

Pseudohalogenometallverbindungen, LXIV<sup>1)</sup>**Reaktionen von Cyano-Komplexen von Eisen(II), Ruthenium(II), Osmium(II) und Platin(II) mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen oder Ketonen in Gegenwart von Säuren:** **$\gamma$ -Oxoisocyanid-Komplexe.****Röntgenstruktur von  $\{\text{Fe}[\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_6\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$** *Matthias Schaal, Wolfgang Weigand, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck\**Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
Meiserstr. 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 4. Juni 1984

Die Umsetzungen von  $\text{H}_4\text{M}(\text{CN})_6$  oder  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$  bzw.  $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNH})_2\}^{2+}$  mit Mesityloxid oder Diacetonalkohol in Gegenwart von  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  liefern die  $\gamma$ -Oxoisocyanid-Komplexe  $\{\text{M}[\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_6\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  (**1a**: M = Fe; **2**: M = Ru; **3**: M = Os) und  $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  (**4**). Weitere Eisen(II)-Komplexe dieser Art,  $\{\text{Fe}[\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{C}(\text{H})(\text{R}^3)\text{C}(\text{O})\text{R}^4]_6\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  (**1c-f**), werden aus  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , verschiedenen Ketonen, die zur Aldol-Kondensation befähigt sind (Ethylmethylketon, Isobutylmethylketon, Acetophenon, Cyclohexanon), und  $\text{HBF}_4$  erhalten. Die Bildung dieser kationischen Isocyanid-Komplexe erfolgt durch Addition des Carbenium-Ions  $^+\text{C}-\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{C}-$  an das nucleophile N-Atom der Cyanid-Liganden. Die Verbindungen werden spektroskopisch, **1a** durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Eine Derivatisierung aller sechs Carbonylgruppen von **1a** gelingt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Hydroxylamin. Die Carbonylgruppen von **1a** lassen sich mit  $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$  zur Alkoholfunktion reduzieren.

**Pseudohalogeno Metal Compounds, LXIV<sup>1)</sup>****Reactions of Cyano Complexes of Iron(II), Ruthenium(II), Osmium(II), and Platinum(II) with  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Carbonyl Compounds or Ketones in the Presence of Acids:  $\gamma$ -Oxoisocyanide Complexes. X-Ray Structure of  $\{\text{Fe}[\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_6\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$** 

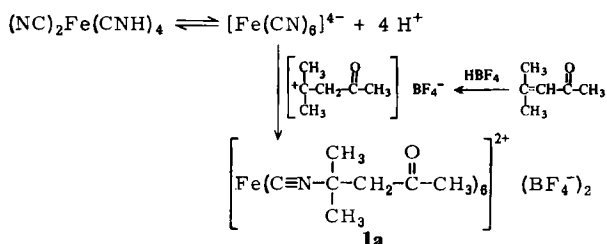
The reactions of  $\text{H}_4\text{M}(\text{CN})_6$ ,  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$ , and  $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CNH})_2\}^{2+}$  with mesityl oxide or diacetone alcohol in the presence of  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  give the  $\gamma$ -oxoisocyanide complexes  $\{\text{M}[\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_6\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  (**1a**: M = Fe; **2**: M = Ru; **3**: M = Os) and  $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  (**4**), respectively. Analogous iron(II) complexes  $\{\text{Fe}[\text{C}\equiv\text{N}-\text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{C}(\text{H})(\text{R}^3)\text{C}(\text{O})\text{R}^4]_6\}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$  (**1c-f**) have been obtained by treatment of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  with various ketones which can undergo aldol condensation (ethyl methyl ketone, isobutyl methyl ketone, acetophenone, cyclohexanone), and  $\text{HBF}_4$ . The formation of the cationic isocyanide complexes proceeds by addition of the carbenium ion  $^+\text{C}-\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{O})-\text{C}-$  to the nucleophilic N-atom of the cyanide ligands. The compounds have been characterized by spectroscopic data, **1a** by an X-ray structural determination. Derivatives of all six carbonyl groups in **1a** have been prepared with 2,4-dinitrophenylhydrazine and hydroxylamine. The carbonyl groups of **1a** can be reduced by  $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$ .

Die älteste Methode zur Darstellung von Isocyaniden und Isocyanid-Komplexen ist die Alkylierung von Übergangsmetallcyaniden mit Alkylhalogeniden<sup>2)</sup>. In neuerer Zeit wurde diese Methode insbesondere von *Heldt* weiterentwickelt<sup>3)</sup>. *Otsuka* und Mitarbb. erhielten tert. Alkylisocyanide durch Umsetzung von 1,1-Dialkylalkenen mit Blausäure in Gegenwart von Kupfer(I)-halogeniden<sup>4)</sup>.

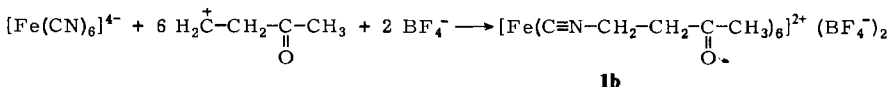
Durch Protonierung von Cyano-Komplexen entstehen Metallverbindungen mit der – im freien Zustand nicht stabilen – Isoblausäure  $|C \equiv N - H$ , dem Grundkörper der Isocyanide, als Liganden, z. B.  $Fe(CN)_2(CNH)_4$ <sup>5)</sup>,  $W(CO)_5CNH$ <sup>6)</sup>. Von *Fehlhammer* und Mitarbb.<sup>7)</sup> wurden in letzter Zeit Komplexe mit verschiedenen funktionellen Isocyanid-Liganden und deren Reaktionen am Metall beschrieben. Beim Versuch, Hexacyanoferrat mit Trialkyloxonium-Salzen in Aceton zu alkylieren, fanden wir die ersten Vertreter von Verbindungen mit  $\gamma$ -Oxoisocyanid-Liganden<sup>8)</sup>. Im folgenden berichten wir eingehend über diese Arbeiten.

### Darstellung von $\gamma$ -Oxoisocyanid-Komplexen aus Cyanometallaten und $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen

1. Als die beste Methode zur Darstellung von **1a** erwies sich die Umsetzung von Hexacyanoferrat mit Mesityloxid oder Diacetonalkohol in wäßriger 35proz. Tetrafluoroborsäure. Das unter diesen Bedingungen entstehende Carbenium-Ion addiert sich an das nucleophile N-Atom der Cyano-Liganden (Markownikoff-Addition).



Mit starken Basen (NaOH, KOH) in wäßrig-alkoholischer Lösung bildet sich aus **1a** wieder Hexacyanoferrat(II) zurück. Analog gelingt die Darstellung von **1b** aus Methylvinylketon,  $H_4Fe(CN)_6$  und  $HBF_4 \cdot$  Ether in Ethanol.

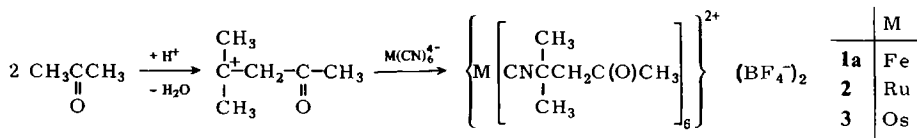


Nach dem gleichen Mechanismus, d. h. durch nucleophilen Angriff eines tertiären Carbenium-Ions an das N-Atom eines Cyano-Liganden, erfolgt die Bildung von Isocyaniden aus Olefinen und HCN in Anwesenheit von Kupfer(I)<sup>4)</sup>.

2. **1a** ist auch aus  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ , Aceton und  $HBF_4$  bzw. einer Lewis-Säure ( $Et_3O^+BF_4^-$ ,  $BF_3 \cdot OEt_2$ ,  $SbCl_5$ ) zugänglich, wobei sich in einer Aldol-Kondensation das Carbenium-Ion bildet, das wie unter 1. beschrieben weiterreagiert. Bei Verwendung von Lewis-Säuren entsteht die notwendige Brönsted-Säure durch Hydrolyse des Oxoni-

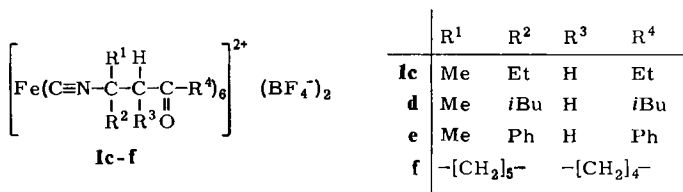
umsalzes mit Kristallwasser von  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  bzw. durch „Kondensations“-Wasser. An Stelle von Hexacyanoferrat(II) kann  $H_4Fe(CN)_6$  oder auch die entsprechende Eisen(III)-Verbindung  $K_3Fe(CN)_6$  eingesetzt werden. In letzterem Fall erfolgt gleichzeitig eine Reduktion von  $Fe^{III}$ . Nach MO-Berechnungen<sup>9)</sup> unterscheiden sich die optischen Elektronegativitäten von  $Fe^{III}$  und Isocyanid nur wenig; daher ist die Existenz von  $[Fe(CNR)_6]^{3+}$ -Komplexen unwahrscheinlich.

Ebenso wurden aus den Hexacyano-Komplexen von Ruthenium und Osmium(II), Aceton und  $[Et_3O]BF_4$  die Verbindungen **2,3** erhalten.

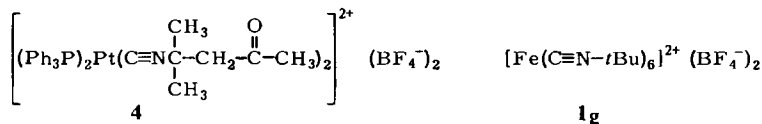


Die Umsetzung von  $K_3[Co(CN)_6]$  mit Aceton und  $[Et_3O]BF_4$  liefert ein malachitgrünes Produkt. Die Analysenwerte und das IR-Spektrum sprechen für einen ungeladenen Tricyanotris(isocyanid)-Komplex<sup>10)</sup>. Verbindungen des Typs  $[Co(CNR)_6]^{3+}$  wurden bisher nicht beschrieben; es sind nur Pentaisocyanid-Komplexe bekannt<sup>2)</sup>.

Entsprechend wurden verschiedene Ketone mit einer Methyl- oder Methylengruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe, d. h. solche, die zur Aldolkondensation befähigt sind, eingesetzt. So sind mit Ethylmethylketon, Isobutylmethylketon, Acetophenon und Cyclohexanon die Komplexe **1c–f** zugänglich. Bei der Darstellung von **1e** sind höhere Temperaturen zu vermeiden, da sich sonst das 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat bildet, das schwer abtrennbar ist.



Auch von Platin(II) konnte ein  $\gamma$ -Oxoisocyanid-Komplex **4** durch Umsetzung von  $trans-[(Ph_3P)_2Pt(CNH)_2]^{2+}(BF_4^-)_2$  (zugänglich aus  $trans-(Ph_3P)_2Pt(CN)_2$  und  $HBF_4 \cdot Et_2O$  in  $CH_2Cl_2$ ) mit Mesityloxid erhalten werden<sup>\*)</sup>.



Kationische Platin-Komplexe dieses Typs mit Methylisocyanid als Liganden sind durch *Treichel et al.*<sup>11)</sup> schon länger bekannt.

\*) Analoge  $\gamma$ -Oxoisocyanid-Komplexe wurden inzwischen auch bei der Umsetzung von  $(R_3P)_2Pd(CN)_2/HBF_4$  und  $[(phen)_2Fe(CNH)_2]^{2+}(BF_4^-)_2$  (phen = 1,10-Phenanthrolin) mit verschiedenen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen erhalten. Über diese Arbeiten wird an anderer Stelle berichtet.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Alkylierung von Cyano-Komplexen vor allem mit solchen Alkylierungsmitteln erfolgt, die leicht Carbenium-Ionen bilden, wie z. B. Benzylhalogenide<sup>3)</sup>, 1,1-Dialkylalkene mit Säuren<sup>4)</sup> oder die hier untersuchten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen. Entsprechend setzt sich  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  mit *tert*-Butylalkohol im sauren Medium unter Bildung von **1g** um.

Unter drastischen Bedingungen gelang *Heldt*<sup>3)</sup> die „Veresterung“ von  $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNH})_4$  mit Ethanol zu Ethylisocyanid-Komplexen.

### Spektroskopische Daten von **1–4**

In den *IR-Spektren* (Tab. 1) der Komplexe **1–3** lassen sich die charakteristischen Absorptionen leicht zuordnen. Aufgrund der Lage der  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  tritt der Isocyanid-Ligand wie in anderen kationischen Komplexen als  $\sigma$ -Donor auf; der Metall-C- $\pi$ -Bindungsanteil ist gering. Die Ketobande in den Komplexen ist in ihrer Lage gegenüber freien Ketonen nur wenig verändert.

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen<sup>a)</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ , in KBr) und  $^{14}\text{N}$ -NMR-Daten<sup>b)</sup>

Verb.	$\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{BF}_4)$	$\delta(-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3)$	$\delta[\text{M}-(\text{C}\equiv\text{N})]$	$\delta^{14}\text{N}$
<b>1a</b>	2215 vs	1725 s	1058 s, b	1152	580 s	+169
<b>1b</b>	2219 vs	1715 s	1050 s, b	—	571 s	+181
<b>1c</b>	2205 vs	1720 s	1056 s, b	1148 vs	588/572 s	+173
<b>1d</b>	2200 vs	1712 s	1050 s, b	1148 vs	586 s	+163
<b>1e</b>	2204 vs	1688 s	1050 s, b	1155 vs	580 s	+175
<b>1f</b>	2190 vs	1711 s	1054 s, b	—	570 s	+169
<b>2</b>	2214 vs	1720 s	1055 s, b	—	555 s	—
<b>3</b>	2206 s	1718 s	1053 s, b	—	554 s	—
<b>4</b>	2230/2215 s, sh	1717 s	1052 s, b	—	520/510 s	—
	$\nu(\text{N}-\text{H})$	$\nu(\text{O}-\text{H})$	$\nu_{\text{Ar}}(\text{C}-\text{H})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	
<b>5a</b>	3322 m	—	3107 m	2192 vs	1717 m	
<b>5b</b>	—	3240 s, b	—	2198 vs	1648 m	
<b>5c</b>	3340 s, br	—	—	2143 vs	—	
	$\nu_{\text{as/s}}(\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$	$\nu_{\text{as/s}}(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{BF}_4)$	$\delta(\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N})$		
<b>5a</b>	—	1516 ms 1333 s	1056 s, b	581 m		
<b>5b</b>	—	—	1053 s, b	583 s		
<b>5c</b>	1525 s 1259 m	—	1056 s, b	577 w		

<sup>a)</sup> Perkin-Elmer 325. — <sup>b)</sup> In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wäßrige  $\text{NaNO}_3$ -Lösung als Standard; Varian-HA-100-Gerät.

Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  (vgl. exp. Teil) liefern die erwarteten Signale und bestätigen, daß in **1–4** äquivalente Isocyanid-Liganden vorliegen. Für die aus Ethylmethyl- und Isobutylmethylketon erhaltenen Komplexe **1c, d** zeigen die Spektren, daß die Kondensation an der Methyl- und nicht an der Methylengruppe erfolgt. Das Methylsignal in **1e** erscheint durch die  $^3J(^{14}\text{N}-^1\text{H})$ -long-range-Kopplung als Triplett. Auch in den freien

Isocyaniden  $\text{PhCH}_2\text{NC}$  und  $\text{CH}_3\text{NC}$  findet man diese  $^{14}\text{N}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung. Durch Koordination wird jedoch bei diesen Isonitrilen die Kopplung aufgehoben<sup>2,3,12</sup>.

In den  $^{14}\text{N}$ -NMR-Spektren (Tab. 1) von **1a** – **f** findet man jeweils nur ein Signal. Wie bei anderen Isocyanid-Komplexen<sup>13</sup> ist das  $^{14}\text{N}$ -Signal scharf, entsprechend hoher Symmetrie am N-Atom.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt, daß in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung ein *cis-trans*-Gemisch<sup>14</sup> vorliegt ( $\delta^{31}\text{P}$  (*cis*) = 11.62,  $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 1983$  Hz;  $\delta^{31}\text{P}$  (*trans*) = 13.23,  $J(^{195}\text{Pt}-^{31}\text{P}) = 2170$  Hz mit 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externem Standard), wobei das *cis*-Isomere überwiegt.

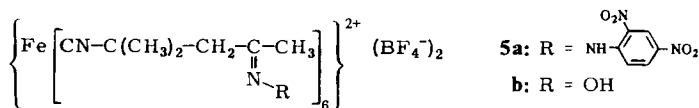
### Chirale Liganden in **1c** – **f**

Die Liganden von **1c** – **f** sind am  $\alpha$ -C-Atom (**1c**, **d**, **e**) bzw.  $\beta$ -C-Atom (**1f**) chiral. Wegen der *cis-trans*-Isomerie sind bei oktaedrischen Komplexen mit sechs chiralen Liganden insgesamt sechs Diastereomere möglich (5 Enantiomerenpaare und 1 *meso*-Form (*fac*)). Dem optisch inaktiven *fac*-Isomeren in oktaedrischen Komplexen (sechszählige Drehspiegelachse!) läßt sich ein optisch inaktives Methanderivat mit je zwei Substituenten in der *S*- und *R*-Konfiguration<sup>15</sup> an die Seite stellen.

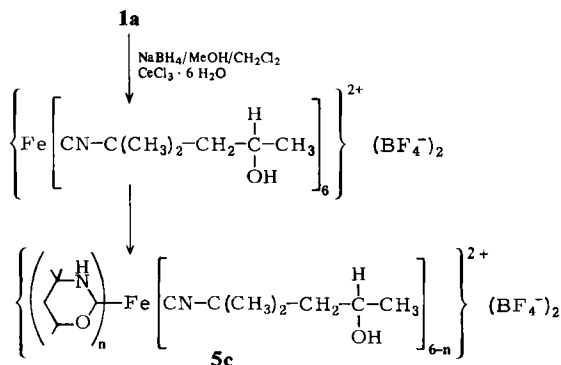
Eine zu erwartende Aufspaltung der Signale der diastereotopen Methylenprotonen von **1c** – **e** konnte im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (60 MHz) nicht beobachtet werden. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1f** zeigt für C=O und C $\equiv$ N jeweils zwei Resonanzen und für die weiteren C-Atome Gruppen mit mehreren Signalen; dies deutet somit auf das Vorliegen von Diastereomeren hin.

### Reaktionen an der Ketogruppe von **1a**

Wie die Röntgenstruktur von **1a** zeigt, sitzen die Carbonylgruppen an der „Oberfläche“ des oktaedrischen Komplexes. Daher gelang eine Derivatisierung aller sechs Keto-Gruppen mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Hydroxylamin zu **5a**, **b**.

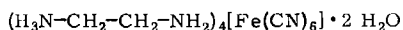


Die Reduktion der Carbonylgruppe in **1a** konnte mit  $\text{NaBH}_4$  in Gegenwart von  $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in Methanol/Dichlormethan erreicht werden.

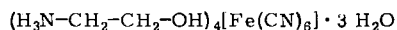


Im IR- (vgl. Tab. 1) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $^1\text{H}$ -Breitband entkoppelt) (vgl. exp. Teil) von **5c** sind die Signale für die  $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe verschwunden. Dagegen findet man im IR-Spektrum neben einer  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande typische Carben-Absorptionen<sup>17)</sup>. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5c** werden  $^{13}\text{C}\equiv\text{N}$ - und Carben- $^{13}\text{C}$ -Signale<sup>18)</sup> sowie ein doppelter Satz für die übrigen C-Atome beobachtet. Nach diesen Daten ist eine teilweise Cyclisierung des  $\gamma$ -Hydroxyisocyanids in **5c** zum Oxazin-2-yliden-Liganden erfolgt, was schon früher bei Umsetzungen von  $\gamma$ -Hydroxyisocyanid mit Metallsalzen<sup>7)</sup> festgestellt wurde. Alle  $^{13}\text{C}$ -Signale von **5c** zeigen noch eine kleine Aufspaltung von 0.1 – 0.4 ppm, was auf Stereoisomere von **5c** hinweist.

Die Umsetzung von **1a** mit Ethylendiamin bzw. Ethanolamin liefert weder ein Schiffbase-Derivat noch Carben-Komplexe; vielmehr isoliert man die Ammonium-Salze **6a**, **6b** von Hexacyanoferrat(II), d. h. hier erfolgt der Angriff der Aminogruppe an der  $\text{CH}_2$ -Funktion des Liganden unter Rückbildung von Mesityloxid. Bei Versuchen, das Isocyanid aus **1a** thermisch ( $150^\circ\text{C}$ ) im Vakuum abzuspalten, entstand wieder Mesityloxid, das mit dem freiwerdenden  $\text{HBF}_4$  allmählich zu einem braunen Harz kondensierte. Orientierende Versuche zeigten, daß dagegen aus **5c** nach Reduktion der Keto-funktion Isocyanid abgespalten werden kann, da sich dann das Michael-System nicht zurückbilden kann.



6a



6b

### Röntgenstruktur von **1a** (Tab. 2, 3)

Der Kristall von **1a** ist aus diskreten Ionen aufgebaut. Dabei liegen zwei  $\text{BF}_4^-$ -Ionen auf der dreizähligen Kristallachse in *trans*-Stellung. Durch diese Anordnung kommen die  $\text{BF}_4^-$ -Ionen dem Eisenatom am nächsten (Abb. 1). Die Bildung von Ionenpaaren erklärt die gute Löslichkeit der Verbindung in organischen Lösungsmitteln. Das Molekül besitzt annähernd Kugelgestalt mit einer sehr starken sterischen Abschirmung des Eisenatoms. Die Carbonylgruppen der sechs äquivalenten Isonitril-Liganden liegen alle

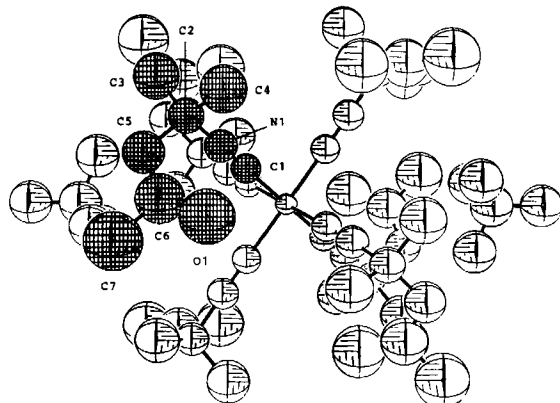


Abb. 1. Ansicht von **1a** entlang der *a*-Achse  
(Die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

an der Oberfläche des Moleküls und sind deshalb auch Reaktionen zugänglich. Eine Diskussion der Bindungslängen ist wegen der durch Verzwilligung großen Standardabweichungen nicht sinnvoll. Die Daten lassen gerade noch eine sichere Zuordnung von Einfach- und Mehrfachbindungen zu (Tab. 3).

Tab. 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) von **1a** in Bruchteilen der Zellkanten und  $U$ -Werte ( $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$ ) der isotropen Temperaturfaktoren

Atom	$x$	$y$	$z$	$U$
Fe	10000	10000	0	41 (2)*
O(1)	10283 (17)	6742 (17)	571 (5)	200 (7)
N(1)	8627 (10)	7724 (10)	510 (3)	81 (4)
C(1)	9144 (11)	8593 (12)	319 (4)	71 (4)
C(2)	7977 (14)	6586 (13)	756 (4)	92 (5)
C(3)	7011 (18)	6672 (18)	1002 (6)	149 (7)
C(4)	7434 (19)	5524 (17)	458 (6)	149 (7)
C(5)	8835 (15)	6539 (16)	1049 (5)	121 (6)
C(6)	9890 (22)	6605 (22)	915 (8)	161 (8)
C(7)	10861 (24)	6622 (24)	1232 (7)	210 (11)
B(1)	10000	10000	1676 (5)	148 (5)
F(1)	10000	10000	2083 (7)	148 (5)
F(2)	8820 (9)	9420 (15)	1540 (5)	148 (5)
B(1*)	10000	10000	1647 (10)	148 (5)
F(1*)	10000	10000	1240 (10)	148 (5)
F(2*)	10672 (27)	11176 (10)	1783 (10)	148 (5)

\*  $U^* = \frac{1}{3}$  (Spur des orthogonalen  $U_{ij}$ -Tensors).

Tab. 3. Wichtige Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) von **1a**

Fe - C(1)	186 (1)	C(1) - Fe - C(1')	180.0
O(1) - C(6)	122 (3)		bzw. 90.9 (5)
N(1) - C(1)	114 (2)		bzw. 89.1 (5)
N(1) - C(2)	148 (2)	Fe - C(1) - N(1)	179 (2)
C(2) - C(3)	150 (3)	C(1) - N(1) - C(2)	179 (2)
C(2) - C(4)	151 (2)	N(1) - C(2) - C(3)	108 (2)
C(2) - C(5)	147 (3)	N(1) - C(2) - C(4)	106 (1)
C(5) - C(6)	135 (4)	C(3) - C(2) - C(4)	113 (1)
C(6) - C(7)	159 (4)	N(1) - C(2) - C(5)	110 (1)
B - F	135 (2)	C(3) - C(2) - C(5)	106 (1)
		C(4) - C(2) - C(5)	114 (2)
		C(2) - C(5) - C(6)	119 (2)
		O(1) - C(6) - C(5)	129 (3)
		O(1) - C(6) - C(7)	111 (3)
		C(5) - C(6) - C(7)	120 (2)
		F - B - F	109.5

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten, Herrn Dr. E. Leidl für wertvolle Mitarbeit. W. W. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium zu besonderem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Geräte <sup>a)</sup> Varian A60 (60 MHz); <sup>b)</sup> Bruker 200 MHz; <sup>c)</sup> Jeol FX-90 MHz; <sup>d)</sup> Varian FT-80 MHz.

### *Hexakis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanoneisen(II)-tetrafluoroborat (1a)*

**Methode A:** Zu der rotbraunen Lösung von äquimolaren Mengen 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone (Diacetonalkohol) bzw. 4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxid) und 35proz. wäßriger Tetrafluoroborsäure werden ca. 0.1 mol  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  bzw.  $K_3[Fe(CN)_6]$  gegeben. Die Suspension wird 12 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Es entsteht ein dunkelblauer bis violetter Brei, der mit farblosem  $KBF_4$  und Edukt durchsetzt ist. Man verdünnt mit Wasser, bis sich deutlich zwei Phasen gebildet haben. Farbloses  $KBF_4$  und **1a** sammeln sich am Boden des Gefäßes; auf der tiefblauen Wasserphase schwimmt meist auch noch **1a**. Man filtriert und wäscht den Niederschlag sorgfältig mit Wasser aus. Der trockengesaugte Rückstand wird solange mit Methylenechlorid extrahiert, bis im Filtrat mit Petrolether keine Trübung mehr auftritt. Die Methylenechloridphase wird über  $CaCl_2$  getrocknet und daraufhin je nach Verunreinigung sofort mit Ether oder Petrolether gefällt oder zuerst noch an einer Aluminiumoxidsäule gereinigt. Folgende Mengen ergaben eine Ausbeute von 83%: 21.1 g (50 mmol)  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , 42.8 g (436 mmol) Mesityloxid, 100 ml (490 mmol) 35proz. wäßrige  $HBF_4$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , TMS)<sup>a)</sup>:  $\delta = 1.71$  (s;  $C(CH_3)_2$ ; 6H), 2.27 (s;  $COCH_3$ ; 3H), 3.17 (s;  $CH_2CO$ ; 2H). – <sup>13</sup>C-NMR ( $CDCl_3$ , TMS)<sup>b)</sup>:  $\delta = 143.40$  (C $\equiv$ N), 58.64 (C $\equiv$ N – C), 28.23 ( $(CH_3)_2$ ), 51.61 ( $CH_2$ ), 204.14 (C=O), 30.88 ( $COCH_3$ ).

**Methode B:** Fein pulverisiertes  $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  (1.4 g  $\pm$  3.4 mmol) wird zusammen mit Aceton (18.0 ml) bei Raumtemp. gerührt. Zu der Suspension fügt man in mehreren Portionen festes  $[Et_3O]BF_4$  (6.0 g  $\pm$  32 mmol), wobei sich das Reaktionsgemisch leicht erwärmt. Die Reaktion ist beendet, wenn die Berliner-Blau-Reaktion mit  $Fe^{III}$  ausbleibt. Nach 5 h entsteht eine hellgelbe Lösung, die mit wenig Methylenechlorid verdünnt wird. Durch Fällern mit Ether und mehrmaliges Umfällern aus  $CH_2Cl_2$ /Ether erhält man das farblose Produkt, das im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 2.50 g (75%).

Weitere Möglichkeiten zur Darstellung von **1a** siehe Lit.<sup>10)</sup>.

**Hexakis(4-isocyan-2-butanoneisen(II)-tetrafluoroborat (1b):** Die Lösung von 1.0 g (1.9 mmol)  $H_4Fe(CN)_6 \cdot 4Et_2O$ <sup>19)</sup> in 15 ml Ethanol wird mit 10 ml Methylvinylketon versetzt. Man läßt im Verlauf von 7 h vorsichtig 5.0 ml 54proz.  $HBF_4 \cdot Et_2O$  in die kräftig gerührte Lösung tropfen (exotherme Reaktion!) und rührt noch 12 h bei Raumtemperatur. Dann gießt man die braungüne Lösung in Ether, wobei ein brauner Feststoff ausfällt. Dieser wird mehrmals aus  $CHCl_3$ /Ether umgefällt. Schließlich erhält man ein blaßbeigefarbenes Kristallpulver, das im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.60 g (39%). – <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ , TMS)<sup>a)</sup>:  $\delta = 2.37$  (s;  $COCH_3$ ; 3H), 3.20 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz;  $CH_2CO$ ; 2H), 4.09 (t, <sup>3</sup>J = 7 Hz;  $CNCH_2$ ; 2H).

**Hexakis(5-isocyan-5-methyl-3-heptanoneisen(II)-tetrafluoroborat (1c):** Zu einer Suspension von 0.70 g (1.6 mmol)  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  in 35 ml Ethylmethylketon werden portionsweise 3.2 g (16.6 mmol)  $[Et_3O]BF_4$  gegeben. Nach Rühren (5 h) wird der farblose Niederschlag von der blaßgelben Ketonlösung getrennt und mit viel Keton nachgewaschen. Der Komplex wird vorsichtig mit Petrolether gefällt. Farblose Kristalle, die im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 1.21 g (66%). – <sup>1</sup>H-NMR ( $CH_2Cl_2$ , TMS)<sup>a)</sup>:  $\delta = 1.63$  (s; 5- $CH_3$ ; 3H), 3.13 (s;  $CH_2$ -4; 2H).

**Hexakis(6-isocyan-2,6,8-trimethyl-4-nonanoneisen(II)-tetrafluoroborat (1d):** Die Suspension von 1.0 g (1.9 mmol)  $H_4Fe(CN)_6 \cdot 4Et_2O$ <sup>19)</sup> in 15 ml Isobutylmethylketon wird im Laufe von 5 h mit 20 ml 54proz.  $HBF_4 \cdot Et_2O$  versetzt. Nach Rühren (1 d) wird mit 25 ml Methanol verdünnt und in Ether/Petrolether (1/1) gegossen. Die Lösung wird vom abgeschiedenen Öl dekantiert. Durch Digerieren mit Ether wird das Öl fest. Man filtriert und wäscht mit viel Ether nach. Das Rohprodukt wird in  $CHCl_3/CH_2Cl_2$  (3:1) gelöst und die Lösung in die 25fache Menge *n*-Pentan gegos-



sen. Farblose Substanz, die im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 1.64 g (58%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS)<sup>a</sup>:  $\delta = 1.73$  (s; 6- $\text{CH}_3$ ; 3H), 3.21 (s;  $\text{CH}_2$ -5; 2H).

**Hexakis(3-isocyan-1,3-diphenyl-1-butanon)eisen(II)-tetrafluorborat (1e):** Die Suspension von 1.0 g (1.9 mmol)  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ <sup>19</sup> in 15 ml Acetophenon wird im Laufe von 55 h langsam mit 14.5 ml konz.  $\text{HBF}_4$  versetzt. Das entstehende gelbe Öl wird auf Eis gegossen und der gebildete Niederschlag mit Wasser gewaschen. Um das Pyryliumsalz abzutrennen, löst man das Rohprodukt in Methanol (gelbe, fluoreszierende Lösung) und gibt die 50fache Menge heißes Wasser dazu. Nach einigen h sammelt sich am Gefäßboden ein gelbes Pulver. Dessen Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird in die 100fache Menge Petrolether gegossen. (Verwendet man statt dessen Ether, so fällt das Produkt ölig aus oder die Lösung trübt sich lediglich.) Durch Animpfen fällt ein dicker, farbloser Niederschlag aus. Farbloses Pulver, das im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0.69 g (21%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS)<sup>a</sup>:  $\delta = 1.83$  (t,  $^3J(^{14}\text{N}-^1\text{H}) = 3.5$  Hz;  $\text{CH}_3$ ; 3H), 3.98 (s;  $\text{CH}_2$ ; 2H).

**Hexakis[2-(1-isocyanocyclohexyl)cyclohexanon]eisen(II)-tetrafluorborat (1f):** Die Suspension von 1.0 g (2.73 mmol)  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 15 ml Cyclohexanon wird mit 50 ml 54proz.  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  versetzt. Die rotbraune Lösung wird 3 d gerührt und dann vom Niederschlag abgetrennt. Aus dem Filtrat wird mit Ether und Petrolether ein dunkles Öl isoliert, das auf Eis gegossen wird. Der sich bildende rosafarbene Niederschlag wird mehrmals mit Ether gewaschen und fällt analysenrein an. Gelbliches Pulver, das im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 1.72 g (43%). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)<sup>b</sup>:  $\delta = 209.1/208.6$  (C=O), 146.2/143.7 (C $\equiv$ N).

**Hexakis(tert-butylisocyanid)eisen(II)-tetrafluorborat (1g):** Zu 30 g 50proz. wäßriger  $\text{HBF}_4$  werden 4.22 g (10 mmol)  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und 7.41 g tert-Butylalkohol gegeben. Das blaue heterogene Reaktionsgemisch wird 30 h bei 80°C unter Rückfluß erhitzt. Der blaue Rückstand wird von der Lösung abgetrennt und mit viel Methylchlorid gewaschen. Außerdem wird die wäßrige Lösung mit Methylchlorid extrahiert. Die vereinigten Filtrate trocknet man über  $\text{CaCl}_2$  und fällt mit Ether/Petrolether farblose Kristalle. Ausb. 4.37 g (60%).

**Hexakis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)ruthenium(II)-tetrafluorborat (2):** Die Suspension von 0.35 g (0.85 mmol)  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ <sup>19</sup> in 20 ml Aceton wird mit 1.7 g (8.9 mmol)  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  versetzt und 10 h gerührt. Dann wird von unlöslichem  $\text{KBF}_4$  abgetrennt, mit Petrolether gefällt und aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umgefällt. Die Verbindung zersetzt sich beim längeren Stehenlassen in Lösung. Farblose Kristalle, die im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 220 mg (25%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS)<sup>a</sup>:  $\delta = 1.58$  (s; C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 6H), 2.19 (s;  $\text{COCH}_3$ ; 3H), 3.02 (s;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ; 2H).

**Hexakis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)osmium(II)-tetrafluorborat (3):** Die Suspension von 0.25 g (0.45 mmol)  $\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>19</sup> in 20 ml Aceton wird mit 1.3 g (6.74 mmol)  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  versetzt. Die Mischung wird 10 h gerührt und das Rohprodukt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether umgefällt. Farblose Kristalle, die im Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 125 mg (25%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , TMS)<sup>a</sup>:  $\delta = 1.60$  (s; C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 6H), 2.18 (s;  $\text{COCH}_3$ ; 3H), 3.04 (s;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ; 2H).

**Bis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(triphenylphosphan)platin(II)-tetrafluorborat (4):** Die Suspension von 0.77 g (1.0 mmol)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN})_2$ <sup>20</sup> in 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 0.30 g (3.0 mmol) Mesityloxid versetzt. Zu diesem Gemisch gibt man 0.7 ml 54proz.  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Lösung in mehreren Portionen. Nach etwa 2 h entsteht eine dunkelrotbraune Lösung, die noch weitere 12 h gerührt wird. Man fällt dann das Rohprodukt mehrere Male aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether-Pentan um, bis die Substanz als beigefarbenes Pulver vorliegt. Dieses wird abgesaugt und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 698 mg (61%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)<sup>a</sup>:  $\delta = 0.70$  (s; C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>; 12H), 1.90 (s;  $\text{COCH}_3$ ; 6H), 2.17 (s;  $\text{CH}_2\text{CO}$ ; 4H), 7.57–7.79 (mc; Ph; 30H).

**Hexakis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon-2,4-dinitrophenylhydrazon)eisen(II)-tetrafluorborat (5a):** Lösung I: 1.00 g (1.02 mmol) **1a** wird mit wenig Methylchlorid (Lösungsvermittler) aufge-

nommen und die Lösung mit 4.0 g Ethanol verdünnt. Lösung II: Die Lösung von 1.6 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin (8.0 mmol) in 8 ml konz. Schwefelsäure wird tropfenweise mit 12 ml Wasser, anschließend mit 40 ml 95proz. Ethanol verdünnt. Lösung I läßt man vorsichtig unter intensivem Rühren in Lösung II tropfen, wobei sich nach wenigen min ein dicker, orangefarbener Niederschlag bildet, der rasch abgesaugt und mit viel Ethanol gewaschen wird. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon fällt analysenrein an und ist in den gängigen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

*Hexakis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon-oxim)eisen(II)-tetrafluoroborat (5b)*: Die Suspension von 2.5 g (35.5 mmol)  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  in 2.8 g (35.5 mmol) Pyridin wird mit 4.9 g (5.0 mmol) **1a** oder einer gesättigten Lösung von **1a** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach 2 h klart die Lösung auf, nach weiteren 3 h gibt man soviel Petrolether zu, bis sich ein dunkelgelbes Öl am Gefäßboden bildet. Man dekantiert und reinigt das Öl mehrmals durch Umfällen aus Methanol/Ether. Farblose Kristalle, die im Hochvak. getrocknet werden. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , TMS)<sup>a)</sup>:  $\delta = 1.47$  (s;  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ; 6H), 1.84 (s;  $\text{CH}_3$ ; 3H), 3.03 (s; OH; 1H).

Tab. 4. Analytische Daten der dargestellten Komplexe 1–6

Verb.	Schmp. (°C)	Summenformel	Molmasse		Analyse			
			Ber.	Gef. a)	C	H	N	
<b>1a</b>	149–150	$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$	980.5	—	Ber.	51.54	6.78	8.57
				993	Gef.	51.22	6.75	8.45 <sup>b)</sup>
<b>1b</b>	106	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$	814.2	1050	Ber.	44.35	5.21	10.35
					Gef.	44.95	5.44	10.20
<b>1c</b>	158	$\text{C}_{54}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$	1148.8	1286	Ber.	56.46	7.90	7.32
					Gef.	56.07	7.87	7.30
<b>1d</b>	113	$\text{C}_{78}\text{H}_{138}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$	1485.5	—	Ber.	63.07	9.36	5.66
					Gef.	58.96	8.61	5.66
<b>1e</b>	80–85	$\text{C}_{102}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$	1725.4	—	Ber.	71.19	5.26	4.87
					Gef.	72.57	4.04	5.13
<b>1f</b>	160–162	$\text{C}_{78}\text{H}_{114}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$	1461.3	1471	Ber.	64.11	7.86	5.75
					Gef.	60.92	7.68	5.70
<b>1g</b>	157	$\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6$	728.3	1131	Ber.	49.48	7.47	11.54
					Gef.	51.68	7.68	11.44
<b>2</b>	133	$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_6\text{Ru}$	1025.8	1150	Ber.	49.18	6.49	8.20
					Gef.	47.42	6.26	8.43
<b>3</b>	136–137	$\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_6\text{Os}$	1114.9	1125	Ber.	45.25	5.96	7.54
					Gef.	44.17	5.85	7.70
<b>4</b>	126–128	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{P}_2\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$	1143.7	—	Ber.	52.51	4.59	2.45
					Gef.	52.32	4.59	2.47
<b>5a</b>	139	$\text{C}_{78}\text{H}_{90}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_{30}\text{O}_{24}$	2061.4	—	Ber.	45.85	4.44	20.57
					Gef.	45.98	4.15	20.70
<b>5b</b>	140–141	$\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_{12}\text{O}_6$	1070.7	—	Ber.	47.12	6.78	15.70
					Gef.	46.71	6.77	15.50
<b>5c</b>	—	$\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$	992.7	—	Ber.	50.81	7.93	8.46
					Gef.	50.41	8.09	8.41
<b>6a</b>	Zers. > 300	$\text{C}_{14}\text{H}_{40}\text{FeN}_{14}\text{O}_2$	492.4	—	Ber.	34.15	8.20	39.83
					Gef.	34.77	7.45	39.70
<b>6b</b>	Zers. > 300	$\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{FeN}_{10}\text{O}_7$	514.5	—	Ber.	32.69	7.45	27.23
					Gef.	34.58	6.87	27.08

a) Osmometr. in  $\text{CHCl}_3$ . — b) Methode A. — c) Methode B.

**Reduktion von 1a zu 5c:** Zu 1.0 g (1.02 mmol) **1a** gibt man 3.0 ml einer 0.4 M methanolischen  $\text{CeCl}_3$ -Lösung und 7 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Der klaren Lösung setzt man innerhalb von 5 min 265 mg (7.0 mmol)  $\text{NaBH}_4$  zu. Es entsteht eine gelbe Suspension, die 25 h gerührt wird. Nach Zugabe von 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird dreimal mit Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, die gelbe und klare Lösung auf etwa 2 ml eingengt und anschließend in Ether gegeben. Ein fast farbloser feinkristalliner Niederschlag fällt aus, der im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 709 mg (70%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS)<sup>a</sup>:  $\delta = 1.31 - 1.97$  (m; 11 H), 4.14 (mc; HCOH; 2H), 8.25–9.34 (m; NH; 1H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ Aceton, TMS)<sup>b</sup>:  $\delta = 234.4/233.6/228.9$  (Carben-C), 163.2/156.9 (je 2 Signale; C $\equiv$ N).

**Tetrakis(1,2-ethandiaminium)-hexacyanoferrat-dihydrat (6a) und Tetrakis(2-hydroxyethanaminium)-hexacyanoferrat-trihydrat (6b):** 1.0 g (1.02 mmol) **1a** wird in 10 ml Methylenchlorid gelöst. Man gibt 10 g Ethylendiamin bzw. 2-Aminoethanol zu und schüttelt einige min gut durch. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich und wird zunehmend trüber, bis ein beigefarbener (**6a**) oder gelbgrüner (**6b**) Niederschlag ausfällt. Nach 1 h wird abgesaugt, mit viel Methylenchlorid gewaschen und aus Wasser/Aceton umkristallisiert. Beide Verbindungen sind wasserlöslich und liefern mit  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ionen die Berliner-Blau-Reaktion.

**Röntgenstrukturanalyse von 1a\*):** **1a** kristallisiert in farblosen, meist zusammengewachsenen Stäbchen von bis zu 1 cm Länge. Ein Kristall von  $0.3 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$  mit sehr vielen Flächen wurde zur Strukturbestimmung verwendet. Aus 20 starken Reflexen wurde auf einem Syntex/Nicolet-R3-Diffraktometer die Elementarzelle bestimmt; dabei ergab sich eine trigonale Zelle. Nach der Datensammlung wurde klar, daß in dem Kristall ein rhomboedrisch vorderseitiges mit einem rhomboedrisch umgekehrten Gitter verzwillingt war. Da kein Kristall ohne Verzwilligung gefunden werden konnte, wurde die Struktur mit den Daten des verzwilligten Kristalls gelöst. Auf Grund der Auslöschungsregeln beruhte dabei ein Teil der Reflexe ( $h - k + l \neq 3n$ ) nur auf der ausgewerteten Zwillingshälfte (ist also korrekt gemessen), während die anderen Reflexe beiden Zwillingshälften gemeinsam waren. Diese Messungen wurden nicht korrigiert, was zu großen thermischen Parametern in der Lösung führte. Nur die Lage des Eisenatoms fällt in beiden Teilgittern auf dieselben Koordinaten (0,0,0), seine thermischen Parameter sind deshalb normal. Nur das Eisenatom wurde anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Lagen eingesetzt und nicht verfeinert. Das  $\text{BF}_4$ -Ion wurde als regelmäßiges Tetraeder behandelt, in dem die B–F-Bindungslänge variabel war. Dabei wurde eine Fehlordnung gefunden, deren jeweilige Besetzung verfeinert wurde, wobei die Summe beider Lagen so festgelegt war, daß zwei  $\text{BF}_4$ -Ionen pro Eisenatom resultierten. Dabei ergab sich für die erste Lage (B(1), F(1), F(2)) eine Besetzung von 65% und für die zweite Lage (B(1\*), F(1\*), F(2\*)) eine Besetzung von 35%. Dieser Befund könnte eine Auswirkung der Verzwilligung sein, da auch die  $\text{BF}_4$ -Ionen auf speziellen Lagen liegen.

Kristall und Strukturparameter: Raumgruppe  $R\bar{3}$  (hexagonale Achsen),  $a = b = 1245.6(4)$ ,  $c = 3315.7(1.6) \text{ pm}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ;  $V = 4.455 \text{ nm}^3$ ,  $\text{C}_{42}\text{H}_{66}\text{B}_2\text{F}_8\text{FeN}_6\text{O}_6$ ,  $Z = 3$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.08 \text{ g/ml}$ ,  $\rho_{\text{exp}}$  (Flotation Hexan/ $\text{CCl}_4$ ) = 1.095 g/ml;  $\mu = 3.16 \text{ cm}^{-1}$ , Mo- $K_\alpha$  (keine Absorptionskorrektur); über 10000 Reflexe gemessen; 659 symmetrieunabhängige Reflexe, 650 Reflexe des vorderseitigen Teilgitters zur Verfeinerung verwendet, 52 Parameter;  $R = 0.138$ ; max. Differenzelektronendichte nach Verfeinerung =  $0.8 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$  (im Eisenatom).

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50910, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) LXIII. Mitteil.: *W. Beck, W. Weigand, U. Nagel* und *M. Schaal*, *Angew. Chem.* **96**, 377 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 377 (1984).
- 2) *L. Malatesta* und *F. Bonati*, *Isocyanide Complexes of Metals*, J. Wiley, London 1969; *A. Vogler* in *I. Ugi*, *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York 1971; *M. Freund*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **21**, 931 (1888); *E. G. Hartley*, *J. Chem. Soc.* **97**, 1066 und 1725 (1910); *F. Hölzl, W. Hauser* und *M. Eckmann*, *Monatsh. Chem.* **48**, 71 (1927).
- 3) *W. Z. Heldt*, *J. Org. Chem.* **26**, 3226 (1961); **27**, 2604 (1962); *J. Inorg. Nucl. Chem.* **22**, 305 (1961); **24**, 73 (1962); *W. Z. Heldt* in *Reactions of Coordinated Ligands, Advances in Chemistry Series 37*, Am. Chem. Soc., Washington 1963.
- 4) *S. Otsuka, K. Mori* und *K. Yamagami*, *J. Org. Chem.* **31**, 4170 (1966).
- 5) *D. F. Evans, D. Jones* und *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3164; *W. Beck* und *H. S. Smedal*, *Z. Naturforsch., Teil B* **20**, 109 (1965); *M. Pierrot* und *R. Kern*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **25**, 1685 (1969).
- 6) *R. B. King*, *Inorg. Chem.* **6**, 25 (1967).
- 7) *K. Bartel* und *W. P. Fehlhammer*, *Angew. Chem.* **86**, 588 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 600 (1974); *W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl* und *D. Achatz*, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 1044 (1982).
- 8) *M. Schaal* und *W. Beck*, *Angew. Chem.* **84**, 584 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 527 (1972).
- 9) *P. C. Fantucci, V. Valenti* und *F. Cariati*, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 425 (1971).
- 10) *M. M. Schaal*, Dissertation, Univ. München 1976.
- 11) *P. M. Treichel, W. J. Knebel* und *R. W. Hess*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5424 (1971).
- 12) *W. Z. Heldt*, *Inorg. Chem.* **2**, 1048 (1963).
- 13) *W. Becker, W. Beck* und *R. Rieck*, *Z. Naturforsch., Teil B* **25**, 1332 (1970); *M. Witanowski* und *G. A. Webb* (Hrsg.), *Nitrogen NMR*, Plenum Press, New York 1973.
- 14) Vgl. *A. Sebald, B. Wrackmeyer* und *W. Beck*, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, 45 (1983).
- 15) *G. E. McCasland* und *S. Proskow*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4688 (1955); *G. E. McCasland, R. Horvat* und *M. R. Roth*, ebenda **81**, 2399 (1959).
- 16) *J.-L. Luche, P. Crabbe* und *L. Rodriguez-Hahn*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 601.
- 17) *W. P. Fehlhammer, K. Bartel* und *W. Petri*, *J. Organomet. Chem.* **87**, C34 (1975).
- 18) Vgl. z. B. *M. M. Singh* und *R. J. Angelici*, *Angew. Chem.* **95**, 160 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 163 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 184.
- 19) *G. Brauer*, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, Enke Verlag, Stuttgart 1981; *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Berlin 1939.
- 20) *J. C. Bailar jr.* und *H. Itatani*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1592 (1967).

[186/84]