

## Isocyanidsynthesen am Komplex, IX<sup>1)</sup> Radikalische Alkylierung von Cyanokomplexen, II<sup>2)</sup>

### O-Heterocyclische Isocyanide

Wolf Peter Fehlhammer\*, Fritz Degel und Gerhard Beck

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

Eingegangen am 28. Juli 1986

Aryldiazonium-pentacarbonyl(cyano)chromate zersetzen sich bereits unterhalb Raumtemperatur unter N<sub>2</sub>-Entwicklung und Bildung von Cr(CO)<sub>5</sub>CNR, wobei R aus dem Lösungsmittel (RH) stammt. Durch Variation der Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, 1,4-Dioxan, Trioxan, 1,3-Dioxolan, Tetrahydrothiophen und Diethylether) werden so erstmals O(S)-heterocyclische Isocyanidkomplexe [Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O], Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (in Spuren), Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (in Spuren), Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S] bzw. Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CHMe-OEt zugänglich. Chemische, elektrochemische und spektroskopische (EPR) Argumente stützen einen Mechanismus, bei dem über einen initiierten SET-Prozess zwischen Diazoniumkation und Cyanometallat-Anion Arylradikale (die mit dem Solvens unter H-Abstraktion weiterreagieren) und die 17e<sup>-</sup>-Spezies Cr<sup>I</sup>(CN)(CO)<sub>5</sub> (die mit dem verbleibenden Lösungsmittelradikal zum Isocyanidkomplex rekombiniert) entstehen. Epoxide (OCMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, trans-ÖCHMeCHMe) erleiden abweichend vom Reaktionsschema Ringöffnung; es resultieren die 2-Hydroxyalkylisocyanid-Komplexe Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>-OH und Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH (als Isomerengemisch) bzw. Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CHMeCHMe-OH. Die „radikalische Alkylierung“ von [M(CN)(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (M = Mo, W), [Mn(CN)(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> und [Fe(CN)<sub>2</sub>(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)]<sup>-</sup> in Tetrahydrofuran zu den entsprechenden Koordinationsverbindungen des Tetrahydro-2-isocyanfurans demonstriert die Übertragbarkeit dieser neuen Isocyanid-Synthese auf andere (metallorganische) Cyanokomplexe.

Über ein Jahrhundert lang stellte die Umsetzung von Schwermetallcyaniden oder Cyanometallaten mit Alkylhalogeniden praktisch den einzigen Zugang zu Alkylisocyaniden dar<sup>3,4)</sup>. Auch die Synthese des ersten Isocyanids überhaupt hatte diesen Weg über einen Isocyanid-Metallkomplex genommen<sup>5)</sup>. Für die einfachen Isocyanide spielt diese „metallorganische“ Präparation heute kaum mehr eine Rolle (vgl. jedoch z. B. Lit.<sup>6)</sup>), wohl aber für funktionelle und elementorganische, die vielfach ihre Existenz erst der höheren Stabilität des koordinierten im Vergleich zum freien Zustand verdanken<sup>7–11)</sup>.

Neben die klassische ionische Cyanid-N-Alkylierung sind in den letzten Jahren weitere Methoden der „Isocyanidsynthese am Komplex“ getreten, die von Thiocarbonyl-<sup>12)</sup> oder Carbonylliganden und primären Aminen<sup>13)</sup> ausgehen und unter Erhalt der Metall-C-Bindung sukzessive die C≡X (X = S, O)-Bindung lösen und gleichzeitig die CN-Dreifachbindung neu aufbauen. Dabei werden Carbamoyl- bzw. Thiocarbamoylstufen durchlaufen, wie sie ebenso aus

### Syntheses of Isocyanides at the Metal, IX<sup>1)</sup>. – Radical Alkylation of Cyano Complexes, II<sup>2)</sup>. – O-Heterocyclic Isocyanides

Aryldiazonium pentacarbonyl(cyano)chromates decompose already below room temperature with evolution of N<sub>2</sub> and formation of Cr(CO)<sub>5</sub>CNR, R being derived from the solvent (RH). Variation of the solvent (tetrahydrofuran, tetrahydropyran, 1,4-dioxane, trioxane, 1,3-dioxolane, tetrahydrothiophene, and diethyl ether) thus gives access to O(S)-heterocyclic isocyanide complexes [Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O], Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH(OCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (traces only), Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CHOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (traces only), Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S] and Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CHMe-OEt, respectively, for the first time. Chemical, electro-chemical, and spectroscopic (EPR) findings are in support of an initial SET process between the diazonium cation and the cyanometal anion leading to an aryl radical (which immediately reacts with the solvent by H abstraction) and the 17e<sup>-</sup> species Cr<sup>I</sup>(CN)(CO)<sub>5</sub> (which recombines with the remaining solvent radical to give the isocyanide complex). Epoxides (OCMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, trans-ÖCHMeCHMe), contrary to the reaction scheme, experience ring opening, which results in the 2-hydroxyalkyl isocyanide complexes Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>-OH and Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH (as mixture of isomers), and Cr(CO)<sub>5</sub>CN-CHMeCHMe-OH, respectively. The transferability of this novel synthesis of isocyanides to other (organometallic) cyano complexes is demonstrated by the „radical alkylation“ in tetrahydrofuran of [M(CN)(CO)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> (M = Mo, W), [Mn(CN)(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, and [Fe(CN)<sub>2</sub>(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)]<sup>-</sup> to give the corresponding coordination compounds of tetrahydro-2-isocyanofuran.

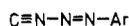
Metallcarbonyl-Anionen und Isocyanaten<sup>14)</sup> bzw. Isothiocyanaten<sup>15)</sup> erhalten werden, d. h. es kommen auch Heteroallene als Isocyanidquellen in Betracht. Tatsächlich ist die gleiche Strategie auf Carbonylmetallat/Carbodiimid-Addukte<sup>16,17)</sup> sowie leicht modifiziert auf zweifach Heteroatom-stabilisierte Carbenkomplexe mit dem Strukturelement MC(XH)NHR anwendbar<sup>18)</sup>.

Im folgenden berichten wir über eine weitere Synthemöglichkeit für funktionelle Isocyanide, bei der zwar wiederum Cyanokomplexe als Ausgangsmaterialien dienen, ihre Reaktionspartner und -produkte jedoch nicht primär heteropolarer Natur, sondern Radikalbildner bzw. für ein solches Reaktionsmuster typische Produkte sind. Die hiermit erstmals erzeugten funktionellen Isocyanide sind auf keinem der anderen metallorganischen Wege erhältlich; erst recht erscheint ihre rein organische Synthese (unter Verzicht auf die Schutzfunktion des Metalls) wenig aussichtsreich.

# 1. Zur Wechselwirkung von Diazoniumsalzen mit Pentacarbonyl(cyano)chromat, -molybdat und -wolframat

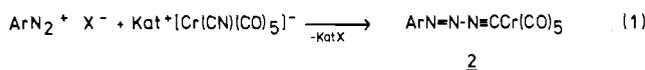
## 1.1 Isolierte Aryldiazonium-pentacarbonyl(cyano)chromate

1970 hatten *Suszko* und Mitarbb.<sup>19)</sup> aus der Umsetzung von Formyltriazinen mit Thionylchlorid und Pyridin stabile Verbindungen mit starken IR-Absorptionen zwischen 2100 und 2200  $\text{cm}^{-1}$  erhalten, die sie als „Diazoisocyanide“ (Isocyanidazene) (**1**) formulierten. Wir arbeiteten die Vorschriften nach, konnten jedoch die von den Autoren reklamierte Natur der Produkte nicht bestätigen<sup>20)</sup>.

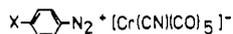


**1**

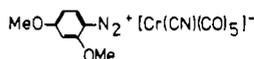
Als naheliegende synthetische Alternative für **1** bot sich die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Pentacarbonyl(cyano)chromat [Gl. (1)] an, die aufgrund des Stabilisierungseffekts am Komplex *womöglich selbst frei nicht existenzfähige* Isocyanidazene zugänglich machen würde.



Es zeigte sich jedoch, daß das System auch hier einer Isocyanidazene-Bildung ausweicht: Dabei reagieren die Aryldiazoniumverbindungen je nach Art ihrer Substituenten am Benzolring unterschiedlich. Mit den elektrophileren Diazoniumchloriden  $[\text{4-XC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{Cl}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$ ) tritt selbst bei  $-78^\circ\text{C}$  augenblicklich Zersetzung unter Stickstoffentwicklung ein. Trägt die Diazoniumkomponente dagegen weniger stark elektronenziehende Gruppen oder solche mit Elektronendonoreigenschaften, kommt die Stickstoffentwicklung erst bei sehr viel höheren Temperaturen in Gang. Durch Umsetzung wäßriger Lösungen von 4-(Dimethylamino)phenyldiazonium-chlorid und Natrium-pentacarbonyl(cyano)chromat bei  $0^\circ\text{C}$  gelingt so die Isolierung eines Produktes der gewünschten Zusammensetzung **2**. Nach Leitfähigkeitsmessungen in Aceton (Exp. Teil) und dem IR-Spektrum (Tab. 1), das sich rein additiv aus den Absorptionen der Diazonium- und Cyanokomplex-Ausgangsverbindungen zusammensetzt – auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ergibt sich einfach durch Summation der Spektren der Edukte (Exp. Teil) –, handelt es sich jedoch eindeutig um die salzartige Verbindung **3**.



**3**:  $\text{X} = \text{NMe}_2$   
**5**:  $\text{X} = \text{OEt}$



**4**

Sie kristallisiert in schönen orangeroten Nadeln aus und ist, abgesehen von ihrer Lichtempfindlichkeit, im festen Zustand relativ stabil. In Lösung unterliegt sie jedoch – wie wie EPR-Messungen zeigen – bereits bei Raumtemperatur einem Zerfallsprozeß, in dessen Verlauf Radikale gebildet

werden (Exp. Teil). **3** ist zweifellos die stabilste Aryldiazonium/Pentacarbonyl(cyano)chromat-Kombination. Auch **4**, ein orangegelber, aus 2,4-Dimethoxyphenyldiazonium-chlorid und Natrium-pentacarbonyl(cyano)chromat herstellbarer Feststoff, kann bei tiefen Temperaturen längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. In Lösung setzt jedoch schon ab  $-20^\circ\text{C}$  Stickstoffentwicklung ein. Labilstes, gerade noch isolierbares Glied dieser Verbindungsreihe ist  $[\text{4-EtOC}_6\text{H}_4\text{N}_2]^+ [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$  (**5**), dessen Reinigung bereits auf erhebliche Schwierigkeiten stößt, so daß zwar noch IR-Daten, aber keine brauchbaren Elementaranalysen mehr erhalten werden konnten.

Die beobachtete Stabilitätsabfolge **3** > **4** > **5** entspricht klar dem Gang der Resonanzstabilisierung bzw. ist gegenläufig zur Elektrophilie der beteiligten Diazonium-Kationen, die offenbar immer weniger in der Lage sind, neben dem (relativ wenig<sup>21)</sup>) nucleophilen  $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$  zu bestehen<sup>22)</sup>. Angesichts der bei Diazoniumsalzen häufig festgestellten Stabilisierung durch große Komplex-Anionen wie  $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{HgCl}_3]^-$ ,  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  oder  $[\text{SbCl}_6]^-$ <sup>23)</sup> muß die generelle Labilität der Verbindungen **3**–**5** überraschen. Hier ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Zentralmetalle in diesen komplexen Anionen bereits in vergleichsweise hohen Oxidationsstufen vorliegen und somit durch das Diazonium-Ion nicht weiter oxidiert werden können. Das gilt auch für die Cyanometallate  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  oder  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , die dementsprechend stabile Diazoniumsalze bilden<sup>24)</sup>. Leichter oxidierbare Metallverbindungen wie  $[\text{CuCl}_2]^-$  oder  $\text{FeCl}_2$  wirken dagegen auf Diazonium-Kationen ähnlich destabilisierend wie  $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ , ein Prinzip, das beispielsweise der Sandmeyer-Reaktion zugrunde liegt.

## 1.2 Zerfall von Aryldiazonium-pentacarbonyl(cyano)-6-metallaten und Reaktion mit dem Lösungsmittel

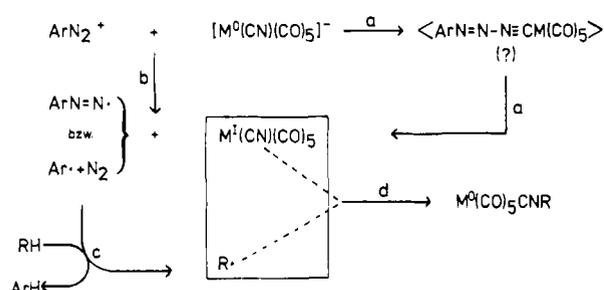
Wie oben angedeutet, zersetzen sich Salze des Typs  $[\text{ArN}_2]^+ [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$  ( $\text{Ar} = \text{z. B. C}_6\text{H}_5, \text{4-ClC}_6\text{H}_4, \text{4-BrC}_6\text{H}_4$ ) in Lösung selbst bei  $-50^\circ\text{C}$  spontan unter Abgabe von Stickstoff. Als Endprodukte dieser Zersetzungsreaktionen wurden in z.T. sehr guten Ausbeuten Pentacarbonyl(isocyanid)chrom-Komplexe isoliert, die überraschend weder die Aryldiazene- noch die Arylgruppe selbst in die Isocyanid-Seitenkette eingebaut enthielten. Vielmehr entstanden je nach Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Dioxan, usw.) verschiedene Isocyanidkomplexe [Pentacarbonyltetrahydro-2-isocyanfuran]chrom, Pentacarbonyl(2-isocyanidioxan)chrom, usw.), so daß auf eine direkte Reaktionsbeteiligung des Lösungsmittels zu schließen war.

Über diese Variante der Wechselwirkung Diazonium-Kation/Cyanometallat-Anion und ihre Nutzung zur Synthese neuer Isocyanide am Komplex hatten wir bereits kurz berichtet<sup>2)</sup>. Für die Reaktion mit dem Lösungsmittel schlagen wir den in Schema 1 skizzierten Mechanismus vor: Danach kommt es im ersten Schritt zu einem Einelektronenübergang (SET) zwischen Diazonium-Kation und Cyanometallat-Anion – möglicherweise über besagten Isocyanidazene-Komplex (**2**), der dann aber äußerst labil ist und sofort wieder homolytisch zerfällt (Weg a). Neben die-

sem „inner-sphere“-Redoxprozeß, der eine gewisse „Mindestelektrophilie“ der Diazoniumkomponente voraussetzt und bei radikalischen Dediazonierungsreaktionen von Diazoniumsalzen vielfach favorisiert wird<sup>25</sup>, ist bei passenden Redoxpotentialen die direkte „outer-sphere“-Route (b) nicht gänzlich auszuschließen.

Beim stufenweisen Zerfall der Isocyanidiazene-Zwischenstufe (bzw. des Aryldiazenyl-Radikals) entsteht ein energiereiches Arylradikal, das sofort mit dem Lösungsmittel unter H-Abstraktion reagiert (Schritt c); zurück bleibt ein relativ stabiles metallorganisches Radikal  $[M^I(CN)(CO)_5]$ , das sich mit dem Lösungsmittelrest (z. B. einem Tetrahydrofuran-2-yl-Radikal) vereinigt (Schema 1, d).

Schema 1. Zum Mechanismus der „radikalischen Alkylierung“ von Cyanokomplexen



Eine Reihe von Beobachtungen untermauert die in Schema 1 postulierte Reaktionssequenz. Zunächst konnten wir in diversen Fällen auch das zweite Reaktionsprodukt – das Reduktionsprodukt  $ArH$  der Diazoniumkomponente – nachweisen. Orientierende EPR-spektroskopische Messungen hatten bereits früher gezeigt, daß bei der gezielten thermischen Zersetzung von *isoliertem* 4-(Dimethylamino)phenyldiazonium-pentacarbonyl(cyano)chromat (**3**) in Tetrahydrofuran Radikale entstehen (vgl. 1.1 und Lit.<sup>2</sup>). Eingehendere Untersuchungen an 1:1-Mischungen von Phenyldiazonium-tetrafluorborat und Tetraethylammonium-pentacarbonyl(cyano)chromat in Chloroform (und Tetrahydrofuran) ergaben jetzt reproduzierbar ein zentrales Hauptsignal mit angedeutetem Satellitenquartett, wie das für eine paramagnetische Chromspezies [mit 9.5%  $^{53}Cr$  ( $I = 3/2$ ) natürlicher Häufigkeit] zu erwarten ist. Auch nach den  $g$ -Werten ( $1.95 \pm 0.03$ ) handelt es sich klar um ein metallzentriertes und nicht um ein organisches (Dublett-)Radikal<sup>26</sup>. Transienten-Radikale, als die  $ArN_2\cdot$ ,  $Ar\cdot$  und  $R\cdot$  offenbar anzusehen sind (Schema 1), werden bei diesen statischen Experimenten nicht erfaßt. Ein weiteres Argument, speziell für die angenommene *metallorganische* Reaktionszwischenstufe, erbrachte die Umsetzung der von *Behrens* und *Herrmann* beschriebenen grünen paramagnetischen Chrom(I)-Verbindung  $Cr(CN)(CO)_5$ <sup>27</sup> mit Trityl-Radikalen. Wir isolierten erwartungsgemäß (geringe Mengen an)  $Cr(CO)_5CNCPh_3$ , das durch Vergleich mit einem unabhängig synthetisierten Präparat identifiziert wurde<sup>28</sup>. Damit war zumindest sichergestellt, daß Isocyanidkomplexe auch durch Kombination geeigneter Radikale aufgebaut werden können (Schema 1, Weg d). Allerdings muß hier angemerkt

werden, daß in letzter Zeit Zweifel an der paramagnetischen Natur des blauen  $Cr(I)(CO)_5$  aufkamen<sup>29</sup>, in die wohl auch das in jeder Hinsicht analoge  $Cr(CN)(CO)_5$  einzubeziehen ist.

Von uns kürzlich an  $[Cr(CN)(CO)_5]^-$  durchgeführte cyclovoltammetrische Messungen ergaben, daß dieses Anion bei Vorschubgeschwindigkeiten um  $0.1 \text{ Vs}^{-1}$  in sauerstofffreiem Dimethylformamid praktisch reversibel oxidierbar ist<sup>30</sup>, d. h. die resultierende Neutralspezies –  $Cr(CN)(CO)_5$  – unter diesen Bedingungen immerhin eine Lebensdauer von der Größenordnung „Sekunden“ besitzt. Dagegen zeigen in Gegenwart von Disauerstoff erhaltene Cyclovoltammogramme den totalen Verlust der Reversibilität und somit eine rasche radikalische Konkurrenzreaktion an, als deren Produkt  $CO_2$  ermittelt wurde. In ähnlicher Weise beeinträchtigen Sauerstoffbeimengungen in der Schutzgasatmosphäre auch die „radikalische Alkylierung von Cyanokomplexen“ bis zu deren völligem Ausbleiben; bei Anwendung höherer  $O_2$ -Dosen resultiert ein gänzlich verschiedenes Produkt – unfrüchtige Anzeichen eines Reaktionsverlaufs über Radikale. Über diese vor allem am Beispiel der Synthese von  $Cr(CO)_5CNCCL_3$  angestellten Versuche wird an anderer Stelle berichtet<sup>31</sup>.

Falls Schema 1 zutrifft, sollte schließlich jeder Wechsel des Lösungsmittels zu neuen Isocyanidkomplexen führen, was durch das Experiment bestätigt wird: Aus perhydrierten Heterocyclen wie Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Dioxan, usw. wird durch das Arylradikal jeweils ein  $\alpha$ -ständiges H-Atom abstrahiert, und es resultieren Pentacarbonyl-(2-isocyanheterocyclen)chrom-Komplexe (siehe 2.). In partiell chlorierten Kohlenwasserstoffen wie  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  oder  $CHCl_2CHCl_2$  erfolgt ebenfalls „Protidediazonierung“ des Aryldiazoniumsalzes<sup>32</sup> bei gleichzeitiger Bildung von (Chloralkyl)isocyanid-Komplexen<sup>31</sup>. Daneben entstehen in geringem Umfang auch Aryl- und Acylisocyanidkomplexe – also durch CO-Einfang gebildete Produkte, die wiederum die Annahme hochreaktiver Zwischenstufen  $[Ar^+ (?)$ ,  $Ar\cdot$ ,  $R\cdot$ ] fordern. Ähnliche Beweiskraft, wenn auch für einen geringfügig modifizierten radikalischen Reaktionsablauf [Schema 1, c:  $RX(ArX)$  statt  $RH(ArH)$ ], haben die *Chlor-*, *Brom-* und *Ioddediazonierungen* in perhalogenierten Alkanen wie  $CCl_4$ ,  $CF_2Br_2$  oder  $CF_3I$ , die zu Chromkomplexen perhalogenierter Alkylisocyanide führen<sup>31</sup>. Aus protischen Lösungsmitteln ( $H_2O$ ,  $ROH$ ,  $RCO_2H$ ) wurde lediglich der Isoblausäurekomplex  $Cr(CO)_5CNH$  isoliert. In Solvenzen mit Mehrfachbindungen wie  $MeCN$  oder  $ClCH_2CN$  erfolgt Polymerisation, bei aromatischen Lösungsmitteln tritt bezeichnenderweise die Gombert-Bachmann-Reaktion, also die radikalische Arylierung des Aromaten (Aryldediazonierung) in den Vordergrund. Bei keinem unserer Experimente beobachteten wir bisher auch nur geringste Mengen an „cage-Produkten“, d. h. freien oder koordinierten Arylisocyaniden, wie das bei heterolytischer Dediazonierung, d. h. einem Reaktionsverlauf über Arylkationen zu erwarten gewesen wäre (vgl. jedoch 3.2). Das überrascht insofern, als das Verhältnis von homolytischer zu heterolytischer Dediazonierung i. allg. stark von den Donoreigenschaften des Lösungsmittels abhängt<sup>32</sup>, der hier entwickelte Mechanis-

mus also nur für einen bestimmten Typ Reaktionsmedium Gültigkeit haben kann.

Wesentliche Unterstützung erfährt die Reaktionssequenz in Schema 1 durch die in der Literatur beschriebene versuchte Arylierung von Ferrocen mit Aryldiazoniumsalzen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{NaO}_2\text{CMe}-\text{H}_2\text{O}$ , die statt dessen über das radikalisch gebildete Dichlormethylderivat  $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{CHCl}_2)]$  zum Ferrocen-monoaldehyd führt<sup>33</sup>, sowie durch die Arbeiten Colquhouns zum Aufbau neuartiger Organodistickstoff-Liganden (z. B.  $\text{NNCCl}_2$ <sup>34</sup>), bei denen ein zu  $[\text{M}(\text{CB})(\text{CO})_5]^-$  isoelektronischer Distickstoff- (bzw. Azenido-)wolfram(0)-Komplex ebenfalls zur  $17e^-$ -Spezies  $([\text{W}^{\text{I}}(\text{Br})(\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_2\text{N}_2])$  oxidiert und anschließend mit vom Solvens abgeleiteten Radikalen kombiniert wird<sup>35</sup>. Oxidans und Phenylradikalbildner war hier  $\text{Ph}_2\text{I}^+$ , mit dem auch wir Versuche anstellten, die jedoch ergebnislos verliefen.

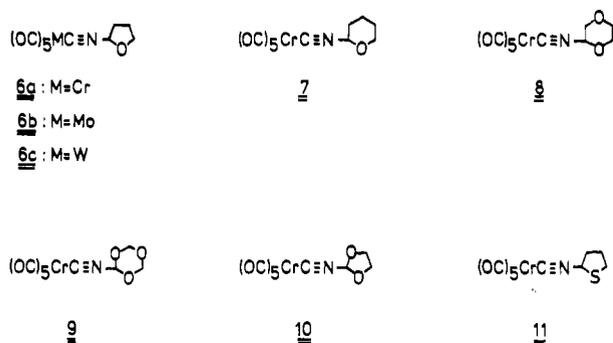
## 2. Isocyanidsynthesen im System $\{\text{ArN}_2^+ / [\text{M}(\text{CN})(\text{CO})_5]^- \}$ ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ )

### 2.1 $\alpha$ -Isocyan-substituierte Ringether

Diazonium-Kation und Pentacarbonyl(cyano)metallat-Anion wurden in ringförmigen Alkylethern umgesetzt. Das Lösungsmittel wird dabei in der Weise in die Reaktion mitbezogen, daß stets ein H-Atom des zum Sauerstoff benachbarten Kohlenstoffatoms durch die  $\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}$ -Gruppe substituiert wird. Schon beim Zusammengeben der Lösungen der beiden Reaktionspartner im jeweiligen O-Heterocyclus beobachtet man eine lebhaftige Stickstoffentwicklung, die sich selbst bei Starttemperaturen um  $-60^\circ\text{C}$  nicht völlig unterdrücken läßt. Aus dem zur Trockne gebrachten Ansatz werden nach Pentanextraktion und Sublimation farblose kristalline Substanzen isoliert, die nach IR-Spektrum und Elementaranalyse als Pentacarbonyl(isocyanid)-Metallkomplexe zu formulieren sind.

In Tetrahydrofuran als Lösungsmittel entstanden so die Verbindungen **6a**–**c** (Schema 2). In analoger Weise wurden Tetrahydropyran, 1,4-Dioxan, 1,3,5-Trioxan, 1,3-Dioxolan und Tetrahydrothiophen mit der Radikalquelle  $\{\text{ArN}_2^+ / [\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^- \}$  zur Reaktion gebracht. Zur Erzielung einer homogenen Phase wurden die Komponenten in Form ihrer Tetrafluorborat- bzw. Tetraethylammonium-Salze

Schema 2



eingesetzt. Während die Komplexverbindungen **6**–**8** in recht brauchbaren Ausbeuten anfielen, tauchten bei den übrigen getesteten Lösungsmittel-Reaktionspartnern diverse, für das Verfahren charakteristische Probleme auf, die die Ausbeuten stark herabsetzten und eine vollständige Absicherung der Produkte (**9**, **10**) verhinderten.

So würde beispielsweise die Umsetzung in Trioxan (Schmp.  $64^\circ\text{C}$ ) eine Reaktionstemperatur erfordern, bei der sich die meisten Diazoniumsalze auch ohne Kontakt mit dem Cyanometallat-Anion bereits zersetzen (s. u.); zudem käme man damit schon in den Bereich der Schmelz- und Zersetzungstemperaturen der gewünschten Reaktionsprodukte (Exp. Teil). Läßt man andererseits die drei Komponenten  $\text{ArN}_2^+$ ,  $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$  und Trioxan (bzw. einen der anderen Ringether) in einem inerten Medium (z. B. *n*-Pentan) miteinander reagieren, so handelt man sich von vorneherein alle Nachteile einer total heterogenen Reaktionsführung ein. Abgesehen davon ist schon wegen des Verdünnungseffekts, also einer verminderten Begegnungswahrscheinlichkeit von Arylradikal und Ethermolekül mit einer nur geringen Ausbeute zu rechnen. Dem entspricht der Befund. Im Fall von 1,3-Dioxolan polymerisiert der Reaktionsansatz durch; dennoch lassen sich Spuren des entsprechenden Isocyanidkomplexes (**10**) durch Extraktion des pulverisierten Polymeren gewinnen. Vermutlich spielt bei einigen dieser Umsetzungen die Meerwein-Reduktion aromatischer Diazoniumsalze durch Ether als Konkurrenzreaktion herein [Gl. (2)]. Dazu paßt, daß Rüchardt und Mitarb. eine Abnahme der Geschwindigkeit obiger Reaktion in eben derselben Reihenfolge 1,3-Dioxolan > Tetrahydrofuran > Dioxan beobachtet hatten<sup>36</sup>, in der wir eine Zunahme der Ausbeute an Isocyanidkomplex feststellten.



Die IR-Spektren der Verbindungen **3**–**17** sind in Tab. 1 auszugsweise wiedergegeben. Sie zeigen relativ starke Absorptionen im Bereich  $2130\text{--}2160\text{ cm}^{-1}$ , der für die NC-Valenzschwingung nichtfunktioneller Alkylisocyanide in  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexen typisch ist. Auch die  $\nu(\text{CO})[\text{A}_1]$ - ( $2040\text{--}2060\text{ cm}^{-1}$ ) und die  $\nu(\text{CO})[\text{E}]$ -Schwingungen ( $1960\text{--}1970\text{ cm}^{-1}$ ) bewegen sich im üblichen Rahmen, d. h. das zur Isocyanogruppe  $\alpha$ -ständige Heteroatom übt keinen erkennbaren Einfluß auf die elektronischen Verhältnisse im  $\text{M}(\text{CO})_5\text{CN}$ -Molekülteil aus. Mittlere bis starke Banden um  $1060\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$  werden den  $\nu(\text{COC})$ -Schwingungen der Ringether zugeordnet.

Ein Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **6**–**15** mit den entsprechenden Protonenresonanzen der reinen Lösungsmittel macht deutlich, daß die Substitution eines H-Atoms durch die am Metall fixierte Isocyanfunktion einen stark entschirmenden Effekt auf die verbleibenden Protonen ausübt. So erfährt das Proton in  $\alpha$ -Stellung zu Isocyan- und Etherfunktion eine Tieffeldverschiebung von bis zu 2.1 ppm, und selbst die entfernteren H-Atome erreicht im Durchschnitt Werte von über 0.5 ppm (Exp. Teil).

$^{13}\text{C-NMR}$ -Signalmuster und -lagen von CO- und Isocyanidkohlenstoffatomen ähneln denen anderer Pentacarbonyl(isocyanid)-6-metall-Spezies<sup>37</sup>. Eine zweifelsfreie Zuordnung ist darüber hinaus nur noch für das an zwei Hetero-

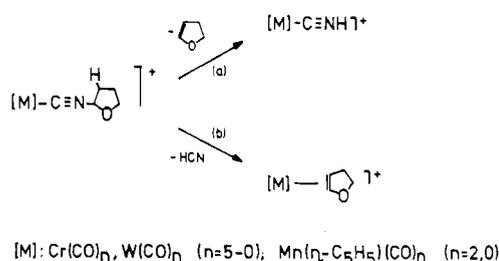
atome gebundene C-Atom möglich, dessen Resonanz von denen der übrigen Ring-C-Atome deutlich abgesetzt ist.

Tab. 1. Charakteristische IR-Daten (cm<sup>-1</sup>) der beschriebenen Komplexverbindungen

	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{CO})$	Sonstige
3 <sup>a</sup>	2100 <sub>as</sub>	2050 <sub>m</sub> , 1970 <sub>Sch</sub> , 1930 <sub>ast</sub> , b, 1896 <sub>Sch</sub>	2155 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
3 <sup>b</sup>	2100 <sub>as</sub>	2075 <sub>m</sub> , 1925 <sub>ast</sub> , b	2160 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
4 <sup>b, c)</sup>	2100 <sub>m</sub>	2055 <sub>at</sub> , 1910 <sub>ast</sub> , b	2218 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
5 <sup>a)</sup>	2120 <sub>m</sub>	2055 <sub>m</sub> , 1980 <sub>Sch</sub> , 1932 <sub>ast</sub> , 1905 <sub>Sch</sub>	2240 <sub>m</sub> <sup>b)</sup>
5 <sup>b)</sup>	2110 <sub>m</sub>	2070 <sub>m</sub> , 1930 <sub>ast</sub> , b	2225 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
6 <sup>a)</sup>	2133 <sub>a</sub>	2054 <sub>m</sub> , 1996 <sub>as</sub> , 1961 <sub>ast</sub> , 1931 <sub>as</sub>	
6 <sup>b)</sup>	2155 <sub>m</sub>	2065 <sub>m</sub> , 1935 <sub>ast</sub> , b	1087 <sub>m</sub> <sup>b)</sup>
6 <sup>c)</sup>	2140 <sub>at</sub>	2063 <sub>at</sub> , 1990 <sub>m</sub> , 1965 <sub>ast</sub> , 1937 <sub>a</sub>	1085 <sub>m</sub> <sup>b)</sup>
6 <sup>d)</sup>	2160 <sub>at</sub>	2075 <sub>at</sub> , 1950 <sub>ast</sub>	1088 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
6 <sup>e)</sup>	2142 <sub>at</sub>	2060 <sub>at</sub> , 1992 <sub>m</sub> , 1962 <sub>ast</sub> , 1935 <sub>a</sub>	1086 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
6 <sup>f)</sup>	2158 <sub>at</sub>	2068 <sub>at</sub> , 1950 <sub>ast</sub>	1085 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
7 <sup>a)</sup>	2133 <sub>a</sub>	2055 <sub>m</sub> , 1960 <sub>ast</sub>	
7 <sup>b)</sup>	2147 <sub>m</sub>	2063 <sub>m</sub> , 1930 <sub>ast</sub> , b, 1970 <sub>Sch</sub>	
8 <sup>a)</sup>	2131 <sub>a</sub>	2051 <sub>m</sub> , 1963 <sub>ast</sub> , 1933 <sub>as</sub>	1138 <sub>m</sub> <sup>b)</sup>
8 <sup>b)</sup>	2144 <sub>m</sub>	2061 <sub>m</sub> , 1974 <sub>at</sub> , 1934 <sub>ast</sub>	1136 <sub>m</sub> <sup>b)</sup>
9 <sup>a)</sup>	2138 <sub>m</sub>	2052 <sub>at</sub> , 1968 <sub>ast</sub> , 1928 <sub>as</sub>	
10 <sup>a)</sup>	2130 <sub>m</sub>	2047 <sub>at</sub> , 1964 <sub>ast</sub> , 1928 <sub>as</sub>	
11 <sup>a)</sup>	2144 <sub>s</sub>	2056 <sub>m</sub> , 1959 <sub>ast</sub> , 1930 <sub>a</sub>	
11 <sup>b)</sup>	2159 <sub>m</sub>	2064 <sub>at</sub> , 1939 <sub>ast</sub> , b	
12 <sup>a)</sup>	2132 <sub>m</sub>	2054 <sub>at</sub> , 1996 <sub>as</sub> , Sch, 1959 <sub>ast</sub> , 1930 <sub>m</sub>	
12 <sup>b)</sup>	2145 <sub>at</sub>	2060 <sub>at</sub> , 1995 <sub>ast</sub> , Sch, 1931 <sub>ast</sub> , b	1135 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
14 <sup>a, b)</sup>	2162 <sub>m</sub> , 2146 <sub>m</sub>	2064 <sub>at</sub> , 1959 <sub>ast</sub> , 1929 <sub>as</sub>	
14 <sup>a, b)</sup>	2183 <sub>m</sub> , 2166 <sub>m</sub>	2068 <sub>m</sub> , 2003 <sub>m</sub> , 1929 <sub>ast</sub> , b	
15 <sup>a)</sup>	2155 <sub>m</sub>	2062 <sub>at</sub> , 1958 <sub>ast</sub> , 1940 <sub>s</sub>	
15 <sup>b)</sup>	2162 <sub>at</sub>	2065 <sub>at</sub> , 1940 <sub>ast</sub>	
16 <sup>a)</sup>	2080 <sub>ast</sub>	1935 <sub>ast</sub> , 1890 <sub>ast</sub>	1070 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
16 <sup>b)</sup>	2070 <sub>at</sub>	1935 <sub>at</sub> , 1885 <sub>at</sub>	1070 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
17 <sup>a)</sup>	2118 <sub>at</sub> , 2092 <sub>at</sub>	1995 <sub>at</sub>	1088 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>
17 <sup>b)</sup>	2130 <sub>m</sub> , 2095 <sub>at</sub>	1992 <sub>at</sub> , 1955 <sub>at</sub>	1090 <sub>at</sub> <sup>b)</sup>

a) In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. - b) In KBr. - c) Zum Vergleich: [2,4-(MeO)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]Cl (KBr): 2219 st, strukt. [ν(N<sub>2</sub>)]; NEt<sub>4</sub>[Cr(CN)(CO)<sub>3</sub>] (KBr): 2100 m [ν(CN)], 2052 m, 1920 sst, br [ν(CO)]. - d) In EtOH. - e) In n-Hexan. - f) In n-Pentan. - g) Film. - h) [ν(N<sub>2</sub>)]. - i) [ν(COC)].

Schema 3. Hauptfragmentierungsprozesse von koordinierten α-Isocyan-Ringethern im Massenspektrometer



Von den Verbindungen **6a**, **c**, **7**, **8** und **11** liegen Massenspektren vor, die sehr ähnliche Zerfallsmuster zeigen (Tab. 2). Höchste Massenlinie ist jeweils die des Molekülions, dessen berechnete Masse damit bestätigt ist. Die daran anschließende Reihe der CO-Abspaltungsprodukte endet beim CO-freien MCNR<sup>+</sup>, das mit hoher Intensität auftritt. Parallel dazu erfolgt β-Eliminierung des Metall-Isoblausäure-Fragments unter Freisetzung des jeweiligen α,β-ungesättigten Oxacyclus (a), der andererseits aber auch am Metall verbleiben kann (b) (Schema 3).

Tab. 2. Massenspektren [m/z (rel. Int. in %)] der Isocyanidkomplexe **6a**, **c**, **7**, **8**, **11**, **12**, **14a**, **b** und **15** (M = <sup>52</sup>Cr bzw. <sup>184</sup>W)

	6a	6c	7	8
M(CO) <sub>5</sub> L <sup>+</sup>	289(16)	421(6)	303(29)	305(31)
M(CO) <sub>4</sub> L <sup>+</sup>				
M(CO) <sub>3</sub> L <sup>+</sup>		365(2)		
[M(CO) <sub>3</sub> L-HCN] <sup>+</sup>		338(3)		
M(CO) <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	205(2)	337(3)	219(25) <sup>d)</sup>	221(6)
[M(CO) <sub>2</sub> L-HCN] <sup>+</sup>		310(2)		
M(CO)L <sup>+</sup>	177(22)	309(2)	191(26) <sup>d)</sup>	193(34)
[M(CO)L-HCN] <sup>+</sup>		282(2)		
ML <sup>+</sup>	149(100)	281(2)	163(100)	165(100)
[ML-HCN] <sup>+</sup>	122(17)	254(4)	136(20)	138(7)
M(CO) <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup>	219(23)	351(11)	219(25) <sup>d)</sup>	219(22)
M(CO) <sub>4</sub> CNH <sup>+</sup>	191(9)	323(16)	191(26) <sup>d)</sup>	191(15)
M(CO) <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup>	163(16)	295(6)	163(100) <sup>e)</sup>	163(19)
M(CO) <sub>2</sub> CNH <sup>+</sup>	135(10)	267(4)	135(11)	135(10)
M(CO)C <sub>2</sub> NH <sup>+</sup>	107(16)	239(4)	107(19)	107(23)
MCNH <sup>+</sup>	79(63)	211(3)	79(49)	79(90)
MCN <sup>+</sup>		210(3)		
M <sup>+</sup>	52(37)	184(2)	52(32)	52(47)
L <sup>+</sup>		97(1)		
[L-CN] <sup>+</sup>	71(24)	71(100)	85(17)	87(8)
[L-HCN] <sup>+</sup>		70(7)		86(3)
CH <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>		43(44)		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>		41(19)		

	11	12 <sup>a)</sup>	14a, b <sup>b)</sup>	15 <sup>c)</sup>
M(CO) <sub>5</sub> L <sup>+</sup>	305(28)	291(25)	291(19)	291(20)
M(CO) <sub>4</sub> L <sup>+</sup>			263(4)	263(1)
M(CO) <sub>3</sub> L <sup>+</sup>	249(2)		235(5)	235(2)
[M(CO) <sub>3</sub> L-HCN] <sup>+</sup>				
M(CO) <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	221(6)	207(2)	207(3)	207(3)
[M(CO) <sub>2</sub> L-HCN] <sup>+</sup>				
M(CO)L <sup>+</sup>	193(23)	179(22)	179(20)	179(42)
[M(CO)L-HCN] <sup>+</sup>				
ML <sup>+</sup>	165(100)	151(100)	151(100)	151(100)
[ML-HCN] <sup>+</sup>	138(44)	124(22)	124(16)	124(38)
M(CO) <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup>	219(49)	219(13)		
M(CO) <sub>4</sub> CNH <sup>+</sup>	191(10)	191(7)		
M(CO) <sub>3</sub> CNH <sup>+</sup>	163(15)	163(10)		163(3)
M(CO) <sub>2</sub> CNH <sup>+</sup>	135(8)	135(35)	135(2)	135(4)
M(CO)C <sub>2</sub> NH <sup>+</sup>	107(12)	107(23)	107(3)	107(7)
MCNH <sup>+</sup>	79(42)	79(49)	79(39)	79(95)
MCN <sup>+</sup>				
M <sup>+</sup>	52(29)	52(31)	52(24)	52(96)
L <sup>+</sup>				
[L-CN] <sup>+</sup>	87(63)	73(18)		
[L-HCN] <sup>+</sup>		72(12)	72(3)	72(6)
CH <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>		43(34)	43(11)	43(56)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>			41(23)	41(93)

a) Weitere Fragmente: m/z = 246 (8), 218 (13), 190 (3), 162 (6), 134 (2), 106 (12), [M(CO)<sub>n</sub>L-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (n = 5-0), 45 (42) [CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>. - b) Weitere Fragmente: m/z = 248 (1), 220 (3), 192 (2), 164 (1), 136 (1), [M(CO)<sub>n</sub>L-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (n = 4-0). - c) Weitere Fragmente: m/z = 246 (1), 218 (6), 190 (4), 162 (5), 134 (12), 106 (41), [M(CO)<sub>n</sub>L-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> (n = 5-0). - d) Überlagert durch Cr(CO)<sub>n</sub>CNH<sup>+</sup> (n = 5-3). - e) Überlagert durch Cr(CO)<sub>n</sub>L<sup>+</sup> (n = 2-0).

2.2 Reaktion in Diethylether und Orthoameisensäure-trimethylester

Schon aufgrund ihrer schlechteren Lösungseigenschaften sind offenkettige Ether wie Et<sub>2</sub>O für Umsetzungen mit der Radikalquelle {ArN<sub>2</sub><sup>+</sup>/[M(CN)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>} im Sinne von Schema 1 weitaus weniger geeignet als Ringether (vgl. Abschnitt 2.1). Zudem ist wieder mit der Meerwein-Reduktion (Bildung von R<sup>+</sup> und Folgeprodukten) zu rechnen. Trotzdem ließ sich aus dem entsprechenden Reaktionsansatz sublimativ ein wasserklares Öl isolieren, das seine IR-, <sup>1</sup>H-

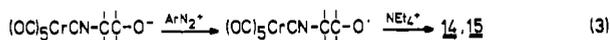
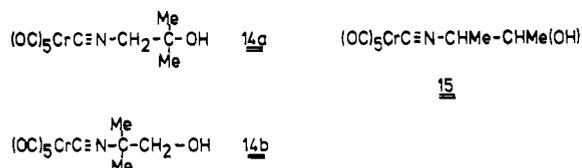
NMR- und Massenspektren eindeutig als Isocyanidkomplex **12** ausweisen (Tab. 1 und 2 sowie Exp. Teil). **12** zersetzt sich in Substanz wie in Lösung bereits bei Raumtemperatur schnell und ist damit wesentlich labiler als seine cyclischen Analoga **6–8**.



Von der Einführung weiterer Sauerstofffunktionen in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer CH-Bindung erwarteten wir uns eine zunehmende Stabilisierung des durch H-Abstraktion gebildeten Radikals, die sich in gesteigerten Ausbeuten äußern sollte. Bei der Umsetzung von  $\text{ArN}_2^+$  und  $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$  in Orthoameisensäure-trimethylester konnte jedoch lediglich Pentacarbonyl(methylisocyanid)chrom (**13**) isoliert werden. Führt man die Reaktion dagegen mit dem entsprechenden Cyanowolfram-Komplex durch, so erscheinen im IR-Spektrum des auskristallisierten Produkts neben den charakteristischen Banden von  $\text{W}(\text{CO})_5(\text{CNMe})$  Absorptionen ähnlicher Intensität (*n*-Pentan: 2130  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{NC})$ ], 2048 st, 1955 sst, 1928 m [ $\nu(\text{CO})$ ], 1138 m [ $\nu(\text{COC})$ ]  $\text{cm}^{-1}$ ), die für einen Pentacarbonylwolfram-kordinierten Isocyanorthoameisensäureester sprechen.

### 2.3 Reaktion in Oxirane

Läßt man Phenylidiazonium-tetrafluoroborat und Tetraethylammonium-pentacarbonyl(cyano)chromat in 2,2- oder 2,3-Dimethyloxiran miteinander reagieren, so isoliert man im Unterschied zu den Reaktionen in höhergliedrigen Ringethern (vgl. 2.1) ausschließlich die Ringöffnungsprodukte **14** bzw. **15**. Möglicherweise sind sie das Resultat einer im ersten Schritt ionisch verlaufenden (Neben)reaktion mit nachgeschaltetem SET samt H-Abstraktion (aus  $\text{NEt}_4^+$ ) [Gl.(3)], wie das von Sauerstoff-zentrierten Radikalen her bekannt ist<sup>38,39</sup>. Der einleitende nucleophile Angriff von  $[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$  auf die C-2- und C-3-Atome des Heterocyclus wird durch unsere Synthesen identischer Verbindungen aus Isoblausäurekomplexen und Oxirane [Gl. (4)] nahegelegt, über die wir vor kurzem berichtet haben<sup>40</sup>. Besonders frappiert, daß die isomeren 2-Hydroxyisocyanid-Komplexe **14a** und **14b** laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum hier wie dort im selben Verhältnis ( $\approx 1:1$ ) entstehen. Dementspre-



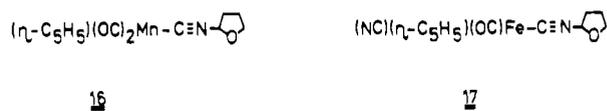
chend sind die zwei etwa gleich intensiven  $\nu(\text{NC})$ -Absorptionen bei 2162 und 2148  $\text{cm}^{-1}$  der primären (**14a**) bzw. tertiären Alkylisocyanid-Spezies (**14b**) zuzuordnen. Eine Isomerentrennung wurde nicht versucht, auch nicht der Diastereomeren im Fall **15**.

## 3. Radikalische Alkylierung anderer Cyanometallate

Homolytische Dediazonierungen erfordern nach Zollinger die Existenz guter nucleofuger homolytischer Abgangsgruppen [Gl. (5)]<sup>41</sup>. In unserem Fall ist  $\text{X}\cdot$  ein vergleichsweise energiearmes metallorganisches Radikal, das zudem in Lebensdauer und Reaktivität auf das in einem Sekundärschritt zu bildende Lösungsmittelradikal abgestimmt ist. Inwieweit diese von  $\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5$  vielfach recht gut erfüllten Voraussetzungen auch bei Cyanokomplexen anderer  $d^6$ -Metalle gegeben sind, sollten einige orientierende Versuche mit den Komplexspezies  $[\text{Mn}(\text{CN})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]^-$  zeigen.

### 3.1 Umsetzung von $\text{PhN}_2^+$ mit $[\text{Mn}(\text{CN})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]^-$ in Tetrahydrofuran

Phenylidiazonium-tetrafluoroborat reagiert mit einer Tetrahydrofuranlösung von Dicarbonyl(cyano)( $\eta$ -cyclopentadienyl)manganat nach kurzer Induktionsperiode unter heftiger Stickstoffentwicklung. Nach deren Abklingen wird ein gelbes, öliges Produkt isoliert, das im Laufe von Tagen durchkristallisiert. Sein IR- (Tab. 1) und sein Massenspektrum (Exp. Teil) weisen es als Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(tetrahydro-2-isocyanfuran)mangan (**16**) aus. So sind die  $\nu(\text{NC})$ - und  $\nu(\text{CO})$ -Banden gegenüber denen des anionischen Ausgangskomplexes zu höheren Wellenzahlen hin verschoben, und es sind starke Absorptionen bei 1070  $\text{cm}^{-1}$  hinzugekommen, die als  $\nu(\text{COC})$ -Schwingungen des Ringethers gedeutet werden. Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak, aus dem sowohl die beiden CO-Liganden als auch Dihydrofuran eliminiert werden. Den weiteren Abbau bzw. parallele Zerfallswege leiten HCN- und CO-Abspaltungen ein. Die wesentlichen Fragmentierungen sind durch metastabile Peaks belegt (Schema 3 und Exp. Teil).



### 3.2 Umsetzung von $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ mit $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]^-$ in Tetrahydrofuran

Die Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Carbonyldicyano( $\eta$ -cyclopentadienyl)ferrat(1-) in Tetrahydrofuran verläuft analog den unter 2. und 3.1 beschriebenen Reaktionen. Wieder wird in nur geringer Ausbeute ein Dichlormethanol-lösliches Produkt – vermutlich **17** – isoliert, dessen charakteristische IR-Banden (Tab. 1) deutlich kürzerwellig liegen als die von  $[\text{Fe}(\text{CN})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})]^-$  (KBr: 2098 m, 2080 m [ $\nu(\text{CN})$ ]; 1970 st, 1950 st  $\text{cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CO})$ ]).

Bei der Chromatographie des Rohproduktes an Aluminiumoxid trennt sich zuerst eine rein organische Fraktion ab, die wir aufgrund ihres IR-Spektrums (2215  $\text{cm}^{-1}$  [v(CN)],  $\text{cm}^{-1}$ ) als aromatisches Nitril [4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN (?)] formulieren. Dies ist zumindest ein Hinweis darauf, daß der Dicyanoeisenkomplex hier auch im Sinne einer „Sandmeyer-Synthese“ reagieren kann.

Welche Faktoren für die Bevorzugung des einen oder anderen Reaktionsweges maßgeblich sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Lohnendes Fernziel ist hier die metallunterstützte bzw. -katalysierte Erzeugung freier Isocyanide (auch Arylisocyanide) durch Kombination beider Reaktionsvarianten.

Wir danken Herrn Prof. H. Kurreck für die EPR-Messungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren Schutzgas-gesättigt und über Natrium (Tetrahydrofuran, Tetrahydropyran, Dioxan, Diethylether, Petrolether (40–60°C), *n*-Pentan), Phosphorpentoxid (Sicapent, Fa. Merck) (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) oder Molekularsieb (4 Å, Fa. Merck) (2,2-Dimethyloxiran, 2,3-Dimethyloxiran) getrocknet. Tetrahydrothiophen wurde destilliert, im Ultraschallbad entgast und mit Argon gesättigt. Für chromatographische Trennungen fanden Kieselgel (Fa. Merck, 0.063–0.200 mm) und neutrales Aluminiumoxid (Fa. Woelm, Akt. I) Verwendung.

Die Ausgangskomplexe Na[M(CN)(CO)<sub>5</sub>], NEt<sub>4</sub>[M(CN)(CO)<sub>5</sub>] (M = Cr, W<sup>42</sup>; Mo analog), Na[Mn(CN)(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>42</sup>) und Na[Fe(CN)<sub>2</sub>(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>CO)]<sup>43</sup> sowie [ArN<sub>2</sub>]X (Ar = 4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 2,4-(MeO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 4-EtOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; X = Cl, BF<sub>4</sub>)<sup>44,45</sup> wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

Geräte: IR: Zeiss IMR 16, Perkin-Elmer 621 und 983. – <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR: Jeol INM C 60 HL, Jeol INM PS 100, Jeol FX 90 Q. – EPR: Jeol PE 3X, Bruker ER 200 D. – MS: Varian CH-5, Finnigan (Varian) MAT 711. – Leitfähigkeit: WTW R 11 mit Normmeßzelle 1Ω<sup>-1</sup>. – Elementaranalysen (C,H,N): Heraeus, CHN-Rapid. – Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte (unkorr.): Büchi Modell 510.

**4-(Dimethylamino)phenyldiazonium-pentacarbonyl(cyano)chromat (3):** Zu einer Lösung von 915 mg (5.0 mmol) [4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>]Cl in 20 ml eisgekühltem, N<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser tropft man im Verlauf von 5 min die ebenfalls auf 0°C gekühlte filtrierte Lösung von 1.20 g (5.0 mmol) Na[Cr(CN)(CO)<sub>5</sub>] in 20 ml Wasser. Man rührt noch 1/2 h bei 0°C und filtriert dann die in schönen orangefarbenen Nadeln auskristallisierende Substanz unter Kühlung ab. Nach zweimaligem Waschen mit je 5 ml eiskaltem Wasser trocknet man das Produkt bei 0°C. Durch Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan bei tiefer Temperatur werden 1.54 g (84%) analysenreines Produkt (Schmp. 97°C, ab 85°C beginnende Zers.) erhalten. Die Verbindung ist im festen Zustand unter Kühlung lange Zeit haltbar, erweist sich jedoch als sehr lichtempfindlich. **3** ist in polaren Lösungsmitteln gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und in Diethylether schwerlöslich. In Lösung (Tetrahydrofuran) zersetzt es sich schon bei Raumtemp. unter Gasentwicklung; gleichzeitig tritt ein EPR-Signal bei 3367.5 G/g = 1.9756 ( $H_0 = 3430$  G, Feldmodulation 100 kHz, ext. Standard Mn<sup>2+</sup> in SrO) auf. – <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, int. Standard CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 221.1 (CO<sub>ax</sub>), 218.1 (CO<sub>eq</sub>), 150.2 (CN), 156.7, 134.0, 114.6, 87.4 (Aromat), 41.2

(Me) [Vergleichsdaten: (a) NEt<sub>4</sub>[Cr(CN)(CO)<sub>5</sub>] ([D<sub>6</sub>]Aceton, int. Standard [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 222.0 (CO<sub>ax</sub>), 219.3 (CO<sub>eq</sub>), 147.2 (CN); (b) [4-Me<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>]Cl ([D<sub>4</sub>]Methanol, int. Standard [D<sub>4</sub>]Methanol): δ = 158.3, 134.9, 115.5, 89.5 (Aromat), 41.2 (Me)]. – Leitfähigkeit: Λ<sub>m</sub> (22°C, Aceton, c = 1.5 · 10<sup>-4</sup> mol/l) = 81 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>CrN<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (366.1) Ber. C 45.89 H 2.75 N 15.30  
Gef. C 46.09 H 2.75 N 15.09

**2,4-Dimethoxyphenyldiazonium-pentacarbonyl(cyano)chromat (4):** Zu einer auf –60°C gekühlten Lösung von 640 mg (2.5 mmol) 2,4-Dimethoxyphenyldiazonium-tetrafluorborat in 20 ml absol. Methanol gibt man langsam die ebenfalls auf –60°C gebrachte Lösung von 870 mg (2.5 mmol) NEt<sub>4</sub>[Cr(CN)(CO)<sub>5</sub>] in 20 ml Methanol. Man rührt die Reaktionsmischung noch 3 h bei –20°C, wobei sich die Lösung schließlich orange-gelb färbt. Das Lösungsmittel wird bei –5°C i. Ölpumpenvak. entfernt. Nach Auftauen auf 0°C wäscht man zunächst mit kaltem *n*-Pentan (30 ml), dann mit N<sub>2</sub>-gesättigtem Wasser (50 ml) und schließlich mit 30 ml Ether. Das Produkt wird bei 0°C i. Hochvak. getrocknet und ist bereits analysenrein. Durch Umfällen aus THF/*n*-Pentan bei –25°C erhält man orangefarbene Nadeln, die im festen Zustand bei –25°C längere Zeit haltbar sind, sich in Lösung jedoch bereits ab –20°C unter N<sub>2</sub>-Entwicklung zersetzen. Schmp. 85°C (Zers.), Ausb. 130 mg (14%).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>CrN<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (383.2) Ber. C 43.87 H 2.37 N 10.97  
Gef. C 43.98 H 2.32 N 10.79

**4-Ethoxyphenyldiazonium-pentacarbonyl(cyano)chromat (5):** Herstellung und Aufarbeitung erfolgt wie bei **4**, jedoch sollte die Temp. hier –30°C nicht übersteigen. Umfällen bei –40°C aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-Pentan ergibt orangefarbene Nadeln, die allerdings nicht analysenrein sind. Durch Waschen mit Wasser bei 0°C werden zwar Verunreinigungen wie NEt<sub>4</sub>[BF<sub>4</sub>] entfernt, jedoch zersetzt sich die Verbindung bereits merklich. In ihren Lösungseigenschaften ähnelt sie **3**.

**Pentacarbonyl(tetrahydro-2-isocyanfuran)chrom (6a):** 1.20 g (3.45 mmol) NEt<sub>4</sub>[Cr(CN)(CO)<sub>5</sub>] werden in 50 ml Tetrahydrofuran gelöst. Zu der auf –60°C gekühlten Lösung gibt man unter starkem Rühren 0.70 g (3.65 mmol) [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub>, läßt auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 3–4 h, wobei man den entwickelten Stickstoff in einem Meßzylinder auffängt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand mehrmals mit je 30 ml Pentan (insgesamt 150–200 ml) extrahiert. Es wird wiederum zur Trockne eingeeengt und i. Hochvak. sublimiert, wobei eine erste ölige Fraktion verworfen wird. Das Produkt kann durch Kristallisation aus Petrolether bei –25°C weiter gereinigt werden. Die so erhaltenen farblosen nadelförmigen Kristalle (0.30 g, 27%) sind schwach lichtempfindlich und unter Stickstoff im Kühlschrank längere Zeit haltbar. Schmp. 43–44°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. Standard CHCl<sub>3</sub>): δ = 5.42 (m, 1H, CNCH), 4.01 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 2.19 (m, 4H, C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C); [vgl. Tetrahydrofuran (int. TMS): δ = 3.49 (m, 4H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 1.66 (m, 4H, C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C).] – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. Standard CDCl<sub>3</sub>): δ = 216.6 (CO<sub>ax</sub>), 214.5 (CO<sub>eq</sub>), 167.6 (CN), 86.0 (CNCH), 68.7 (OCH<sub>2</sub>), 34.6, 22.6 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>CrNO<sub>6</sub> (289.0) Ber. C 41.52 H 2.42 N 4.84  
Gef. C 41.60 H 2.53 N 4.85

**Pentacarbonyl(tetrahydro-2-isocyanfuran)molybdän (6b):** Aus 1.10 g (3.86 mmol) Na[Mo(CN)(CO)<sub>5</sub>] und 0.85 g (3.86 mmol) [4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>]Cl wie **6a**. Die Aufarbeitung ergibt 0.40 g (31%) farbloses Produkt mit Schmp. 47°C (Zers.).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>MoNO<sub>6</sub> (333.1) Ber. C 36.03 H 2.12 N 4.21  
Gef. C 36.26 H 2.07 N 4.50

**Pentacarbonyl(tetrahydro-2-isocyanfuran)wolfram (6c):** 0.90 g (5.15 mmol)  $[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{Cl}$  werden bei  $-78^\circ\text{C}$  in eine Lösung von 1.92 g (5.15 mmol)  $\text{Na}[\text{W}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  in 50 ml THF eingetragen. Reaktionsführung und Aufarbeitung wie bei 6a. Es resultieren 0.70 g (32%) farbloses 6c mit Schmp.  $49^\circ\text{C}$  (Zers.). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 5.58$  (m, 1H, CNCH), 4.16 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 2.28 (m, 4H,  $\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{C}$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_6\text{W}$  (421.1) Ber. C 28.50 H 1.68 N 3.33  
Gef. C 29.89 H 1.78 N 3.09

**Pentacarbonyl(tetrahydro-2-isocyanpyran)chrom (7):** Eine Lösung von 1.20 g (3.45 mmol)  $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  in 45 ml Tetrahydropyran wird bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 0.78 g (4.07 mmol)  $[4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{BF}_4$  versetzt. Nach Abklingen der Reaktion wird aufgearbeitet (vgl. 6a). 0.40 g (38%) farbloses 7 mit Schmp.  $42^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 5.29$  (m, 1H, CNCH), 3.85 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.85 (m, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{C}$ ); [vgl. Tetrahydropyran ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 3.42$  (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 1.39 (m, 6H,  $\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{C}$ )]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 216.4$  ( $\text{CO}_{ax}$ ), 214.6 ( $\text{CO}_{eq}$ ), 82.7 (CNCH), 63.4 ( $\text{OCH}_2$ ), 31.2, 24.5, 17.9 ( $\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{C}$ ). [Teilweise Zersetzung während der Messung!]

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{CrNO}_6$  (303.2) Ber. C 43.56 H 2.97 N 4.62  
Gef. C 43.75 H 3.03 N 4.64

**Pentacarbonyl(2-isocyan-1,4-dioxan)chrom (8):** 1.60 g (4.60 mmol)  $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  und 1.04 g (4.60 mmol)  $[4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{BF}_4$  werden bei  $10^\circ\text{C}$  in 50 ml Dioxan eingebracht und wie für 6a ausgeführt weiter behandelt. Schließlich resultieren 0.60 g (43%) farbloses 8 mit Schmp.  $62^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 5.08$  (t, 1H, CNCH), 4.29–3.56 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); [vgl. Dioxan ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 3.57$  (s)]. —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 216.1$  ( $\text{CO}_{ax}$ ), 214.4 ( $\text{CO}_{eq}$ ), 172.6 (CN), 80.0 (CNCH), 68.9, 66.1, 61.9 ( $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CrNO}_7$  (305.2) Ber. C 39.34 H 2.29 N 4.59  
Gef. C 39.23 H 2.27 N 4.64

**Pentacarbonyl(tetrahydro-2-isocyanthiophen)chrom (11):** 1.20 g (3.45 mmol)  $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  werden in 50 ml Tetrahydrothiophen gelöst, dann wird auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 0.70 g (3.65 mmol)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]\text{BF}_4$  versetzt. Jetzt läßt man auf Raumtemp. auftauen und rührt noch 3 h, bis keine Gasentwicklung mehr feststellbar ist. Das Lösungsmittel wird i. Ölpumpenvak. abgezogen, der Rückstand mehrmals mit insgesamt 300 ml Petrolether extrahiert und die eingeeingete Petroletherphase chromatographiert ( $20 \times 2\text{-cm-Säule}$ , Kieselgel, Petrolether). Die hellgelbe Fraktion wird eingengt und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. 11 fällt in fast farblosen Kristallen an. Schmp.  $52\text{--}53^\circ\text{C}$ , Ausb. 160 mg (15%). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 5.15$  (m, 1H, CNCH), 3.44–1.82 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 216.7$  ( $\text{CO}_{ax}$ ), 214.4 ( $\text{CO}_{eq}$ ), 165.4 (CN), 61.4 (CNCH), 39.7, 32.6, 28.2 ( $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CrNO}_5\text{S}$  (305.2) Ber. C 39.34 H 2.29 N 4.59  
Gef. C 39.60 H 2.45 N 4.64

**Pentacarbonyl((1-ethoxyethyl)isocyanid)chrom (12):** Eine Suspension von 1.20 g (3.45 mmol)  $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  in 50 ml Diethylether wird auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt und mit 0.66 g (3.45 mmol)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]\text{BF}_4$  versetzt. Man entfernt das Kältebad und läßt bei Raumtemp. rühren, bis die  $\text{N}_2$ -Entwicklung abgeklungen ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit 70 ml Ether gewaschen. Die vereinigten Etherphasen werden eingengt, und das verbleibende braune Öl wird i. Vak. bei  $30^\circ\text{C}$  sublimiert. Es resultiert ein farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 4.93$  (q, 1H, CNCH), 3.69 (m, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.58 (d, 3H,  $\text{CHCH}_3$ ), 1.28 (t, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

**Reaktion in Orthoameisensäure-trimethylester:** 1.70 g (7.05 mmol)  $\text{Na}[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  werden mit 1.23 g (7.05 mmol)  $[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{Cl}$  in 70 ml  $\text{HC}(\text{OMe})_3$  umgesetzt (Temperaturbereich:  $-40^\circ\text{C}$  bis Raumtemp.). Nach Aufarbeitung (vgl. 6a) resultieren 0.20 g (12%) farbloses Pentacarbonyl(methylisocyanid)chrom (13) mit Schmp.  $69^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>46</sup>  $68\text{--}69^\circ\text{C}$ ).

$\text{C}_7\text{H}_3\text{CrNO}_5$  (233.1) Ber. C 36.06 H 1.30 N 6.01  
Gef. C 36.09 H 1.20 N 6.14

**Pentacarbonyl((2-hydroxy-2-methylpropyl)isocyanid)chrom und Pentacarbonyl((2-hydroxy-1,1-dimethylethyl)isocyanid)chrom (14a, b):** 1.20 g (3.45 mmol)  $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  und 0.66 g (3.45 mmol)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]\text{BF}_4$  werden in 30 ml 2,2-Dimethyloxiran eingetragen, das man vorher auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt hat. Dann läßt man langsam auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 3 h. Das Lösungsmittel wird i. Wasserstrahlvak. entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und die Hexanphase an Kieselgel chromatographiert ( $15 \times 2\text{-cm-Säule}$ ), wobei das Verhältnis *n*-Hexan/Ether von 30:1 sukzessive auf 1:3 eingestellt wird. Eine erste hellgelbe Fraktion wird verworfen. Bei höheren Etherkonzentrationen wird 14 eluiert, das durch Sublimation i. Hochvak. bei  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  weiter gereinigt wird. Kristallisation aus verd. Hexanlösung bei  $-78^\circ\text{C}$  ergibt 200 mg (20%) analysenreines Produkt. Schmelzbereich  $39\text{--}44^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 3.55, 3.52$  (2s,  $\text{CH}_2$ ), 1.77 (s, OH, Signal verschwindet bei  $\text{D}_2\text{O}$ -Zugabe), 1.44, 1.36 (2s, ( $\approx 1:1$ ),  $\text{CH}_3$ ); [Isomergemisch].

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrNO}_6$  (291.2) Ber. C 41.24 H 3.09 N 4.81  
Gef. C 41.47 H 3.19 N 4.68

**Pentacarbonyl((2-hydroxy-1-methylpropyl)isocyanid)chrom (15):** 2.37 g (6.81 mmol)  $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CN})(\text{CO})_5]$  und 1.54 g (6.81 mmol)  $[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{BF}_4$  werden in 70 ml *trans*-2,3-Dimethyloxiran zur Reaktion gebracht. Starttemperatur  $-60^\circ\text{C}$ , Aufarbeitung wie bei 14. Wiederholte Sublimation i. Hochvak. ergibt 0.50 g (25%) farbloses Produkt mit Schmp.  $52^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , int. Standard  $\text{CHCl}_3$ ):  $\delta = 3.80$  (m, 2H, CH), 1.17 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CrNO}_6$  (291.2) Ber. C 41.24 H 3.09 N 4.81  
Gef. C 41.61 H 3.13 N 4.79

**Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(tetrahydro-2-isocyanfuran)mangan (16):** 600 mg (2.67 mmol)  $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CN})\text{Cp}(\text{CO})_2]$  und 512 mg (2.67 mmol)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2]\text{BF}_4$  läßt man in 50 ml THF zwischen  $-60^\circ\text{C}$  und Raumtemp. reagieren. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung (3–4 h) wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen und der braune Rückstand mit 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in 30-ml-Portionen extrahiert. Das Rohprodukt wird i. Hochvak. sublimiert ( $35^\circ\text{C}$ ). Es resultiert ein gelbes Öl, das im Kühlschrank durchkristallisiert. Noch anhaftendes organisches Material wird durch eine neuerliche Sublimation entfernt. Die Verbindung ist in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  und Aceton gut, in Pentan schwerlöslich. Wegen der geringen Substanzmenge erfolgte die Identifizierung lediglich IR- (Tab. 1) und massenspektroskopisch. — MS (70 eV):  $m/z = 273$  (22%,  $\text{M}^+$ ), 217 (9,  $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ ), 203 (41,  $\text{MnCp}(\text{CO})_2\text{CNH}^+$ ), 147 (100,  $\text{Mn-CpCNH}^+$ ), 190 (32,  $\text{MnCpC}_4\text{H}_6\text{O}^+$ ), 120 (72,  $\text{CpMn}^+$ ), 82 (2,  $\text{MnCNH}^+$ ), 81 (25,  $\text{MnCN}^+$ ), 72 (9,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}^+$ ), 71 (98,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}^+$ ), 70 (5,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}^+$ ), 65 (8,  $\text{Cp}^+$ ), 55 (46,  $\text{Mn}^+$ ). Metastabile Peaks:  $m^* = 172.5$  ( $273 \rightarrow 217$ ), 166.4 ( $217 \rightarrow 190$ ), 150.9 ( $273 \rightarrow 203$ ), 106.4 ( $203 \rightarrow 147$ ), 98.0 ( $147 \rightarrow 120$ ), 75.8 ( $190 \rightarrow 120$ ).

**Carbonyl(cyano)( $\eta$ -cyclopentadienyl)(tetrahydro-2-isocyanfuran)eisen (17):** Zu einer auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 970 mg (4.04 mmol)  $\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{CO}]$  in 80 ml THF gibt man 910 mg (4.02 mmol)  $[4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2]\text{BF}_4$  und rührt 3–4 h bei Raumtemp. Dann entfernt man das Lösungsmittel und extrahiert den braunen Rückstand mehrmals mit insgesamt 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Bei

der Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , der Aktivitätsstufe IV (Zumischung von 10%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Laufmittel wird zunächst eine rein organische Fraktion erhalten, die eine starke IR-Absorption bei  $2210\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CN}$ , Nitril)] aufweist, vermutlich  $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CN}$ . Elution mit THF und Einengen zur Trockne ergeben geringe Mengen eines Feststoffes, der durch sein IR-Spektrum (Tab. 1) als der gewünschte Isocyanidkomplex 17 identifiziert wird.

## CAS-Registry-Nummern

3: 105335-17-9 / 4: 105335-18-0 / 5: 105335-19-1 / 6a: 68927-83-3 / 6b: 68927-84-4 / 6c: 68927-85-5 / 7: 105335-20-4 / 8: 105335-21-5 / 9: 105335-22-6 / 10: 105335-23-7 / 11: 105335-24-8 / 12: 105335-25-9 / 13: 33726-04-4 / 14a: 104389-59-5 / 14b: 104389-58-4 / 15: 105335-26-0 / 16: 105335-27-1 / 17: 105335-28-2 /  $\text{NEt}_4\text{[Cr(CN)(CO)}_5\text{]^-}$ : 82675-16-9 /  $\text{Na[Cr(CN)(CO)}_5\text{]^-}$ : 14971-41-6 /  $\text{Na[Mo(CN)(CO)}_5\text{]^-}$ : 15040-37-6 /  $\text{Na[W(CN)(CO)}_5\text{]^-}$ : 15040-36-5 /  $\text{Na[Mn(CN)(n-C}_3\text{H}_7\text{)(CO)}_2\text{]^-}$ : 12317-62-3 /  $\text{K[Fe(CN)}_2\text{(n-C}_3\text{H}_7\text{)CO]^-}$ : 34802-15-8 /  $[\text{4-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{]Cl}$ : 100-04-9 /  $[\text{2,4-(MeO)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{]BF}_4$ : 7438-18-8 /  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{]BF}_4$ : 369-57-3 /  $[\text{4-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{]Cl}$ : 2028-85-5 /  $[\text{4-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{]BF}_4$ : 673-41-6 /  $[\text{4-ClC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{]Cl}$ : 2028-74-2 / Tetrahydrofuran: 109-99-9 / Tetrahydropyran: 142-68-7 / Dioxan: 123-91-1 / Tetrahydrothiophen: 110-01-0 / Diethylether: 60-29-7 /  $\text{HC(OMe)}_3$ : 149-73-5 / 2,2-Dimethyloxiran: 558-30-5 / trans-2,3-Dimethyloxiran: 21490-63-1

- <sup>1)</sup> VIII. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, P. Hirschmann, A. Völkl, *J. Organomet. Chem.* **302** (1986) 379.
- <sup>2)</sup> I. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, F. Degel, *Angew. Chem.* **91** (1979) 80; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 75.
- <sup>3)</sup> L. Malatesta, F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, J. Wiley, London 1969.
- <sup>4)</sup> *Isonitrile Chemistry*, I. Ugi (Hrsg.), Academic Press, New York 1971.
- <sup>5)</sup> W. Lieke, *Liebigs Ann. Chem.* **112** (1859) 316; A. Gautier, *ibid.* **142** (1867) 289.
- <sup>6)</sup> J. Songstad, L. J. Stanghand, T. Anstad, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 355; L. B. Engemyr, A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **28** (1974) 255.
- <sup>7)</sup> G. Christian, H. Stolzenberg, W. P. Fehlhammer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 184.
- <sup>8)</sup> E. Bär, W. P. Fehlhammer, D. K. Breitingner, J. Mink, *Inorg. Chim. Acta* **82**(1984) L17.
- <sup>9)</sup> H. Behrens, G. Landgraf, P. Merbach, M. Moll, K.-H. Trummer, *J. Organomet. Chem.* **253** (1983) 217.
- <sup>10)</sup> M. Höfler, H. Löwenich, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2423.
- <sup>11)</sup> W. P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30** (1982) 187.
- <sup>12)</sup> W. W. Greaves, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2983.
- <sup>13)</sup> W. P. Fehlhammer, A. Mayr, *Angew. Chem.* **89** (1975) 776; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 757.
- <sup>14)</sup> R. W. Brink, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 1062; A. Mayr, *Dissertation*, Univ. München, 1978.
- <sup>15)</sup> W. P. Fehlhammer, A. Mayr, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 153.
- <sup>16)</sup> W. P. Fehlhammer, A. Mayr, M. Ritter, *Angew. Chem.* **89** (1977) 660; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 641.
- <sup>17)</sup> W. P. Fehlhammer, G. Christian, A. Mayr, *J. Organomet. Chem.* **199** (1980) 87.

- <sup>18)</sup> W. P. Fehlhammer, A. Mayr, G. Christian, *J. Organomet. Chem.* **209** (1981) 57.
- <sup>19)</sup> J. Suszko, T. Ignasiak, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **18** (1970) 669, 673; T. Ignasiak, J. Suszko, B. Ignasiak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 2122.
- <sup>20)</sup> W. P. Fehlhammer, F. Degel, P. Buracas, unveröffentlichte Ergebnisse.
- <sup>21)</sup> R. E. Dessy, R. L. Pohl, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5121.
- <sup>22)</sup> Ähnliche Beobachtungen wurden an Aryldiazonium-carboxylaten gemacht; ihre Stabilität nimmt mit steigender Basizität (Nucleophilie) des beteiligten Anions ab: Ref. <sup>25a)</sup> und dort zit. Lit.
- <sup>23)</sup> *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. X/3, S. 34ff., Thieme, Stuttgart 1965.
- <sup>24)</sup> G. Schrader, in Fortschritte der Teerfarbenfabrikation (*Friedländer*) **18** (1929) 1059.
- <sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> C. Rüchardt, E. Merz, B. Freudenberg, H.-J. Oppenorth, C. C. Tan, R. Werner, *Chem. Soc., Spec. Publ.* **24** (1970) 51. — <sup>25b)</sup> Vgl. z. B.: F. Tröndlin, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2494.
- <sup>26)</sup> *g*-Faktoren von Chromverbindungen finden sich z. B. bei A. v. Zelewsky, C. Daul, in Landolt-Börnstein, Neue Serie, **II/9a**, S. 303, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1977.
- <sup>27)</sup> H. Behrens, D. Herrmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **21** (1966) 1236.
- <sup>28)</sup> F. Beck, *Dissertation*, Univ. Erlangen-Nürnberg, 1980.
- <sup>29)</sup> M. C. R. Symons, S. W. Bratt, J. L. Wyatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 991.
- <sup>30)</sup> W. P. Fehlhammer, C. Moinet, *J. Organomet. Chem.* **260** (1984) C55. Vgl. auch die früheren Arbeiten zur Elektrochemie von  $[\text{Cr(CN)}_5\text{CO}]^-$ : R. E. Dessy, R. B. King, M. Waldrop, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5112; M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, D. G. Orchard, J. A. Connor, M. B. Hall, J. H. Hillier, E. M. Jones, G. K. McEwen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1743; J. Chatt, C. T. Kan, G. J. Leigh, C. J. Pickett, D. R. Stanley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2032.
- <sup>31)</sup> W. P. Fehlhammer, F. Degel, G. Beck, Publikation in Vorbereitung.
- <sup>32)</sup> H. Zollinger, *Angew. Chem.* **90** (1978) 151; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 141.
- <sup>33)</sup> W. F. Little, K. H. Lynn, R. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3055.
- <sup>34)</sup> H. M. Colquhoun, T. J. King, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 879.
- <sup>35)</sup> H. M. Colquhoun, *J. Chem. Res.* **1981** (S) 275, (M) 3401; **1981** (S) 276, (M) 3416.
- <sup>36)</sup> R. Werner, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2407.
- <sup>37)</sup> B. E. Mann, B. F. Taylor, <sup>13</sup>C-NMR Data for Organometallic Compounds, Academic Press, New York 1981.
- <sup>38)</sup> R. J. Klingler, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 34.
- <sup>39)</sup> J. K. Kochi, in *Free Radicals* (J. K. Kochi), Vol. 2, S. 665ff., Wiley, New York 1973.
- <sup>40)</sup> E. Bär, A. Völkl, F. Beck, W. P. Fehlhammer, A. Robert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 863.
- <sup>41)</sup> H. Zollinger, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 335.
- <sup>42)</sup> W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- <sup>43)</sup> C. E. Coffey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25** (1963) 179.
- <sup>44)</sup> B. Hirsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **30** (1897) 1149.
- <sup>45)</sup> C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2494.
- <sup>46)</sup> J. A. Connor, E. M. Jones, G. K. McEwen, M. K. Lloyd, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1246.

[166/86]