*Journal of Organometallic Chemistry*, 339 (1988) 111–124
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands

# Metallorganische Lewis-Säuren

# XXXIV *. Kationische Pentacarbonyl(isocyanid)rhenium(I)-Komplexe und deren Reaktionen mit Nucleophilen

**Peter Steil, Ulrich Nagel ** und Wolfgang Beck***

*Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. Juni 1987)

## Abstract

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium, $(OC)_5ReFBF_3$, reacts with isocyanides to give the ionic complexes $[(OC)_5ReCNR]^+BF_4^-$ (**1**) (R = $CMe_3$, $C_6H_{11}$, Ph, $CH_2CO_2Et$, $CH_2SO_2C_6H_4Me$). The reactivity of **1** with nucleophiles ($N_3^-$, $OH^-$, $OR^-$, $NH_2R$, $NHR_2$) has been studied. In complexes **1** with R = $CMe_3$, $C_6H_{11}$, Ph, nucleophilic attack occurs at the carbon monoxide ligand to give the compounds *cis*-$(OC)_4Re(CNR)NCO$ (R = $CMe_3$, Ph), *cis*-$(OC)_4Re(CNR)COOH$ (R = $CMe_3$, $C_6H_{11}$), *cis*-$(OC)_4Re(CNCMe_3)CO_2R'$ (R' = Me, Et), *cis*-$(OC)_4Re(CNCMe_3)CONHR'$ (R' = $CH_2Ph$, $(CH_2)_3OH$), *cis*-$(OC)_4Re(CNCMe_3)CONR_2'$ ($2R' = (CH_2)_4$), respectively. Reaction of **1** with ethylene diamine, 1,6-diaminohexane or piperazine gives the dicarbamoyl-bridged complexes $Me_3CNC(OC)_4ReCONH(CH_2)_nNHCORe(CO)_4CNCMe_3$ ($n$ = 2,6) and $Me_3CNC(OC)_4ReCON(CH_2CH_2)_2NCORe(CO)_4CNCMe_3$. In complexes **1** (R = $CH_2CO_2Et$, $CH_2SO_2C_6H_4Me$) hydroxide adds to the carbon atom of the isocyanide ligand to yield the pentacarbonylcarbamoyl complexes, $(OC)_5ReCONHR$.

## Zusammenfassung

Pentacarbonyl(tetrafluoroborato)rhenium, $(OC)_5ReFBF_3$, setzt sich mit Isocyaniden zu den ionischen Komplexen $[(OC)_5ReCNR]^+BF_4^-$ (**1**) (R = $CMe_3$, $C_6H_{11}$, Ph, $CH_2CO_2Et$, $CH_2SO_2C_6H_4Me$) um. Deren Reaktivität gegenüber den Nucleophilen $N_3^-$, $OH^-$, $OR^-$, $NH_2R$, $NHR_2$ wurde untersucht. In den Komplexen **1** mit R = $CMe_3$, $C_6H_{11}$, Ph, erfolgt der nucleophile Angriff am CO-Liganden unter Bildung von *cis*-$(OC)_4Re(CNR)NCO$ (R = $CMe_3$, Ph), *cis*-

* XXXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.
** Röntgenstrukturanalyse von **1c**.

0022-328X/88/$03.50 © 1988 Elsevier Sequoia S.A.

$(OC)_4Re(CNR)COOH$ ($R = CMe_3$, $C_6H_{11}$), *cis*-$(OC)_4Re(CNCMe_3)CO_2R'$ ($R' =$ Me, Et), *cis*-$(OC)_4Re(CNMe_3)CONHR'$ ($R' = CH_2Ph$, $(CH_2)_3OH$) bzw. *cis*-$(OC)_4Re(CNCMe_3)CONR_2'$ ($2R' = (CH_2)_4$). Mit Ethylendiamin, 1,6-Diaminohexan oder Piperazin entstehen die Dicarbamoyl-verbrückten Komplexe $Me_3CNC(OC)_4ReCONH(CH_2)_nNHCORe(CO)_4CNCMe_3$ ($n = 2,6$) und $Me_3CNC(OC)_4ReCON(CH_2CH_2)_2NCORe(CO)_4CNCMe_3$. In den Komplexen **1** mit R = $CH_2CO_2Et$, $CH_2SO_2C_6H_4Me$ wird Hydroxid an das Kohlenstoffatom des Isocyanid-Liganden unter Bildung der Pentacarbonylcarbamoyl-Komplexe $(OC)_5ReCONHR$ addiert.

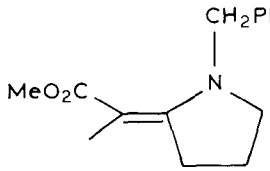
---

**Kationische Pentacarbonyl(isocyanid)rhenium-Komplexe (1)**

In $(OC)_5ReFBF_3$ ist Tetrafluoroborat nur schwach über ein Fluoratom an das Metallatom gebunden und kann daher leicht durch verschiedene neutrale und anionische Liganden substituiert werden [1–3].

Mit Isocyaniden erhielten wir nun die ionischen Komplexe **1**:

$$(OC)_5ReFBF_3 + CNR \xrightarrow{CH_2Cl_2} [(OC)_5ReCNR]^+ BF_4^-$$

| R | Nr. |
|---|---|
| $CMe_3$ | **1a** |
| $C_6H_{11}$ | **1b** |
| Ph | **1c** |
|  | **1d** |
| $CH_2CO_2Et$ | **1e** |
| $CH_2SO_2C_6H_4Me$ | **1f** |

Komplexe des Typs **1** wurden kürzlich von Fehlhammer et al. auf anderem Weg durch Eliminierung von Amin aus Diaminocarben-Komplexen erhalten [4]. Die Verbindungen **1** zeigen im IR-Spektrum das für die Pentacarbonylgruppierung typische Muster der $\nu$(CO)-Banden (Tab. 2). Durch die grossen Isocyanid-Liganden wird die $C_{4v}$-Symmetrie gestört, so dass die an sich IR-verbotene $B_1$-Bande mit mittlerer Intensität auftritt. In allen Fällen liegt die $\nu$(CN)-Bande im Komplex im Vergleich zum freiem Isocyanid-Liganden bei grösseren Wellenzahlen.

Die *Kristallstruktur* von **1c** wurde röntgenographisch bestimmt. Der Molekülaufbau ist in Fig. 1 dargestellt; Tabelle 1 enthält die Atomkoordinaten und die Bindungsparameter. Das Komplex-Kation zeigt eine oktaedrische Koordination des Re-Atoms (grösste Abweichung 4°). Die Streuung der Bindungslängen der Re–CO-Bindungen ist viel grösser als die Standardabweichungen (bis $10\sigma$), was auf einen Einfluss von Absorptionseffekten schliessen lässt, obwohl deren Korrektur versucht wurde. Die Re(1)–C(6) Bindungslänge von 208(1) pm ist etwas länger als die Bindungen zu den CO-Liganden, dabei ist aber die grössere Ungenauigkeit der

Tabelle 1a

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($pm^2 \times 10^{-1}$) von **1c**

| Atom | $x$ | $y$ | $z$ | $U^a$ |
|---|---|---|---|---|
| Re(1) | 1256(1) | 7506(1) | 6539(1) | 38(1) |
| C(1) | 307(8) | 9357(16) | 6247(10) | 31(3) |
| O(1) | −81(7) | 10510(13) | 6093(9) | 53(3) |
| C(2) | 428(10) | 5678(20) | 6259(12) | 44(4) |
| O(2) | −211(7) | 4737(13) | 6135(8) | 50(3) |
| C(3) | 2087(12) | 9444(23) | 6929(15) | 63(6) |
| O(3) | 2675(8) | 10388(14) | 7036(12) | 57(4) |
| C(4) | 2178(8) | 5672(15) | 6841(10) | 32(3) |
| O(4) | 2579(9) | 4530(15) | 7100(12) | 69(4) |
| C(5) | 1603(5) | 7405(26) | 5050(5) | 39(2) |
| O(5) | 1777(3) | 7424(20) | 4207(4) | 50(1) |
| C(6) | 825(5) | 7594(27) | 8047(6) | 42(2) |
| N(1) | 547(4) | 7462(26) | 8856(5) | 45(1) |
| C(7) | 703(2) | 7215(11) | 10685(4) | 54(2) |
| C(8) | 341 | 7215 | 11666 | 48(2) |
| C(9) | −541 | 7556 | 11795 | 51(2) |
| C(10) | −1062 | 7897 | 10944 | 63(3) |
| C(11) | −701 | 7897 | 9963 | 50(3) |
| C(12) | 181 | 7555 | 9833 | 39(2) |
| B(1) | 3057(5) | 7438(38) | 9484(7) | 46(2) |
| F(1) | 3693(4) | 7685(20) | 10217(6) | 108(3) |
| F(2) | 2506(5) | 6050(12) | 9448(7) | 70(2) |
| F(3) | 2596(5) | 8966(11) | 9770(7) | 63(2) |
| F(4) | 3452(5) | 7369(20) | 8533(5) | 91(2) |

[a] Äquivalente isotrope $U$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen $U_{ij}$ Tensors.

Tabelle 1b

Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von **1c**

| | | | |
|---|---|---|---|
| Re(1)–C(1) | 207.3(13) | Re(1)–C(2) | 193.0(15) |
| Re(1)–C(3) | 202.7(18) | Re(1)–C(4) | 203.8(12) |
| Re(1)–C(5) | 201.4(7) | Re(1)–C(6) | 207.7(8) |
| C(1)–O(1) | 108.7(16) | C(2)–O(2) | 123.1(18) |
| C(3)–O(3) | 116.8(22) | C(4)–O(4) | 112.4(18) |
| C(5)–O(5) | 113.2(9) | C(6)–N(1) | 114.2(10) |
| N(1)–C(12) | 139.6(8) | B(1)–F(1) | 138.2(13) |
| B(1)–F(2) | 136.3(25) | B(1)–F(3) | 142.0(26) |
| B(1)–F(4) | 138.3(12) | | |
| C(1)–Re(1)–C(2) | 89.8(6) | C(1)–Re(1)–C(3) | 89.4(6) |
| C(2)–Re(1)–C(3) | 176.0(7) | C(1)–Re(1)–C(4) | 179.2(5) |
| C(2)–Re(1)–C(4) | 89.8(6) | C(3)–Re(1)–C(4) | 90.9(6) |
| C(1)–Re(1)–C(5) | 92.1(6) | C(2)–Re(1)–C(5) | 88.1(6) |
| C(3)–Re(1)–C(5) | 95.9(7) | C(4)–Re(1)–C(5) | 88.5(6) |
| C(1)–Re(1)–C(6) | 85.8(6) | C(2)–Re(1)–C(6) | 89.5(7) |
| C(3)–Re(1)–C(6) | 86.6(7) | C(4)–Re(1)–C(6) | 93.6(6) |
| C(5)–Re(1)–C(6) | 176.7(3) | Re(1)–C(1)–O(1) | 168.4(11) |
| Re(1)–C(2)–O(2) | 168.2(13) | Re(1)–C(3)–O(3) | 167.0(15) |
| Re(1)–C(4)–O(4) | 168.3(12) | Re(1)–C(5)–O(5) | 176.6(16) |
| Re(1)–C(6)–N(1) | 172.2(17) | C(6)–N(1)–C(12) | 171.8(21) |
| N(1)–C(12)–C(7) | 119.0(4) | N(1)–C(12)–C(11) | 120.9(3) |
| F(1)–B(1)–F(2) | 124.9(17) | F(1)–B(1)–F(3) | 93.4(15) |
| F(2)–B(1)–F(3) | 110.0(8) | F(1)–B(1)–F(4) | 108.2(8) |
| F(2)–B(1)–F(4) | 102.3(15) | F(3)–B(1)–F(4) | 119.2(18) |

Tabelle 2

IR-spektroskopische Daten von **1–6** ($cm^{-1}$)

| Komplex | $\nu$(CO) [a] | | $\nu$(CN) [b] | | $\nu$(C=O) [b] | $\nu$(NH) [b] | Andere |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **1a** | 2165s | 2113m | 2235m | 2225m | | | |
| | 2070vs | 2060vs | | | | | |
| **1b** | 2165s | 2113m | 2240m | 2230sh | | | |
| | 2070vs | 2060vs | | | | | |
| **1c** | 2163s | 2115m | 2222m | 2212sh | | | |
| | 2073vs | 2065sh | | | | | |
| **1d** | 2157m | 2110m | [d] | | | | |
| | 2066vs | 2060sh | | | | | |
| **1e** | 2167s | 2112m | 2262m | 2250m | | | |
| | 2070vs | 2065sh | | | | | |
| **1f** | 2165s | 2112m | 2242m | | | | |
| | 2072vs | 2065sh | | | | | |
| **2a** | 2108s | 2017vs | 2205m | | | | 2254m (NCO) |
| | 1955s | | | | | | |
| **2b** | 2107s | 2015vs | 2197m | | | | 2250m (NCO) |
| | 1949s | | | | | | |
| **3a** | 2095m | 2000vs | 2211m | | 1589m | | 2650vw (OH) |
| | 1980s | | | | | | |
| **3b** | 2090m | 2000vs | 2201m | | 1586m | | 2668vw (OH) |
| | 1985s | | | | | | |
| **4a** | 2140w | 2070w | | | 1555m | 3335m | 1750m (Ester) |
| | 2027vs | [c] | | | | | |
| **4b** | 2142m | 2072m | | | 1575m | 3360m | |
| | 2030vs | [c] | | | | | |
| **5a** | 2089s | 1997vs | 2194m | | 1614m | | |
| | 1968vs | 1955sh [b] | | | | | |
| **5b** | 2092s | 2000vs | 2205m | | 1615m | | |
| | 1969vs | 1950sh [b] | | | | | |
| **6a** | 2090s | 1996vs | 2191m | | 1540m | 3288m | |
| | 1962s | | | | 1548m | 3350w | |
| **6b** | 2090s | 1997vs | 2192m | | 1538m | 3318m | |
| | 1962s | 1928sh | | | 1545m | | |
| **6c** | 2087s | 1990vs | 2195m | | 1537m | 3260m | |
| | 1962s | | | | | | |
| **6d** | 2092s | 2007vs | 2197m | | 1518s | 3343m | 3210 (OH) |
| | 1987s | 1952vs | | | | | |
| **6e** | 2089m | 2002s | 2197m | | 1495s | | |
| | 1988sh | 1954vs | | | | | |
| **6f** | 2085m | 2008vs | 2195m | | 1508s | | |
| | 1985vs | 1956vs | | | | | |

[a] In $CH_2Cl_2$. [b] In Nujol. [c] In $CHCl_3$. [d] Konnte nicht gefunden werden, evtl. durch CO-Banden verdeckt.

CO-Bindungslängen zu berücksichtigen. Bisher wurden für Re–C-Bindungen in Isocyanidkomplexen Abstände zwischen 193(1) pm in $Re(S_2PPh_2)(N_2)(PMe_2Ph)_3$-(CNMe) [5] und 214(3) pm in $ReCl_5CNMe$ [6] gefunden; dabei steigt die Re–C-Bindungslänge mit abnehmender Elektronendichte am Re an. $Re_2(CO)_9CN^tBu$ zeigt mit 205(3) pm [7] eine sehr ähnliche Re–CNR-Bindungslänge wie **1c**. Die C(6)–N(1)–C(12)-Gruppierung ist nahezu linear, wie häufig bei Isocyanid-Komplexen gefunden wird [9].

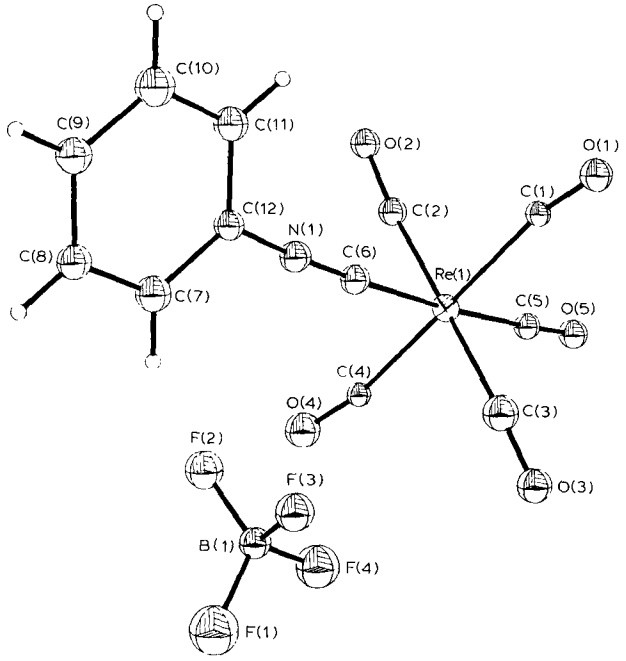



Fig. 1. Molekülstruktur von **1c** im Kristall. 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

## Reaktionen von Nucleophilen mit 1

Die Addition von Nucleophilen an das C-Atom eines CO-Liganden in Metallcarbonylen [8] sowie an das metallständige C-Atom eines komplexgebundenen Isocyanid-Liganden [9] wurde viel untersucht. Bei der Umsetzung von **1** mit Nucleophilen können die genannten Additionen in Konkurrenz zueinander treten. An den kationischen Eisen-Komplexen $[CpFe(CO)_{3-n}(CNMe)_n]^+$ ($n = 1,2$) wurde die konkurrierende Addition von Aminen an CO- bzw. CNMe-Liganden untersucht [10]. Angelici [11a] und Chatt [11b] fanden einen Zusammenhang zwischen der CO- bzw. CNR-Kraftkonstante und der Additionsbereitschaft von Nucleophilen an CO- bzw. Isocyanid-Liganden.

*Umsetzungen von 1 mit dem Azid-Ion*

Metallcarbonyle können mit dem Azid-Ion unter Bildung von Isocyanato-Komplexen reagieren [12]. Diese entstehen durch nucleophile Addition von Azid an den CO-Liganden unter $N_2$-Abspaltung, analog dem Säureamidabbau nach Curtius. Entsprechend setzen sich **1a** und **1c** mit Natriumazid zu den neutralen Isocyanato-Komplexen **2** um:

$$\underset{(\mathbf{1a,c})}{[(OC)_5ReCNR]^+ BF_4^-} + N_3^- \xrightarrow[-BF_4^-]{} \underset{(\mathbf{2a,b})}{cis\text{-}(RNC)(OC)_4ReNCO} + N_2 \qquad (R = CMe_3, Ph)$$

Die Anzahl der $\nu$(CO)-Banden (Tab. 2) lässt auf *cis*-Struktur von **2** schliessen, d.h. die Addition von Azid erfolgt an $[Re(CO)_5L]^+$ wie mit anderen Nucleophilen (siehe Lit. [13] und unten) am zum Hetero-Liganden *cis*-ständigen CO-Liganden, was mit

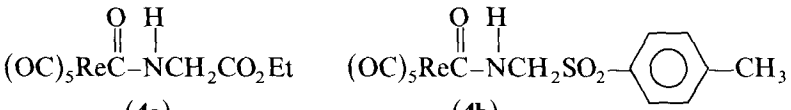
den – im Vergleich zum CO-Liganden – stärkeren σ-Donor- bzw. schwächeren π-Akzeptoreigenschaften des CNR-Liganden erklärt werden kann.

*Reaktionen von 1 mit Hydroxid und Alkoholat*

Bei der Reaktion von **1a** und **1b** mit $OH^-$ konnten die bei Raumtemperatur stabilen Hydroxycarbonyl-Komplexe **3a,b** isoliert werden. Von diesem Komplextyp existieren verschiedene stabile Vertreter [14]; sie werden als Zwischenstufen beim Wassergas-Gleichgewicht diskutiert [8b] und gehen häufig entsprechend der Hieber-Basenreaktion [15], – die von Kruck et al. [16] erstmals als nucleophile Addition von $OH^-$ an den CO-Liganden formuliert wurde –, unter Decarboxylierung in die entsprechenden Hydrid-Komplexe über.

*cis*-$Me_3CNC(OC)_4ReCOOH$ (**3a**) *cis*-$C_6H_{11}NC(OC)_4ReCOOH$ (**3b**)

Auch hier lässt das Auftreten von drei Banden im CO-Schwingungsbereich auf das Vorhandensein des *cis*-Isomeren von **3** schliessen. Setzt man die Komplexe **1e** und **1f** mit Hydroxid um, so erhält man dagegen die entsprechenden Carbamoyl-Verbindungen **4a,b**, die sich durch Angriff des Nucleophils am Isocyanid-Liganden bilden (vgl. [9]):



**(4a)** **(4b)**

Eine Aktivierung des Isocyanid-Kohlenstoffatoms durch elektronenziehende Substituenten wurde schon mehrfach beobachtet [9d,11b,17].

Entsprechend zeigen **4a** und **4b** im IR-Spektrum keine für die Isonitril-Liganden charakteristische Absorption; es bleibt das Aufspaltungsmuster eines Pentacarbonyls bestehen und es treten die IR-Banden der -C(O)-NH-Gruppe auf.

Ein zusätzlicher Strukturbeweis (vgl. [8] und [18]) für **4b** ist die Umsetzung von **4b** mit $HBF_4 \cdot Et_2O$. Dabei entsteht $[Re(CO)_6]^+BF_4^-$ [19], das IR-spektroskopisch ($\nu$(CO) 2080 $cm^{-1}$) nachgewiesen wurde.

$$\mathbf{4b} + 2\ HBF_4 \rightarrow [(OC)_6Re]^+\ BF_4^- + H_3N^+CH_2SO_2C_6H_4CH_3BF_4^-$$

Alkoholat addiert sich an Carbonylrhenium-Komplexe analog wie bei anderen kationischen Carbonylrhenium-Komplexen $[(OC)_{6-n}ReL_n]^+$ [16,20] an die zum CNR-Liganden *cis*-ständige CO-Gruppe von **1a** unter Bildung von **5a** bzw. **5b**:

*cis*-$Me_3CNC(OC)_4ReCOOMe$ (**5a**) *cis*-$Me_3CNC(OC)_4ReCOOEt$ (**5b**)

Die farblosen Verbindungen **5a** und **5b** entstehen auch in geringen Ausbeuten, wenn **3a** einige Stunden in MeOH bzw. EtOH gerührt wird.

*Reaktionen von 1a mit Aminen*

Es ist seit langem bekannt, dass kationische Carbonylkomplexe mit Ammoniak und Aminen zu – den organischen Säureamiden analogen – Carbamoylkomplexen reagieren [8].

Bei der Umsetzung von **1a** mit primären, sekundären und bifunktionellen Aminen

wurden die Carbamoylkomplexe **6a–f** erhalten. Hierbei fungiert nach Untersuchungen von Angelici et al. das Amin nicht nur als Nucleophil, sondern auch als eine die Reaktion unterstützende Hilfsbase [21].

$$[(RNC)(OC)_4ReC{\equiv}O]^+ + 2HNR'_2 \rightarrow (RNC)(CO)_4Re\overset{\overset{O}{\|}}{C}NR'_2 + H_2NR'^+_2$$

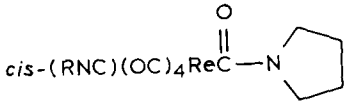
**(6)**

*cis*-[(*RNC*)(*OC*)$_4$*ReC*(=*O*)–*NCH*$_2$-]$_2$ **(6a)**

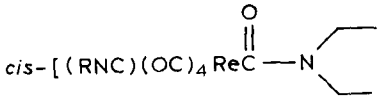
*cis*-[(*RNC*)(*OC*)$_4$*ReC*(=*O*)–*N*(*CH*$_2$)$_3$-]$_2$ **(6b)**

*cis*-(*RNC*)(*OC*)$_4$*ReC*(=*O*)–*NCH*$_2$*Ph* **(6c)**

*cis*-(*RNC*)(*OC*)$_4$*ReC*(=*O*)–*N*(*CH*$_2$)$_3$*OH* **(6d)**




**(6e)**




**(6f)**

(R = $CMe_3$)

Im Falle der bifunktionellen Amine Ethylendiamin und Hexa-1,6-diamin konnten verbrückte Carbamoylkomplexe erhalten werden, deren erste Vertreter erst kürzlich beschrieben wurden [22]. Bei der Reaktion des bifunktionellen Aminoalkohols 3-Hydroxypropylamin mit **1a** wurde ebenfalls der entsprechende Carbamoylkomplex erhalten – und nicht wie prinzipiell möglich – der esteranaloge Komplex. Die Anzahl der Banden im Carbonylbereich lässt wieder auf *cis*-Struktur von **6** schliessen [23]. Die bei **6a** im Festkörperspektrum beobachtete Aufspaltung der NH-Bande bei 3300 $cm^{-1}$ führen wir auf schwache, intermolekulare H-Brücken zurück [8c,24]. Eine bisweilen beobachtete Aufspaltung der der Carbamoylgruppe zuzuordnenden C=O-Streckschwingung kann auf eine Kopplung mit der C=N-Schwingung zurückgeführt werden [13]. Die tiefe Lage der C=O-Bande der Carbamoylgruppe in **6** (~ 1520 $cm^{-1}$) zeigt, dass der Grenzstruktur $Re^+{=}C(O^-){-}NR_2$ grosses Gewicht zukommt [25].

In den neutralen Komplexen **2**, **3**, **5**, **6** sind die Isonitrilbanden gegenüber den kationischen Ausgangsverbindungen **1** zu tieferen Wellenzahlen verschoben, liegen jedoch immer noch höher als in den freien Isonitrilen.

Die Verbindungen **6** liefern die erwarteten $^1$H-NMR-Spektren, die zum Teil mit ähnlichen Verbindungen verglichen werden können [18,22]. Bis auf **6c** können in allen Fällen die breiten NH-Signale beobachtet werden.

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren unter getrocknetem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt. $CH_2Cl_2$ wurde mit $CaH_2$, $Et_2O$ mit $LiAlH_4$, Hexan mit Kalium getrocknet. Die Ausgangsverbindung $(OC)_5ReFBF_3$ wurde nach [26] hergestellt. Tabelle 3 fasst NMR-Daten, Tab. 4 analytische Daten zusammen.

*Pentacarbonyl(t-butylisocyanid)rhenium-tetrafluoroborat (**1a**)*

211 mg (0.51 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 5 ml Methylenchlorid suspendiert. Unter Rühren werden 58 µl (0.51 mmol) Tertiärbutylisonitril ($\rho = 0.736$) zugegeben. Die sich sofort bildende rotbraune Lösung wird in 30 ml Diethylether getropft. Den dabei ausfallenden Niederschlag zentrifugiert man ab, wäscht einmal mit 10 ml Diethylether und trocknet schliesslich am Hochvak. Ausbeute 77%.

*Pentacarbonyl(cyclohexylisocyanid)rhenium-tetrafluoroborat (**1b**)*

300 mg (0.73 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 89 µl (0.73 mmol) Cyclohexylisonitril ($\rho = 0.89$) versetzt. Es bildet sich eine rot-braune Lösung sowie ein Niederschlag, der sich nach 15 min

Tabelle 3

NMR-spektroskopische Daten von **1–6** (ppm)

| Komplex | $(CH_3)_3$ | α-CH | β-CH | γ-CH | NH | Sonstige |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1a** | 1.65(s) | | | | | |
| **1b** | | 4.41(br) | 1.75(m) | 1.53(m) | | |
| **1c** | | | | | | 7.7(m) Ph |
| **1d** | | 3.5(t) | 1.8(m) | 3.39(t) | | 7.44(m) Ph<br>5.25(s) $CH_2$<br>3.78(s) $CH_3$ |
| **1e** | | 3.72(s) | | | | 4.30(q) $CH_2$<br>1.29(t) $CH_3$ |
| **1f** | | 5.72(s) | | | | 7.75(dd) Ph<br>2.5(s) $CH_3$ |
| **2a** | 1.66(s) | | | | | |
| **2b** | | | | | | 7.66(m) Ph |
| **3a** | 1.55(s) | | | | | |
| **3b** | | 4.21(br) | 1.75(m) | 1.56(m) | | |
| **4a** | | 3.94(d) | | | 5.78(br) | 1.54(t) $CH_3$<br>4.16(q) $CH_2$ |
| **4b** | | 4.69(d) | | | 6.42(t) | 2.41(s) $CH_3$<br>7.79(dd) Ph |
| **5a** | 1.54(s) | | | | | 3.41(s) $CH_3$ |
| **5b** | 1.54(s) | | | | | 3.92(q) $CH_2$<br>1.18(t) $CH_3$ |
| **6a** | 1.57(s) | 3.24(t) | | | 6.00(br) | |
| **6b** | 1.57(s) | 3.16(t) | 1.42(m) | 1.15(m) | 5.99(br) | |
| **6c** | 1.50(s) | 4.38(d) | | | | 7.29(m) Ph |
| **6d** | 1.56(s) | 3.47(m) | 1.50(m) | 3.47(m) | 5.54(br) | OH liegt wahrscheinlich unter (m) bei 3.47 |
| **6e** | 1.56(s) | 3.24(t) | 1.84(m) | | | |
| **6f** | 1.54(s) | 3.33 | | | | |

Tabelle 4

Analytische Daten von **1–6**

| Komplex | Summenformel | *M* | Gef. (ber.) (%) | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | C | H | N |
| **1a** | $C_{10}H_9NO_5BF_4Re$ | 496.0 | 24.50 (24.19) | 2.23 (1.81) | 2.88 (2.82) |
| **1b** | $C_{12}H_{11}NO_5BF_4Re$ | 521.9 | 27.19 (27.59) | 2.30 (2.11) | 2.59 (2.68) |
| **1c** | $C_{12}H_5NO_5BF_4Re$ | 515.6 | 27.78 (27.92) | 1.16 (0.97) | 2.76 (2.71) |
| **1d** | $C_{20}H_{16}N_2O_7BF_4Re$ | 668.6 | 35.80 (35.89) | 2.81 (2.39) | 4.13 (4.18) |
| **1e** | $C_{10}H_7NO_7BF_4Re$ | 526.0 | 23.32 (22.81) | 1.62 (1.37) | 2.69 (2.66) |
| **1f** | $C_{14}H_{10}NO_7SBF_4Re$ | 608.1 | 27.96 (27.62) | 1.85 (1.48) | 2.27 (2.30) |
| **2a** | $C_{10}H_9N_2O_5Re$ | 423.2 | 28.25 (28.35) | 2.83 (2.13) | 6.41 (6.62) |
| **2b** | $C_{12}H_5N_2O_5Re$ | 442.8 | 32.09 (32.52) | 1.19 (1.13) | 6.00 (6.32) |
| **3a** | $C_{10}H_{10}NO_6Re$ | 426.2 | 27.49 (28.15) | 2.40 (2.34) | 3.15 (3.28) |
| **3b** | $C_{12}H_{12}NO_6Re$ | 452.2 | 32.08 (31.84) | 2.68 (2.65) | 3.14 (3.04) |
| **4a** | $C_{10}H_8NO_8Re$ | 456.4 | 26.34 (26.32) | 1.81 (1.77) | 3.15 (3.07) |
| **4b** | $C_{14}H_{10}NO_8SRe$ | 538.5 | 30.55 (31.20) | 2.12 (1.85) | 2.76 (2.60) |
| **5a** | $C_{11}H_{12}NO_6Re$ | 440.4 | 30.22 (29.99) | 3.26 (2.73) | 3.27 (3.18) |
| **5b** | $C_{12}H_{14}NO_6Re$ | 454.4 | 31.62 (31.70) | 3.21 (3.08) | 3.24 (3.08) |
| **6a** | $C_{22}H_{24}O_{10}N_4Re_2$ | 876.9 | 30.36 (30.13) | 2.89 (2.76) | 5.95 (6.39) |
| **6b** | $C_{26}H_{32}O_{10}N_4Re_2$ | 933.0 | 34.31 (33.46) | 3.51 (3.46) | 5.99 (6.00) |
| **6c** | $C_{17}H_{17}O_5N_2Re$ | 515.6 | 40.12 (39.60) | 3.79 (3.33) | 5.73 (5.43) |
| **6d** | $C_{13}H_{17}O_6N_2Re$ | 483.5 | 32.29 (32.28) | 3.79 (3.55) | 5.72 (5.79) |
| **6e** | $C_{14}H_{17}O_5N_2Re$ | 479.5 | 35.08 (35.06) | 3.65 (3.58) | 5.60 (5.84) |
| **6f** | $C_{24}H_{26}O_{10}N_4Re$ | 903.0 | 32.17 (31.92) | 3.19 (2.90) | 6.34 (6.20) |

Rühren auflöst. Anschliessend wird die Methylenchlorid-Phase in 30 ml Diethylether getropft. Der dabei ausfallende farblose Niederschlag wird noch 10 min gerührt, dann abzentrifugiert, einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen und abschliessend am Hochvak. getrocknet. Ausbeute 67%.

*Pentacarbonyl(phenylisocyanid)rhenium-tetrafluoroborat (**1c**)*

350 mg (0.85 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert

und unter Rühren mit 89 µl (0.85 mmol) Phenylisonitril ($\rho = 0.98$) versetzt. Die Lösung wird sofort schwarz, wobei $(OC)_5ReFBF_3$ in Lösung geht. Nach 1 h Rühren wird der gebildete Niederschlag abgetrennt, in 3 ml Aceton gelöst und in 20 ml Diethylether erneut ausgefällt. Das Produkt wird vom Diethylether abgetrennt und am Hochvak. getrocknet. Durch langsame Kristallisation von **1c** konnten für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden. Ausbeute 62%.

*Pentacarbonyl[isocyan(1-benzyl-2-pyrrolidinyliden)-essigsäuremethylester-$C^N$]-rhenium-tetrafluoroborat (**1d**)*

350 mg (0.85 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 217.5 mg (0.85 mmol) [Isocyan(1-benzyl-2-pyrrolidinyliden-)-essigsäuremethylester-$C^N$] [27] versetzt. Nach 2 min entsteht eine klare, gelbe Lösung, welche in 25 ml Diethylether getropft wird. Der hierbei ausfallende Niederschlag wird abgetrennt, einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen und 1 h am Hochvak. getrocknet. Ausbeute 72%.

*Pentacarbonyl(isocyanessigsäureethylester)rhenium-tetrafluoroborat (**1e**)*

275 mg (0.67 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert. Unter Rühren werden bei Raumtemperatur 73 µl (0.67 mmol) Essigsäureethylesterisonitril ($\rho = 1.035$) zugegeben. Nach 1 min wird eine rot-braune Lösung erhalten, welche 45 min weiter gerührt wird. Hierbei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der anschliessend abzentrifugiert, einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen und schliesslich 1 h am Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 72%.

*Pentacarbonyl(tosylmethylisocyanid)rhenium-tetrafluoroborat (**1f**)*

320 mg (0.78 mmol) $(OC)_5ReFBF_3$ werden in 10 ml Methylenchlorid suspendiert. Unter Rühren erfolgt die Zugabe von 151 mg (0.78 mmol) TOSMIC. Nach 30 s bildet sich eine rotbraune Lösung, aus welcher nach 1 h Rühren das Produkt ausfällt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, einmal mit 10 ml Diethylether gewaschen und abschliessend 1 h am Hochvak. getrocknet. Ausbeute 77%.

*cis-Tetracarbonyl(isocyanato)(t-butylisocyanid)rhenium (**2a**)*

140 mg (0.28 mmol) **1a** werden in 5 ml Aceton gelöst. Unter Rühren gibt man 19 mg (0.29 mmol) $NaN_3$, in 5 ml $H_2O$ gelöst, zu. Sofort setzt eine Gasentwicklung ein und es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der noch 10 min gerührt wird. Dann wird dieser Niederschlag abzentrifugiert, einmal mit 3 ml $H_2O$ gewaschen und schliesslich am Hochvak. getrocknet. Ausbeute 80%.

*cis-Tetracarbonyl(isocyanato)(phenylisonitril)rhenium (**2b**)*

Darstellung analog zu **2a** aus **1c**. Ausbeute 78%.

*cis-Tetracarbonyl(hydroxycarbonyl)(t-butylisocyanid)rhenium (**3a**)*

250 mg (0.50 mmol) **1a** werden in 15 ml destilliertem Wasser gelöst. Dann gibt man unter Rühren 500 µl (0.50 mmol) wässrige 1*N* Natronlauge zu. Den augenblicklich ausfallenden Niederschlag rührt man 15 min lang, filtriert ab und trocknet 6 h am Hochvak. Ausbeute 80%.

*cis-Tetracarbonyl(cyclohexylisocyanid)(hydroxycarbonyl)rhenium (**3b**)*

256 mg (0.49 mmol) **1b** werden in 15 ml destilliertem Wasser gelöst. Unter

Rühren gibt man 490 µl (0.49 mmol) wässrige 1*N* Natronlauge zu. Sofort fällt ein farbloser Niederschlag aus, welcher noch 15 min gerührt wird. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und 6 h am Hochvak. getrocknet. Ausbeute 78%.

*$(OC)_5ReCONHCH_2CO_2Et$ (**4a**)*

91 mg (0.173 mmol) **1e** werden in 4 ml $CH_2Cl_2$ suspendiert und bei Raumtemperatur mit 182 µl (0.182 mmol) 1 *N* NaOH versetzt. Nach 5 min Rühren erhält man eine gelbe Lösung, welche vorsichtig von der wässrigen Phase abgetrennt wird. Dann wird von dieser Lösung $CH_2Cl_2$ vollständig abgezogen und der verbleibende Rückstand mit 5 ml $Et_2O$ aufgenommen. Nach 10 min Rühren erhält man einen farblosen Niederschlag, der von der gelben $Et_2O$-Phase abgetrennt und am Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 27%.

*$(OC)_5ReCONHCH_2SO_2C_6H_4Me$ (**4b**)*

220 mg (0.36 mmol) **1f** werden in 5 ml $H_2O$ suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit 360 µl (0.36 mmol) 1 *N* NaOH versetzt. Anschliessend wird 15 min gerührt, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Dieser wird von der wässrigen Phase abgetrennt und am Hochvak. kurz getrocknet. Zur Abtrennung von Verunreinigungen wird der Niederschlag in 5 ml $Et_2O$ aufgenommen und 5 min gerührt. Der verbleibende Niederschlag wird von der $Et_2O$-Phase abgetrennt und erneut am Hochvak. getrocknet. Ausbeute 60%.

*cis-$(OC)_4(CMe_3NC)ReCOOMe$ (**5a**)*

85 mg (0.17 mmol) **1a** in 10 ml MeOH werden mit 9 mg (0.17 mmol) NaOMe versetzt und 15 min gerührt. Dann zieht man MeOH vollständig ab. Der erhaltene ölige Rückstand wird mit 3 ml $CH_2Cl_2$ versetzt. Dabei fällt $NaBF_4$ aus, das abgetrennt wird. Nachdem $CH_2Cl_2$ wieder vollständig abgezogen worden ist, versetzt man den Rückstand mit 3 ml Hexan und rührt 10 min bei −78°C. Dabei fällt das Produkt als farbloser Niederschlag an, der bei −78°C abzentrifugiert und schliesslich am Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 45%.

*cis-$(OC)_4(CMe_3NC)ReCOOEt$ (**5b**)*

Die Darstellung erfolgt analog zu **5a** in EtOH durch Reaktion von **1a** mit EtONa. Ausbeute 18%.

*cis-$(\mu\text{-}CONH(CH_2)_2NHCO)[Re(CO)_4CNCMe_3]_2$ (**6a**)*

111 mg (0.22 mmol) **1a** werden in 3 ml $Et_2O$ suspendiert und mit 15 µl (0.22 mmol) Ethylendiamin versetzt. Sofort entsteht eine klare Lösung und ein farbloser, klebriger Niederschlag. Diese Lösung wird nach 3 min Rühren abgetrennt und bei Raumtemperatur weitere 3 h gerührt. Hierbei fällt das Produkt als farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt und am Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 20%.

*cis-$(\mu\text{-}CONH(CH_2)_6NHCO)[Re(CO)_4CNCMe_3]_2$ (**6b**)*

93 mg (0.187 mmol) **1a** werden in 3 ml $Et_2O$ suspendiert und bei Raumtemperatur mit 21.7 mg (0.187 mmol) 1,6-Diaminohexan versetzt. Es tritt sofort eine Reaktion unter Bildung eines farblosen, klebrigen Niederschlags ein. Nachdem 5 min lang gerührt wurde, gibt man 2 ml $CH_2Cl_2$ zu; hierbei geht ein Teil des Niederschlags in Lösung. Die Lösungsmittelphase wird abgetrennt; anschliessend

zieht man die Lösungsmittel vollständig am Hochvak. ab. Der Rückstand wird in 3 ml Hexan aufgenommen und 3 h bei −78°C gerührt, wobei das Produkt als farbloser Feststoff anfällt, der vom Hexan abgetrennt und am Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 22%.

*cis-$(OC)_4(Me_3CNC)ReCONHCH_2Ph$ (**6c**)*

89 mg (0.179 mmol) **1a** werden in 3 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und mit 39 µl (0.358 mmol) Benzylamin versetzt. Nach 30 s fällt ein perlmutartiger Niederschlag aus, der von der Lösung abgetrennt wird. Zur Lösung gibt man 5 ml Hexan und engt anschliessend das Lösungsmittelgemisch auf 2 ml ein. Hierbei fällt das Produkt als farbloser Niederschlag aus, der abgetrennt und am Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 38%.

*cis-$(OC)_4(Me_3CNC)ReCONH(CH_2)_3OH$ (**6d**)*

97 mg (0.195 mmol) **1a** werden in 5 ml $CCl_4$ suspendiert und mit 30 ml (0.39 mmol) 3-Hydroxypropylamin versetzt. Es bildet sich eine klare Lösung und eine ölige Phase. Erstere wird vorsichtig abgetrennt; das $CCl_4$ wird dann soweit über eine Kühlfalle abgezogen, bis ein farbloser Niederschlag ausfällt. Man gibt 10 ml Hexan zu und rührt 15 min., Schliesslich wird das Produkt von der Hexanphase abgetrennt und am Hochvak. getrocknet. Ausbeute 40%.

*cis-$(OC)_4(Me_3CNC)ReCON(CH_2CH_2)_2$ (**6e**)*

111 mg (0.224 mmol) **1a** werden in 5 ml $CH_2CH_2$ gelöst und bei −78°C mit 37 µl (0.448 mmol) Pyrrolidin versetzt. Nachdem 10 min bei −78°C gerührt worden ist, wird noch 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Man erhält eine farblose Lösung, die mit 5 ml Hexan versetzt wird. Nun werden die Lösungsmittel vollständig abgezogen, der verbleibende Rückstand wird in 3 ml $Et_2O$ aufgenommen und 5 min gerührt. Man erhält einen farblosen Niederschlag und eine gelbe Lösung. Letztere wird abgetrennt, $Et_2O$ vollständig abgezogen und der erhaltene Rückstand mit 3 ml Petrolether versetzt. Nach 2 h Rühren fällt das Produkt als farbloser Niederschlag an, der abgetrennt und am Hochvak. getrocknet wird. Ausbeute 35%.

*cis-$(\mu\text{-}CON(CH_2CH_2)_2NCO)[(OC)_4(Me_3CNC)Re]_2$ (**6f**)*

150 mg (0.302 mmol) **1a** werden in 5 ml $CH_2Cl_2$ gelöst und mit 26 mg (0.30 mmol) Piperazin versetzt. Nach 1 min entsteht ein farbloser Niederschlag. Nach 15 min Rühren wird der Niederschlag von der Lösung abgetrennt. Über eine Kühlfalle wird $CH_2Cl_2$ vollständig abgezogen; das erhaltene Öl wird in 2 ml Hexan aufgenommen und 2 h bei −78°C gerührt. Der dabei erhaltene, farblose Niederschlag wird abgetrennt und am Hochvak. getrocknet. Ausbeute 15%.

*Röntgenstrukturbestimmung von **1c** (bei −50°C)*

**1c** wurde aus $CH_2Cl_2$ kristallisiert, ein Bruchstück der Grösse 0.05 × 0.1 × 0.35 mm im Vakuum in ein Markröhrchen eingeklebt. Kristalldaten: $ReC_{12}H_5NO_5BF_4$, Raumgruppe $Pn2_1a$ (nicht Standard $Pna2_1$), $a$ 15.412(5), $b$ 7.668(2), $c$ 13.038(3) pm, $V$ 1.541(1) nm$^3$, $Z = 4$, $\mu$ (Mo-$K_\alpha$) 80.6 cm$^{-1}$.

*Datensammlung und Auswertung.* Messtemperatur −50°C, $\omega$-Scan 2$\vartheta$-Bereich 4–50°, Scangeschwindigkeit 3–30°/min (Minimum bei $I < 300$, Maximum bei $I > 3000$ counts/s), 9826 Reflexe gemessen, zu 2706 unabhängigen gemittelt, davon

2120 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur anhand von 264 Messungen im $\psi$-Scan.

*Strukturanalyse und Verfeinerung.* Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourierrecycling, 90 Parameter verfeinert, Phenylring als regelmässiges Sechseck, $R = 0.0296$, $R_w = 0.0337$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.001F^2)$], maximale Restelektronendichte $2 \times 10^{-6}$ e pm$^{-3}$ an Re, $1 \times 10^{-6}$ e pm$^{-3}$ ausserhalb. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52594, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für grosszügige Förderung. Herrn Professor Dr. W.P. Fehlhammer, FU Berlin, danken wir für wertvolle Diskussionen.

## Literatur

1 M. Appel, W. Sacher und W. Beck, J. Organomet. Chem., 333 (1987) 237.
2 (a) G. Hartmann und R. Mews, Chem. Ber., 119 (1986) 374; (b) E. Horn und M.R. Snow, Aust. J. Chem., 37 (1984) 1375; (c) E.O. Fischer, S. Walz, A. Ruhs und F.R. Kreissl, Chem. Ber., 111 (1978) 2765.
3 (a) K. Raab und W. Beck, Chem. Ber., 118 (1985) 3830; (b) K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, J. Organomet. Chem., 214 (1981) 81; (c) W. Beck und K. Schloter, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1214; (d) K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, J. Organomet. Chem., 290 (1985) 231; (e) W. Beck, W. Sacher und U. Nagel, Angew. Chem., 98 (1986) 280.
4 W.P. Fehlhammer, P. Hirschmann und A. Völkl, J. Organomet. Chem., 302 (1986) 379.
5 A.J.L. Pombeiro, P.B. Hitchcock und R.L. Richards, Inorg. Chim. Acta, 76 (1983) L225.
6 F.A. Cotton, P.E. Fanwick und P.A. Mc Ardle, Inorg. Chim. Acta, 35 (1979) 289.
7 M.O. Albers, J.C.A. Boeyens, N.J. Coville und G.W. Harris, J. Organomet. Chem., 260 (1984) 99.
8 Vgl. z.B. (a) R.J. Angelici, Acc. Chem. Res., 5 (1972) 335; (b) P.C. Ford, Acc. Chem. Res., 14 (1981) 31; (c) H. Behrens, Adv. Organomet. Chem., 18 (1980) 2; (d) J.N. Kukushkin, Sov. J. Coord. Chem., 12 (1986) 85 und dort zitierte Literatur.
9 (a) F. Bonati und G. Minghetti, Inorg. Chim. Acta, 9 (1974) 95; (b) P.M. Treichel, Adv. Organomet. Chem., 11 (1973) 21; (c) F. Singleton und H.E. Oosthuizen, Adv. Organomet. Chem., 22 (1983) 209; (d) W.P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl und D. Achatz, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1044; (e) J.N. Kukushin, Sov. J. Coord. Chem., 11 (1985) 920 und dort zitierte Literatur.
10 R.J. Angelici, P.A. Christian, B.D. Dombek und G.A. Pfeffer, J. Organomet. Chem., 67 (1974) 287; T. Sawai und R. Angelici, J. Organomet. Chem., 80 (1974) 91.
11 (a) R.J. Angelici und I.J. Balcik, Inorg. Chem., 11 (1972) 1754; (b) J. Chatt, R. Richards und G.H.D. Royston, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 1433.
12 (a) W. Beck und H.S. Smedal, Angew. Chem., 78 (1966) 267; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 5 (1966) 253; (b) W. Beck, H. Werner, H. Engelmann und H.S. Smedal, Chem. Ber., 101 (1968) 2143; (c) W. Werner, W. Beck und H. Engelmann, Inorg. Chim. Acta, 3 (1969) 331; (d) R.J. Angelici und G.C. Faber, Inorg. Chem., 10 (1971) 514; (e) D.E. Fjare, J.A. Jensen und W.L. Gladfelter, Inorg. Chem., 22 (1983) 1774; (f) K. Burgess, B.F.G. Johnson und J. Lewis, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1983) 1179.
13 H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R.J. Lampe, J. Organomet. Chem., 34 (1972) 367.
14 (a) A.J. Deeming und B.L. Shaw, J. Chem. Soc. A, (1969) 443; (b) C.P. Casey, M.H. Andrews und J.E. Rinz, J. Chem. Soc., 103 (1979) 741; (c) J.R. Sweet und W.A.G. Graham, Organometallics, 1 (1982) 982; (d) D.H. Gibson, K. Owens und T.S. Ong, J. Am. Chem. Soc, 106 (1984) 1125; (e) M.A. Bennett und A. Rokicki, Organometallics, 4 (1985) 180; (f) H. Suzuki, H. Omori und Y. Moro-oka, J. Organomet. Chem., 327 (1987) C47 und dort zitierte Literatur.

15 W. Hieber und F. Leutert, Z. Anorg. Allgem. Chem., 204 (1932) 145.
16 Th. Kruck, M. Höfler und M. Noack, Chem. Ber., 99 (1966) 1153.
17 (a) E. Bär, A. Völkl, F. Beck und W.P. Fehlhammer, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1986) 863; (b) W.P. Fehlhammer und U. Plaia, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1005; (c) B. Crociani, T. Boschi, M. Nicolini und U. Belluco, Inorg. Chem., 11 (1972) 1292; (d) J. Chatt, R.L. Richards und G.H.D. Royston, Inorg. Chim. Acta, 6 (1972) 669.
18 R.W. Brink und R.J. Angelici, Inorg. Chem., 12 (1973) 1062.
19 W. Hieber und Th. Kruck, Z. Naturforsch. B, 16 (1961) 709.
20 Th. Kruck und M. Noack, Chem. Ber., 97 (1964) 1693.
21 R.J. Angelici und R.W. Brink, Inorg. Chem., 12 (1973) 1067.
22 A.J. Lindsay, S. Kim, R.A. Jacobson und R.J. Angelici, Organometallics, 3 (1984) 1523.
23 (a) R.J. Angelici und A.E. Kruse, J. Organomet. Chem., 22 (1970) 461; (b) H. Behrens, R.J. Lampe, P. Merbach und M. Moll, J. Organomet. Chem., 159 (1978) 201.
24 P.M. Chipman und R.A. Jacobson, Inorg. Chim. Acta, 1 (1967) 393.
25 L. Busetto und R.J. Angelici, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 391.
26 K. Raab und W. Beck, Chem. Ber., 117 (1984) 3169; W. Beck und K. Raab, Inorg. Synth., 25, im Druck.
27 C. Herdeis und W. Beck, Chem. Ber., 116 (1983) 3205. Herrn Prof. C. Herdeis, Universität Regensburg, danken wir für die Überlassung des Isocyanids.