

Metallkomplexe funktioneller Isocyanide, X<sup>1)</sup>

## Über (Hydroxyalkyl)isocyanide und ihre Stabilisierung in Metallkomplexen

Wolf Peter Fehlhammer\*, Klaus Bartel, Bernd Weinberger und Ulrike Plaia

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,  
Fabeckstr. 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 12. Juni 1984

Die (Hydroxyalkyl)isocyanide  $\text{CN}[\text{CH}_2]_n\text{OH}$  ( $n = 2$  (**1a**), 3 (**1d**), 5 (**1e**)),  $\text{CNCH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{OH}$  (**1b**) und  $\text{CNCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$  (**1c**) werden durch Wasserabspaltung aus *N*-(Hydroxyalkyl)formamiden mit äquimolaren Mengen Phosgen in Gegenwart von Triethylamin hergestellt, spektroskopisch (IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR) vermessen und in Metallkomplexe eingebaut, die **1a–e** in der „offenkettigen“ Form stabilisieren. Die OH-Gruppe metallkoordinierter Hydroxyisocyanide läßt sich verestern oder gegen Cl austauschen. Umgekehrt könnte  $\text{CNCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{Ph}$  in einer Reihe neu dargestellter Metallkomplexe nicht zum Isocyanhydrin( $\text{CNCH}_2\text{OH}$ )-Liganden verseift werden.

### Metal Complexes of Functional Isocyanides, X<sup>1)</sup>

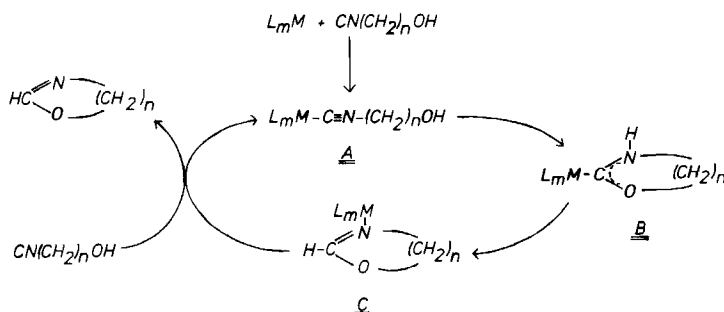
#### On Hydroxyalkyl Isocyanides and Their Stabilization in Metal Complexes

The hydroxyalkyl isocyanides  $\text{CN}[\text{CH}_2]_n\text{OH}$  ( $n = 2$  (**1a**), 3 (**1d**), 5 (**1e**)),  $\text{CNCH}(\text{Et})\text{CH}_2\text{OH}$  (**1b**), and  $\text{CNCH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{OH}$  (**1c**) have been synthesized from *N*-(hydroxyalkyl)formamides by dehydration with equimolar amounts of phosgene in the presence of triethylamine, spectroscopically (IR, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C NMR) characterized and introduced into metal complexes, which stabilize **1a–e** in the „open chain“ form. The OH group of coordinated hydroxy isocyanides can be esterified or substituted for Cl. Conversely, hydrolysis of  $\text{CNCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{Ph}$  in a series of newly prepared metal complexes of this ligand to give isocyanohydrin ( $\text{CNCH}_2\text{OH}$ ) complexes has not been accomplished.

Wie mitgeteilt, werden (2-Hydroxyethyl)isocyanid und in abgeschwächtem Maße auch (3-Hydroxypropyl)isocyanid schon durch Spuren bestimmter Metallverbindungen ( $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) aktiviert und in  $\Delta^2$ -1,3-Oxazolin und 5,6-Dihydro-4*H*-1,3-oxazin umgelagert. Für diese katalytische Isomerisierung konnten wir durch Isolierung von Komplexen aller drei isomeren Formen des Hydroxyisocyanid-Liganden **A–C** einen Reaktionsverlauf entsprechend Schema 1 wahrscheinlich machen<sup>2)</sup>.

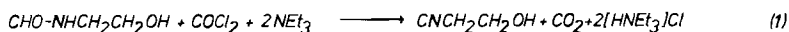
Im folgenden berichten wir über die Synthese von (2-, 3- und 5-Hydroxyalkyl)isocyaniden, ihre Stabilisierung in Metallkomplexen vom Typ **A** und einige Reaktionen am koordinierten Liganden. Anstelle der nichtexistenten ( $\alpha$ -Hydroxyalkyl)isocyanide wurde das *O*-geschützte  $\text{CNCH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{Ph}$  auf seine Ligandeneigenschaften hin untersucht.

Schema 1. Metallkatalysierte Isomerisierung von (2- und 3-Hydroxyalkyl)isocyaniden (n = 2, 3)

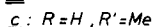
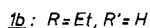
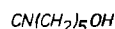
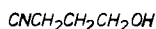


### 1. Synthesen und spektroskopische Eigenschaften von (Hydroxyalkyl)isocyaniden

Das durch Formylierung von 2-Aminoethanol erhältliche 2-(Formylamino)ethanol reagiert in Gegenwart von Triethylamin mit überschüssigem Phosgen (Phosgen: Formamid  $\geq 3:2$ ) zum Bis(2-isocyanethyl)carbonat<sup>3)</sup>. Bei Anwendung äquimolarer Mengen Phosgen gelingt es jedoch, die Reaktion auf der Stufe des (2-Hydroxyethyl)isocyanids (**1a**) anzuhalten (Gl. 1). Unter den gewählten Versuchsbedingungen hat die Wasserabspaltung aus der Formamidgruppe klar Vorrang vor der Bildung des Kohlensäureesters.



1a



Auf gleiche Weise werden die alkylsubstituierten (2-Hydroxyalkyl)isocyanide **1b** und **1c**, (3-Hydroxypropyl)isocyanid (**1d**) und (5-Hydroxypentyl)isocyanid (**1e**) in guten Ausbeuten erhalten (Tab. 3). Die farblosen, öligen Flüssigkeiten von durchdringend widerwärtigem Geruch lassen sich weitgehend unzersetzt destillieren und sind im Kühlschrank längere Zeit lagerfähig. Mit Wasser sind sie in jedem Verhältnis mischbar, erleiden jedoch in wäßriger Lösung langsame Zersetzung (**1a**).

Ihre IR-Spektren sind im wesentlichen von drei intensiven Absorptionen bei 3400  $\nu(OH)$ , 2150  $\nu(NC)$  und 1070  $cm^{-1}$   $\nu(CO)$  geprägt (Tab. 1).

Sämtliche  $^1H$ -NMR-Spektren zeigen ein scharfes Singulett, das auf Zusatz von  $D_2O$  verschwindet und somit dem OH-Proton zuzuordnen ist, sowie sich zum Teil überlagernde Multiplets für die direkt an die Heteroatome gebundenen CH- bzw.  $CH_2$ -Spezies. In den Fällen **1b** und **1c** sind diese  $CH_2$ -Protonen diastereotop und bilden zusammen mit dem tertiären H-Atom ein ABX-Spinsystem, das sich durch ein typisches Muster als solches zu erkennen gibt (**1c**). Die  $^{13}C$ -chemischen Verschiebungen der Isocyanid-Kohlenstoffatome liegen in dem für C-Isocyanide üblichen Bereich von 152–169 ppm<sup>4)</sup>. Infolge der Wechselwirkung mit dem Isocyanid-Stickstoff und den

Tab. 1. IR- (als Film,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (in  $\text{CDCl}_3$ , int.  $\text{CHCl}_3$ -Standard,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz) der (Hydroxyalkyl)isocyanide **1a-e**  
 $\text{CN}-\text{CHR}-[\text{CH}_2]_n-\text{CHR}'-\text{OH}$

$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{CO})$	OH	CHR'	CHR	$[\text{CH}_2]_n$	CN	CHR'	CHR	$[\text{CH}_2]_n$	R,R'
<b>1a</b>	3410 sst, br 2170 Sch	2153 sst 2170 Sch	1075 sst	3.99 s [1H]	R' = H 3.50 mc [2H]	R = H 3.30 mc [2H]	153.6 mc (6.8) <sup>a</sup>	58.4 t (145.4) <sup>b</sup>	R = H 43.3 t (6.8) <sup>a</sup> (145.4) <sup>b</sup>	--	--
<b>1b</b>	3410 sst, br 2160 Sch	2141 sst 2160 Sch	1060 st	4.40 s [1H]	R' = H <sup>e</sup> 3.34 mc [3H] R = Et: 1.54 mc [2H], 0.90 t [3H]	--	--	--	--	--	--
<b>1c</b>	3420 st, br 2170 Sch	2152 sst 2170 Sch	1073 sst	3.66 s [1H]	R = H 3.89 mc [1H] R' = Me 1.14 d [3H]	3.29 mc [2H]	157.2 mc (6.0) <sup>a</sup>	66.1 d	R = H 50.2 t (6.0) <sup>a</sup>	--	Me <sup>e</sup> 20.9 q
<b>1d</b>	3415 sst, br 2167 Sch	2150 sst 2167 Sch	1073 st 1048 st	4.06 s [1H]	R' = R = H 3.75 mc [4H]	R = H n = 1 <sup>d</sup> 2.06 mc [2H]	153.5 mc (6.2) <sup>a</sup>	56.9	R = H 37.6 t	n = 1 <sup>d</sup> 30.8 t	--
<b>1e</b>	3425 st, br 2168 Sch	2151 sst 2168 Sch	1070 m-st 1050 m-st	4.38 t [1H]	R' = H 3.77 t [2H]	R = H 3.60 mc [2H]	155.2 t (6.0) <sup>a</sup>	60.9	R = H 40.8 mc (6.0) <sup>a</sup>	(141.6) <sup>b</sup> (144.0) <sup>b</sup>	(128.2) <sup>b</sup> n = 3 <sup>e</sup> 28.2, 26.9, 22.0

a)  $^1J_{\text{N,C}}$ . - b)  $J_{\text{H,C}}$ . - c) Substanz unverdünnt vermessen, ext. TMS-Standard. - d) In  $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS-Standard. - e) H-entkoppelt.

CHR-Protonen ( $^3J_{C,H} = 3$  Hz) sind ihre Resonanzen Multipletts, die sich in den  $^1\text{H}$ -entkoppelten Spektren zu Triplets gleich intensiver Linien vereinfachen<sup>5)</sup>. Die gleiche Triplettstruktur mit annähernd gleicher  $^{14}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstante kehrt in den Signalen der  $\alpha$ -ständigen C-Atome wieder und erlaubt deren eindeutige Identifizierung. Die Zuordnung der übrigen Signale erfolgt aufgrund der Substitutionsmuster und charakteristischer  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Kopplungen (Tab. 1).

Im Massenspektrum von **1a** erscheinen weder die für Isocyanide [ $M - 26$ ,  $M - 27$ ,  $26$  ( $\text{CN}^+$ ),  $27$  ( $\text{HCN}^+$ )]<sup>6)</sup> noch die für Alkohole typischen Fragmente [ $M - 17$ ,  $M - 18$ ,  $45$  ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}^+$ ),  $31$  ( $\text{CH}_2\text{OH}^+$ ),  $17$  ( $\text{OH}^+$ ) und  $18$  ( $\text{H}_2\text{O}^+$ )]<sup>7)</sup>. Vielmehr treten Bruchstücke auf, die eher für die Annahme einer bereits im Gerät erfolgten Cyclisierung zum Oxazolin sprechen. In der Tat sind die Massenspektren von **1a** und  $\Delta^2$ -Oxazolin nahezu deckungsgleich.

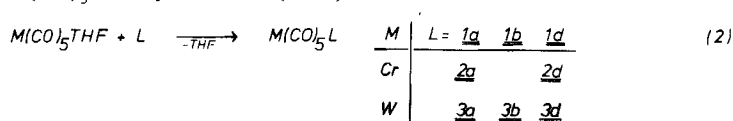
Hagedorn hatte bereits 1963 ein erstes  $\beta$ -Hydroxyisocyanid durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden Formamid synthetisiert und dessen Cyclisierungstendenz festgestellt<sup>8)</sup>. Neben anderen Produkten konnten substituierte (2-Hydroxyalkyl)isocyanide auch bei der Reaktion von Isocyanmethylithium mit Carbonylverbindungen gefaßt werden<sup>9a)</sup>; später beschrieben Schöllkopf und Jentsch noch die Darstellung von (3-Hydroxypropyl)isocyanid aus  $\text{CNCH}_2\text{Li}$  und Ethylenoxid<sup>9b)</sup>.

Einen dritten Weg zu 2-Hydroxyisocyaniden eröffnen schließlich die Umsetzungen von Epoxiden mit Cyanometallsäuren (z. B.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}^{10)}$ ,  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{HAu}(\text{CN})_2^{11)}$ , Cyanokomplexen<sup>12)</sup> oder Cyantrimethylsilan in Gegenwart von Zinkhalogenid<sup>13)</sup>.

## 2. (Hydroxyalkyl)isocyanid-Metallkomplexe

### 2.1. Carbonylderivate der VIa-Metalle

Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Fragmente haben sich in vielen Fällen als Schutzgruppen für die Isocyanfunktion bewährt<sup>14)</sup>. Die Komplexverbindungen **2** und **3** werden photolytisch indirekt aus Hexacarbonylmetall und Hydroxyisocyanid über die Zwischenstufe  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  synthetisiert (Gl. 2).



Die blaßgelben Chrom- (**2**) und reinweißen Wolframverbindungen (**3**) kristallisieren meist nadelförmig und sind sublimierbar. In ihrem  $\nu(\text{NC})$ - und  $\nu(\text{CO})$ -Muster (Tab. 2) gleichen sie völlig den nichtfunktionellen Pentacarbonyl(alkylisocyanid)-Komplexen, was auch der Erwartung entspricht: im Gegensatz etwa zu den *N*-(Isocyan)iminen<sup>15)</sup> steht die funktionelle Gruppe (OH) hier isoliert und hat somit keinen Einfluß auf die Ligandeneigenschaften.

Eine Cyclisierung der offenkettigen Hydroxyisocyanid-Form in diesen Komplexen läßt sich weder durch Erhitzen noch durch Behandeln mit Säuren oder Basen erreichen. Das spiegelt deutlich die im Vergleich zum freien Isocyanid erfolgte *Desaktivierung* der Isocyangruppe am nullwertigen Metall wider, die ebenso in den durchwegs kleinen  $\Delta\nu(\text{NC})$ -Werten ( $\Delta\nu(\text{NC}) = \nu(\text{NC})_{\text{koord. Isocyanid}} - \nu(\text{NC})_{\text{freies Isocyanid}} \leq 20 \text{ cm}^{-1}$ ) zum Ausdruck kommt<sup>16)</sup>.

Tab. 2. Charakteristische IR-Daten (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) von (Hydroxyalkyl)isocyanid-Komplexen und einigen Reaktionsprodukten (br = breit)

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{O})$	Sonstige
<b>2a</b>	3320 m, br	2178 st	2068 st 1929 sst	1075 m 1055 m	
<b>2d</b>	3310 s	2178 m-st	2068 st 1940 sst	1075 st 1058 st	
<b>3a</b>	3300 m, br	2164 s <sup>a)</sup>	2065 m <sup>a)</sup> 1954 sst 1930 st 1918 s	1075 m 1057 m	
<b>3b</b>	3400 m, br	2175 st	2072 st 1920 sst	1052 m	
<b>3d</b>	3450 m	2172 m <sup>b)</sup>	2068 st <sup>b)</sup> 1947 sst	1051 m	
<b>7</b>	3300 m, br	2163 m, br <sup>c)</sup> 2130 m, br	2015 st <sup>c)</sup> 1938 st 1920 sst 1900 st		
<b>8</b>	3230 m, br	2170 m 2137 st	1920 st 1850 sst		
<b>9</b>	3220 st	2175 st 2150 st	1915 sst 1836 sst	1075 st 1058 st	
<b>10</b>	3430 m, br	2150 sst		1074 m 1058 m	
<b>11</b>	3420 s, br 3565 s	2095 sst			845 sst [ $\nu(\text{PF}_6)$ ]
<b>12</b>	3205 s	2167 sst		1092 st 1070 m-st	
<b>13</b>	3450 m, br 3580 m	2203 sst			840 sst [ $\nu(\text{PF}_6)$ ]
<b>14a</b>	3400 m, br	2234 sst		1038 st	
<b>14b</b>	3360 st, br	2237 sst		1051 m 1065 m	
$\text{Ag}(\text{CN})\text{CNCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}^{\text{d)}$	3356 sst	2217 st			2137 st [ $\nu(\text{CN})$ ]
$\text{Ag}(\text{I})\text{CNCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	3448 st	2227 sst		1068 st	
<b>15a</b>		2140 m <sup>e)</sup>	2050 s <sup>e)</sup> 1965 sst	1750 m <sup>e)</sup>	
<b>15b</b>		2140 m <sup>e)</sup>	2047 st <sup>e)</sup> 1965 sst	1750 m <sup>e)</sup>	
<b>16</b>		2155 m <sup>e)</sup> 2105 m	2018 m <sup>c)</sup> 1950 st 1930 sst 1914 st	1735 m <sup>c)</sup>	
<b>17a</b>		2218 sst		1735 sst	
<b>17b</b>		2220 sst		1725 sst	

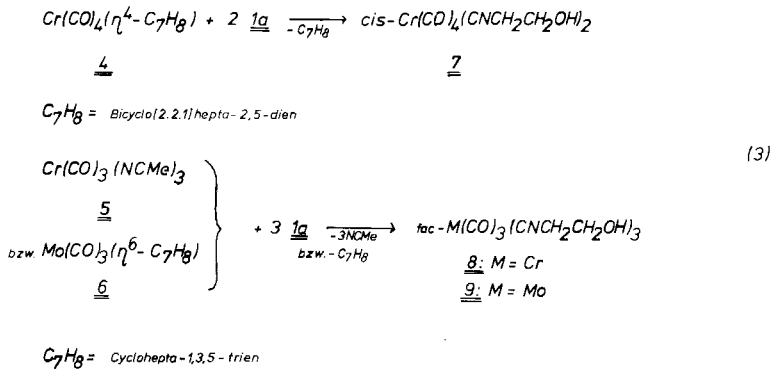
Tab. 2 (Fortsetzung)

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{NC})$	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$ bzw. $\nu(\text{C}=\text{O})$	Sonstige
17c		2225 sst		1730 sst	
18		2218 sst		1728 sst	
19		2190 sst		1740 sst	
20		2185 st	2068 st 1927 sst	1730 st 1281 st	1545 st [v(NO <sub>2</sub> )] 1350 st
21		2190 st 2184 Sch	2070 st 1937 sst	1737 st 1224 st	3430 st [v(NH)]
24		2187 st	2068 st 1930 sst		788 [v(C-Cl)]

a) In Cyclohexan. – b) In CHCl<sub>3</sub>. – c) In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. – d) Suspendiert in Oxazolin. – e) In *n*-Hexan.

Auch im Massenspektrometer spielt die Isomerisierung zum N,O-Heterocyclus mit daran anschließender Fragmentierung nur noch eine untergeordnete Rolle; in den Spektren dominieren vielmehr Masselinien, die auf einen „normalen“ Zerfall der koordinierten Isocyanide schließen lassen (Exp. Teil).

Die Einführung mehrerer Hydroxyisocyanid-Liganden gelingt durch thermische Substitution von Norbornadien, Acetonitril oder Cycloheptatrien in den Komplexen 4–6 (Gl. 3). Auch diese höher substituierten Carbonylderivate (7–9) sind bei Raumtemperatur unter Stickstoff stabil und enthalten (2-Hydroxyethyl)isocyanid ausschließlich in der offenkettigen Form.



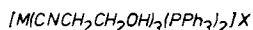
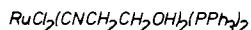
## 2.2. Ruthenium-, Cobalt- und Rhodiumverbindungen

Bei der Einwirkung von **1a** auf RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> erfolgt Triphenylphosphan-Substitution und Aufnahme eines zweiten Moleküls (2-Hydroxyethyl)isocyanid zum sechsfach koordinierten Komplex **10**, der nach IR-Spektren *all-trans*-konfiguriert ist.

Ein weitergehender Ersatz von PPh<sub>3</sub> durch überschüssiges Isocyanid läßt sich auch durch Erhitzen unter Rückfluß nicht erreichen. Andererseits konnte man erwarten, daß es unter solchen forcierten Bedingungen zur Carbenbildung kommt. Ihr völliges Aus-

bleiben überrascht angesichts der Leichtigkeit, mit der aus  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  und elektronenreichen Olefinen selbst Tetracarben-Komplexe entstehen<sup>17)</sup>.

Dichlorobis(triphenylphosphan)cobalt(II) reagiert mit **1a** unter Chlorid-Substitution und Reduktion zu einem kationischen Cobalt(I)-Komplex der Zusammensetzung  $[\text{Co}(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3(\text{PPh}_3)_2]^+$ , der als Hexafluorophosphat (**11**) in Form orangebrauner Nadeln isoliert wird. Die sehr langwellige Lage der  $\nu(\text{NC})$ -Hauptbande zeigt ein ungewöhnlich elektronenreiches Metallzentrum an, das erwartungsgemäß die Cyclisierung zum Carben unterbindet (vgl. oben).



10

11: M = Co, X = PF<sub>6</sub>

12: M = Rh, X = Cl

Dagegen entstehen bei der Umsetzung der Cobalt(III)-Verbindungen  $[\text{Co}(\text{Chelat})-(\text{N}_3)_L]$  mit Hydroxycyaniden in Abhängigkeit von deren Kettenlänge, der *trans*-ständigen Base, dem Chelatliganden und dem verwendeten Solvens Tetrazolato(*hydroxycyanid*)- und/oder Azido(*carben*)-Komplexe, d. h. hier liegt ein Grenzfall zwischen Isocyanid-Stabilisierung und -Aktivierung vor<sup>18)</sup>. In Abwesenheit ausgesprochener Donorliganden schließlich bilden Co(III)-Ionen mit Hydroxycyaniden nur noch homoleptische N,O-Carbenkomplexe<sup>19)</sup>.

Analoges läßt sich an Rhodium(I) – auch ein Grenzfall – beobachten. Offenbar diktiert hier allein die Ligandensphäre das Reaktionsgeschehen. Aus Bis(dicarbonylchlororhodium) und **1a** resultiert so ausschließlich der blaßgelbe Tetracarben-Komplex  $[\text{Rh}(\text{CNHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ <sup>20)</sup>. Umgekehrt stabilisieren die Triphenylphosphan-Liganden im Ausgangskomplex  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  ebenso ausschließlich die Isocyanidform von **1a**. Aus der Reaktionslösung werden jetzt gelbe Kristalle isoliert, die eine sehr starke Absorption bei  $2167\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{NC})$ ] aufweisen und aufgrund von Analyse und Leitfähigkeitsmessungen als Rh-Analoges von **11** zu formulieren sind. Eine Reihe von Komplexen dieses Typs findet sich in der Literatur<sup>21–23)</sup>. Überraschend führt die oxidative Addition von Iod an **12** zu einem braunen Komplex – vermutlich  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3(\text{PPh}_3)_2](\text{I}_3)_2^-$ , der das Hydroxycyanid nach wie vor in der offenkettigen Form enthält. Im allgemeinen wird die Isocyanidgruppe durch Rhodium(III) ausreichend aktiviert, um selbst weniger begünstigte intermolekulare Carbenadditionen einzugehen<sup>24)</sup>, und auch im vorliegenden Fall scheinen die elektronischen Voraussetzungen dafür erfüllt ( $\Delta\nu(\text{NC}) = +70\text{ cm}^{-1}$ ).

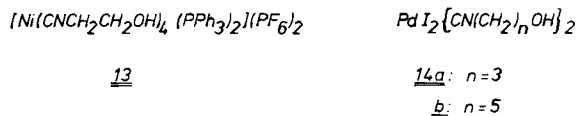
Modellbetrachtungen legen nahe, eher sterische Gründe für das Ausbleiben der Cyclisierung in  $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3(\text{PPh}_3)_2](\text{I}_3)_2$  verantwortlich zu machen. So dürften die raumerfüllenden Triphenylphosphan-Liganden bereits im Vorfeld jede Annäherung der terminalen Hydroxygruppe an den Isocyanidkohlenstoff verhindern, so daß es erst gar nicht zur Abwinkelung am N-Atom und damit zu weiterer Gruppenhäufung um das Metall kommt.

### 2.3. Nickel-, Palladium-, Kupfer- und Silberverbindungen

Dieselben sterischen Argumente lassen sich auch auf Komplex **13** übertragen, der durch Reaktion von Dichlorobis(triphenylphosphan)nickel mit fünf Teilen **1a** und an-

schließendem Anionenaustausch – frei von Polymerisationsprodukten – erhalten wird. Für seine idealisierte  $D_{4h}$ -Symmetrie mit *trans*-ständigen  $PPh_3$ -Liganden spricht eine intensive symmetrische  $\nu(\text{NC})$ -Bande ( $E_u$ ), deren relativ langwellige Lage bei  $2200\text{ cm}^{-1}$  eine im Vergleich zur Koordination an Nickel(II)-chlorid deutlich reduzierte Aktivierung von **1a** anzeigt<sup>25)</sup>.

Während (2-Hydroxyalkyl)isocyanide mit den verschiedensten Palladium(II)-Verbindungen augenblicklich und unter Substitution sämtlicher in der Ausgangsverbindung vorhandenen Liganden Tetracarben-Komplexe bilden<sup>25)</sup>, ist das Primärprodukt **14a** der Umsetzung von  $\text{PdI}_2$  mit (3-Hydroxypropyl)isocyanid (**A**, Schema 1) langlebig genug, um in Lösung IR-spektroskopisch charakterisiert bzw. in Substanz gefaßt zu werden. Erst mit überschüssigem **1d** bildet sich aus dem roten **14a** langsam farbloses Tetrakis(perhydrooxazin-2-yliden)palladium-diiodid. Angesichts dieser deutlich geringeren Bildungstendenz des carbenoiden Sechsrings war vorauszusehen, daß (5-Hydroxypentyl)isocyanid (**1e**) auch unter verschärften Reaktionsbedingungen an Palladium(II) nicht mehr zum achtgliedrigen N,O-Heterocyclus isomerisieren wird. Die stabile orangefarbene Verbindung **14b** bestätigt diese Vermutung.

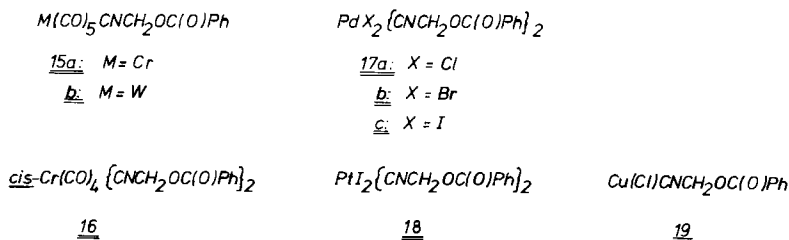


Die Addukte  $\text{MCN} \cdot x \text{CNR}$  ( $M = \text{Cu, Ag}$ ;  $R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) sind nur in Gegenwart von überschüssigem Hydroxyisocyanid stabil und wurden anhand ihrer starken  $\nu(\text{NC})$ -IR-Banden [ $2217$  (Kupferkomplex),  $2220\text{ cm}^{-1}$  (Silberkomplex)] identifiziert. Beim Versuch ihrer Isolierung oder Reinigung verlieren sie sukzessive Isocyanid, so daß letztlich nur die Isocyanid-freien Metallkomponenten zurückerhalten werden.  $\text{AgI(CNCH}_2\text{CH}_2\text{OH)}$  ( $\nu(\text{NC}): 2222\text{ cm}^{-1}$  sst) läßt sich dagegen kristallin fassen.

NC-Valenzschwingungsbanden im Bereich von  $2130\text{--}2230\text{ cm}^{-1}$  sind charakteristisch für Mono-, Bis- und Tetrakis(alkylisocyanid)-Komplexe des einwertigen Kupfers und Silbers, die ebenfalls nur mäßig stabil sind<sup>26,27)</sup>.

### 3. [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid-Metallkomplexe

$\alpha$ -Hydroxyisocyanide (Isocyanhydrine) sind auf die im Abschnitt 1 beschriebene Weise nicht herstellbar und vermutlich auch frei nicht existenzfähig. Aus diesem Grunde schien es uns angezeigt, über die Hydrolyse des *O*-benzoylierten Grundkörpers  $\text{PhC(O)OCH}_2\text{NC}$ <sup>28)</sup> am schützenden Metall einen Zugang zu dieser Substanzklasse zu suchen. Dazu wurden zunächst die Komplexverbindungen **15–19** nach bekannten





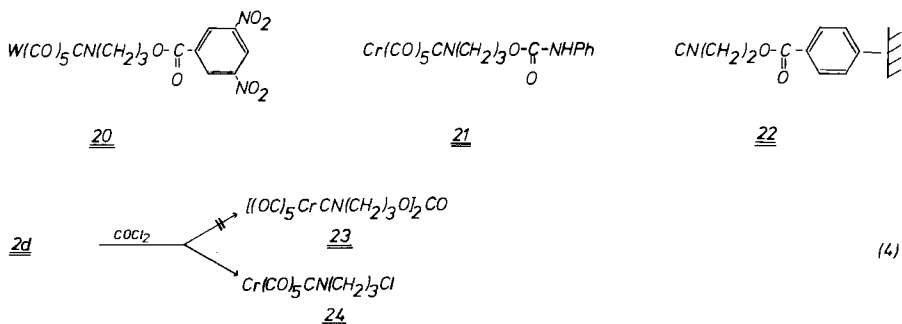
Methoden synthetisiert (vgl. exp. Teil) und IR- (Tab. 2) und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Bemerkenswert ist, daß die Pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexe des geminalen Oxyisocyanid-Liganden **15a** und **b** praktisch die gleichen charakteristischen  $\nu(\text{CN})$ - und  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen besitzen wie die entsprechenden Arylisocyanid-Komplexe. Da freies  $\text{PhC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{NC}$  gegen Alkalien weitgehend inert ist, versuchten wir die Estergruppierung in **15a** säurekatalysiert zu spalten. Selbst nach längerem Rückflußkochen wurde jedoch nur die unveränderte Ausgangssubstanz zurückgewonnen, was einmal mehr den enormen Stabilisierungseffekt am Komplex illustriert. Unkoordiniertes [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid wird dagegen von Säuren augenblicklich und vollständig in Formaldehyd, HCN und Benzoesäure zerlegt<sup>28)</sup>.

Ein Versuch mit Iodtrimethylsilan, das Benzoesäure-methylester in aprotischen Lösungsmitteln unter schonenden Bedingungen zu spalten vermag, ergab lediglich teerartige Zersetzungsprodukte.

#### 4. Reaktionen am koordinierten Hydroxyisocyanid-Liganden

Im Gegensatz zur freien Isocyanogruppe ist die komplexgebundene elektrophil nicht mehr angreifbar. Sie übersteht damit selbst solche Reaktionen in der Seitenkette unbeschadet, die, wie z. B. die Kernsulfonierung von Arylisocyaniden, in stark saurer Lösung ablaufen<sup>26)</sup>. Gleiches gilt selbstverständlich für die metallgeschützten Hydroxyisocyanide und ihre Umsetzungen mit diversen Lewis-Säuren.

So erfolgt z. B. die für Alkohole typische Derivatisierung mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid auch im Fall von Pentacarbonyl[(3-hydroxypropyl)isocyanid]wolfram (**3d**) glatt; der entstandene Ester **20** wurde spektroskopisch identifiziert (Tab. 2). Die Addition der analogen Chromverbindung **2d** an Phenylisocyanat liefert Komplex **21** mit einer Phenylcarbamidsäureester-Funktion. Wie die Bildung des Polyisocyanids **22** aus **1a** und Polystyrolcarbonsäureanhydrid zeigt, läßt sich jedoch auch unkoordiniertes Hydroxyisocyanid verestern, wenn nur schonend genug und in Gegenwart überschüssiger Base gearbeitet wird<sup>29)</sup>.



Andererseits entsteht bei der Umsetzung von **2d** mit Phosgen nicht das erwartete Carbonat-verbrückte Diisocyanid **23**, sondern Pentacarbonyl[(3-chlorpropyl)isocyanid]chrom (**24**), das ebenso gut mit Thionylchlorid erhältlich ist (Gl. 4). Ein Austausch OH gegen Cl läuft offensichtlich auch als unerwünschte Nebenreaktion bei den Hydroxy-

isocyanid-Synthesen (Abschnitt 1) ab und erklärt zusätzliche Linien in den Massenspektren von **2a** und **2d** (vgl. exp. Teil).

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die großzügige finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden überwiegend in getrockneten Lösungsmitteln und unter Stickstoff durchgeführt.

Geräte: IR: Perkin Elmer 157, Perkin Elmer 325 und Zeiss IMR 16. –  $^1\text{H-NMR}$ : Jeol JNM-60 HL und Perkin Elmer EM 360. –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Jeol FX 90 Q. – Molmasse: Mechrolab Dampfdruckosmometer. – MS: Varian CH-5 (70 eV). – Leitfähigkeit: LF 39 WTW D 812 und LBR, WTW. – Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte: Büchi Modell 510.

Die Ausgangskomplexe  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ )<sup>30</sup>,  $\text{Cr}(\text{CO})_4(\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)$ <sup>30</sup> (**4**) ( $\text{C}_7\text{H}_8 = \text{Bicyclo}[2.2.1]\text{hepta-2,5-dien}$ ),  $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NMe})_3$ <sup>30</sup> (**5**),  $\text{Mo}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)$ <sup>30</sup> (**6**) ( $\text{C}_7\text{H}_8 = 1,3,5\text{-Cycloheptatrien}$ ),  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ <sup>31</sup>,  $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ <sup>32</sup>,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ <sup>30</sup>,  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ <sup>33</sup> und  $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$ <sup>30</sup> wurden ebenso wie [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid<sup>28</sup> nach Literaturvorschriften synthetisiert. Die Aminoalkohole wurden im Handel bezogen und mit Ameisensäuremethylester (1:1.2) formyliert<sup>34,35</sup>.

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der (Hydroxyalkyl)isocyanide **1a–e**

a) In eine siedende Mischung aus 1.0 mol des jeweiligen Formamids, 500 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 500 ml Triethylamin werden im Laufe von 1 h 100 g (1.0 mol) Phosgen in raschem Strom eingeleitet. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen und leitet dann 50 g (3.0 mol) Ammoniak ein. Die entstandenen Ammoniumsalze werden abfiltriert, die Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abdestilliert (sie können wiederverwendet werden) und das zurückbleibende braune Öl i. Hochvak. fraktioniert (Sdp., Ausb.: Tab. 3).

Tab. 3. Analysendaten, Siedepunkte und Ausbeuten der (Hydroxyalkyl)isocyanide **1a–e**

Name	Sdp. (°C) <sup>a)</sup>	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	C	H	N
<b>1a</b> (2-Hydroxyethyl)-isocyanid	48–50	70	$\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$ (71.1) <sup>b)</sup>	Ber. 50.69 Gef. 51.29	7.09 7.29	19.71 19.77
<b>1b</b> (1-Ethyl-2-hydroxyethyl)isocyanid	49–51	42	$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$ (99.1)	Ber. 60.58 Gef. 60.63	9.15 7.65	14.13 13.60
<b>1c</b> (2-Hydroxypropyl)-isocyanid	52–53	33	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$ (85.1)	Ber. 56.45 Gef. 55.21	8.29 8.30	16.46 16.53
<b>1d</b> (3-Hydroxypropyl)-isocyanid	54–55	50	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$ (85.1)	Ber. 56.45 Gef. 56.31	8.29 8.50	16.46 16.64
<b>1e</b> (5-Hydroxypentyl)-isocyanid	85–87	50	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ (113.1)	Ber. 63.69 Gef. 63.26	9.80 10.07	12.38 12.19

a) Ölpumpenvakuum ca.  $10^{-6}$  bar. – b) Gef. 71 (MS).

b) In einem 1-l-Dreihalskolben werden 0.5 mol Formamid, 2.0 mol  $\text{NEt}_3$  und 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit einer Lösung von 0.5 mol Phosgen in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Nach beendeter Zugabe kocht man noch 1/2 h unter Rückfluß und kühlt dann mit einem

Eisbad. Die entstandenen Salze ( $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{Cl}$ ) werden abfiltriert und mit eiskaltem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen. Man engt das Filtrat etwas ein, läßt nochmals über ein Filter laufen und zieht die leichter flüchtigen Bestandteile i. Wasserstrahlvak. ab. Das zurückbleibende dunkelbraune Öl wird i. Hochvak. fraktionierend destilliert. Zur Entfernung von Spuren  $[\text{NEt}_3\text{H}]\text{Cl}$  sowie von wechselnden Mengen  $\text{CN}[\text{CH}_2]_n\text{OCHO}$  ( $n = 3, 5$ ) (entstanden infolge beidseitiger Formylierung der Aminoalkohole) wird an Florisil chromatographiert. Die Isocyanalkyl-formiate werden mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (50:1) eluiert, **1** mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (1:1). – MS (**1a**, 70 eV, 20°C):  $m/e = 72$  (6%, M + 1), 71 (100, M), 43 (6, M –  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 41 (96, M –  $\text{CH}_2\text{O}$ ).

*Pentacarbonyl[(hydroxyalkyl)isocyanid]chrom (2a, d) und -wolfram (3a, b, d)*: 10 mmol Hexacarbonylchrom bzw. -wolfram werden in 100–200 ml THF gelöst und solange bestrahlt, bis sich mindestens 220 ml CO entwickelt haben (ca. 4 h, Hg-Hochdruckbrenner TQ 150, Fa. Heraeus, Hanau). Anschließend gibt man 10 mmol Isocyanid zu, rührt noch 1 h, entfernt das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. und sublimiert i. Hochvak. bei Raumtemp. nicht umgesetztes Hexacarbonyl ab. Bei 40–65°C sublimieren die analysenreinen Titelverbindungen.

*Pentacarbonyl[(2-hydroxyethyl)isocyanid]chrom (2a)*: Schmp. (unkorr.) 54.5°C. – MS (20 eV, 0.01 V):  $m/e = 281$  (1%,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]$ ), 263 (41, M), 232 (9, M –  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 207 (11, M – 2 CO), 204 (20, M – CO –  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 179 (12, M – 3 CO), 151 (52, M – 4 CO), 141 (12,  $\text{CrCNCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 123 (100, M – 5 CO), 105 (7, M – 5 CO –  $\text{H}_2\text{O}$ ), 96 (7, M – 5 CO – HCN), 95 (9, M – 5 CO – HCN – H), 92 (11, M – 5 CO –  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 79 (18,  $\text{CrCNH}$ ), 78 (17,  $\text{CrCN}$ ), 71 (10, **1a**); bezogen auf  $^{52}\text{Cr}$ .

$\text{C}_8\text{H}_5\text{CrNO}_6$  (263.1) Ber. C 36.52 H 1.92 N 5.32 Gef. C 36.74 H 1.99 N 5.39

*Pentacarbonyl[(3-hydroxypropyl)isocyanid]chrom (2d)*: Schmp. (unkorr.) 48.5°C. – MS (20 eV, 0.01 V):  $m/e = 295$  (6%,  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CN}[\text{CH}_2]_3\text{Cl}$ ), 277 (70, M), 249 (11, M – CO), 221 (20, M – 2 CO), 193 (23, M – 3 CO), 183 (18,  $\text{Cr}(\text{CO})\text{CN}[\text{CH}_2]_3\text{Cl}$ ), 165 (90, M – 4 CO), 137 (100, M – 5 CO); bezogen auf  $^{52}\text{Cr}$ .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{CrNO}_6$  (277.2) Ber. C 39.00 H 2.55 N 5.05 Gef. C 39.48 H 2.83 N 5.42

*Pentacarbonyl[(2-hydroxyethyl)isocyanid]wolfram (3a)*: Schmp. (unkorr.) 75°C.

$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_6\text{W}$  (395.0) Ber. C 24.33 H 1.28 N 3.55 Gef. C 25.38 H 1.72 N 3.46

*Pentacarbonyl[(1-ethyl-2-hydroxyethyl)isocyanid]wolfram (3b)*: Schmp. (unkorr.) 67°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_6\text{W}$  (423.0) Ber. C 28.39 H 2.14 N 3.31 Gef. C 28.61 H 2.10 N 3.53

*Pentacarbonyl[(3-hydroxypropyl)isocyanid]wolfram (3d)*: Schmp. (unkorr.) 51°C.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_6\text{W}$  (409.0) Ber. C 26.43 H 1.73 N 3.42 Gef. C 26.12 H 1.74 N 3.50

*cis-Tetracarbonylbis[(2-hydroxyethyl)isocyanid]chrom (7)*: Eine Lösung von 510 mg (2.00 mmol) **4** in 60 ml absol. Dichlormethan wird mit 320 mg (4.50 mmol) **1a** tropfenweise versetzt und bei Raumtemp. 90 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein hellgelber Feststoff, der in möglichst wenig Chloroform gelöst wird. Die filtrierte Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt. Man beläßt 3 d im Kühlschrank und sammelt dann die erhaltenen farblosen bis schwach gelben Kristalle auf einer Fritte. Sie sind in Dichlormethan, Chloroform, Aceton und THF gut löslich. Schmp. 71–72°C (Zers.), Ausb. 0.35 g (57%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{CrN}_2\text{O}_6$  (306.2) Ber. C 39.22 H 3.29 N 9.15 Gef. C 39.22 H 3.21 N 9.38

*fac-Tricarbonyltris[(2-hydroxyethyl)isocyanid]chrom (8)*: Eine Lösung von 520 mg (2.00 mmol) **5** in einem Gemisch aus 60 ml absol. Dichlormethan und 20 ml THF wird langsam zu einer Lösung von 500 mg (7.00 mmol) **1a** in 20 ml absol. Dichlormethan getropft. Die entstandene grünliche trübe Lösung wird durch Filterzellulose filtriert und mit Pentan bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach Stehenlassen im Kühlschrank über Nacht erhält man ein fast farbloses bis

cremefarbenes Pulver, das abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet wird. Die Verbindung ist in polaren Medien löslich. Schmp. 130–131 °C (Zers.), Ausb. 0.40 g (57%).

$C_{12}H_{15}CrN_3O_6$  (349.3) Ber. C 41.26 H 4.34 N 12.03 Gef. C 41.00 H 4.44 N 11.53

*fac-Tricarbonyltris(2-hydroxyethyl)isocyanidmolybdän (9)*: Die rote Lösung von 550 mg (2.00 mmol) **6** in 50 ml absol. Dichlormethan wird innerhalb von 2 h zu einer Lösung von 500 mg (7.00 mmol) **1a** in 20 ml Dichlormethan getropft. Es tritt augenblicklich Entfärbung der roten Lösung ein, wobei schon beim Zutropfen ein cremefarbener Niederschlag ausfällt. Dieser wird nach vollständiger Zugabe von **6** abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 134–135 °C (Zers.), Ausb. 0.60 g (76%).

$C_{12}H_{15}MoN_3O_6$  (393.2) Ber. C 36.65 H 3.85 N 10.69 Gef. C 36.76 H 3.98 N 10.66

*Dichlorobis(2-hydroxyethyl)isocyanidbis(triphenylphosphan)ruthenium (10)*: Zu einer Lösung von 0.18 g (0.19 mmol)  $RuCl_2(PPh_3)_3$  in 20 ml Aceton tropft man eine Lösung von 0.05 ml **1a** in 1 ml Aceton. Sofort tritt eine Farbänderung nach Hellgelb auf. Nach 2 h wird auf 1/3 des Volumens eingeeengt und mit Diethylether überschichtet. Bei –20 °C fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der mit 2 × 5 ml Ether gewaschen, i. Hochvak. getrocknet und aus Aceton/Ether umkristallisiert wird. Schmp. 255 °C, Ausb. 110 mg (68%).

$C_{42}H_{40}Cl_2N_2O_2P_2Ru$  (838.7) Ber. C 60.15 H 4.81 N 3.34 Gef. C 59.58 H 4.98 N 3.10

*Tris[(2-hydroxyethyl)isocyanid]bis(triphenylphosphan)cobalt-hexafluorophosphat (11)*: 660 mg (1.00 mmol)  $CoCl_2(PPh_3)_2$  werden in 30 ml Ethanol suspendiert und bei Raumtemp. mit einer Lösung von 360 mg **1a** in 15 ml Ethanol tropfenweise versetzt. Die Farbe der Lösung verändert sich von Blau über Grün nach Gelbbraun. Man rührt 30 min, kühlt auf 0 °C ab und fügt eine Lösung von 160 mg (1.00 mmol) Ammonium-hexafluorophosphat in 15 ml Methanol hinzu. Sofort fällt ein hellbrauner bis orangefarbener Niederschlag aus, der abfiltriert und fünfmal mit je 5 ml Dichlormethan nachgewaschen wird. Durch Umkristallisieren aus Aceton/Wasser erhält man orangebraune Nadeln. Schmp. 73 °C (Zers.), Ausb. 0.45 g (49%).

$C_{45}H_{45}CoF_6N_3O_3P_3$  (941.8) Ber. C 57.38 H 4.82 N 4.46 Gef. C 56.78 H 5.15 N 4.68

*Tris(2-hydroxyethyl)isocyanid]bis(triphenylphosphan)rhodium-chlorid (12)*: 920 mg (1.00 mmol)  $RhCl(PPh_3)_3$  werden in 5 ml  $CH_2Cl_2$  suspendiert und unter Stickstoff mit 0.3 g (4.2 mmol) **1a** unter Rühren tropfenweise versetzt. Die Lösung wird augenblicklich grün, dann braun, gelb und schließlich rotgelb. Ein in geringer Menge gebildeter Feststoff wird abgetrennt und die nun klare Lösung vorsichtig mit Diethylether versetzt. Die gelben schuppenförmigen Kristalle werden abfiltriert, mit Aceton und Ether gewaschen und getrocknet. Sie sind in Wasser, Aceton, THF und Ether unlöslich, in  $CHCl_3$  und  $CH_2Cl_2$  etwas und in Nitromethan und Ethanol gut löslich. Schmp. 173–175 °C (Zers.), Ausb. 0.52 g (60%).

$C_{45}H_{45}ClN_3O_3P_2Rh$  (876.2) Ber. C 61.69 H 5.18 N 4.80 Gef. C 59.43 H 5.49 N 4.26

*Chlorotris(2-hydroxyethyl)isocyanid]bis(triphenylphosphan)rhodium-bis(triiodid)*: Man löst 0.20 g (0.23 mmol) **12** in wenig Ethanol und tropft eine Lösung von 0.13 g (0.5 mmol) Iod in Dichlormethan zu. Beim Versetzen mit Ether scheiden sich aus der tiefbraunen Lösung bräunliche Kriställchen ab, die isoliert und aus  $CH_2Cl_2$ /Ether umkristallisiert werden. Schmp. 150–152 °C (Zers.), Ausb. 0.23 g (60%).

$C_{45}H_{45}ClI_2N_3O_3P_2Rh$  (1637.6) Ber. C 33.01 H 2.77 N 2.57 Gef. C 33.15 H 2.93 N 2.26

*Tetrakis(2-hydroxyethyl)isocyanid]bis(triphenylphosphan)nickel-bis(hexafluorophosphat) (13)*: Eine Suspension von 650 mg (1.00 mmol)  $NiCl_2(PPh_3)_2$  in 30 ml Ethanol wird bei Raumtemp. mit 360 mg (5.00 mmol) **1a** in 10 ml Ethanol tropfenweise versetzt. Man rührt die entstandene rotbraune Lösung noch 30 min, kühlt auf 0 °C ab und fällt mit einer gesättigten Lösung von 320 mg (2.00 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in Methanol. Der gelbe feinpulvrige Nieder-

schlag wird abfiltriert, 3 mal mit 5 ml Dichlormethan gewaschen, i. Hochvak. getrocknet und aus Alkohol/Petrolether (60–80 °C) umgefällt. Schmp. 162–163 °C (Zers.), Ausb. 0.60 g (52%).

$C_{48}H_{50}F_{12}N_4NiO_4P_4$  (1157.6) Ber. C 49.80 H 4.36 N 4.84 Gef. C 49.66 H 4.38 N 4.60

*Bis*[(3-hydroxypropyl)isocyanid]diiodopalladium (**14a**): Zu einer Suspension von 0.36 g (1.00 mmol)  $PdI_2$  in Aceton tropft man unter Rühren solange **1d**, bis nur noch ein kleiner Teil des Bodenkörpers gelöst zurückbleibt, filtriert dann in eine möglichst weite Petrischale und läßt eindunsten. Die alsbald entstehenden ziegelroten Kriställchen werden filtriert, mit Petrolether (40 bis 60 °C) gewaschen und getrocknet. Sie sind in  $CH_2Cl_2$  und Aceton löslich, in Ether und Petrolether unlöslich. Schmp. 105 °C (Zers.), Ausb. 0.38 g (85%).

$C_8H_{14}I_2N_2O_2Pd$  (530.4) Ber. C 18.12 H 2.66 N 5.28 Gef. C 18.90 H 2.66 N 5.42

*Bis*[(5-hydroxypentyl)isocyanid]diiodopalladium (**14b**): Eine Suspension von 0.36 g (1.00 mmol)  $PdI_2$  in Aceton wird tropfenweise unter Rühren solange mit **1e** versetzt, bis alles  $PdI_2$  abreagiert hat. Man entfernt das Solvens i. Wasserstrahlvak., extrahiert das zurückbleibende rote Öl 6mal mit je 10 ml Ether, engt dann die Etherlösung auf die Hälfte ihres Volumens ein und überschichtet vorsichtig mit Petrolether (40–60 °C). Beim Stehenlassen scheiden sich orangegelbe Nadeln ab, die auf einer Fritte gesammelt werden. Schmp. 82 °C, Ausb. 0.46 g (ca. 80%).

$C_{12}H_{22}I_2N_2O_2Pd$  (586.7) Ber. C 24.57 H 3.78 N 4.80 Gef. C 25.00 H 4.02 N 4.86

[[*(Benzoyloxy)methyl*]isocyanid]pentacarbonylchrom (**15a**): 1.10 g (5.00 mmol) Hexacarbonylchrom werden in THF bestrahlt, bis keine CO-Entwicklung mehr feststellbar ist. Danach gibt man 0.65 g (4.00 mmol) [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid zu und rührt 90 min bei Raumtemp. Das THF wird i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, der verbleibende Rückstand i. Hochvak. getrocknet und das nicht umgesetzte Hexacarbonylchrom durch zweitägige Sublimation i. Hochvak. (Raumtemp.) entfernt. Der graue Rückstand wird in Petrolether (60–80 °C) aufgenommen, die Petroletherlösung über Filterzellulose filtriert und i. Wasserstrahlvak. bis zur beginnenden Trübung eingengt. Man beläßt 2 d bei –30 °C und sammelt dann die farblosen Nadeln auf einer Fritte. Noch anhaftendes Lösungsmittel wird i. Hochvak. entfernt. Schmp. 81–82 °C (Zers.), Ausb. 0.93 g (53%).

$C_{14}H_7CrNO_7$  (353.2) Ber. C 47.60 H 2.00 N 3.97 Gef. C 48.55 H 2.08 N 3.81

[[*(Benzoyloxy)methyl*]isocyanid]pentacarbonylwolfram (**15b**): 3.52 g (10.00 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in THF bis zur Entwicklung von ca. 200 ml CO bestrahlt und mit 1.45 g (9.00 mmol) [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid umgesetzt. Nach 90 min ist die ursprünglich orange-farbene Reaktionslösung tiefrot. Die Isolierung des Komplexes (gelbe nadelförmige Kristalle) erfolgt wie bei **15a**. Schmp. 93–94 °C (Zers.), Ausb. 3.30 g (68%). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ , int. TMS):  $\delta$  = 6.17 (s,  $CH_2$ ).

$C_{14}H_7NO_7W$  (485.0) Ber. C 34.56 H 1.44 N 2.88 Gef. C 35.49 H 1.63 N 2.95

*cis*-*Bis*[[*(benzoyloxy)methyl*]isocyanid]tetracarbonylchrom (**16**): Eine Lösung von 512 mg (2.00 mmol) **4** in 50 ml Dichlormethan wird bei Raumtemp. mit 725 mg (4.50 mmol) [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid 2 h gerührt. Man destilliert das Dichlormethan i. Ölpumpenvak. ab, trocknet den resultierenden Feststoff i. Hochvak. und löst darin enthaltene Verunreinigungen durch wiederholtes Digerieren mit Petrolether (60–80 °C) heraus. Schmp. 102–103 °C (Zers.), Ausb. 0.17 g (18%). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ , int. TMS):  $\delta$  = 5.89 (s,  $CH_2$ ).

$C_{22}H_{14}CrN_2O_8$  (486.4) Ber. C 54.33 H 2.90 N 5.76 Gef. C 55.95 H 3.06 N 5.58

*Bis*[[*(benzoyloxy)methyl*]isocyanid]dichloropalladium (**17a**): Zu einer Lösung von 1.54 g (4.00 mmol)  $PdCl_2(NCP)_2$  in 50 ml Dichlormethan tropft man 1.32 g (8.20 mmol) [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid und rührt 60 min. Die Reaktionslösung wird mit weiteren 20 ml Dichlormethan verdünnt, filtriert und auf ungefähr 25 ml eingengt. Im Kühlschrank entsteht über Nacht ein

gelblicher mikrokristalliner Niederschlag, der aus Aceton umkristallisiert wird. Schmp. 139 bis 140 °C (Zers.), Ausb. < 10%.

$C_{18}H_{14}Cl_2N_2O_4Pd$  (499.6) Ber. C 43.27 H 2.83 N 5.61 Gef. C 44.16 H 3.13 N 6.03

*Bis*{[(benzoyloxy)methyl]isocyanid}dibromopalladium (**17b**): Eine Suspension von 551 mg (2.10 mmol)  $PdBr_2$  in 50 ml Dichlormethan wird mit 692 mg (4.30 mmol) [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid versetzt und 60 min gerührt. Die Isolierung des Komplexes erfolgt wie bei **17a**. Schmp. 181–182 °C (Zers.), Ausb. 0.65 g (53%). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ , int. TMS):  $\delta = 6.32$  (s,  $CH_2$ ).

$C_{18}H_{14}Br_2N_2O_4Pd$  (588.4) Ber. C 36.73 H 2.40 N 4.76 Gef. C 34.56 H 2.24 N 4.77

*Bis*{[(benzoyloxy)methyl]isocyanid}diiodopalladium (**17c**): Zu einer Suspension von 720 mg (2.00 mmol)  $PdI_2$  in 50 ml Dichlormethan werden 692 mg (4.30 mmol) [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid gegeben. Man rührt 60 min und filtriert die resultierende rote Reaktionslösung. Nach Versetzen mit Pentan fällt die gelborange Titelverbindung in Pulverform aus. Schmp. 188–189 °C (Zers.), Ausb. 0.60 g (44%). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ , int. TMS):  $\delta = 6.32$  (s,  $CH_2$ ).

$C_{18}H_{14}I_2N_2O_4Pd$  (682.4) Ber. C 31.68 H 2.07 N 4.11 Gef. C 32.50 H 2.14 N 4.17

*Bis*{[(benzoyloxy)methyl]isocyanid}diiodoplatin (**18**): 449 mg (1.00 mmol)  $PtI_2$  werden in 50 ml Dichlormethan suspendiert und bei Raumtemp. mit 322 mg (2.00 mmol) [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid umgesetzt. Nach 2 h fügt man noch weitere 25 ml Dichlormethan hinzu, läßt kurz rühren und filtriert vom ungelösten Platin(II)-iodid ab. Aus dem klaren gelben Filtrat fällt **18** nach Einengen und Zugabe von Petrolether (60–80 °C) als gelbes Pulver aus. **18** ist in Aceton gut löslich. Schmp. 195–196 °C (Zers.), Ausb. 0.41 g (53%).

$C_{18}H_{14}I_2N_2O_4Pt$  (771.2) Ber. C 28.03 H 1.83 N 3.63 Gef. C 28.51 H 1.72 N 3.56

{[(Benzoyloxy)methyl]isocyanid}chlorokupfer (**19**): Eine Lösung von 792 mg (8.00 mmol) Kupfer(I)-chlorid in 100 ml Acetonitril wird mit 1.32 g (8.20 mmol) [(Benzoyloxy)methyl]isocyanid versetzt. Nach 20 h wird die gelbe Lösung i. Wasserstrahlvak. zur Trockne eingeeengt, der verbleibende Feststoff mit Ether gewaschen und mit Aceton extrahiert. Aus dem grünlichen Extrakt wird **19** mit Pentan gefällt. Schmp. 147–148 °C (Zers.), Ausb. 0.85 g (41%). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]Aceton$ , int. TMS):  $\delta = 6.02$  (s,  $CH_2$ ).

$C_9H_7ClCuNO_2$  (260.2) Ber. C 41.55 H 2.72 N 5.38 Gef. C 42.39 H 3.43 N 4.87

*Pentacarbonyl*{[3-(phenylcarbamoyloxy)propyl]isocyanid}chrom (**21**): Man versetzt eine Lösung von 0.28 g (1.00 mmol) **2d** in 30 ml absol.  $CH_2Cl_2$  mit 0.45 g (3.36 mmol) Phenylisocyanat und läßt eine Woche gut verschlossen stehen. Die gebildeten farblosen Kristalle werden abgesaugt und mit absol. Petrolether (40–60 °C) gewaschen. Schmp. 94–95 °C, Ausb. 0.36 g (90%).

$C_{16}H_{12}CrN_2O_7$  (396.3) Ber. C 48.50 H 3.05 N 7.07 Gef. C 48.80 H 3.01 N 7.24

*Pentacarbonyl*{[3-chlorpropyl]isocyanid}chrom (**24**): In eine siedende Lösung von 0.28 g (1.00 mmol) **2d** in 5 ml  $CH_2Cl_2$  und 10.00 mmol  $NEt_3$  wird unter Rückflußkochen 5 min ein langsamer Phosgenstrom geleitet. Nach Abkühlen der Lösung filtriert man vom gebildeten Ammoniumsalz ab, engt das Filtrat zur Trockene ein, nimmt in THF auf und filtriert erneut. Dann zieht man das Solvens ab und sublimiert das Rohprodukt i. Hochvak. bei 40 °C. Farblose Kristalle, Ausb. 88 mg (30%).

$C_9H_6ClCrNO_5$  (295.6) Ber. C 36.57 H 2.05 N 4.74 Gef. C 36.53 H 2.21 N 4.60

- 1) IX. Mitteil.: Lit.<sup>15)</sup>
- 2) K. Bartel und W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **86**, 588 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 600 (1974).
- 3) I. Ugi, U. Fetzler, U. Eholzer, H. Knupfer und K. Offermann, *Angew. Chem.* **77**, 492 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 472 (1965).
- 4) D. L. Cronin, J. R. Wilkinson und L. J. Todd, *J. Magn. Reson.* **17**, 353 (1975); E. Singleton und H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 209 (1983).
- 5) N. J. Koole, D. Knol und M. J. A. de Bie, *J. Magn. Reson.* **21**, 499 (1976).
- 6) R. G. Gillis und J. L. Occolowitz, *J. Org. Chem.* **28**, 2924 (1963).
- 7) W. Benz, in *Methoden der Analyse in der Chemie*, Akad. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. M. 1969.
- 8) I. Hagedorn, *Angew. Chem.* **75**, 305 (1963).
- 9) 9a) W. A. Böll, F. Gerhart, A. Nürrenbach und U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **82**, 482 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 458 (1970); U. Schöllkopf und P. Böhme, *Angew. Chem.* **83**, 490 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 491 (1971). – 9b) U. Schöllkopf und R. Jentsch, *Angew. Chem.* **85**, 355 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 323 (1973).
- 10) E. Bär und W. P. Fehlhammer, in Vorbereitung.
- 11) W. Beck, W. Weigand, U. Nagel und M. Schaal, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 12) G. J. Baird und S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* **262**, 215 (1984).
- 13) P. G. Gassman und T. L. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5849 (1982); G. O. Spessard, A. R. Ritter, D. M. Johnson und A. M. Montgomery, *Tetrahedron Lett.* **24**, 655 (1983).
- 14) Vgl. z. B. W. P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **30**, 187 (1982).
- 15) B. Weinberger, F. Degel und W. P. Fehlhammer, *Chem. Ber.* **118**, 51 (1985).
- 16) J. Chatt, R. L. Richards und G. H. D. Royston, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1433.
- 17) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert und P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 644.
- 18) W. P. Fehlhammer, T. Kemmerich und W. Beck, *Chem. Ber.* **112**, 468 (1979).
- 19) U. Plaia, H. Stolzenberg und W. P. Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 20) K. Bartel, Dissertation, Univ. München 1976.
- 21) J. W. Dart, M. K. Lloyd, R. Mason, J. A. McCleverty und J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1747.
- 22) E. Bordignon, U. Croatto, U. Mazzi und A. A. Orio, *Inorg. Chem.* **13**, 935 (1974).
- 23) J. W. Dart, M. K. Lloyd, R. Mason und J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2046.
- 24) P. R. Branson, R. A. Cable, M. Green und M. K. Lloyd, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 364.
- 25) W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl und Anh Thu Liu, *Chem. Ber.* **118**, 2235 (1985), nachstehend.
- 26) L. Malatesta und F. Bonati, *Isocyanide Complexes of Metals*, Wiley – Interscience, New York 1965.
- 27) Cu-Metall löst sich in purem **1a** langsam auf; im IR-Spektrum der Reaktionslösung erscheint neben Oxazolinabsorptionen auch eine Bande bei  $2174\text{ cm}^{-1}$  (Cu(O)CNCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-Spezies?).
- 28) G. Höfle, *Angew. Chem.* **86**, 679 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 679 (1974).
- 29) H. Menzel, W. P. Fehlhammer und W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 201 (1982).
- 30) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- 31) R. Singler und R. D. Feltham, *Inorg. Synth.* **12**, 238 (1970).
- 32) F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1780 (1961).
- 33) M. C. Browning, R. F. B. Davies, D. J. Morgan, L. E. Sutton und L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4816.
- 34) J. Moffat, M. V. Newton und G. J. Papenmeier, *J. Org. Chem.* **27**, 4058 (1962).
- 35) D. S. Matteson und R. A. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3761 (1968).

[191/84]