

Chem. Ber. 118, 51–65 (1985)

Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, IX¹⁾***N*-Isocyanimine: Synthesen und Reaktionen am Komplex**

Bernd Weinberger, Fritz Degel und Wolf Peter Fehlhammer *

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstr. 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 19. Dezember 1983

Die (Isocyanimino)triphenylphosphoran-Komplexe $M(\text{CO})_5\text{CNNPPH}_3$ ($M = \text{Cr}$ (**2a**), W (**2b**)) reagieren mit Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Protonensäuren zu den *N*-Isocyanimin-Komplexen $M(\text{CO})_5\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}=\text{CRR}'$ (**3a–k**). Aus **2b** und 2,5-Hexandion entsteht der Bis(isocyanimin)-Komplex $(\text{CO})_5\text{WCNNC}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNCW}(\text{CO})_5$ (**3l**). Durch Umsetzung von Metallverbindungen mit dem freien Liganden $\text{CNNC}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -**(4)** (**1**) werden ferner die Komplexe $M(\text{CO})_5\text{L}$ ($L = \mathbf{1}$, $M = \text{Cr}$ (**3m**), Mo (**3n**), W (**3o**)), $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($L = \mathbf{1}$ (**3p**)) und PdX_2L_2 ($L = \mathbf{1}$, $X = \text{Cl}$ (**3q**), Br (**3r**), I (**3s**)) synthetisiert. IR-, Raman-, VIS/UV-, ¹H-NMR- und massenspektroskopische Daten der neuen Komplexe werden mitgeteilt. Das unsymmetrisch dialkylsubstituierte **3e** tritt als *E,Z*-Isomergemisch auf, während die Arylderivate **3i,k** und **m–o** in nur einer Isomerenform vorliegen. – Methylamin addiert sich an die Isocyanfunktion des *N*-Isocyanimin-Liganden zu den „offenkettigen“ Amino(hydrazono)carben-Komplexen **4a–d**; eine 1,4-Cycloaddition zum 1,2,4-Triazolidinyliden-Liganden wurde nicht beobachtet.

Metal Complexes of Functional Isocyanides, IX¹⁾***N*-Isocyanoinimes: Syntheses and Reactions at the Metal**

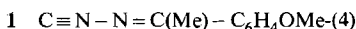
The (isocyanimino)triphenylphosphorane complexes $M(\text{CO})_5\text{CNNPPH}_3$ ($M = \text{Cr}$ (**2a**), W (**2b**)) react with aldehydes and ketones in the presence of acids to give the *N*-isocyanoinime complexes $M(\text{CO})_5\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}=\text{CRR}'$ (**3a–k**). A bis(isocyanoinime) complex, $(\text{CO})_5\text{WCNNC}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})\text{NNCW}(\text{CO})_5$ (**3l**), results from the reaction of 2,5-hexanedione with **2b**. Further complexes $M(\text{CO})_5\text{L}$ ($L = \mathbf{1}$, $M = \text{Cr}$ (**3m**), Mo (**3n**), W (**3o**)), $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($L = \mathbf{1}$ (**3p**)), and PdX_2L_2 ($L = \mathbf{1}$, $X = \text{Cl}$ (**3q**), Br (**3r**), I (**3s**)) have been synthesized by the reaction of the free ligand $\text{CNNC}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -**(4)** (**1**) with metal compounds. The IR, Raman, VIS/UV, ¹H NMR, and mass spectra of the new complexes are reported. The unsymmetrically dialkyl-substituted **3e** exists as a mixture of *E,Z* isomers while only one isomer is detected for the aryl derivatives **3i,k** and **m–o**. – Methylamine adds to the isocyano group of the *N*-isocyanoinime ligand affording the “open-chain” amino(hydrazono)carbene complexes **4a–d**; no further cyclisation to give 1,2,4-triazolidinylidene ligands occurred.

Die Stoffklasse der *N*-Isocyanide umfaßt die Gruppe der *N*-Isocyandialkylamine²⁾, Isodiazomethan ($\text{C}\equiv\text{NNH}_2$)³⁾, 1-Isocyantetrazol⁴⁾, einige „in situ“ erzeugte und Tieftemperatur-IR-identifizierte Spezies der Form $\text{C}\equiv\text{NNRAr}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$)⁵⁾ und die *N*-Isocyanimine⁶⁾ $\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{Me})\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ -**(4)** (**1**), $\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}=\text{CHCH}=\text{CHPh}$ ^{7a)} und $\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}=\text{CRR}'$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, i\text{Pr}, \text{Ph}$; $\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}$)^{7b,8,9)}, von denen nur **1** rein isoliert wurde. *N*-analoge *N*-Isocyandiazene („Diazoisocyanide“)

$C\equiv N-N=NAr$ sind beschrieben¹⁰⁾, konnten von uns jedoch nicht bestätigt werden¹¹⁾.

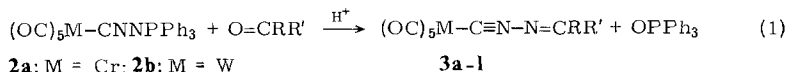
In der Regel sind *N*-Isocyanide sehr labil. Stabile Ausnahmen stellen *N*-Isocyanodialkylamine mit sterisch anspruchsvollen Substituenten und besonders ihre erst kürzlich beschriebenen elementorganischen Derivate $C\equiv NN(SiMe_3)_2$ ¹²⁾ und $C\equiv NNPh_3$ ¹³⁾ dar. Letztere sind ideale Ausgangssubstanzen für die Synthese von Isodiazomethan „am schützenden Metall“¹⁴⁾.

Wie bereits kurz mitgeteilt, eröffnen Reaktionen am komplexgebundenen $CNNPPh_3$ auch einen bequemen Einstieg in die Reihe der *N*-Isocyanimine¹⁵⁾. Im folgenden berichten wir über Synthesen, spektroskopische Eigenschaften und Reaktionen von *N*-Isocyanaldimin- und *N*-Isocyanaketimin-Derivaten der Hexacarbonyle von Chrom und Wolfram. Außerdem wurde zu Vergleichszwecken freies 1-(Isocyanimino)-1-(4-methoxyphenyl)ethan (**1**)⁷⁾ in Palladium(II)- und Carbonylmetall(6A)-Komplexe eingebaut.



N-Isocyanimin-Komplexe

Pentacarbonyl[(isocyanimino)triphenylphosphoran]chrom (**2a**) und -wolfram (**2b**) setzen sich in einer Wittig-analogen Reaktion mit Aldehyden und Ketonen zu den entsprechenden *N*-Isocyanimin-Komplexen **3a**–**k** bzw. zum Bis(*N*-isocyanimin)-Komplex **3l** und Triphenylphosphanoxid um.



3	a	b	c	d	e	f	g
M	Cr	Cr	W	W	W	W	W
R	Me	Me	Me	Me	Me	Me	
R'	Me	Et	H	Me	Et	CH ₂ Ph	-[CH ₂] ₅ -

3	h	i	j	k	l
M	W	W	W	W	W
R	H	H	Me	Me	Me
R'	Ph	4-NO ₂ C ₆ H ₄	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂ C(Me)NNCW(CO) ₅

Dazu ist die Anwesenheit von Protonensäuren erforderlich.

Im neutralen Medium liegen Ausgangskomplex und Carbonylkomponente selbst nach stundenlangem Erhitzen noch unverändert nebeneinander vor; erst beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff oder beim Versetzen mit Trifluoressigsäure tritt momentan eine tiefrote Färbung auf, die langsam wieder verblaßt. Im IR-Lösungsspektrum erscheint gleichzeitig eine mit fortschreitender Reaktion intensiver werdende Bande bei ungefähr 2130 cm^{-1} und verschwindet die Carbonylabsorption um 1700 cm^{-1} .

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen [cm^{-1}] von **1** und **3a** – **s** (br = breit, sbr = sehr breit)

	$\nu(\text{N}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Sonstige	Phase
1	2079 m		1546 st	1603 sst [8a] 1585 st [8b] 1475, 1455, 1445 s [$\delta_a(\text{CH}_3)$]	KBr
3a	2120 m	2050 st, 1930 sst, br	1598 s	1417 m [$\delta_a(\text{CH}_3)$] 1370, 1360 m [$\delta_s(\text{CH}_3)$] 1271, 1258 s [$\nu(\text{N}-\text{N})$]?	KBr
	2120 s	2050 m, 1950 sst			CH_2Cl_2
3b	2130 m	2060 st, 1945 sst, sbr	1610 s	1457, 1438 s [$\delta(\text{CH}_2)$] 1411 s [$\delta_a(\text{CH}_3)$] 1371 s [$\delta_s(\text{CH}_3)$]	KBr
	2130 m	2060 st, 1451 sst, br	1609 s		CH_2Cl_2
3c^{a)}	2125 s	2070 Sch, 2060 m, 1925 sst, br	1612 s	2205 m [$\nu(\text{CN})$]	KBr
3d	2133 m	2060 m, 1920 sst, br	1605 s	1422 st [$\delta_a(\text{CH}_3)$] 1370, 1365 m [$\delta_s(\text{CH}_3)$] 1279, 1260 m [$\nu(\text{N}-\text{N})$]?	KBr
	2130 ss	2060 s, 1960 sst			<i>n</i> -Hexan
3e	2135 m	2065 m, 1935 sst, br	1608 ss	1458 s [$\delta(\text{CH}_2)$] 1411 s [$\delta_a(\text{CH}_3)$] 1365 s [$\delta_s(\text{CH}_3)$] 1260 s [$\nu(\text{N}-\text{N})$]?	KBr
	2126 ss	2059 m, 1956 sst			<i>n</i> -Hexan
3f	2122 m	2058 m, 1990 m, 1925 sst, br	1590 s, 1580 Sch ^{b)}	1450 s, 1435 m [$\delta(\text{CH}_2)$]	KBr
	2120 s	2046 m, 1950 sst			Cyclohexan
3g	2135 m	2070 st, 1940 sst, sbr	1619 Sch, 1604 s		KBr
3h	2135 m	2060 m, 1930 sst, sbr	1554 m	1590 m [8a,b]	KBr
	2121 m	2045 m-st, 1943 sst			CH_2Cl_2
3i	2125 m	2048 m-st, 1998 m, 1920 sst, br	1570 m, 1560 Sch	1610, 1600 s [8a,b] 1518 m, 1510 Sch [$\nu_a(\text{NO}_2)$] 1340 st [$\nu_s(\text{NO}_2)$] 1525 m [$\nu_a(\text{NO}_2)$] 1341 m-st [$\nu_s(\text{NO}_2)$]	KBr
	2117 s	2048 m-st, 1947 sst			CH_2Cl_2
3j	2135 m	2066 m, 1981 st 1920 sst, br	1555 m, 1540 Sch	1600 ss, 1587 m [8a,b] 1442 s, 1425 Sch [19b + $\delta_a(\text{CH}_3)$] 1370 m [$\delta_s(\text{CH}_3)$]	KBr
	2120 ss	2050 s, 1955 sst			<i>n</i> -Hexan
3k	2125 m	2060 st, 1930 sst, br	1532 m, br 1510 Sch ^{c)}	1600, 1580 m [8a,b]	KBr
	2120 ss	2050 s, 1949 sst			Cyclohexan
3l	2150 m	2070 st, 1930 sst, sbr	1605 m	1455 ss [$\delta(\text{CH}_2)$] 1418 m [$\delta_a(\text{CH}_3)$] 1380 s [$\delta_s(\text{CH}_3)$]	KBr
3m	2120 m	2058 st, 1995 st 1930 sst, br	1540 m	1601 m [8a] 1580 m [8b] 1511 m [19a] 1467, 1456 s	KBr

Tab. 1 (Fortsetzung)

	$\nu(\text{N}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Sonstige	Phase
3m	2120 ss	2048 s, 1957 sst		1442 ss [$\delta_a(\text{CH}_3)$]	<i>n</i> -Hexan
3n	2121 s	2065 st, 2000 st 1935 sst, br	1542 m	1605 m [8a] 1584 m [8b] 1513 m [19a] 1469, 1558 s, 1446 Sch [$\delta_a(\text{CH}_3)$]	KBr
3p	2120 2117 m, 2086 st	2053 m, 1958 sst 2005 st, 1932 sst, 1901 sst, 1890 Sch	1540 m	1602, 1580 st [8a,b] 1511 m-st [19a] 1460 m, 1439 s [$\delta_a(\text{CH}_3)$]	<i>n</i> -Hexan KBr
3q	2121 s 2085 m 2185 s, br	2010 st, 1927 sst 1910 Sch	1550 m		CH_2Cl_2
3r	2190 m-st		1520 Sch, 1508 sst ^{c)}	1600, 1578 sst [8a,b] 1455, 1437 m [$\delta_a(\text{CH}_3)$]	KBr
3s	2185 m		1520 sst, br 1510 Sch ^{c)}	1600, 1577 sst [8a,b] 1460, 1441 m [$\delta_a(\text{CH}_3)$]	KBr
			1523 sst, br 1510 Sch ^{c)}	1602, 1580 sst [8a,b]	KBr

a) Gemisch aus Isocyanid und Cyanid, vgl. Text. – b) + 8a, 8b. – c) + 19a.

Tab. 2. Ramandaten [cm^{-1}] ausgewählter Isocyaniminkomplexe^{a)}

	$\nu(\text{N}\equiv\text{C})$	$\nu(\text{CO})$ [A_1, B_1, E, A_1']	$\nu(\text{C}=\text{N})$	Sonstige
3d	2130 m	2059 m, 1980 m, 1951 s, 1917 s 1968 Sch 1905 Sch	1601 m	1429 s [$\delta_a(\text{CH}_3)$] 1378 m [$\delta_s(\text{CH}_3)$] 1281 s [$\nu(\text{N}-\text{N})$]?
3e	2126 m	2059 m, 1972, –, –	1614 st	1460 s [$\delta(\text{CH}_2)$] 1413 s [$\delta_a(\text{CH}_3)$] 1374, 1358 s [$\delta_s(\text{CH}_3)$] 1275 ss [$\nu(\text{N}-\text{N})$]?
3h	2128 s	2057 s, 1988 ss, –, –	1559 sst	1598 Sch, 1591 m [8a,b]
3i	–	2045 s, –, –, –	1572 sst ^{b)}	1610 s, 1602 m [8a] 1530 s [$\nu_a(\text{NO}_2)$] 1350 m [$\nu_s(\text{NO}_2)$]
3j	2131 m	2058 m, 1981 s, 1941 s, 1915 ss	1557 st 1544 Sch	1595 Sch, 1589 sst [8a,b], 1438 m [19b + $\delta_a(\text{CH}_3)$] 1383 m [$\delta_s(\text{CH}_3)$]
3k	2126 m	2059 st, 1976 s, 1937 ss, 1909 ss	1542 sst	1605 s [8a], 1582 [8b], 1470 s, 1450 Sch [$\delta_a(\text{CH}_3)$]

a) Fest. – b) + 8b.

Spektroskopische Untersuchungen

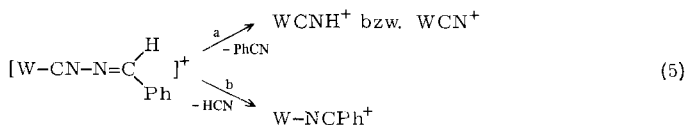
Infrarot- und Ramanspektren

Die IR-Lösungs- und Festkörperspektren der Pentacarbonyl(*N*-isocyanimin)chrom- und -wolfram-Komplexe **3a–o** sowie die Ramanspektren von **3d, e** und **h–k** weisen je eine $\nu(\text{NC})$ -Bande mittlerer Intensität bei $2120–2130\text{ cm}^{-1}$ auf (Tab. 1, 2). Aus dem Vergleich mit der entsprechenden Bande des unkoordinierten **1** ergibt sich ein Frequenzanstieg von $40–50\text{ cm}^{-1}$, wie er in dieser Größenordnung auch bei Koordination anderer *N*-Isocyanide an das $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment beobachtet wird²². *C*-Isocyanide erreichen demgegenüber nur $0–20\text{ cm}^{-1}$ ²³. Diese Tendenz zu höheren $\Delta\nu(\text{NC})$ -Werten²⁴ besteht verstärkt in den *N*-Isocyanidkomplexen höherwertiger Metalle fort. Für die Palladium(II)-Komplexe **3q–s** werden so $\Delta\nu(\text{NC})$ -Werte von über 100 cm^{-1} gemessen.

Die Lagen der CO-Valenzschwingungen der Rassen A_1 und E (Tab. 1, 2) sind denen von Pentacarbonyl(arylisocyanid)-Komplexen vergleichbar und sprechen damit für ein ausgeprägtes σ -Donorverhalten dieser Liganden bei gleichzeitig nicht zu vernachlässigenden π -Acceptoreigenschaften²⁵. Im Unterschied zu den $\text{N}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingungen bleibt die $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung durch die Metallkoordination weitgehend unbeeinflusst. Ihr ordnen wir im Falle der arylsubstituierten *N*-Isocyanimin-Liganden eine mittelstarke bis starke IR- bzw. sehr starke Raman-Bande bei $1550 \pm 20\text{ cm}^{-1}$ zu, die in den Spektren der entsprechenden Carbonylverbindungen $\text{RR}'\text{C}=\text{O}$ fehlt. Für Schiffbasen ist dies eine ungewöhnlich niedrige Lage; selbst Diarylketimine absorbieren um 1600 cm^{-1} ^{19,26}. Andererseits handelt es sich bei den Banden zwischen 1580 und 1610 cm^{-1} (Tab. 1, 2) mit ziemlicher Sicherheit um die $\delta_{a,b}$ -Ringschwingungen mono- und -disubstituierter Aromaten²⁷. In diesem Bereich ($1610 \pm 10\text{ cm}^{-1}$) liegen auch die ($\text{C}=\text{N}$)-Banden derjenigen *N*-Isocyanimine, die lediglich aliphatische Reste als Substituenten am Azomethinkohlenstoff tragen. Hier ist die Zuordnung zweifelsfrei, obwohl aliphatisch substituierte Schiffbasen im allgemeinen noch wesentlich kürzerwellig ($\nu(\text{C}=\text{N})\ 1650–1670\text{ cm}^{-1}$) absorbieren.

Massenspektren

Von den Verbindungen **3c, d, g** und **i** wurden Massenspektren aufgenommen. In jedem Fall erscheint die korrekte Moleküllinie M^+ gefolgt von einer Serie von fünf CO-Abspaltungen bis hin zum Basispeak WL^+ . Ebenfalls in sämtlichen Spektren anzutreffen sind Glieder der Serien $[\text{W}(\text{CO})_n\text{CNH}]^+$ und $[\text{W}(\text{CN})(\text{CO})_n]^+$ ($n = 0–4$), die durch Bruch der $\text{N}–\text{N}$ -Bindung entstehen. Im Fall von **3h** tritt daneben ein Komplexion mit hoher Intensität auf, das das andere Bruchstück – PhCN – an Wolfram gebunden enthält (Weg b, Gl. (5))²⁸.



Auch thermisch fragmentieren freie *N*-Isocyanide^{2,7a}) wie *N*-Isocyanodialkylamin-Metallkomplexe²²) bevorzugt an der $\text{N}–\text{N}$ -Bindung. So eliminiert beispielsweise *N*-Isocyananzimtalimin in Lösung schon bei 0°C HCN und geht in Zimtsäurenitril über^{7a}).

vermutlich planaren Liganden senkrecht zur $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{L}_2$ -Koordinations-ebene bzw. – was gleichbedeutend ist – mit einer gehinderten Rotation um die Metall–C(Isocyanid)- und N–N-Bindung.

Daß letztere einen gewissen π -Charakter besitzt, der mit einer Reduktion der $>\text{C}=\text{N}$ -Bindungsordnung einhergeht, läßt sich schon aus den IR- und Ramanspektren folgern (s. o.) und wird durch spektroskopische und MO-Untersuchungen am strukturell ähnlichen Acetonazin weiter gestützt³³). Mehrfachbindungsanteile in den Metall–C(Isocyanid)- und N–C(Aryl)-Bindungen wurden erst kürzlich für das Auftreten von Rotameren bei Komplexen des Typs $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{LL}'$ (L = Diimin, L' = Arylisocyanid) verantwortlich gemacht³⁴).

VIS/UV-Spektren

Das freie *N*-Isocyanimin **1** weist eine breite Absorption bei 300 und eine Schulter bei 280 nm auf, die vermutlich wie bei den gut vergleichbaren Azinen von $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen im Chromophorsystem $\text{C}=\bar{\text{N}}/\text{Aryl}$ herrühren³¹). Die gleichen intra ligand-Banden kehren nur geringfügig lageverändert und mit ähnlicher Intensität in den UV-Spektren der Metallverbindungen **3h–k** wieder. Bei den rein aliphatisch substituierten *N*-Isocyanimin-Komplexen **3d** und **e** liegen die entsprechenden Banden dagegen durchwegs energetisch höher und sind intensitätsschwächer (Tab. 4).

Tab. 4. VIS/UV-Absorptionsdaten von **1** und einigen Isocyanimin-Komplexen^{a)}

	Farbe	Absorptionsmaxima [nm] (log ϵ_{max})	
1	ocker	302 (4.41)	280 Sch
3d	blaßgelb	353 (3.60)	310 (4.05) 268 (4.46)
3e	blaßgelb	350 (3.76)	313 (4.04) 268 (4.37)
3h	rot	392 (4.05)	325 (4.15) 280 (4.40)
3h^{b)}		378 (4.17)	321 (4.27) 276 (4.49)
3h^{c)}		402 (4.16)	322 (4.18) 274 (4.48)
3i	leuchtend rot	445 (4.23)	330 (4.12) 280 (4.30)
3j^{b)}		407 (4.09)	325 (4.09) 278 (4.48)
3j^{d)}		450	332 276
3j	gelb	380 (4.04)	323 (4.22) 280 (4.45)
3k	gelb	375 (4.28)	325 (4.44) 300 (4.43)

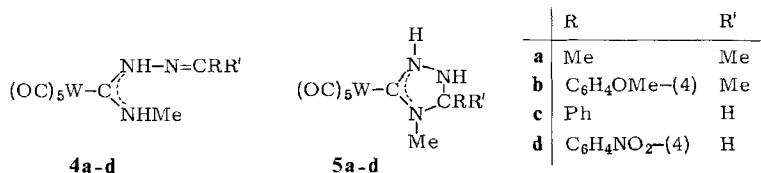
^{a)} In CH_2Cl_2 -Lösung, 298 K. – ^{b)} In Methanol. – ^{c)} In *n*-Hexan. – ^{d)} Gesättigte *n*-Hexanlösung.

Allen Metallkomplexen gemein ist eine zusätzliche Absorption im längerwelligen Bereich, die beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel die für charge transfer-Banden typische Solvatochromie [Blauverschiebung, $(\sigma_{\text{CH}_3\text{OH}} - \sigma_{n\text{-Hexan}})^{\text{max}} = 1.6 \text{ kK} (\mathbf{3h})$ bzw. $2.3 \text{ kK} (\mathbf{3i})$] zeigt. Da ferner die Bandenmaxima umso weiter ins Lang-

wellige verschoben sind, je stärker elektronenziehend die Substituenten am Azomethin-C-Atom werden (Tab. 4), erfolgt der Elektronenübergang vom Metall auf den *N*-Isocyanidliganden (MLCT), und zwar in das $\pi^*(\text{CN})$ -Orbital, das mit der C=N-Doppelbindung (und dem Arylsubstituenten) in konjugativer Wechselwirkung steht³⁵.

Reaktionen mit Methylamin

Versetzt man die Lösung eines Pentacarbonyl(*N*-isocyanimin)wolfram-Komplexes in Tetrahydrofuran mit Methylamin (1:1), so ist im IR-Spektrum der Reaktionslösung die Isocyanidbande des Ausgangskomplexes nach kurzer Zeit verschwunden. Die Festkörperspektren der isolierten Reaktionsprodukte **4a–d** bzw. **5a–d** zeigen statt dessen breite „Carbenbanden“ um 1550 [$\nu_{\text{as}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$] und 1250 cm^{-1} [$\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$] sowie zwei $\nu(\text{NH})$ -Banden zwischen 3400 und 3300 cm^{-1} . Mit ihren schmalen A_1 - und ins Langwellige verschobenen E-Komponenten haben die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen das für Pentacarbonyl(carben)komplexe mit zweifach Heteroatom-flankiertem Carbenkohlenstoff typische Aussehen (Tab. 5).



Eine Vorentscheidung zugunsten des offenkettigen Primäraddukts **4** fällt aufgrund schwacher IR- und starker Ramanbanden um 1640 (**4a**) bzw. 1580 cm^{-1} (**4b–d**), die wir der CN-Doppelbindung zuordnen (vgl. oben). Den endgültigen Beweis für das Ausbleiben des Ringschlusses zum 1,2,4-Triazolidinyliden-Liganden (**5**) liefern die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 5). So ist in sämtlichen Spektren das NCH₃-Signal zum Dublett aufgespalten, was nur durch Kopplung mit dem geminalen NH-Atom in **4** [$^3J \approx 5 \text{ Hz}$] erklärt werden kann. Zudem zeigen im Fall von **4a** zwei intensitätsgleiche, gegenüber dem Isocyanid-Ausgangskomplex **3d** nur unwesentlich verschobene Singuletts bei hohem Feld, daß die Nichtäquivalenz der Azomethin-C-ständigen Methylgruppen von **3d** weiterbesteht. Dagegen wäre für die Dimethylgruppierung in 3-Position von **5a** nur ein Signal zu erwarten.

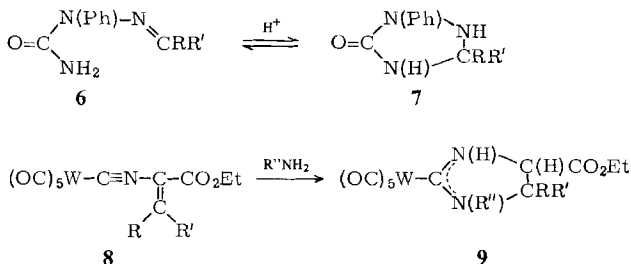
Auch das Auftreten zweier NCH₃- und CCH₃-Signalgruppen unterschiedlicher Intensität im Spektrum von **4b** ist nur mit der Amino(hydrazono)carben-Form vereinbar, von der zwei Rotamere (mit *exo*- bzw. *endo*-angeordneten *N*-Azomethinsubstituenten) existieren. Bei den Aldiminderivaten **4c** und **d** wird dagegen wie bei **4a** ¹H-NMR-spektroskopisch nur ein Isomeres festgestellt.

Die intramolekulare Cyclisierung zum Triazolidinylidenkomplex **5** läßt sich auch durch Säurezusatz nicht erzwingen. Dies steht im auffallenden Gegensatz sowohl zum Verhalten der isolobalen Semicarbazone **6**, die in Gegenwart von HCl reversibel zum Triazolidin-5-on **7** cyclotautomerisieren^{36–38}, als auch zu den glatt verlaufenden 1,4-(Cyclo)additionen primärer Amine an die Vinylisocyanid-Komplexe **8**, die zu 2-Imidazolidinyliden-Komplexen **9** führen³⁹.

Tab. 5. IR (KBr, cm^{-1}), Raman (fest, cm^{-1})- und $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ -Werte)^{a)}-Daten der Amino(hydrazono)carben-Komplexe **4a** – **d** (br = breit)

	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})^{\text{b)}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}/\nu_{\text{s}}(\text{N}=\text{C}=\text{N})$ bzw. sonstige Banden	NCH_2 (J_{NH} [Hz])	NH	Sonstige Signale
4a	IR	3395 s 3315 m	1642 s	1540 st, br 1225 m	3,27 d (4,8) 3H	8,10 s 1H 8,25 Sch \approx 1H	1,95 s 3H 2,03 s [CCH_3] 3H
	Ra	2066 st 1965 sst 1873 m	1642 m-st				
4b	IR	3400 ss 3312 s		1560 Sch 1540 st, br 1232 Sch	2,79 d (22%) (4,8) 3,32 d (78%) (4,8) 3H	8,40 Sch 8,45 s 2H	2,28 s (78%) 2,55 s (22%) 3H [CCH_3]; 3,83 s 3H [OCH_3], 7,30 mc [C_6H_4], 4H
	Ra	2063 st 1981 m	1568 st 1546 sst	1598 sst ^{d)} 1588 Sch ^{d)}			
4c	IR	3366 st 3312 m	1591 s 1575 s	1540 st, br 1260 st	3,34 d (5,2) 3H	8,25 s, br 1H 8,58 s 1H	7,3 – 7,8 m 5H [C_6H_5]; 7,88 s 1H [\rightarrow CH]
	Ra	2066 m 1964 st 1924 m 1873 m	1579 sst	1619 sst ^{d)} 1604 sst ^{d)}			
4d	IR	3363 s 3335 ss	1591 s-m 1582 Sch	1551 m, br 1245 m, br, 1523 m ^{e)} 1347 st ^{f)} 1614 Sch ^{d)} 1601 Sch ^{d)} 1341 sst ^{f)}	3,30 d ^{e)} (5,0) 3H	9,70 s ^{g)} 1H 9,90 s ^{g)} 1H	8,08 mc ^{g)} 5H [C_6H_4 + CH]
	Ra	2066 m	1589 sst				

a) 23 °C, TMS ext. – b) In CHCl_3 . – c) In Cyclohexan. – d) [8a,b]. – e) [$\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$]. – f) [$\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$]. – g) In $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1).



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Unterstützung. Frau Prof. I. Hagedorn, Freiburg, sei für die Überlassung von Laborvorschriften und Herrn Prof. J. Mink, Budapest, für die Diskussion der Schwingungsspektren herzlich gedankt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren N_2 -gesättigt und über Natrium oder Molekularsieb (Fa. Merck, Darmstadt) getrocknet. Zur chromatographischen Abtrennung von Triphenylphosphanoxid diente Silica (100–200 aktiv, Fa. Woelm, Eschwege). Die Carbonylverbindungen und Methylamin wurden im Handel bezogen, **1**⁷), **2a**, **b**¹³), $\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_4$ (C_7H_8 = Bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien)⁴⁰) und $\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2$ ⁴⁰) nach Literaturvorschriften hergestellt. Der Gehalt der verwendeten Lösung von Methylamin in THF wurde durch Titration mit 0.1 N HCl gegen Kontrastindikator bestimmt. – Geräte: IR: Zeiss IMR 16 und Beckman IR 12. – Raman: Cary 82 Varian mit Spectra Physics Krypton-Ionenlaser ($\lambda = 647.1$ nm). – ¹H-NMR: Jeol INM-C-60 HL. – VIS/UV: Beckman DK 2 und Perkin Elmer 320. – MS: CH-5 Varian (70 eV, 220 °C). – Schmelzpunkte: Büchi, Modell 510.

N-Isocyaniminkomplex-Synthesen

Pentacarbonyl(isopropylidenisocyanamid)chrom (**3a**): Die Lösung von 1.48 g (3.00 mmol) **2a** in 30 ml Aceton wird mit 5 Tropfen (Kapillartropfpipette) Trifluoressigsäure versetzt. Man rührt 20 h bei Raumtemp. und zieht dann das Lösungsmittel ab. Der feste Rückstand wird mit *n*-Hexan (3 × 15 ml) extrahiert, und die hellgelben Extrakte werden über Filterzellulose (G 3-Fritte) filtriert. Beim Einengen der Lösung fällt **3a** in blaßgelben Kristallen (0.61 g) an. Es ist in praktisch allen Lösungsmitteln gut löslich und im Hochvak. bei 30 °C sublimierbar.

Pentacarbonyl[(1-methylpropyliden)isocyanamid]chrom (**3b**): Synthese und Isolierung wie bei **3a**. Das blaßgelbe Produkt (0.090 g) läßt sich sublimieren und ist in den gängigen Solventien löslich.

Pentacarbonyl(ethylidenisocyanamid)wolfram (**3c**): Äquimolare Mengen **2b** (1.88 g, 3.00 mmol) und Acetaldehyd (0.13 g, 3.00 mmol) in THF (80 ml) werden mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure versetzt. In Abständen von 30 min aufgenommene IR-Lösungsspektren zeigen, daß fast gleichzeitig mit dem Isocyanidkomplex ($2125 \text{ s } [\nu(\text{NC})] \text{ cm}^{-1}$) sein Cyanid-Isomeres ($2207 \text{ st } [\nu(\text{CN})] \text{ cm}^{-1}$) entsteht. Aufarbeitung des Ansatzes nach 2.5 h führt zu einem farblosen Feststoff von ungefähr der geforderten Zusammensetzung:

3c + $\text{W}(\text{CO})_5\text{NCN}=\text{CHMe}$ (392.0) Ber. C 24.51 H 1.03 N 7.15 Gef. C 25.98 H 1.20 N 6.92

Beim längeren Stehenlassen (40 h) der (sauren) Reaktionslösung nimmt die Intensität der Nitrilbande auf Kosten der Isocyanidbande stark zu. Chromatographie an Silicagel (Elution mit

$\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ 3:1) ergab geringe Mengen an spektroskopisch reinem **3c**. Mit HCl-Gas anstelle von $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ist die Umsetzung bereits nach 5 min beendet.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Pentacarbonyl(alkyldenisisocyanamid)wolfram-Komplexe 3d–l: Die Lösung von 3.13 g (5.00 mmol) **2b** in 40 ml THF wird mit 5.00 mmol (bei **3l** mit 2.50 mmol) der betreffenden Carbonylverbindung versetzt. Man leitet ca. 4 s einen trockenen Chlorwasserstoffstrom ein, wobei sich die Reaktionslösung kurze Zeit tiefrot färbt. Reaktionszeiten und -temperaturen gehen aus Tab. 6 hervor. Nach beendeter Umsetzung zieht man die flüchtigen Bestandteile im Hochvak. ab und bringt den in CH_2Cl_2 aufgenommenen Rückstand auf eine mit Silica/*n*-Hexan beschickte Säule (Abtrennung von Ph_3PO). Bei der anschließenden Chromatographie mit den in Tab. 6 angegebenen Lösungsmittelgemischen befinden sich die mehr oder weniger stark gefärbten Isocyanimin-Komplexe jeweils in der ersten Fraktion. Ph_3PO wird unter diesen Bedingungen nur sehr langsam eluiert. Ausbeuten, Zersetzungspunkte und analytische Daten sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Tab. 6. Darstellung der Pentacarbonyl(isocyanimin)wolfram-Komplexe **3d–l**: Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung

	Reaktionszeit [h]	Reaktionstemp. [°C]	Laufmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$	Kristallisationsmedium
3d	18	23	3:1	<i>n</i> -Hexan, –35°C
3e	18	23	3:1	<i>n</i> -Pentan, –35°C
3f	15	40	3.5:1	–
3g	24	40	3:1	Petrolether, –35°C
3h	24	40	3:1	<i>n</i> -Hexan, 0°C
3i	48	40	5:1	CH_2Cl_2 , 0°C
3j	50	45	4:1	sied. <i>n</i> -Hexan
3k	50	50	4:1	sied. Petrolether
3l	18	23	3:1	Petrolether

Tab. 7. Ausbeuten, Schmelzpunkte und analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (Zers.) [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
Pentacarbonyl(isopropylidenisocyanamid)chrom (3a)	74	57	$\text{C}_9\text{H}_6\text{CrN}_2\text{O}_5$ (274.2)	Ber. 39.43 Gef. 40.03	2.21 2.08	10.22 10.26
Pentacarbonyl[(1-methylpropyliden)isocyanamid]chrom (3b)	10	34	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrN}_2\text{O}_5$ (288.2)	Ber. 41.78 Gef. 42.37	2.80 2.83	9.72 9.56
Pentacarbonyl(isopropylidenisocyanamid)wolfram (3d)	83	87	$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (406.0) ^a	Ber. 26.62 Gef. 26.57	1.49 1.55	6.90 6.93
Pentacarbonyl[(1-methylpropyliden)isocyanamid]wolfram (3e)	26	56	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (420.0) ^b	Ber. 28.59 Gef. 28.94	1.92 2.13	6.67 6.29
Pentacarbonyl[(1-methyl-2-phenylethyliden)isocyanamid]wolfram (3f)			$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (482.1)	Ber. 37.37 Gef. 41.07	2.09 2.48	5.81 5.32
Pentacarbonyl(cyclohexylidenisocyanamid)wolfram (3g)	74	134	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (446.1)	Ber. 32.31 Gef. 33.39	2.26 2.70	6.28 5.95
(Benzylidenisocyanamid)pentacarbonylwolfram (3h)	68	96	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (454.1) ^c	Ber. 34.39 Gef. 34.83	1.33 1.28	6.17 6.14
Pentacarbonyl[(4-nitrobenzyliden)isocyanamid]wolfram (3i)	76	181	$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_7\text{W}$ (499.1)	Ber. 31.29 Gef. 31.78	1.01 0.97	8.42 8.42
Pentacarbonyl[(1-phenylethyliden)isocyanamid]wolfram (3j)	31	118	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_5\text{W}$ (468.1) ^d	Ber. 35.92 Gef. 36.02	1.72 1.82	5.98 5.89

Tab. 7 (Fortsetzung)

Verbindung	Ausb. (%)	Schmp. (Zers.) [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	N
Pentacarbonyl[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]-wolfram (3k)	32	146	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₆ W (498.1)	Ber. 36.17 Gef. 36.26	2.02 2.19	5.62 5.32
μ-[1,4-Dimethylbutandiylden)-bis(isocyanamid)-bis(pentacarbonylwolfram) (3l)	45	160	C ₁₈ H ₁₀ N ₄ O ₁₀ W ₂ (810.0)	Ber. 26.69 Gef. 26.60	1.24 1.27	6.92 6.56
Pentacarbonyl[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]-chrom (3m)	55	144	C ₁₅ H ₁₀ CrN ₂ O ₆ (366.1)	Ber. 49.17 Gef. 49.57	2.75 2.75	7.65 7.91
Pentacarbonyl[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]-molybdän (3n)	44	123	C ₁₅ H ₁₀ MoN ₂ O ₆ (410.1)	Ber. 43.89 Gef. 44.23	2.46 2.16	6.83 7.05
Pentacarbonyl[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]-wolfram (3o)	50	140	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₆ W (498.1)	Ber. 36.17 Gef. 37.50	2.02 2.41	5.62 5.64
Tetracarbonylbis[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]-molybdän (3p)	57	136	C ₂₄ H ₂₀ MoN ₄ O ₆ (556.4)	Ber. 51.81 Gef. 52.25	3.62 3.76	10.07 10.30
Dichlorobis[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]-palladium (3q)	siehe Text (exp. Teil)					
Dibromobis[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]-palladium (3r)	40	174	C ₂₀ H ₂₀ Br ₂ N ₄ O ₂ Pd (614.7)	Ber. 39.04 Gef. 39.66	3.28 3.31	9.11 8.71
Diiodobis[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]-palladium (3s)	85	160	C ₂₀ H ₂₀ I ₂ N ₄ O ₂ Pd (708.6)	Ber. 33.90 Gef. 33.94	2.84 2.78	7.91 7.87
Pentacarbonyl[(isopropylidenhydrazino)(methylamino)carben]wolfram (4a)	80	74	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₅ W (437.1)	Ber. 27.48 Gef. 27.56	2.54 2.45	9.61 9.31
Pentacarbonyl[[1-(4-methoxyphenyl)ethyliden]hydrazino](methylamino)carben]wolfram (4b)	60	97	C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₆ W (529.2)	Ber. 36.32 Gef. 36.92	2.86 3.12	7.94 7.51
Pentacarbonyl[(benzylidenhydrazino)(methylamino)carben]wolfram (4c)	60	137	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₅ W (485.1)	Ber. 34.66 Gef. 34.23	2.29 2.27	8.66 8.46
Pentacarbonyl[(methylamino)-(4-nitrobenzyliden)hydrazino]carben]wolfram (4d)	80		C ₁₄ H ₁₀ N ₄ O ₇ W (530.1)	Ber. 31.72 Gef. 32.03	1.90 2.03	10.57 10.38

a) Molmasse 406 (MS). – b) Molmasse 420 (MS). – c) Molmasse 454 (MS). – d) Molmasse 468 (MS).

Pentacarbonyl[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]chrom (3m), -molybdän (3n) und -wolfram (3o): Die Lösung von 5.0 mmol des betreffenden Hexacarbonyls in 150 ml THF wird solange bestrahlt (Tauchlampen-Apparatur⁴⁰), bis sich kein CO mehr entwickelt. Unter Rühren wird sodann eine dem CO-Volumen entsprechende Menge **1** in wenig THF zugegeben. Eine augenblickliche Farbvertiefung zeigt die eingetretene Reaktion an. Nach ca. 15 min wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. entfernt. Den Rückstand laugt man mit viel heißem Petroläther aus, filtriert die Extrakte durch eine mit Filterzellulose und neutralem Aluminiumoxid (1 cm

dicke Schichten) beschickte Fritte und engt auf 20 ml ein. Beim Abkühlen kristallisieren hellgelbe (**3m, n**) bis gelbe (**3o**) Komplexverbindungen aus, die mit kaltem Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden.

Tetracarbonylbis[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]molybdän (3p): Eine Lösung von 0.30 g (1.0 mmol) $\text{Mo}(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)(\text{CO})_4$ in 20 ml THF wird mit einer Aceton-Trockeneismischung auf -30°C gekühlt und mit einer ebenfalls auf -30°C gehaltenen THF-Lösung von 0.35 g (2.00 mmol) **1** versetzt. Dann läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. kommen und zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvak. ab. Den gelbbraunen Rückstand extrahiert man solange mit heißem Petrolether, bis die Lösungen nur noch schwach gelb gefärbt sind. Dann engt man die Extrakte auf 50 ml ein; beim Abkühlen wachsen orangegelbe Kristalle, die jedoch noch nicht analysenrein sind. Ein reines Produkt gewinnt man durch Chromatographie an Al_2O_3 ($15 \times 2\text{-cm}$ -Säule) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel. Nach vorsichtigem Überschieben der konzentrierten CH_2Cl_2 -Lösung mit *n*-Pentan und Abkühlen auf 0°C kristallisiert **3p** in hellgelben, verfilzten Nadeln aus.

Dichlorobis[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]palladium (3q): Zu einer Lösung von 0.19 g (0.50 mmol) $\text{PdCl}_2(\text{NCPPh})_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 fügt man unter Rühren 0.20 g (1.15 mmol) **1**. Es tritt eine sofortige Farbvertiefung der Lösung nach Dunkelorange ein, und nach einiger Zeit fällt ein graubrauner Feststoff aus. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp., filtriert den Niederschlag ab und wäscht noch zweimal mit insgesamt 10 ml CH_2Cl_2 nach. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein rotorangefarbener Feststoff, der in wenig Aceton gelöst, mit Ether gefällt, abfiltriert und im Hochvak. getrocknet wird. Die rote mikrokristalline Substanz vom Schmp. 140°C (Zers.) ist nicht analysenrein.

Dibromo- und Diiodobis[1-(4-methoxyphenyl)ethylidenisocyanamid]palladium (3r, s): Zu einer Suspension von 0.50 mmol PdX_2 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) in 10 ml CH_2Cl_2 bzw. Benzol fügt man 0.20 g (1.15 mmol) **1**. Nach 1–2 h Rühren bei Raumtemp. wird der gelbe bzw. graubraune Niederschlag abfiltriert und in viel warmem CH_2Cl_2 (Fön) aufgenommen. Man filtriert über Filterzellulose, engt etwas ein und stellt in den Kühlschrank. Hellgelbe bzw. orangefarbene verfilzte Nadeln, die in Aceton leicht, in CH_2Cl_2 weniger und in Ether und *n*-Pentan schwerlöslich sind.

Allgemeine Synthesevorschrift für Pentacarbonyl[amino(hydrazono)carben]wolfram-Komplexe 4a–d: 2.0 mmol des betreffenden Komplexes **3d, k, h** oder **i** werden in 40 ml Petrolether gelöst bzw. suspendiert und bei Raumtemp. mit 20 ml einer 0.1 M Lösung von Methylamin in THF versetzt. Nach 2–3 h zieht man die flüchtigen Bestandteile ab und trocknet im Hochvak. Das Rohprodukt wird in Ethanol gelöst und mit Wasser gefällt; die jetzt in kristalliner Form anfallenden gelben (**4a, b**) bis roten (**4c, d**) Substanzen werden im Hochvak. getrocknet. Sie sind in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich und kaum luftempfindlich. Ausbeuten, Zersetzungspunkte und Analysen sind in Tab. 7 enthalten.

1) VIII. Mitteilung: Lit.¹³⁾

2) H. Bredereck, B. Fölsch und K. Walz, Liebigs Ann. Chem. **686**, 92 (1965).

3) E. Müller, P. Küstner, R. Beutler, W. Rundel, H. Suhr und B. Zeeh, Liebigs Ann. Chem. **713**, 87 (1968); E. Müller, R. Beutler und B. Zeeh, ebenda **719**, 72 (1968).

4) I. Hagedorn und H.-D. Winkelmann, Chem. Ber. **99**, 850 (1966).

5) W. Reichen und C. Wenstrup, Helv. Chim. Acta **59**, 2618 (1976); C. Wenstrup und H.-W. Winter, J. Org. Chem. **46**, 1045 (1981).

6) Auf die Existenz der dazu isomeren Formimidoyl- ($\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}=\text{NR}$) und Benzimidoylisocyanide ($\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{Ph})=\text{NR}$) sei hingewiesen: J. H. Boyer und J. Kooi, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1099 (1976); B. Weinberger, Diplomarbeit, Univ. Erlangen-Nürnberg 1977.

7) 7a) I. Hagedorn und U. Eholzer, Angew. Chem. **74**, 499 (1962), I. Hagedorn, Habilitationsschrift, Univ. Freiburg i. Br., 1962. – 7b) I. Hagedorn, K. E. Lichtel und H.-D. Winkelmann, Angew. Chem. **77**, 726 (1965); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **4**, 702 (1965).

- 8) P. Jakobsen, Acta Chem. Scand., Ser. B **30**, 995 (1976).
- 9) F. L. Scott, J. Donovan und R. K. O'Halloran, Tetrahedron Lett. **1970**, 4079; F. L. Scott und D. A. Cronin, Chem. Ind. **1964**, 1757.
- 10) J. Suszko und T. Ignasiak, Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. **18**, 669, 673 (1970).
- 11) W. P. Fehlhammer und F. Degel, unveröffentlicht.
- 12) N. Wiberg und G. Hübler, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1317 (1976).
- 13) B. Weinberger und W. P. Fehlhammer, Chem. Ber. **118**, 42 (1985).
- 14) W. P. Fehlhammer, P. Buračas und K. Bartel, Angew. Chem. **89**, 752 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 707 (1977); W. P. Fehlhammer, Nachr. Chem. Tech. Lab. **30**, 187 (1982).
- 15) B. Weinberger und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. **92**, 478 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 480 (1980).
- 16) R. A. Mitsch, J. Am. Chem. Soc. **89**, 6297 (1967).
- 17) W. Wiegräbe und H. Bock, Chem. Ber. **101**, 1414 (1968).
- 18) I. Ruppert und R. Appel, Chem. Ber. **111**, 751 (1978).
- 19) R. W. Layer, Chem. Rev. **63**, 489 (1963).
- 20) G. Singh und H. Zimmer, Organomet. Chem. Rev. **2**, 279 (1967).
- 21) R. Appel und P. Volz, Chem. Ber. **108**, 623 (1975).
- 22) W. P. Fehlhammer, Habilitationsschrift, Universität München 1976.
- 23) J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd und J. A. McCleverty, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1972**, 1246.
- 24) $\Delta v(\text{NC}) = v(\text{NC})_{\text{Komplex}} - v(\text{NC})_{\text{freies Isocyanid}}$
- 25) Hier spiegelt sich das laut Rechnung gleichermaßen gute Donor- und Akzeptorvermögen der Iminogruppe („ambistabilisierender Supersubstituent“) wider: E.-U. Würthwein, Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg 1982.
- 26) L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Vol. 2, 2nd ed., Chapman and Hall, London 1980.
- 27) G. Varsányi, Vibrational Spectra of Benzene Derivatives, Academic Press N.Y., 1969; H. A. Szymanski, Infrared Band Handbook und Supplements 3 und 4, Plenum Press, N.Y., 1963 und 1966.
- 28) Vgl. dazu J. Müller und M. Herberhold, J. Organomet. Chem. **13**, 399 (1968).
- 29) W. Cherry, N. Epiotis und W. T. Borden, Acc. Chem. Res. **10**, 167 (1977).
- 30) W. B. Jennings und S. D. Worley, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1980**, 1512.
- 31) R. Paetzold, M. Reichenbacher und K. Appenroth, Z. Chem. **21**, 421 (1981).
- 32) R. Knorr, Chem. Ber. **113**, 2441 (1980).
- 33) W. C. Harris, D. B. Yang und P. M. Wilcox, Spectrochim. Acta, Part A **31**, 1981 (1975).
- 34) R. W. Balk, D. J. Stufkens und A. Oskam, Inorg. Chim. Acta **48**, 105 (1981).
- 35) G. L. Geoffroy und M. S. Wrighton, Organometallic Photochemistry, Academic Press, New York 1979.
- 36) H. Schildknecht und G. Hatzmann, Liebigs Ann. Chem. **724**, 226 (1969).
- 37) M. Anteunis, F. Borremans, W. Tadros, A. H. A. Zaher und S. S. Gliobrial, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 616.
- 38) K. Pilgram, R. D. Skiles und G. E. Pollard, J. Heterocyclic Chem. **13**, 1257 (1976).
- 39) D. Achatz und W. P. Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 40) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.

[414/83]