

Chemie der Isoblausäure

V*. Reaktionen von $W(CO)_5CNH$, $Fe(CN)_2(CNH)_4$ und $[FeCp(dppe)CNH]BF_4$ mit hochalkylierten Olefinen: Hydroisocyanierung

Eberhard Bär und Wolf Peter Fehlhammer *

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabeckstrasse 34–36, D-1000 Berlin 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. März 1988)

Abstract

The regiospecific 1,2-addition of the hydrogenisocyanide complexes $W(CO)_5CNH$, $Fe(CN)_2(CNH)_4$ and $[FeCp(dppe)CNH]BF_4$ to a total of eight higher alkylated olefins ($R^1R^2C=CR^3R^4$) and cycloolefins (norbornene, cyclohexene) yields a series of mono- (e.g. $W(CO)_5CNCR^1R^2CHR^3R^4$, $[FeCp(dppe)CN-CMe_2CHMe_2]BF_4$) and hexaalkyl isocyanide complexes ($[Fe(CNCR^1R^2-CHR^3R^4)_6](BF_4)_2$) which have been characterized by elemental analysis and NMR (1H , ^{13}C), IR (Raman), and mass spectroscopy.

The reaction deviates from the general scheme, in that two cyclohexene units couple selectively to both the pentacarbonyl tungsten and the cyclopentadienyl(diphosphine)iron systems, to give (1-cyclohexyl)cyclohexyl isocyanide. Frequently, $Fe(CN)Cp(dppe)/HBF_4$ avoids (cyano)*N*-alkylation because the unreactive $FeCp(CNBF_3)(dppe)$ is formed instead.

Zusammenfassung

Die regiospezifische 1,2-Addition der Isoblausäureverbindungen $W(CO)_5CNH$, $Fe(CN)_2(CNH)_4$ und $[FeCp(dppe)CNH]BF_4$ an insgesamt acht höheralkylierte Olefine ($R^1R^2C=CR^3R^4$) und Cycloolefine (Norbornen, Cyclohexen) ergibt eine Reihe von Mono- (z.B. $W(CO)_5CNCR^1R^2CHR^3R^4$, $[FeCp(dppe)CNCMe_2CHMe_2]BF_4$) und Hexaalkylisocyanid-Komplexe ($[Fe(CNCR^1R^2CHR^3R^4)_6](BF_4)_2$), die elementaranalytisch und spektroskopisch (IR (Raman), NMR (1H , ^{13}C), MS) charakterisiert werden.

* IV. Mitteilung siehe Ref. 11; gleichzeitig Teil XI der Reihe "Isocyanidsynthesen am Komplex" (X. Mitteilung siehe Ref. 18).

Verwendete Abkürzungen: Cp = $\eta-C_5H_5$, dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$, Cy = C_6H_{11} .

Abweichend vom allgemeinen Reaktionsschema koppeln sowohl am Pentacarbonylwolfram- als auch am Cyclopentadienyl(diphosphan)eisen-System zwei Cyclohexeneinheiten selektiv zum (1-Cyclohexyl)cyclohexylisocyanid. $\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{dppe})/\text{HBF}_4$ entzieht sich häufig der (Cyano)*N*-Alkylierung durch Bildung von unreaktivem $\text{FeCp}(\text{CNBF}_3)(\text{dppe})$.

Einleitung

Übergangsmetall-katalysierte Hydrocyanierungen von Olefinen, Cycloolefinen und, allen voran, Diolefinen besitzen bereits heute beträchtliche industrielle Bedeutung, die eher noch im Wachsen begriffen ist [1–3]. Demgegenüber nimmt sich die bisher einzige, zufällig entdeckte katalytische Olefin-Hydroisocyanierung (G1.1) bescheiden aus, wiewohl dieses Verfahren vom Aufwand und den Ausgangsmaterialien her wirtschaftlich ausgesprochen attraktiv erscheint [4,5].



Ihm haben sich allerdings in den letzten Jahren eine Reihe verwandter Isocyanidsynthesen hinzugefügt, bei denen Isoblausäurekomplexe, Cyanokomplexe und Säure oder Cyanosilane in Gegenwart bestimmter Übergangsmetallverbindungen als CNH-Quellen und α,β -ungesättigte Ketone, Epoxide, Aziridine, Heteroalene oder Dioxolenium-Salze als Zielmoleküle für Hydroisocyanierungen fungieren [6–12].

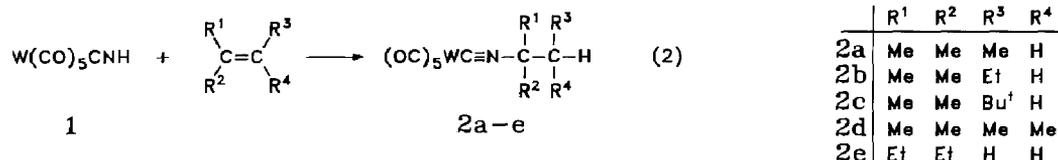
In Fortführung unserer Untersuchungen zur Chemie der komplexstabilisierten Isoblausäure befassten wir uns jetzt mit der stöchiometrischen Hydroisocyanierung auch nichtaktivierter Doppelbindungen, wobei wie in den Arbeiten Otsukas [4] hochalkylierte Olefine zum Einsatz kamen. Neben weiteren Informationen zum Mechanismus wie auch zur Anwendungsbreite metallunterstützter Hydroisocyanierungen erhofften wir uns davon vor allem einen bequemen synthetischen Zugang zu Alkylisocyanidkomplex-Reihen, mit denen wir u.a. systematische schwingungsspektroskopische und elektrochemische Untersuchungen durchführen wollen.

Ergebnisse und Diskussion

1. Additionen von $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNH}$ an Olefine und Cycloolefine

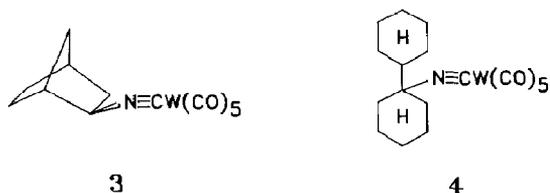
Die Reaktion zwischen dem Isoblausäurekomplex $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNH}$ (1) und höheralkylierten Olefinen kommt bereits bei Raumtemperatur in Gang. Nach mehrstündiger Reaktionszeit erhält man die Alkylisocyanid-Verbindungen **2a–e** in mittleren bis guten Ausbeuten (G1.2).

Anstelle von **1** kann man auch einfacher vom zugrunde liegenden Cyanowolframat und etherischer HBF_4 ausgehen; wässrige HBF_4 führt dagegen nicht zum Erfolg (vgl. jedoch 2.).



Höchstwahrscheinlich besteht hier wie bei anderen HX-Additionen [13] der erste Reaktionsschritt in einer Protonierung der olefinischen Doppelbindung; sodann bildet sich das stabilere der beiden möglichen Carbeniumionen heraus, das endlich mit dem Cyanowolframat-Anion zusammentritt. Tatsächlich liegt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tab. 1) jeweils nur ein Produkt und zwar das im Formelbild wiedergegebene Regioisomer vor, d.h. die CNH-Addition an CC-Doppelbindungen verläuft streng nach Markownikoff. Am intermediären Norbornylkation greift $[\text{W}(\text{CN})(\text{CO})_5]^-$ offensichtlich von der *exo*-Seite an, so dass aus **1** und Norbornen Verbindung **3** resultiert. Ihre 2-*exo*-Struktur wird durch den Vergleich ihres $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums mit denen von 2-*exo*-Norbornanol und 2-*exo*- NH_2 -Norbornan [14] nahegelegt.

Überraschend entsteht sowohl mit überschüssigem als auch stöchiometrisch eingesetztem Cyclohexen nicht der erwartete Cyclohexylisocyanidwolfram-Komplex, sondern Verbindung **4**. Ihr ^1H -gekoppeltes $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt im Alkylgruppenbereich ein Singulett, ein Dublett und sechs Triplets, was nur mit Struktur **4** vereinbar ist. Ursächlich für diese Reaktionsvariante ist sicher die Attraktivität des tertiären Carbeniumions, das sich in einem zwischen die Protonierung und die *N*-Alkylierung geschalteten Dimerisierungsschritt bilden muss.



Die ^{13}C -Signale der Isocyanidkohlenstoffatome von **2c**, **3** und **4** fallen in den üblichen Bereich [15,16]; im Gegensatz zu **3** bestehen die von **2c** und **4** jedoch aus drei faktisch intensitätsgleichen Linien, die auf eine ^{13}C - ^{14}N -Kopplung mit dem Isocyanidstickstoff zurückzuführen sind. Ähnliche Kopplungsmuster und -konstanten wurden beispielsweise bei $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNCy}$ (J 18.9 Hz), $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CNCMe}_3$ (J 18.9 Hz) [15] oder $[\text{Cu}(\text{CNCH}=\text{CH}_2)_4]\text{BF}_4$ (J 16.5 Hz) [17] gefunden. Die Signale der *cis*-ständigen Carbonylliganden lassen in allen drei Fällen deutlich ^{183}W -Satelliten erkennen. Die sonstigen Zuordnungen vor allem bei den Alkylseitenketten erfolgten auf der Basis von ^1H -Kopplungen, Intensitäten und plausiblen chemischen Verschiebungen.

Die IR-Spektren (Tab. 2) haben im $\nu(\text{CN})$ - und $\nu(\text{CO})$ -Bereich das für Pentacarbonylmetall-6-Komplexe 'elektronisch normaler' Isocyanide typische Aussehen (vgl. dagegen z.B. [18]). Entsprechende Daten sind sogar im Rahmen der Messgenauigkeit gleich; lediglich **3** als das einzige sekundäre unter sonst nur tertiären Alkylisocyanid-Verbindungen fällt mit einem etwas höheren $\nu(\text{CN})$ -Wert heraus. Somit bestätigt sich die schon des öfteren beobachtete Abfolge $\nu(\text{CNR}_{\text{prim}}) > \nu(\text{CNR}_{\text{sek}}) > \nu(\text{CNR}_{\text{tert}})$ hier einmal mehr [7,19]. Nicht dem üblichen Muster folgen hingegen die Massenspektren. Wengleich identische Massenzahlen bei verschiedenen Bruchstücken von **2b**–**e** die Zuordnungen erschweren (Tab. 3), spielen doch allem Anschein nach Abspaltungen von Carbonylliganden aus dem Molekülion gegenüber der Eliminierung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNH}$ nur eine untergeordnete Rolle. Letzteres Fragment, das im Sinne einer Umkehrung der Isocyanidsynthese nach G1.2 entsteht, tritt zusammen mit den CO-ärmeren Fragmenten $\text{W}(\text{CO})_n\text{CNH}$

Tabelle 1

NMR-Daten (CDCl₃, int. Standard: TMS, δ in ppm, J in Hz)^a

Verbindung	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
2a	1.06 (t,3H,CH ₂ Me, J (HH) 7.8), 1.45 (s, 6H, CMe ₂), 1.61 (q, 2H, CH ₂ , J (HH) 8)	
2b ^b	0.98 (t,3H,CH ₂ Me, J (HH) 8), 1.4 (s, 6H, CMe ₂), 1.55 (m, 4H, (CH ₂) ₂)	
2c	1.10 (s, 9H, CMe ₃), 1.54 (s, 6H, CMe ₂), 1.64 (s, 2H, CH ₂)	30.9 (CMe ₃), 31.3 (CMe ₂), 31.7 (CMe ₃), 53.8 (CH ₂), 59.7 (CNC), 140.9 (t, CN, J (CN) 18), 194.3 (s + W-Satell., CO(<i>cis</i>), J (WC) 126), 196.5 (s, CO(<i>trans</i>))
2d	1.03 (d, 6H, CMe ₂ H, J (HH) 6.7), 1.42 (s, 6H, CMe ₂), 1.80 (c, 1H, CH, J (HH) 6)	
2e	1.03 (t, 6H, C(CH ₂ Me) ₂ , J (HH) 7), 1.38 (s, 3H, Me), 1.65 (m, 4H, C(CH ₂ Me) ₂)	
3	1.07–2.57 (c, 10H, Norbornylgerüst-1H), 3.65 (t, 1H, CH(NC), J (NH) 5)	25.3 (t, C(6)), 27.8 (t, C(5)), 35.5 (d, C(4)), 35.5 (t, C(7)), 40.4 (t, C(3)), 44.3 (d, C(1)), 57.6 (d, C(2)), 139.8 (s, CN), 194.2 (s + W-Satell., CO(<i>cis</i>), J (WC) 125), 196.5 (s, CO(<i>trans</i>))
4	1.00–2.10 (c)	21.9, 25.0, 26.0, 26.2, 26.7, 34.0 (6t, CH ₂), 46.9 (d, CH), 67.8 (s, CNC), 141.3 (t, CN, J (CN) 18), 194.3 (s + W-Satell., CO(<i>cis</i>), J (WC) 126), 196.5 (s, CO(<i>trans</i>))
5a ^b	0.91 (t, 3H, CH ₂ Me, J (HH) 7.5), 1.44 (s, 6H, CMe ₂), 1.68 (q, 2H, CH ₂ , J (HH) 7.5)	8.2 (q, CH ₂ Me, J (CH) 124), 27.3 (q, CMe ₂ , J (CH) 127), 34.6 (t, CH ₂ , J (CH) 125), 64.0 (s, CMe ₂), 141.8 (t, CN, J (CN) 18)
5b ^b	0.90 (t, 3H, CH ₂ Me), 1.25–1.75 (c, 10H CMe ₂ und (CH ₂) ₂)	13.6 (CH ₂ Me), 17.5 (CH ₂ Me), 28.0 (CMe ₂), 43.7 (CH ₂ Et), 63.4 (CMe ₂), 142.0 (CN)
5c ^b	0.99 (d, 6H, CMe ₂ H, J (HH) 6.7), 1.47 (s, 6H, CMe ₂), 1.89 (c, 1H, CH)	17.0 (CMe ₂ H), 25.5 (CMe ₂), 37.0 (CH) 67.3 (CMe ₂), 141.4 (CN)
5d ^b	0.85 (t, 6H, C(CH ₂ Me) ₂ , J (HH) 7), 1.30 (s, 3H, Me), 1.63 (m, 4H, C(CH ₂ Me) ₂)	7.7 (C(CH ₂ Me) ₂), 24.0 (Me), 32.3 (C(CH ₂ Me) ₂), 67.7 (C(CH ₂ Me) ₂), 141.7 (CN)
5e ^b	1.62 (s, Me)	29.2 (CMe ₃), 59.9 (CMe ₃), 140.9 (t, CN, J (CN) 21)
6 ^{c, d}	0.52 (d, 6H, CMe ₂ H, J (HH) 6.8), 0.72 (s, 6H, CMe ₂), 1.20 (c, 1H, CH), 2.45–2.80 (c, 4H, dppe), 4.60 (s, 5H, Cp), 7.50 (m, 20H, Ph)	16.8 (CMe ₂ H), 25.2 (CMe ₂), 28.3 (t(virtuell), dppe), 36.9 (CH), 64.5 (CMe ₂), 81.8 (Cp), 128.6–137.8 (Ph) 160.3 (t, CN, J (PC) 27)
7 ^{c, e}	0.25–1.70 (c, 21H, Alkyl-H), 2.50–3.00 (c, 4H, dppe), 4.60 (s, 5H, Cp), 7.50 (m, 20H, Ph)	
8 ^c	2.50 (c, 4H, dppe), 4.40 (s, 5H, Cp), 7.50 (m, 20H, Ph)	

^a 90 MHz-Gerät, c = komplex. ^b ¹³C-NMR: 250 MHz-Gerät. ^c ¹H-NMR: 250 MHz-Gerät. ^d ³¹P-NMR (CDCl₃, 85% H₃PO₄ ext., 90 MHz): δ 98.3 (s, dppe). ^e ³¹P-NMR (CDCl₃, 85% H₃PO₄ ext., 90 MHz): δ 99.2 (s, dppe).

Tabelle 2

IR-Daten (cm^{-1}) der Komplexe 2–4

Verbindung	Phase	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$
2a	n-Pentan	2155m-st	2064st, 1953sst, 1923m
	KBr	2169st	2072st, 1930sst,br
2b	n-Pentan	2152m-st	2062st, 1953sst, 1923m
	KBr	2165st	2066st, 1930sst,br
2c	n-Pentan	2154m-st	2063st, 1953sst, 1923m
	KBr	2165st	2067st, 1930sst,br
2d	n-Pentan	2152m-st	2062st, 1953sst, 1923m
	KBr	2162st	2067st, 1930sst,br
2e	n-Pentan	2150m-st	2063st, 1953sst, 1923m
	KBr	2162st	2066st, 1930sst,br
3	n-Pentan	2159m-st	2065st, 1955sst, 1923m
	KBr	2172st	2069st, 1940sst,br
4	n-Pentan	2151m-st	2062st, 1953sst, 1922m
	KBr	2163st	2067st, 1930sst,br

($n = 4-0$) mit hohen und höchsten Intensitäten auf. Nicht auszuschliessen ist freilich, dass sich hier auch auf dem Alternativ-Zerfallsweg der *HCN*-Eliminierung gebildete Olefin-Wolfram-Ionen überlagern.

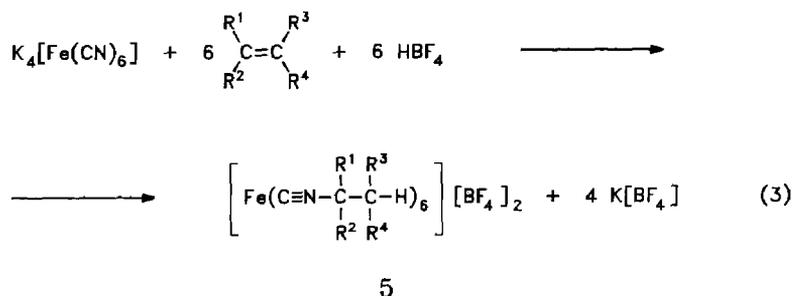
Von diesem Schema weicht 3 mit dem Alkyl(Norbonyl)-Kation als Basispeak und einer lückenlosen CO-Abbaureihe bei weitgehend fehlender $\text{W}(\text{CO})_n\text{CNH}$ -Serie ab.

Tabelle 3

Massenspektren der Komplexe 2–4 [m/z (rel.Int.in %)]

Ion	2a	2b	2c	2d	2e	3	4
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}^+$	421(41)	435(20)	463(45)	435(21)	435(24)	445(35)	515(54)
$\text{W}(\text{CO})_4\text{L}^+$						417(13)	487(1)
$\text{W}(\text{CO})_3\text{L}^+$	365(15)				379(10)	389(47)	459(2)
$\text{W}(\text{CO})_2\text{L}^+$	337(30)	^a	379(1)	^a	^a	361(24)	431(9)
$\text{W}(\text{CO})\text{L}^+$	309(11)	^b	^a	^b	^b	333(4)	403(1)
WL^+	281(14)	^c	^b	^c	^c	305(17)	375(1)
$[\text{WL} - \text{HCN}]^+$	254(8)						
$\text{W}(\text{CO})_5\text{CNH}^+$	351(30)	351(42)	351(36)	351(57)	351(41)	351(12)	351(100)
$\text{W}(\text{CO})_4\text{CNH}^+$	323(100)	323(100)	323(100)	323(100)	323(100)	323(42)	323(67)
$\text{W}(\text{CO})_3\text{CNH}^+$	295(56)	295(49)	295(36)	295(57)	295(56)		295(32)
$\text{W}(\text{CO})_2\text{CNH}^+$	267(24)	267(12)		267(9)	267(32)		267(31)
$\text{W}(\text{CO})\text{CNH}^+$	239(11)				239(30)	239(4)	239(22)
WCNH^+	211(10)	211(2)		211(2)	211(17)	211(2)	211(18)
$[\text{L} - \text{CN}]^+$	71(15)	85(7)				95(100)	165(27)
$[\text{L} - \text{HCN}]^+$							164(8)
Cy^+							83(27)
Bu^{t+}			57(77)				

^a Massengleich mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{CNH}^+$. ^b Überlagert von $\text{W}(\text{CO})_4\text{CNH}^+$. ^c Überlagert von $\text{W}(\text{CO})_3\text{CNH}^+$.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
5a	Me	Me	Me	H
5b	Me	Me	Et	H
5c	Me	Me	Me	Me
5d	Me	Me	H	H
5e	Et	Et	H	H

2. (Hexaalkylisocyanid)eisen-Komplexe

Alkylierungen von Hexacyanoferraten nehmen in der älteren Literatur einen vergleichsweise breiten Raum ein. Schon früh erbrachten sie Verbindungen wie $\text{Fe}(\text{CN})_2(\text{CNR})_4$ ('Alkyferrocyanide'), $[\text{Fe}(\text{CN})(\text{CNR})_5]^+$ oder $[\text{Fe}(\text{CNR})_6]^{2+}$ [20], wobei allerdings die peralkylierten Spezies bis heute nicht völlig problemlos zugänglich sind.

Wir fanden jetzt in der Umsetzung von $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit Olefinen in Gegenwart von wässriger HBF_4 einen Weg zu dieser Substanzklasse, der in seiner Unkompliziertheit und Effizienz an die Hexakis(γ -oxoalkylisocyanid)komplexsynthesen Becks und Schaals erinnert [21,6]. Die Komponenten werden dabei einfach zusammengemischt und ohne weiteren Lösungsmittelzusatz auf 80–100 °C erhitzt; nach wenigen Stunden lassen sich die farblosen und luftstabilen Produkte **5a–e** in sehr guten Ausbeuten kristallin isolieren (G1.3).

Sie liegen sämtlich isomerenfrei vor, d.h. die Additionen an die unsymmetrischen Olefine erfolgen wieder streng regiospezifisch. Komplex **5d**, der auch nach der "Hözlischen Veresterungsmethode" [22] aus $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, HBF_4 und t-Butanol darstellbar ist [6], wird im Autoklaven präpariert.

In den IR-Spektren von **5** treten jeweils nur *eine* scharfe $\nu(\text{CN})$ - und *eine* $\delta(\text{FeCN})$ -Bande auf, ein Beweis dafür, dass die O_h -Symmetrie der $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Polyeder durch die voluminösen Alkylgruppen nicht merklich gestört ist (Tab. 4). Die hohen Lagen der CN-Streckschwingung um 2200 cm^{-1} zeigen an, dass der Isocyanidligand hauptsächlich als σ -Donor wirkt. Im Raman (Tab. 4) finden sich im gleichen Bereich zwei Emissionen, von denen die eine polarisiert (a_{1g}), die andere depolarisiert (e_g) ist – ein weiterer Ausdruck der Äquivalenz sämtlicher sechs Isocyanidliganden.

Ebenso wie die Isocyanidkohlenstoff-Signale der Wolframkomplexe **2a**, **3** und **4** erscheinen auch die der hier beschriebenen Eisenkomplexe im ^{13}C -NMR-Spektrum infolge ^{13}C - ^{14}N -Kopplung als 1/1/1-Triplets (Tab. 1). Ähnlich gut stimmen die übrigen Kernresonanzdaten beider Verbindungsgruppen überein und festigen so die getroffenen Strukturzuweisungen. Lediglich das hochsymmetrische **5d** mit seinen

Tabelle 4

IR- und Raman-Daten (cm^{-1}) der Komplexe 5–8 ^a

Komplex	Phase	$\nu(\text{CN})$		$\delta(\text{FeCN})$ IR
		IR	Raman	
5a	CH ₂ Cl ₂	2197sst	2240sst,p, 2203st,dp	586st
	^b	2201sst	2250st, 2212sst	
5b	CH ₂ Cl ₂	2195sst	2245sst,p, 2207st,dp	588st
	^b	2202sst	2249st, 2212sst	
5c	CH ₂ Cl ₂	2194sst	2243p, 2205dp	596st
	^b	2197sst	2248st, 2212sst	
5d	CH ₂ Cl ₂	2195sst	2243sst,p, 2205st,dp	590st
	^b	2200sst	2248st, 2212sst	
5e	CH ₂ Cl ₂	2195sst	2245sst,p, 2211st,dp	583st
	^b	2198sst	2249st, 2211sst	
6	CH ₂ Cl ₂	2121st		
	^b	2126st		
7	CH ₂ Cl ₂	2118st		
	^b	2110st		
8 ^c	CH ₂ Cl ₂	2124st		
	^b	2121st		

^a Das komplexe Anion absorbiert bei 1050–1055sst cm^{-1} [$\nu(\text{BF}_4)$]. ^b In KBr bzw. fest (Raman).

^c 1094sst, 909sst cm^{-1} [$\nu(\text{BF}_3)$] (KBr).

ausnehmend linienarmen Spektren – die 54 t-Butyl-Wasserstoffatome ergeben ein einziges ¹H-NMR-Signal – fällt etwas heraus.

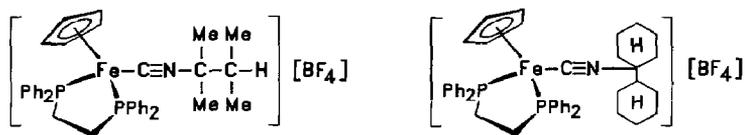
3. Umsetzungen von Olefinen mit $\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{dppe})/\text{HBF}_4$ als Isoblausäurekomponente

$\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{dppe})$ reagiert mit 2,3-Dimethylbuten-2 und etherischer HBF_4 bei Raumtemperatur zu einer gelben kristallinen Verbindung **6**; analog entsteht mit Cyclohexen in allerdings nur mässiger Ausbeute Komplex **7**.

In den IR-Spektren beider Produkte sind die $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen im Vergleich zur Ausgangsverbindung zwar um ca. 60 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen gewandert, bleiben aber trotzdem um mehr als 70(!) Wellenzahlen hinter den entsprechenden Banden der (Hexaalkylisocyanid)eisen-Komplexe **5** und immer noch etwa 40 cm^{-1} hinter denen der Wolframverbindungen **2–4** zurück. Hier spiegeln sich die stark differierenden Elektronendichten an den Metallzentren und damit zusammenhängend sehr unterschiedliche Grade der π -Rückbindung in die Isocyanidliganden wider.

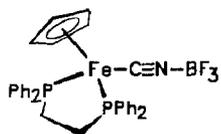
Möglicherweise ist auch die verglichen mit **5c** (bzw. **4**) stärkere Abschirmung der Alkyl-H-Atome in **6** (**7**) auf diesen Effekt zurückzuführen, die im ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1) mit $\Delta \delta$ -Werten von immerhin ≈ 0.5 ppm zu Buche schlägt. Bei **6** wie bei **7** ergeben die H-Atome der CH₂-Gruppen der dppe-Klammer komplizierte Kopplungsmuster, die zwei Phosphoratome im ³¹P-NMR-Spektrum dagegen nur ein Signal. Strukturvorschlag **7** mit wiederum zwei selektiv gekoppelten Cyclohexeneinheiten (vgl. **4**) erfährt u.a. auch durch die Integrationsverhältnisse im Protonenresonanzspektrum Unterstützung.

Die Umsetzungen von [Bis(diphenylphosphano)ethan]cyano(η -cyclopentadienyl)eisen mit anderen Olefinen (Styrol), Diolefinen (Isopren) und Acetylenen ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$)



6

7



8

in Gegenwart von HBF_4 führten stets zu orangefelben Kristallen, die laut C,H,N-Analyse, IR- und $^1\text{H-NMR}$ Spektrum identisch waren. In letzterem erscheinen nach wie vor nur die Signale der Cp- und dppe-Liganden, jedoch ist die $\nu(\text{CN})$ -Bande im IR deutlich nach höheren Wellenzahlen verschoben. Zudem tauchen neue IR-Absorptionen um 1100 und 900 cm^{-1} auf. Offensichtlich koordiniert in diesen Fällen bevorzugt das neutrale BF_3 an das N-lone pair des neutralen Cyanokomplexes und schlägt die kationische Konkurrenz (H^+ , Alkyl^+) aus dem Felde.

Zu Komplex **8** existieren in der Literatur Parallelen. Erstmals wurden solche "B-Isocyanidkomplexe" gezielt durch Reaktion von BX_3 mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ erhalten [23], ein Beispiel aus neuerer Zeit ist ein doppelt Difluorodiisocyanoborat($\text{CNBF}_2\text{-NC}^-$)-überbrückter Di Eisenkomplex [24].

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon und in getrockneten, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ [25] und $\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{dppe})$ [26] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt, die übrigen Chemikalien (Olefine, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, HBF_4) im Handel bezogen.

Verwendete Messgeräte: IR: Beckman Spectrophotometer IR 4240 und Perkin-Elmer Spectrophotometer IR 983, Raman: SPEX-MOD.1403 Ramalog Doppelspektrometer (488.0 bzw. 647.1 nm), NMR: Bruker 250, JEOL FX 90Q, MS: Varian MAT 711 (Anregungsenergie 80 eV), Elementaranalysen (C,H,N): Heraeus, CHN-Rapid. Die Eisen- und Fluoranalysen wurden im Labor für Mikroanalytik (Fa. Pascher, D-5480 Remagen 2) durchgeführt. Die Schmelzpunkte (Gallenkamp Melting Point Apparat) sind unkorrigiert.

1. Allgemeine Vorschrift für Alkylisocyanid(pentacarbonyl)wolfram-Komplexe (2a-e), (4)

1.0 g (2.1 mmol) $\text{NEt}_4[\text{W}(\text{CN})(\text{CO})_5]$ und 1 ml (Überschuss) Olefin in 10 ml CH_2Cl_2 werden tropfenweise mit 2 ml 54%iger etherischer HBF_4 versetzt. Anschließend lässt man 14 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur rühren und zieht

Tabelle 5

Analytische Daten der Komplexe 2–8

Komplex	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))			Ausbeute (%)	Fp. (°C)
		C	H	N		
2a	C ₁₁ H ₁₁ NO ₅ W (421.06)	31.59 (31.38)	2.74 (2.63)	3.33 (3.33)	51	76
2b	C ₁₂ H ₁₃ NO ₅ W (435.09)	33.04 (33.13)	3.00 (3.01)	3.29 (3.22)	52	65
2c	C ₁₄ H ₁₇ NO ₅ W (463.14)	36.39 (36.31)	3.72 (3.70)	3.12 (3.02)	47	51
2d	C ₁₂ H ₁₃ NO ₅ W (435.09)	33.42 (33.13)	3.04 (3.01)	3.30 (3.22)	52	69
2e	C ₁₂ H ₁₃ NO ₅ W (435.09)	33.42 (33.13)	3.11 (3.01)	3.22 (3.22)	59	66
3	C ₁₃ H ₁₁ NO ₅ W (445.08)	35.29 (35.08)	2.57 (2.49)	3.25 (3.15)	35	139
4	C ₁₈ H ₂₁ NO ₅ W (515.22)	42.06 (41.96)	4.19 (4.11)	2.81 (2.72)	56	96
5a	C ₃₆ H ₆₆ B ₂ F ₈ FeN ₆ (812.41)	53.29 (53.22)	8.23 (8.19)	10.18 (10.34)	85	148
5b	C ₄₂ H ₇₈ B ₂ F ₈ FeN ₆ (896.57)	56.56 (56.27)	8.71 (8.77)	9.28 (9.37)	65	153
5c ^a	C ₄₂ H ₇₈ B ₂ F ₈ FeN ₆ (896.57)	56.22 (56.27)	8.88 (8.77)	9.30 (9.37)	79	150
5d	C ₄₂ H ₇₈ B ₂ F ₈ FeN ₆ (896.57)	55.90 (56.27)	9.23 (8.77)	9.21 (9.37)	69	161
5e	C ₃₀ H ₅₄ B ₂ F ₈ FeN ₆ (728.25)	49.99 (49.48)	7.55 (7.47)	11.72 (11.54)	82	158
6	C ₃₈ H ₄₂ BF ₄ FeNP ₂ (716.98)	63.25 (63.65)	6.32 (5.86)	2.17 (1.95)	68	225 (Zers.)
7	C ₄₄ H ₅₀ BF ₄ FeNP ₂ (797.04)	65.79 (66.25)	6.61 (6.27)	1.89 (1.76)	12	199 (Zers.)
8	C ₃₂ H ₂₉ BF ₃ FeNP ₂ (613.19)	62.70 (62.68)	5.04 (4.77)	2.54 (2.28)		≥ 230 (Zers.)

^a Analyse: Fe, 6.09 (6.23); F, 15.5 (16.95).

dann die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ab. Den Rückstand nimmt man in 5 ml Diethylether auf, chromatographiert an Silica (Fa. Woelm, 100–200 mesh, 2 × 20 cm-Säule, Petrolether (40–60°C)/Diethylether ≈ 9/1, 250 ml) und kristallisiert zwei- bis dreimal aus Petrolether um. Die so erhaltenen farblosen Kristalle werden im Hochvakuum getrocknet (Analysen, Ausbeuten, Schmelzpunkte, siehe Tab. 5).

2. Pentacarbonyl(2-exo-norbornylisocyanid)wolfram (3)

Umsetzung und Aufarbeitung erfolgen analog Vorschrift 1. Ansatz: 1.0 g (2.1 mmol) NEt₄[W(CN)(CO)₅], 1.0 g (10.6 mmol) Norbornen, 10 ml CH₂Cl₂, 2 ml 54%ige etherische HBF₄.

3. (Hexaalkylisocyanid)eisen(2+)-tetrafluoroborat (5a–d)

0.5 g (1.2 mmol) K₄[Fe(CN)₆] · 3H₂O werden zusammen mit 4 ml (Überschuss) Olefin und 5 ml einer wässrigen 35%igen HBF₄-Lösung unter Rückfluss 12 h auf

80–100 °C erhitzt. Das entstandene gelbe, mit weissem Feststoff (KBF_4) durchsetzte Öl wird mit 50 ml CH_2Cl_2 und 50 ml Wasser verdünnt und kräftig durchgerührt; anschliessend wird die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingeeengt. Man überschichtet mit Ether bis zur beginnenden Trübung und kühlt auf -20°C ab. Es resultiert ein farbloses Kristallpulver, das in polaren organischen Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 hervorragend löslich ist (Analysen, Ausbeuten, Schmelzpunkte, siehe Tab. 5).

4. Hexakis(*t*-butylisocyanid)eisen(2 +)-tetrafluoroborat (5e)

11.6 g (0.21 mol) Isobuten werden auf eine Mischung aus 2.0 g (4.7 mmol) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und 10 ml 50%iger wässriger HBF_4 im Autoklaven aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend 14 h bei 85°C gerührt, die weitere Aufarbeitung erfolgt analog Vorschrift 3. Die Verbindung ist auch wasserlöslich.

5. Alkylisocyanid-[bis(diphenylphosphano)ethan]-(η -cyclopentadienyl)eisen(II)-tetrafluoroborat (6, 7)

Zu einer Lösung von 0.10 g (0.18 mmol) $\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{dppe})$ in 10 ml CH_2Cl_2 tropft man 0.3 ml $\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$ (bzw. 2 ml Cyclohexen) und anschliessend 0.2 ml (bzw. 2 ml) 54%ige etherische HBF_4 . Man lässt 12 h bei Raumtemperatur rühren und zieht dann die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ab. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Ether bei -20°C erhält man gelbe Kristalle.

6. Bildung von $\text{FeCp}(\text{CNBF}_3)(\text{dppe})$ (8) beim Versuch einer Hydroisocyanierung von Isopren

Zu einer eisgekühlten Lösung von 0.30 g (0.55 mmol) $\text{Fe}(\text{CN})\text{Cp}(\text{dppe})$ und 0.1 ml Isopren in 10 ml CH_2Cl_2 tropft man 0.1 ml 54%ige etherische HBF_4 und lässt auf Raumtemperatur erwärmen. Anschliessend rührt man noch 2 h, zieht die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum ab und kristallisiert aus CH_2Cl_2 /Ether bei -20°C um. Die honiggelben Kristalle sind luftstabil.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten. Den Herren Dr.A. Völkl und Dr.G. Zinner sind wir für die Aufnahme von NMR-Spektren zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 B.R. James in G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, Oxford, 1982, S.353 f.
- 2 J.P. Collman und L.S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, Ca., USA, 1980.
- 3 A.J. Hubert und E. Puentes in W. Keim (Hrsg.), *Catalysis in C_1 Chemistry*, Vol. 4, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1983.
- 4 S. Otsuka, K. Mori und K. Yamagami, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 4170.
- 5 J.P.P.7305570 (1973), Japan Synthetic Rubber Co., Erf.: S. Otsuka, K. Mori, K. Yamagami, Y. Sugihara und H. Kitamura, *C.A.* 78 (1973) 124082.

- 6 M. Schaal, W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber., 118 (1985) 2186.
- 7 E. Bär, F. Beck und W.P. Fehlhammer, Chem.-Ztg., 111 (1987) 331.
- 8 W. Beck, W. Weigand, U. Nagel und M. Schaal, Angew. Chem., 96 (1984) 377; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 377.
- 9 E. Bär, A. Völkl, F. Beck, W.P. Fehlhammer und A. Robert, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1986) 863.
- 10 W.P. Fehlhammer, E. Bär und B. Boyadjiev, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1023.
- 11 E. Bär, W.P. Fehlhammer, W. Weigand und W. Beck, J. Organomet. Chem., 347 (1988) 101.
- 12 W. Weigand, U. Nagel und W. Beck, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 13 J. March, Advanced Organic Chemistry, 3 Aufl., J. Wiley, New York, 1985, S.662 f.
- 14 J.B. Grutzner, M. Jautelat und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 7107.
- 15 D.L. Cronin, J.R. Wilkinson und L.J. Todd, J. Magn. Reson., 17 (1975) 353.
- 16 A. Völkl und W.P. Fehlhammer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 17 D. Knol, N.J. Koole und M.J.A. de Bie, Org. Magn. Reson., 8 (1976) 213.
- 18 W.P. Fehlhammer, F. Degel und G. Beck, Chem. Ber., 120 (1987) 461.
- 19 R.W. Stephany, Dissertation Universität Utrecht 1973.
- 20 L. Malatesta und F. Bonati, Isonitrile Complexes of Metals, J. Wiley, London, 1969.
- 21 M. Schaal und W. Beck, Angew. Chem., 84 (1972) 584; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 527.
- 22 F. Hölzl, W. Hauser und M. Eckmann, Monatsh. Chem, 48 (1927) 71.
- 23 D.F. Shriver, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963) 1405.
- 24 J. Emri, B. Györi, A. Bakos und G. Czira, J. Organomet. Chem., 112 (1976) 325.
- 25 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.
- 26 G.J. Baird und S.G. Davies, J. Organomet. Chem., 262 (1984) 215.