

Pseudohalogeno-Metallverbindungen

LXXII *. Addition des Azid-Ions und anderer *N*-Nucleophile an koordinierte Kohlenmonoxid- und CO-ähnliche Liganden und verwandte Reaktionen. Azido- und Isocyanato-Carbonyl-Metallkomplexe **

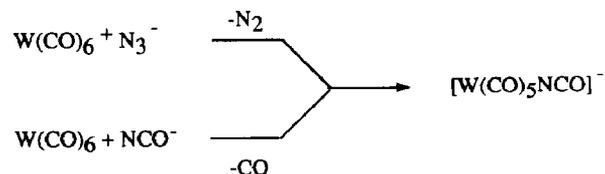
Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (F.R.G.)

(Eingegangen den 11. April 1989)

I. Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen mit dem Azid-Ion: Isocyanato-Komplexe

Seit 1961 beschäftigen wir uns im Arbeitskreis mit der Darstellung und Reaktivität von Pseudohalogeno-Metallkomplexen, speziell mit Fulminat- [2] und Azid- [3–5] Liganden. Im Zuge dieser Arbeiten setzte Smedal [6] Hexacarbonylwolfram mit dem Azid-Ion (als NEt_4N_3) um; dabei erwarteten wir wie mit Halogeniden oder Pseudohalogeniden (CN^- , SCN^- , $\text{C}(\text{CN})_3^-$) [7] die Bildung des Ions $[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$. Der *N*-Gehalt des Produkts fiel jedoch immer zu niedrig aus und wir führten dies zunächst auf einen Analysenfehler zurück. Durch die freundliche Hilfe von Herrn Dr. W. Pfab, dem Leiter der Analytik der BASF AG, erhielten wir eine vollständige Analyse, die die erhaltene Verbindung als Salz mit dem Isocyanatopentacarbonylwolfram, $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$, auswies. Diesen Befund konnten wir dann rasch durch die direkte Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit KNCO , die zum gleichen Anion $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ führte, bestätigen.



Ebenso setzen sich auch die Hexacarbonyle von Chrom und Molybdän mit Azid zu den Isocyanato-Komplexen $[\text{M}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) um [8]. Angelici,

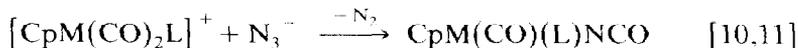
* LXXI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Professor Helmut Behrens zum 75. Geburtstag gewidmet.

Busetto und Mitarbeiter fanden, dass die Addition des Azid-Ions bereitwillig an kationische Carbonylmetall-Komplexe erfolgt, so an das dem $\text{W}(\text{CO})_6$ isostere Hexacarbonylrhenium-Kation [9].

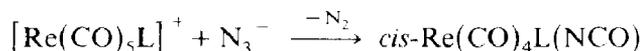


Heute ist eine Reihe von Beispielen für diesen Reaktionstyp bekannt *:

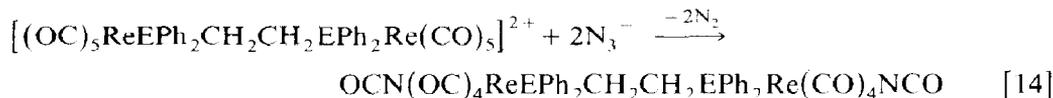


(M = Fe, Ru; L = CO, PPh_3)

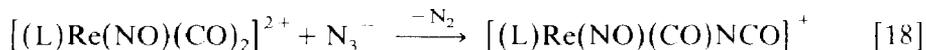
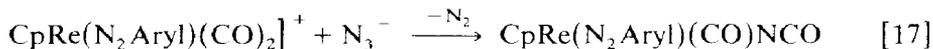
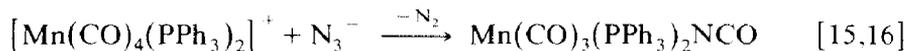
Im Falle von $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}]^+$ erfolgt der nucleophile Angriff des Azid-Ions an einem zu L *cis*-ständigen CO-Liganden, da durch den Donorcharakter von L die *trans*-CO-Gruppe weniger elektrophil ist.



(L = NH_2CH_3 [12], CNR, PPh_2Cl , $\text{PPh}_2\text{NHPPH}_2$ [13,14])



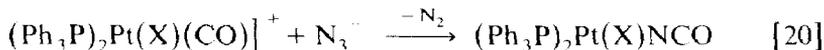
(E = P, As)



(L = 1,4,7-Triazacyclononan)



(M = Rh, Ir)



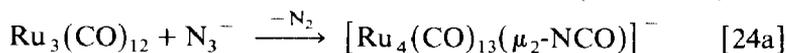
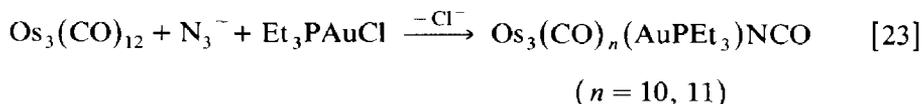
(X = Cl, NCO, CO_2R)

Die Umsetzung von $[\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})(\text{CO})_2]^+$ sowie $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Cp}^*]^+$ mit N_3^- ergab Gemische von $\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})(\text{CO})\text{X}$ [21a] bzw. $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{Cp}^*)\text{X}$ [21b] (X = N₃, NCO).

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ reagiert in der Gasphase mit dem Azid-Ion unter Bildung der Ionen $[\text{Fe}(\text{CO})_n\text{NCO}]^-$ ($n = 2, 3$) und $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{NCO}]^-$ [22]. Gladfelder und Lewis und ihre Mitarbeiter untersuchten die Reaktionen von Carbonyl-Clustern mit dem Azid-Ion; dabei werden Cluster mit terminalen bzw. verbrückenden Isocyanat-

* Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; Cp* = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$.

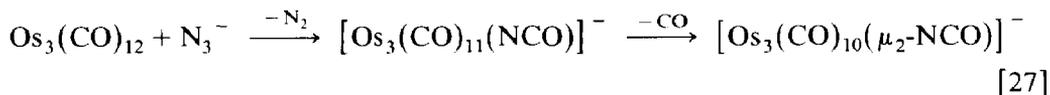
Liganden erhalten:



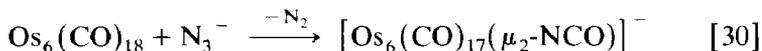
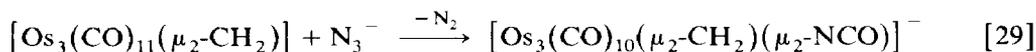
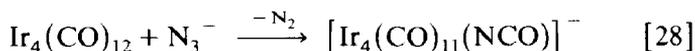
Die Cophotolyse von Ph_3PAuN_3 und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ liefert den Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-NCO})$ [24b].

Das Anion $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}(\mu_2\text{-NCO})]^-$ entsteht in einer komplexen Reaktionsfolge aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+\text{N}_3^-$, wobei als Zwischenstufen $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{11}(\text{NCO})]^-$ und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-NCO})]^-$ spektroskopisch nachgewiesen wurden [24]. Die Isocyanto-Carbonyl-Ruthenium-Anionen reagieren beim Erhitzen zu Nitrido-Clustern [25]. Als aktive Spezies für die Hydrierung von Olefinen wurde das Anion $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-NCO})]^-$ erkannt [26].

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ setzt sich mit N_3^- zu den Cluster-Anionen $[\text{Os}_3(\text{CO})_n(\text{NCO})]^-$ ($n = 10, 11$) um, die ebenfalls die Hydrierung von Olefinen katalysieren [27]:



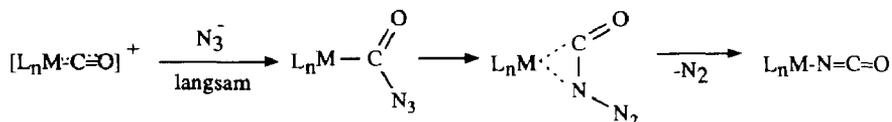
Analog lässt sich in den Ir- und Os-Carbonylclustern durch Umsetzung mit $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+\text{N}_3^-$ eine CO-Gruppe in den NCO⁻-Liganden umwandeln:



Insgesamt erscheint die Reaktion von Metallcarbonylen mit dem Azid-Ion als allgemeine Methode, um in gezielter Weise einen CO-Liganden in die NCO-Gruppe überzuführen. Dabei ist es häufig günstig, in organischen Solventien lösliche Azide wie $\text{NEt}_4^+\text{N}_3^-$, $\text{AsPh}_4^+\text{N}_3^-$, $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]^+\text{N}_3^-$ einzusetzen.

Mechanismus

Naheliegender war die Annahme, dass der nucleophile Angriff des Azids am C-Atom eines CO-Liganden erfolgt und der Isocyanat-Ligand analog dem Säureazid-Abbau nach Curtius, unter N_2 -Eliminierung entsteht [6]:



Unter Anleitung von Werner untersuchte Engelmann in meinem Arbeitskreis die Kinetik der Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Tetraethylammoniumazid [8,31]. Die kinetischen Daten belegen, dass ein bimolekularer Reaktionsschritt vom $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ geschwindigkeitsbestimmend ist und stützen den oben vorgestellten Reaktionsverlauf. Ebenso ist die Geschwindigkeit der Reaktion von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2-$

$(\text{PPh}_3)^+$ [11] sowie von $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{bipy})$ [32a] mit N_3^- von der Azid-Konzentration abhängig. Wenn der nucleophile Angriff des Azid-Ions am CO-Liganden geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger negativ sein. Für die Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit NEt_4N_3 in Aceton wurde $\Delta V^\ddagger \approx 0$ ml/mol festgestellt [32b], was möglicherweise auf die Desolvatation des Azid Ions zurückzuführen ist [33*].

Nach MO-Berechnungen von Fenske und Caulton [34a] tragen die C-Atome von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ eine positive Ladung und sind daher einem nucleophilen Angriff zugänglich. Der nucleophile Angriff erfolgt umso leichter, je grösser die positive Ladung am C-Atom ist; diese korreliert mit der CO-Kraftkonstante [34b].

Die Reaktionen von Metallcarbonylen mit dem Azid-Ion lassen sich dem Angriff verschiedener Nucleophile [35] an CO-Liganden an die Seite stellen ($\text{Nu} = \text{OH}^-$ [36], OR^- [37,38], NH_3 , NHR^- [7b,38], Carbanion (Fischer-Metallcarben-Synthese) [39], H^- [40], R_3NO [41], $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ [7b,42], Phosphorylid [43] und Phosphid [44]). Das erste Beispiel für diesen Reaktionstyp entdeckte Hieber bei der Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Alkalihydroxid; der Mechanismus dieser klassischen Hieber-Basenreaktion wurde von Kruck gedeutet [36].

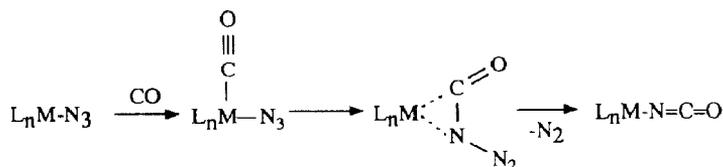
Auch bei den Reaktionen von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit Halogeniden und Pseudohalogeniden (CN^- , NCO^- , NCS^-) sind die kinetischen Daten mit einem primären nucleophilen Angriff des Anions am CO-Liganden vereinbar [41b,45]. Die Nucleophilie für den Angriff am C-Atom von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) nimmt in der Reihe $\text{MeLi} > \text{Me}_3\text{NO} > \text{PhCH}_2\text{MgBr} \gg \text{N}_3^- > \text{NCO}^- > \text{NCS}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ab [41b].

Bei der Bildung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{NCO}$ aus $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]^+$ und NCO^- wandert die CO-Gruppe des NCO-Liganden nicht an das Metall-Atom [46].

Gegenüber $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ verhält sich $\text{NEt}_4^+\text{N}_3^-$ wie andere "harte" Basen: Unter "Valenzdisproportionierung" des Metalls [47] entstehen die Carbonylmetallate $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ bzw. $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ sowie anionische Azido- bzw. Isocyanato-Komplexe von Fe^{II} bzw. Co^{II} , die IR-spektroskopisch nachgewiesen wurden [16,31,48].

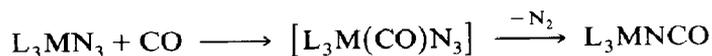
II. Bildung von Isocyanato-Komplexen aus Metallaziden und Kohlenmonoxid

Fehlhammer in meinem Arbeitskreis [3b,49] und unabhängig Collman und Mitarb. [50] fanden, dass Isocyanato-Komplexe auch durch Umsetzung von komplexen Metallaziden mit Kohlenmonoxid entstehen. Besonders koordinativ ungesättigte Azido-Komplexe wie $(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ [3a,49a,b,50], $[\text{Pd}(\text{N}_3)_4]^{2-}$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})\text{N}_3$ [49c] lassen sich unter sehr milden Bedingungen (1 bar CO, 20 °C) in die entsprechenden Isocyanato-Verbindungen umwandeln. Die Umwandlung Azid \rightarrow Isocyanat konnten wir selbst in heterogener Reaktion bei 20 °C und 1 bar CO bei einem über Phosphinogruppen an Polystyrol gebundenen $\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ -Komplex beobachten [51].

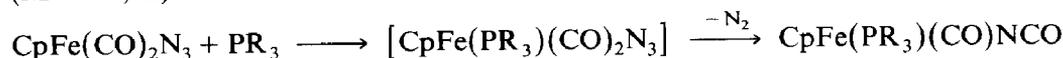


* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Möglicherweise verlaufen diese Reaktionen über die gleiche Zwischenstufe wie die Umsetzungen von Metallcarbonylen mit dem Azid-Ion. Hinweise hierfür liefern die Reaktionen von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhN}_3$ [49b] und $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ [50b] mit CO sowie von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{N}_3$ mit Phosphanen [52].



(M = Rh, Ir)



Hier bietet sich ein Vergleich mit dem Mechanismus der Carbonylierung von Alkylmetallverbindungen zu Acyl-Komplexen an [53]. Die kinetischen Daten der Reaktion von $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ (L = PPh_3 , PBu_3 , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$) mit CO sind mit dem vorgeschlagenen Mechanismus vereinbar [49b,54]. Aus den IR- und Raman-Spektren ergaben sich Hinweise, dass die Komplexe $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in Lösung als *cis-trans*-Gemische vorliegen [54,55] und nur der *cis*-Komplex mit CO zum Isocyanat reagiert, während sich *trans*- $\text{L}_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2$ in Gegenwart von CO zum *cis*-Isomeren umwandelt [54]. Weitere Azido-Metallkomplexe, die mit CO zu der entsprechenden Isocyanato-Verbindung reagieren, sind $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{N}_3)_2$ [49b,50], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NCO})(\text{N}_3)$ [49f], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ (M = Rh, Ir) [49b,d,50], Ph_3PAuN_3 [49b], $\text{AsPh}_4[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$ (unter Bildung von $[\text{Au}(\text{NCO})_2]^-$) [49b], $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{L})(\text{N}_3)_2$ [56]. Auch die Azid-Brücken in $\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)_2\text{RhL}_2$ (L = CO, $\frac{1}{2}\text{COD}$) [57,58], $[(\text{OC})\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{CO})]^+$ [59], $\text{Cp}^*(\text{N}_3)\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Rh}(\text{N}_3)\text{Cp}^*$ [56] und $(\text{allyl})\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Pd}(\text{allyl})$ [57] lassen sich mit CO in NCO-Brücken umwandeln. Mit $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{N}_3)\text{-Pd}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)(\text{PPh}_3)$ und $[(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]^{2-}$ [49b] konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, dass die N_3 -Brücken mit CO langsamer reagieren als terminale N_3 -Liganden. Für die Umwandlung $\text{N}_3^- \rightarrow \text{NCO}^-$ in koordinativ gesättigten Komplexen wie $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ [49b], $(\text{dppe})_2\text{Ni}(\text{N}_3)_2$ [49d], $[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]\text{CuN}_3$ [60], $(\text{L})(\text{DH})_2\text{CoN}_3$ (L = PPh_3 , py) [61] sind drastischere Bedingungen (CO-Druck) erforderlich, so dass hier wohl die Reaktion ohne Beteiligung des Metall-Atoms über eine Metall-Nitren-Stufe abläuft. Die Isocyanato-Komplexe CpMoL_2NCO (L = CO, PPh_3) [62] sowie $[\text{W}(\text{CO})_5\text{NCO}]^-$ [63] entstehen über eine Metall-N-Stufe beim Belichten von CpMoL_2N_3 bzw. $[\text{W}(\text{CO})_5\text{-N}_3]^-$ in Gegenwart von CO. Alkali-azid setzt sich auch bei 200 bar (20 °C) mit CO nicht zum Cyanat um. Die Reaktion $\text{N}_3^- + \text{CO} \rightarrow \text{NCO}^- + \text{N}_2$ gelingt jedoch in Gegenwart katalytischer Mengen von Pd^{II} -salz oder Pd/C [3b,49b,50].

III. Azido-carbonyl-Metallkomplexe

Bei der Reaktion von Metallcarbonylen mit dem Azid-Ion lässt sich die Bildung von Isocyanat insbesondere dann vermeiden, wenn als Ausgangsverbindungen Komplexe mit schwach koordinierten Liganden (z.B. Aceton, THF, H_2O , BF_4^-) eingesetzt werden, die sich unter milden Bedingungen durch Azid substituieren lassen. Phosphanhaltige Azido-carbonyl-Komplexe sind häufig in einfacher Weise aus den entsprechenden Halogeno-Verbindungen und Azid zugänglich, da durch den Donor-Charakter des Phosphans die Elektrophilie des C-Atoms der CO-Liganden abnimmt. Eine Reihe von Azidocarbonyl-Komplexen wurde vor kurzem von Sellmann et al. beschrieben [64].

Komplexe mit terminalen Azido-Liganden. Beispiele für die Darstellung dieser

Komplexe sind $[\text{M}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ (aus $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ und N_3^- ; $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [31,63,64], $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeN}_3$ (aus $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeOH}_2]^+$ und N_3^-) [65a], $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{MnN}_3]^-$ (aus $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Mn}(\text{Me}_2\text{CO})$ und N_3^-) [64]. Die Reaktion von $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{MnN}_3]^-$ mit Elektrophilen (NO^+ , H^+) liefert den N_2 -Komplex $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{MnN}_2$ [64b]. $[(\text{OC})_5\text{WN}_3]^-$ entsteht auch aus $[(\text{OC})_5\text{WX}]^-$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) oder $(\text{OC})_5\text{W}(\text{S}=\text{CMe}_2)$ und N_3^- [16,65b]. In $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3^+[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ weisen die $\text{W}-\text{N}_3$ -Bindungslängen und -winkel auf eine kovalente $\text{W}-\text{N}_3$ -Bindung hin [64a]. Die Photochemie von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ [63] sowie das ^{95}Mo -NMR-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ [66] wurden untersucht. Das Redoxpotential von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{N}_3]^-$ weist den Azid-Liganden als starken σ - und π -Donor aus [67]. Bei der Umsetzung von $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)^+$ mit NaN_3 konnte die Bildung von $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{-NCO}$ [68a] nicht bestätigt werden; es wurde $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{N}_3$ isoliert [68b]. Möglicherweise kommt es hier auf die Reaktionsbedingungen an, ob das Azid-Ion am CO-Liganden angreift oder den Ethylen-Liganden substituiert. Die beiden Produkte unterscheiden sich im IR-Spektrum deutlich ($\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ 2225 cm^{-1} [68a], $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ 2000 cm^{-1} [68b]). Weitere Carbonyl-Komplexe mit terminalen Azido-Liganden sind: $\text{V}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2(\text{CO})_2\text{N}_3$ [69], $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-PPh}_2)_2(\text{X})\text{N}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; aus $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{X}_2$ und NEt_4N_3 [16]), $\text{W}(\text{CO})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)(\text{N}_3)_2$ [16], $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}_2\text{N}_3]^-$ ($\text{L}_2 = \text{en}, \text{bipy}$; $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [70a], $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2\text{N}_3]^-$ [70b], $\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_2\text{N}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [70c], $\text{CpMo}(\text{CO})(\text{L})(\text{PPh}_3)\text{N}_3$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$) [62,21b], $\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{N}_3$ [71], $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{N}_3$ (aus $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ und NaN_3 [48] oder aus $\text{NEt}_4\text{-}[\text{Mn}_2(\text{CO})_6(\text{N}_3)_3]$ und PPh_3 [16]), $\text{Mn}(\text{CO})_n[(\text{Ph}_2\text{PCH}_2)_3\text{CMe}]\text{N}_3$ ($n = 2, 3$) [72a], $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2\text{N}_3$ [73a], $\text{M}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{NO})\text{N}_3$ ($\text{M} = \text{Ru}$ [73b], $\text{M} = \text{Fe}$ [20]), $(\text{ArN}_2)\text{Fe}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{N}_3$ [20], $\{\text{Fe}(\text{CO})[\text{P}(\text{OEt})_3]_4\text{N}_3\}^+$ [74], $(\text{N}_3)\text{Rh}(\mu\text{-CO})(\mu\text{-PPh}_2\text{N}(\text{Me})\text{PPh}_2)\text{Rh}(\text{N}_3)$ [72b] und $(\text{OC})_3\text{Mo}(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2\text{Rh}(\text{CO})(\text{N}_3)$ [72c].

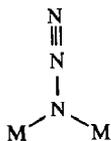
Häufig untersucht, als Ausgangsverbindungen für Reaktionen am Azid-Liganden [75] sowie zum Vergleich der Liganden-Eigenschaften von Pseudohalogeniden, wurden die dem Vaska-Komplex analogen Azido-Rhodium- und Iridium(I)-Verbindungen $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{CO})\text{N}_3$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) [49b,50,76–80], $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{N}_2)\text{N}_3$ [80a], $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{Rh}(\text{L})\text{N}_3$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{Ph}_2, \text{O}_2$) [80b] sowie $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhN}_3$ [49b] und $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{IrN}_3$ (aus $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{N}_3)\text{H}_2$) [81]. Die Struktur von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{N}_3$ wurde röntgenographisch bestimmt [82]. Ein interessanter Komplex ist $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$, der die CO- und N_3 -Liganden in benachbarten Positionen enthält, die sich hier nicht zum Isocyanat umsetzen [50b]. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ reagiert mit HCl bzw. Metallnitraten ohne Eliminierung des Azid-Liganden unter oxidativer Addition und Bildung von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{N}_3)\text{-}(\text{Cl})(\text{H})$ [83] bzw. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{N}_3)(\text{NO}_3)_2$ [84]. $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{Cl})(\text{Me})(\text{N}_3)$ wurde durch Metathese erhalten [85].

Das durch Umsetzung von $\text{CoMe}_3(\text{PMe}_3)_3$ mit Azidotrimethylsilan zugängliche Azid $\text{CoMe}_2(\text{PMe}_3)_3\text{N}_3$ reagiert mit CO zum Komplex $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)_3\text{N}_3$, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde [86].

An die Azid-Liganden von $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{N}_3$ [75b] und $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeN}_3$ [68b] lassen sich Nitrile und Alkine unter Bildung von Tetrazolato- bzw. Triazoloto-Komplexen addieren.

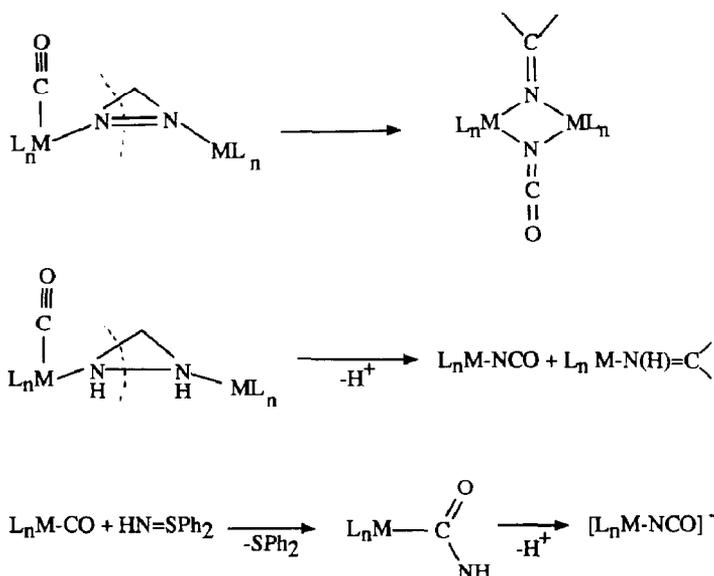
Azido-verbrückte Komplexe. Es sind Carbonyl-Komplexe mit einer, mit zwei und drei Azid-Brücken zwischen zwei Metall-Atomen bekannt. Durch Röntgenstrukturanalyse an $[(\text{N}_3)_2\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Pd}(\text{N}_3)_2]^{2-}$ [87], $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-N}_3)_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$

[15], $\text{Cp}^*(\text{triazolat})\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-triazolat})\text{Rh}(\text{triazolat})\text{Cp}^*$ [56], $(\text{OC})_3(\text{Et}_2\text{NC}\equiv)\text{W}(\mu\text{-N}_3)_2\text{W}(\equiv\text{CNEt}_2)(\text{CO})_3$ [88] sowie $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Pd}(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-pyrazolat})\text{Rh}(\text{CO})_2$ [89] wurde nachgewiesen, dass die Verbrückung über das α -N-Atom des Azid-Liganden erfolgt, entsprechend.



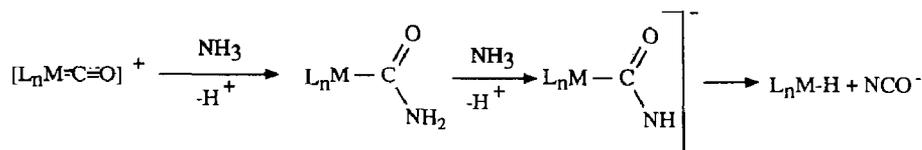
Diese 1,1- N_3 -Brücken treten wohl allgemein in Carbonyl-Metall-Komplexen auf, während z.B. mit Kupfer(II) 1,3- N_3 -Brücken gefunden werden [5a,e]. Die $\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$ -Banden von 1,1- N_3 -Brücken erscheinen im IR-Spektrum meist bei etwas höheren Wellenzahlen als die von terminalen N_3 -Liganden. Der Triazido-verbrückte Carbonyl-Komplex $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-N}_3)_3\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$ wurde aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ (oder $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\text{Br}_2$ bzw. $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}_2]^-$) in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ mit einem grossen Überschuss an NaN_3 erhalten und mit $\text{NEt}_4^+ \text{Br}^-$ gefällt [16]. Häufig entstehen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen aus $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ und Azid Isocyanat-haltige Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{OC})_3\text{Mn}(\mu\text{-N}_3)_{3-n}(\mu\text{-NCO})_n\text{Mn}(\text{CO})_3]^-$, was zunächst viele Schwierigkeiten bereitete [16,48,90]. $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ sowie $\text{Re}_2(\text{CO})_8\text{I}_2$ setzen sich mit $\text{NEt}_4^+ \text{N}_3^-$ zu $(\text{NEt}_4)_2[\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{N}_3)_{4-n}(\text{NCO})_n]$ um [16,48]. Entsprechende Komplexe sind von Mn^{I} und Re^{I} mit anderen Pseudohalogeniden bekannt [91]. Dreifach azidoverbrückte Komplexe von Cr^0 , Mo^0 und W^0 , $[(\text{OC})_3\text{M}(\mu\text{-N}_3)_3\text{M}(\text{CO})_3]^{3-}$, entstehen aus $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-Toluol})$ [92] bzw. $\text{M}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ [64] und NEt_4N_3 . Bei diesen Anionen sprechen die IR-Daten eher für eine $\text{M}-\text{N}=\text{N}=\text{N}-\text{M}$ -Brücke [64a]. Im Gegensatz zur entsprechenden Chrom-Carbin-Verbindung (siehe unter V) bildet $[(\text{OC})_5\text{W}\equiv\text{CNEt}_2]^+ \text{BF}_4^-$ mit $\text{NBu}_4^+ \text{N}_3^-$ den zweifach N_3 -verbrückten Komplex $(\text{OC})_3(\text{Et}_2\text{NC})\text{W}(\mu\text{-N}_3)_2\text{W}(\text{CNEt}_2)(\text{CO})_3$ [88]. Die Rhodium(I)-Komplexe mit zwei Azid-Brücken $\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)_2\text{RhL}_2$ ($\text{L} = \text{CO}$, $\frac{1}{2}\text{dien}$, PPh_3) wurden aus $\text{L}_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{RhL}_2$ und NaN_3 [57,58] bzw. aus $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ und HN_3 [93] sowie aus $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhN}_3$ [49b] erhalten. Durch Carbonylierung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{N}_3]_2$ ist $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ unter milden Bedingungen und hohen Ausbeuten zugänglich [58]. Eine einzelne Azid-Brücke tritt in $[(\text{OC})_5\text{Cr}(\mu\text{-N}_3)\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ (aus $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ und $\text{NEt}_4^+ \text{N}_3^-$ [64a]), $[(\text{bipy})(\text{OC})_3\text{Mo}(\mu\text{-N}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{bipy})]^-$ [64a], $[(\text{OC})_5\text{Re}(\mu\text{-N}_3)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ (aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_5$ und NaN_3) [94a], $[\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}(\mu\text{-N}_3)\text{Re}(\text{CO})_5]^+$ (aus $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{FeN}_3$ und $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_5$) [94b] sowie in $[(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{OC})\text{M}(\mu\text{-N}_3)\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^+$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; aus $(\text{Ph}_3\text{P})_3(\text{OC})\text{MN}_3$ durch Eliminierung von Azid mit Me_3O^+ oder NO^+) [75a] auf. Metathese-Reaktionen lieferten die Monoazido-verbrückten Komplexe $[(\text{OC})_2\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-dppm})\text{Rh}(\text{CO})_2]^+$ [59] und $[\text{Rh}_3(\mu\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\mu\text{-N}_3)(\text{N}_3)]^+$ [95].

Ebenso enthalten die Komplexe $\text{L}_2\text{M}(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-pyrazolat})\text{ML}_2$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$; $\text{L} = \text{CO}$, $\frac{1}{2}\text{COD}$) neben der Azidbrücke einen zweiten Brücken-Liganden [89]. In diesem Zusammenhang sollen auch die Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe $\text{Cp}^*(\text{N}_3)\text{-M}(\mu\text{-N}_3)_2\text{M}(\text{N}_3)\text{Cp}^*$ ($\text{M} = \text{Rh}$ [56]; $\text{M} = \text{Co}$ [97]), $\text{Cp}^*(\text{Cl})\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)_2\text{Rh}(\text{Cl})\text{Cp}^*$, $\text{Cp}^*(\text{triazolat})\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)_2\text{RhCp}^*(\text{triazolat})$, $\text{Cp}^*(\text{tetrazolat})\text{Rh}(\mu\text{-N}_3)(\mu\text{-tetrazolat})\text{-Rh}(\text{tetrazolat})\text{Cp}^*$ [56] genannt werden. Dehnicke und Mitarbeiter [96] erhielten aus Halogenaziden XN_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und den Metallcarbonylen $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$,



Schema 1

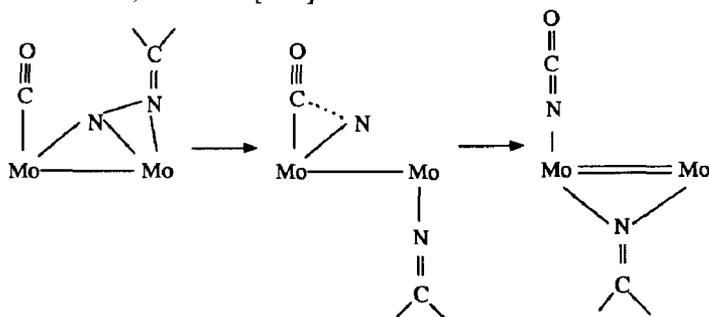
Auch bei den von Behrens et al. [7b] eingehend untersuchten Reaktionen verschiedener kationischer Carbonyl-Komplexe mit flüssigem Ammoniak, die zu Hydrido-Komplexen und NH_4OCN führen, ist die Analogie zum Hofmann'schen Abbau primärer Säureamide zu erkennen:



($L_nM = Mn(CO)_5, Mn(CO)_4PR_3, Co(CO)_2PPh_3$ [7b])

Die Bildung von $[(OC)_5WNCO]^-$ wurde auch bei der Reaktion von Cyanamid mit $W(CO)_6$ nachgewiesen [16]. Der stabile Isocyanat-Ligand entsteht bei der Reaktion von Metallcarbonylen mit Diazirin [103] und mit Diaziridin [104] sowie mit Diphenylsulfilimin $Ph_2S=NH$ (als NH-Quelle) [105,106b] gemäss dem Schema 1.

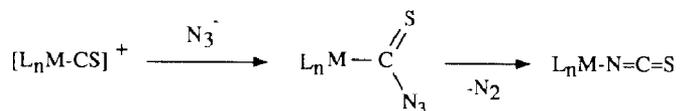
Interessant ist die von Herrmann gefundene Isomerisierung des Diazoalkanverbrückten Komplexes $Cp^*(OC)_2Mo(\mu-N_2CMe_2)Mo(CO)_2Cp^*$ zum Isocyanato-Alkylidenamido-Komplex $Cp^*(OC)(OCN)Mo(\mu-N=CMe_2)Mo(CO)_2Cp^*$, die intramolekular über eine Mo-N-Stufe, die sich dann in eine Mo-CO-Bindung einschleibt, verläuft [107].



Iodazid setzt sich mit $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ zu den Isocyanato-Komplexen $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{NCO}]_n$ bzw. $(\text{OC})_4\text{Re}(\mu\text{-NCO})_2\text{Re}(\text{CO})_4$ um [97]; letztere Verbindung wurde auch aus $\text{Re}(\text{CO})_5\text{NCO}$ erhalten [108]. Über eine Nitren-artige Zwischenstufe verläuft vermutlich die photochemische Deoxygenierung des NO-Liganden in $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{NO}$ durch PPh_3 und Bildung von $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{NCO}$ [62]. Ein CO-Ligand wird bei den Reaktionen von $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) mit $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NLi}$ zu $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{N}=\text{CPh}_2$ und $[\text{CpM}(\text{CO})\text{N}=\text{CPh}_2]_2$ als Cyanat-Ion eliminiert [109].

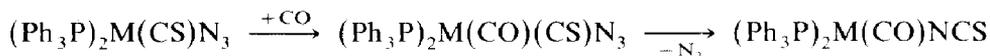
V. Addition des Azid-Ions an koordinierte CO-ähnliche Liganden

In kationischen Carbonyl-thiocarbonyl-Komplexen wird das Azid-Ion (ebenso wie Hydrazin) an den electrophileren Thiocarbonyl- und nicht an den Carbonyl-Liganden addiert und es bilden sich, entsprechend dem Säureazid-Abbau nach Curtius unter Eliminierung von N_2 , die Isothiocyanato-Komplexe:



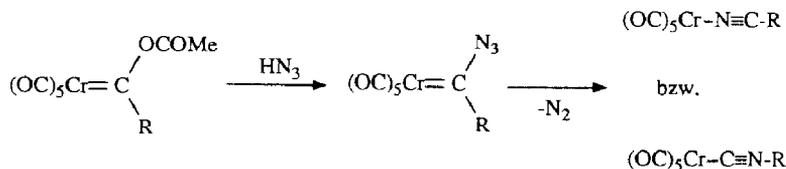
$\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{OC})_2\text{Fe}$ [110], $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{Ru}$ [111], $\text{W}(\text{CO})_5$ [112], $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$ [113]

Der NCS^- -Ligand entsteht auch aus einem Azido-thiocarbonyl-Komplex und CO [113]:

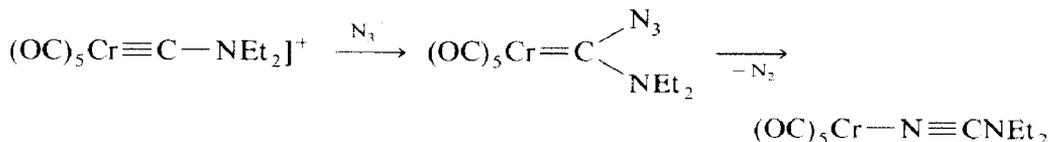


($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$)

Die Reaktion der Fischer-Carben-Chrom-Komplexe mit HN_3 zu Nitril- bzw. Isocyanid-Komplexen vollzieht sich wie folgt [114]:



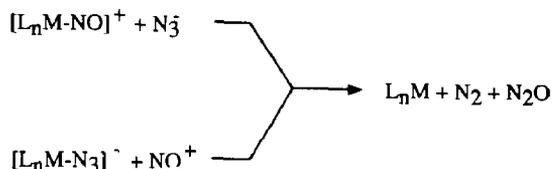
Über eine analoge Zwischenstufe erfolgt die Addition des Azid-Ions an den Carbin-Liganden zum Cyanamid-Komplex [115]:



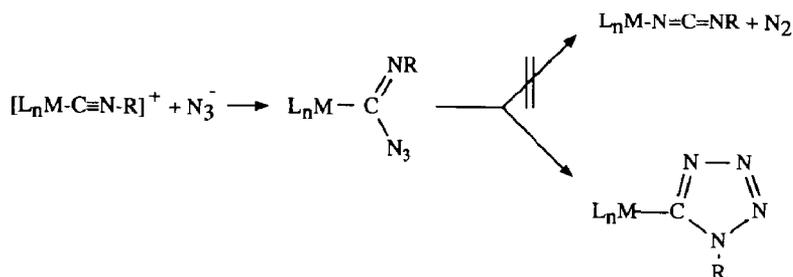
Reaktionen von Carben- bzw. Vinyliden-Komplexen mit dem Azid-Ion wurden unseres Wissens bisher nicht untersucht; sie sollten zu Iminat- ($\text{M}-\text{N}=\text{C}<$) bzw. Keteniminat- ($\text{M}-\text{N}=\text{C}=\text{C}<$) Verbindungen führen. Die Reaktion des Diphenyl-

carben-Komplexes mit Me_3SiN_3 bzw. $n\text{-BuN}_3$ liefert unter N_2 -Entwicklung die Imin-Komplexe $(\text{OC})_5\text{W-NR=CPh}_2$ ($\text{R} = \text{H}, n\text{-Bu}$) [106a]. Die Addition von NH (als Diphenylsulfimin HN=SPh_2) an das Carben-Kohlenstoff-Atom von Fischer-Carben-Komplexen erwies sich als eine günstige Methode zur Darstellung von Imin-Komplexen $(\text{OC})_5\text{M-NH=C(OR)R}'$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) [106b].

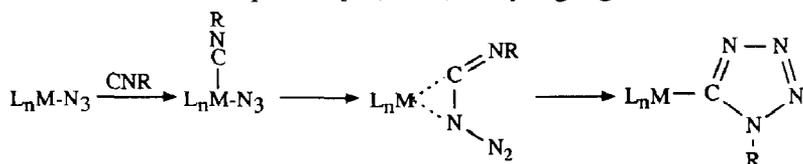
Schliesslich sei hier auch die Addition von Azid an den NO^+ -Liganden [116] sowie die Reaktion von Azido-Komplexen mit Nitrosyl-salzen [117] erwähnt, die zur Eliminierung des koordinierten Liganden führen:



Die Addition des Azid-Ions an den Isocyanid-Liganden verläuft nicht, analog zum Angriff am koordinierten CO, unter Bildung von Cyanamido-Komplexen; in



einer 1,3-dipolaren Cycloaddition [118] entstehen Komplexe mit C-gebundenen Tetrazolyl-Liganden, wie am Beispiel der Reaktion von $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNMe})_2]^{2+}$ mit dem Azid-Ion gezeigt werden konnte [119a]. Durch die umgekehrte Reaktion, Addition von Isocyanid an den koordinierten Azid-Liganden, ist eine Reihe von C-Tetrazolato-Komplexen [3b,119b,120a] zugänglich:



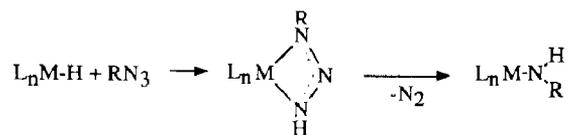
Herausgestellt soll werden, dass bei verschiedenen Reaktionen eines koordinierten Liganden mit einem freien Liganden ($\text{M-L} + \text{L}'$) sich diese vertauschen lassen ($\text{M-L}' + \text{L}$); es entsteht, vermutlich über eine ähnliche Zwischenstufe, der gleiche neue Ligand am Metallatom ($\text{L/L}': \text{N}_3^-/\text{CO}, \text{N}_3^-/\text{CNR}, \text{N}_3^-/\text{NCR}, \text{N}_3^-/\text{NO}^+, \text{N}_3^-/\text{CS}_2$). So entstehen auch N-Tetrazolato-Komplexe durch Addition von Nitrilen an den koordinierten Azido-Liganden [3b,5,56,57b,61,75b,120a,b] oder aus Nitril-Komplexen und dem Azid-Ion [120c]. Analog wurden Triazoln-Komplexe durch Addition von Olefinen an den koordinierten Azido-Liganden [61,120b] oder durch Angriff von Phenylazid an ein koordiniertes Olefin [131] erhalten. Ein weiteres Beispiel ist die Bildung von Thiatriazolinthionato-Komplexen durch Cycloaddition von CS_2 an den Azido-Liganden [3b,5,56,57b,61,120b,d] oder von Azid an den η^2 -metallgebundenen Schwefelkohlenstoff [120e]. Es erscheint von Interesse, zu prüfen, inwieweit sich solche umkehrbare Reaktionen verallgemeinern lassen.

VI. Reaktionen von Metallcarbonylen mit organischen Aziden

Die Umsetzungen verschiedener Carbonylmetallverbindungen mit organischen Aziden führen zu Komplexen mit Distickstoff-, Amido (NHR)-, mit terminalen oder verbrückenden Imid- bzw. Nitren (NR)-, Azido-, Isocyanato-, RNC(O)-, Urylen(RNC(O)NR, als Brücke- oder Chelat)- sowie mit Tetraazabutadien (RNN-NNR)-Liganden und wurden in Übersichtsartikeln zusammengefasst [5b,121]. Im folgenden werden daher nur einige neuere Arbeiten referiert.

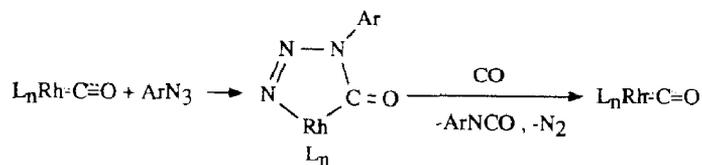
Den Fischer-Metallcarbenen analoge Nitren-Komplexe (z.B. $(OC)_5Cr=NR$) von Metallen niedriger Oxidationsstufe wurden unseres Wissens bisher nicht beschrieben. Offensichtlich ist der NR-Ligand in Komplexen elektronenreicher Metalle ($M=N-R$) ein sehr starkes Nucleophil und entzieht sich der Isolierung durch Reaktion mit Lewis-Säuren (Proton der Lösungsmittel, CO, Metallatom unter Bildung von NR-Brücken) [122].

Der Einsatz von Azidotrimethylsilan lässt sich zur Synthese von Carbonylclustern mit μ_3 -NH-Brücke nutzen [123]. HN_3 tritt als neuartiger Ligand in $[Cp(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)Fe(N_3H)]^+$ auf [124]. Die Hydrido-Komplexe $(R_3P)_2Pt(X)H$ [125a], $CpW(CO)_3H$ [125b], $Re(CO)_2(PPh_2)_3H$ [125c] reagieren mit organischen Aziden zu den entsprechenden Amido ($-NHR$)-Komplexen, während $OsH_4(PEtPh_2)_3$ mit Tosylazid den Distickstoff-Komplex $OsH_2N_2(PEtPh_2)_3$ und Tosylamin liefert [125d]. Durch die Isolierung von Triazenido-Komplexen aus der Reaktion von $WH(CO)_2(NO)(PPh_3)_3$ [126a] und Cp^*HfH_2 [126b] mit RN_3 ist gesichert, dass diese Zwischenstufen zu den Amido-Komplexen darstellen:



Phenylazid lässt sich auch in die Os-H-Os-Brücke von Os_3 -Clustern einschieben; die entstehenden Triazenido-verbrückten Komplexe bilden bei der Thermolyse μ_3 -Imido- bzw. μ_2 -Amido-Cluster [127]. Mit $Os_3(CO)_{10}H_2$ und Me_3SiN_3 entsteht sogar die unsubstituierte Triazenid-Brücke HN_3H [127a]. Die Staudinger-Addukte RN_3R' lassen sich an $M(CO)_3Br_2$ ($M = Mo, W$) [128a] sowie $CoBr_2$ [128b] stabilisieren.

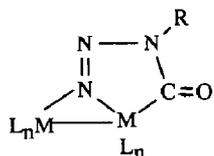
Die schon klassische Reaktion von $(R_3P)_2M(CO)Cl$ ($M = Ir, Rh$) mit RN_3 führt zu Komplexen mit RNC(O)- bzw. N_2 -Liganden [129]. Collman und Mitarb. erkannten auch, dass die Reaktion aromatischer Azide mit CO durch Rh^I -Komplexe katalysiert wird [50].



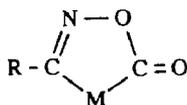
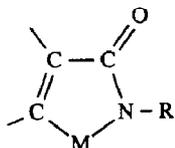
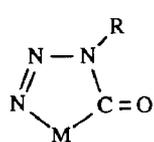
A

Die Rhodium(I)-katalysierte Umwandlung aromatischer Azide mit CO zu Isocyanaten wurde inzwischen eingehend untersucht [130*]; sie verläuft unter milden Bedingungen (1 bar CO) und führte auch zu neuen organischen Heterocyclen

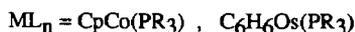
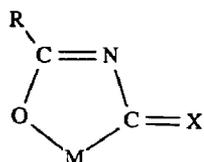
[130b,c*]. Die Abwesenheit von Nitren-Folgeprodukten lässt den Schluss zu, dass die Reaktion über den Metallacyclus **A** verläuft [130c*]. Ein analoger Mechanismus wurde für den Angriff von PhN_3 an ein Pd^{II} -koordiniertes Olefin vorgeschlagen, der zu einem Triazolinat-Komplex führt [131]. Der Metallacyclus **A** konnte in dreikernigen Osmium- [132a] und zweikernigen Molybdän- [132b] und Mangan-Komplexen [132c] stabilisiert werden.



Verschiedene Komplexe mit den zu **A** analogen, jedoch stabileren Metallacyclen **B** [133] (aus RN_3 bzw. RNCO , Alkin am Metall) und **C** [134] sind bekannt:

**A****B****C**

Den Metallacyclus **C** erhielten Hawthorne et al. [134a] durch [2 + 3]-Cycloaddition von Nitriloxiden an die Metall-C-Bindung einer Metall-CO-Gruppe in elektronenreichen Komplexen. Die Eliminierung von CO_2 aus **C** führte zu seltenen Komplexen mit η^2 -Nitril-Liganden [134b]. Auch der Primärschritt der Reaktion von Metallcarbonylen mit RN_3 lässt sich so nach Hawthorne [134] im Sinne der Huisgen'schen [2 + 3]-Cycloadditionen [118] als Addition des 1,3-Dipols RN_3 an die Metall-C-Bindung verstehen. Werner et al. [135] synthetisierten eine Reihe von Metallacyclen vom Typ **D** durch Reaktion von Benzoylazid mit elektronenreichen

**D**

Carbonyl-, Isocyanid- und Vinyliden-Komplexen (Metall-Basen). **D** ist das Produkt der [2 + 3]-Cycloaddition von Benzoylnitren an die Metall-C-Bindung einer Metall-CO-, M-CNR- bzw. $\text{M}=\text{C}=\text{C}$ -Gruppe [135]. Möglicherweise verlaufen auch die Reaktionen von elektronenreichen Metallvinylidenen mit Phenylazid und Diazomethan zu Ketenimin- bzw. Allen-Komplexen [135b,136] über zu **A** analoge [2 + 3]-Cycloaddukte.

Dank

Herzlicher Dank gilt meinen Mitarbeitern, deren Namen in den Zitaten erscheinen, für Ihren grossen Einsatz, für die experimentellen und kreativen Beiträge

und für die harmonische Zusammenarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich aufrichtig für grosszügige Förderung, Herrn Professor U. Nagel, Tübingen, und Frau Ch. Fengler für Hilfe bei der Literatursuche und Herrn Professor W.P. Fehlhammer, Berlin, für Diskussionen.

Literatur

- 1 K. Polborn, E. Leidl und W. Beck, *Z. Naturforsch.*, B, 43 (1988) 1206.
- 2 W. Beck, *Organometal. Chem. Rev. A*, 7 (1971) 159.
- 3 (a) W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2335; (b) W. Beck und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 169.
- 4 Siehe Lit. 1 und frühere Arbeiten dieser Reihe von W. Beck und Mitarbeiter.
- 5 Übersicht: (a) Z. Dori und R.F. Ziolo, *Chem. Rev.*, 73 (1973) 247; (b) J. Strähle, *Comments Inorg. Chem.*, 4 (1985) 295; (c) Yu.N. Kukushkin und V.Yu. Kukushkin, *Sov. J. Coord. Chem.*, 10 (1985) 877; (d) A.M. Golub, H. Köhler und V.V. Skopenko, *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, 1986; (e) G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1987; (f) W. Beck und W.P. Fehlhammer in *MTP Int. Review of Science*, Vol. 2, p. 253, Butterworth, London, 1972.
- 6 W. Beck und H.S. Smedal, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 267; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 253.
- 7 Übersicht: (a) M. Kilner, *Adv. Organomet. Chem.*, 10 (1972) 115; (b) H. Behrens, *ibid.*, 18 (1980) 1.
- 8 W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H.S. Smedal, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 2143.
- 9 R.J. Angelici und G.C. Faber, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 514.
- 10 R.J. Angelici und L. Busetto, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 3197; A.E. Kruse und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 231.
- 11 M. Graziani, L. Busetto und A. Palazzi, *J. Organomet. Chem.*, 26 (1971) 261.
- 12 R.J. Angelici und A.E. Kruse, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 461.
- 13 P. Steil, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 339 (1988) 111; P. Steil, W. Sacher, P.M. Fritz und W. Beck, *ibid.*, 362 (1989) 363.
- 14 P. Steil, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 366 (1989) 313.
- 15 R. Mason, G.A. Rusholme, W. Beck, H. Engelmann, K. Joos, B. Lindenberg und H.S. Smedal, *Chem. Commun.*, (1971) 496.
- 16 B. Lindenberg, Dissertation Universität München, 1973.
- 17 C.F. Barrientos-Penna, A.H. Klahn-Oliva und D. Sutton, *Organometallics*, 4 (1985) 367.
- 18 Ch. Pomp, K. Wieghardt, B. Nuber und J. Weiss, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3789.
- 19 F. Faraone, F. Cusmano, P. Piraino und R. Pietropaolo, *J. Organomet. Chem.*, 44 (1972) 391.
- 20 W. Beck und K. v. Werner, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2901.
- 21 (a) W.E. Carroll, F.A. Deeney und F.J. Lalor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1974) 1430; vgl. dagegen: G. Dolcetti, L. Busetto und A. Palazzi, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 222; (b) P. Leoni, M. Pasquali, D. Braga und P. Sabatino, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1989) 959.
- 22 K.R. Lane, L. Sallans und R.R. Squires, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4368.
- 23 K. Burgess, B.F.G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1983) 1179; *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) C42.
- 24 (a) D.E. Fjare, J.A. Jensen und W.L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1774; (b) G. Beuter und J. Strähle, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 647.
- 25 M.L. Blohm und W.L. Gladfelter, *Organometallics*, 4 (1985) 45.
- 26 J.L. Zuffa, M.L. Blohm und W.L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 552.
- 27 J.L. Zuffa und W.L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4669.
- 28 R.E. Stevens, P.C.C. Liu und W.L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.*, 287 (1985) 133.
- 29 E.D. Morrison, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold und W.C. Fultz, *Organometallics*, 4 (1985) 1413.
- 30 D.R. Mantell und W.L. Gladfelter, *New J. Chem.*, 12 (1988) 487.
- 31 H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta*, 3 (1969) 331; H. Werner, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 930.
- 32 (a) M.J. Blandamer, J. Burgess, J.G. Chambers und A.J. Duffield, *Transition Met. Chem.*, 6 (1981) 156; (b) K.R. Brower und Toa-shing Chen, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2198.

- 33 Herrn Professor G. Szeimies, München, danke ich für wertvolle Hinweise.
- 34 (a) K.G. Caulton und R.F. Fenske, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1273; (b) D.J. Darensbourg und M.Y. Darensbourg, *ibid.*, 9 (1970) 1691; R.C. Bush und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2735.
- 35 Übersicht: Yu.N. Kukushkin, *Sov. J. Coord. Chem.*, 12 (1986) 85; P.C. Ford und A. Rokicki, *Adv. Organomet. Chem.*, 28 (1988) 139.
- 36 W. Hieber und F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 204 (1932) 145; W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.*, 8 (1970) 1; Th. Kruck, M. Höfler und M. Noack, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 1153; M.A. Bennett, *J. Mol. Catal.*, 41 (1987) 1.
- 37 Th. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1693.
- 38 R.J. Angelici, *Acc. Chem. Res.*, 5 (1972) 335.
- 39 E.O. Fischer und A. Maasböl, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445; K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 40 Vgl. z.B. J.R. Sweet und W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2811; C.P. Casey, M.A. Andrews, D.R. McAlister und J.E. Rinz, *ibid.*, 102 (1980) 1927; W. Tam, W. Wong, J.A. Gladysz, *ibid.*, 101 (1979) 1589; C. Sontag, O. Orama und H. Berke, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 559; Ch. Pomp und K. Wiegardt, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3796 und dort zitierte Lit.
- 41 Vgl. (a) W. Hieber und A. Lipp, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2085; (b) Y.-L. Shi, Y.-C. Gao, Q.-Z. Shi, D.L. Kershner und F. Basolo, *Organometallics*, 6 (1987) 1528.
- 42 U. Wannagat und H. Seyfferth, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 4 (1965) 438.
- 43 W.C. Kaska, D.K. Mitchell, R.F. Reichelderfer und W.D. Korte, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2847.
- 44 L. Weber, K. Reizig und R. Boese, *Organometallics*, 4 (1985) 2097.
- 45 K.J. Asali und G.R. Dobson, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 169.
- 46 L.M. Charley und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 868.
- 47 W. Hieber, W. Beck und G. Braun, *Angew. Chem.*, 72 (1960) 795.
- 48 H. Engelmann, Dissertation, Technische Hochschule München, 1967.
- 49 (a) W. Beck, M. Bauder, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 143; (b) W. Beck, W.P. Fehlhammer, P. Pöllmann und H. Schächl, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1976; (c) W. Beck und K. Schorpp, *ibid.*, 108 (1975) 3317; (d) K. v. Werner und W. Beck, *ibid.*, 105 (1972) 3209; (e) W. Beck, M. Bauder, G. LaMonica, S. Cenini und R. Ugo, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 113.
- 50 (a) J.P. Collman, M. Kubota und J.W. Hosking, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4809; (b) W.O. Siegl, S.J. Lapporte und J.P. Collman, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2158.
- 51 W. Beck, R. Höfer, J. Erbe, H. Menzel, U. Nagel und G. Plätzen, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 567.
- 52 D.A. Brown, F.M. Hussein und C.L. Arora, *Inorg. Chim. Acta*, 29 (1978) L215.
- 53 F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 299; H. Berke und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 7227; F.U. Axe und D.S. Marynick, *ibid.*, 110 (1988) 3728.
- 54 H. Bock, Dissertation, Technische Hochschule München, 1970.
- 55 C.-J. Oetker und W. Beck, *Spectrochim. Acta A*, 29 (1973) 1975; J.J. MacDougall und J.H. Nelson, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 15 (1979) 315.
- 56 W. Rigby, P.M. Bailey, J.A. McCleverty und P. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 371.
- 57 (a) L. Busetto, A. Palazzi und R. Ros, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2792; (b) *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1975) 233.
- 58 G. LaMonica, C. Monti, M. Pizzotti und S. Cenini, *J. Organomet. Chem.*, 241 (1983) 241.
- 59 A.R. Sanger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1981) 228; S.P. Deraniyagala und K.R. Grundy, *Inorg. Chim. Acta* 84 (1984) 205; *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 50.
- 60 J. Ellerman und W. Uller, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3932.
- 61 T. Kemmerich, J.H. Nelson, N.E. Takach, H. Boehme, B. Jablonski und W. Beck, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 1226.
- 62 A.T. McPhail, G.R. Knox, C.G. Robertson und G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 205.
- 63 R.M. Dahlgren und J.I. Zink, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 863; *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 597.
- 64 (a) D. Sellmann, W. Weber, G. Liehr und H.P. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1984) 155; (b) D. Sellmann, E. Licht, M. Moll und F. Knoch, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 429.
- 65 (a) B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 345; (b) R.G.W. Gingerich und R.J. Angelici, *J. Organomet. Chem.*, 132 (1977) 377.

- 66 E.C. Alyea, A. Malek und J. Malito, *Inorg. Chim. Acta*, 101 (1985) 147; *Polyhedron*, 5 (1986) 403.
- 67 J. Chatt, C.T. Kan, G.J. Leigh, C.J. Pickett und D.R. Stanley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1980) 2032.
- 68 (a) L. Busetto, A. Palazzi, R. Ros und U. Belluco, *J. Organomet. Chem.*, 25 (1970) 207; (b) A. Rosan und M. Rosenblum, *ibid.*, 80 (1974) 103.
- 69 F.J. Wells, G. Wilkinson, M. Motevalli und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 6 (1987) 1351.
- 70 (a) H. Behrens, E. Lindner und G. Lehnert, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 665; (b) S.N.J. Burgmayer und J.L. Templeton, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2224; Ch.G. Young und J.H. Enemark, *Aust. J. Chem.*, 39 (1986) 997; (c) G. Hoch, R. Panter und M.L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 294.
- 71 J. Erbe, Dissertation, Universität München, 1978.
- 72 (a) J. Ellermann, H.A. Lindner und M. Moll, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3441; (b) J. Ellermann und G. Szuesanyi, *ibid.*, 118 (1985) 1868; (c) A. Blagg, R. Robson, B.L. Shaw und M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1987) 2171.
- 73 (a) J.T. Moelwyn-Hughes, A.W.B. Garner, A.S. Howard, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2361; (b) K.R. Laing und W.R. Roper, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2149.
- 74 St. Antoniutti, G. Albertin und E. Bordignon, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2733.
- 75 Vgl. z.B. (a) W. Beck und K. v. Werner, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 868; (b) P.H. Kreuzer, J.Ch. Weis, H. Bock, J. Erbe und W. Beck, *ibid.*, 116 (1983) 2691.
- 76 (a) L. Vaska und J. Peone Jr, *Chem. Commun.*, (1971) 418; *J. Chem. Soc. D*, (1971) 418; J.P. Collmann, M. Kubota, F.D. Vastine, J.Y. Sun und J.W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5430; R. Brady, B.R. Flynn, G.L. Geoffroy, H.B. Gray, J. Peone Jr und L. Vaska, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1485; (b) B.L. Shaw und R.E. Stainbank, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3716; A.J. Deeming und B.L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 597; N.E. Burke, A. Singhal, M.J. Hintz, J.A. Ley, H. Hui, L.R. Smith und D.M. Blake, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 74.
- 77 R. Schlodder, S. Vogler und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 463; F. Holsboer, W. Beck und H.D. Bartunik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 1828.
- 78 M. Kubota, G.W. Kiefer, R.M. Ishikawa und K.E. Bencala, *Inorg. Chim. Acta*, 7 (1973) 195; M. Kubota, Th.G. Chappell und St.P. Powers, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3615.
- 79 G. Schiavon, S. Zecchin, G. Pilloni und M. Martelli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 115.
- 80 (a) J. Chatt, D.P. Melville und R.L. Richards, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2841; (b) H.L.M. Van Gaal und F.L.A. van den Bekerom, *J. Organomet. Chem.*, 134 (1977) 237.
- 81 I. Walker und J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 506 (1983) 13.
- 82 Z.G. Aliev, L.O. Atovmyan, O.V. Golubeva, V.V. Karpov und G.I. Kozub, *Zh. Strukt. Khim.*, 18 (1977) 336; *Chem. Abstr.*, 87 (1977) 33046.
- 83 D.M. Blake und M. Kubota, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 989.
- 84 D.N. Cash und R.O. Harris, *Canad. J. Chem.*, 49 (1971) 867.
- 85 D. Strobe und D.F. Shriver, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 2653.
- 86 K.W. Chiu, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett und M.B. Hursthouse, *Polyhedron*, 3 (1984) 79.
- 87 W.P. Fehlhammer und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 3377.
- 88 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Ackermann und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3152.
- 89 F.H. Cano, C. Foces-Foces, L.A. Oro, M.T. Pinillos und C. Tejel, *Inorg. Chim. Acta*, 128 (1987) 75.
- 90 H.S. Smedal, Dissertation, Technische Hochschule München, 1966.
- 91 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Oxford, 1982.
- 92 J.F. White und M.F. Faron, *J. Organomet. Chem.*, 37 (1972) 119.
- 93 L.Yu. Ukhin und Yu.A. Shvetsov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1972) 1653; *Chem. Abstr.*, 77 (1972) 147106.
- 94 (a) W. Sacher, Dissertation, Universität München, 1986; (b) P.M. Fritz, Dissertation, Universität München, 1988.
- 95 A.L. Balch, L.A. Fossett, R.R. Guimerans, M.O. Olmstead, P.E. Reedy, Jr. und F.E. Wood, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 1248.
- 96 (a) G. Lange und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 344 (1966) 167; (b) K. Dehnicke und R. Dübgen, *ibid.*, 444 (1978) 61.
- 97 U. Kölle und B. Fuss, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 753.
- 98 H. Schäfer, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 158.
- 99 J. Geisenberger, Dissertation, Universität München, 1985.

- 100 H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 365 (1969) 137.
- 101 W. Beck und B. Lindenberg, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 701; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 735.
- 102 J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger, *J. Organomet. Chem.*, 46 (1972) 119.
- 103 (a) A. Albini und H. Kisch, *J. Organomet.*, 94 (1975) 75; P. Mastropasqua, H. Kisch, A. Riemer und C. Krüger, *ibid.*, 148 (1978) C40; G. Avar, W. Rüssler und H. Kisch, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 1441; (b) W. Beck und W. Danzer, *ibid.*, 30 (1975) 716.
- 104 W. Danzer, W. Beck und M. Keubler, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1360; R. Höfer, Dissertation, Technische Universität München, 1972.
- 105 G. Urban und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1101.
- 106 (a) H. Fischer und S. Zeuner, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 201; (b) H.G. Raubenheimer, G.J. Kruger, F. Scott und R. Otte, *Organometallics*, 6 (1987) 1789.
- 107 W.A. Herrmann, L.K. Bell, M.L. Ziegler, H. Pfisterer und C. Pahl, *J. Organomet. Chem.*, 247 (1983) 39; W.A. Herrmann, *ibid.*, 250 (1983) 319.
- 108 R.B. Saillant, *J. Organomet. Chem.*, 39 (1972) C71.
- 109 K. Farmery, M. Kilner und C. Midcalf, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2279.
- 110 L. Busetto, M. Graziani und U. Belluco, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 78.
- 111 Th.A. Wnuk und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1173.
- 112 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 4110.
- 113 M. Kubota und Th.G. Chappell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1979) 406; Übersicht über CS-Komplexe siehe P.V. Broadhurst, *Polyhedron*, 4 (1985) 1801.
- 114 J.A. Connor, E.M. Jones, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3368; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1973) 2119.
- 115 E.O. Fischer, W. Kleine, U. Schubert, D. Neugebauer, *J. Organomet. Chem.*, 149 (1978) C40; U. Schubert, D. Neugebauer und P. Friedrich, *Acta Crystallogr. B*, 34 (1978) 2293..
- 116 J.A. McCleverty, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 53.
- 117 A. Haim und H. Taube, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1199; W.G. Jackson und B.H. Dutton, *ibid.*, 28 (1989) 525; vgl. z.B. auch Lit 49d sowie W. Beck, P. Kreuzer und K. v. Werner, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 528.
- 118 R. Huisgen, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2 (1963) 565, 633; R. Huisgen, in A. Padwa (Ed.), *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1984.
- 119 (a) P.M. Treichel, W.J. Knebel, R.W. Hess, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5424; P.M. Treichel und W.J. Knebel, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1289; (b) W. Beck, K. Burger und W.P. Fehlhammer, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1816; W.P. Fehlhammer, T. Kemmerich und W. Beck, *ibid.*, 112 (1979) 468.
- 120 (a) W. Beck, W.P. Fehlhammer, H. Bock und M. Bauder, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3637; J. Erbe und W. Beck, *ibid.*, 116 (1983) 3867; J. Geisenberger, J. Erbe, J. Heidrich, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 42 (1987) 55; (b) P. Paul und K. Nay, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2969; (c) J.H. Hall, R. Lopez De La Vega und W.L. Purcell, *Inorg. Chim. Acta*, 102 (1985) 157 und dort zitierte Literatur; (d) R.F. Ziolo, J.A. Thich und Z. Dori, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 626; W.P. Fehlhammer und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 546; G. La Monica, G. Ardisioia, S. Cenini und F. Porta, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 263; (e) W. Schenk, T. Schwietzke und H. Müller, *ibid.*, 232 (1982) C41.
- 121 S. Cenini und G. LaMonica, *Inorg. Chim. Acta*, 18 (1976) 279; W.A. Nugent und B.L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.*, 31 (1980) 123; K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 413.
- 122 Vgl. z.B. K. Bartel, K. v. Werner und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 243 (1983) 79 und dort zitierte Literatur.
- 123 R.L. Bedard, A.D. Rae und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 5924, 5942 und dort zitierte Literatur.
- 124 D. Sellmann und W. Weber, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 195.
- 125 (a) W. Beck und M. Bauder, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 583; M. Pizzotti, S. Cenini, F. Porta, W. Beck und J. Erbe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1978) 1155; R. Schierl, U. Nagel und W. Beck, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 649; R.D. O'Sullivan, A.W. Parkins und N.W. Alcock, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1986) 571; (b) W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3489; (c) G. LaMonica, S. Cenini, F. Porta und M. Pizzotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1777; (d) B. Bell, J. Chatt, G.J. Leigh, *ibid.*, (1973) 997.
- 126 (a) G.L. Hillhouse und B.L. Haymore, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) C23; *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1876; (b) G.L. Hillhouse und J.E. Bercaw, *Organometallics*, 1 (1982) 1025.

- 127 (a) K. Burgess, B.F.G. Johnson, J. Lewis und P.R. Raithby, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C40; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 2085; B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und St.W. Sankey, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) 135; (b) M.R. Churchill, F.J. Hollander, J.R. Sharpley und J.B. Keister, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1272.
- 128 (a) G.L. Hillhouse, G.V. Goeden und B.L. Haymore, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 2064; (b) W. Beck, W. Rieber und H. Kiermaier, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 528.
- 129 J.P. Collman, M. Kubota, F.D. Vastine, J.Y. Sun und J.W. Kang, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5430; J.P. Collman, *Acc. Chem. Res.*, 1 (1968) 136.
- 130 (a) G. LaMonica und S. Cenini, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) C35; G. LaMonica, C. Monti und S. Cenini, *J. Mol. Catal.*, 18 (1983) 93; (b) G. LaMonica, C. Monti, S. Cenini und B. Rindone, *J. Mol. Catal.*, 23 (1984) 89; (c) G. LaMonica, G. Ardizzoia, G. Maddinelli und St. Tollari, *ibid.*, 38 (1986) 327; Für weitere stöchiometrische und katalytische Reaktionen von Metallcarbonylen mit organischen Aziden siehe: A.F.M. Iqbal, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 2637; J. Pelz, K. Unverferth und K. Schwetlick, *Z. Chem.*, 13 (1973) 288; R.A. Abramovitch, G.N. Knaus und R.W. Stowe, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 2513; P.L. Sandrini, R.A. Michelin und F. Canziani, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) 363; M. Nitta und T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57 (1984) 1035.
- 131 F. Porta, M. Pizzotti, G. LaMonica, L.A. Finessi, S. Cenini, P.L. Bellon und F. Demartin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 2409.
- 132 (a) K. Burgess, B.F.G. Johnson, J. Lewis und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1982) 2119; (b) J.J. D'Errico, L. Messerle und M.D. Curtis, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 849; W.A. Herrmann, G.W. Kriechbaum, R. Dammel, H. Bock, M.L. Ziegler und H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.*, 254 (1983) 219; M.D. Curtis, J.J. D'Errico und W.M. Butler, *Organometallics*, 6 (1987) 2151; (c) G.D. Williams, G.L. Geoffroy und A.L. Rheingold, *ibid.*, 5 (1986) 894.
- 133 R.S. Dickson, R.J. Nesbit, H. Pateras, W. Baimbridge, J.M. Patrick, A.H. White, *Organometallics*, 4 (1985) 2128; H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 359.
- 134 (a) P.A. Chetcuti, J.A. Walker, C.B. Knobler und M.F. Hawthorne, *Organometallics*, 7 (1988) 641; (b) P.A. Chetcuti, C.B. Knobler und M.F. Hawthorne, *ibid.*, 7 (1988) 650.
- 135 (a) H. Werner, J. Wolf und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 2848; H. Werner, B. Heiser und H. Otto, *ibid.*, 118 (1985) 3932; H. Werner, A. Höhn und R. Weinand, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) C15; (b) A. Höhn und H. Werner, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 881.
- 136 J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 161.