

Platin(II)-Komplexe von vinylogen Aminoisocyaniden

Claus Herdeis^a und Wolfgang Beck^{*b}

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München^a,
Sophienstr. 10, D-8000 München 2, und
Institut für Anorganische Chemie der Universität München^b,
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 25. Januar 1983

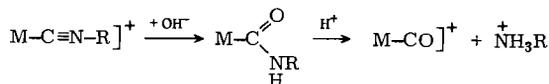
Isocyanid-Platin(II)-Komplexe $trans\text{-}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{LPtCl}]^+\text{Cl}^-$ (**2**) (L = vinyloges Aminoisotrill $|\text{C}\equiv\text{N}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{N}\langle$) entstehen aus $cis\text{-}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ und L; sie werden als stabile PF_6^- -Salze (**3**) isoliert. Die Verbindungen **2** spalten beim Erhitzen Ph_3P ab unter Bildung der neutralen Komplexe $cis\text{-}(\text{Ph}_3\text{P})\text{LPtCl}_2$ (**4**), die sich mit Aminen HNR^2R^3 zu den Diaminocarben-Komplexen $cis\text{-}(\text{Ph}_3\text{P})[(\text{R}^1\text{HN})(\text{R}^2\text{R}^3\text{N})\text{C}]\text{PtCl}_2$ (**7**) umsetzen, wobei als Zwischenstufen ionische Verbindungen $[(\text{Ph}_3\text{P})[(\text{R}^1\text{HN})(\text{R}^2\text{R}^3\text{N})\text{C}]\text{PtCl}(\text{amin})]^+\text{PF}_6^-$ (**5**) gefaßt wurden.

Platinum(II) Complexes of Vinylogous Amino Isocyanides

Isocyanide platinum(II) complexes $trans\text{-}[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{LPtCl}]^+\text{Cl}^-$ (**2**) (L = vinylogous aminoisotrill $|\text{C}\equiv\text{N}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{N}\langle$) are formed from $cis\text{-}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ and L; the cations of **2** have been isolated as PF_6^- salts (**3**). At higher temperatures the salts **2** give the neutral complexes $cis\text{-}(\text{Ph}_3\text{P})\text{LPtCl}_2$ (**4**) and PPh_3 . Treatment of **4** with amines HNR^2R^3 affords the diaminocarbene complexes $cis\text{-}[(\text{Ph}_3\text{P})[(\text{R}^1\text{HN})(\text{R}^2\text{R}^3\text{N})\text{C}]\text{PtCl}(\text{amine})]^+\text{Cl}^-$ (isolated as PF_6^- salts **5**) which on heating give the compounds $cis\text{-}(\text{Ph}_3\text{P})[(\text{R}^1\text{HN})(\text{R}^2\text{R}^3\text{N})\text{C}]\text{PtCl}_2$ (**7**).

Im folgenden wird das komplexchemische Verhalten vinyloger Aminoisocyanide **1** der allgemeinen Struktur $|\text{C}\equiv\text{N}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\text{N}\langle$ beschrieben. Diese Isocyanide **1** werden durch Kondensation von Isocyanessigsäureestern bzw. Tosylmethylisocyanid mit dem entsprechenden Formamid bzw. Lactamacetalen erhalten (siehe exp. Teil). Es ist schon länger bekannt, daß sich komplexgebundenes Isocyanid in die Carbamoylgruppe umwandeln läßt¹⁾. Carbamoylkomplexe reagieren mit Säuren zu kationischen Carbonylkomplexen und dem entsprechenden Ammoniumsalz²⁾.

Schema 1



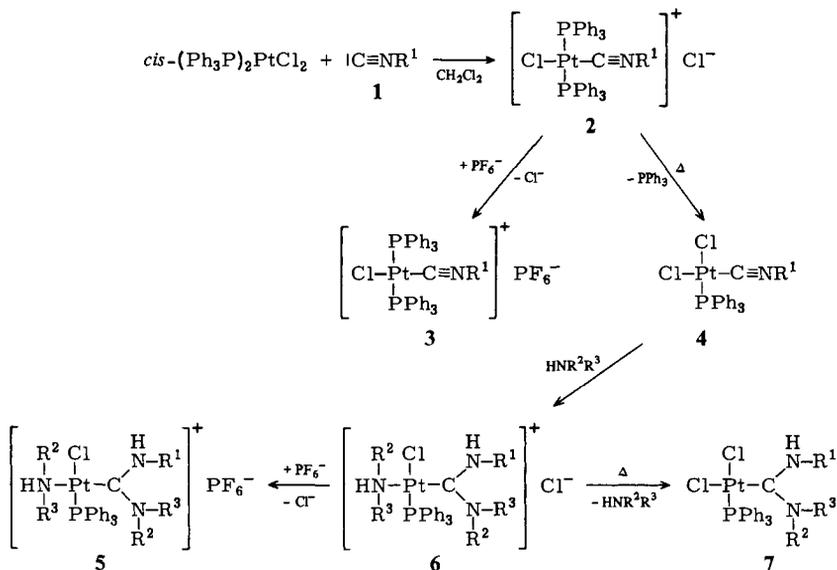
Auf diese Weise schien die Bildung von α,β -Dehydroaminosäureestern aus den entsprechenden Isocyaniden $\overset{\text{RO}_2\text{C}}{|\text{C}\equiv\text{N}}\rangle$ möglich. Die Synthese von α -Aminosäuren aus α -Isocyanocarbonsäureestern wurde von Schöllkopf und Mitarbb. eingehend untersucht³⁾. Bei der Hydrolyse von Alkyldenisocyanessigsäureestern entstehen β,γ -Dehydroaminosäuren^{4,5)}. Die saure Hydrolyse unserer vinyloger Aminoisotrill **1** liefert *N*-Methyl-2-pyrrolidinon bzw. Dimethylformamid⁶⁾.

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009 – 2940/83/0909 – 3205 \$ 02.50/0

Isocyanid-Platin(II)-Komplexe

Von Platin sind zahlreiche stabile Isonitrilkomplexe bekannt^{7-11,15}. Bei der Umsetzung von *cis*-(Ph₃P)₂PtCl₂ mit den vinylogenen Aminoisocyaniden **1** bei Raumtemp. entstehen die ionischen Komplexe **2**. Das Kation von **2** lässt sich mit KPF₆ isolieren (**3**).



	1a, 2a, 3a, 4a	1b, 3b	1c, 3c, 4c
R ¹			
	1d, 3d, 4d	1e, 3e, 4e	1f, 3f, 4f
R ¹			

	R ¹	R ²	R ³
5a, 6a, 7a		H	Me
7b	"	Me	Me
7c	"		

Beim Erhitzen von **2** in Toluol wird Ph_3P durch Chlorid unter Bildung von **4** substituiert.

Im IR-Spektrum zeigen **2a** und **3a–f** nur eine $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ -Bande bei $330-340\text{ cm}^{-1}$ (Tab. 2). Das Auftreten von zwei $\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$ -Banden in **4a, c–f** beweist die *cis*-Struktur dieser Komplexe.

Tab. 1. Analytische und spektroskopische Daten von **1**

	Schmp. (°C)	IR-Banden (cm^{-1} , fest in KBr)				^{13}C -NMR (CDCl_3) δ (ppm) ^{f)}		
		CO_2	$\text{N}\equiv\text{C} $	$-\text{SO}_2-$	$\text{C}=\text{C}$	$\overset{\alpha}{\text{C}}=\overset{\beta}{\text{C}}$	$\text{N}\equiv\text{C} $	
1a	82 ^{a)}	1695	2120		1590	85.8	161.3	167.9
b	72 ^{b)}	1690	2110		1580	85.9	160.5	168.8
c	63 ^{c)}	1690	2120		1565	85.7	159.6	169.4
d	157 ^{d)}		2090	1145	1585	93.8	157.0	171.0
e ¹⁷⁾	41 ^{e)}	1695	2100		1630	81.8	145.3	168.0
f	142 ^{d)}		2100	1145	1640	97.4	143.0	173.3

	Summenformel	Molmasse	Ber.	C	H	N	Gef.	C	H	N	Ausb. (%)
1a	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	194.2		61.83	7.26	14.43		61.85	7.27	14.39	87
b	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	222.3		64.84	8.16	12.61		64.79	8.10	12.54	95
c	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	270.3		71.09	6.71	10.37		71.81	6.97	10.48	55
d	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	276.3		60.84	5.84	10.14		60.82	5.86	9.92	98
e	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$	168.2		57.12	7.19	16.66		57.09	7.12	16.63	76
f	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	250.3		57.57	5.64	11.19		57.58	5.77	11.19	87

^{a)} Farblose Nadeln aus Ether; die *Z*-Konfiguration von **1a** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen (*U. Nagel*, unveröffentlicht). – ^{b)} Farblose Nadeln aus Hexan/Ether (9:1). – ^{c)} Farblose Nadeln aus Ethanol. – ^{d)} Blaußgelbe Nadeln aus Methanol. – ^{e)} Nach Destillation Sdp. $124^\circ\text{C}/0.018$ Torr farblose Nadeln aus Ether/Petrolether (1:1) (-20°C). – ^{f)} Mit TMS als internem Standard.

Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1}) der Verbindungen **2–7** (fest in KBr)

	$\nu\text{N}\equiv\text{C}$	$\Delta(\nu\text{N}\equiv\text{C})^{\text{a)}$	$\nu\text{CO}(\text{OR})$	νSO_2	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{Pt}-\text{Cl}$	νNH
2a	2195	75	1690		1590	342	
3a	2198	78	1688		1582	340	
4a	2195	75	1690		1580	295, 335	
3b	2200	90	1683		1580	335	
3c	2190	70	1700		1565	331	
4c	2200	80	1688		1595	295, 330	
3d	2189	99		1145, 1325	1575	335	
4d	2188	98		1150, 1325	1570	300, 335	
3e	2198	98	1690		1632	338	
4e	2196	96	1690		1625	300, 338	
3f	2180	80		1145, 1320	1633	345	
4f	2175	75		1145, 1320	1635	300, 335	
5a			1680		1610	312	3220
6a			1650		1595	310	3190
7a			1685		1605	280, 305	3225
7b			1675		1580	285, 310	3240
7c			1675		1585	280, 300	

^{a)} $\Delta(\nu\text{N}\equiv\text{C}) = \nu\text{N}\equiv\text{C}(\text{Komplex}) - \nu\text{N}\equiv\text{C}(\text{Ligand})$.

Aufschluß über die Struktur dieser Verbindungen erhält man insbesondere aus den ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 3) durch Vergleich mit ähnlichen Komplexen¹²⁾. **3a** – **f** zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Signal und liegen somit als *trans*-Isomere vor. In Phosphan-Platin(II)-Komplexen sind die $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten bei *cis*-Isomeren stets deutlich größer als bei *trans*-Isomeren¹³⁾. Danach sind in Übereinstimmung mit den IR-Spektren die Komplexe **4** als *cis*-Isomere zu formulieren (vgl. Tab. 3). Bei *trans*-Struktur sollte wie in $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)(\text{CN}-t\text{Bu})]$ eine ^{195}Pt - ^{14}N -Kopplung zu beobachten sein¹²⁾.

Tab. 3. ^{31}P -NMR-Daten von **3**, **4** und **7a**

	$\delta^{31}\text{P}^{\text{a}}$ (ppm)	$J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ (Hz)		$\delta^{31}\text{P}^{\text{a}}$ (ppm)	$J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ (Hz)
3a	17.8	2224	4a	8.65	3449
3b	17.9	2226	4c	8.59	3479
3c	18.4	2224	4d	9.31	3401
3d	18.4	2204	4e	9.1	3433
3e	18.2	2213	4f	9.43	3359
3f	18.4	2184	7a	11.7, 11.3	4097

a) Mit H_3PO_4 als externem Standard.

Im Vergleich zu den freien Isocyanid-Liganden sind die $\nu(\text{N}\equiv\text{C})$ -Banden der Komplexe um $75 - 100 \text{ cm}^{-1}$ nach größeren Wellenzahlen verschoben, was auch bei anderen Isonitril-Komplexen von Pt^{II} beobachtet wird. Die Isocyanid-Liganden wirken hier im wesentlichen als σ -Donoren. Die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Banden der Isocyanid-Liganden in **2** – **4** sind gegenüber den nicht koordinierten in ihrer Lage kaum verändert.

Diaminocarben-Komplexe

Die Addition von Nucleophilen an das Kohlenstoffatom von koordinierten Isocyaniden unter Bildung von Carbenkomplexen wurde schon häufig beschrieben^{14,15)}. Unser Interesse galt vor allem der Addition von Hydroxid-Ionen an die kationischen Isonitril-Komplexe, um die Carbamoyl-Komplexe zu erhalten. Wie in Schema 1 dargestellt, sollten daraus durch Behandeln mit HBF_4 die Ammoniumsalze freigesetzt werden. Weder durch Umsetzung von **4** mit KOH in Acetonitril noch durch Verwendung von Hexafluoraceton-Sesquihydrat^{8,15)} in Dichlormethan konnte diese Reaktion erzwungen werden; auch das Ethanolat-Ion läßt sich nicht an die Isonitrilgruppe von **4** addieren. Die Umsetzung von **4a** mit Methylamin, Dimethylamin und *N*-Methylpiperazin liefert dagegen in hohen Ausbeuten die Diaminocarbenkomplexe **6** bzw. **7**. Bei der Reaktion von **4a** mit Methylamin in Benzol entsteht der ionische Komplex **6a**, der sich am Schmelzpunkt unter Abspaltung von Methylamin in **7a** umwandelt. Das Kation von **6a** kann wieder als Hexafluorophosphat **5a** isoliert werden. Eine solche ionische Zwischenstufe **6** wurde bei Reaktionen dieses Typs unseres Wissens bisher nicht beschrieben. Man kann annehmen, daß in **4** zunächst Chlorid durch Amin substituiert wird. In dem entstehenden kationischen Komplex ist der Isonitrilkohlenstoff stärker elektrophil als in Neutralverbindungen.

Die Komplexe **5–7** lassen sich durch die IR-Spektren eindeutig charakterisieren (Tab. 2). An die Stelle der Isonitrilbanden tritt eine $\nu(\text{NH})$ -Schwingung bei ca. 3200 cm^{-1} . Gegenüber **4** sind in **7** die $\nu(\text{Pt} - \text{Cl})$ -Banden um ca. $10 - 20\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies läßt sich durch den stärkeren *trans*-Einfluß des Carben-Liganden erklären. **7a** zeigt im ^{31}P -Spektrum (Tab. 3) eine sehr große Pt-P-Kopplungskonstante von 4097 Hz und ist als *cis*-Isomeres zu formulieren. Bei einem *trans*-Phosphancarbenkomplex $\text{PtCl}_2[\text{P}(t\text{Bu})_2(n\text{-Pr})][\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_4\text{Me-4})_2]$ wurde eine wesentlich kleinere Kopplungskonstante von 2366 Hz festgestellt¹²⁾. Im Spektrum von **7a** treten zwei ^{31}P -Signale im Verhältnis 3:2 auf, die vermutlich Rotameren¹²⁾ zuzurechnen sind. Bei *cis*-Stellung der Ph_3P - und der Carbenliganden und gehinderter Rotation um die $\text{C}\equiv\text{N}$ - oder $\text{Pt}\equiv\text{C}$ -Bindung des Diaminocarbenliganden ist das Auftreten von Rotameren leicht verständlich.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Arbeiten.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer IR-Doppelstrahlphotometer Modell 325. – ^{31}P -NMR-Spektren: Varian FT 80 Spektrometer. – ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 80 Spektrometer. – Analytische und spektroskopische Daten siehe Tab. 1–4.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für 1: 50 mmol Formamid- bzw. Lactamacetal werden bei Raumtemp. unter Rühren mit 50 mmol Isocyanessigsäureester bzw. Tosylmethylisocyanid vereinigt. Man läßt über Nacht rühren, versetzt den entstandenen Kristallbrei mit Ether/Petrolether (1:1), kühlt im Eisfach, saugt ab und kristallisiert aus den angegebenen Lösungsmitteln um.

Chloro[isocyan(1-methyl-2-pyrrolidinyliden)essigsäure-ethylester- C^{N}]bis(triphenylphosphan)platin(II)-chlorid (2a)- bzw. -hexafluorophosphat (3a) und allgemeine Vorschrift für 3b–f: Zur Lösung von 1.0 mmol (790.7 mg) *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II)¹⁶⁾ in 50 ml Dichlormethan wird innerhalb 30 min eine Lösung von 1.0 mmol des Isonitrils **1** in 10 ml Dichlormethan getropft. Nach weiteren 10 min engt man mit dem Rotavapor bei 40°C Badtemperatur ein. Das zurückbleibende gelbliche Öl von **2a** kristallisiert nach einiger Zeit. **2a** konnte durch Umkristallisieren aus Ethanol/Ether bzw. Diglyme in gelblichen Plättchen erhalten werden. Die übrigen Verbindungen **2** wurden als Öle erhalten und direkt zu **4** umgesetzt (siehe unten).

Zur Darstellung der stabilen Hexafluorophosphate **3** werden die Öle in Ethanol/Wasser klar gelöst. Unter starkem Rühren wird 1.0 mmol (184 mg) KPF_6 in 1 ml Wasser zugegeben. Es entsteht sofort ein gelblicher Niederschlag, der durch Zusatz von Dichlormethan in Lösung gebracht wird. Die Phasen werden getrennt, die Wasser-Phase wird nochmals mit Dichlormethan extrahiert, die gesammelten CH_2Cl_2 -Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotavapor eingeeengt. Das zurückbleibende gelbliche Öl kristallisiert auf Zusatz von Ether. Diese Salze sind analytisch rein. Ausb. 95–100%.

cis-Dichloro[isocyan(1-methyl-2-pyrrolidinyliden)essigsäure-ethylester- C^{N} (triphenylphosphan)platin(II) (**4a**) sowie **4b–f**: Lösungen der Verbindungen **2** in Toluol werden zum Sieden erhitzt. Nach ca. 30 min fällt ein farbloser Niederschlag aus, der nach Köhlen der Toluolsuspension auf -15°C abgesaugt und mit Ethanol erhitzt wird. Hierdurch geht noch vorhandenes **2** in Lösung. Das farblose Pulver ist analytisch rein. Ausb. 90–95%. Beim Erhitzen des als Öl anfallen-

den **2b** erfolgt wie mit dem freien Liganden Zersetzung unter Bildung von Isobuten und eines Azlactons⁶⁾.

Tab. 4. Analysendaten der Verbindungen 2–7

	Summenformel	Schmp. (°C)	Mol- masse	Ber. Gef.	C	H	N
2a	C ₄₆ H ₄₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	146	984.9		56.09 56.23	4.50 5.22	2.84 2.62
3a	C ₄₆ H ₄₄ ClF ₆ N ₂ O ₂ P ₃ Pt	198	1094.4		50.48 50.41	4.05 4.16	2.56 2.59
3b	C ₄₈ H ₄₈ ClF ₆ N ₂ O ₂ P ₃ Pt	186	1122.5		51.36 49.68	4.31 4.39	2.50 2.45
3c	C ₅₂ H ₄₈ ClF ₆ N ₂ O ₂ P ₃ Pt	224	1170.5		53.35 53.67	4.13 4.50	2.39 2.24
3d	C ₅₀ H ₄₆ ClF ₆ N ₂ O ₂ P ₃ PtS	276	1176.6		51.04 51.14	3.94 3.71	2.38 2.42
3e	C ₄₄ H ₄₂ ClF ₆ N ₂ O ₂ P ₃ Pt	132	1068.4		49.46 50.18	3.96 4.33	2.62 2.56
3f	C ₄₈ H ₄₄ ClF ₆ N ₂ O ₂ P ₃ PtS	261	1150.5		50.11 50.21	3.85 3.98	2.44 1.82
4a	C ₂₈ H ₂₉ Cl ₂ N ₂ O ₂ PPt	218	722.6		46.53 46.33	4.04 4.26	3.88 3.41
4c	C ₃₄ H ₃₃ Cl ₂ N ₂ O ₂ PPt	248	829.7		49.21 51.64	4.01 4.50	3.38 3.42
4d	C ₃₂ H ₃₁ Cl ₂ N ₂ O ₂ PPtS	262	804.8		47.76 49.00	3.88 4.51	3.48 3.47
4e	C ₂₆ H ₂₇ Cl ₂ N ₂ O ₂ PPt	264	696.6		44.83 46.54	3.91 4.34	4.02 3.55
4f	C ₃₀ H ₂₉ Cl ₂ N ₂ O ₂ PPtS	294	778.7		46.27 46.21	3.75 3.71	3.60 3.82
5a	C ₃₀ H ₃₉ ClF ₆ N ₄ O ₂ P ₂ Pt	275	894.3		40.29 40.43	4.40 4.60	6.27 6.98
6a	C ₃₀ H ₃₉ Cl ₂ N ₄ O ₂ PPt	Zers.	784.8		45.91 47.87	5.01 5.10	7.14 7.05
7a	C ₂₉ H ₃₄ Cl ₂ N ₃ O ₂ PPt	343	753.7		46.21 46.44	4.55 4.20	5.58 5.97
7b	C ₃₀ H ₃₆ Cl ₂ N ₃ O ₂ PPt	224	767.7		46.93 46.98	4.73 4.75	5.47 5.62
7c	C ₃₃ H ₄₁ Cl ₂ N ₄ O ₂ PPt	274	822.8		48.17 48.01	5.02 4.96	6.81 6.63

Chloro[[[(ethoxycarbonyl)(1-methyl-2-pyrrolidinyliden)methylamino](methylamino)carben-](methylamino)(triphenylphosphan)platin(II)-chlorid (**6a**) bzw. -hexafluorophosphat (**5a**) sowie **7a** und **b**: In die Suspension von 1.0 mmol (722.2 mg) **4a** in absol. Benzol leitet man unter Rühren einen schwachen Strom von Methylamin-Gas. Die Suspension erwärmt sich auf ca. 40 °C (schwache Gelbfärbung). Nachdem eine klare Lösung entstanden ist, engt man im Rotavapor ein. Das zurückbleibende Öl kann mit Ether zur Kristallisation gebracht werden (**6a**). Versetzt man das Öl unter heftigem Rühren mit Ethanol/Wasser und 1.0 mmol Kalium-hexafluorophosphat, so fällt ein gelber Niederschlag von **5a** aus, der sich mit Dichlormethan extrahieren läßt. Nach Waschen

der CH_2Cl_2 -Phase und Trocknen mit Natriumsulfat wird im Rotavapor eingeeengt. Das zurückbleibende Öl wird mit Ether/Ethanol zur Kristallisation gebracht.

Erhitzt man **6a** in Toluol, so erhält man *Dichloro{[(ethoxycarbonyl)(1-methyl-2-pyrrolidinyliden)methyl]amino}(methylamino)carben}(triphenylphosphan)platin(II)* (**7a**) als feinkristallines Pulver. Nach Absaugen und Waschen mit Ethanol Schmp. 343 °C, Ausb. 90 %.

Die Darstellung von *Dichloro{(dimethylamino)[(ethoxycarbonyl)(1-methyl-2-pyrrolidinyliden)methyl]amino}carben}(triphenylphosphan)platin(II)* (**7b**) erfolgt analog **7a** aus **4a** mit Dimethylamin. Ausb. quantitativ.

cis-Dichloro{[(ethoxycarbonyl)(1-methyl-2-pyrrolidinyliden)methyl]amino}(4-methyl-1-piperazinyl)carben}(triphenylphosphan)platin(II) (**7c**): 1.0 mmol (722.7 mg) **4a** wird in absol. Toluol zusammen mit der dreifachen stöchiometrischen Menge *N*-Methylpiperazin gelöst. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß, läßt abkühlen (-15°C), saugt ab, wäscht mit Ethanol und Ether nach. Ausb. 755 mg (92 %), Schmp. 274 °C.

- 1) P. M. Treichel und W. J. Knebel, *Inorg. Chem.* **11**, 1285 (1972).
- 2) R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **5**, 335 (1972).
- 3) U. Schöllkopf, R. Harms und D. Hoppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 611.
- 4) M. Suzuki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 2224.
- 5) M. Suzuki, K. Nunami und N. Yoneda, *Synthesis* **1978**, 840; U. Schöllkopf und J. Hoppe, ebenda **1981**, 646.
- 6) C. Herdeis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7) P. M. Treichel, W. J. Knebel und R. W. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5424 (1971).
- 8) W. P. Fehlhammer, Habilitationsschrift, Univ. München 1976.
- 9) E. M. Badley, J. Chatt und R. L. Richards, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 21.
- 10) C. Malatesta und F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley Interscience, New York, N. Y. 1969.
- 11) P. M. Treichel, *Adv. Organomet. Chem.* **11**, 21 (1973).
- 12) B. C. Shaw, J. R. Briggs und C. Crocker, *Inorg. Chim. Acta* **51**, 15 (1981).
- 13) S. O. Grim, R. C. Keiter und W. McFarlane, *Inorg. Chem.* **6**, 1133 (1967); P. H. Kreutzer, K. Schorpp und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 544 (1975).
- 14) F. A. Cotton und C. M. Lukehart, *Progr. Inorg. Chem.* **16**, 487 (1972).
- 15) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl und D. Achatz, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1044 (1982).
- 16) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele; *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, G. Brauer (Hrsg.), Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 17) U. Schöllkopf, P. H. Porsch und H. H. Lau, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1444; W. Kantlehner, F. Wagner und H. Bredereck, ebenda **1980**, 344.

[20/83]