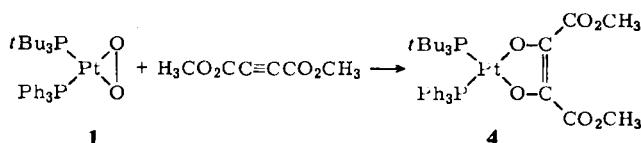


Das IR-Spektrum von **1** zeigt eine $\nu(\text{O}_2)$ -Bande bei 838 cm^{-1} (m). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CDCl_3 , 25°C) treten im Verhältnis 9:5 ein Dublett (*tert*-Butylgruppen, $\delta = 1.31$, $J_{\text{P},\text{H}} = 12.7 \text{ Hz}$) und zwei Multiplets (Phenylgruppen, $\delta = 7.38$ (*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°C) enthält zwei Signale bei $\delta = 72.4$ ($t\text{Bu}_3\text{P}$) und 9.85 (Ph_3P) mit Pt-Satellitensignalen ($J_{\text{P},\text{P}} = 3940$ bzw. 4434 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 $\text{L}_2\text{PtOOCR}_2\text{CR}'$ ^[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 cm^{-1} -Bande von **1** zeigt **4** im IR-Spektrum eine $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei 1580 cm^{-1} ^[2b].



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz, CDCl_3 , 25°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 /
[$\text{PtCl}(\text{Ph}_3\text{Sb})(t\text{Bu}_2\text{PCMe}_2\text{CH}_2)$]: 89460-10-6 / O₂: 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.

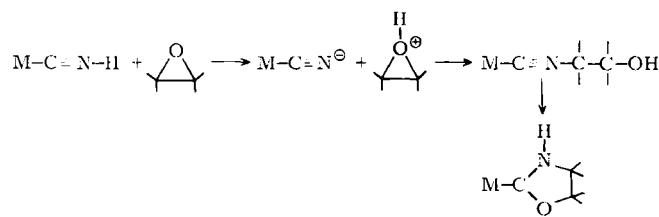
- [1] a) V. J. Choy, C. J. O'Connor, *J. Coord. Chem. Rev.* 9 (1972/1973) 145; b) J. S. Valentine, *Chem. Rev.* 73 (1973) 235; c) L. Kevan, J. Peone Jr., S. K. Maden, *J. Chem. Educ.* 50 (1973) 670; d) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Angew. Chem.* 86 (1974) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 29; 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 NaBH_4 -Reduktion des metallierten $t\text{Bu}_3\text{P}$ -Komplexes $[\text{PtCl}(\text{Ph}_3\text{Sb})(t\text{Bu}_2\text{PCMe}_2\text{CH}_2)]$ erhalten; A. Goel, H. C. Clark, unveröffentlicht.
- [5] Das IR-Spektrum enthält keine Banden in der $\nu(\text{Pt–H})$ -Region (1600–2400 cm^{-1}).
- [6] H. C. Clark, G. Ferguson, A. B. Goel, unveröffentlicht.

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: β -Hydroxyalkylisocyanid- und Oxazolidin-2-yliden-Metallkomplexe**

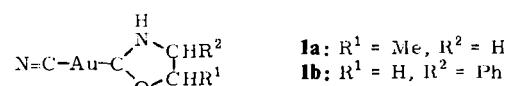
Von Wolfgang Beck*, Wolfgang Weigand, Ulrich Nagel und Matthias Schaal

„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].

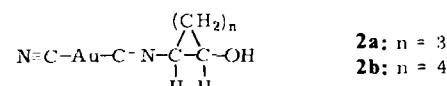
Da die Reaktion von $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen zu neuartigen γ -Oxoisocyanid-Komplexen geführt hatte^[3], interessiert uns das Verhalten von Cyanometallsäuren gegenüber Elektrophilen. Wir fanden nun, daß mit Epoxiden unter heterogener Reaktion (in CHCl_3) Metallkomplexe entstehen, die β -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 β -Hydroxyalkylisocyanid-Liganden isoliert. Die Ringöffnung erfolgt bei diesen bicyclischen Epoxiden *trans*-dialixial^[5], daher ist bei **2a**, **b** ein Ringschluß zum Oxazolidin-Derivat nicht möglich.



[*] 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.

Fehlhammer et al. erhielten eine Reihe von Komplexen mit Liganden wie in **1** und **2** direkt aus β -Hydroxyalkylisocyanid und Metallverbindungen^[6]. Komplexe des Typs XAu(Carben) wurden auf anderem Wege von *Bonati* et al. sowie von *Fischer* et al. zugänglich gemacht^[7]. Die Strukturen von **1** und **2** werden durch die spektroskopischen Daten (Tabelle 1 und 2) bestätigt.

Tabelle 1. Charakteristische IR-Banden [cm^{-1}] der Komplexe 1-3 (in KBr).

1a: 3030 s, br (NH, CH) [a]; 2155 s (C≡N); 1560 s, 1190 s (N≡C≡O)
1b: 3000 s, br (NH, CH) [a]; 2160 (C≡N); 1560 s, 1175 s (N≡C≡O)
2a: 3340 s, br (OH); 2960, 2875 m (CH); 2260 s (C≡N—R); 2165 m (C≡N); 1090 m (C—O)
2b: 3330 s, br (OH); 2950, 2860 m (CH); 2260 s (C≡N—R); 2165 s (C≡N); 1085 s (C—O)
3a: 3200 s, br (NH, CH) [a]; 2130 s (C≡N); 1550 s, 1175 m (N≡C≡O)
3b: 3100 s, br (NH, CH) [a]; 2240 s, 2130 s (C≡N); 1540 s, 1170 s (N≡C≡O)

[a] Strukturiert.

Tabelle 2. 90MHz-¹H-NMR-Daten der Komplexe 1-2 (δ -Werte, TMS int.).

1a [a]: 1.18–1.40 (m, 3 H, Me), 4.11–5.15 (m, 3 H), 11.42–11.74 (m, 1 H, NH)
1b [a]: 4.44 [c], 5.28 [c] (dd, $^2J = 7.4$ Hz, 2 H), 4.98 [c] (dd, $^3J = 9.3$ Hz, 1 H), 7.25–7.50 (m, 5 H, Ph), 12.08 (s, 1 H, NH)
2a [b]: 1.64–2.29 (m, 6 H, $(\text{CH}_2)_3$), 4.08 [c] (m, 1 H, $\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}$), 4.56 [c] (m, 1 H, $\text{HO}-\text{CH}$), 4.90 [c] (d, 1 H, OH)
2b [a]: 1.18–2.22 (m, 8 H, $(\text{CH}_2)_4$), 3.57–3.96 (m, 2 H, $\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}$, $\text{HO}-\text{CH}$), 5.62 (s, 1 H, OH)

[a] In $[D_6]$ -Dimethylsulfoxid. [b] Solvens $CDCl_3$. [c] Zentriert.

Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse an 1b zeigt Abbildung 1. Die Abstände Au-C_{Carben}, C-N und C-O

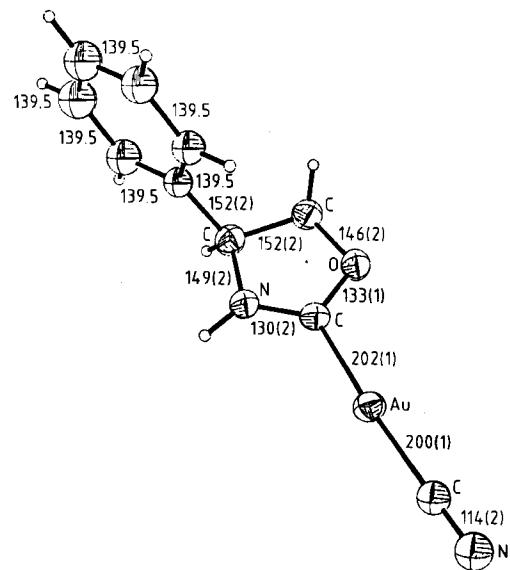
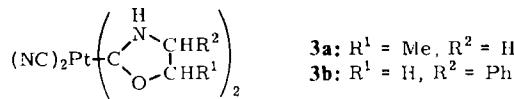


Abb. 1. Molekülstruktur des 1,3-Oxazolidin-2-yliden-Goldkomplexes **1b** im Kristall (die thermischen Ellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) mit Atomabständen [pm]. Der Phenylsubstituent wurde als regelmäßiges Sechseck behandelt, die Wasserstoffatome in berechnete Lagen eingesetzt. Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 826.9(5)$, $b = 1316(1)$, $c = 1023.8(7)$ pm, $\beta = 103.02(5)^\circ$, $Z = 4$; 1762 Reflexe ($> 2\sigma(I)$), 77 Parameter (Messung: Nicolet P3, Lösung Shel XT), $R_1 = 0.062$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50770, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

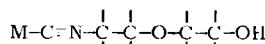
stimmen gut mit denen ähnlicher Komplexe überein^[8]. Der 1,3-Oxazolidin-Ring ist völlig planar (± 1 pm). Das Gold-atom liegt nur 13 pm über dieser Ebene, d. h. das Carben-Kohlenstoffatom hat praktisch eine trigonal-planare Umgebung.

Aus $H_2Pt(CN)_4$ und Propen- oder Styroloxid wurden die Bis(carben)-Komplexe **3a** bzw. **3b** synthetisiert.



3a zeigt im IR-Spektrum (Tabelle 1) eine $\nu(\text{CN})$ -Bande, 3b zwei $\nu(\text{CN})$ -Banden entsprechend *trans*- bzw. *cis*-Konfiguration.

Unübersichtlicher verlaufen die Reaktionen von Epoxid-
en mit den Hexacyanometallsäuren $H_4M(CN)_6$ von Eisen, Ruthenium und Osmium. Mit Styroloxid entsteht, wie die HPLC-Analyse [Reversed Phase C_{18} -Säule, Eluens $EtOH/H_2O$ (7:3), UV-Detektion ($\lambda = 260\text{ nm}$)] zeigt, ein Gemisch von mindestens sieben Komplexen mit ähnlicher Produktverteilung bei den Fe^{II} -, Ru^{II} - und Os^{II} -Verbindungen. Nach der Elementaranalyse werden pro CNH-Einheit im Durchschnitt 1.2-1.5 Ethylenoxid-Einheiten addiert, d. h. am Isocyanid-Liganden entstehen auch Oligoethylen-glycolgruppen, z. B.



Im Massenspektrum des mit Styroloid erhaltenen Eisenkomplexes tritt $[\text{FeCNCH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{O}]^{\oplus}$ als Ion mit der größten Masse (m/z 202) auf [IR (KBr): 3280 br, $\nu(\text{OH})$; 2150, $\nu(\text{CNR})$; 2085 cm^{-1} , $\nu(\text{CN})$].

Die hier beschriebenen Reaktionen der MCNH-Gruppe mit Epoxiden zu Carben-Komplexen lassen sich den Umsetzungen von Carbonylmetallverbindungen mit dreigliedrigen Heterocyclen (Epoxid, Aziridin), die ebenfalls zu ringförmigen Carbenliganden führen, an die Seite stellen^[9]. Im Vergleichsfall wird jedoch ein nucleophiler Angriff des Hetero-Ringatoms am Carbonyl-Kohlenstoffatom postuliert.

Eingegangen am 22. Dezember 1983,
ergänzt am 13. Februar 1984 [Z 668]

- [1] M. Pierrot, R. Kern, *Acta Crystallogr. B* 25 (1969) 1685; D. F. Evans, D. Jones, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* 1964, 3164; W. Beck, H. S. Smedal, *Z. Naturforsch. B* 20 (1965) 109.
 - [2] A. von Baeeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 34 (1901) 2679.
 - [3] M. Schaal, W. Beck, *Angew. Chem.* 84 (1972) 584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 527. – Die Struktur des aus $H_4Fe(CN)_6$, HBF_4 und Mesityloxid erhaltenen Komplexes $[Fe(CN-CMe_2CH_2C(O)CH_3)_3]^{2-}(BF_4)^2$ konnte inzwischen röntgenographisch bestimmt werden (U. Nagel, E. Leidi, W. Beck, unveröffentlicht).
 - [4] A. Weissberger: *Heterocyclic Compounds, Part 1*, Wiley-Interscience, New York 1964.
 - [5] H. B. Kagan: *Organic Stereochemistry*, Thieme, Stuttgart 1977, S. 165.
 - [6] K. Bartel, W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 86 (1974) 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 600; W. P. Fehlhammer, Habilitationsschrift, Universität München 1976. – Bei der Umsetzung von $(OC)_2WCNSiMe_3$ mit 2,2-Dimethyloxiran wurde nach Hydrolyse $(OC)_2WCN-CH_2CMe_2OH$ erhalten (W. P. Fehlhammer, F. Beck, unveröffentlicht).
 - [7] F. Bonati, G. Minghetti, *J. Organomet. Chem.* 59 (1973) 403; E. O. Fischer, R. Aumann, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1853.
 - [8] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreissl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
 - [9] M. M. Singh, R. Angelici, *Angew. Chem.* 95 (1983) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 163; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 184.