

*Journal of Organometallic Chemistry*, 411 (1991) 181–191  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21751

## Isocyanidsynthesen am Komplex

### XI \*. Reaktionen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$ mit primären Aminen: Aliphatische, aromatische, funktionelle und chirale Isocyanide

Wolf Peter Fehlhammer \*, Samyoung Ahn und Gerhard Beck

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabekstr. 34-36, 1000 Berlin 33 (Deutschland)*

(Eingegangen den 31. Januar 1991)

#### Abstract

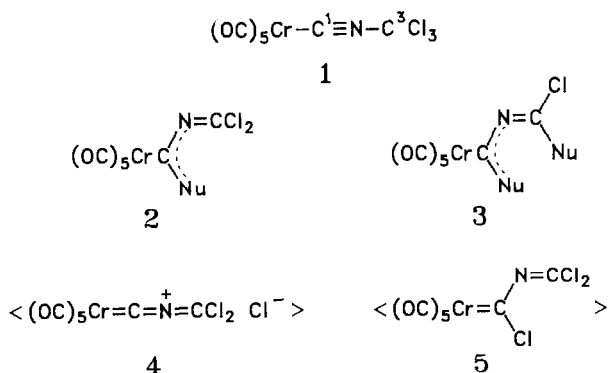
Towards primary amines,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$  (**1**) acts as a synthetic equivalent for the nonexisting  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CCl}_2$  thus giving rise to the isocyanide complexes  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**6a**),  $^i\text{Pr}$  (**6b**),  $^t\text{Bu}$  (**6c**),  $\text{Ph}$  (**6d**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  (**6e**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  (**6f**),  $1\text{-C}_{10}\text{H}_{15}$  (**6g**),  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**6h**),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  (**6i**),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**6j**),  $\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{OH}$  (**6k**),  $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$  (**6l**),  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  (**6m**),  $\text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Et}$  (**6n**),  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$  (**6o**),  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$  (**6p**),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  (**6q**)). The main product with 2-mercaptoethylamine, however, is pentacarbonyl(thiazolidin-2-ylidene) chromium (**8**).

#### Zusammenfassung

$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$  (**1**) erweist sich primären Aminen gegenüber als Syntheseäquivalent für das nicht-existente  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CCl}_2$ ; aus den Umsetzungen resultieren die Isocyanidkomplexe  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNR}$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**6a**),  $^i\text{Pr}$  (**6b**),  $^t\text{Bu}$  (**6c**),  $\text{Ph}$  (**6d**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$  (**6e**),  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$  (**6f**),  $1\text{-C}_{10}\text{H}_{15}$  (**6g**),  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  (**6h**),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMe}$  (**6i**),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**6j**),  $\text{CH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{OH}$  (**6k**),  $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$  (**6l**),  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$  (**6m**),  $\text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Et}$  (**6n**),  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na}$  (**6o**),  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$  (**6p**),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  (**6q**)). Hauptprodukt der Reaktion mit 2-Mercaptoethylamin ist jedoch Pentacarbonyl(thiazolidin-2-yliden)chrom (**8**).

Das nur als Komplexligand existente Trichlormethylisocyanid zeichnet sich durch eine hohe Elektrophilie des Isocyanidkohlenstoffatoms bei gleichzeitig hoher Beweglichkeit der  $\alpha$ -Chloratome aus [1]. Reaktionen von **1** mit Nucleophilen spielen sich dementsprechend an beiden C-Zentren ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^3$ ) ab. Mit sekundären Amininen (oder Thiolen) werden so über eine Folge von Additions-, Eliminierungs- und

\* X. Mitteilung siehe Ref. 19.



Substitutionschritten in der Hauptsache funktionalisierte (Alkylidenamino)carben-Komplexe wie **2** oder **3** gebildet, Produkte also, die auf die verkappte Azaallenium-(**4**) oder Chlor(imino)carben-Natur (**5**) von **1** weisen [2].

1,2- und 1,3-Diamine wie auch Dithiole führen demgegenüber in der Regel zu einem noch weitergehenden Abbau der Trichlormethylisocyanidmolekel: in den cyclischen Diamino- und Dithiocarbenliganden verbleibt von ihr lediglich das Isocyanokohlenstoffatom, d.h. **1** ist hier ein Syntheseäquivalent für das bisher unbekannte Pentacarbonyl(dichlorcarben)chrom [3].

Primäre Amine sollten damit in einer Art Metall-modifizierter Hofmannscher Synthese direkt in Isocyanidkomplexe überführbar sein, und in der Tat hatten wir bereits bei der Umsetzung von **1** mit 1,4-Diaminobutan neue Isocyanidspezies ( $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ ,  $(\text{OC})_5\text{CrCN}(\text{CH}_2)_4\text{NCCr}(\text{CO})_5$ ) beobachtet [3]. Ebenfalls ein Isocyanidkomplex  $(\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNMe})$  resultierte aus der Umsetzung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}=\text{CH}_2$  mit  $\text{MeNH}_2$  [4].

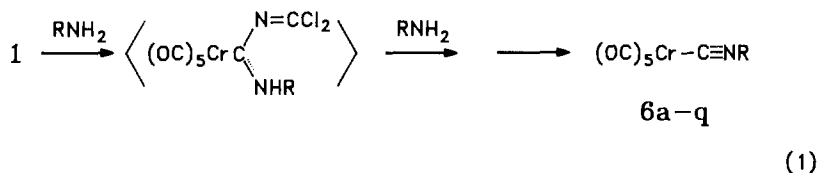
Im folgenden werden Anwendungsbreite und Grenzen dieser neuen einfachen "Isocyanidsynthese am Komplex" aufgezeigt.

## Ergebnisse und Diskussion

Setzt man eine etherische Lösung von **1** mit dem primären Amin im Überschuß um, erhält man in glatter Reaktion die Isocyanidkomplexe **6**, deren Seitenkette aliphatisch, aromatisch oder—wie die Synthesen von **6k**, **6l** und **6n** zeigen—chiral sein kann (Gl. 1). Auch funktionelle Gruppen (**6h-k**, **6m-p**) stören die Isocyanidbildung nach Gl. 1 in der Regel nicht (vgl. jedoch [3] und unten).

Durch die Trichlormethylgruppe ist der metallständige Isocyanokohlenstoff in **1** gegenüber einem nucleophilen Angriff stark aktiviert. Koordiniertes Trichlormethylisocyanid ist somit in seiner Reaktivität gut mit Dithio- [5] und Dichlorcarbenkomplexen [6,7] vergleichbar. Ähnlich reaktiv sind Thiocarbonylverbindungen [8]. Fehlt diese Art der Aktivierung wie beispielsweise im nichtfunktionellen Pentacarbonyl(methylisocyanid)chrom, unterbleibt die Reaktion mit dem Nucleophil bzw. findet sie am Carbonylliganden statt [9].

Daß bei den hier beschriebenen Umsetzungen keine Carbenzwischenstufen analog **2** oder **3** nachzuweisen sind, nimmt angesichts der vielfach spontan erfolgenden

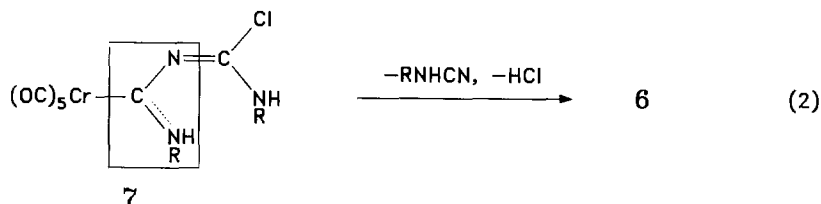


|           | R                                   |           | R  |           | R                                  |           | R                                    |
|-----------|-------------------------------------|-----------|--|-----------|------------------------------------|-----------|--------------------------------------|
| <b>6a</b> | Me                                  | <b>6f</b> | 4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NMe <sub>2</sub> | <b>6j</b> | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | <b>6n</b> | CH(Me)CO <sub>2</sub> Et             |
| <b>6b</b> | i-Pr                                | <b>6g</b> | 1-C <sub>10</sub> H <sub>15</sub>                | <b>6k</b> | CH(Et)CH <sub>2</sub> OH           | <b>6o</b> | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na   |
| <b>6c</b> | t-Bu                                | <b>6h</b> | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>               | <b>6l</b> | CH(Me)Ph                           | <b>6p</b> | CH <sub>2</sub> CH(OEt) <sub>2</sub> |
| <b>6d</b> | Ph                                  | <b>6i</b> | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe              | <b>6m</b> | CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Et | <b>6q</b> | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH   |
| <b>6e</b> | 4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe |           |  |           |                                    |           |                                      |

Aminabspaltung aus Diaminocarbenkomplexen mit NH-Gruppierungen nicht wunder [10,11].

Irreversibilität und Fortschritt der Reaktion sind im vorliegenden Fall zudem dadurch gewährleistet, daß die Abgangsgruppe "NCCl<sub>3</sub> (bzw. H<sub>2</sub>NCCl<sub>3</sub>)" wohl weitgehend noch im Komplex totale Aminolyse erleidet. Hierauf weisen der Verbrauch von bis zu 7(!) Äquivalenten Nucleophil und die Mengen gebildeten Ammoniumchlorids (NRH<sub>3</sub>Cl, NEt<sub>3</sub>HCl) [2] hin. Das Endprodukt der Thiolyse von **1** (bzw. von "NCCl<sub>3</sub>") mit Ethandithiol, 2-Imino-1,3-dithiolan, wurde isoliert und charakterisiert [3].

Denkbar, wenngleich wenig wahrscheinlich, ist ein 2. Mechanismus der Isocyanidkomplexbildung durch (formale) Deinsertion von Cyanamid und nachfolgende HCl-Abspaltung aus einem Carbenintermediat der Form **7**, d.h. der Isocyanidkohlenstoff in **6** leitet sich möglicherweise vom C<sup>3</sup>-Atom der Ausgangsverbindung **1** ab (Gl. 2) \*. Tatsächlich wurde über eine reversible Cyanamidinsertion in die Metall-Aminocarben-Bindung berichtet [12].



Um diese mechanistische Alternative zum Cr(CO)<sub>5</sub>C<sup>1</sup>-Transfer auf das primäre Amin zu überprüfen, führten wir eine Aminolyse (<sup>1</sup>BuNH<sub>2</sub>) mit einem 5/1-Gemisch aus **1** und dem in 1-Position <sup>13</sup>C-markierten **1** (= **1'**) durch. Es fand sich jedoch die gesamte Menge an <sup>13</sup>C-Spezies im Isocyanidkomplex **6c'** wieder, so daß Weg 2 auszuschließen ist. Entsprechendes, d.h. ein völliger Umbau an C<sup>1</sup> bei gleichzeitigem Erhalt seiner Bindung zum Chrom, gilt übrigens, wie die Umsetzung von **1'** mit Ethandithiol zu Cr(CO)<sub>5</sub><sup>13</sup>CSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>S (**9'**) zeigt, auch für die diversen Carbenkomplexsynthesen aus **1** [3].

\* In diesem Fall würde das Isocyanidkohlenstoffatom wie bei der Hofmannschen Carbylamin-Reaktion [Liebig's Ann. Chem., 144 (1867) 114; *ibid.*, 146 (1868) 107] aus (dem zur Synthese von **1** verwendeten) Chloroform stammen!

Wie zu erwarten, kommt es nur dann zur Reaktion im Sinne von Gl. 1, wenn das angreifende Amin eine gewisse Mindestnucleophilie besitzt. So reagieren Alkylamine bei Raumtemperatur sehr schnell, während Arylamine unter diesen Bedingungen lange Reaktionszeiten benötigen. Elektronenarme Spezies wie *p*-Nitroanilin können nicht mehr zur Reaktion gebracht werden.

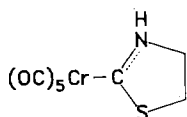
Die Bildung von **6g** aus **1** und 2-Adamantylamin zeigt, daß auch sterisch anspruchsvolle Nucleophile glatt reagieren.

Zur Herstellung der chiralen Spezies **6k** wurde racemisches 2-Aminobutanol verwandt, zu der von **6l** und **6n** dagegen die optisch aktiven Amine *S*-(-)-1-Phenylethylamin bzw. L-Alaninethylester-hydrochlorid. Drehwertmessungen ergaben, daß unter basischen Bedingungen, wie sie bei der Synthese vorherrschen, wohl **6l**, aber nicht **6n** konfigurationsstabil ist (Exp. Teil). Dieser Befund entspricht der Einschätzung, daß die CH-Acidität der schon "frei" stark racemisierungsanfälligen chiralen  $\alpha$ -Isocyanocarbonsäureester [13] durch die Metallkoordination eher noch verstärkt wird.

Optisch aktive Isocyanide spielen inzwischen eine wichtige Rolle als essentielle Bestandteile stereoselektiver Peptidsynthesen mittels Ugis leistungsfähiger und eleganter Vierkomponenten-Kondensation [14]; in die metallorganische und Komplexchemie haben sie durch Brunner bereits vor 20 Jahren Eingang gefunden [15,16].

Einige der Pentacarbonylchrom-Komplexe mit funktionellen Isocyaniden (**6h-k**, **6m**, **6o**) sowie die Komplexe **6a-c** wurden bereits früher direkt aus  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  bzw.  $\text{NEt}_4[\text{Cr}(\text{CO})_5]$  und dem betreffenden Isocyanid hergestellt [9,17,18]. **6o** wurde daneben auch durch alkalische Verseifung des Isocyanessigester-Liganden "am Komplex" erhalten [19].

Die denkbare Cyclisierung des Isocyanacetato-Komplexes **6o** zum (Oxazolin-5-on-2-ato)chromat findet ebensowenig statt wie die Cyclisierung der  $\beta$ -Hydroxyisocyanid-Liganden in **6j** und **6k**. Dagegen wird mit 2-Mercaptoethylamin neben wenig Pentacarbonyl(2-mercaptoethylisocyanid)chrom (**6q**) überraschend der Thiazolidin-2-yliden-Komplex **8** als Hauptprodukt gebildet.



**8**

Nicht zum Erfolg führte schließlich der Versuch einer Säurespaltung der Acetalfunktion in der Isocyanid-Seitenkette von **6p** zum komplexgebundenen  $\beta$ -Ketoisocyanid.

Die IR-Spektren sämtlicher Verbindung sind in Tab. 1 aufgeführt. Sie zeigen das für Pentacarbonyl(isocyanid)-Komplexe typische Bandenmuster mit relativ starken  $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen im Bereich  $2150\text{--}2180\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\nu(\text{CO})$  [E]-Bande von **8** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $1931\text{ cm}^{-1}$ ) liegt zwischen der von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CSCH}_2\text{CH}_2\text{S}$  (**9**) (n-Hexan:  $1957\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$  (**10**) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :  $1923\text{ cm}^{-1}$ ) [3].

An Komplex **6o** mit dem anionischen Isocyanacetatliganden ist die niedrige Lage der  $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ -Bande ( $1645\text{Sch}$ ,  $1630\text{st cm}^{-1}$ ) hervorzuheben; die entsprechende Absorption der Pentacarbonylchrom-gebundenen Carbonsäure erscheint um ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  nach höheren Wellenzahlen verschoben [19].

Tabelle 1

Charakteristische IR-Daten ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe **6a–q** und **8**

| Verbindung             | $\nu(\text{CN})$ | $\nu(\text{CO})$                         | Sonstige                              |
|------------------------|------------------|--|---------------------------------------|
| <b>6a</b> <sup>a</sup> | 2177st           | 2067st, 1957sst, 1927m                   |                                       |
| <b>6a</b> <sup>b</sup> | 2198st           | 2069st, 1921sst,br                       |                                       |
| <b>6b</b> <sup>a</sup> | 2156m            | 2063st, 1958sst, 1927m                   |                                       |
| <b>6b</b> <sup>b</sup> | 2179st           | 2065st, 1995st, 1927sst,br               |                                       |
| <b>6c</b> <sup>a</sup> | 2149m            | 2059st, 1957sst, 1926m                   |                                       |
| <b>6c</b> <sup>b</sup> | 2165st           | 2067st, 1927sst,br                       |                                       |
| <b>6d</b> <sup>a</sup> | 2135m            | 2054st, 1965sst, 1933s                   |                                       |
| <b>6d</b> <sup>b</sup> | 2149m            | 2061st, 2000m, 1944sst                   |                                       |
| <b>6e</b> <sup>a</sup> | 2138m            | 2057st, 1962sst, 1932s                   |                                       |
| <b>6e</b> <sup>b</sup> | 2146m            | 2063st, 1996m, 1960Sch, 1923sst          |                                       |
| <b>6f</b> <sup>a</sup> | 2139m            | 2058st, 1960sst, 1929s                   |                                       |
| <b>6f</b> <sup>b</sup> | 2147m            | 2063st, 1992st, 1925sst                  |                                       |
| <b>6g</b> <sup>a</sup> | 2143m            | 2061st, 1957sst, 1926s                   |                                       |
| <b>6g</b> <sup>b</sup> | 2169m            | 2067st, 1953Sch, 1941sst, 1913sst        |                                       |
| <b>6h</b> <sup>a</sup> | 2162m            | 2065m, 1959sst, 1929s                    |                                       |
| <b>6h</b> <sup>c</sup> | 2177st           | 2067st, 1932sst,br                       | 1649s [ $\nu(\text{C}=\text{C})$ ]    |
| <b>6i</b> <sup>a</sup> | 2164m            | 2065m, 1959sst, 1929s                    |                                       |
| <b>6i</b> <sup>b</sup> | 2179m            | 2069st, 1970Sch, 1929sst                 |                                       |
| <b>6j</b> <sup>a</sup> | 2160s            | 2065m, 1959sst, 1930s                    |                                       |
| <b>6j</b> <sup>b</sup> | 2175m            | 2069st, 2004st, 1929sst,br               | 3410br [ $\nu(\text{OH})$ ]           |
| <b>6k</b> <sup>a</sup> | 2151m            | 2062st, 1958sst, 1928s                   | 3387br [ $\nu(\text{OH})$ ]           |
| <b>6k</b> <sup>b</sup> | 2165st           | 2065st, 1990Sch, 1923sst                 |                                       |
| <b>6l</b> <sup>d</sup> | 2151m            | 2060st, 1959sst, 1928Sch                 |                                       |
| <b>6l</b> <sup>b</sup> | 2175st           | 2065st, 1934sst                          |                                       |
| <b>6m</b> <sup>e</sup> | 2164m            | 2065st, 1959sst, 1928s                   | 1771s, 1755m                          |
| <b>6m</b> <sup>c</sup> | 2178m            | 2067st, 1956sst, 1932Sch                 | 1752m [ $\nu(\text{CO}_2)$ ]          |
| <b>6n</b> <sup>d</sup> | 2149sst          | 2061st, 1959sst, 1930Sch                 | 1767Sch, 1755m                        |
| <b>6n</b> <sup>b</sup> | 2173st           | 2066m, 1936sst                           | 1745m [ $\nu(\text{CO}_2)$ ]          |
| <b>6o</b> <sup>b</sup> | 2174m            | 2073st, 1925sst,br                       | 1645Sch, 1630s [ $\nu(\text{CO}_2)$ ] |
| <b>6p</b> <sup>a</sup> | 2167m            | 2065st, 1959sst, 1929s                   |                                       |
| <b>6p</b> <sup>c</sup> | 2178m            | 2067st, 1930sst                          |                                       |
| <b>6q</b> <sup>b</sup> | 2178m            | 2064st, 1921sst,br                       |                                       |
| <b>8</b> <sup>b</sup>  |                  | 2059m, 1973m, 1939s,<br>1909sst, 1880sst |                                       |
| <b>8</b> <sup>f</sup>  |                  | 2059m, 1931sst                           |                                       |

<sup>a</sup> n-Hexan. <sup>b</sup> KBr. <sup>c</sup> Film. <sup>d</sup> Petrolether. <sup>e</sup> Petrolether/Ether-Mischung (1/1). <sup>f</sup>  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (Tab. 2) zeigen, daß die chemischen Verschiebungen der Carbonylliganden von der Variation der Isocyanidliganden kaum beeinflusst sind. Die oft nur schwer auszumachenden Resonanzen der Isocyanidkohlenstoffatome

Tabelle 2

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen **6a–q** und **8**<sup>a</sup>

| Verbindung | <sup>1</sup> H-NMR  | <sup>13</sup> C-NMR  |
|------------|---|--|
| <b>6a</b>  |   | 217.0 (CO <sub>ax</sub> ), 214.7 (CO <sub>eq</sub> ), 160.6 (CN), 29.4 (Me)  |
| <b>6b</b>  | 1.40 (Me, d, 6H)<br>3.94 (CH, m, 1H)  | 217.2 (CO <sub>ax</sub> ), 214.9 (CO <sub>eq</sub> ), 160.1 (CN), 48.8 (CH),<br>23.3 (Me)  |
| <b>6c</b>  | 1.50 (CMe <sub>3</sub> , s, 9H)   | 217.4 (CO <sub>ax</sub> ), 215.0 (CO <sub>eq</sub> ), 159.7 (CN), 57.7<br>(CMe <sub>3</sub> ), 30.5 (CMe <sub>3</sub> )  |
| <b>6e</b>  | 7.09 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , AA'BB', 4H)<br>3.83 (Me, s, 3H)   | 217.0 (CO <sub>ax</sub> ), 214.8 (CO <sub>eq</sub> ), 171.2 (CN), 160.2,<br>127.5, 121.1, 115.1 (Aromat), 55.7 (Me)  |
| <b>6f</b>  | 7.01 (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> , AA'BB', 4H)<br>2.98 (Me, s, 6H)   |  |
| <b>6g</b>  | 2.07 (m, 9H), 1.70 (b, 6H)  | 217.3 (CO <sub>ax</sub> ), 215.0 (CO <sub>eq</sub> ), 160.1 (CN), 58.0, 43.7,<br>35.4, 29.0 (Adamantyl)  |
| <b>6h</b>  | 5.82 (m, 1H)<br>5.55–5.25 (m, 2H)<br>4.24 (m, 2H)   | 216.8 (CO <sub>ax</sub> ), 214.7 (CO <sub>eq</sub> ), 163.6 (CN), 128.2<br>(CH=CH <sub>2</sub> , d), 117.7 (CH=CH <sub>2</sub> , t), 46.4 (CNCH <sub>2</sub> , t)            |
| <b>6i</b>  | 3.67 ((CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , m, 4H)<br>3.44 (Me, s, 3H)  | 216.9 (CO <sub>ax</sub> ), 214.7 (CO <sub>eq</sub> ), 164.1 (CN), 69.6<br>(CNCH <sub>2</sub> , t), 58.9 (Me, q), 44.5 (CH <sub>2</sub> OMe, t)                               |
| <b>6j</b>  | 3.77 ((CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , m, 4H)<br>2.49 (OH, 1H) <sup>b</sup>  | 216.8 (CO <sub>ax</sub> ), 214.7 (CO <sub>eq</sub> ), 163.6 (CN), 60.4<br>(CNCH <sub>2</sub> , t), 46.8 (CH <sub>2</sub> OH, t)  |
| <b>6k</b>  | 3.76 (CH + CH <sub>2</sub> OH, m, 3H), 1.85 (OH,<br>s, 1H) <sup>b</sup> , 1.72 (CH <sub>2</sub> Me, m, 2H)<br>1.09 (Me, t, <sup>3</sup> J(HH) 7.5 Hz, 3H) |  |
| <b>6l</b>  | 7.28–7.48 (Ph, m, 5H), 4.95<br>(CH, q, 1H), 1.70 (Me, d, 3H)  | 216.9 (CO <sub>ax</sub> ), 214.8 (CO <sub>eq</sub> ), 163.4 (CN), 138.5,<br>129.2, 129.0, 128.8, 128.6, 125.1 (Ph), 56.6 (CH), 25.0 (Me)                                     |
| <b>6m</b>  | 4.38 (CNCH <sub>2</sub> , s)<br>4.34 (CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> , q), 1.33 (Me, t)  | 216.4 (CO <sub>ax</sub> ), 214.3 (CO <sub>eq</sub> ), 169.3 (CN), 163.7<br>(CO <sub>2</sub> ), 63.0 (CNCH <sub>2</sub> ), 45.9 (CO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 13.9 (Me) |
| <b>6n</b>  | 4.44 (CH, q, 1H), 4.27 (CH <sub>2</sub> ,<br>q, 2H), 1.65 (CHMe, d, 3H)<br>1.30 (CH <sub>2</sub> Me, t, 3H)   | 216.6 (CO <sub>ax</sub> ), 214.6 (CO <sub>eq</sub> ), 168.2 (CN), 167.0<br>(CO <sub>2</sub> ), 63.0 (CH), 54.2 (CH <sub>2</sub> ), 19.2 (CHMe), 13.9 (CH <sub>2</sub> Me)    |
| <b>6o</b>  | 4.21 (CH <sub>2</sub> , s, 2H)  |  |
| <b>6p</b>  | 1.24 (Me, t, 6H), 3.62 (OCH <sub>2</sub> ,<br>m, 4H), 3.74 (CNCH <sub>2</sub> , m, 2H)<br>4.72 (CH, m, 1H)  | 216.8 (CO <sub>ax</sub> ), 214.8 (CO <sub>eq</sub> ), 164.3 (CN), 99.2 (CH),<br>63.2 (CNCH <sub>2</sub> ), 47.1 (OCH <sub>2</sub> ), 14.9 (Me)                               |
| <b>8</b>   | 4.10 (SCH <sub>2</sub> , t, 3H)<br>3.23 (NCH <sub>2</sub> , t, 3H)  | 260.2 (Carben-C), 222.7 (CO <sub>ax</sub> ), 217.5 (CO <sub>eq</sub> ),<br>55.9 (SCH <sub>2</sub> ), 32.3 (NCH <sub>2</sub> )  |

<sup>a</sup> δ-Werte (ppm), Solvens CDCl<sub>3</sub> bzw. DMSO (**6o**), int. Standard CHCl<sub>3</sub> oder ext. TMS (**7e**, **7f**) (<sup>1</sup>H-NMR) bzw. CDCl<sub>3</sub> (<sup>13</sup>C-NMR).<sup>b</sup> Signal verschwindet nach D<sub>2</sub>O Zugabe.

Tabelle 3

Massenspektren [ $m/z$  (rel. Int. %)]<sup>a</sup> der Pentacarbonylchrom-Komplexe 6a-e, 6g-j, 6l-n, 6p, 6q und 8

| Ion <sup>b</sup>                      | 6a       | 6b              | 6c <sup>c</sup> | 6d       | 6e       | 6g       | 6h       | 6i       | 6j       |  |
|---------------------------------------|----------|-----------------|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--|
| [Cr(CO) <sub>3</sub> L] <sup>+</sup>  | 233(78)  | 261(14)         | 275(13)         | 295(23)  | 325(18)  | 353(13)  | 259(46)  | 277(56)  | 263(46)  |  |
| [Cr(CO) <sub>4</sub> L] <sup>+</sup>  | 205(5)   | 233(1)          |                 | 267(2)   | 297(2)   | 325(1)   | 231(2)   | 249(2)   | 235(2)   |  |
| [Cr(CO) <sub>3</sub> L] <sup>+</sup>  | 177(5)   | 205(1)          | 219(2)          | 239(7)   | 269(8)   | 297(1)   | 203(4)   | 221(4)   | 207(2)   |  |
| [Cr(CO) <sub>2</sub> L] <sup>+</sup>  | 149(5)   | 177(2)          | 191(3)          | 211(15)  | 241(9)   | 269(3)   | 175(6)   | 193(9)   | 179(3)   |  |
| [Cr(CO)L] <sup>+</sup>                | 121(49)  | 149(16)         | 163(18)         | 183(20)  | 213(21)  | 241(34)  | 147(41)  | 165(39)  | 151(29)  |  |
| [CrL] <sup>+</sup>                    | 93(100)  | 121(100)        | 135(86)         | 155(100) | 185(100) | 213(100) | 119(100) | 137(100) | 123(100) |  |
| [Cr(CO) <sub>3</sub> CN] <sup>+</sup> |          | 162(3)          | 162(3)          |          |          |          |          |          |          |  |
| [Cr(CO) <sub>2</sub> CN] <sup>+</sup> | 134(1)   | 134(4)          | 134(5)          |          |          | 134(1)   | 134(3)   |          |          |  |
| [Cr(CO)CN] <sup>+</sup>               | 106(3)   | 106(10)         | 106(12)         | 106(2)   | 106(1)   | 106(1)   | 106(7)   |          |          |  |
| [CrCNH] <sup>+</sup>                  | 79(2)    | 79(64)          | 79(100)         |          |          | 79(6)    | 79(5)    | 79(8)    | 79(7)    |  |
| [CrCN] <sup>+</sup>                   | 78(16)   | 78(30)          | 78(31)          | 78(7)    | 78(3)    | 78(2)    | 78(16)   | 78(7)    | 78(8)    |  |
| [Cr] <sup>+</sup>                     | 52(50)   | 52(63)          | 52(68)          | 52(51)   | 52(41)   | 52(10)   | 52(35)   | 52(13)   | 52(24)   |  |
| [L] <sup>+</sup>                      |          |                 |                 | 103(6)   | 133(3)   |          |          |          |          |  |
| [L-CN] <sup>+</sup>                   |          | 43(5)           | 57(8)           |          |          | 135(16)  |          |          |          |  |
| Ion <sup>b</sup>                      | 6l       | 6m <sup>d</sup> | 6n              | 6p       | 6q       | 8        |          |          |          |  |
| [Cr(CO) <sub>3</sub> L] <sup>+</sup>  | 323(17)  | 305(14)         | 319(32)         | 335(9)   | 279(21)  | 279(24)  |          |          |          |  |
| [Cr(CO) <sub>4</sub> L] <sup>+</sup>  |          | 277(1)          |                 |          | 251(1)   | 251(4)   |          |          |          |  |
| [Cr(CO) <sub>3</sub> L] <sup>+</sup>  | 267(6)   | 249(2)          | 263(5)          | 223(11)  | 223(9)   | 223(9)   |          |          |          |  |
| [Cr(CO) <sub>2</sub> L] <sup>+</sup>  | 239(16)  | 221(2)          | 235(4)          | 251(1)   | 195(14)  | 195(14)  |          |          |          |  |
| [Cr(CO)L] <sup>+</sup>                | 211(23)  | 193(19)         | 207(33)         | 223(21)  | 167(34)  | 167(27)  |          |          |          |  |
| [CrL] <sup>+</sup>                    | 183(100) | 165(100)        | 179(100)        | 195(100) | 139(100) | 139(100) |          |          |          |  |
| [Cr(CO) <sub>3</sub> CN] <sup>+</sup> |          | 162(1)          | 162(4)          |          | 162(2)   |          |          |          |          |  |
| [Cr(CO) <sub>2</sub> CN] <sup>+</sup> |          | 134(2)          | 134(3)          |          | 134(5)   |          |          |          |          |  |
| [Cr(CO)CN] <sup>+</sup>               |          | 106(4)          | 106(6)          |          | 106(12)  |          |          |          |          |  |
| [CrCNH] <sup>+</sup>                  | 79(73)   | 79(49)          | 79(23)          | 79(10)   | 79(48)   | 79(12)   |          |          |          |  |
| [CrCN] <sup>+</sup>                   | 78(29)   | 78(14)          | 78(30)          | 78(17)   | 78(37)   | 78(6)    |          |          |          |  |
| [Cr] <sup>+</sup>                     | 52(71)   | 52(73)          | 52(85)          | 52(53)   | 52(99)   | 52(30)   |          |          |          |  |
| [L] <sup>+</sup>                      |          |                 |                 |          | 87(7)    |          |          |          |          |  |
| [L-HCN] <sup>+</sup>                  |          | 96(2)           | 60(9)           |          |          |          |          |          |          |  |

<sup>a</sup> <sup>52</sup>Cr. <sup>b</sup> L = Isocyanid- bzw. Thiazolidin-2-yliden-Ligand. <sup>c</sup> Weiteres Fragment:  $m/z = 41(18, [C_2H_5]^+)$ . <sup>d</sup> Weitere Fragmente:  $m/z = 44(20); 43(12)$ .

fallen in den engen Bereich zwischen 159.7 und 164.1 ppm [20\*], lediglich beim Arylisocyanidkomplex **6e** tritt sie bei tieferem Feld (171.2 ppm) auf. Der  $^{13}\text{C}$ -markierte Komplex **6c'** bot hier eine willkommene Zuordnungshilfe.

Die NMR-Messungen belegen u.a. auch, daß bei der Synthese von **6h** keine Isomerisierung etwa zum konjugierten Vinylisocyanid stattgefunden hat. So zeigt **6h** im protonengekoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ein Dublett und zwei Triplets, während das durch 1,3-Wasserstoffwanderung entstandene Isomere zwei Dubletts und ein Quartett aufweisen sollte. Das Signal des Carbenkohlenstoffatoms von **8** nimmt mit 260.2 ppm wieder fast eine Mittellage zwischen dem des Dithio- **9'** (315.5 ppm) und dem des Diaminocarbenkomplexes **10** (221.4 ppm) ein.

Von sämtlichen Verbindungen mit Ausnahme von **6f**, **6k** und **6o** liegen Massenspektren vor, die ein sehr ähnliches Zerfallsmuster zeigen (Tab. 3). Höchste Massenlinie ist jeweils die des Moleküliions  $M^+$ . Die sich daran anschließende Reihe der CO-Abspaltungsprodukte endet bei  $[\text{CrCNR}]^+$ , das zugleich stärkster Peak ist. Bei den  $\beta$ -Hydroxy- und  $\beta$ -Methoxyethylisocyanid-Komplexen (**6j**, **6i**) leitet sich eine weitere, allerdings wesentlich intensitätsschwächere Zerfallsreihe von den Ionen  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{OH}]^+$  bzw.  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{OMe}]^+$  ab [21]. Die Alkylisocyanidkomplexe erleiden  $\beta$ -Eliminierung, die sich durch das Auftreten des (Isoblausäure)metall-Fragments zu erkennen gibt [22]. Darüberhinaus beobachtet man Dealkylierung oder Dearylierung der Liganden zu  $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{CN}]^+$  ( $n = 3-0$ ).

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter Argon und in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindung  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNCCl}_3$  (**1**) wurde nach einer bereits publizierten Vorschrift hergestellt [23], das  $^{13}\text{C}$ -markierte  $\text{Cr}(\text{CO})_5(^{13}\text{CNCCl}_3)$  (**1'**) analog aus  $\text{NEt}_4[\text{Cr}(^{13}\text{CN})(\text{CO})_5]$  und  $[\text{PhN}_2]\text{BF}_4$  in Chloroform. Die übrigen Chemikalien wurden im Handel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Verwendete Meßgeräte: IR: Perkin—Elmer Spektrophotometer IR 983. NMR: JEOL FX 90Q. MS: Varian MAT 711 (Anregungsenergie 80 eV). Elementaranalysen (C.N.H): Heraeus CNH-Rapid. Drehwertmessungen: Perkin—Elmer Polarimeter 241. Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparatus) sind unkorrigiert.

### 1. Pentacarbonyl(isocyanid)chrom-Komplexe (**6a**, **6d–k**, **6m**, **6p**)

In einem typischen Experiment werden 650 mg (1.9 mmol) **1** in 20 ml Diethylether (**6m**:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gelöst, mit ca. 15 mmol des jeweiligenamins versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Alkylamine erfordern Reaktionszeiten von 2–18 h, Arylamine von 4–7 d. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand dreimal mit je 20 ml Petrolether extrahiert und die auf ca. 15 ml eingeeengte Petroletherphase an Kieselgel chromatographiert (15  $\times$  2-cm-Säule, Laufmittel: Petrolether/Ether = 1/1 (**6a**), 2/1 (**6k**), 4/1 (**6m**) oder 9/1 (**6f**, **6g**, **6i**)). **6j** wird in reinem Ether chromatographiert. Die farblose, das Produkt enthaltende Fraktion wird IR-spektroskopisch identifiziert. Dann wird das Solvens entfernt und der Rückstand sublimiert ((**6k**): Kühlfinger:  $-5^\circ\text{C}$ ) bzw. aus Petrolether oder n-Hexan umkristallisiert, wobei

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



schwach gelbe bis farblose, zumeist kristalline und bereits analysenreine Substanzen resultieren. **6a**, **6i** und **6j** werden zur weiteren Reinigung sublimiert, **6m** ein weiteres Mal chromatographiert. Die Ausbeuten betragen zwischen 33 und 90%.

### 2. *Pentacarbonyl(i-propylisocyanid)chrom (6b)*

Reaktionsdurchführung wie unter 1. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wird mit Ether extrahiert. Die filtrierte Etherphase wird sodann stark eingengt und mit wenigen ml Petrolether bis zur Trübung versetzt. Bei  $-25^{\circ}\text{C}$  fällt **6b** in farblosen, blättchenförmigen Kristallen (200 mg, 26%) an.

### 3. *Pentacarbonyl(t-butylisocyanid)chrom (6c)*

Reaktionsdurchführung wie unter 1. Der Petroletherextrakt wird zur Trockne eingengt und das zurückbleibende beige Pulver im Hochvak. bei  $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$  sublimiert. Dabei resultieren 520 mg (63%) würfelförmige Kriställchen.

### 4. *Natrium-pentacarbonyl(isocyanacetato-C)chromat (6o)*

Zu einer Lösung von 1.0 g (3.0 mmol) **1** in 40 ml Methanol gibt man unter Rühren 2 g (21 mmol) Natriumglycinat, entfernt nach 1 d das Solvens und extrahiert den Rückstand mit 30 ml Ethanol. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein gelbes Öl, das in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen wird. Mit Ether läßt sich ein blaßgelbes Pulver fällen, dessen Umkristallisation aus MeOH/Ether 210 mg (24%) weiße Nadeln ergibt.

### 5. *Pentacarbonyl(S-( -)-1-phenylethylisocyanid)chrom (6l)*

Man läßt 0.66 g (1.96 mmol) **1**, 0.76 ml (11.76 mmol) *S*-( -)-1-Phenylethylamin und 1 ml Triethylamin in 30 ml Diethylether 2 h bei Raumtemp. reagieren und arbeitet dann nach Vorschrift 1. (Laufmittel: Petrolether ( $40\text{--}60^{\circ}\text{C}$ )/Diethylether (7/1)) auf. Umkristallisieren aus Petrolether ergibt 350 mg (55%) farblose Würfel mit  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -23.3^{\circ}$  ( $c = 2.20$ , Chloroform). [Zum Vergleich: Reines (*S*-( -)-1-Phenylethylamin zeigt eine optische Drehung  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  von  $-39^{\circ}\text{C}$ .] Der Drehwert ( $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -22.87^{\circ}$  (nach 10 Min),  $-22.64^{\circ}$  (nach 3 h)) blieb auch in einer  $\text{CHCl}_3/\text{NEt}_3$  (49.9/0.1)-Lösung ( $c = 1.48$ ) praktisch unverändert.

### 6. *Pentacarbonyl( $\alpha$ -isocyanpropionsäureethylester)chrom (6n)*

Wie **6m** aus 0.80 g (2.40 mmol) **1**, 0.5 g (9.5 mmol) L-Alaninethylester-hydrochlorid und 2 ml Triethylamin in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 20 ml Ether. Die beige, wachsartige, in 70% Ausbeute erhaltene Verbindung weist einen Drehwert  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  von  $+1.45^{\circ}$  ( $c = 1.82$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) [L-Alaninethylester-hydrochlorid:  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +2.5^{\circ}$  ( $c = 2.5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ )] auf. In einer  $\text{CHCl}_3/\text{NEt}_3$ -Lösung (49.9/0.1,  $c = 1.25$ ) fällt  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  innerhalb von 10 Min praktisch auf Null ( $0.08^{\circ}$ ) ab.

### 7. *Pentacarbonyl(2-mercaptoethylisocyanid)chrom (6q) und Pentacarbonyl(thiazolidin-2-yliden)chrom (8)*

Eine Lösung von 800 mg (2.39 mmol) **1** in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird unter Rühren mit 1.10 g (14.30 mmol) 2-Mercaptoethylamin versetzt. Nach 18 h hat sich ein öliges weißes Niederschlag gebildet. Nun wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Ether aufgenommen. Zur filtrierten Etherlösung gibt man wenig Kieselgel, engt zur Trockne ein und chromatographiert an einer  $15 \times 2$  cm-Kiesel-

gelsäule, wobei man mit reinem Petrolether beginnt und dann sukzessive Ether zumischt. Mit einem (5/3)-Petrolether/Ether-Gemisch läßt sich eine zweite Fraktion eluieren, die beide Produkte enthält. Sie wird eingeeignet und über Zellulose

Tabelle 4

Analytische Daten der Verbindungen 6a–q und 8

| Verbindung | Fp.<br>(°C)  | Summenformel<br>(Molmasse)   | Analyse (Gef. (ber.) (%)) |                |                |
|------------|--------------|--|---------------------------|----------------|----------------|
|            |              |  | C                         | H              | N              |
| 6a         | 69.5         | C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> CrNO <sub>5</sub><br>(233.1)                 | 36.09<br>(36.07)          | 1.22<br>(1.30) | 5.93<br>(6.01) |
| 6b         | 51           | C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> CrNO <sub>5</sub><br>(261.2)                 | 41.59<br>(41.39)          | 2.94<br>(2.70) | 5.97<br>(5.36) |
| 6c         | 103          | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> CrNO <sub>5</sub><br>(275.2)                | 43.79<br>(43.65)          | 3.48<br>(3.30) | 5.25<br>(5.09) |
| 6d         | 70           | C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> CrNO <sub>5</sub><br>(295.2)                | 48.67<br>(48.83)          | 1.69<br>(1.71) | 4.86<br>(4.75) |
| 6e         | 110          | C <sub>13</sub> H <sub>7</sub> CrNO <sub>6</sub><br>(325.2)                | 47.87<br>(48.02)          | 2.19<br>(2.17) | 4.57<br>(4.31) |
| 6f         | 129–130      | C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(338.2) | 49.64<br>(49.71)          | 3.07<br>(2.98) | 8.15<br>(8.28) |
| 6g         | 158          | C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> CrNO <sub>5</sub><br>(353.3)               | 54.30<br>(54.40)          | 4.30<br>(4.28) | 4.03<br>(3.96) |
| 6h         | ca. 20       | C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> CrNO <sub>5</sub><br>(259.1)                 | 41.03<br>(41.72)          | 1.96<br>(1.94) | 5.43<br>(5.41) |
| 6i         | 26–27        | C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> CrNO <sub>6</sub><br>(277.2)                 | 38.83<br>(39.00)          | 2.53<br>(2.55) | 5.11<br>(5.05) |
| 6j         | 55           | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CrNO <sub>6</sub><br>(263.1)                 | 36.31<br>(36.52)          | 1.90<br>(1.92) | 5.30<br>(5.32) |
| 6k         | 30           | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> CrNO <sub>6</sub><br>(291.2)                | 40.95<br>(41.25)          | 3.17<br>(3.12) | 4.83<br>(4.81) |
| 6l         | 69.5         | C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> CrNO <sub>5</sub><br>(323.2)                | 52.01<br>(52.05)          | 3.00<br>(2.81) | 4.33<br>(4.33) |
| 6m         | ca. 20       | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> CrNO <sub>7</sub><br>(305.2)                | 39.83<br>(39.36)          | 2.99<br>(2.31) | 4.81<br>(4.59) |
| 6n         | ca. 30       | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> CrNO <sub>7</sub><br>(319.2)                | 41.10<br>(41.39)          | 3.08<br>(2.84) | 4.25<br>(4.39) |
| 6o         | 142<br>Zers. | C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> CrNNaO <sub>7</sub><br>(299.1)               | 31.57<br>(32.11)          | 1.10<br>(0.67) | 4.84<br>(4.68) |
| 6p         | 15–18        | C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> CrNO <sub>7</sub><br>(335.2)               | 43.59<br>(42.99)          | 4.74<br>(3.91) | 4.11<br>(4.18) |
| 6q         |              | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CrNO <sub>5</sub> S<br>(279.2)               | 32.13<br>(34.42)          | 1.85<br>(1.81) | 4.77<br>(5.02) |
| 8          | 69.5         | C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> CrNO <sub>5</sub> S<br>(279.2)               | 34.43<br>(34.42)          | 1.92<br>(1.81) | 4.89<br>(5.02) |

filtriert. Im Kühlschrank kristallisiert sehr wenig (ca. 10 mg, 2%) **6q** innerhalb 1 d als hellbraune Verbindung aus, die jedoch nicht analysenrein ist. Anschließend wird die Mutterlauge bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und mit Petrolether überschichtet. Sofort scheidet sich Hauptprodukt **8** in Form farbloser Blättchen (210 mg, 32%) ab.

Tab. 4 faßt abschließend die analytischen Daten der Verbindungen zusammen.

## Dank

Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (Bonn) für ein Stipendium an S.A., dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Graduiertenkolleg "Synthese und Strukturaufklärung niedermolekularer Verbindungen" für die Förderung dieser Arbeit durch Sachmittel sowie Herrn Prof. Dr. J. Mulzer für die Messung von Drehwerten.

## Literatur und Bemerkungen

- 1 G. Beck und W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1391; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20 (1988) 1344.
- 2 W.P. Fehlhammer und G. Beck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1907.
- 3 W.P. Fehlhammer und G. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 369 (1989) 105.
- 4 W.P. Fehlhammer und G. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 379 (1989) 97.
- 5 (a) F.B. McCormick und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 1231; *ibid.*, 20 (1981) 1118; (b) R.A. Pickering und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2977.
- 6 D. Mansuy, M. Lange, J.C. Chottard und J.F. Bartoli, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 3027.
- 7 (a) W.R. Roper und A.H. Wright, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) C59; (b) G.R. Clark, W.R. Roper und A.H. Wright, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C7.
- 8 (a) B.D. Dombek und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7516; *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2403; (b) W.W. Greaves und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2983; (c) F. Faraone, P. Piraino, V. Marsala und S. Sergi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 859; (d) L. Busetto und A. Palazzi, *Inorg. Chim. Acta*, 19 (1976) 233.
- 9 J.A. Connor, E.M. Jones, G.K. McEwen, M.K. Lloyd und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1246.
- 10 (a) W.P. Fehlhammer, A. Mayr und M. Ritter, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 660; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 641; (b) W.P. Fehlhammer, G. Christian und A. Mayr, *J. Organomet. Chem.*, 199 (1980) 87.
- 11 G. Christian, Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1982.
- 12 D.C. Yang, V. Dragisich, W.D. Wulff und J.C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 307.
- 13 (a) I. Ugi (Hrsg.), *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York, 1971; (b) A. Failli, V. Nelson, H. Immer und M. Götz, *Can. J. Chem.*, 51 (1973) 2769; (c) G. Giesemann, E. v. Hinrichs und I. Ugi, *J. Chem. Res. (S)*, (1982) 79.
- 14 (a) I. Ugi, in J. Meienhofer und E. Gross (Hrsg.), *The Peptides*, Vol. II, Academic Press, New York, 1975; (b) I. Ugi, D. Marquarding und R. Urban, in B. Weinstein (Hrsg.), *Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides and Proteins*, Vol. 6, Marcel Dekker, New York, 1981.
- 15 H. Brunner und M. Vogel, *J. Organomet. Chem.*, 35 (1972) 169.
- 16 Vgl. auch: W.P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 30 (1982) 187.
- 17 K. Bartel, Dissertation, München, 1976.
- 18 W.P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia und G. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 2031.
- 19 D. Achatz, Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 1982.
- 20 Anders als in Tetraisocyanidkupfer(I)-Komplexen [D. Knol, N.J. Koole und M.J.A. de Bie, *Org. Magn. Reson.*, 8 (1976) 213] erfahren die Isocyanokohlenstoff-Resonanzen der freien Isocyanide bei Koordination an Cr<sup>0</sup> eine geringfügige (6–8 ppm) Tieffeldverschiebung.
- 21 W.P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger und U. Plaia, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2220.
- 22 (a) J. Müller und M. Herberhold, *J. Organomet. Chem.*, 13 (1968) 399; (b) J. Müller und J.A. Connor, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 1148.
- 23 W.P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 461.