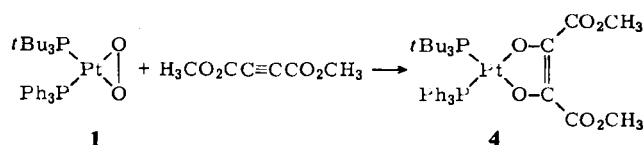


Das IR-Spektrum von **1** zeigt eine  $\nu(\text{O}_2)$ -Bande bei  $838\text{ cm}^{-1}$  (m). Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) treten im Verhältnis 9:5 ein Dublett (*tert*-Butylgruppen,  $\delta = 1.31$ ,  $J_{\text{P,H}} = 12.7\text{ Hz}$ ) und zwei Multipletts (Phenylgruppen,  $\delta = 7.38$  (*meta, para*),  $7.7$  (*ortho*), Verhältnis 3:2) auf. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (24 MHz,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) enthält zwei Signale bei  $\delta = 72.4$  ( $t\text{Bu}_3\text{P}$ ) und  $9.85$  ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) mit Pt-Satellitensignalen ( $J_{\text{Pt,P}} = 3940$  bzw.  $4434\text{ Hz}$ ), was mit der *cis*-Anordnung der beiden Phosphanliganden in Einklang ist.

$\text{Pt}(\eta^2\text{-O}_2)$ -Komplexe reagieren mit elektronenarmen Olefinen zu den cyclischen Verbindungen  $\text{L}_2\text{Pt}(\text{OOCR}_2\text{CR}_2)^{[2a]}$ ; formal ist dies eine Michael-Addition eines durch Ringöffnung entstehenden Platinperoxids. Der unsymmetrische Komplex **1** ergibt bei der Umsetzung mit dem elektrophilen Alkin Acetylendicarbonsäuredimethylester in Benzol oder Chloroform den fünfgliedrigen Metallacyclus **4** (ausgefällt durch Hexan), der durch die bisher einzigartige Spaltung der O–O-Bindung in **1** entstanden sein muß. Statt der  $838\text{ cm}^{-1}$ -Bande von **1** zeigt **4** im IR-Spektrum eine  $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  [2b].



Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) enthält im Bereich von Methylestersignalen wegen der unterschiedlichen Phosphanliganden (unterschiedlicher *trans*-Effekt) zwei Singulets bei  $\delta = 3.42$  und  $3.70$ . Hydrolyse von **4** mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ergibt Dihydroxymaleinsäuredimethylester in ca. 35% Ausbeute. Für einen zu **4** analogen Endiolat-Komplex aus  $[(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}]_2\text{PtO}_2$  und Acetylendicarbonsäuredimethylester liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor [6].

Eingegangen am 22. Dezember 1983,  
ergänzt am 15. Februar 1984 [Z 665]

#### CAS-Registry-Nummern:

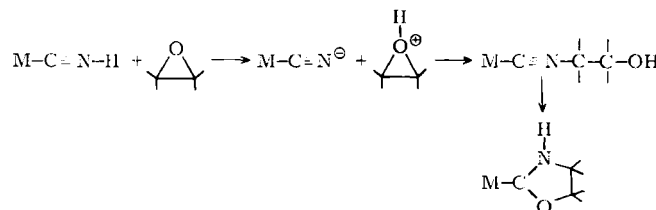
**1**: 89378-07-4 / **2**: 89378-08-5 / **3**: 89378-09-6 / **4**: 89378-10-9 /  
[ $\text{PtCl}(\text{Ph}_3\text{Sb})(t\text{Bu}_3\text{PCMe}_2\text{CH}_2)$ ]: 89460-10-6 /  $\text{O}_2$ : 7782-44-7 /  
 $\text{H}_3\text{CO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ : 762-42-5 / Dihydroxymaleinsäuredimethylester:  
89363-69-9.

## Reaktionen der Cyanometallsäuren $\text{H}_4\text{M}(\text{CN})_6$ ( $\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$ ), $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ und $\text{HAu}(\text{CN})_2$ mit Epoxiden: $\beta$ -Hydroxyalkylisocyanid- und Oxazolidin-2-yliden-Metallkomplexe\*\*

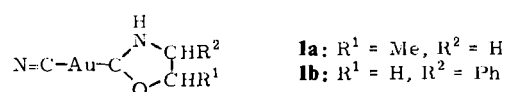
Von Wolfgang Beck\*, Wolfgang Weigand, Ulrich Nagel und Matthias Schaal

„Cyanometallsäuren“ wie  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  sind klassische Komplexe, in denen Isoblausäure, die Stammverbindung der Isocyanide, als Ligand an Metallatomen stabilisiert wird ( $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ ). Im festen Zustand enthalten sie Wasserstoffbrücken des Typs  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}=\text{C}-\text{M}^{[1]}$ . Bereits 1901 untersuchten von Baeyer und Villiger [2] im Zusammenhang mit Studien der „basischen Eigenschaften des Sauerstoffs“ die Umsetzung von  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit Ethylenoxid. Das eisähnliche Produkt wurde zunächst als Hydrat von Ethylenoxid angesehen, seine genauere Charakterisierung sollte „nach Eintritt der kühleren Jahreszeit erfolgen“ [2].

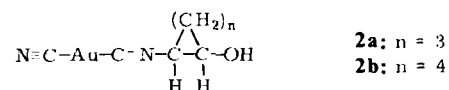
Da die Reaktion von  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen zu neuartigen  $\gamma$ -Oxoisocyanid-Komplexen geführt hatte [3], interessiert uns das Verhalten von Cyanometallsäuren gegenüber Elektrophilen. Wir fanden nun, daß mit Epoxiden unter heterogener Reaktion (in  $\text{CHCl}_3$ ) Metallkomplexe entstehen, die  $\beta$ -Hydroxyalkylisocyanid- oder Oxazolidin-2-yliden-Liganden aufweisen. Die Ringöffnung wird durch Angriff des nucleophilen N-Atoms einer Cyanogruppe am O-protonierten Oxiran [4] bewirkt.



So entstehen aus  $\text{HAu}(\text{CN})_2$  und Propenoxid oder Styroloxid die Carben-Komplexe **1a** bzw. **1b**.



Mit Cyclopenten- oder Cyclohexenoxid werden hingegen als Produkte die Komplexe **2a** bzw. **2b** mit offenkettigen  $\beta$ -Hydroxyalkylisocyanid-Liganden isoliert. Die Ringöffnung erfolgt bei diesen bicyclischen Epoxiden *trans*-diaxial [5], daher ist bei **2a, b** ein Ringschluß zum Oxazolidin-Derivat nicht möglich.



- [1] a) V. J. Choy, C. J. O'Connor, *J. Coord. Chem. Rev.* **9** (1972/1973) 145; b) J. S. Valentine, *Chem. Rev.* **73** (1973) 235; c) L. Kevan, J. Peone Jr., S. K. Maden, *J. Chem. Educ.* **50** (1973) 670; d) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* **86** (1974) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 29; e) L. Vaska, *Acc. Chem. Res.* **9** (1976) 175; f) J. G. Norman, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1328; g) S. Sakai, K. Hori, A. Olyoshi, *ibid.* **17** (1978) 3183; h) Y. Tatsuno, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5832.  
[2] a) R. A. Sheldon, J. A. VanDoorn, *J. Organomet. Chem.* **94** (1975) 115; b) H. C. Clark, A. B. Goel, C. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 6241.  
[3] a) H. C. Clark, A. B. Goel, C. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C 101; b) A. B. Goel, S. Goel, H. C. Clark, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **11** (1981) 289; c) A. B. Goel, S. Goel, *Inorg. Chim. Acta* **59** (1982) 237; d) H. C. Clark, C. Billard, C. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C 105.  
[4] **2** wurde durch  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion des metallierten  $t\text{Bu}_3\text{P}$ -Komplexes [ $\text{PtCl}(\text{Ph}_3\text{Sb})(t\text{Bu}_3\text{PCMe}_2\text{CH}_2)$ ] erhalten; A. Goel, H. C. Clark, unveröffentlicht.  
[5] Das IR-Spektrum enthält keine Banden in der  $\nu(\text{H}-\text{H})$ -Region ( $1600\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ ).  
[6] H. C. Clark, G. Ferguson, A. B. Goel, unveröffentlicht.

[\*] Prof. Dr. W. Beck, Dipl.-Chem. W. Weigand, Dr. U. Nagel, Dr. M. Schaal  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*\*] 63. Mitteilung über Pseudohalogenometallverbindungen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie sowie von der Bayer AG, Leverkusen, der BASF AG, Ludwigshafen, der Hoechst AG, Gendorf, und den Chemischen Werken Hüls, Marl, unterstützt. – 62. Mitteilung: W. Beck, H. Nöth, *Chem. Ber.* **117** (1984) 419.

