sup>, [Mn(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>[31]</sup> und [Ru-Cl<sub>2</sub>(η-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[32]</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die photochemischen CO-Abspaltungsreaktionen wurden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 der Fa. Original Hanau durchgeführt.

IR: Beckman Spectrometer IR 4220 und Perkin-Elmer 983. – NMR: Bruker AM 270. – MS: Varian CH 5, CH 7 und Finnigan Mat 711 (Anregungsenergie jeweils 80 eV). – Elementaranalysen: CHN-Rapid. – Schmelz- und Zersetzungspunkte (unkorrigiert): Gallenkamp Melting Point Apparatus bzw. Büchi Modell 510.

1. *Pentacarbonyl(N-isocyanidalkylamin)metall(0)-Komplexe* (**2a**–**4c**): Jeweils 10.0 mmol des entsprechenden Hexacarbonyls werden in einer Langkolben-Tauchlampen-Apparatur<sup>[21]</sup> in 350 ml THF gelöst. Die Lösung wird solange bestrahlt, bis keine CO-Entwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend wird die tiefgelbe Lösung mit der nach der CO-Entwicklung berechneten Menge des entsprechenden *N*-Isocyanids versetzt und 1 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird unumgesetztes Hexacarbonyl bei Raumtemp. absublimiert, der verbleibende Rückstand in Hexan aufgenommen und die Lösung über Filterzellulose filtriert. Einengen und Auskristallisieren bei -30°C ergibt analysenreine Verbindungen. Über Ausbeuten, Analysen, Farben und Schmelzpunkte gibt Tab. 4 Auskunft; die Molekulmassen wurden größtenteils massenspektroskopisch ermittelt (Tab. 3 und Exp. Teil).

2. *Tetracarbonylbis(N-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)chrom(0)* (**5c**) und -*molybdän(0)* (**6c**): Eine Lösung von 1.28 g (M = Cr) bzw. 1.50 g (M = Mo) (5.00 mmol) [M(η<sup>4</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)(CO)<sub>4</sub>] in 20 ml Petrolether wird mit 1.38 g (10.00 mmol) *N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin versetzt. Die gelbe Lösung färbt sich dunkel und scheidet ein schwarzes Öl ab, welches nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. mit siedendem Petrolether extrahiert wird. Filtrieren und Ausfrieren ergibt hellgelbe (Cr) bzw. beige (Mo) Kristalle.

3. *Tricarbonyltris(N-isocyan-2,6-dimethylpiperidin)molybdän(0)* (**7c**): 1.52 g (5.00 mmol) Tris(acetonitril)tricarbonylmolybdän in 20 ml THF wird mit 2.10 g (15.00 mmol) *N*-Isocyan-2,6-dimethylpiperidin versetzt und 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels

Tab. 4. Analysen, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Verbindungen 2–9

Summenformel (Molmasse)	Farbe	Analysendaten Gef. (Ber.)			Schmp. [°C]	Ausb. [%]
		%C	%H	%N		
<b>2a</b> C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (290.20)	blaßgelb	40.83 (41.39)	3.30 (3.47)	9.84 (9.65)	64	68
<b>2b</b> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (318.25)	weiß	45.23 (45.29)	4.39 (4.43)	8.84 (8.80)	27	70
<b>2c</b> C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (330.26)	blaßgelb	47.40 (47.28)	4.50 (4.27)	8.47 (8.48)	58	68
<b>3a</b> C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (334.14)	weiß	35.59 (35.95)	3.50 (3.02)	8.27 (8.38)	27	11
<b>3b</b> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (362.20)	weiß	39.73 (39.79)	3.81 (3.90)	7.86 (7.73)	27	15
<b>3c</b> C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (374.21)	weiß	41.82 (41.73)	3.71 (3.77)	7.52 (7.49)	82	13
<b>4a</b> C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> W (422.05)	weiß	28.53 (28.46)	2.35 (2.39)	6.65 (6.64)	76	72
<b>4b</b> C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> W (450.11)	weiß	32.08 (32.02)	2.90 (3.14)	6.50 (6.22)	76	82
<b>4c</b> C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> W (462.12)	weiß	33.19 (33.79)	2.88 (3.05)	5.83 (6.06)	89	78
<b>5c</b> C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> CrN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (440.47)	hellgelb	54.74 (54.54)	6.39 (6.41)	12.41 (12.72)	47	63
<b>6c</b> C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> MoN <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (484.41)	beige	50.49 (49.59)	5.92 (5.83)	11.39 (11.57)	60	59
<b>7c</b> C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> MoN <sub>6</sub> O <sub>3</sub> (594.61)	creme	54.50 (54.54)	7.19 (7.12)	14.07 (14.13)	87 (Zers.)	68
<b>8b</b> C <sub>14</sub> H <sub>19</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (302.26)	gelb	55.34 (55.63)	6.20 (6.35)	9.01 (9.27)	45 (Zers.)	7
<b>8c</b> C <sub>15</sub> H <sub>19</sub> MnN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (314.27)	gelb	56.27 (57.27)	6.00 (6.04)	8.91 (8.91)	67–69	22
<b>9a</b> C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ru (404.35)	weinrot	44.27 (44.55)	5.69 (5.98)	6.84 (6.92)	136 (Zers.)	87
<b>9b</b> C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ru (432.40)	weinrot	46.87 (47.17)	6.32 (6.47)	6.42 (6.47)	142 (Zers.)	91
<b>9c</b> C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ru (444.41)	weinrot	48.27 (48.65)	6.27 (6.35)	6.25 (6.30)	139 (Zers.)	84

i. Vak. wird das zurückbleibende Öl mit Heptan verrührt und im Kühlschrank zur Kristallisation gebracht. Nach Abtrennen der brauen Heptanphase hinterbleibt eine cremefarbene Kristallmasse von **7c**.

**4. Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(*N*-isocyandialkylamin)-mangan(I)-Komplexe (**8b**, **8c**):** 1.00 g (5.00 mmol) Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)mangan(I) wird in 350 ml THF bis zur Entwicklung von 110 ml CO bestrahlt, die Lösung mit jeweils 5.00 mmol des entsprechenden *N*-Isocyanids versetzt und 24 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. wird der ölige Rückstand bei 0°C in 50 ml Hexan aufgenommen und die Lösung in der Kälte über Filterzellulose filtriert. Man engt bis zur beginnenden Kristallisation ein und läßt bei –18°C auskristallisieren. Man erhält die Verbindungen in gelben Blättchen.

– MS, *m/z* (%): **8c:** 314 (12) [M<sup>+</sup>], 258 (21) [M<sup>+</sup> – 2 CO], 146 (2) [CpMnCN<sup>+</sup>], 120 (8) [CpMn<sup>+</sup>], 112 (100) [L<sup>+</sup> – CN], 81 (4) [MnCN<sup>+</sup>], 55 (18) [Mn<sup>+</sup>].

**5. Dichloro(*N*-isocyandialkylamin)( $\eta$ -1,2,4,5-tetramethylbenzol)ruthenium(II)-Komplexe (**9a**–**c**):** Eine Suspension von 0.25 g (0.42 mmol) [RuCl<sub>2</sub>( $\eta$ -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird mit der äquimolaren Menge *N*-Isocyanid versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren über Filtercellulose engt man die

Lösung auf die Hälfte ein und überschichtet mit Pentan. Bei –18°C fallen die weinroten Verbindungen in kleinen Kristallen an.

– MS, *m/z* (%): **9a:** 404 (4) [M<sup>+</sup>], 306 (3) [M<sup>+</sup> – L], 270 (3) [M<sup>+</sup> – L – Cl], 235 (2) [M<sup>+</sup> – L – 2 Cl], 134 (41) [TMB<sup>+</sup>]. – **9b:** 432 (8) [M<sup>+</sup>], 306 (8) [M<sup>+</sup> – L], 270 (4) [M<sup>+</sup> – L – Cl], 235 (2) [M<sup>+</sup> – L – 2 Cl], 134 (51) [TMB<sup>+</sup>]. – **9c:** 444 (6) [M<sup>+</sup>], 306 (20) [M<sup>+</sup> – L], 270 (17) [M<sup>+</sup> – L – Cl], 235 (20) [M<sup>+</sup> – L – 2 Cl], 134 (65) [TMB<sup>+</sup>].

**6. Röntgenstrukturanalyse von **9b**<sup>[33]</sup>:** Geeignete Einkristalle wurden aus Dichlormethan/n-Hexan bei –18°C erhalten. Weissenberg-Filmaufnahmen ergaben monokline Symmetrie mit den Auslösungsbedingungen *h*0*l*: *l* = 2*n*, 0*k*0: *k* = 2*n* und 00*l*: *l* = 2*n*. Die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tab. 5) und die Messung der Reflexintensitäten erfolgten auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer (Mo-*K<sub>a</sub>*,  $\lambda$  = 0.71069 Å, Graphit-Monochromator). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden und sukzessiver Differenz-Fourier-Synthesen (XTAL 3.0<sup>[34]</sup>) gelöst, die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimierung der Funktion  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$  mit Einheitsgewichten. Absorptionskorrektur (DIFABS) und Mitverfeinerung der Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren führten schließlich zu einem Übereinstimmungsfaktor von 3.4% (*R*<sub>w</sub> = 0.034).

Tab. 5. Kristall- und Meßdaten von **9b**

Summenformel: C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ru; Molmasse 432.4; Kristallhabitus: dunkelrote quadratische Pyramiden; Kristallabmessungen: 0.50 × 0.38 × 0.25 mm; Raumgruppe: P <sub>2</sub> / <i>c</i> ; Z = 4; <i>a</i> = 15.541(4), <i>b</i> = 9.283(3), <i>c</i> = 15.213(4) Å; $\beta$ = 118.52(2); <i>V</i> = 1928.5 Å <sup>3</sup> ; <i>d</i> <sub>per</sub> = 1.45 g cm <sup>–3</sup> ; $\mu$ (Mo <i>K<sub>α</sub></i> ) = 14.68; Absorptionskorrektur: 0.937 ≤ $A$ ≤ 1.115; 4° ≤ $2\theta$ ≤ 50°; Scan-Modus: $\omega$ -scan; Gesamtzahl unabhängiger Reflexe: 3391; beobachtete Reflexe: [ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]: 3065; 211 verfeinerte Parameter; max. Restelektronendichte: 0.732 e/Å <sup>3</sup> ; max. Parameterveränderung beim letzten Verfeinerungszyklus (Bruchteil der Standardabweichung): 0.128
--

- [<sup>1</sup>] XX. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, G. Zinner, G. Beck, J. Fuchs, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 277.
- [<sup>2</sup>] H. Staudinger, O. Kupfer, *Chem. Ber.* **1912**, 45, 501.
- [<sup>3</sup>] E. Müller, W. Kreuzmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, 512, 264.
- [<sup>4a</sup>] E. Müller, *Neuere Anschauungen der organischen Chemie*, Springer, 1957. – [<sup>4b</sup>] E. Müller, P. Kästner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr, B. Zeeh, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 713, 87. – [<sup>4c</sup>] E. Müller, R. Beutler, B. Zeeh, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 719, 72.
- [<sup>5</sup>] C. Henkel, R. Mausersberger, P. Schilke, *Astron. Astrophys.* **1988**, 201, L23.
- [<sup>6a</sup>] H. Bredereck, B. Föhliisch, K. Walz, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 686, 92. – [<sup>6b</sup>] H. Bredereck, B. Föhliisch, K. Walz, *Liebigs Ann. Chem.* **1965**, 688, 93.
- [<sup>7</sup>] N. Wiberg, G. Hübner, *Z. Naturforsch., Teil B* **1976**, 31, 1317.
- [<sup>8</sup>] B. Weinberger, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 480.
- [<sup>9a</sup>] J. Suzko, T. Ignasiak, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **1970**, 18, 673. – [<sup>9b</sup>] J. Suzko, T. Ignasiak, B. Ignasiak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1975**, 2122.
- [<sup>10</sup>] W. P. Fehlhammer, F. Degel, P. Buraças, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [<sup>11</sup>] W. P. Fehlhammer, P. Buraças, K. Bartel, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 752; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 707.
- [<sup>12</sup>] [<sup>12a</sup>] B. Weinberger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 42. – [<sup>12b</sup>] B. Weinberger, F. Degel, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 51.
- [<sup>13</sup>] [<sup>13a</sup>] W. P. Fehlhammer, Habilitationsschrift, Univ. München, 1976. – [<sup>13b</sup>] R. Metzner, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, 1989.
- [<sup>14</sup>] W. P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, Publikation in Vorbereitung.
- [<sup>15</sup>] [<sup>15a</sup>] R. B. King, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 26. – [<sup>15b</sup>] J. F. Guttenberger, *Chem. Ber.* **1968**, 101, 403.

- [<sup>16</sup>] R. Kunz, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [<sup>17</sup>] L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley-Interscience, New York, **1965**.
- [<sup>18</sup>] Funktionalisierte oder sterisch besonders anspruchsvolle C-Isocyanide wie z.B. Tris(trimethylsilyl)methylisocyanid [ $\nu(\text{CN}) = 2092.3 \text{ cm}^{-1}$ ] können jedoch auch weit außerhalb dieses Bereiches absorbieren: R. West, G. A. Gornowicz, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *25*, 385.
- [<sup>19</sup>] Die Beteiligung der Dialkylaminofunktion an der Komplexbildung lässt sich besonders gut aus den PE-Spektren ersehen. Beim Übergang von **1b** zu **2b** verschiebt sich die  $\text{n}_\text{N}$ -Bande um 0.36 eV nach höheren Ionisierungsenergien: J. Kroner, Habilitationsschrift, Univ. München, **1976**.
- [<sup>20</sup>] [<sup>20a</sup>] B. E. Mann, B. F. Taylor, *<sup>13</sup>C-NMR Data for Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1981**. – [<sup>20b</sup>] A. Völkl, W. P. Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [<sup>21</sup>] [<sup>21a</sup>] J. Müller, M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *13*, 399. – [<sup>21b</sup>] J. Müller, J. A. Connor, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1148.
- [<sup>22</sup>] [<sup>22a</sup>] M. Herberhold, Dissertation, Univ. München, **1963**. – [<sup>22b</sup>] J. A. Dineen, P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 91.
- [<sup>23</sup>] E. O. Fischer, R. J. J. Schneider, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P27.
- [<sup>24</sup>] R. Kunz, Diplomarbeit, Freie Univ. Berlin, **1990**.
- [<sup>25</sup>] [<sup>25a</sup>] M. A. Bennett, G. B. Robertson, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, C41. – [<sup>24b</sup>] J. D. Korp, I. Bernal, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4065.
- [<sup>26</sup>] [<sup>26a</sup>] F. B. McCormick, W. B. Gleason, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1988**, *44*, 603. – [<sup>26b</sup>] A. Romero, A. Vegas, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 213. – [<sup>26c</sup>] P. Diversi, G. Ingrossi, A. Lucherini, F. Marchetti, V. Adovasi, M. Nardelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1779.
- [<sup>27</sup>] Vgl. auch: P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 163.
- [<sup>28</sup>] [<sup>28a</sup>] M. O. Albers, D. C. Liles, E. Singleton, J. E. Stead, M. M. de V. Steyn, *Organometallics* **1986**, *5*, 1262. – [<sup>28b</sup>] A. A. Chalmers, D. C. Liles, E. Meintjes, H. E. Oosthuizen, J. Pretorius, E. Singleton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1340.
- [<sup>29</sup>] J. Montoya, A. Santos, J. López, A. M. Echavarren, J. Ros, A. Romero, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 383.
- [<sup>30</sup>] H. Stolzenberg, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg, **1983**.
- [<sup>31</sup>] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Ofele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (Hrsg.: G. Brauer), Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1981**.
- [<sup>32</sup>] M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Organometallics* **1984**, *3*, 1365.
- [<sup>33</sup>] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57668, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [<sup>34</sup>] S. R. Hall, J. M. Stewart, *XTAL 3.0*, University of Australia and University of Maryland.

[303/93]