

# Fluorierte Isocyanide – mehr als Liganden mit ungewöhnlichen Eigenschaften

Dieter Lentz\*

Substituiert man Wasserstoff in organischen Verbindungen durch Fluor, so ändern sich die Eigenschaften der Substanzen meist drastisch. Im Falle der Isocyanide, deren fluorierte Derivate erst kürzlich im präparativen Maßstab zugänglich wurden, führt dieser Substituentenaustausch zu einer stark erhöhten Reaktivität und Neigung zur Polymerisation, die einerseits die Handhabung dieser Verbindungen erschwert. Andererseits ist es gerade diese hohe Reaktivität, die fluorierte Isocyanide zu nützlichen Synthesebausteine macht, durch die Verbin-

dungen wie *N*-Trifluormethylformamid erstmals synthetisiert werden konnten. Energetisch günstig liegende  $\pi^*$ -Orbitale verleihen insbesondere Trifluormethylisocyanid ein hervorragendes  $\pi$ -Acceptor-Vermögen gegenüber niedervalenten Übergangsmetall-Komplexfragmenten. Die ausgeprägte Tendenz dieses Liganden, die Brückenposition zwischen zwei Metallatomen einzunehmen, ermöglicht die Bildung von Strukturen, die mit anderen  $\pi$ -Acceptor-Liganden nicht zugänglich sind. So gelang es beispielsweise, mit  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNCF}_3)_2]$  ein De-

rivat des hypothetischen  $[\text{Os}(\text{CO})_{13}]$  und somit ein Modell für einen assoziativen Mechanismus der Ligandensubstitution an trinuclearen Carbonyl-Clustern zu erhalten. Im Gegensatz zur gut untersuchten Chemie von Trifluormethylisocyanid steht die der wenigen anderen, bisher bekannten fluorierten Isocyanide erst am Anfang. Besonders das erst kürzlich synthetisierte Trifluorvinylisocyanid lässt aufgrund seiner Bifunktionalität eine vielversprechende Chemie erwarten.

## 1. Einleitung

Isocyanide sind seit mehr als hundert Jahren bekannt. 1867 erkannten Gautier<sup>[11]</sup> und Hofmann<sup>[22]</sup> die Natur dieser zu den Nitrilen isomeren Verbindungen. Aufgrund ihres widerlichen Geruchs und der eingeschränkten Synthesemöglichkeiten fristete diese Verbindungsklasse lange Zeit ein Schattendasein. Die von Ugi entwickelte Synthese von Isocyaniden aus den entsprechenden Formamiden<sup>[33]</sup> und die danach durchgeführten zahlreichen Untersuchungen an dieser Verbindungsklasse zeigten deren große Bedeutung in der organischen Synthese<sup>[33]</sup>. Eine gute Übersicht über den derzeitigen Stand der Synthesemethoden bietet der Artikel von C. Grundmann<sup>[44]</sup>.

In den letzten Jahren wurden immer wieder neuartige, teilweise lange gesuchte Isocyanide wie  $\text{CN}-\text{CN}$ <sup>[55]</sup>,  $\text{CN}-\text{NC}$ <sup>[66]</sup>,  $\text{NC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NC}$ ,  $\text{CN}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NC}$ <sup>[77]</sup> und  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{NC}$ <sup>[88]</sup> entdeckt. Letzteres ist aufgrund seines Vorkommens im interstellaren Raum<sup>[99]</sup> nicht nur von chemischem Interesse.

Die Koordinationschemie der Isocyanide erlebte vor allem durch die Arbeiten von Malatesta und Bonati<sup>[10]</sup> eine Renaissance, und das Interesse an Isocyanid-Komplexen ist seither nicht mehr abgeflacht. Die Koordinationschemie der nichthalogenierten Isocyanide ist in mehreren Übersichtsartikeln zusammenge-

faßt<sup>[11]</sup>. Die Komplexchemie funktionalisierter Isocyanide wurde in den letzten Jahren von Fehlhammer et al. intensiv untersucht<sup>[12]</sup> und führte zu bemerkenswerten Verbindungen wie  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CNCN})]$ <sup>[13]</sup> oder  $[\mu_3\text{-}(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{CN}-\text{C})\text{-}(\text{CO})_3]_3$ <sup>[14]</sup>. Mehrzähnige Isocyanide wurden vor allem in Hinblick auf die Verwendung ihrer Technetiumkomplexe in der nuclearmedizinischen Diagnostik untersucht<sup>[15]</sup>.

Bekanntermaßen ist die Fluorierung organischer Verbindungen meist mit einer drastischen Änderung ihrer Eigenschaften verbunden<sup>[16]</sup>, insbesondere bei der Perfluorierung. Umso erstaunlicher ist es, daß die Chemie der fluorierten Isocyanide lange Zeit nahezu unerforscht war, obwohl über die Synthese von Trifluormethylisocyanid bereits 1967 erstmals berichtet wurde<sup>[17]</sup>.

## 2. Synthese fluorierter Isocyanide

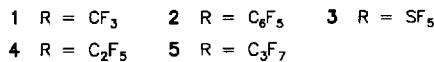
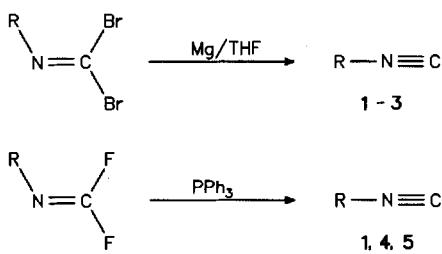
Abgesehen von den vor unseren Arbeiten beschriebenen Synthesen für Trifluormethylisocyanid **1**<sup>[17, 18]</sup> und Pentafluorphenylisocyanid **2**<sup>[19]</sup>, die allerdings schlecht reproduzierbar sind und darüber hinaus auch schwer abtrennbare Nebenprodukte liefern, gibt es derzeit zwei Herstellungsmethoden für  $\alpha$ -fluorierte und perfluorierte Isocyanide. Isocyanide wie 2,2,2-Trifluorethyl- und 2-Fluorethylisocyanid mit Fluorsubstituenten in  $\beta$ -Position lassen sich, wie Simonneaux et al. kürzlich fanden, durch eine Ugi-Synthese herstellen<sup>[20]</sup>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Lentz

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität  
Fabeckstraße 34–36, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/838-2424

## 2.1. Enthalogenierung von Dihalogenmethaniminen

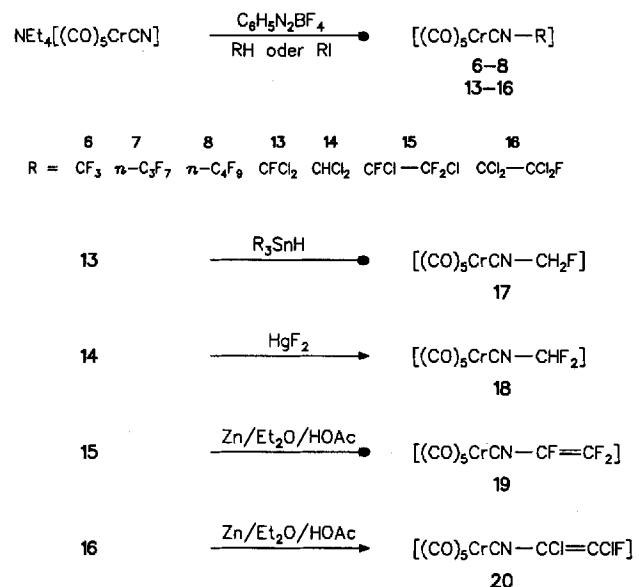
Trifluormethylisocyanid **1**<sup>[21]</sup>, Pentafluorphenylisocyanid **2**<sup>[22]</sup> und Schwefelpentafluoridisocyanid **3**<sup>[23]</sup> werden am zweckmäßigsten auch  $\alpha$ -Dehalogenierung der entsprechenden Dibrommethanimine synthetisiert. Als Dehalogenierungsmittel hat sich für diese Umsetzungen Magnesium in THF bewährt<sup>[21-23]</sup>. Auch die Reaktion von  $\text{CF}_3\text{N}=\text{CBr}_2$  mit Zink in Dimethylformamid führt direkt zum Isocyanid **1**<sup>[24]</sup>, ohne daß eine Organo-



zinkzwischenstufe nachzuweisen ist. Die Ausbeuten sind im Falle von **1** sehr hoch, liegen jedoch für **3** unterhalb 5%. Verwendet man Organolithiumverbindungen, verbessert dies die Ausbeuten nicht<sup>[23]</sup>. Kürzlich berichteten Shreeve et al. über eine alternative Synthese für **1**, **4** und **5** durch Defluorierung von Difluormethaniminen mit Triphenylphosphoran<sup>[25]</sup>.

## 2.2. Pyrolyse von Pentacarbonyl(isocyanid)chrom-Komplexen

Fehlhammer et al. haben gezeigt, daß sich Pentacarbonylcyanochromat in Gegenwart von Diazoniumsalzen radikalisch alkylieren läßt<sup>[26]</sup>. Durch Einsatz von Trifluormethyl-, Heptafluor-*n*-propyl- und Nonafluor-*n*-butyliodid gelang ihnen die Herstellung der entsprechenden Isocyanid-Komplexe **6-8** in niedrigen Ausbeuten. Beim Chlor-Fluor-Austausch in Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom mit  $\text{SbF}_3/\text{SbCl}_3$ , werden allenfalls Spuren des fluorierten Isocyanid-Komplexes **6** gebildet<sup>[27]</sup>. Versuche, aus diesen Komplexen die freien Isocyanide zu erhalten, wurden von den Autoren nicht unternommen.

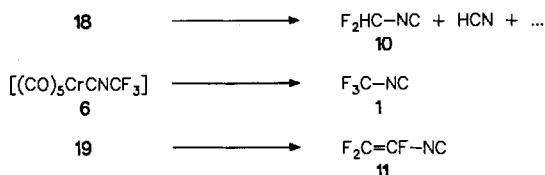


Für die Synthese der Zwischenglieder der Reihe Methyl-, Fluormethyl- (**9**), Difluormethyl- (**10**) und Trifluormethylisocyanid (**1**) sowie für Trifluorvinyl- (**11**) und Fluorethinylisocyanid (**12**) fehlen geeignete organische Vorstufen. Hier erwies sich nun der Aufbau dieser Isocyanide am Pentacarbonylchrom-Komplexfragment als vorteilhaft. Radikalische Alkylierungsreaktionen liefern die entsprechenden Ausgangsverbindungen **13-16**, die sich durch organische Standardreaktionen modifizieren lassen. So entsteht durch Reduktion von Pentacarbonyl(dichlormethylisocyanid)chrom **13** mit Tributylstannan der Fluormethylisocyanid-Komplex **17**. Chlor-Fluor-Austausch unter Verwendung von Quecksilberfluorid ergibt den Difluormethylisocyanid-Komplex<sup>[28]</sup> **18**. Dechlorierung der Dichlortrifluorethyl- und Tetrachlorfluorethylisocyanid-Komplexe mit Zink ermöglicht den Aufbau der halogenierten Vinylisocyanid-Komplexe<sup>[29]</sup> **19** bzw. **20**, die als Ausgangsverbindungen für Trifluorvinylisocyanid **11** und Fluorethinylisocyanid **12** dienen sollten.

Die Vakuumpyrolyse dieser metallorganischen Vorstufen gelingt jedoch mit unterschiedlichem Erfolg. Während der Trifluormethylisocyanid-Komplex **6** ausschließlich das freie Isocyanid **1** ergibt<sup>[30]</sup>, bildet sich bei der Pyrolyse von **18** HCN in erheblichen Mengen<sup>[31]</sup>. Als weitere in Spuren vorhandene, allerdings äußerst wichtige Verunreinigung wurde mikrowellenspektroskopisch Ethinylisocyanid **21** nachgewiesen und schließlich gezielt durch Py-



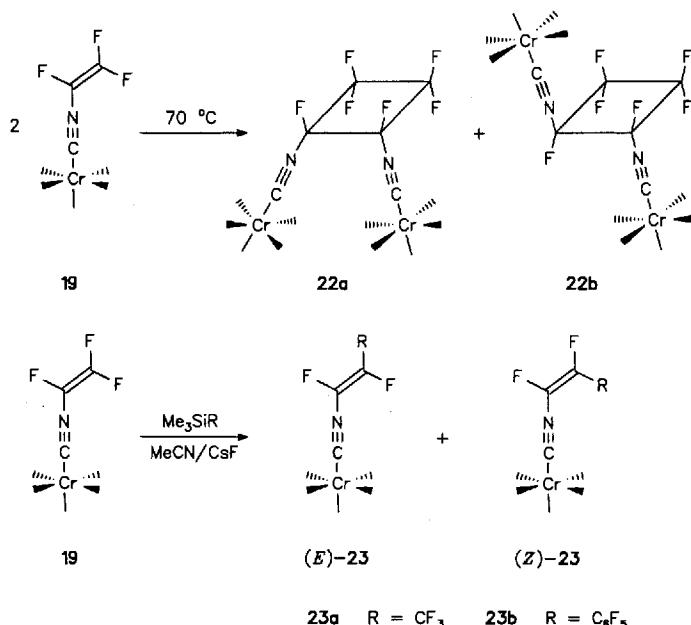
Dieter Lentz wurde 1951 in Heidelberg geboren. Nach dem Diplom 1977 schloß er sein Chemiestudium 1979 mit einer Dissertation über Pentafluoroorthoselenate und -tellurate der Nichtmetalle bei Prof. Konrad Seppelt ab. 1980 bis 1986 habilitierte er sich an der Freien Universität Berlin mit einer Arbeit über fluorierte Isocyanide und Bis(fluormethylidin)tricarbonylchrom-Cluster. Seit 1986 ist er Privat-Dozent am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin. 1991 hatte er eine Gastprofessur am Department of Chemistry der Clemson University, South Carolina, inne.



rolyse von  $[(CO)_5Cr(CN-CCl=CHCl)]$  synthetisiert<sup>[8]</sup>. Im Falle des Fluormethylisocyanid-Komplexes **17** versagt diese Methode völlig<sup>[31]</sup>.

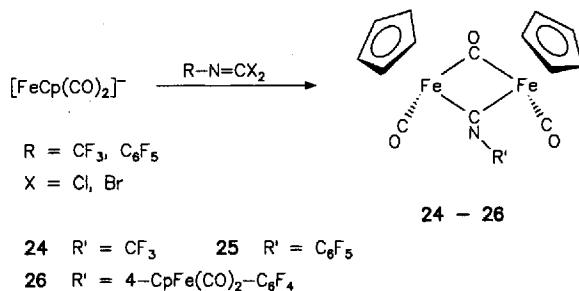
Wesentlich bessere Ergebnisse erzielt man mit dem Trifluorvinylisocyanid-Komplex **19**, dessen Vakuumpyrolyse bei 240 °C glatt zum freien Trifluorvinylisocyanid **11** führt<sup>[29]</sup>. Ein Nachweis von Fluorethinylisocyanid **12** durch Mikrowellenspektroskopie gelang bisher jedoch weder durch die Pyrolyse von **19** bei höheren Temperaturen noch durch die von **20**<sup>[32]</sup>. Auch bei der Einwirkung von elektrischen Entladungen auf **2** und  $H_5C_6NC$  wird kein **12** bzw. **21** gebildet<sup>[32]</sup>, während auf diese Weise  $F-C\equiv C-C\equiv N$  aus  $F_5C_6CN$  zugänglich ist<sup>[33]</sup> und durch Massenspektrometrie (MS), Photoelektronen(PE)-, IR- und Mikrowellenspektroskopie charakterisiert werden konnte.

Der Trifluorvinylisocyanid-Komplex **19** erwies sich als ideale Ausgangsverbindung für fluorierte Isocyanide. Als fluoriertes Alken kann er sowohl [2 + 2]-Cycloadditionen als auch nucleophile Substitutionen eingehen. Erhitzt man **19** unter Normaldruck auf 70 °C, so erhält man glatt ein Isomerengemisch der *cis*- und *trans*-1,2,3,3,4,4-Hexafluor-1,2-diisocyanycyclobutan-Komplexe **22a** bzw. **22b**<sup>[34]</sup>. Somit hat man einen bequemen Zugang zu fluorierten cyclischen Diisocyaniden. Wird **19** mit



dem Trifluormethylierungsreagens  $\text{F}_3\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ <sup>[35]</sup> oder dem Pentafluorphenylierungsmittel  $\text{F}_5\text{C}_6\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>[36]</sup> in Gegenwart von CsF umgesetzt, so entsteht durch nucleophilen Angriff am  $\beta$ -Kohlenstoffatom ein (*E*)/(*Z*)-Isomerengemisch der perfluorierten Alkenylisocyanid-Komplexe **23a** und **23b**<sup>[37]</sup>. Durch Einsatz weiterer nucleophiler Reagentien sollte sich so eine Vielzahl fluorierter Vinylisocyanide am Pentacarbonylchrom-Komplexfragment aufbauen lassen.

Eine weitere Möglichkeit, fluorierte Isocyanide am Komplex zu synthetisieren, besteht in der Reaktion des äußerst nucleophilen Anions  $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]^-$  mit den Methaniminen  $\text{CF}_3-\text{N}=\text{CBr}_2$  und  $\text{C}_6\text{F}_5-\text{N}=\text{CCl}_2$ . Dabei bilden sich in niedrigen Ausbeuten die erwarteten Isocyanid-Komplexe **24** bzw. **25**; Hauptprodukt der Reaktion von  $\text{C}_6\text{F}_5-\text{N}=\text{CCl}_2$  ist jedoch der interessante Isocyanid-Komplex **26**, der durch einen weiteren nucleophilen



Angriff auf den fluorierten aromatischen Ring gebildet wurde<sup>[38]</sup>.

### 3. Physikalische Eigenschaften, Spektren und Strukturen

Trifluormethylisocyanid **1** hat mit  $-80^{\circ}\text{C}$  einen wesentlich niedrigeren Siedepunkt als Methylisocyanid. Die Ursache hierfür liegt in dem deutlich kleineren Dipolmoment von  $1.153(20)\text{ D}$ , das durch Messung des Stark-Effekts im Mikrowellenspektrum<sup>[39]</sup> bestimmt werden konnte, im Vergleich zu  $3.8\text{ D}$  für Methylisocyanid<sup>[40]</sup>. In den IR-Spektren weisen alle bekannten fluorierten Isocyanide außer  $\text{SF}_3\text{NC}$  Banden zwischen  $2100$  und  $2150\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{NC})$ ) auf. Eine vollständige Analyse des hochaufgelösten Spektrums von **1** ist noch in Arbeit, doch kann die Zuordnung der Grundschwingungen [ $\nu_1(A_1) 2139$ ,  $\nu_2(A_1) 1209$ ,  $\nu_3(A_1) 840$ ,  $\nu_4(A_1) 552$ ,  $\nu_5(E) 1238$ ,  $\nu_6(E) 620$ ,  $\nu_7(E) 460$  und  $\nu_8(E) 145\text{ cm}^{-1}$ ] als gesichert angesehen werden<sup>[41]</sup>.

Die Struktur von Trifluormethylisocyanid **1** in der Gasphase konnte durch die Kombination von Mikrowellen- und Elektronenbeugungsdaten sehr präzise bestimmt werden (Tabelle 1)<sup>[39]</sup>. Im Verlaufe dieser Arbeit fielen auch die für Isocyanide ungewöhnlich großen Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{aa} = 1060(30)$ ,  $\chi_{bb} = -530(30)$ ,  $\chi_{cc} = -530(30)$  kHz<sup>[39]</sup> auf. Die Kopplungskonstanten für Methylisocyanid betragen nur  $\chi_{aa} = 489.4(4)$ ,  $\chi_{bb} = -244.7(4)$ ,  $\chi_{cc} = -244.7(4)$  kHz<sup>[42]</sup>. Zusätz-

Tabelle 1. C-NC- und CN≡C-Bindungslängen in Isocyaniden [pm].

Isocyanid	$r(\text{C}-\text{NC})$	$r(\text{CN}\equiv\text{C})$	Phase	Lit.
$\text{H}_3\text{C}-\text{NC}$	142.8(2)	116.6(1)	gasf.	[48]
$\text{F}_3\text{C}-\text{NC}$ <b>1</b>	140.7(3)	117.1(3)	gasf.	[39]
$\text{H}-\text{NC}$		117.26(2)	gasf.	[49]
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{NC}$	141.0	114.2	gasf.	[50]
$\text{F}_2\text{C}_6-\text{NC}$ <b>2</b>	138.0(2)	115.9(3)	fest	[46]
$\text{F}_2\text{C}=\text{CF}-\text{NC}$ <b>11</b>	137.2(1)	116.8(2)	fest	[47]
$\text{H}_2=\text{CH}-\text{NC}$	137.9(6)	117.4(6)	gasf.	[51]
$\text{NC}-\text{NC}$	131.60(26)	117.49(18)	gasf.	[52]
$\text{HCC}-\text{NC}$	131.7(1)	117.5(1)	gasf.	[8]

lich konnten die Rotationsspektren schwingungsangeregter Zustände von **1** genauer untersucht werden<sup>[43]</sup>. Krüger und Dreizler gelang die Aufnahme und Analyse der Mikrowellenspektren von Difluormethylisocyanid **10**<sup>[44]</sup> und Pentafluorphenylisocyanid **2**<sup>[45]</sup> sowie die Bestimmung der Quadrupolkopplungskonstanten  $\chi_{aa} = 599.0(10)$ ,  $\chi_{bb} = -406.5(14)$ ,  $\chi_{cc} = -192.6(14)$  kHz für **10** und  $\chi_{aa} = 958.(113)$ ,  $\chi_{bb} = 794.(60)$ ,  $\chi_{cc} = -165.(60)$  kHz für **2**.

Von Pentafluorphenylisocyanid **2**<sup>[46]</sup> und Trifluorvinylisocyanid **11**<sup>[47]</sup> konnten Tieftemperaturkristallstrukturanalysen angefertigt werden. Ein Vergleich mit den Strukturdaten anderer Isocyanide findet sich in Tabelle 1. Es fällt auf, daß die N≡C-Bindungen im Festkörper etwas kürzer als in Gasphasenstrukturen sind.

PE-spektroskopische Daten sowohl der Valenzelektronen<sup>[53]</sup> als auch der Rumpfelektronen<sup>[54]</sup> liegen nur für Trifluormethylisocyanid **1** und Methylisocyanid vor. Auffallend ist, daß sowohl das  $n_{\zeta}(A_1)$ - als auch das  $\pi_{NC}(E)$ -Energieniveau von **1** um 1.3 bzw. 2.1 eV gegenüber dem von Methylisocyanid deutlich abgesenkt ist. Geht man von einer in etwa gleichen  $\pi$ - $\pi^*$ -Aufspaltung der Molekülorbitale der beiden Isocyanide aus, so folgt daraus, daß Trifluormethylisocyanid ein um etwa 2 eV abgesenktes LUMO aufweist. Dies erklärt die ausgeprägte  $\pi$ -Acceptor-Fähigkeit von Trifluormethylisocyanid, die ihm als Komplexligand herausragende Eigenschaften verleiht.

Ab-initio-Rechnungen ergeben für die fluorierten Methylisocyanide **9**, **10** und **1**, daß sich die LUMO-Energien mit zunehmendem Fluorierungsgrad deutlich verringern<sup>[55]</sup>. Die niedrigste LUMO-Energie wurde für **3** berechnet, das demzufolge ein noch stärkerer  $\pi$ -Acceptor sein sollte als **1**<sup>[55]</sup>, doch steht der experimentelle Beweis hierfür noch aus, da bisher keine Komplexe von **3** bekannt sind.

Durch Elektronenanzalagerung an  $CF_3NC$  **1** und  $CF_3CN$  sowie durch massenspektroskopische Studien der gebildeten Anionen konnten die Dissoziationsenergien  $D$  der C-C- und C-N-Bindung  $D(CF_3CN) = 4.4 \pm 0.2$  eV und  $D(CF_3NC) = 3.9 \pm 0.2$  eV) sowie die Bindungsenthalpien ( $\Delta H_f^{298}(CF_3CN) = -4.8 \pm 0.3$  eV und  $\Delta H_f^{298}(CF_3NC) = -4.3 \pm 0.3$  eV) bestimmt werden<sup>[56]</sup>.

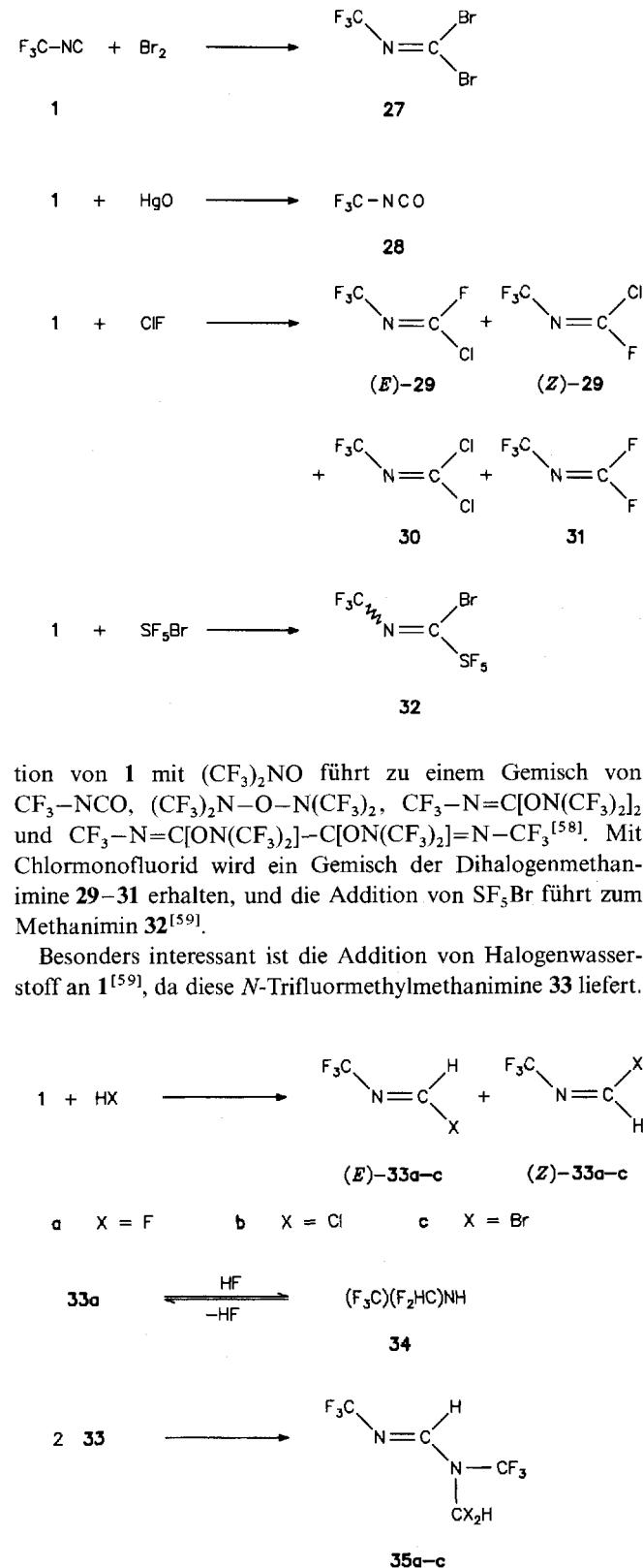
Die  $^{19}F$ -,  $^{13}C$ - und  $^{14}N$ -NMR-Daten von Trifluormethylisocyanid **1**<sup>[57]</sup> zeigen keine Auffälligkeiten. Aufgrund des bei Isocyaniden allgemein geringen elektrischen Feldgradienten am Stickstoffatom ist es möglich, Kopplungen zwischen dem  $^{14}N$ -Kern und den  $^{19}F$ -Kernen zu beobachten [ $^2J(^{19}F, ^{14}N) = 15.5$  Hz,  $CF_3NC$  **1**<sup>[18, 57]</sup>;  $^2J(^{19}F, ^{14}N) = 13$  Hz,  $CH_2FC$  **10**<sup>[31]</sup>;  $^2J(^{19}F, ^{14}N) = 10$  Hz,  $C_2F_3NC$  **11**<sup>[29]</sup>].

#### 4. Fluorierte Isocyanide als Synthesebausteine

Fluorierte Isocyanide zeichnen sich durch eine im Vergleich zu nichthalogenierten Isocyaniden erhöhte Reaktivität aus. Dies äußert sich vor allem in ihrer sehr großen Neigung zur Polymerisation. Trifluormethylisocyanid **1** zerstetzt sich bereits unterhalb seines Siedepunkts von  $-80$  °C zu einem Polymer. Hierbei handelt es sich nach Angaben von Haszeldine et al.<sup>[18]</sup> um ein  $\alpha$ -Polymer. Pentafluorphenylisocyanid **2** zerstetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts von  $13$  °C rasch<sup>[22]</sup>, Trifluorvinylisocyanid beginnt sich schon ab  $-40$  °C zu zersetzen<sup>[29]</sup>.

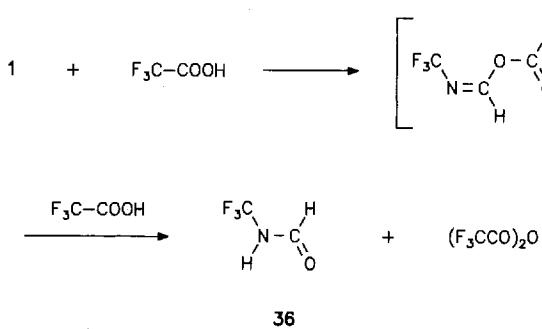
#### 4.1. $\alpha$ -Additionen

$\alpha$ -Additionen wurden bisher nur mit Trifluormethylisocyanid **1** untersucht. Die  $\alpha$ -Addition von Brom an **1** ergibt in Umkehrung seiner Bildung Dibrom-N-trifluormethylmethanimin **27**<sup>[17]</sup>. Quecksilberoxid oxidiert **1** zum Isocyanat **28**<sup>[18]</sup>, und die Reak-



Bei nichthalogenierten Isocyaniden gelingt es nicht, die Reaktion auf dieser Stufe anzuhalten<sup>[60]</sup>. Die Methanimine **33** liegen als Gemische von (*Z*)- und (*E*)-Isomeren vor, wobei nach Elektronenbeugungs- und NMR-Untersuchungen das (*E*)-Isomer überwiegt. Sowohl die Isomerisierungsbarrieren als auch das (*E/Z*)-Verhältnis hängen von den Substituenten ab. Verbindung **33a** ist in der Lage, reversibel HF unter Bildung von **34** zu addieren<sup>[59]</sup>. Wie  $\text{CF}_3-\text{N}=\text{CF}_2$  dimerisieren auch die Verbindungen **33** leicht, wobei die Formamidine **35** entstehen<sup>[59]</sup>.

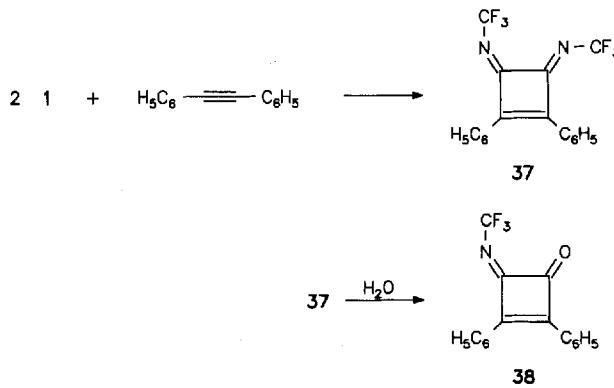
Die Reaktion von **1** mit Trifluoressigsäure ermöglicht die Synthese von *N*-Trifluormethylformamid **36**<sup>[61]</sup>, das wegen der geringen Stabilität von Trifluormethylamin<sup>[62]</sup> auf direktem Wege nicht zugänglich ist. **36** hat einen niedrigeren Siedepunkt als *N*-Methylformamid und liegt in der Formamid- und nicht in der



Hydroxymethanimin-Form vor. Im Gegensatz zum *N*-Methylformamid, das zu 95% als (*Z*)-Isomer auftritt, ist für **36** das (*E*)-Isomer das thermodynamisch stabilere. Die beiden Isomere sind durch gehinderte Rotation ineinander umwandelbar. Nach dynamischen NMR-Untersuchungen beträgt die freie Aktivierungsenthalpie<sup>[61]</sup> hierfür 62 kJ mol<sup>-1</sup>.

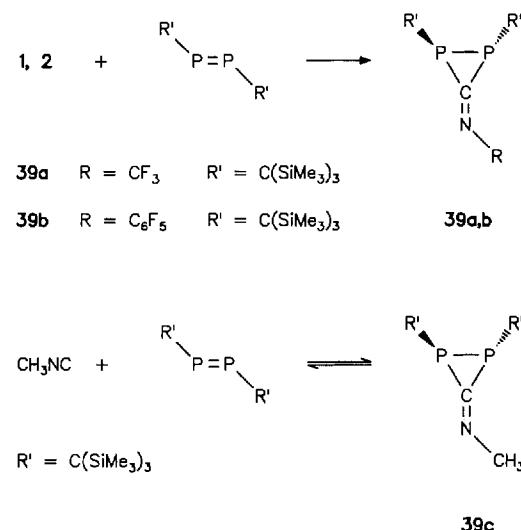
## 4.2. Cycloadditionen

Reaktionen von Alkinen mit Isocyaniden führen in Abhängigkeit von den Substituenten zu einer Vielzahl unterschiedlicher Produkte<sup>[63]</sup>, wobei das [2 + 1]-Cycloadditionsprodukt, ein Cyclopropenimin<sup>[64]</sup>, nur in Ausnahmefällen beobachtet wird. Die Reaktionen erfordern im allgemeinen Alkine mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten<sup>[63, 64]</sup>. Das Isocyanid **1** reagiert in verdünnter Lösung glatt mit Diphenylethinen unter Bildung von farblosem kristallinem 1,2-Diphenyl-3,4-bis(trifluormethylimino)cyclobut-1-en **37**<sup>[65]</sup>, das durch sei-



ne spektroskopischen Daten und eine Kristallstrukturanalyse vollständig charakterisiert ist. Partielle Hydrolyse führt zur Bildung des blaßgelben Ketoderivats **38**. Gleichartige Reaktionen werden auch mit But-2-in und Ethoxyethin beobachtet<sup>[66]</sup>. Fluoralkene und Hexafluorbutin reagieren hingegen nicht mit Trifluormethylisocyanid<sup>[67]</sup>.

Am eingehendsten sind bisher die Cycloadditionen von **1** und **2**, aber auch die anderer Isocyanide mit Diphosphenen untersucht worden. In Abhängigkeit von den Substituenten an den Phosphoratomen variieren die Produkte. Einheitlich verlaufen die Reaktionen von **1** und **2** im Falle des Diphosphens mit Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituenten. Dabei bilden sich die Diphasphiranimine **39a** bzw. **39b**, die durch ihre spektroskopische



schene Daten<sup>[68]</sup> und durch eine Kristallstrukturanalyse<sup>[69]</sup> von **39a** (Abb. 1) charakterisiert sind. **39a** und **39b** bilden luft- und hydrolysebeständige, thermisch außerordentlich stabile Kristalle.

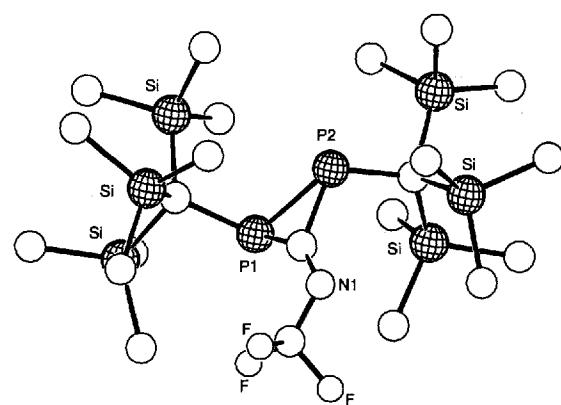
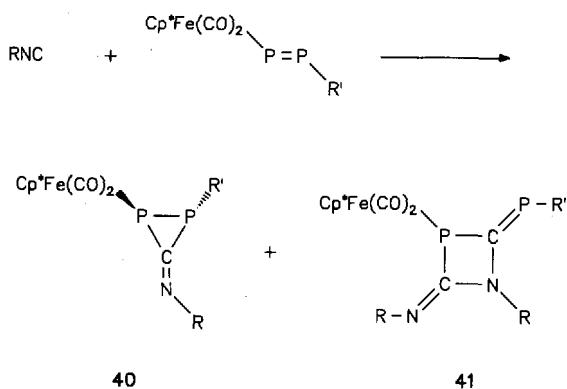


Abb. 1. Molekülstruktur von **39a** im Kristall.

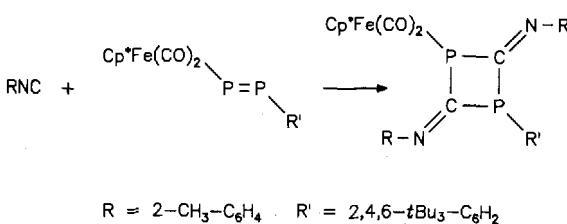
Auch die analoge Addition mit Methylisocyanid liefert ein Diphasphiranimin **39c**, das jedoch schon bei Raumtemperatur in einer Cycloreversionsreaktion unter Rückbildung des Diphosphens Methylisocyanid abspaltet.

Die metallsubstituierten Diphosphene  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}=\text{PR}']$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) reagieren ebenfalls zu den dreigliedrigen Cy-

clen<sup>[70]</sup> 40, doch tritt im Falle des 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten Weiterreaktion zu einem Produkt der Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PPR}'] \cdot [\text{RNC}]_2$  41 ein, das zwei Signalsätze

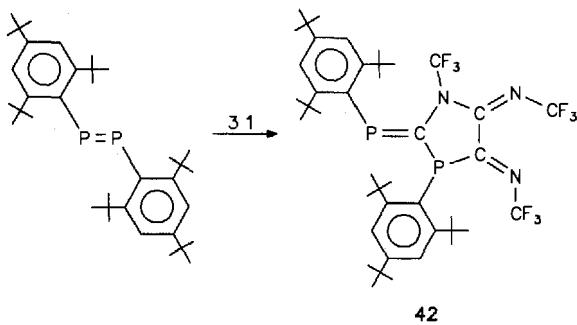


- |            |              |                           |
|------------|--------------|---------------------------|
| <b>40a</b> | $R = CF_3$   | $R' = 2,4,6-tBu_3-C_6H_2$ |
| <b>40b</b> | $R = CF_3$   | $R' = C(SiMe_3)_3$        |
| <b>40c</b> | $R = C_6F_5$ | $R' = 2,4,6-tBu_3-C_6H_2$ |
| <b>41</b>  | $R = CF_3$   | $R' = 2,4,6-tBu_3-C_6H_2$ |

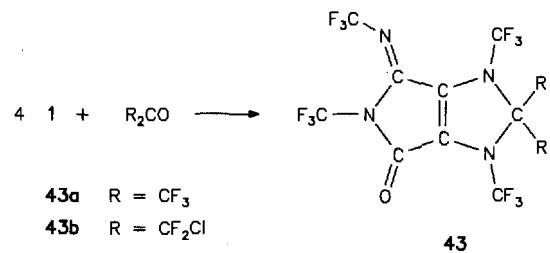


in den  $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren aufweist. Nach den spektroskopischen Daten kommt **41** eine 1,3-Azaphosphetan-Struktur mit exocyclischer P-C-Doppelbindung zu. Mit gewöhnlichen Isocyaniden, z.B. *ortho*-Tolylisocyanid, erhält man hingegen 2,4-Diimino-1,3-diphosphhetan-Derivate, wie eine Kristallstrukturanalyse zeigte<sup>[70]</sup>.

Sind zwei 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Substituenten an das Di-phosphen gebunden, so ist der dreigliedrige Ring als Produkt nicht nachweisbar. Statt dessen bildet sich mit **1** nach einem noch unklaren Mechanismus der fünfgliedrige Cyclus **42** mit exocyclischer P=C-Bindung, dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte<sup>[68]</sup>.



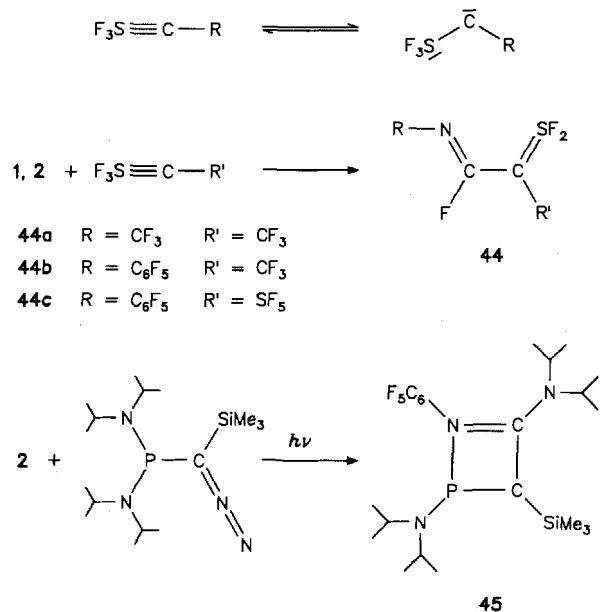
Einen ebenfalls komplizierten Verlauf nimmt die Reaktion von Hexafluoraceton und 1,3-Dichlortetrafluoraceton mit **1**. Es bilden sich nicht die erwarteten Iminodioxolane<sup>[71]</sup>, sondern die Hexahydropyrrolo[3,4-*d*]imidazol-Derivate **43**<sup>[61, 72]</sup>.



### 4.3. Reaktionen mit Carbenoiden

Nach Strukturuntersuchungen haben die von Seppelt et al. hergestellten Alkylidinschwefeltrifluoride neben dem Grundzustand mit C-S-Dreifachbindung einen energetisch niedrigliegenden angeregten Zustand mit C-S-Einfachbindung und carbenartigem Kohlenstoffatom<sup>[73]</sup>. Hierüber lässt sich zwangsläufig die Zersetzung dieser Verbindungen zu Dimeren mit C=C-Bindung erklären<sup>[73]</sup>. Auch im Falle der von Bertrand et al. synthetisierten Verbindung  $(iPr_2N)_2PC-SiMe_3$  lassen sich sowohl Reaktionen der P-C-Dreifachbindung als auch solche des carbenartigen Kohlenstoffatoms nachweisen<sup>[74]</sup>.

Mit den fluorierten Isocyaniden **1** und **2** sind nun die ersten Reaktionen der Alkylidinschwefeltrifluoride (mit CS-Dreifachbindung oder carbenartigem Kohlenstoffatom) neben der trivialen Fluorwasserstoffaddition gelungen. Das entstehende Alkylidenschwefeldifluorid **44** mit konjugierten Doppelbindungen könnte sowohl aus einem Ketenimin als auch aus einem Drei ring entstanden sein<sup>[73]</sup>. Die Verbindungen **44** können in mehreren Isomeren vorliegen, wobei mit den SF<sub>5</sub>- und C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten ausschließlich ein Isomer beobachtet wird. Dies ermöglichte die erste Kristallstrukturanalyse eines Alkylidenschwefeldifluorids<sup>[73]</sup>.



Die photochemische Umsetzung von  $(i\text{Pr}_2\text{N})_2\text{P}-\text{C}(\text{N}_2)-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  mit  $\text{C}_6\text{F}_5\text{NC}$  **2** liefert unter Wanderung einer Diisopropylaminogruppe das Didehydroazaphosphetan-Derivat **45** (Abb. 2)<sup>[75]</sup>. Wiederum kann das vermutete Primärprodukt, ein Ketenimin, nicht beobachtet werden.

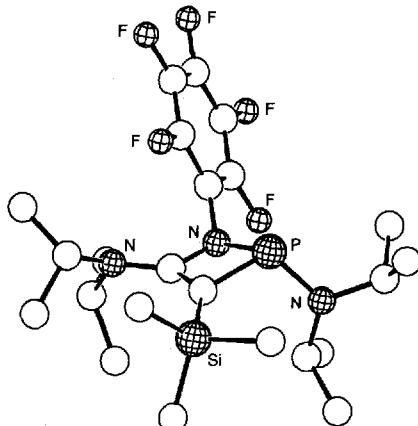
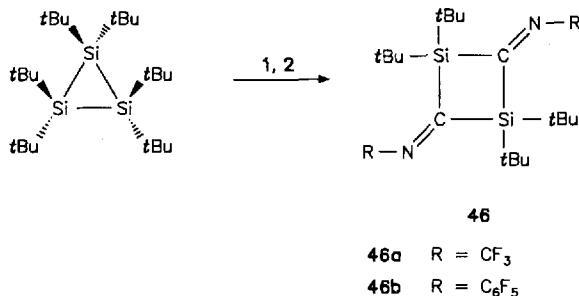


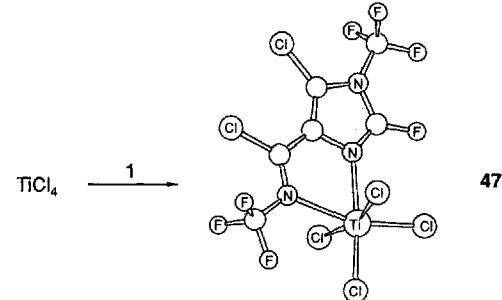
Abb. 2. Molekülstruktur von **45** im Kristall.

2,6-Dimethylphenylisocyanid reagiert mit Tetrakis(2,6-dimethylphenyl)disilen zu einem Disilacyclopropanimin<sup>[76]</sup>. Obgleich auch bei der Photolyse von Hexa-*tert*-butylcyclotrisilan ein Disilen entsteht, scheint nicht dieses, sondern das mitgebildete Silyleen mit Isocyaniden wie **1** oder **2** zu reagieren. Die Kopf-Schwanz-Dimerisierung der hierbei gebildeten intermediären Silaketenimine führt zu den beobachteten 1,3-Disilacyclobutan-2,4-diiminen<sup>[77]</sup> **46**. Das Trifluormethyllderivat **46a** wurde durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt<sup>[77]</sup>.



## 5. Fluorierte Isocyanide als Komplexliganden

Nach den Ergebnissen der PE-Spektroskopie (Abschnitt 3) sollte Trifluormethylisocyanid **1** eine relativ schwache Lewis-Base sein; **1** sollte aber durch die energetisch günstige Lage des  $\pi^*$ -Orbitale ausgesprochen gute  $\pi$ -Acceptor-Eigenschaften aufweisen. Tatsächlich bildet **1** keine Lewis-Säure-Base-Addukte mit  $\text{BF}_3$  oder  $\text{PF}_5$ . Mit der stärkeren Lewis-Säure  $\text{AsF}_5$  erfolgt die Umsetzung vermutlich zu  $\text{CF}_3\text{N}=\text{C}(\text{F})\text{AsF}_4$ <sup>[78]</sup> und auch mit Titanetetrachlorid entsteht kein einfacher Trifluormethylisocyanid-Komplex, sondern es wird durch Verknüpfung dreier

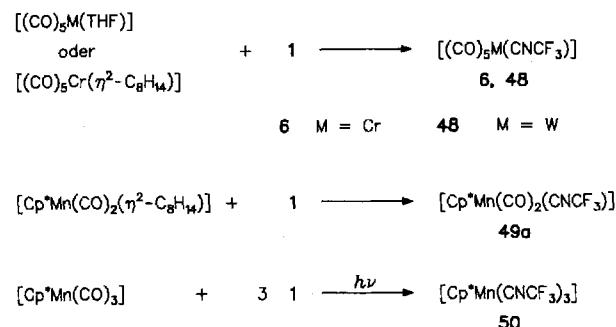


$\text{CF}_3\text{NC}$ -Einheiten ein Imidazolderivat gebildet, das als zweizähniger Ligand im Komplex **47** fungiert<sup>[79]</sup>.

### 5.1. Einkernige Trifluormethylisocyanid-Komplexe und das relative Verhältnis der $\pi$ -Acceptor- und $\sigma$ -Donor-Stärke des $\text{CF}_3\text{NC}$ -Liganden

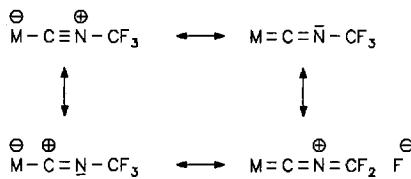
Da Trifluormethylisocyanid **1** sehr leicht polymerisiert, müssen alle Synthesen bei möglichst tiefen Temperaturen in großer Verdünnung erfolgen. Darüber hinaus ist es notwendig, reaktive Komplexfragmente einzusetzen, die z.B. leicht substituierbare Liganden enthalten. Häufig gelingt die Ligandensubstitution auch unter photochemischen Bedingungen.

Schon nach der Synthese der ersten Trifluormethylisocyanid-Komplexe  $[(\text{CF}_3\text{NC})\text{Cr}(\text{CO})_5]$  **6** und  $[(\text{CF}_3\text{NC})\text{W}(\text{CO})_5]$  **48**<sup>[30]</sup> zeigte sich, daß der Trifluormethylisocyanid-Ligand im Vergleich zum Carbonyl-Liganden ein ähnliches oder gar besseres Verhältnis von  $\pi$ -Acceptor- und  $\sigma$ -Donor-Stärke hat. So beobachtet man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Resonanzsignal des *trans*-ständigen CO-Liganden bei höherem Feld als das der *cis*-ständigen<sup>[30]</sup>, während bei den meisten anderen Komplexen mit



der Pentacarbonylchrom-Einheit – Ausnahmen sind die Thiocarbonyl- und Selenocarbonylkomplexe<sup>[80]</sup> – genau der umgekehrte Effekt beobachtet wird. Auch die schwingungsspektroskopischen Daten deuten in diese Richtung, jedoch gestaltet sich eine genaue Analyse der Daten wegen der Kopplung der CO-Schwingungen mit der CN-Schwingung als äußerst schwierig. Weitere Belege erhält man aus den UV-PE-Spektren von **6** und **48**, in denen man nur eine leichte Absenkung der „ $t_{2g}$ “-Niveaus um 0.26 eV<sup>[81]</sup> im Vergleich zu den der Hexacarbonyl-Komplexe<sup>[82]</sup>, jedoch keine Aufspaltung beobachtet. Die Resultate der Röntgen-PE-Spektren deuten dasselbe an<sup>[54]</sup>. So sind die Bin-

dungsenergien der Rumpfelektronen aller Atome des Trifluormethylisocyanid-Liganden in den Komplexen **6** und **48** deutlich geringer als in freiem Trifluormethylisocyanid. Auffallend ist die Abnahme der F-1s-Bindungsenergie um mehr als 1 eV, die sich in einer VB-Beschreibung (VB = valence bond) durch die Beteiligung von Resonanzstrukturen mit Hyperkonjugation erklären läßt (Schema 1).



Schema 1.

Die Strukturuntersuchung des Chromkomplexes **6** in der Gasphase durch Elektronenbeugung<sup>[183]</sup> zeigt neben einer signifikanten Abwinkelung des Moleküls am Isocyanidstickstoffatom (142(4)°) eine leichte Vergrößerung des CN-Abstands auf 122.0(16) pm im Vergleich zu dem in freiem Isocyanid.

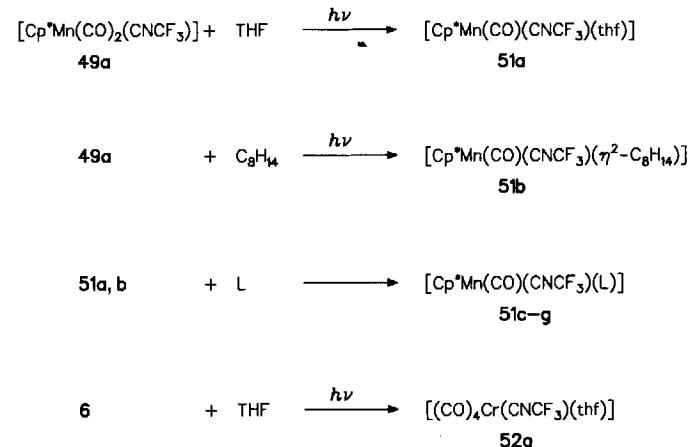
Für einen Vergleich der Verhältnisse von  $\pi$ -Acceptor- und  $\sigma$ -Donor-Stärke anhand der schwingungsspektroskopischen Daten sind Halbsandwich-Mangankomplexe vom Typ  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{CNCF}_3, \text{CO}, \text{CNCH}_3, \text{CS}$ ) **49a-d**<sup>[184]</sup>,  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)\text{L}]$  ( $\text{L} = \text{THF}, \eta^2\text{-C}_8\text{H}_{14}, \text{CH}_3\text{NC}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NC}, \text{PF}_3, \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3, \text{CS}$ ) **51a-h**<sup>[85]</sup> und  $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})(\text{L})(\text{CNCF}_3)]$ <sup>[186]</sup> ( $\text{L} = \text{CO}, \text{CNCH}_3$ ) wesentlich besser geeignet als **6** und **48**. Die IR-Daten von **50** [ $\nu(\text{CN}) = 1948, 1823 \text{ cm}^{-1}$ ] zeigen zweifelsfrei, daß auch in den Verbindungen **49a** und **51** die Bande zwischen 1650 und 1850  $\text{cm}^{-1}$  der CN-Valenzschwingung des Trifluormethylisocyanid-Liganden zuzuordnen ist. Im Falle der Komplexe **51** liegen sie für Donor-Liganden wie THF sogar unterhalb 1700  $\text{cm}^{-1}$ , d.h. die Bindungsordnung der CN-Bindung des Isocyanid-Liganden ist ungefähr zwei. Ein Vergleich der nach Cotton und Kraihanzel<sup>[187]</sup> berechneten Kraftkonstanten der CO-Valenzschwingung dieser Komplexe (Tabelle 2) ermöglicht eine Abschätzung des Verhältnisses von  $\pi$ -Acceptor- und  $\sigma$ -Donor-Stärke des

Tabelle 2. Schwingungsspektroskopische Daten der Halbsandwich-Mangankomplexe  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$  und  $[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)\text{L}]$ ; aufgenommen in *n*-Pentan.

$\text{L} =$	CO	$\text{CNCH}_3$	CS
$[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$			
$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	2010, 1918	1940, 1893	1996, 1945
$\nu(\text{CN}) [\text{cm}^{-1}]$		2105	
$k(\text{CO}) [\text{N cm}^{-1}]$	15.45	14.83	15.68
$[\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})(\text{CNCF}_3)\text{L}]$			
$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	2007, 1945	1939	1988
$\nu(\text{CN}) [\text{cm}^{-1}]$	1810	1762, 2129	1831
$k(\text{CO}) [\text{N cm}^{-1}]$	15.77	15.1	15.9

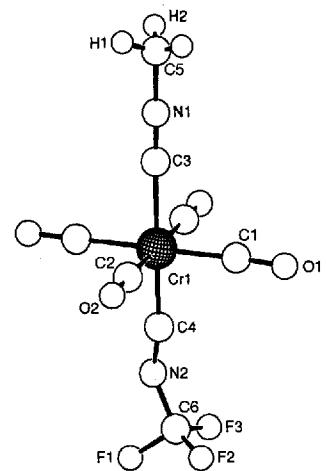
Trifluormethylisocyanid-Liganden im Vergleich zu dem anderer Liganden. Die CO-Valenzkraftkonstante ist ein Maß für die Bindungsordnung der CO-Bindung und somit für die Beteiligung der CO-Liganden an der Rückbindung. Ist der Wert der Konstanten groß, bedeutet dies, daß die CO-Liganden in geringem Maße

und somit die anderen Liganden in hohem Maße an der Rückbindung beteiligt sind. Dies ist bei den bekannten starken  $\pi$ -Acceptor-Liganden CS,  $\text{PF}_3$  und offensichtlich auch bei  $\text{CF}_3\text{NC}$  der Fall.

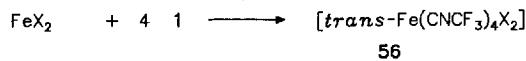
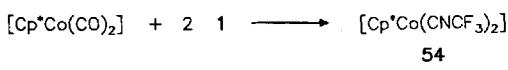


Weitere Hinweise auf die außergewöhnlichen Eigenschaften des Trifluormethylisocyanid-Liganden ergeben sich aus Ligandensubstitutionsreaktionen an **49a** und **6**, bei denen ausschließlich ein Carbonyl-Ligand substituiert wird<sup>[85, 88]</sup>. Durch Austausch eines thf-Liganden gelingt die Synthese von **52b**, das bevorzugt als *trans*-Isomer gebildet wird. Diese Verbindung enthält nun sämtliche zu vergleichenden Liganden in einem Molekül. Die Strukturbestimmung durch Kristallstrukturanalyse zeigt signifikante Unterschiede in den Cr-C-Bindungslängen zu den Liganden (Abb. 3). So ist die Bindung zum Trifluormethylisocyanid-Liganden ca. 20 pm kürzer als die Bindung zum Methylisocyanid-Liganden und sogar deutlich kürzer als zu den Carbonyl-Liganden. Ein weiterer auffallender Unterschied zwischen den beiden Isocyanid-Liganden ist die deutliche Abwinkelung des Trifluormethylisocyanid-Liganden im Gegensatz zum fast linearen Methylisocyanid-Liganden<sup>[88]</sup>.

Die Molybdän- und Wolframkomplexe **53** liegen nach den NMR-Daten in der meridionalen Form<sup>[89]</sup> vor. Durch Austausch der Carbonyl-Liganden in  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$  gelingt die Synthese des Halbsandwich-Komplexes **54**, der durch Zugabe von Halogenen zu

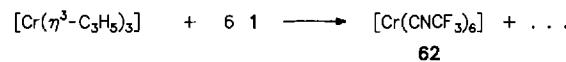
Abb. 3. Molekülstruktur von *trans*-**52b** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Cr1-C1 188.2(5), Cr1-C2 189.8(5), Cr1-C3 201.7(5), Cr1-C4 181.4(6), C3-N1 113.9(6), C4-N2 125.0(8), C3-N1-C5 179.7(3), C4-N2-C6 141.2(7).

**55** oxidiert werden kann<sup>[90]</sup>. Die Stabilität dieser Verbindungen sinkt mit zunehmender Elektronegativität des Halogenliganden. Infolge der geringeren Ladungsdichte am Zentralatom kommt es in der Reihe I < Br < Cl zu einer deutlichen Verschiebung der NC-Valenzschwingung zu höheren Wellenzahlen und einer Hochfeldverschiebung der <sup>13</sup>C-Resonanzsignale des Isocyanidkohlenstoffatoms. [Cp\*Co(CNCF<sub>3</sub>)I<sub>2</sub>] kristallisiert unter Bildung von Iodketten mit einem Molekül I<sub>2</sub> pro Formeleinheit. Diese verknüpfen die Cp\*Co(CNCF<sub>3</sub>)-Einheiten<sup>[91]</sup>; die I<sub>2</sub>-Einheiten sind jedoch fehlgeordnet.



Die Reaktion von FeBr<sub>2</sub> oder FeI<sub>2</sub> mit **1** führt primär zu *trans*-**56**, das sich in Dichlormethan langsam in das *cis*-Isomer **57** umwandelt<sup>[92]</sup>. Interessant ist die Reaktion von Kupfer(I)-halogeniden mit **1** in Dichlormethan. In Gegenwart eines Überschusses an **1** löst sich das Kupferhalogenid unter Bildung von **58** vollständig auf. Diese löslichen Komplexe mit einer unbekannten Zahl an Isocyanid-Liganden spalten jedoch leicht **1** ab, wobei **59** in Form perlmuttartiger blättchenförmiger Kristalle entsteht. Diese sind in nichtkoordinierenden Solventien unlöslich, in Acetonitril hingegen löslich. Sowohl das <sup>19</sup>F- als auch das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum solcher Lösungen belegen das Vorhandensein von koordiniertem Trifluormethylisocyanid<sup>[93]</sup>.

Infolge der Instabilität von **1** gestaltet sich die Herstellung homoleptischer Trifluormethylisocyanid-Komplexe schwierig. Am leichtesten gelingt die Synthese des Nickelkomplexes **60** aus Tetracarbonylnickel<sup>[94]</sup>. Die Umsetzung mit Bis( $\eta^4$ -butadien)-carbonyleisen liefert in mäßigen Ausbeuten **61** neben [Fe<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>NC)<sub>9</sub>] **64**<sup>[95]</sup>. Ebenso wie [Fe(CO)<sub>5</sub>]<sup>[96]</sup> und [Fe(CNR)<sub>5</sub>] (R = Et, iPr, tBu)<sup>[97]</sup> ist der Trifluormethylisocyanid-Komplex **61** mit vermutlich trigonal-bipyramidaler Struktur auf der NMR-Zeitskala nicht starr. Die Synthese von Hexakis(trifluormethylisocyanid)chrom **62** gelang nach vielen erfolglosen Versuchen in niedrigen Ausbeuten durch Umsetzung von Trisallyl-



chrom mit Isocyanid **1**<sup>[98]</sup>. Die Strukturanalyse zeigt die erwartete oktaedrische Koordination der Trifluormethylisocyanid-Liganden. Doch treten in dem Molekül vier kristallographisch unterschiedliche Isocyanid-Liganden auf, die sich durch die Abwinkelung am Isocyanidstickstoffatom unterscheiden. Interessanterweise steht in *trans*-Position zum Isocyanid-Liganden mit großem C-N-C-Bindungswinkel einer mit kleinem C-N-C-Bindungswinkel.

## 5.2. Mehrkernige Trifluormethylisocyanid-Komplexe

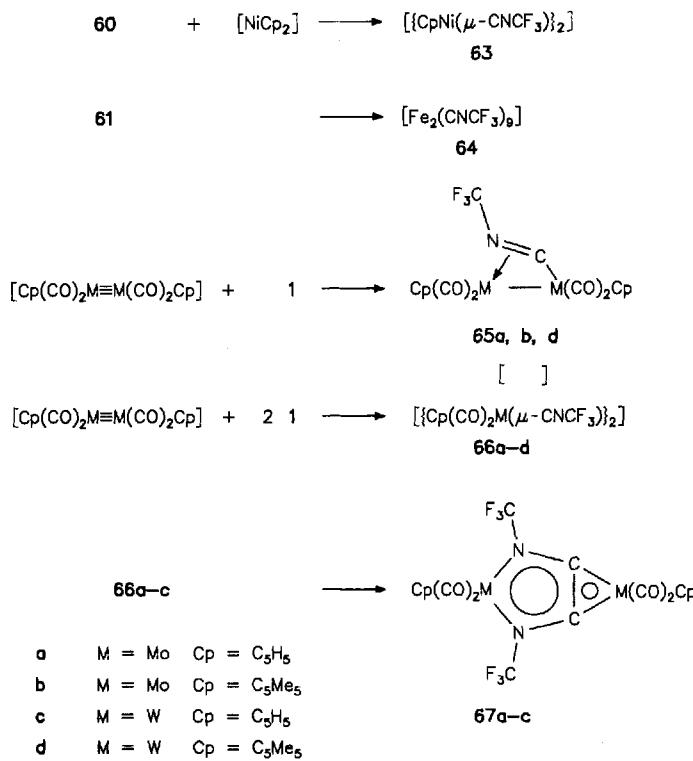
Wie der Carbonyl-Ligand sollte Trifluormethylisocyanid nicht nur als terminaler Ligand in einkernigen Komplexen, sondern auch als überbrückender Ligand in zwei- und mehrkernigen Komplexen und Clustern auftreten können. Wegen seiner großen  $\pi$ -Acceptor-Fähigkeit sollte die Bevorzugung der Brückenposition beim Trifluormethylisocyanid-Liganden besonders ausgeprägt sein, da nach Berechnungen von Howell et al.<sup>[99]</sup> starke  $\pi$ -Acceptor-Liganden die Brückenposition bevorzugen, was im Falle des Thiocarbonyl-Liganden auch gefunden wird<sup>[100]</sup>.

### 5.2.1. Zweikernige Trifluormethylisocyanid-Komplexe

Zweikernige Trifluormethylisocyanid-Komplexe konnten bisher von Nickel<sup>[94]</sup>, Eisen<sup>[95]</sup>, Molybdän<sup>[101]</sup>, Ruthenium<sup>[102]</sup> und Wolfram<sup>[103]</sup> synthetisiert werden. Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) $\mu$ -trifluormethylisocyanidnickel **63** entsteht wie der entsprechende Carbonyl-Komplex bei der Umsetzung von Tetrakis(trifluormethylisocyanid)nickel **60** mit Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel. Nach den spektroskopischen Daten überbrücken die beiden Isocyanid-Liganden die Nickelatome.

[Fe<sub>2</sub>(CNCF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>( $\mu$ -CNCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **64** bildet sich bereits bei Raumtemperatur bei der Zersetzung von **61**. Nach den spektroskopischen Daten<sup>[95]</sup> hat **64** eine zu [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>[104]</sup> und [Fe<sub>2</sub>(CNEt)<sub>9</sub>]<sup>[105]</sup> analogen Struktur. Ein Austausch der terminalen Liganden gegen die überbrückenden Liganden findet auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur nicht statt. [Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>( $\mu$ -CNCF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **71** entsteht als Nebenprodukt bei der Umsetzung von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(CH<sub>3</sub>CN)] oder [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] mit **1**<sup>[102]</sup>. Im Gegensatz zum äußerst instabilen [Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>[106]</sup> ist **71** eine sehr stabile Verbindung. Nach seinen spektroskopischen Daten ist **71** strukturanalogen zu [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>]<sup>[104]</sup> und [Ru<sub>2</sub>(CNiPr)<sub>9</sub>]<sup>[107]</sup>.

Besonders deutlich wird die Tendenz des Trifluormethylisocyanid-Liganden zur Brückenbildung bei den Verbindungen **66** (M = Mo, W; Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)<sup>[101, 103]</sup>. Sowohl in den Carbonyl-Analoga<sup>[108]</sup> als auch in den Substitutionsprodukten<sup>[109]</sup> mit nichtfluorierten Isocyaniden findet man ausschließlich terminale Liganden. Die Synthese der Verbindungen erfolgt

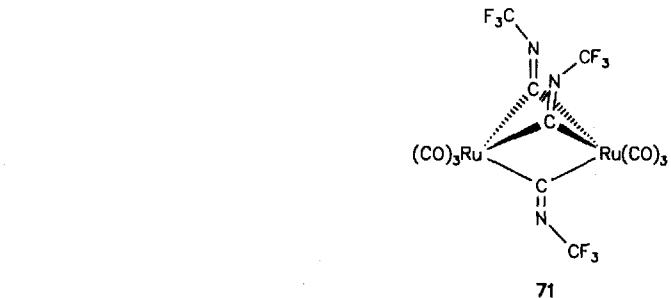
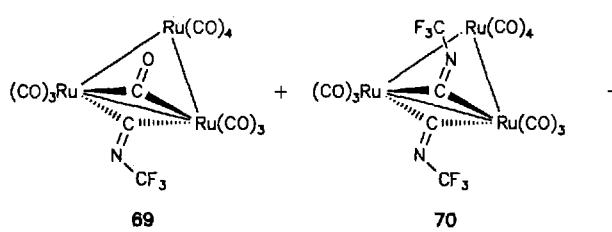
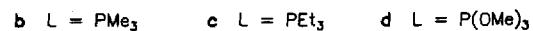
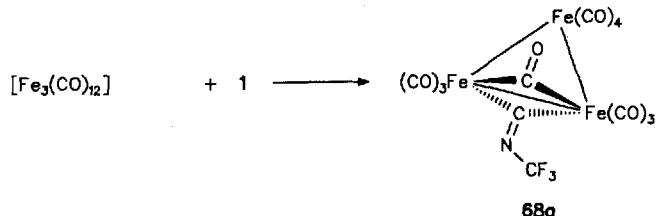


tiefviolette 67 umwandelt. Die Strukturen beider Verbindungstypen sind durch eine Kristallstrukturanalyse (Abb. 4) gesichert.

Verbindung 67 ist trotz ungerader Elektronenzahl an den Metallzentren (bei formaler Zählweise) diamagnetisch. Wie es zu der leichten Dimerisierung unter Bildung des Diazabutatrien-Liganden kommt, ist noch ungeklärt. Jedenfalls verläuft diese Reaktion wesentlich übersichtlicher als die Reaktionen von Niob(III)- und Tantal(III)-Verbindungen mit *tert*-Butylisocyanid, bei denen ebenfalls dimere Isocyanide als Liganden auftreten<sup>[111]</sup>. Die reduktive Kupplung koordinierter Isocyanid- und Carbonyl-Liganden war Gegenstand ausführlicher sowohl experimenteller als auch theoretischer Studien der Arbeitsgruppen von Lippard<sup>[112]</sup>, Filippou<sup>[113]</sup> und R. Hoffmann<sup>[114]</sup>.

### 5.2.2. Dreikernige Trifluormethylisocyanid-Cluster

Die dreikernigen Carbonyl-Cluster der Eisengruppe  $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$  ( $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$ ) haben äußerst interessante Dynamik- und Struktureigenschaften. Im Festkörper weist  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  zwei unterschiedliche Arten von Eisenatomen auf: zwei mit jeweils drei terminalen und zwei überbrückenden Liganden und eines mit vier terminalen Liganden. Diese Triesencluster sind



durch Addition von 1 an die Metall-Metall-Dreifachbindung von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ <sup>[101, 103]</sup>. Primär addiert sich ein Molekül 1 unter Bildung der Komplexe 65 mit einem  $\mu_2\text{-}\eta^2$ -überbrückenden Trifluormethylisocyanid-Liganden. Diese Komplexe haben nach ihren spektroskopischen Daten eine dem entsprechenden Phenylisocyanid-Komplex<sup>[110]</sup> analoge Struktur. Die Reaktion mit einem Überschuß an 1 liefert je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Produkte. Bei 0 °C wird das rote Dimer 66 gebildet, das sich aber bei Raumtemperatur in das

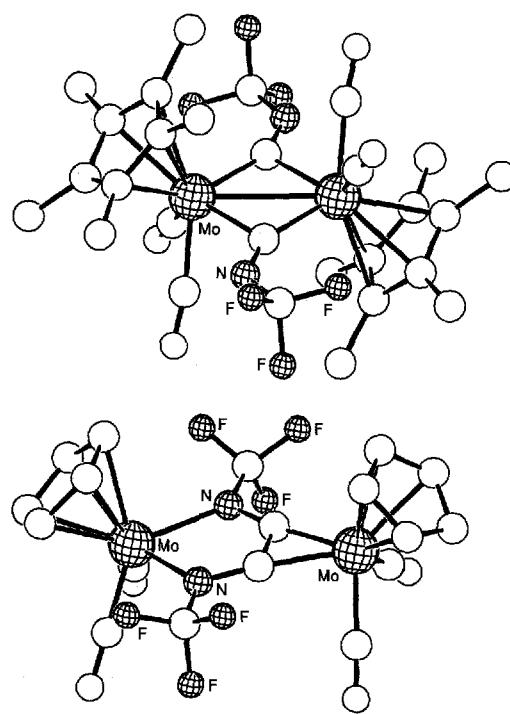


Abb. 4. Molekülstruktur von 66b (oben) und 67a (unten) im Kristall.

annähernd  $C_{2v}$ -symmetrisch<sup>[115]</sup>. Die entsprechenden Ruthenium-<sup>[116]</sup> und Osmiumverbindungen<sup>[117]</sup> und deren Derivate haben dagegen ausschließlich terminale Liganden und somit  $D_{3h}$ -Symmetrie.

Die Synthese der Trifluormethylisocyanid-substituierten Derivate erfolgt durch Ersatz eines Carbonyl- oder besser eines labilen Acetonitril-Liganden. Die Kristallstrukturanalysen der isostrukturellen Eisen- **68a**<sup>[118]</sup> und Rutheniumverbindung **69**<sup>[102]</sup> zeigen, daß der Trifluormethylisocyanid-Ligand wiederum die Brückenposition besetzt und somit auch der Rutheniumverbindung (Abb. 5) die  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ -Struktur aufzwingt. Herkömmliche Isocyanide nehmen hingegen eine axiale terminale Position ein<sup>[119]</sup>.

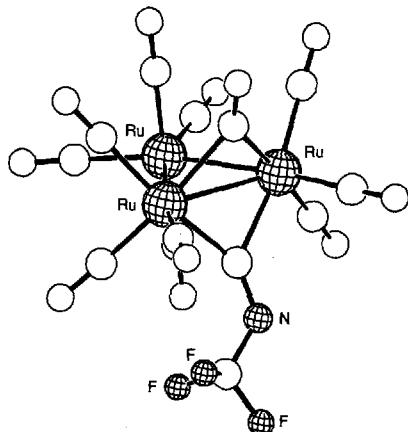
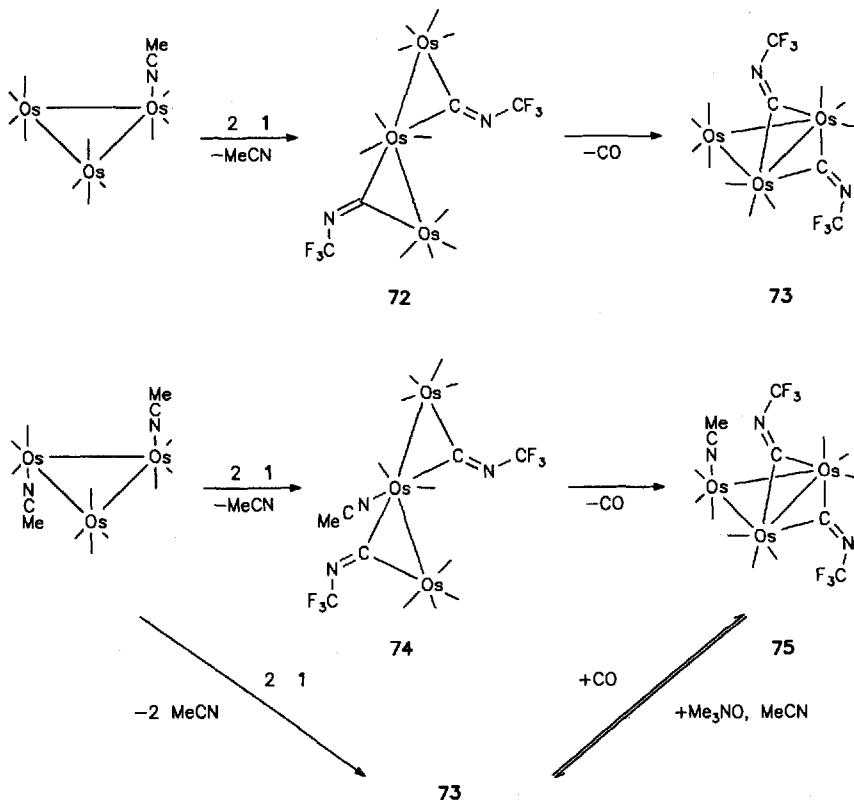


Abb. 5. Molekülstruktur von **69** im Kristall.

Versucht man, die entsprechende Osmiumverbindung durch Substitution des labilen Acetonitril-Liganden in  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{CH}_3\text{CN})]$  zu synthetisieren, so isoliert man die Verbindung **72**



und deren Folgeprodukt **73**<sup>[120]</sup>. Cluster **72** ist ein Derivat des hypothetischen  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{13}]$  und somit ein mögliches Strukturmodell für Ligandenadditionsprodukte bei Reaktionen mit  $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ -Clustern. Untersuchungen der Ligandensubstitution und Clusterfragmentierung ergeben bei diesen Verbindungen ein Geschwindigkeitsgesetz, das mit einem dissoziativen und assoziativen Mechanismus interpretiert wurde<sup>[121]</sup>. Die Isolierung, Strukturbestimmung und Weiterreaktion von **72** als metastabile Zwischenstufe einer solchen Reaktion trägt zum Verständnis des Mechanismus dieser Reaktionen bei, die in der Clusterchemie von grundlegendem Interesse sind<sup>[122]</sup>.

Die Verbindung **72** ist ein „offener“ Triosmiumcluster, in dem die beiden  $\text{CNCF}_3$ -Liganden je eine Metall-Metall-Bindung überbrücken. Die beiden Trifluormethylisocyanid-Liganden sind strukturell inäquivalent (Abb. 6). Einer der beiden Isocyanid-Liganden ist auf der Innenseite, der andere auf der Außenseite des offenen Metalldreiecks gebunden. Dies gilt bei tiefen Temperaturen auch für die Struktur in Lösung. Bei  $-34^\circ\text{C}$  findet man im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zwei Singulette im Intensitätsverhältnis von 1:1, die jedoch bei Temperaturerhöhung aufgrund eines bislang unbekannten Austauschprozesses koaleszieren, so daß bei Raumtemperatur nur ein breites Signal bei  $\delta = -60.2$  beobachtet wird.

Noch erstaunlicher ist es, daß auch bei der Reaktion von  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  mit 1 der „offene“ Cluster **74** isoliert und strukturell charakterisiert werden konnte, der unter Abgabe eines Acetonitril-Liganden oder eines Carbonyl-Liganden zu **73** (Abb. 6) bzw. **75** weiterreagieren kann<sup>[123]</sup>. Die Addition eines Trifluormethylisocyanid-Liganden unter Öffnung der Metall-Metall-Bindung scheint also erfolgreich mit der Substitution des zweiten Acetonitril-Liganden zu konkurrieren. Die Strukturen der Verbindungen **74** und **75** sind bis auf den verbleibenden Acetonitril-Liganden denen der nichtsubstituierten Verbindungen **72** bzw. **73** sehr ähnlich. Die beiden  $\text{CNCF}_3$ -Liganden in **75** bleiben auch in Lösung inäquivalent, während im Spektrum von **74** bei Temperaturerhöhung Signalverbreitung einsetzt.

Dodecacarbonylriesen ist in Lösung nicht starr; alle Carbonyl-Liganden sind auf der NMR-Zeitskala selbst bei  $-150^\circ\text{C}$  äquivalent<sup>[124]</sup>. Dieser sehr niedrigerenergetische Prozeß ( $\Delta G^\ddagger < 6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) wurde von Cotton und Troup mit einem „merry-go-round“-Mechanismus erklärt, der das simultane Öffnen und Schließen der Carbonylbrücken erfordert. Ein alternativer Mechanismus, der von B. F. G. Johnson vorgeschlagen wurde<sup>[125]</sup>, beinhaltet eine Rotation des Eisendreiecks um die  $C_2$ -Achse, was zu einer nichtüberbrückten  $D_3$ -symmetrischen Struktur führt. Weitere Rotation ergibt eine Struktur mit  $\mu_3$ -Carbonyl-Liganden. Neuere EXAFS-Untersuchungen<sup>[126]</sup> zeigen, daß in gefrorenen Hexanlösungen  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  höchstwahrscheinlich eine  $D_3$ -symmetrische Struktur aufweist, während gefrorene Lösungen in

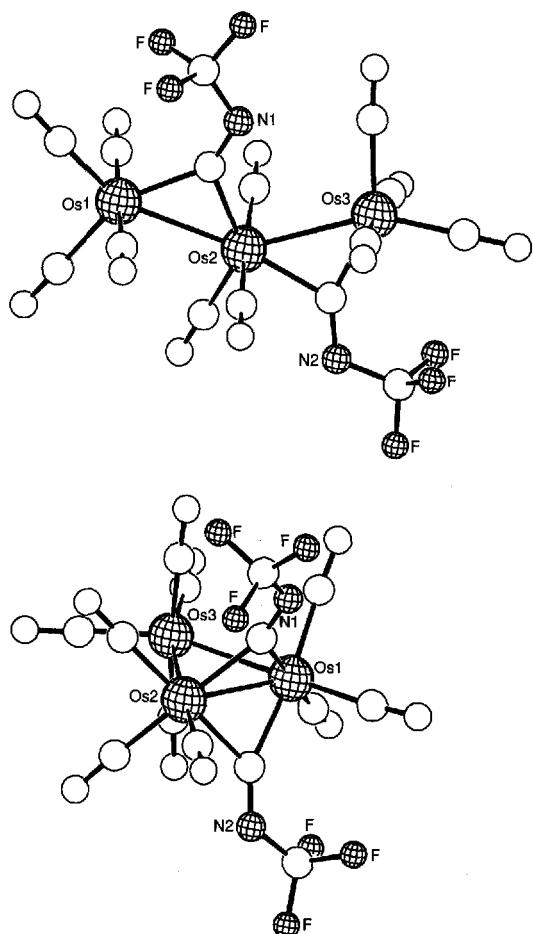


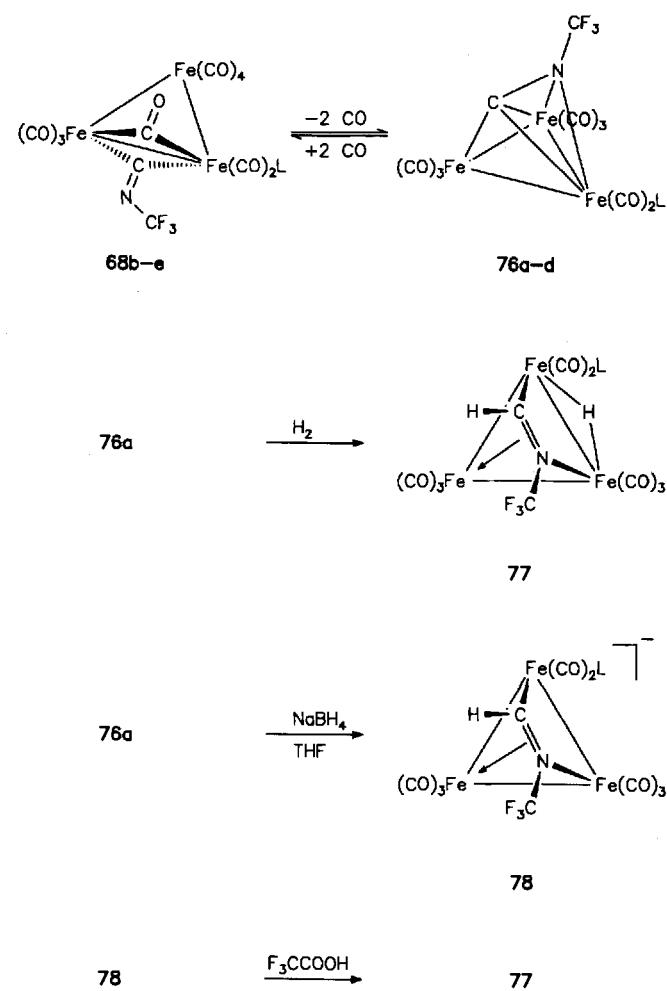
Abb. 6. Molekülstruktur von 72 (oben) und 73 (unten) im Kristall.

gefrorene Lösungen in polarerem Dichlormethan sowohl unverbrückte als auch verbrückte Strukturen enthalten.

Phosphan- und Phosphitderivate wurden mit dem Ziel synthetisiert, die Aktivierungsbarriere dieses Liganden austauschprozesses zu erhöhen; dennoch gelang es in keinem Fall, durch Temperaturniedrigung den Austauschprozeß vollständig einzufrieren<sup>[127]</sup>. Johnson et al.<sup>[127]</sup> haben die Signalmuster der Spektren mit Hilfe des Ligandenpolyedermodells erklärt, während Mann et al.<sup>[128]</sup> zeigten, daß sich die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{L}]$ ,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{L}_2]$  und  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{L}_3]$  ( $\text{L}$  = Phosphan- oder Phosphit-Ligand) auch unter Annahme des „merry-go-round“-Mechanismus erklären lassen. Der Dreieisencluster **68a**<sup>[129]</sup> war das erste Derivat von Dodecacarbonyltriiesen, von dem bei  $-110^\circ\text{C}$  ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erhalten werden konnte, das dem der starren Festkörperstruktur entspricht. Jedoch war eine eindeutige Signalzuordnung nicht möglich. Erst die Einführung zusätzlicher Phosphan- oder Phosphit-Liganden in den Verbindungen **68b–e** ermöglichte eine zweifelsfreie Signalzuordnung, auch bei der Stammverbindung. Wird die Temperatur erhöht, kommt es auch bei diesen Verbindungen zu einem Austausch bestimmter Carbonyl-Liganden. Ein Mechanismus, der mit den experimentellen Befunden in Einklang steht und den Trifluormethylisocyanid-Liganden in seiner bevorzugten Brückenposition beläßt, wurde von Lentz und Marschall vorgeschlagen<sup>[130]</sup>. Später hat Mann<sup>[131]</sup> gezeigt, daß sich unsere Spektren auch mit einem Mechanismus

erklären lassen, bei dem es zu einer konzentrierten Öffnung und Schließung von Brücken kommt. Nach sechs Zwischenstufen mit terminalem  $\text{CNCF}_3$ -Liganden bildet sich schließlich wieder ein Isomer mit überbrückendem Trifluormethylisocyanid-Liganden. Johnson et al. haben kürzlich ihr Ligand-Polyeder-Modell auf diese Verbindungen angewendet und gezeigt, daß man auch hiermit zu einer Erklärung der experimentellen Daten gelangen kann<sup>[132]</sup>.

Im Verlaufe der Untersuchungen der Verbindungen **68b–e** ( $\text{L} = \text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\text{P}(\text{OEt})_3$ ) fiel auf, daß diese bei leichter Temperaturerhöhung reversibel Kohlenmonoxid unter Bildung der Clusterverbindungen **76a–d** abspalten<sup>[133]</sup>. Die Verbindungen **76a–d** sind die ersten Cluster mit einem  $\eta^2$ -( $\mu_3$ -C- $\mu_2$ -N)-überbrückenden Trifluormethylisocyanid-Liganden, der



als Sechs-Elektronen-Donorligand fungiert. Die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung ist senkrecht in bezug auf eine Eisen-Eisen-Bindung orientiert. Diese Koordinationsart findet man auch in  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CN}t\text{Bu})]$ <sup>[119a]</sup>. Ein  $\eta^2$ -( $\mu_3$ -C- $\mu_2$ -O)-überbrückender Carbonyl-Ligand konnte 1979 erstmals in  $[\text{Cp}_3\text{Nb}_3(\text{CO})_7]$  durch W. A. Herrmann et al. nachgewiesen werden<sup>[134]</sup> und eine vergleichbare Koordination von CO an zwei oder drei Metallzentren wird bei der Adsorption von Kohlenmonoxid an Metalloberflächen diskutiert<sup>[135]</sup>. Metallcluster wurden mehrfach als stark vereinfachte Modelle für Zwischenstufen bei Reaktionen an Metall-

oberflächen heterogener Katalysatoren vorgeschlagen<sup>[136]</sup>. Ausgehend von diesen Überlegungen wurde **76c** ( $L = P(OMe)_3$ ) mit molekularem Wasserstoff umgesetzt. Hierbei bilden sich bereits unter milden Bedingungen nahezu quantitativ der Hydrido- $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}N\text{-}(trifluormethyl)formimidoyl-Eisencluster$  **77**<sup>[133]</sup> (Abschnitt 5.3).

### 5.3. Reaktionen des koordinierten Trifluormethylisocyanid-Liganden

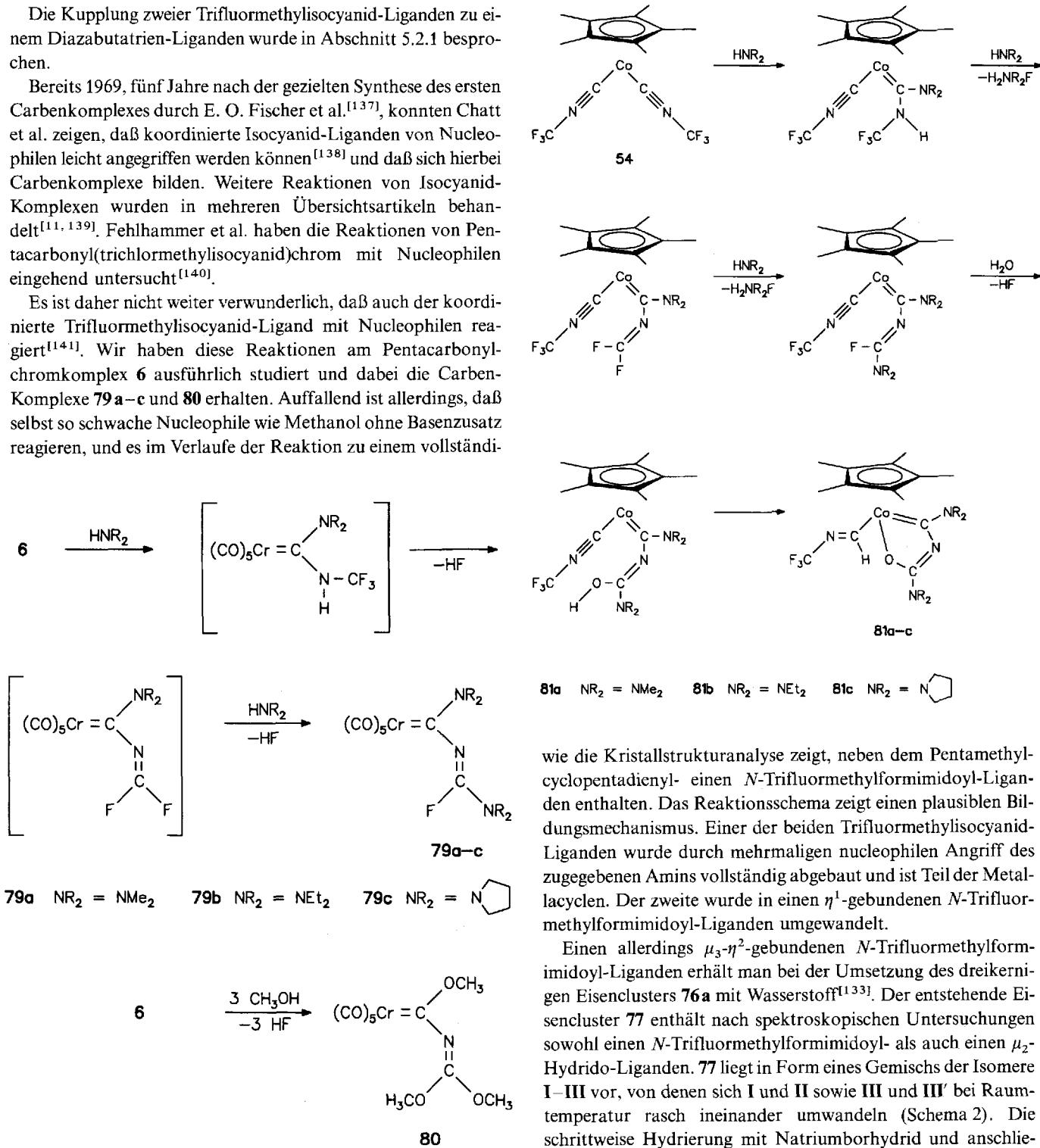
Die Kupplung zweier Trifluormethylisocyanid-Liganden zu einem Diazabutatrien-Liganden wurde in Abschnitt 5.2.1 besprochen.

Bereits 1969, fünf Jahre nach der gezielten Synthese des ersten Carbenkomplexes durch E. O. Fischer et al.<sup>[137]</sup>, konnten Chatt et al. zeigen, daß koordinierte Isocyanid-Liganden von Nucleophilen leicht angegriffen werden können<sup>[138]</sup> und daß sich hierbei Carbenkomplexe bilden. Weitere Reaktionen von Isocyanid-Komplexen wurden in mehreren Übersichtsartikeln behandelt<sup>[11, 139]</sup>. Fehlhammer et al. haben die Reaktionen von Pentacarbonyl(trichlormethylisocyanid)chrom mit Nucleophilen eingehend untersucht<sup>[140]</sup>.

Es ist daher nicht weiter verwunderlich, daß auch der koordinierte Trifluormethylisocyanid-Ligand mit Nucleophilen reagiert<sup>[141]</sup>. Wir haben diese Reaktionen am Pentacarbonylchromkomplex **6** ausführlich studiert und dabei die Carben-Komplexe **79a–c** und **80** erhalten. Auffallend ist allerdings, daß selbst so schwache Nucleophile wie Methanol ohne Basenzusatz reagieren, und es im Verlaufe der Reaktion zu einem vollständi-

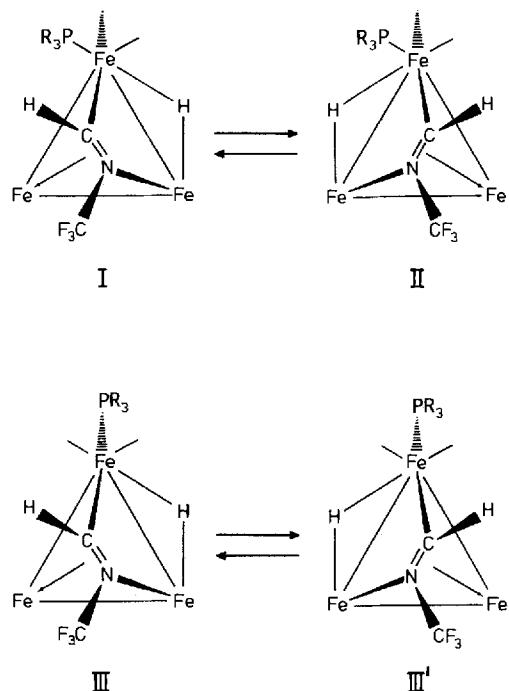
gen Abbau der normalerweise inerten Trifluormethylgruppe kommt. Die Hoffnung, durch Einsatz von Hydrazinderivaten fluorierte Heterocyclen aufzubauen zu können, erfüllt sich nicht, da auch der letzte Fluorsubstituent nucleophil substituiert wird<sup>[141]</sup>.

Einen unerwarteten Verlauf nahm die Reaktion von (Pentamethylcyclopentadienyl)bis(trifluormethylisocyanid)cobalt **54** mit Nucleophilen<sup>[142]</sup>. Nur in Gegenwart von Wasser konnten Produkte isoliert werden, und zwar die Cobaltacyclen **81**, die,



wie die Kristallstrukturanalyse zeigt, neben dem Pentamethylcyclopentadienyl- einen *N*-Trifluormethylformimidoyl-Liganden enthalten. Das Reaktionsschema zeigt einen plausiblen Bildungsmechanismus. Einer der beiden Trifluormethylisocyanid-Liganden wurde durch mehrmaligen nucleophilen Angriff des zugegebenen Amins vollständig abgebaut und ist Teil der Metalacyclen. Der zweite wurde in einen  $\eta^1$ -gebundenen *N*-Trifluormethylformimidoyl-Liganden umgewandelt.

Einen allerdings  $\mu_3\text{-}\eta^2$ -gebundenen *N*-Trifluormethylformimidoyl-Liganden erhält man bei der Umsetzung des dreikernigen Eisenclusters **76a** mit Wasserstoff<sup>[133]</sup>. Der entstehende Eisencluster **77** enthält nach spektroskopischen Untersuchungen sowohl einen *N*-Trifluormethylformimidoyl- als auch einen  $\mu_2$ -Hydrido-Liganden. **77** liegt in Form eines Gemisches der Isomere **I–III** vor, von denen sich **I** und **II** sowie **III** und **III'** bei Raumtemperatur rasch ineinander umwandeln (Schema 2). Die schrittweise Hydrierung mit Natriumborhydrid und anschlie-



Schema 2. Strukturisomere der Verbindung 77 (nur das Clustergerüst ist abgebildet).

Bende Protonierung des anionischen Clusters **76** mit Trifluoressigsäure führt ebenfalls zu **77**, jedoch mit einem anderen Isomerenverhältnis von **I**, **II** und **III** (siehe Abschnitt 5.2.2).

#### 5.4. Komplexe mit anderen fluorierten Isocyanid-Liganden

Die Koordinationschemie von fluorierten Isocyaniden – mit Ausnahme von Trifluormethylisocyanid – steht erst am Anfang. Von Perfluorpropyl-, Perfluorbutyl-, Dichlorfluormethyl-, Dichlortrifluorethyl-, Tetrachlorfluorethyl-, Fluormethyl- und Difluormethylisocyanid kennt man die entsprechenden Chromkomplexe **7**, **8**, **13**<sup>[26]</sup>, **15**, **16**<sup>[28]</sup>, **17** bzw. **18**<sup>[29]</sup>. Vom Difluormethylisocyanid-Komplex **18** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor<sup>[143]</sup> [ $\text{Cr-CN}$  195.6(2),  $\text{Cr-CO}_{\text{trans}}$  190.0(2),  $\text{Cr-CO}_{\text{cis}}$  190.9–191.5(2) pm]. Eine etwas längere Metall-Kohlenstoff-Bindung zum Isocyanid-Liganden und eine im Vergleich zu den *cis*-ständigen Carbonyl-Liganden geringfügig verkürzte Bindung zum *trans*-ständigen belegen das schon aus spektroskopischen Daten<sup>[28]</sup> ermittelte niedrigere Verhältnis der  $\pi$ -Acceptor- und  $\sigma$ -Donor-Stärke des Difluormethylisocyanid-Liganden. Von 2-Fluorethyl- und 2,2,2-Trifluorethylisocyanid wurden die Komplexe  $[\text{Ru}(\text{tpp})(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{F})_2]$ ,  $[\text{Ru}(\text{tpp})(\text{CNCH}_2\text{CF}_3)_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{tpp})(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{F})_2]\text{SO}_3\text{CF}_3$  ( $\text{tpp} = \text{meso-Tetraphenylporphyrin}$ ) beschrieben<sup>[20]</sup>. Im Falle der erst kürzlich erstmals synthetisierten fluorierten Alkenylisocyanide sind die Chromkomplexe **19**, **20**<sup>[29]</sup> und **23**<sup>[37]</sup> bekannt. Das Ergebnis der Kristallstrukturuntersuchung von **19** (Abb. 7) zeigt eine etwas längere Metall-Kohlenstoff-Bindung zum koordinierten Isocyanid im Vergleich zu der der Carbonyl-Liganden<sup>[29]</sup>.

Reaktion von **19** mit Pyrrolidin führt unter vollständigem Abbau des Komplexes zu  $(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})_3[\text{CrF}_6]$ <sup>[144]</sup>. Durch Dimerisierung von **19** sind erstmals Komplexe von 1,2,3,3,4,4-Hexa-

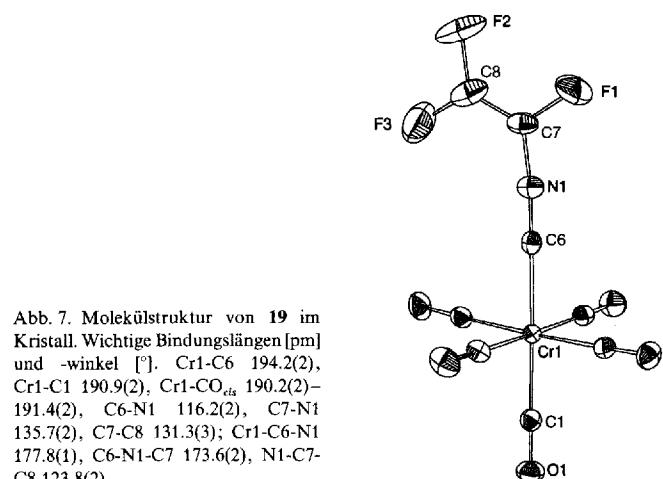


Abb. 7. Molekülstruktur von **19** im Kristall. Wichtige Bindungsängen [pm] und -winkel [ $^{\circ}$ ].  $\text{Cr1-C6}$  194.2(2),  $\text{Cr1-C1}$  190.9(2),  $\text{Cr1-CO}_{\text{cis}}$  190.2(2)–191.4(2),  $\text{C6-N1}$  116.2(2),  $\text{C7-N1}$  135.7(2),  $\text{C7-C8}$  131.3(3);  $\text{Cr1-C6-N1}$  177.8(1),  $\text{C6-N1-C7}$  173.6(2),  $\text{N1-C7-C8}$  123.8(2).

fluor-1,2-diisocyancyclobutan **22a, b** zugänglich<sup>[34]</sup>. Die Kristallstrukturanalyse des *cis*-Isomers (Abb. 8) demonstriert, daß es durchaus möglich ist, zwei sperrige Substituenten auf derselben Seite des Cyclobutanrings zu koordinieren. Die beiden

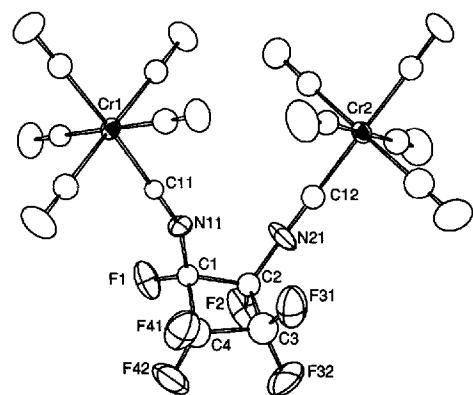
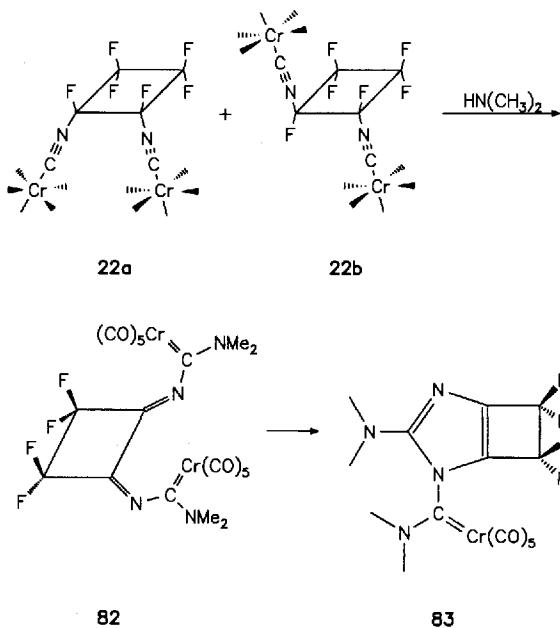


Abb. 8. Molekülstruktur von **22a** im Kristall.

Chromatome sind annähernd oktaedrisch umgeben, und die Metall-Kohlenstoff-Bindungen [188.1(7)–191.4(6) pm] zu den Carbonyl-Liganden sind ähnlich lang und unterscheiden sich vor allem nicht signifikant von denjenigen zu den Isocyanidkohlenstoffatomen [ $\text{Cr1-C11}$  190.3(6),  $\text{Cr2-C21}$  190.0(6) pm].

Zusätzlich deuten die Lagen der intensiven Carbonylbanden in den IR-Spektren darauf hin, daß auch diese fluorierten Diisocyanide hervorragende  $\pi$ -Acceptor-Liganden sind. Entsprechend leicht reagiert **22a, b** mit Nucleophilen wie Dimethylamin. Unter nucleophilem Angriff auf beide Isocyanidkohlenstoffatome und HF-Eliminierung bildet sich primär der Dicarbenkomplex **82**, der sich in Form tiefblauer, bei Raumtemperatur instabiler Kristalle isolieren läßt. Wie das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse zeigt, ist das freie Elektronenpaar an N1 in Richtung auf das p-Orbital an C16 ausgerichtet (Abb. 9), was die leichte Cyclisierung zum Imidazolring unter Abspaltung einer Pentacarbonylchrom-Einheit ermöglicht. Hierbei bildet sich der stabile Carben-Komplex **83**. Sollte sich diese Reaktion verallgemeinern lassen und die Abspaltung der metallorganischen Schutzgruppe



gelingen, so wäre dies eine bequeme Synthese für Imidazolderivate mit anneliertem fluorsubstituiertem Vierring.

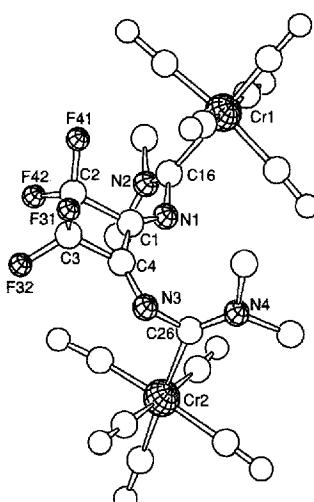
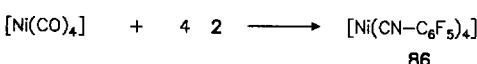


Abb. 9. Molekülstruktur von **82** im Kristall.

Das in Substanz zugängliche fluorierte Arylisocyanid **C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>NC 2** läßt sich zur direkten Synthese von Komplexen einsetzen. Bisher konnten der Halbsandwich-Mangankomplex **84**<sup>[22]</sup>, Pentacarbonyl(pentafluorphenylisocyanid)chrom **85** und der homoleptische Nickelkomplex **86** hergestellt werden<sup>[145]</sup>. Zwar liegen nur wenige Untersuchungen für Pentafluorphenylisocyanid-Komplexe vor, doch zeigen diese eindeutig, daß **2** bei weitem kein so guter  $\pi$ -Acceptor-Ligand ist wie **1**.



## 6. Ausblick

Fluorierte Isocyanide haben sich als eine sehr vielseitige Substanzklasse erwiesen, der ein großes Synthesepotential zukommt. Neben den außergewöhnlichen Ligandeneigenschaften, vor allem von Trifluormethylisocyanid **1**, ist es die im Vergleich zu nicht-halogenierten Isocyaniden gesteigerte Reaktivität, die diese Verbindungen zu hervorragenden Synthesebaustein macht. Allerdings ist damit auch die Handhabung erschwert. Leider können einige der Verbindungen, wie das difunktionelle Trifluorvinylisocyanid **11**, bisher nicht in einer herkömmlichen organischen Synthese hergestellt werden, und durch Pyrolyse von Metallkomplexen sind nur kleinste Mengen zugänglich. Wie erste Untersuchungen bereits zeigen erweist sich **11** in „gebändigter“ Form, d. h. an der Pentacarbonylchrom-Einheit stabilisiert, als hervorragender Synthesebaustein, der die Synthese weiterer fluorierter Isocyanide in der Ligandensphäre ermöglichte. Nicht nur deswegen erscheinen weitere Untersuchungen nötig zu sein, denn das Synthesepotential fluorierter Isocyanide scheint bei weitem noch nicht ausgeschöpft.

Die in diesem Aufsatz beschriebenen Untersuchungen verdanke ich meinen engagierten Mitarbeitern. Ihnen möchte ich an dieser Stelle herzlich danken. Herrn Prof. Dr. Konrad Seppelt danke ich für die mir gewährte stetige Unterstützung meiner Arbeiten. Eine Vielzahl von Untersuchungen wäre ohne erfolgreiche Zusammenarbeit mit den Forschungsgruppen Prof. Dr. R. D. Adams, Dr. G. Bertrand, Prof. Dr. H. Bock, Prof. Dr. H. Bürger, Prof. Dr. P. Botschwina, Prof. Dr. H. Dreizler, Prof. Dr. J. Fuchs, Prof. Dr. H. Hartl, Prof. Dr. E. Illenberger, Prof. Dr. P. Luger, Prof. Dr. H. Oberhammer, Prof. Dr. K. Seppelt, Prof. Dr. J. S. Thrasher, Prof. Dr. L. Weber, Prof. Dr. M. Weidenbruch und Prof. Dr. G. Wilke nicht möglich gewesen. Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. D. D. DesMarteau (Clemson University, South Carolina), an dessen Institut ich 1991 tätig sein durfte. Unsere Arbeiten wurden 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.

Eintritt am 15. Juli 1993 [A 9]

- [1] A. Gautier, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, *142*, 289; *ibid.* **1868**, *146*, 124.
  - [2] A. W. Hofmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1867**, *144*, 114; *ibid.* **1868**, *146*, 107.
  - [3] I. Ugi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 826; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 810; *Isomitrile Chemistry* (Hrsg.: I. Ugi), Academic Press, New York, **1971**.
  - [4] C. Grundmann, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–1985, *Bd. E5*, S. 611.
  - [5] T. van der Does, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 998; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 936 (fälschlicherweise als CN–NC beschriftet); F. Stroh, M. Winniwisser, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *155*, 21; F. Stroh, M. Winniwisser, H. P. Reisenauer, G. Maier, S. J. Goede, F. Bickelhaupt, *ibid.* **1989**, *160*, 105.
  - [6] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Eckwert, C. Sierakowski, T. Stumpf, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1218.
  - [7] A. M. Smith, G. Schallmoser, A. Thoma, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1776.
  - [8] M. Krüger, H. Drezler, D. Preugschat, D. Lentz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1674; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1644; L. Zanathy, H. Bock, D. Lentz, D. Preugschat, P. Botschwina, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 403; A. Guarneri, R. Hinze, M. Krüger, H. Zerbe-Foese, D. Lentz, D. Preugschat, *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *156*, 39; H. Bürger, S. Sommer, D. Lentz, D. Preugschat, *ibid.* **1992**, *156*, 360.
  - [9] K. Kawaguchi, M. Ohishi, S.-I. Ishikawa, N. Kaifu, *Astrophys. J.* **1992**, *386*, L51.

- [10] L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley, London, 1969.
- [11] P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 21; F. Bonati, G. Minghetti, *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 95; Y. Yamamoto, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *32*, 193; E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209.
- [12] W. P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1982**, *30*, 187; W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243.
- [13] G. Christian, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 184.
- [14] W. P. Fehlhammer, F. Degel, H. Stolzenberg, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 214.
- [15] F. E. Hahn, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 650.
- [16] B. Smart in *Chemistry of Functional Groups, Supplement D. The Chemistry of Halides, Pseudohalides and Azides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rapoport), Wiley, New York, 1983, S. 603–655; M. Hudlicky, *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, Ellis Horwood, Chichester, 1976; R. D. Chambers, *Fluorine in Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1973; *Synthesis of Fluoroorganic Compounds* (Hrsg.: I. L. Knunyants, G. G. Jacobson), Springer, New York, 1985; *Fluorine-Containing Molecules: Structure, Reactivity, Synthesis, Application* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg, W. R. Dolbier, Jr.), VCH, New York, 1988; *Synthetic Fluorine Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, R. D. Chambers, G. K. S. Prakash), Wiley, New York, 1992.
- [17] S. P. Makarov, M. A. Englin, A. F. Videiko, T. V. Nikolaeva, *Zh. Obshch. Khim.* **1967**, *37*, 2781.
- [18] R. E. Banks, R. N. Haszeldine, M. J. Stevenson, B. G. Willoughby, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2119; A. F. Gontar, N. A. Til'kunova, E. G. Bykhevskaya, I. L. Knunyants, *Izv. Akad. Nauk. SSR Ser. Khim.* **1977**, *10*, 2379.
- [19] R. E. Banks, R. N. Haszeldine, B. G. Willoughby, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975*, 2451.
- [20] C. Géze, N. Legrand, A. Bondon, G. Simonneaux, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 73.
- [21] D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **1984**, *24*, 523.
- [22] D. Lentz, K. Graske, D. Preugschat, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1445.
- [23] J. S. Thrasher, K. V. Madappat, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1284; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1256.
- [24] D. Lentz, D. D. DesMarteaum, unveröffentlicht.
- [25] B. Krumm, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *ACS Eleventh Winter Fluorine Conference*, St. Petersburg, FL, 1993.
- [26] W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 461.
- [27] F. Degel, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1981.
- [28] D. Lentz, D. Preugschat, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, 185.
- [29] D. Lentz, D. Preugschat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *1523*; D. Lentz, D. Preugschat, unveröffentlicht.
- [30] D. Lentz, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 415.
- [31] D. Lentz, D. Preugschat, unveröffentlicht.
- [32] H. Dreizler, M. Krüger, D. Lentz, D. Preugschat, unveröffentlicht.
- [33] G. Bieri, J.-P. Stadelmann, F. Thommen, J. Vogt, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 357; K. Tanaka, T. Okabayashi, T. Tanaka, *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *132*, 467; M. Niedenhoff, K. M. T. Yamada, G. Winnewisser, K. Tanaka, T. Okabayashi, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, *145*, 290.
- [34] D. Lentz, F. Nowack, D. Preugschat, M. Wasgindt, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1547; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1456.
- [35] G. K. S. Prakash in *Synthetic Fluorine Chemistry* (Hrsg.: G. A. Olah, R. D. Chambers, G. K. S. Prakash), Wiley, New York, 1992; S. P. Kotun, J. D. O. Anderson, D. D. DesMarteaum, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1124.
- [36] N. R. Patel, R. L. Kirchmeier, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2537.
- [37] D. Lentz, S. Kleinhenz, M. Holz, unveröffentlicht.
- [38] G. Christian, D. Lentz, H. Hartl, W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1093.
- [39] D. Christen, K. Ramme, B. Haas, H. Oberhammer, D. Lentz, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 4020.
- [40] N. Ghosh, R. Trambarulo, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* **1961**, *21*, 308.
- [41] F. Heyder, Abschlußarbeit, BU-GH Wuppertal, 1983; H. Bürger, Universität-Gesamthochschule Wuppertal, persönliche Mitteilung.
- [42] S. G. Kukolich, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 869.
- [43] D. Christen, K.-J. Ramme, *Z. Naturforsch. A* **1984**, *39*, 865.
- [44] M. Krüger, Dissertation, Universität Kiel, 1992.
- [45] M. Krüger, H. Dreizler, *Z. Naturforsch. A* **1992**, *47*, 865.
- [46] D. Lentz, D. Preugschat, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, *49*, 52.
- [47] J. Buschmann, S. Kleinhenz, D. Lentz, P. Luger, D. Preugschat, unveröffentlicht.
- [48] L. Halonen, I. M. Mills, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *73*, 494.
- [49] E. F. Pearson, R. A. Cresswell, M. Winnewisser, G. Winnewisser, *Z. Naturforsch. A* **1976**, *31*, 1394.
- [50] B. Bak, B. P. van Eijck, C. Kierkegaard, *J. Mol. Struct.* **1973**, *18*, 429.
- [51] T.-A. Chang, M. D. Harmony, S. W. Staley, *J. Mol. Struct.* **1988**, *190*, 17.
- [52] M. C. L. Gerry, F. Stroh, M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, *140*, 147.
- [53] H. Bock, R. Dammel, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1535.
- [54] D. B. Beach, W. L. Jolly, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1892.
- [55] K. V. Madappat, J. S. Thrasher, unveröffentlicht; K. V. Maddapat, Dissertation, University of Alabama, 1993.
- [56] M. Heni, E. Illenberger, D. Lentz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1986**, *71*, 199.
- [57] D. Lentz, *J. Fluorine Chem.* **1988**, *39*, 305.
- [58] R. E. Banks, R. N. Haszeldine, C. W. Stephens, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3699.
- [59] D. Lentz, H. Oberhammer, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 4665.
- [60] J. N. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, *270*, 267.
- [61] D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 921.
- [62] G. Klöter, W. Lutz, K. Seppelt, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 707; G. Klöter, K. Seppelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 347.
- [63] a) T. R. Oakes, H. G. David, F. J. Nagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4761; b) N. Obata, T. Takizawa, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3403; c) T. Takizawa, N. Obata, Y. Suzuki, T. Yanagida, *ibid.* **1969**, 3407; d) Y. Suzuki, N. Obata, T. Takizawa, *ibid.* **1970**, 2667; e) H. J. Dillinger, G. Fengler, D. Schumann, E. Winterfeldt, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2553.
- [64] A. Krebs, H. Kimling, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 409.
- [65] D. Lentz, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 148.
- [66] D. Lentz, unveröffentlicht.
- [67] D. Lentz, D. D. DesMarteaum, unveröffentlicht.
- [68] D. Lentz, R. Marschall, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *617*, 53; D. Lentz, D. Preugschat, unveröffentlicht.
- [69] D. Lentz, unveröffentlicht.
- [70] S. Buchwald, D. Lentz, R. Marschall, D. Preugschat, O. Stamm, L. Weber, unveröffentlicht.
- [71] W. J. Middleton, D. C. England, C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 948.
- [72] D. Lentz, D. D. DesMarteaum, unveröffentlicht.
- [73] J. Buschmann, R. Damerius, R. Gerhardt, D. Lentz, P. Luger, R. Marschall, D. Preugschat, K. Seppelt, A. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9465, zit. Lit.
- [74] A. Igau, H. Grützmacher, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463; A. Igau, A. Baceiredo, G. Tinquier, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 617; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 621; G. R. Gillette, A. Baceiredo, G. Bertrand, *ibid.* **1990**, *102*, 1486 bzw. **1990**, *29*, 1429.
- [75] G. Bertrand, D. Lentz, D. Preugschat, unveröffentlicht.
- [76] H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, K. J. Haller, R. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1605.
- [77] M. Weidenbruch, J. Hamann, H. Piel, D. Lentz, K. Peters, H. G. von Schneiring, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, 35, zit. Lit.
- [78] D. Lentz, unveröffentlicht.
- [79] D. Lentz, D. Dreißig, unveröffentlicht. *cis*-[TiCl<sub>4</sub>(CN/Bu)<sub>2</sub>] konnte aus TiCl<sub>4</sub> und *tert*-Butylisocyanid erhalten und dessen Struktur durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die in älteren Arbeiten beschriebenen Verbindungen [Cl<sub>3</sub>Ti—C(Cl)=NR] sind wahrscheinlich ebenfalls Isocyanidkomplexe. T. Carofiglio, C. Floriani, A. Chiesa-Villa, C. Guastini, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4417, zit. Lit.
- [80] A. M. English, K. R. Plowman, I. M. Baibich, J. P. Hickey, I. S. Butler, G. Jaouen, P. Lemaux, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *205*, 177.
- [81] D. Lentz, H. Bock, R. Dammel, unveröffentlicht.
- [82] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brandle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy, A Handbook of He 584 Å Spectra*, Wiley-Interscience, London, 1970.
- [83] H. Oberhammer, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1271.
- [84] D. Lentz, J. Kroll, C. Langner, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 303.
- [85] D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1223.
- [86] D. Lentz, R. Marschall, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *593*, 181.
- [87] F. A. Cotton, C. S. Krahanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432.
- [88] D. Lentz, B. Pötter, R. Marschall, I. Brüdgam, J. Fuchs, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 257.
- [89] D. Lentz, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, 205.
- [90] D. Lentz, B. Pötter, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 393.
- [91] D. Lentz, B. Pötter, I. Brüdgam, H. Hartl, unveröffentlicht.
- [92] D. Lentz, unveröffentlicht.
- [93] D. Lentz, R. Marschall, unveröffentlicht.
- [94] D. Lentz, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 560.
- [95] D. Lentz, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 305.
- [96] F. A. Cotton, A. Danti, J. S. Waugh, R. W. Fessenden, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1427.
- [97] J.-M. Basset, D. E. Berry, G. K. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1003.
- [98] Siehe [89].
- [99] J. A. S. Howell, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, G. Jaouen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 2533.
- [100] P. V. Broadhurst, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1801, zit. Lit.; M. Herberhold, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1981**, *29*, 365, zit. Lit.
- [101] D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, C38.
- [102] D. Lentz, R. Marschall, E. Hahn, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 777.
- [103] D. Lentz, B. Lönnewitz, I. Brüdgam, H. Hartl, unveröffentlicht.

- [104] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 800.
- [105] J.-M. Basset, M. Green, J. H. K. Howard, F. G. A. Stone, W. C. Wolsey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 1000.
- [106] J. R. Moss, W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 95.
- [107] J.-M. Basset, G. Barker, M. Green, J. A. K. Howard, F. G. A. Stone, W. C. Wolsey, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 219.
- [108] R. D. Adams, R. M. Collins, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 1086.
- [109] R. D. Adams, M. Brice, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6594; N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *218*, 337.
- [110] R. D. Adams, D. A. Katahira, L. W. Yang, *Organometallics* **1982**, *1*, 231.
- [111] F. A. Cotton, S. A. Duraj, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6987.
- [112] E. M. Carnahan, J. D. Protasiewicz, S. J. Lippard, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 90; E. M. Carnahan, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3230; R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. Warner, S. J. Lippard, *ibid.* **1988**, *110*, 2669; R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *ibid.* **1988**, *110*, 7564; P. A. Bianconi, R. N. Vrtis, C. P. Rao, I. D. Williams, M. P. Engeler, S. J. Lippard, *Organometallics* **1987**, *6*, 1968; P. A. Bianconi, S. Warner, S. J. Lippard, *ibid.* **1986**, *5*, 1716, zit. Lit.
- [113] A. C. Filippou, W. Grünlein, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C10; *ibid.* **1990**, *398*, 99; *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 216; A. C. Filippou, W. Grünlein, C. Völkl, P. Kiprof, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1167.
- [114] R. Hoffmann, C. N. Wilker, S. J. Lippard, J. L. Templeton, D. C. Brower, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 146.
- [115] C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1821.
- [116] R. Mason, A. I. Rae, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 778; M. R. Churchill, F. J. Hollander, J. P. Hutchison, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2655.
- [117] L. F. Dahl, E. R. Corey, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 521.
- [118] I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lenz, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 721.
- [119] M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 2385; M. I. Bruce, J. G. Matisons, R. C. Wallis, J. M. Patrick, B. W. Skelton, A. H. White, *ibid.* **1983**, 2365.
- [120] R. D. Adams, Y. Chi, D. D. DesMarteau, D. Lenz, R. Marschall, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1909.
- [121] N. M. J. Brodie, L. Chen, A. J. Poe, *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, *20*, 467; A. J. Poe, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1209; N. M. J. Brodie, A. J. Poe, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3156; A. J. Poe, M. V. Twigg, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1860.
- [122] D. Darenbourg in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. Kaezs, R. D. Adams), VCH, Weinheim, 1990; A. J. Poe in *Metal Clusters* (Hrsg.: M. Moskovits), Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [123] R. D. Adams, Y. Chi, D. D. DesMarteau, D. Lenz, R. Marschall, A. Schermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10822.
- [124] F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4155.
- [125] B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 703; B. F. G. Johnson, A. Bott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 2437.
- [126] N. Binstedt, J. Evans, G. N. Greaves, R. J. Price, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1330.
- [127] R. E. Benfield, P. D. Gavens, B. F. G. Johnson, M. J. Mays, S. Aime, L. Milone, D. Otella, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1535; B. F. G. Johnson, A. Bott, *ibid.* **1990**, 2437.
- [128] H. Adams, N. A. Bailey, G. W. Bentley, B. E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1831.
- [129] D. Lenz, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 839.
- [130] D. Lenz, R. Marschall, *Organometallics* **1991**, *10*, 1487.
- [131] B. E. Mann, *Organometallics* **1992**, *11*, 481.
- [132] B. F. G. Johnson, E. Parisini, Y. V. Roberts, *Organometallics* **1993**, *12*, 233.
- [133] D. Lenz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 497.
- [134] W. A. Herrmann, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, H. Biersack, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 960; W. A. Herrmann, H. Biersack, M. L. Ziegler, K. Weidenhammer, R. Siegel, D. Rehder, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1692. Eine Übersicht über C- und O-koordinierte Carbonylliganden findet sich in C. P. Horwitz, D. F. Shriver, *Adv. Organomet. Chem.* **1984**, *23*, 219.
- [135] E. L. Muettterties, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 545; *The Nature of the Surface Chemical Bond* (Hrsg.: T. N. Rhodin, G. Ertl), North Holland, Amsterdam, 1979; C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 447.
- [136] P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1968**, *2*, 31; B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* **1975**, *44*, 43; E. L. Muettterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, *84*, 959; *Science* **1977**, *196*, 839; *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91; *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 83; R. Ugo, *Catal. Rev. Sci. Engl.* **1975**, *11*, 225; E. L. Muettterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 135; G. Süss-Fink, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1988**, *36*, 1110.
- [137] a) E. O. Fischer, A. Maasböhl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580; b) Übersicht: K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreisl, U. Schubert, K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983. Bereits 1915 setzte Tschugajeff et al.  $[\text{Pt}(\text{CNCH}_3)_4]^{2+}$  mit Hydrazin um; L. Tschugajeff, M. Sklanawy-Grigorjeva, *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776; L. Tschugajeff, M. Sklanawy-Grigorjeva, A. Posnjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 37. Doch wurden diese Verbindungen erst 1970 als cyclische Carbenkomplexe erkannt; G. Rouschias, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2097; A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2555. Die Struktur von Tschugajeffs Salz konnte 1973 durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden, W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 451.
- [138] E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, G. A. Sim, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1969**, 1322.
- [139] B. Crociani in *Reactions of Coordinated Ligands* (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, 1986.
- [140] G. Beck, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1344; W. P. Fehlhammer, G. Beck, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 105; *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1907.
- [141] D. Lenz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 751.
- [142] D. Lenz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 467.
- [143] D. Lenz, D. Preugschat, *Acta Crystallogr. Sect. C*, **1994**, im Druck.
- [144] D. Lenz, J. Fuchs, unveröffentlicht.
- [145] D. Lenz, D. Preugschat, unveröffentlicht.