

γ -Oxoisocyanid-Komplexe von Eisen(II), Ruthenium(II), Palladium(II) und Platin(II) aus Cyano-Komplexen und α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen in Gegenwart von $\text{Et}_2\text{O} - \text{HBF}_4$. Kristallstrukturanalyse von *cis*-(phen)₂Fe[CNC(CH₃)₂CH₂C(O)CH=C(CH₃)₂]₂²⁺(BF₄⁻)₂

Wolfgang Weigand, Ulrich Nagel und Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Eingegangen am 15. August 1989

Key Words: Isocyanide complexes / γ -Oxoisocyanide complexes / Cyano complexes of iron(II), ruthenium(II), palladium(II), platinum(II)**Pseudohalogeno Metal Compounds, LXXIII¹⁾.** – γ -Oxoisocyanide Complexes of Iron(II), Ruthenium(II), Palladium(II), and Platinum(II) from Cyano Complexes and α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds in the Presence of $\text{Et}_2\text{O} - \text{HBF}_4$. Crystal Structure of *cis*-(phen)₂Fe[CNC(CH₃)₂CH₂C(O)CH=C(CH₃)₂]₂²⁺(BF₄⁻)₂

Reactions of *trans*-(R₃P)₂M(CN)₂ (M = Pd, Pt), *cis*-[(phen)₂Fe(CN)₂], Cp(dppe)Fe(CN), and Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) with several α,β -unsaturated ketones in the presence of $\text{Et}_2\text{O} - \text{HBF}_4$ yield complexes containing the γ -oxoisocyanide ligand: *trans*-[(R₃P)₂M(CN-CR¹R²-CHR³-C(O)R⁴)₂]₂²⁺(BF₄⁻)₂ (**5**–**8**), *trans*-[(R₃P)₂Pt(CN)(CN-CR¹R²-CHR³-C(O)R⁴)]⁺ BF₄⁻ (**9**), *cis*-[(phen)₂Fe(CN-CR¹R²-CHR³-C(O)R⁴)₂]₂²⁺(BF₄⁻)₂ (**10**), and

[CpL₂M(CN-CR¹R²-CHR³-C(O)R⁴)]⁺ BF₄⁻ (**11**, **12**) (M = Fe, Ru; L = PPh₃, 1/2 dppe). The compounds were characterized by their spectroscopic data, **10g** by X-ray crystallography. The carbonyl function of the coordinated ligands could be reduced by NaBH₄/CeCl₃·6H₂O in some cases to give complexes of γ -hydroxyisocyanide and oxazine-2-ylidene ligands.

Die Synthese von neuartigen, funktionalisierten Isocyaniden an Metallkomplexen gewinnt seit einigen Jahren zunehmendes Interesse, wobei im Mittelpunkt die Stabilisierung im freien Zustand nicht existenter Isocyanide steht. Die ersten Vertreter – Komplexe mit Isoblausäure, |C≡N–H, dem Grundkörper der Isocyanide – wurden bereits vor längerer Zeit hergestellt^{2–5}. Bei der Reaktion von Hexacyanoferrat(II) mit Trialkyloxonium-Salzen in Aceton wurden Komplexe isoliert, die den γ -Oxoisocyanid-Liganden aufweisen⁶. Zum gleichen Produkt führt auch die Umsetzung von [Fe(CN)₆]⁴⁻ mit Mesityloxid in Anwesenheit von $\text{Et}_2\text{O} - \text{HBF}_4$ ^{6b}. Von Fehlhammer und Mitarbeitern⁷ wurde vor kurzem über entsprechende Reaktionen der Isoblausäure-Komplexe (OC)₅M–CNH (M = Cr, Mo, W) mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen berichtet und der Mechanismus dieser Reaktion diskutiert. Zu weiteren Komplexen mit funktionalisierten, in freiem Zustand instabilen Isocyaniden gelangt man z.B. durch Umsetzung der koordinierten Isoblausäure mit Oxirane und Aziridine⁸, mit Heteroallenen⁹ und von Metallcyaniden mit 1,3-Dioxoleonium-tetrafluoroboraten¹⁰. Für weitere Methoden sei auf zwei Übersichtsartikel verwiesen^{11,12}.

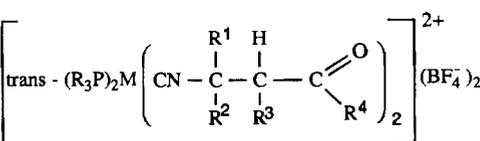
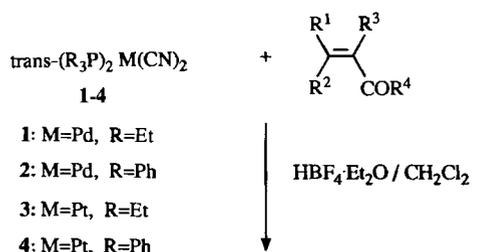
Reaktionen von Metallcyaniden mit α,β -ungesättigten Ketonen

Die Metallcyanide *trans*-(R₃P)₂Pd(CN)₂ (**1**: R = Et; **2**: R = Ph) reagieren in Dichlormethan mit den entsprechen-

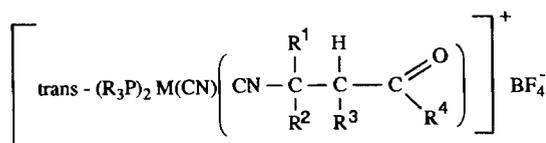
den α,β -ungesättigten Ketonen unter Zusatz einer 54proz. Ether-Lösung von Tetrafluoroborsäure innerhalb 17–48 Stunden zu den dikationischen Isocyanid-Komplexen **5a–c** und **6a, b**. Da die Palladium-Komplexe **1** und **2** mit Tetrafluoroborsäure leicht HCN verlieren, muß die Säurekomponente langsam zur Mischung von Metallcyanid und Keton gegeben werden. Bei der Umsetzung mit 2-Cyclohexen-1-on wurde vollständige Abspaltung von Blausäure beobachtet. Das IR-Spektrum des Produkts weist nurmehr $\nu(\text{CH})$ -, $\nu(\text{C}=\text{O})$ und $\nu(\text{BF}_4)$ -Banden auf¹³. Die durch Ausfällen mit Ether erhaltenen farblosen bis beigefarbenen, mikrokristallinen Verbindungen **5a–6b** zeigen eine merkliche Tendenz zur Retro-Michael-Addition; die hierbei entstehende Tetrafluoroborsäure setzt anschließend Blausäure aus dem Cyano-Komplex frei. In Lösung (CH₂Cl₂, CHCl₃, DMSO, EtOH) zersetzen sich **5c**, **6a** und **6b** bereits nach wenigen Minuten. Sehr viel stabiler sind die Platin(II)-Komplexe **7a–8c**, ebenso wie die entsprechenden in situ erzeugten Isoblausäure-Komplexe. Versetzt man die Metallcyanide (Ph₃P)₂M(CN)₂ (M = Ni, Pd, Pt) in Dichlormethan mit Tetrafluoroborsäure, beobachtet man eine starke Zunahme der Blausäure-Entwicklung in der Reihenfolge Pt(II) < Pd(II) < Ni(II).

Die Synthese und Isolierung der Platin-Komplexe **7a–8c** erfolgen analog wie bei den Palladium-Verbindungen. Bei der Reaktion von **3** mit Mesityloxid bildet sich neben schwerlöslichem **7b** auch die gut lösliche Monoisocyanid-

Verbindung **9a**. So können die beiden Komplexe quantitativ getrennt werden. Nach einer Reaktionszeit von drei Tagen erhält man fast nur noch **7b**. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch bei der Reaktion von **3** und **4** mit 1,3-Dioxolenium-tetrafluoroborat gemacht¹⁰. Daß bei der Umsetzung von **4** mit (*R*)-(+)-Pulegon nur **9b** entsteht, ist wohl auf sterische Gründe zurückzuführen.



5a - 8c



9a,9b

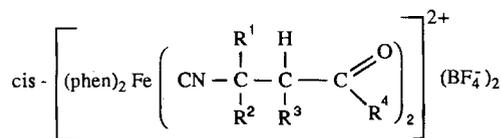
	5a	5b	5c	6a	6b	7a	7b	7c
M	Pd	Pd	Pd	Pd	Pd	Pt	Pt	Pt
R	Et	Et	Et	Ph	Ph	Et	Et	Et
R ¹	H	H	Me	H	Me	H	Me	H
R ²	H	H	Me	H	Me	H	Me	Me
R ³	H	H	H	H	H	H	H	H
R ⁴	Me	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et

	7d	8a	8b	8c	9a	9b
M	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt	Pt
R	Et	Ph	Ph	Ph	Et	Ph
R ¹	Me	H	H	H	Me	Me
R ²	Me	H	H	Me	Me	Me
R ³	CH ₂ CH ₂	H	H	H	H	CH ₂ CH ₂
R ⁴	CH ₂ CHCH ₃	Me	Et	Et	Me	CH ₂ CHCH ₃

Sehr stabile γ -Oxoisocyanid-Komplexe **10a-g** bilden sich aus *cis*-Dicyanobis(1,10-phenanthrolin)eisen(II); diese sind die ersten (1,10-Phenanthrolin)eisen(II)-Komplexe mit funktionalisierten Isocyanid-Liganden. Die Verbindung (phen)₂Fe(CN)₂ zeigt zweibasische Eigenschaften¹⁴; der entsprechende Bis(isoblausäure)-Komplex ist *cis*-konfiguriert¹⁵⁻¹⁸.

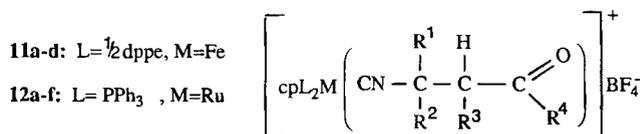
Diesen Komplex [(phen)₂Fe(CNH)₂]²⁺ erhalten wir durch Zugabe von Et₂O-HBF₄ im Überschuß zur violetten Suspension von (phen)₂Fe(CN)₂ in Ethanol; nach etwa 30 min entsteht eine intensiv rote, klare Lösung. Erst dann wird das α,β -ungesättigte Keton zugegeben. Schließlich führten wir die gleichen Reaktionen mit den Cyanokomplexen Cp(Ph₃P)₂RuCN und Cp(dppe)FeCN durch. Die *N*-Alkylierung dieser Verbindungen erfolgt sehr leicht mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten¹⁹. Da die Nucleophilie des Cyano-Stickstoffatoms in diesen beiden Komplexen besonders hoch ist, kann auch mit milden Elektrophilen wie Alkyljodid, Allylbromid, Benzylbromid oder 2-Iodethanol eine Alkylierung erzielt werden¹⁹.

Die Komplexe **11a-d** und **12a-f** lassen sich durch Zugabe von Tetrafluoroborsäure und der ungesättigten Carbonylkomponente zu einer Lösung der Cyanokomplexe in Dichlormethan bei Raumtemperatur gewinnen. Zunächst entsteht der hellgelbe Isoblausäure-Komplex [CpL₂M(CNH)]⁺ (M = Fe, Ru); nach einigen Stunden erfolgt ein Farbwechsel nach intensiv grün, der das Vorliegen eines stabilen BF₃-Adduktes anzeigt²⁰. Bemerkenswert ist die jeweils nur einmalige Addition der Metallcyanide an Phoron zu **10g** und **12e**. Mit H₄Fe(CN)₆ erfolgt hingegen die Bindung des Phorons intermolekular an zwei Cyanogruppen²¹. Erfolglos verliefen die Reaktionen mit Cp(Ph₃P)(CO)FeCN; nach analytischen und spektroskopischen Befunden entstehen hier nicht weiter untersuchte Gemische. Erwähnt wer-



10a-g

	10a	10b	10c	10d	10e	10f	10g
R ¹	H	H	Me	H	H	Me	Me
R ²	H	H	Me	Me	R ² ,R ⁴ = (CH ₂) ₃	Me	Me
R ³	H	H	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{-H}_2\text{C-CH}_2 \\ \\ \text{-H}_2\text{C-CH-CH}_3 \end{array}$	H
R ⁴	Me	Et	Me	Et			CH=C(CH ₃) ₂



	11a,12a	11b,12b	11c,12c	11d,12d	12e	12f
R ¹	H	Me	H	Me	Me	H
R ²	H	Me	R ² ,R ⁴ =(CH ₂) ₃	Me	Me	Me
R ³	H	H	H	$\begin{array}{c} \text{-H}_2\text{C-CH}_2 \\ \\ \text{-H}_2\text{C-CH-CH}_3 \end{array}$	H	H
R ⁴	Me	Me				Et

den sollte in diesem Zusammenhang die Reaktion von α,β -ungesättigten Ketonen mit *tert*-Butylisocyanid in Anwesenheit von TiCl_4 . Hier entstehen β -Cyanketoverbindungen²².

Spektroskopische Daten

Die *IR-Banden* (Tab. 1) von **5a–6b**, **7a–8c**, **9a, b**, **10a–g**, **11a–d** und **12a–f** lassen sich problemlos zuordnen. Die um $80–130\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen verschobenen $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorptionen in allen Verbindungen können als typisch für kationische Komplexe mit Isocyanid-Liganden angesehen werden. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden tertiärer und primärer Isocyanide unterscheiden sich um ca. 20 cm^{-1} ⁷⁾. Ein Beweis für die *trans*-Struktur der Komplexe **5a–8c** ist das Auftreten nur einer scharfen $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Absorption in Lösung. Die *cis*-Geometrie in den Komplexen **10a–g** hingegen wird durch die beiden Banden bei 1618 bzw. 1611 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C})$] und 1687 bzw. 1682 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$] belegt; die Ketobanden der übrigen Komplexe findet man zwischen 1708 und 1720 cm^{-1} .

Die ¹H-NMR-Spektren (vgl. Exp. Teil) entsprechen den Erwartungen und können teilweise mit früheren Daten verglichen werden^{6b)}. Die chemischen Verschiebungen der Pro-

tonen am Isocyanid-Liganden liegen für die Et_3P -Komplexe durchwegs bei tieferem Feld als für die Ph_3P -Analoge. Am stärksten macht sich dieser Effekt bei den Protonen am α -Kohlenstoffatom – bezüglich der CN-Gruppe – bemerkbar (etwa 1 ppm).

Nicht feststellbar sind ⁴J(¹H-¹⁹⁵Pt)-Kopplungen der α -ständigen Protonen²³⁾. Von einigen Palladium-Komplexen (**5b**, **6a**, **6b**) konnten wegen rascher Zersetzung in Lösung keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden. In den 1,10-Phenanthrolin-Isocyanid-Komplexen ist das Eisen-Atom chiral. Die damit diastereotopen geminalen Methylengruppen am α -Kohlenstoffatom in **10c**, **10f** und **10g** sind durch je zwei Singuletts zu erkennen.

Die Lage der Isocyanidkohlenstoff-Resonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum (vgl. Exp. Teil) ist von besonderem Interesse, da die Detektion – bedingt durch eine lange T_1 -Zeit dieses Atoms und durch die Nachbarschaft zu einem ¹⁴N-Atom – häufig Schwierigkeiten bereitet. Für die Komplexe **7c**, **8c** und *trans*- $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{CN}-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)_2)^{2+}(\text{BF}_4^-)_2]$ ^{6b)} findet man bei 118.5 , 118.6 bzw. 117.7 ppm die wenig intensiven, breiten Signale für das Isocyanidkohlenstoff-Atom. Ähnliche chemische Verschiebungen wurden auch für Verbindungen des Typs *trans*- $[(\text{PR}_3)_2\text{XPt}(\text{CNR})]^+\text{BF}_4^-$ ($\text{X} = \text{Hal}$) beobachtet. ¹J(¹³C-¹⁹⁵Pt) ist jedoch hier um etwa 300 Hz größer als in unseren Beispielen²⁴⁾. Eine Erklärung hierfür ist der im Vergleich zum Halogenid stärkere *trans*-Einfluß der Isocyanid-Liganden. Eine ¹³C-¹⁴N-Kopplung wie in den freien Isocyaniden ist in keinem Fall beobachtbar²⁵⁾.

Die *trans*-Geometrie der monokationischen Komplexe **9a** und **9b** wird durch das Singulett im ³¹P-NMR-Spektrum

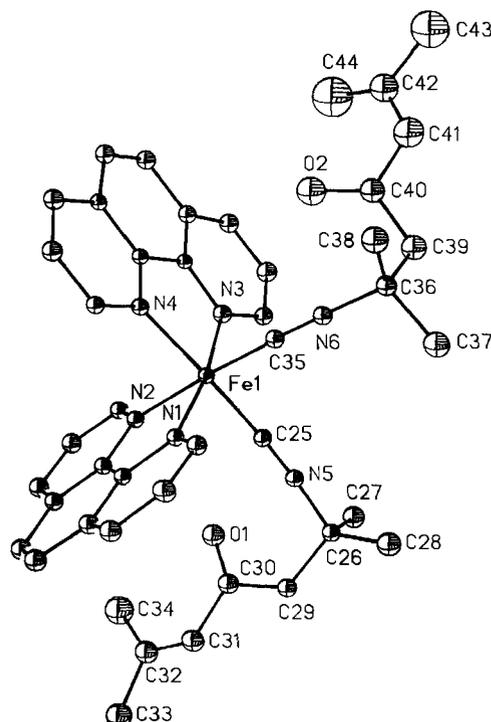


Abb. 1. Struktur von **10g** im Kristall. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

Tab. 1. Charakteristische IR-Absorptionen (cm^{-1} , in KBr) von **5–13**^{a)}

Verb.	$\nu(\text{C}\equiv\text{NR})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{BF}_4)$	Sonstige
5a	2230s	1713s	1055br,vs	
5b	2223s	1709s	1050br,vs	
5c	2277ssh	1711s	1053br,vs	2118w(νCN)
6a	2245m	1713s	1048br,v	2183w(νCN)
6b	2225m	1715s	1050br,vs	2180w,2115w(νCN)
7a	2228s	1714s	1048sbr	
7b	2232vs	1712vs	1081sbr	
7c	2223vs/2237vs ^{b)}	1710vs	1050vsbr	
7d	2210s	1708s	1050sbr	2122w(νCN)
8a	2230s,2250sh	1717s	1052vsbr	
8b	2237s	1713s	1053vsbr	2140vw(νCN)
8c	2228ssh/2247s ^{b)}	1714s	1055vsbr	
9a	2230s	1718s	1070sbr	2142w,2125w(νCN), 2143m(νCN)
9b	2225s	1708s	1050vsbr	3400mbr(νOH) 3400mbr(νOH)
10a	2200s,2180s	1713s	1052sbr	3409mbr(νOH) 2082wsh(νCN)
10b	2198s,2172s	1709s	1052sbr	3400mbr(νOH) 2082vw(νCN)
10c	2182s,2158s	1715s	1050sbr	3405mbr(νOH)
10d	2192s,2168s	1710s	1052sbr	3400mbr(νOH)
10e	2189s,2153s	1711s	1052sbr	3409mbr(νOH) 2082wsh(νCN)
10f	2183s,2163s	1708s	1052sbr	3400mbr(νOH)
10g	2183s,2162	1714m,1687s	1052sbr	1618s ^{c)} ($\nu\text{C}=\text{C}$)
11a	2135s	1710s	1043sbr	
11b	2120s	1713s	1050sbr	
11c	2107s	1720s	1050sbr	
11d	2108s	1710s	1047sbr	
12a	2140s	1712s	1052sbr	
12b	2125s	1715m	1049sbr	
12c	2113s	1710s	1044sbr	
12d	2122s	1707s	1046sbr	
12e	2121s	1682m	1045sbr	1611m ^{c)} ($\nu\text{C}=\text{C}$)
12f	2123s	1710m	1046sbr	
13a	2120s		1045sbr	3390mbr(νOH)
13b	2132s		1055sbr	3400mbr(νOH)
13c	2140s		1055sbr	3400mbr(νOH)
13d	2145s		1050sbr	1520m($\nu_{\text{as}}\text{N}-\text{C}-\text{O}$) 3390mbr(νOH) 1524($\nu_{\text{as}}\text{N}-\text{C}-\text{O}$)

^{a)} Perkin-Elmer 325. – ^{b)} In CHCl_3 . – ^{c)} Konjugiert mit ($\text{C}=\text{O}$)-Gruppe.

(vgl. Exp. Teil) gestützt. $^1J(^{31}\text{P}-^{195}\text{Pt})$ ist für diese Verbindungen um ca. 160 Hz größer als für die dikationischen, entsprechend der geringeren Gesamtladung der Komplexe¹⁰⁾.

Kristallstruktur von 10g

Der Komplex **10g** besitzt eine verzerrt oktaedrische Struktur (Abb. 1), wobei an das zentrale Eisen-Atom zwei

Tab. 2. Atomkoordinaten von **10g**^{a)}

	x	y	z	U_{eq}
Fe(1)	2200(1)	2361(1)	2343(1)	29(1)
N(1)	4328(6)	3183(4)	2365(3)	33(2)
N(2)	1820(6)	3195(4)	1591(3)	32(2)
C(1)	5582(8)	3114(6)	2750(4)	43(3)
C(2)	7001(8)	3692(6)	2655(5)	51(3)
C(3)	7154(8)	4348(6)	2179(5)	49(3)
C(4)	5856(7)	4461(5)	1782(4)	38(3)
C(5)	4475(7)	3844(5)	1884(3)	33(2)
C(6)	3109(7)	3862(5)	1484(4)	33(3)
C(7)	3140(8)	4537(6)	986(4)	40(3)
C(8)	1737(9)	4508(6)	598(5)	50(3)
C(9)	443(9)	3843(6)	720(4)	44(3)
C(10)	507(8)	3196(6)	1219(4)	38(3)
C(11)	5868(9)	5139(6)	1270(5)	48(3)
C(12)	4564(9)	5196(6)	910(4)	45(3)
N(3)	64(6)	1464(5)	2173(3)	36(2)
N(4)	2323(6)	1209(4)	1549(3)	30(2)
C(13)	-1029(8)	1604(6)	2524(4)	41(3)
C(14)	-2488(9)	910(7)	2329(4)	49(3)
C(15)	-2834(8)	52(6)	1767(4)	45(3)
C(16)	-1669(7)	-146(6)	1410(4)	37(3)
C(17)	-261(7)	589(5)	1633(3)	31(2)
C(18)	969(7)	451(5)	1298(3)	29(2)
C(19)	745(7)	-440(5)	744(3)	33(3)
C(20)	2005(8)	-525(6)	448(4)	40(3)
C(21)	3344(8)	238(6)	687(4)	38(3)
C(22)	3476(8)	1099(5)	1246(4)	36(3)
C(23)	-1891(8)	-1052(6)	849(4)	43(3)
C(24)	-718(9)	-1186(6)	538(4)	45(3)
C(25)	1995(8)	3429(6)	3037(4)	37(3)
N(5)	1938(7)	4156(5)	3457(3)	39(2)
C(26)	1982(8)	5110(6)	3959(4)	41(3)
C(27)	360(10)	5070(7)	4048(5)	56(3)
C(28)	2902(11)	5133(8)	4685(5)	62(4)
C(29)	2709(9)	6057(6)	3651(4)	43(3)
C(30)	1986(9)	6128(7)	2917(5)	49(3)
O(1)	905(7)	5413(5)	2544(3)	60(2)
C(31)	2745(10)	7127(8)	2694(5)	62(4)
C(32)	2297(12)	7491(7)	2137(5)	64(4)
C(33)	3159(14)	8559(9)	2023(6)	82(5)
C(34)	905(16)	6957(11)	1578(7)	102(6)
C(35)	2644(8)	1659(6)	3063(4)	38(3)
N(6)	2842(7)	1233(5)	3542(3)	39(2)
C(36)	2916(9)	716(6)	4148(4)	44(3)
C(37)	3722(11)	1573(8)	4821(5)	69(4)
C(38)	3774(11)	-63(8)	4009(6)	66(4)
C(39)	1303(10)	177(8)	4228(5)	61(4)
C(40)	352(10)	-692(8)	3610(5)	63(4)
O(2)	467(9)	-660(6)	2983(4)	94(3)
C(41)	-674(16)	-1612(11)	3806(7)	116(7)
C(42)	-1917(14)	-2311(9)	3344(6)	88(5)
C(43)	-2890(22)	-3168(16)	3637(8)	223(12)
C(44)	-2614(22)	-2131(21)	2707(10)	247(16)
B(1)	8229(11)	1962(8)	4400(5)	46(4)
F(1)	7407(7)	2351(5)	3921(3)	86(3)
F(2)	7932(7)	905(4)	4194(3)	75(2)
F(3)	9735(6)	2466(5)	4437(4)	89(3)
F(4)	7850(8)	2176(5)	5076(3)	85(3)
B(2)	5991(9)	2541(7)	179(5)	40(3)
F(5)	4707(4)	2769(3)	342(2)	51(2)
F(6)	7003(5)	3437(5)	84(4)	91(3)
F(7)	6659(5)	2180(4)	737(3)	58(2)
F(8)	5597(6)	1753(5)	-437(3)	83(3)

^{a)} Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

1,10-Phenanthrolin- und zwei Isocyanid-Liganden *cis*-koordiniert sind. Die Abstände (Tab. 3) Fe–C(25) bzw. Fe–C(35) betragen 185.6(8) bzw. 185.8(9) pm und die der Cyanogruppen C(25)–N(5) und C(35)–N(6) 118(1) und 118(1) pm und sind mit denen in $[\text{Fe}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)_6)^{2+}(\text{BF}_4^-)_2]$ vergleichbar^{6b)}. Das Vorliegen des α,β -ungesättigten Keton-Struktur-Elements erklärt die relativ langen C(30)–O(1) bzw. C(40)–O(2)- [123.1(8) bzw. 122(1) pm] und die gegenüber normalen C=C-Bindungen längeren C(31)–C(32)- bzw. C(41)–C(42)-Bindungsabstände [131(2) bzw. 137(2) pm]. Die beiden Fe–C \equiv N-Gruppen sind nahezu senkrecht angeordnet (Tab. 3). Ebenso steht der Isocyanid-Ligand orthogonal zur Ebene, die durch N(4)–Fe–N(3) bzw. N(2)–Fe–N(1), aufgespannt wird. Die Atom-Gruppierungen C(25)–N(5)–C(26) und C(35)–N(6)–C(36) sind, wie häufig beobachtet, leicht gewinkelt [175.2(7), 173.2(8)°].

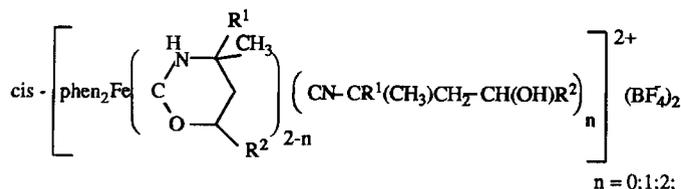
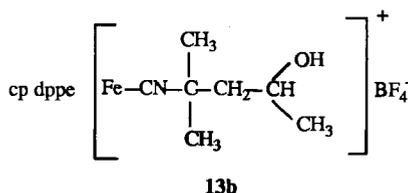
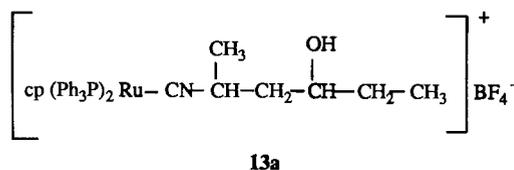
Tab. 3. Ausgewählte Bindungs-Längen (pm) und -winkel (°) von **10g**

Fe(1)–N(1)	198.9(5)	C(30)–C(31)	149.1(13)
Fe(1)–N(4)	201.8(6)	C(32)–C(34)	149.9(15)
C(25)–N(5)	117.7(10)	C(36)–C(37)	152.8(10)
C(26)–C(28)	153.0(12)	C(39)–C(40)	150.2(11)
C(30)–O(1)	123.1(8)	C(41)–C(42)	137.3(15)
C(32)–C(33)	150.4(15)	Fe(1)–N(3)	198.9(5)
N(6)–C(36)	144.7(11)	Fe(1)–C(35)	185.8(9)
C(36)–C(39)	152.6(12)	C(26)–C(27)	154.3(12)
C(40)–C(41)	147.5(17)	C(29)–C(30)	150.8(12)
C(42)–C(44)	139.7(25)	C(31)–C(32)	131.1(15)
Fe(1)–N(2)	201.8(6)	C(35)–N(6)	117.8(11)
Fe(1)–C(25)	185.6(8)	C(36)–C(38)	150.2(15)
N(5)–C(26)	145.5(10)	C(40)–O(2)	122.0(13)
C(26)–C(29)	151.4(11)	C(42)–C(43)	149.2(22)
N(1)–Fe(1)–N(2)	82.1(2)	N(1)–Fe(1)–N(3)	171.9(2)
N(2)–Fe(1)–N(3)	93.6(2)	N(1)–Fe(1)–N(4)	90.8(2)
N(2)–Fe(1)–N(4)	89.1(2)	N(3)–Fe(1)–N(4)	82.2(2)
N(1)–Fe(1)–C(25)	91.0(3)	N(2)–Fe(1)–C(25)	88.2(3)
N(3)–Fe(1)–C(25)	95.8(3)	N(4)–Fe(1)–C(25)	176.6(3)
N(1)–Fe(1)–C(35)	95.2(3)	N(2)–Fe(1)–C(35)	176.7(2)
N(3)–Fe(1)–C(35)	89.3(3)	N(4)–Fe(1)–C(35)	92.7(3)
C(25)–Fe(1)–C(35)	90.0(4)	Fe(1)–C(25)–N(5)	175.2(7)
C(25)–N(5)–C(26)	175.2(7)	N(5)–C(26)–C(27)	109.0(5)
N(5)–C(26)–C(28)	107.9(7)	C(27)–C(26)–C(28)	110.1(7)
N(5)–C(26)–C(29)	108.3(6)	C(27)–C(26)–C(29)	110.6(7)
C(28)–C(26)–C(29)	111.1(6)	C(26)–C(29)–C(30)	118.0(6)
C(29)–C(30)–O(1)	122.3(8)	C(29)–C(30)–C(31)	113.0(6)
O(1)–C(30)–C(31)	124.7(8)	C(30)–C(31)–C(32)	128.2(8)
C(31)–C(32)–C(33)	120.9(8)	C(31)–C(32)–C(34)	126.2(9)
C(33)–C(32)–C(34)	112.9(10)	Fe(1)–C(35)–N(6)	175.1(7)
C(35)–N(6)–C(36)	173.3(8)	N(6)–C(36)–C(37)	107.5(7)
N(6)–C(36)–C(38)	109.2(7)	C(37)–C(36)–C(38)	110.5(7)
N(6)–C(36)–C(39)	107.5(7)	C(37)–C(36)–C(39)	110.0(7)
C(38)–C(36)–C(39)	111.9(7)	C(36)–C(39)–C(40)	116.8(8)
C(39)–C(40)–O(2)	121.9(9)	C(39)–C(40)–C(41)	116.3(9)
O(2)–C(40)–C(41)	121.7(8)	C(40)–C(41)–C(42)	124.0(12)
C(41)–C(42)–C(43)	117.5(12)	C(41)–C(42)–C(44)	125.6(14)
C(43)–C(42)–C(44)	114.1(13)		

Reduktion der Carbonylgruppe des γ -Oxoisocyanidliganden zur Alkoholfunktion

In **11b** und **12f** läßt sich, wie in $[\text{Fe}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O}-\text{CH}_3)_6)^{2+}(\text{BF}_4^-)_2]$, mit NaBH_4 und $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ die Keto-Gruppe zur Hydroxygruppe reduzieren^{6b,26)}. Im IR-Spektrum (vgl. Exp. Teil) des Produktes **13b** tritt eine $\nu(\text{OH})$ -Bande bei 3400 cm^{-1} auf, während die $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Schwingung verschwunden ist. Eine Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ -Bande um etwa $40 - 50\text{ cm}^{-1}$ nach kleineren Wellenzahlen tritt bei den γ -Hydroxyisocyanid-Komplexen **13c** und **13d** auf.

Neu hinzu kommt bei **13c** und **13d** eine Bande bei ca. 1520 cm^{-1} , die typisch für das Carben-Strukturelement $\text{Fe}=\text{C}(\text{O})-\text{NH}$.^{6b,27} ist. Auch das breite Resonanzsignal bei 9.5 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (vgl. Exp. Teil) von **13c** beweist die intramolekulare Cyclisierung des γ -Hydroxyisocyanids zum Oxazin-2-yliden-Liganden, die schon mehrfach beobachtet wurde²⁷.



13c: $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$

13d: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$

Durch die Reduktion der Ketogruppe in **12f** entstehen zwei Diastereoisomere mit einer erwartungsgemäß nur sehr geringen Diastereoselektivität ($\text{dr} = 3:2$). Bei der Reduktion von **10a** und **10g** werden teils die γ -Hydroxyisocyanid-Liganden abgespalten (Isocyanid-Geruch!), teils bilden sich auch die α,β -ungesättigten Ketone zurück. Eine quantitative Retro-Michael-Reaktion erhält man beim Reduktionsversuch von **8c**; das isolierte Produkt kann spektroskopisch als Edukt **4** identifiziert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich für die Förderung unserer Arbeiten. W. W. ist dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktoranden-Stipendium zu besonderem Dank verpflichtet. Den Herren J. Kenndoff und P. Schoderböck gilt unser Dank für experimentelle Mitarbeit, Herrn M. Steimann für Mithilfe bei der Kristallstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Geräte ^{a)} Varian EM 360 (60 MHz); ^{b)} Varian FT-80; ^{c)} Jeol FX-90; ^{d)} Bruker 200 MHz; ^{e)} TMS als interner Standard; ^{f)} 75proz. H_3PO_4 als externer Standard, ^{g)} deuteriertes Lösungsmittel als interner Standard. — Folgende Verbindungen wurden nach teilweise leicht modifizierten Literaturvorschriften hergestellt: *trans*-(R_3P)₂ $\text{M}(\text{CN})_2$ ($\text{R} = \text{Et}$ ²⁸, $\text{R} = \text{Ph}$ ²⁹, $\text{M} = \text{Pd}$, Pt), *cis*-(phen)₂ $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³⁰, $\text{Cp}(\text{dppe})\text{Fe}(\text{CN})$ ³¹ und $\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ru}(\text{CN})$ ³².

Reaktionen von *trans*-(Et_3P)₂ $\text{M}(\text{CN})_2$ (**1**: $\text{M} = \text{Pd}$; **3**: $\text{M} = \text{Pt}$) mit α,β -ungesättigten Ketonen. — Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV1): Eine Lösung von etwa 0.2–0.4 mmol **1** bzw. **3** in 3–6 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren mit 4–5 Moläquivalenten $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ (54proz. Lösung in Ether) bei Raumtemp. versetzt. Zu der klaren, farblosen Lösung tropft man dann langsam eine Lösung von 4–5 Moläquivalenten des α,β -ungesättigten Ketons in 1–2 ml CH_2Cl_2 . Die klare Lösung verfärbt sich innerhalb 5–12 h von anfangs hellgelb nach orange oder rotbraun. Dann gibt man das Reaktionsgemisch in etwa 30–50 ml Ether, wobei teils ein braunes Pulver, teils ein Öl entsteht. Nach ein- bis dreimaligem Umfällen aus CH_2Cl_2 /Ether erhält man farblose bis leicht beigefarbene feinkristalline Produkte, die im Hochvak. getrocknet werden.

Bis(4-isocyan-2-butanon)bis(triethylphosphan)palladium(II)-bis(tetrafluorborat) (**5a**): Eine Lösung von 71 mg (0.18 mmol) **1** in 2.5 ml CH_2Cl_2 , 0.06 ml (0.5 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ und 0.04 ml (0.48 mmol) 3-Buten-2-on in 1 ml CH_2Cl_2 ergibt nach 18 h Reaktionszeit und AAV1 (zweimaliges Umfällen aus CH_2Cl_2 /Ether) ein hellbraunes Pulver. Ausb. 78 mg (61%). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO)^{g)}: $\delta = 1.12$ (dt, $J = 8.0/17.1$ Hz, 9H, PCH_2CH_3), 1.99 bis 2.21 (m, 6H, PCH_2), 2.16 [s, 3H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$], 3.09 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H, CNCH_2CH_2), 4.23 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H, CNCH_2CH_2). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2)^{b),h)}: $\delta = 29.4$ s.

Bis(5-isocyan-3-pentanon)bis(triethylphosphan)palladium(II)-bis(tetrafluorborat) (**5b**): 78 mg (0.20 mmol) **1** in 4.0 ml CH_2Cl_2 , 0.07 ml (0.6 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ und 0.06 ml (0.60 mmol) 1-Penten-3-on in 1 ml CH_2Cl_2 ergeben nach 17 h und AAV1 (dreimaliges Umfällen aus CH_2Cl_2 /Ether) ein beiges Pulver. Ausb. 87 mg (59%). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO)^{e),h)}: $\delta = 0.96$ [t, $J = 7.3$ Hz, 9H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$], 1.35 (dt, $J = 7.5/17.8$ Hz, 6H, PCH_2CH_3), 2.08–2.23 (m, 2H, PCH_2), 2.15 [m, 2H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$], 3.09 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, CNCH_2CH_2), 4.27 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, CNCH_2CH_2). — $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO)^{b),h)}: $\delta = 29.4$ s.

Bis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(triethylphosphan)palladium(II)-bis(tetrafluorborat) (**5c**): 167 mg (0.42 mmol) **1** in 5.0 ml CH_2Cl_2 , 0.14 ml (1.2 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ und 0.15 ml (1.27 mmol) Mesityloxid in 1 ml CH_2Cl_2 ergeben nach 24 h und AAV1 (dreimaliges Umfällen aus CH_2Cl_2 /Ether) ein hellbraunes Pulver. Ausb. 222 mg (69%). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO/ CDCl_3): Probe zerfällt sich. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3)^{b),h)}: $\delta = 26.0/28.3/45.2$.

Bis(4-isocyan-2-butanon)bis(triphenylphosphan)palladium(II)-bis(tetrafluorborat) (**6a**): Eine Suspension von 210 mg (0.31 mmol) **2** in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.08 ml (0.96 mmol) 3-Buten-2-on versetzt. Dazu tropft man langsam bei Raumtemp. innerhalb 15 min 0.09 ml (0.75 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$. Dabei entsteht zunächst eine farblose, klare Lösung, die innerhalb 1 h honiggelb wird. Man läßt nun weiter bei Raumtemp. 1 d rühren und gibt dann die Lösung in etwa 40 ml Ether. Der dabei entstehende leicht beigefarbene Niederschlag wird dreimal aus CH_2Cl_2 /Ether umgefällt und anschließend mit Ether/Pentan digeriert. Die fast farblosen Kristalle werden im Hochvak. getrocknet. Ausb. 214 mg (69%). — $^{31}\text{P-NMR}$ (Aceton)^{b),h)}: $\delta = 22.2$ s.

Bis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(triphenylphosphan)palladium(II)-bis(tetrafluorborat) (**6b**): Eine Suspension von 280 mg (0.14 mmol) **2** in 5 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.14 ml (1.23 mmol) Mesityloxid versetzt. Die Mischung wird auf 0°C gekühlt, dann langsam innerhalb 10 min mit 0.14 ml (1.1 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ versetzt und anschließend 20 h bei Raumtemp. gerührt. Die anfangs hellgelbe, zuletzt dunkelbraune, klare Lösung wird in etwa 40 ml Ether eingetragen, wobei ein fast farbloses Produkt isoliert wird. Nach zweimaligem Umfällen aus CH_2Cl_2 /Ether wird das leicht beigefarbene Produkt im Hochvak. getrocknet. Ausb. 106 mg (72%).

Tab. 4. Analytische Daten von 5–13

Verb.	Summenformel	Molmasse	Analyse			Verb.	Summenformel	Molmasse	Analyse		
			C	H	N				C	H	N
5a	C ₂₂ H ₄₄ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pd	710.6	ber. 37.19 gef. 37.69	6.24 5.90	3.94 3.87	10d	C ₃₈ H ₃₈ B ₂ F ₈ FeN ₆ O ₂ Et ₂ O	914.3	ber. 55.17 gef. 53.57	5.29 5.44	9.19 8.78
5b	C ₂₄ H ₄₈ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pd	738.6	ber. 39.03 gef. 40.32	6.55 6.53	3.75 3.68	10e	C ₃₈ H ₃₆ B ₂ F ₈ FeN ₆ O ₃	854.2	ber. 53.43 gef. 53.68	4.25 4.68	9.84 9.75
5c	C ₂₆ H ₅₂ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pd	766.7	ber. 40.73 gef. 39.80	6.84 6.43	3.65 3.57	10f	C ₄₆ H ₅₂ B ₂ F ₈ FeN ₆ O ₃	966.1	ber. 57.17 gef. 56.86	5.42 5.45	8.70 8.60
6a	C ₄₆ H ₄₄ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pd	998.2	ber. 55.32 gef. 54.74	4.44 4.26	2.80 2.76	10g	C ₄₄ H ₄₆ B ₂ F ₈ FeN ₆ O ₂	920.3	ber. 57.42 gef. 57.21	5.04 4.86	9.13 9.08
6b	C ₅₀ H ₅₂ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pd	1054.9	ber. 56.93 gef. 56.92	4.97 5.05	2.66 2.63	11a	C ₃₆ H ₃₆ BF ₄ FeNOP ₂	703.3	ber. 61.48 gef. 62.78	5.16 5.47	1.99 1.67
7a	C ₂₂ H ₄₄ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	799.4	ber. 33.06 gef. 34.47	5.56 5.67	3.50 3.72	11b	C ₃₈ H ₄₀ BF ₄ FeNOP ₂	731.3	ber. 62.41 gef. 61.78	5.51 5.45	1.92 1.94
7b	C ₂₆ H ₅₂ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	855.4	ber. 36.51 gef. 36.80	6.13 6.11	3.28 3.52	11c	C ₃₈ H ₃₈ BF ₄ FeNOP ₂	729.3	ber. 62.58 gef. 62.73	5.25 5.32	1.92 1.83
7c	C ₂₆ H ₅₂ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	855.4	ber. 36.51 gef. 35.71	6.13 6.21	3.27 3.22	11d	C ₄₂ H ₄₆ BF ₄ FeNOP ₂	785.4	ber. 64.23 gef. 63.40	5.90 6.38	1.78 1.65
7d	C ₃₄ H ₆₄ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	963.5	ber. 42.38 gef. 41.30	6.70 6.30	2.91 3.03	12a	C ₄₆ H ₄₂ BF ₄ NOP ₂ Ru	874.7	ber. 63.17 gef. 63.52	4.84 5.42	1.60 1.67
8a	C ₄₆ H ₄₄ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	1087.5	ber. 50.80 gef. 51.28	4.09 4.31	2.58 2.50	12b	C ₄₈ H ₄₆ BF ₄ NOP ₂ Ru	902.7	ber. 63.87 gef. 63.14	5.14 5.49	1.55 1.52
8b	C ₄₈ H ₄₈ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	1115.6	ber. 51.68 gef. 52.02	4.34 4.36	2.51 2.52	12c	C ₄₈ H ₄₄ BF ₄ NOP ₂ Ru	900.7	ber. 64.01 gef. 63.40	4.92 5.24	1.56 1.52
8c	C ₅₀ H ₅₂ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	1143.6	ber. 52.51 gef. 52.32	4.58 4.59	2.45 2.47	12d	C ₅₂ H ₅₂ BF ₄ NOP ₂ Ru	956.8	ber. 65.28 gef. 64.60	5.48 6.05	1.46 1.46
8d	C ₅₀ H ₅₂ B ₂ F ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	1143.6	ber. 52.51 gef. 52.90	4.58 5.18	2.45 2.30	12e	C ₅₁ H ₅₀ BF ₄ NOP ₂ Ru	942.8	ber. 64.97 gef. 64.34	5.35 5.70	1.49 1.59
9a	C ₂₀ H ₄₁ BF ₄ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	669.4	ber. 35.89 gef. 36.04	6.17 6.58	4.18 3.95	12f	C ₄₈ H ₄₆ BF ₄ NOP ₂ Ru	902.7	ber. 63.87 gef. 62.78	5.14 5.61	1.55 1.53
9b	C ₄₈ H ₄₇ BF ₄ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	1011.8	ber. 56.98 gef. 57.52	4.68 4.61	2.77 2.60	13a	C ₄₈ H ₄₈ BF ₄ NOP ₂ Ru	904.7	ber. 63.72 gef. 63.36	5.35 5.46	1.55 1.61
10a	C ₃₄ H ₃₄ B ₂ F ₈ FeN ₆ O ₄	820.1	ber. 49.79 gef. 50.13	4.18 4.22	10.25 10.26	13b	C ₃₈ H ₄₂ BF ₄ FeNOP ₂	733.4	ber. 62.24 gef. 61.51	5.77 6.19	1.91 1.86
10b	C ₃₆ H ₃₄ B ₂ F ₈ FeN ₆ O ₂	812.2	ber. 53.24 gef. 53.54	4.22 4.64	10.35 10.42	13c	C ₃₈ H ₄₄ B ₂ F ₈ FeN ₆ O ₃	862.3	ber. 52.92 gef. 52.92	5.14 5.57	9.75 9.69
10c	C ₃₈ H ₄₀ B ₂ F ₈ FeN ₆ O ₃	858.2	ber. 53.18 gef. 53.73	4.70 4.01	9.79 9.74	13d	C ₃₈ H ₄₄ B ₂ F ₈ FeN ₆ O ₃	862.3	ber. 52.92 gef. 53.01	5.14 4.89	9.75 9.69

Bis(4-isocyan-2-butanon)bis(triethylphosphan)platin(II)-bis(tetrafluorborat) (7a): Aus 130 mg (0.27 mmol) **3** in 4 ml CH₂Cl₂, 0.20 ml (1.4 mmol) 54proz. Et₂O–HBF₄ und 0.11 ml (1.35 mmol) 3-Buten-2-on in 1 ml CH₂Cl₂ entsteht ein beigefarbenes Pulver. Ausb. 162 mg (75%). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO)^{c,e}: δ = 0.82–1.38 (m, 9H, PCH₂CH₂), 1.84–2.57 (m, 6H, PCH₂), 2.18 [s, 3H, C(O)CH₃], 3.10–3.17 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CNCH₂CH₂), 4.13–4.31 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CNCH₂CH₂). – ³¹P-NMR (DMF)^{b,0}: δ = 20.3 (s + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 1787 Hz).

Bis(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)bis(triethylphosphan)platin(II)-bis(tetrafluorborat) (7b): Aus 136 mg (0.28 mmol) **3** in 3 ml CH₂Cl₂, 0.20 ml (1.4 mmol) 54proz. Et₂O–HBF₄ und 0.16 ml (1.40 mmol) Mesityloxid in 1 ml CH₂Cl₂ entsteht während 3 h ein farblos, feinkristalliner Niederschlag, der abzentrifugiert, zweimal mit wenig CH₂Cl₂ und zweimal mit Ether gewaschen wird. Ausb. 132 mg (55%). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO)^{c,e}: δ = 1.11 (dt, J = 7.5/14.0 Hz, 9H, PCH₂CH₃), 1.59 [s, 6H, C(CH₃)₂], 2.13 [s, 3H, C(O)CH₃], 2.30 [mc, 6H, PCH₂], 3.19 (s, 2H, CNCH₂). – ³¹P-NMR (CH₂Cl₂)^{b,0}: δ = 17.0 (s + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 1800 Hz).

Bis(5-isocyan-3-hexanon)bis(triethylphosphan)platin(II)-bis(tetrafluorborat) (7c): Aus 229 mg (0.47 mmol) **3** in 6 ml CH₂Cl₂, 0.28

ml (2.0 mmol) 54proz. Et₂O–HBF₄ und 0.22 ml (1.90 mmol) 4-Hexen-3-on in 2 ml CH₂Cl₂ resultieren nach AAV1 und dreimaligem Umfällen aus CH₂Cl₂/Ether farblose Nadeln. Ausb. 322 mg (80%). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton/CDCl₃)^{c,e}: δ = 0.96 (t, J = 7.3 Hz, 3H, C(O)CH₂CH₃), 1.04 (dt, J = 7.6/14.3 Hz, 9H, PCH₂CH₃), 1.56 (d, J = 6.6 Hz, 3H, CNCHCH₃), 2.35 (mc, 6H, PCH₂), 2.46 [q, J = 7.3 Hz, 2H, C(O)CH₂CH₃], 3.06 (dd, J = 4.2/18.2 Hz, 1H, CNCHCH₃), 3.67 (dd; J = 8.2/18.2 Hz, 1H, CNCHCH₃), 4.66 (mc, 1H, CNCH). – ¹³C-NMR ([D₆]Aceton)^d: δ = 7.6 [s, C(O)CH₂CH₃], 8.4 (m, ³J(¹⁹⁵Pt¹³C) = 20.0 Hz, PCH₂CH₃), 17.4 [m, ¹J + ³J(³¹P¹³C) = 17.6 Hz, ²J(¹⁹⁵Pt¹³C) = 30.0 Hz, PCH₂]; 19.5 [s, ⁴J(¹⁹⁵Pt¹³C) = 6.0 Hz, CHCH₃], 35.8 [s, C(O)CH₂], 46.4 [s, ⁴J(¹⁹⁵Pt¹³C) = 5.0 Hz, CH₂], 52.6 [s, ³J(¹⁹⁵Pt¹³C) = 10 Hz, CH], 118.7 [s, ¹J(¹⁹⁵Pt¹³C) = 1408 Hz, C≡NC], 208.3 (s, C=O). – ³¹P-NMR ([D₆]Aceton)^{b,0}: δ = 17.4 (s + ¹⁹⁵Pt-Satelliten, J = 1797 Hz).

Umsetzung von 3 mit (R)-(+)-Pulegon zu 7d: Aus 135 mg (0.28 mmol) **3** in 3 ml CH₂Cl₂, 0.20 ml (1.4 mmol) 54proz. Et₂O–HBF₄ und 0.23 ml (1.4 mmol) (R)-(+)-Pulegon resultiert nach 1 d und AAV1 ein farbloses Kristallpulver. Ausb. 229 mg (85%).

Umsetzung von *trans*-(*Ph*₃*P*)₂*Pt*(*CN*)₂ (**4**) mit α,β -ungesättigten Ketonen (Allgemeine Arbeitsvorschrift *AAV2*): Die Suspension von 0.25–0.4 mmol **4** in 7–10 ml CH_2Cl_2 wird mit 0.75–1.2 mmol α,β -ungesättigtem Keton versetzt. Zu diesem Gemisch gibt man 0.11–0.17 ml 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ (0.75–1.2 mmol HBF_4) in mehreren Portionen. Nach etwa 0.5–2 h entsteht eine dunkelrotbraune Lösung, die noch weitere 12–18 h bei Raumtemp. gerührt wird. Man fällt das Rohprodukt zwei- bis dreimal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ um, bis die Substanz als beigefarbenes Kristallpulver vorliegt. Dieses wird abgesaugt und im Hochvak. getrocknet.

Bis(4-isocyan-2-butanon)*bis*(triphenylphosphan)platin(II)-*bis*(tetrafluoroborat) (**8a**): 250 mg (0.32 mmol) **4** in 8 ml CH_2Cl_2 , 0.08 ml (1.0 mmol) 3-Buten-2-on und 0.14 ml (1.0 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ ergeben nach 18 h und *AAV2* ein schwach gelbes Pulver. Ausb. 178 mg (51%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)^{c,δ}: $\delta = 1.81$ [s, 3H, C(O)CH₃], 2.08 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, CNCH₂CH₂), 3.26 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, CNCH₂CH₂), 7.69 (s br., 15H, Aromaten H). – $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO)^{b,δ}: $\delta = 11.5$ (s + ^{195}Pt -Satelliten, $J = 2027$ Hz).

Bis(5-isocyan-3-pentanon)*bis*(triphenylphosphan)platin(II)-*bis*(tetrafluoroborat) (**8b**): 200 mg (0.26 mmol) **4** in 7 ml CH_2Cl_2 , 0.09 ml (0.78 mmol) 1-Penten-3-on und 0.11 ml (0.8 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ liefern nach 18 h und *AAV2* ein beigefarbenes Kristallpulver. Ausb. 154 mg (53%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)^{c,δ}: $\delta = 0.74$ [t, $J = 7.5$ Hz, 3H, C(O)CH₂CH₃], 1.97–2.22 [m, 4H, CNCH₂CH₂/C(O)CH₂CH₃], 3.28 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H, CNCH₂), 7.71 (s br., 15H, Aromaten H). – $^{31}\text{P-NMR}$ (DMSO)^{b,δ}: $\delta = 11.5$ (s + ^{195}Pt -Satelliten, $J = 1953$ Hz).

Bis(5-isocyan-3-hexanon)*bis*(triphenylphosphan)platin(II)-*bis*(tetrafluoroborat) (**8c**): Aus 260 mg (0.34 mmol) **4** in 10 ml CH_2Cl_2 , 0.11 ml (1.0 mmol) 4-Hexen-3-on und 0.13 ml (1.0 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ resultiert nach 18 h und *AAV2* ein fahlgelbes Kristallpulver. Ausb. 331 mg (85%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)^{c,δ}: $\delta = 0.55$ (d, $J = 6.6$ Hz, 3H, CNCH₃), 0.83 [t, $J = 7.3$ Hz, 3H, C(O)CH₂CH₃], 2.1 [m, 4H, CNCH₃/C(O)CH₂CH₃], 3.48 (m br., 1H, CNCH), 7.63 (s br., 15H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)^d: $\delta = 7.0$ [s, C(O)CH₂CH₃], 18.6 [s, $^4J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C}) = 6.0$ Hz, CH(CH₃)], 35.2 [s, C(O)CH₂], 45.2 (s, $^4J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C}) = 6.0$ Hz, CH₂), 50.4 [s, $^3J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C}) = 9.0$ Hz, CH], 205.8 (s, C=O), 117.7 [s, $^1J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C}) = 1450$ Hz, C \equiv NC], 126.1/130.0/133.2/134.2 (s, Aromaten-C). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CHCl_3)^{b,δ}: $\delta = 11.0$ (s + ^{195}Pt -Satelliten, $J = 1973$ Hz).

Cyan(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)*bis*(triethylphosphan)platin(II)-*tetrafluoroborat* (**9a**): Aus der abzentrifugierten Lösung von **7b** nach *AAV1* wird ein beigefarbenes Produkt isoliert. Ausb. 60 mg (32%). Während **7b** in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 wenig, in DMF, DMSO, Acetonitril gut löslich ist, zeichnet sich **9a** auch durch gute Löslichkeit in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 aus. – $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2)^{b,δ}: $\delta = 16.4$ (s + ^{195}Pt -Satelliten, $J = 1948$ Hz).

Umsetzung von **4** mit (*R*)-(+)-*Pulegon* zu **9b**: Eine Suspension von 200 mg (0.26 mmol) **4** in 10 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. mit 0.1 ml (0.8 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ versetzt. Innerhalb weniger s entsteht eine klare, farblose Lösung, zu der langsam 0.16 ml (1.0 mmol) (*R*)-(+)-*Pulegon* in 1 ml CH_2Cl_2 getropft wird. Nach etwa 1 h verfärbt sich die Lösung honiggelb, und man läßt 2 d rühren. Die rotbraune Lösung wird in 40 ml Ether gegeben, wobei ein hellbrauner Niederschlag ausfällt, der zweimal aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ umgefällt wird. Es wird ein farbloses, mikrokristallines Pulver abgesaugt und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 224 mg (85%). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)^{c,δ}: $\delta = 0.65/0.72$ [s, 6H, C(CH₃)₂], 0.93 [mc, 3H, CH(CH₃)], 1.20–2.84 (m, 8H, Ring-H), 7.61 (mc, 30 H, Aromaten-H). – $^{31}\text{P-NMR}$ (CH_2Cl_2)^{b,δ}: $\delta = 13.5$ (s + ^{195}Pt -Satelliten, $J = 2180$ Hz).

cis-*Bis*(4-isocyan-2-butanon)*bis*(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-*bis*(tetrafluoroborat)·2*H*₂*O* (**10a**): Eine Suspension von 135 mg (0.27 mmol) *cis*-[(phen)₂Fe(CN)₂]·2*H*₂*O* in 3 ml Ethanol wird mit 0.14 ml (1.73 mmol) 3-Buten-2-on versetzt. Zu der dunkelviolettten Mischung werden langsam bei Raumtemp. 0.33 ml (2.4 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ in 1 ml absol. Ethanol getropft. Zunächst entsteht eine klare, orangefarbene Lösung, nach etwa 2 h beginnt ein Niederschlag auszufallen. Es wird weitere 16 h gerührt, dann der orangefarbene Niederschlag abzentrifugiert und die überstehende Lösung verworfen. Nach zweimaligem Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$ und viermaligem Waschen des Produkts mit Ether erhält man nach Trocknen im Hochvak. einen intensiv goldgelben Feststoff. Ausb. 182 mg (82%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)^{c,δ}: $\delta = 1.82$ [s, 3H, C(O)CH₃], 2.77 [t, $J = 5.7$ Hz, 2H, CNCH₂CH₂], 3.37 (s br., OH), 3.93 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H, CNCH₂), 7.38–9.45 (m 8H, Aromaten-H).

cis-*Bis*(5-isocyan-3-pentanon)*bis*(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-*bis*(tetrafluoroborat) (**10b**): Zu einer Suspension aus 123 mg (0.24 mmol) *cis*-[(phen)₂Fe(CN)₂]·2*H*₂*O* in 5 ml Ethanol gibt man 0.12 ml (1.16 mmol) 1-Penten-3-on und tropft zu diesem tiefviolettten Gemisch bei Raumtemp. eine Lösung von 0.33 ml (2.4 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ in 1 ml absol. Ethanol. Die Suspension wird intensiv rot, und nach etwa 10 min entsteht eine hellrote, klare Lösung. Innerhalb 20 h bildet sich ein orangefarbener Niederschlag. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog **10a**: goldgelbes Pulver, Ausb. 166 mg (85%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)^{c,δ}: $\delta = 0.69$ [t, $J = 7.2$ Hz, 3H, C(O)CH₂CH₃], 2.12 [q, $J = 7.2$ Hz, 2H, C(O)CH₂CH₃], 2.75 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H, CNCH₂CH₂), 3.32 (s br., OH), 3.96 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H, CNCH₂CH₂), 7.38–9.46 (m 8H, Aromaten-H).

cis-*Bis*(4-isocyan-4-methyl-2-pentanon)*bis*(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-*bis*(tetrafluoroborat)·*H*₂*O* (**10c**): Eine Suspension von 197 mg (0.39 mmol) *cis*-[(phen)₂Fe(CN)₂]·2*H*₂*O* in 5 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. mit 0.39 ml (2.8 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ versetzt; die dunkelviolette Mischung wird augenblicklich hellrot. Nun werden langsam (10 min) 0.14 ml (1.2 mmol) Mesityloxid in 1 ml CH_2Cl_2 zugetropft. Innerhalb 1 h entsteht zunächst eine rotbraune Suspension, nach einer weiteren Stunde eine dunkelorange-rote Lösung. Es wird noch 20 h gerührt, dann die Lösung in 50 ml Ether gegeben, wobei sich ein rotorangefarbenes Öl absetzt. Nach zweimaligem Umfällen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Ether}$, dreimaligem Waschen mit Ether und Trocknen im Hochvak. erhält man ein gelborangefarbenes Produkt. Ausb. 261 mg (78%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)^{c,δ}: $\delta = 1.30/1.33$ [s, 6H, C(CH₃)₂], 1.70 [s, 3H, C(O)CH₃], 2.77 [s, 2H, CH₂C(O)], 3.40 (s br., OH), 7.46–9.36 (m, 8H, Aromaten-H).

cis-*Bis*(5-isocyan-3-hexanon)*bis*(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-*bis*(tetrafluoroborat)·*Ether* (**10d**): Eine Suspension von 240 mg (0.48 mmol) *cis*-[(phen)₂Fe(CN)₂]·2*H*₂*O* in 8 ml CH_2Cl_2 wird bei Raumtemp. mit 0.05 ml (3.6 mmol) 54proz. $\text{Et}_2\text{O}-\text{HBF}_4$ versetzt. Langsam werden 0.22 ml 4-Hexen-2-on in 1 ml CH_2Cl_2 zugegeben, wobei eine dunkelrotbraune Lösung entsteht, die 40 h bei Raumtemp. gerührt wird. Aufarbeitung erfolgt analog **10c**: Goldgelbes Pulver, das auch nach scharfem Trocknen im Hochvak. ein Moläquivalent Ether enthält. Ausb. 391 mg (89%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{DMSO}$)^{c,δ}: $\delta = 0.61$ [t, $J = 7.0$ Hz, 3H, C(O)CH₂CH₃], 0.64 [t, $J = 7.0$ Hz, 3H, C(O)CH₂CH₃], 1.27 [d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CNCH(CH₃)], 1.29 [d, $J = 6.9$ Hz, 3H, CNCH(CH₃)], 2.03 [mc, 2H, C(O)CH₂CH₃], 2.71 [mc, 2H, CNCH(CH₃)CH₂], 3.50 (s br., 1H, OH), 4.38 [mc, 1H, CNCH(CH₃)], 7.39–9.40 (m, 8H, Aromaten-H).

cis-*Bis*(3-isocyanocyclohexanon)*bis*(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-*bis*(tetrafluoroborat)·*H*₂*O* (**10e**): Eine Suspension von 113 mg (0.22

mmol) *cis*-[(phen)₂Fe(CN)₂]₂·2H₂O in 5 ml absol. Methanol wird mit 0.2 ml (0.19 mmol) 2-Cyclohexen-1-on versetzt. 0.45 ml (3.2 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ in 1 ml absol. Methanol werden langsam bei Raumtemp. zugetropft; innerhalb weniger Minuten schlägt die Farbe von Dunkelviolett nach Rot um. Es wird weitere 20 h gerührt, wobei eine hellorangefarbene Lösung entsteht. Diese klare Lösung gibt man in 40 ml Ether. Nach Kühlung im Eisbad sammelt sich ein rotes Öl. Dieses wird in 3 ml CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung mit 20 ml Ether versetzt, wobei jedoch nur eine leichte Trübung festzustellen ist. Nach kräftigem Rühren (2 h) bildet sich ein gelber, feinkristalliner Niederschlag, der abzentrifugiert und dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen wird. Trocknen im Hochvak. ergibt ein goldgelbes Produkt. Ausb. 160 mg (85%). — ¹H-NMR ([D₆]-DMSO)^{c,δ}: δ = 0.82–2.72 (m, 8H, Ring-H), 4.68 (mc, 1H, CNCH), 7.44–9.62 (m, 8H, Aromaten-H).

Umsetzung von cis-[(phen)₂Fe(CN)₂]₂·2H₂O mit (R)-(+)-Pulegon (10f): Eine Suspension von 150 mg (0.29 mmol) Komplex in 5 ml Ethanol wird mit 0.39 ml (2.8 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ versetzt. Nach 1 h werden dann 0.10 ml (0.64 mmol) (R)-(+)-Pulegon in 1 ml Ethanol bei Raumtemp. zu der hellroten Lösung getropft. Nach 3 d bildet sich eine orangefarbene Suspension; der orange Niederschlag wird abzentrifugiert und zweimal aus CH₂Cl₂/Ether umgefällt. Das rote Zentrifugat wird verworfen. Nach Waschen des orangegelben Produktes mit Ether und Pentan und Trocknen im Hochvak. Ausb. 238 mg (85%).

cis-Bis(6-isocyan-2,6-dimethyl-2-hepten-4-on)bis(1,10-phenanthrolin)-bis(tetrafluoroborat) (10g): Zu der klaren roten Lösung von 105 mg (0.21 mmol) *cis*-[(phen)₂Fe(CN)₂]₂·2H₂O, 5 ml Ethanol und 0.39 ml (2.8 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ tropft man bei Raumtemp. 0.34 ml (2.1 mmol) Phoron in 1 ml Ethanol. Innerhalb 20 min entsteht eine rotorangefarbene Suspension. Nach weiterem Rühren (20 h) wird ein hellgelb-beiger Niederschlag abzentrifugiert, der zweimal aus CH₂Cl₂/Ether umgefällt wird. Das Produkt wird dreimal mit Ether und Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Ausb. 172 mg (89%). — ¹H-NMR ([D₆]-DMSO)^{c,δ}: δ = 1.30/1.36 [s, 6H, CNC(CH₃)₂], 1.78/1.80 [s, 6H, C=C(CH₃)₂], 2.69 [s, 2H, CH₂C(O)], 5.80 [s, 1H, C(O)CH=C], 7.42–9.41 (m, 8H, Aromaten-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃)^{c,δ}: δ = 20.2/26.9 [s, C=C(CH₃)₂], 28.2 [s, CNC(CH₃)₂], 51.9 (s, CH₂), 59.0 (s, CNC), 123.4 (s, CH), 155.7 [s, C=C(CH₃)₂], 195.3 (s, C=O) 126.0, 126.7, 127.5, 129.8, 137.9, 138.2, 146.4, 147.5, 151.3, 155.5, 157.4 (s, Aromaten-C).

Reaktionen von Cp(dppe)Fe(CN) und Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) mit α,β-ungesättigten Ketonen. — Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3): In 10–15 ml CH₂Cl₂ werden 0.14–0.26 mmol Cp(dppe)Fe(CN) bzw. Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) gelöst. Dann wird mit dem zwei- bis fünffachen Überschuß an 54proz. Et₂O—HBF₄ versetzt. Die anfangs gelbe Lösung wird sofort intensiv grün. Dann tropft man bei Raumtemp. das α,β-ungesättigte Keton (5–8 Moläquivalente) langsam zu. Die Farbe der Lösung wird allmählich braungrün bis schmutzig rotbraun, bleibt aber klar. Man läßt 24–68 h rühren, gibt dann das Reaktionsgemisch in ca. 30–40 ml Pentan und fällt so das Rohprodukt aus. Zur Reinigung wird ein- bis zweimal aus CH₂Cl₂/Pentan umgefällt, das Produkt abgesaugt und mehrmals mit Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Hochvak. erhält man meist beigefarbene oder matthellgrüne Kristallpulver.

Umsetzung von Cp(dppe)Fe(CN) mit 3-Buten-2-on zu 11a: Zu der orangefarbenen Lösung von 141 mg (0.26 mmol) Cp(dppe)Fe(CN) in 10 ml CH₂Cl₂ gibt man 0.05 ml (0.35 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄, worauf ein Farbwechsel nach zitronengelb erfolgt. Das 3-Buten-2-on in 1 ml CH₂Cl₂ tropft man dann langsam bei Raumtemp. zu. Nach 19 h gibt man die nun dunkelbraune Lösung

in 30 ml Et₂O/Pentan (1:5) (Eiskühlung). Nach etwa 1/2 h bildet sich ein braunes Öl, welches zweimal aus CH₂Cl₂/Ether, Pentan (1:5) umgefällt wird. Man erhält ein hellbraunes Produkt, das dreimal mit Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 64 mg (35%).

Umsetzung von Cp(dppe)Fe(CN) mit Mesityloxid zu 11b: Aus 120 mg (0.22 mmol) Cp(dppe)Fe(CN), 0.14 ml (1.0 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ und 0.15 ml (1.3 mmol) Mesityloxid in 10 ml CH₂Cl₂ resultiert nach AAV3 (Reaktionszeit 40 h) ein gelbes Pulver. Ausb. 95 mg (59%). — ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,δ}: δ = 0.82 [s, 6H, C(CH₃)₂], 1.87 [s, 3H, C(O)CH₃], 2.21–2.68 [m, 6H, CH₂C(O), PCH₂CH₂P], 4.54 (s, 5H, C₅H₅), 7.13–7.76 (m, 20H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CH₂Cl₂)^{b,δ}: δ = 98.8.

Umsetzung von Cp(dppe)Fe(CN) mit 2-Cyclohexen-1-on zu 11c: Aus 120 mg (0.22 mmol) Cp(dppe)Fe(CN), 0.14 ml (1.0 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ und 0.12 ml (1.3 mmol) 2-Cyclohexen-1-on entsteht nach AAV3 (Reaktionszeit 38 h) ein hellgelbes Pulver. Ausb. 98 mg (61%). — ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,δ}: δ = 1.45–2.93 (m, 10H, Ring-H, PCH₂CH₂P), 4.01 (m, 1H, CNCH), 4.53 (s, 3H, C₅H₅), 7.20–7.55 (m, 20H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CH₂Cl₂)^{b,δ}: δ = 98.3.

Umsetzung von Cp(dppe)Fe(CN) mit (R)-(+)-Pulegon zu 11d: 120 mg (0.22 mmol) Cp(dppe)Fe(CN), 0.14 ml (1.0 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ und 0.21 ml (1.3 mmol) (R)-(+)-Pulegon ergaben nach 12 d und AAV3 ein hellgelbes Produkt. Ausb. 137 mg (79%). — ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,δ}: δ = 0.80–2.71 [m, 17H, C(CH₃)₂, Ring H, PCH₂CH₂P], 4.54 (s, 5H, C₅H₅), 7.20–7.89 (m, 20H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CH₂Cl₂)^{b,δ}: δ = 99.0.

Umsetzung von Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) mit 3-Buten-2-on zu 12a: Aus 100 mg (0.14 mmol) Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) in 10 ml CH₂Cl₂, 0.06 ml (0.42 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ und 0.091 ml (1.12 mmol) 3-Buten-2-on resultiert nach AAV3 ein hellgrünes Produkt (Reaktionszeit 60 h). Ausb. 39 mg (32%). — ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,δ}: δ = 1.95 [s, 3H, C(O)CH₃], 2.82 (t, J = 5.9 Hz, 2H, CNCH₂CH₃), 4.01 (t, J = 5.9 Hz, 2H, CNCH₂CH₂), 4.70 (s, 5H, C₅H₅), 7.07–7.33 (m, 30H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CDCl₃)^{b,δ}: δ = 47.0.

Umsetzung von Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) mit Mesityloxid zu 12b: 100 mg (0.14 mmol) Cp(Ph₃P)₂Ru(CN), 0.1 ml (0.7 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ und 0.079 ml (0.7 mmol) Mesityloxid in 10 ml CH₂Cl₂ geben in 24 h ein beigefarbenes Produkt. Aufarbeitung nach AAV3. Ausb. 83 mg (66%). — ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,δ}: δ = 1.38 [s, 6H, C(CH₃)₂], 2.24 [s, 3H, C(O)CH₃], 3.02 [s, 2H, CH₂C(O)], 4.70 (s, 5H, C₅H₅), 7.08–7.31 (m, 30H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CDCl₃)^{b,δ}: δ = 47.0.

Umsetzung von Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) mit 2-Cyclohexen-1-on zu 12c: 100 mg (0.14 mmol) Cp(Ph₃P)₂Ru(CN), 0.1 ml (0.7 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ und 0.070 ml (0.7 mmol) 2-Cyclohexen-1-on geben in 68 h ein beigefarbenes Produkt. Die Aufarbeitung erfolgt nach AAV3. Ausb. 120 mg (95%). — ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,δ}: δ = 1.73–2.58 (m, 9H, Ring-H), 4.72 (s, 5H, C₅H₅), 7.06–7.48 (m, 30H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CDCl₃)^{b,δ}: δ = 46.6.

Umsetzung von Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) mit (R)-(+)-Pulegon zu 12d: 100 mg (0.14 mmol) Cp(Ph₃P)₂Ru(CN), 0.1 ml (0.7 mmol) 54proz. Et₂O—HBF₄ und 0.089 ml (0.7 mmol) (R)-(+)-Pulegon in 10 ml CH₂Cl₂ reagieren innerhalb 48 h zu einem beigegrünen Produkt. Die Aufarbeitung erfolgt nach AAV3. Ausb. 115 mg (86%). — ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,δ}: δ = 1.02/1.08 [s, 6H, C(CH₃)₂], 0.88–2.82 (m, 11H, Ring-H), 4.69 (s, 5H, C₅H₅), 7.06–7.46 (m, 30H, Aromaten-H). — ³¹P-NMR (CDCl₃)^{b,δ}: δ = 46.9.

Umsetzung von Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) mit Phoron zu 12e: 100 mg (0.14 mmol) Cp(Ph₃P)₂Ru(CN), 0.1 ml (0.7 mmol) 54proz.

Et₂O–HBF₄ und 0.22 ml (1.4 mmol) Phoron in 10 ml CH₂Cl₂ ergeben ein beigefarbenes Produkt. Die Reaktionszeit beträgt 24 h. Nach Aufarbeitung gemäß AAV3 Ausb. 75 mg (57%). – ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,e}: δ = 1.42 [s, 6H, CNC(CH₃)₂], 1.95/2.19 [d, J = 0.5 Hz, 6H, C=C(CH₃)₂], 2.86 [s, 2H, CH₂C(O)], 4.69 (s, 5H, C₅H₅), 6.18 [m, 1H, C(O)CH=C], 7.09–7.47 (m, 30 H, Aromaten-H). – ³¹P-NMR (CDCl₃)^{b,d}: δ = 46.9.

Umsetzung von Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) mit 4-Hexen-3-on zu 12f: Zur Lösung von 100 mg (0.14 mmol) Cp(Ph₃P)₂Ru(CN) in 10 ml CH₂Cl₂ und 0.04 ml (0.28 mmol) 54proz. Et₂O–HBF₄ gibt man 0.096 ml (0.84 mmol) 4-Hexen-3-on und rührt 48 h. Aufarbeitung nach AAV3 führt zu einem hellgrünem Produkt. Ausb. 54 mg (43%). – ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,e}: δ = 0.96 [t, J = 7.3 Hz, 3H, C(O)CH₂CH₃], 1.26 [d, J = 6.8 Hz, 3H, CNCH(CH₃)], 2.42 [q, J = 7.3 Hz, 2H, C(O)CH₂CH₃], 2.76 [dd, J = 4.6 und 17.6 Hz, 1H, CH(CH₃)CH_ACH_B], 3.00 [dd, J = 7.3 und 17.6 Hz, 1H, CH(CH₃)CH_ACH_B], 4.39 [mc, 1H, CNCH], 4.70 (s, 5H, C₅H₅), 7.26–7.33 (m, 30H, Aromaten-H). – ³¹P-NMR (CDCl₃)^{b,d}: δ = 46.9.

Reduktion von 12f zu 13a: Eine Lösung von 90 mg (0.10 mmol) 12f in 2 ml CH₂Cl₂ wird mit 3 ml MeOH versetzt. Zur klaren, gelben Lösung gibt man dann 0.3 ml einer methanolischen CeCl₃-Lösung (c = 0.5 mol/l) und anschließend portionsweise innerhalb von 10 min insgesamt 20 mg (0.53 mmol) NaBH₄. Es entsteht eine honigfarbene Suspension, die 25 h gerührt wird. Dann wird das Lösungsmittel bis zur Trockne i. Vak. entfernt, der Feststoff in 15 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung dreimal mit H₂O (mit einigen Tropfen 2 N HCl) ausgeschüttelt. Die gelbe organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt und das Rohprodukt einmal aus CH₂Cl₂/Ether, Pentan umgefällt. Nach Waschen mit Ether/Pentan und Trocknen im Hochvak. erhält man ein beigefarbenes Produkt. Ausb. 48 mg (53%). – ¹H-NMR (CDCl₃)^{c,e}: δ = 0.79/0.93 [t, J = 7.3 Hz, 3H, (HO)CCH₂CH₃], 1.09/1.14 [d, J = 6.6 Hz, 3H, CNCH(CH₃)], 1.44 [mc, 2H, (HO)CCH₂CH₃], 2.00 [m, 2H, CH(CH₃)CH₂], 3.20 (s, br., 1H, OH), 3.60 [m, 1H, HC(OH)], 4.38 (mc, 1H, CNCH), 4.72/4.75 (s, 5H, C₅H₅), 7.00–7.44 (m, 30H, Aromaten-H). – ³¹P-NMR (CDCl₃)^{b,d}: δ = 47.0/47.2.

Reduktion von 11b zu 13b: Eine Lösung von 50 mg (0.07 mmol) 11b in 10 ml MeOH wird mit 0.2 ml einer methanolischen CeCl₃-Lösung (c = 0.5 mol/l) versetzt. Innerhalb 5 min werden zur hell-orangefarbenen Lösung portionsweise 15 mg (0.4 mmol) NaBH₄ gegeben. Die gelbe, aber weiterhin klare Lösung wird 24 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt analog 13a. Ausb. 29 mg (56%).

Reduktion von 10c zu 13c: Aus 200 mg (0.24 mmol) 10c in 10 ml MeOH, 1.2 ml einer methanolischen CeCl₃-Lösung (c = 0.5 mol/l) und 55 mg (1.50 mmol) NaBH₄ resultiert analog 13a nach 20 h ein ziegelroter Feststoff. Ausb. 99 mg (48%). – ¹H-NMR ([D₆]DMSO)^{c,e}: δ = 0.49–1.36 (m, 12H), 4.57 (s br., 0.3H, OH), 9.45 (s br., 0.7H, NH), 7.39–9.30 (m, 8H, Aromaten-H).

Reduktion von 10d zu 13d: Eine Lösung von 211 mg (0.23 mmol) 10d in 10 ml MeOH wird mit 1.2 ml einer methanolischen CeCl₃-Lösung (c = 0.5 mol/l) versetzt. Innerhalb von 5 min gibt man zur orangegelben Lösung 57 mg (1.5 mmol) NaBH₄, die sich bereits nach den ersten Portionen NaBH₄ dunkelrot färbt, aber klar bleibt. Die weitere Aufarbeitung nach 24 h erfolgt analog 13a. Ziegelrotes Kristallpulver. Ausb. 129 mg (65%).

Umsetzung von 8c mit NaBH₄: Zu einer Lösung von 170 mg (0.15 mmol) 8c in 10 ml MeOH werden innerhalb 10 min in kleinen Portionen 30 mg (0.8 mmol) NaBH₄ gegeben. Nach etwa 1 h bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach Rühren (30 h) abgetrennt und als *trans*-(Ph₃P)₂Pt(CN)₂ identifiziert wird. Auch aus der über-

stehenden Lösung kann noch weiteres *trans*-(Ph₃P)₂Pt(CN)₂ isoliert werden.

Kristallstrukturbestimmung von 10g³³⁾: Der Komplex wurde aus Methanol/Diethylether kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.2·0.1·0.3 mm³ auf einen Glasfaden geklebt. – **Kristalldaten:** C₄₄H₄₆B₂F₈FeN₆O₂, M = 920.4 g/mol, Raumgruppe P1̄ a = 940.9(7), b = 1346(1), c = 1905(1) pm, α = 99.47(7), β = 97.02(6), γ = 106.3(6)°, V = 2.248(3) nm³, Z = 2, ρ_{ber} = 1.36 g·cm⁻³ (–90°C), ρ_{gef} = 1.34 g·cm⁻³ (20°C), μ(Mo–Kα) = 4.08 cm⁻¹. – **Datensammlung und Auswertung:** Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur –90°C, ω-Scan, 2θ-Bereich 4–40°, Scangeschwindigkeit 3–30°/min (Minimum bei I < 300, Maximum bei I > 3000 counts/s). 11036 Reflexe gemessen (±h, ±k, ±l), zu 6194 unabhängigen gemittelt (R_{Merge} = 0.115), 4747 beobachtet [I > 2σ(I)], empirische Absorptionskorrektur anhand von 396 Messungen im ψ-Scan. – **Strukturanalyse und Verfeinerung:** Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson- und Fourier-Verfeinerung, 568 Parameter verfeinert, H-Atome in berechnete Lagen eingesetzt, R = 0.0888, R_w = 0.0912 [w = 1/(σ²(F) + 0.0089·F²)·(1 – exp(–5.000·(sinθ/λ)²)), maximale Restelektronendichte 1.09·10⁻⁶ e·pm⁻³.

CAS-Registry-Nummern

1: 15638-57-0 / 2: 57345-85-4 / 3: 15712-02-4 / 4: 36732-94-2 / 5a: 123623-43-8 / 5b: 123623-61-0 / 5c: 123623-77-8 / 6a: 123623-45-0 / 6b: 123623-63-2 / 7a: 123623-47-2 / 7b: 123623-65-4 / 7c: 123623-81-4 / 7d: 123639-39-4 / 8a: 123623-49-4 / 8b: 123623-67-6 / 8c: 123623-83-6 / 9a: 123623-51-8 / 9b: 123623-69-8 / 10a: 123623-79-0 / 10b: 123623-71-2 / 10c: 123623-87-0 / 10d: 123623-79-0 / 10e: 123623-85-8 / 10f: 123623-95-0 / 10g: 123623-97-2 / 11a: 123623-55-2 / 11b: 118115-20-1 / 11c: 123623-89-2 / 11d: 123623-99-4 / 12a: 123623-57-4 / 12b: 123623-73-4 / 12c: 123623-91-6 / 12d: 123624-01-1 / 12e: 123624-03-3 / 12f: 123624-05-5 / 13a: 123623-59-6 / 13b: 123623-75-6 / 13c (n = 2): 123623-93-8 / 13d (n = 2): 123624-07-7 / Cp(Ph₃P)₂Ru(CN): 55272-32-7 / Cp(dppe)Fe(CN): 70460-15-0 / *cis*-(phen)₂Fe(CN)₂: 15362-08-0 / 3-Buten-2-on: 78-94-4 / 1-Penten-3-on: 1629-58-9 / Mesityloxid: 141-79-7 / 4-Hexen-3-on: 2497-21-4 / (R)(+)-Pulegon: 89-82-7 / 2-Cyclohexen-1-on: 930-68-7 / Phoron: 504-20-1

- ¹⁾ LXII. Mitteilung: W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ²⁾ D. F. Evans, D. Joner, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3164.
- ³⁾ W. Beck, S. Smedal, *Z. Naturforsch., Teil B*, **20** (1965) 109; M. Pierrot, R. Kern, *Acta Crystallogr., Sec. B*, **25** (1969) 1685.
- ⁴⁾ R. B. King, *Inorg. Chem.* **6** (1967) 25.
- ⁵⁾ R. A. Penneemann, E. Staritzky, L. H. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 62.
- ⁶⁾ ^{6a)} M. Schaal, W. Beck, *Angew. Chem.* **84** (1972) 584; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 527. – ^{6b)} M. Schaal, W. Weigand, U. Nagel, W. Beck, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2186.
- ⁷⁾ E. Bär, F. Beck, W. Fehlhammer, *Chem.-Ztg.* **111** (1987) 331.
- ⁸⁾ W. Beck, W. Weigand, U. Nagel, M. Schaal, *Angew. Chem.* **96** (1984) 337; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 377; W. Weigand, U. Nagel, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 328; G. J. Baird, S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) 215; E. Bär, A. Völkl, F. Beck, W. P. Fehlhammer, A. Robert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 863; W. P. Fehlhammer, E. Bär, B. Boyadjiev, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1023.
- ⁹⁾ E. Bär, W. P. Fehlhammer, W. Weigand, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **347** (1988) 101.
- ¹⁰⁾ W. Weigand, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **338** (1988) 113.
- ¹¹⁾ W. P. Fehlhammer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30** (1982) 187.
- ¹²⁾ E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 209.
- ¹³⁾ Nach orientierenden Versuchen und C,H,N-Elementaranalysen vermuten wir das Vorliegen eines dikationischen Komplexes [(Ph₃P)₂Pd{CH=CH–C(O)(CH₂)₃}]²⁺(BF₄)₂.
- ¹⁴⁾ A. A. Schilt, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 3000.
- ¹⁵⁾ N. K. Hamer, L. E. Orgel, *Nature (London)* **190** (1961) 439.

- ¹⁶ G. Wilkinson in *Advances in the Chemistry of Co-ordination Compounds* (S. Kirschner, Ed.), S. 56, Macmillan, New York 1961.
- ¹⁷ M. F. Dove, J. G. Hallett, *J. Chem. Soc. A* **1969** 1204; A. G. Maddock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2349.
- ¹⁸ R. R. Berrett, B. W. Fitzsimmons, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 525.
- ¹⁹ D. L. Reger, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 660; M. I. Bruce, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* **34** (1981) 209; G. J. Baird, S. G. Davis, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) 215.
- ²⁰ W. Weigand, U. Nagel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **352** (1988) 191; E. Bähr, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **353** (1988) 197.
- ²¹ M. Schaal, *Dissertation*, Univ. München, 1976.
- ²² Y. Ito, H. Kato, H. Imai, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6449.
- ²³ P. M. Treichel, W. J. Knebel, R. W. Hess, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5424; W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1044.
- ²⁴ B. Crociani, R. L. Richards, *J. Organomet. Chem.* **144** (1978) 85; D. Seebach, G. Adam, T. Gees, M. Schiess, W. Weigand, *Chem. Ber.* **121** (1988) 507.
- ²⁵ R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Dreuth, *Org. Magn. Reson.* **6** (1974) 45.
- ²⁶ J. L. Luche, L. Rodriguez-Hahn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 601.
- ²⁷ W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl, Anh Thu Liu, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2235.
- ²⁸ J. Chatt, R. S. Coffey, A. Gough, D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 190.
- ²⁹ J. C. Bailar jr., H. Itatani, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1592.
- ³⁰ A. A. Schilt, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 5421.
- ³¹ P. M. Treichel, D. C. Molzahn, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **9** 21.
- ³² R. J. Haines, A. L. du Preez, *J. Organomet. Chem.* **84** (1975) 357.
- ³³ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54040, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[261/89]