

Tris(2-isocyanocarbonsäureester)-Halbsandwich-Komplexe [(Aren)M(CNCHR¹CO₂R²)₃]²⁺ (M = Ru, Rh, Ir)

Tris(2-isocyanocarboxylic Acid Ester) – Halfsandwich Complexes
[(arene)M(CNCHR¹CO₂R²)₃]²⁺ (M = Ru, Rh, Ir)

Markus A. Lang, Peter Mayer und Wolfgang Beck

Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität,
Butenandtstraße 5-13, D-81377 München

Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck. Fax: (089) 2180 77866.
E-mail: wbe@cup.uni-muenchen.de

Z. Naturforsch. **59b**, 190 – 195 (2004); eingegangen am 17. Dezember 2003

Professor Ingo-Peter Lorenz zum 60. Geburtstag gewidmet

By reaction of chloro bridged halfsandwich complexes with silver salts and subsequent addition of isocyanocarboxylic acid esters the isocyanide complexes $[(\text{aren})\text{M}(\text{CNCHR}^1\text{CO}_2\text{R}^2)_3]^{2+}(\text{X}^-)_2$ ($\text{aren} = \text{C}_6\text{Me}_6$, *p*-cymene, M = Ru; $\text{aren} = \text{C}_5\text{Me}_5$, M = Rh, Ir), ($\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{CHMe}_2, \text{CH}_2\text{Ph}$, X = BF₄, CF₃SO₃) were prepared and characterized. The structure of $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{Et})_3]^{2+}(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)_2$ was determined by X-ray structure analysis.

Key words: 2-Isocyanocarboxylic Acid Ethyl Ester, Halfsandwich Complexes, Ruthenium, Rhodium, Iridium

Einleitung

Metallorganische Komplexe mit dem funktionellen Isocyanid 2-Isocyanoessigsäureester wie z.B. $(\text{OC})_5\text{WCNCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ wurden von Fehlhammer und Mitarbeitern erhalten; sie zeichnen sich durch besondere Reaktionsfähigkeit aus [1, 2]. Durch Deprototierung der α -CH₂-Gruppe entstehen Metallonitrilylide, die als Huisgen 1-3-Dipole [3] an viele Dipolarophile [1] sowie an Aryldiazonium-Kationen [2] addiert werden können. Durch Hydrolyse der Estergruppe entstehen Isocyanacetat-Komplexe, die weiter umgesetzt werden können [4]. Optisch aktive Isocyanide CNCHR¹R², die z. B. nach Ugi-Methoden aus α -Aminosäureestern über die N-Formylverbindungen zugänglich sind [5], wurden in der asymmetrischen Katalyse [6] und zum Nachweis und zur Trennung von diastereomeren Komplexen eingesetzt [7]. In einer Vielzahl von Publikationen sind die Synthese und die Eigenschaften von optisch aktiven Poly(isocyaniden) beschrieben [8]. Im Zuge unserer Arbeiten über metallorganische Verbindungen von α -Aminosäuren und Peptiden [9] interessierte uns die Komplex-Chemie von Isocyaniden aus α -Aminosäuren sowie von Isocyanopeptiden [4, 10].

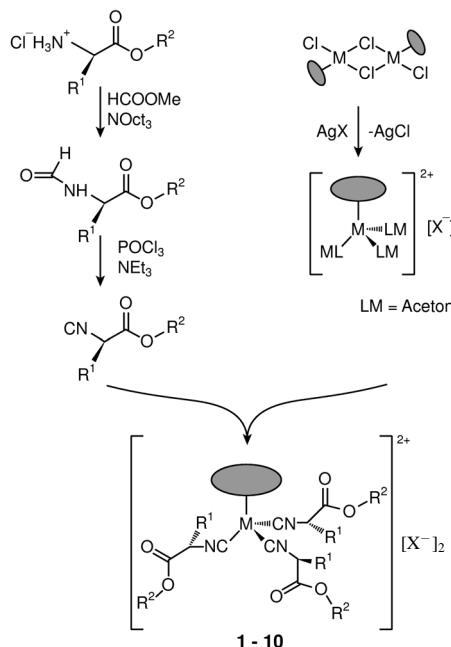
Ergebnisse und Diskussion

Die chiralen, bekannten Isocyanide CNCHR¹CO₂R² mit R¹ = Me, CHMe₂ wurden aus α -Aminosäureestern nach einer leicht modifizierten Vorschrift [11], mit R¹ = CH₂Ph nach einer neuen milden Methode [12] über die N-Formylverbindungen und anschließende Dehydratisierung mit POCl₃/NEt₃ nach Ugi [13] hergestellt.

Durch Abstraktion von Chlorid aus chloroverbrückten Halbsandwich-Komplexen entstehen reaktive kationische Komplexe $[(\text{aren})\text{M}(\text{LM})_3]^{2+}$ (LM = z. B. H₂O, CH₃CN, OCMe₂) [14, 15], in denen sich die Solvens-Moleküle LM leicht durch stärkere Liganden verdrängen lassen.

So erhielten wir durch Umsetzung von $[(\text{Aren})\text{MCl}_2]_2$ mit AgBF₄ oder AgO₃SCF₃ in Aceton und nachfolgende Zugabe des Isocyanids die dikationischen Komplexe **1–10**, ohne die Zwischenstufen $[(\text{aren})\text{M}(\text{Aceton})_3]^{2+}$ [14] zu isolieren.

Die direkte Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{RhCl}_2]_2$ (R = H, Me) mit Isocyaniden (ohne Zusatz von Silbersalzen) führt dagegen zum Neutral-Komplex $(\text{C}_5\text{R}_5)\text{RhCl}_2(\text{CNR})$ bzw. zum Monokation $[(\text{C}_5\text{R}_5)\text{RhCl}(\text{CNR})]^+$ [16–18]. Die salzartigen Komplexe



	1	2	3	4a	4b	5
M	Ru	Ru	Rh	Ir	Ir	Rh
Aren	C ₆ Me ₆	p-Cymol	Cp*	Cp*	Cp*	Cp*
R ¹	H	H	H	H	H	Me
R ²	Et	Et	Et	Et	Et	Et
X	BF ₄	BF ₄	BF ₄	BF ₄	SO ₃ CF ₃	BF ₄

	6	7	8	9	10
M	Ir	Rh	Ru	Rh	Ir
Aren	Cp*	Cp*	p-Cymol	Cp*	Cp*
R ¹	Me	CHMe ₂	CHMe ₂	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph
R ²	Et	Me	Et	Me	Me
X	BF ₄	BF ₄	BF ₄	BF ₄	BF ₄

1–10 sind in CH_2Cl_2 gut löslich, bilden allerdings leicht Öle.

In den **IR-Spektren** von **1–10** ist die ν_{CN} Absorption gegenüber den freien Isocyaniden um ca. 100 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen verschoben; d. h. die Isocyanide treten in **1–10** im wesentlichen als σ -Donoren auf [19]. Die CO-Bande der Estergruppe wird von der Komplexierung nicht beeinflußt.

In den **¹H-NMR-Spektren** von **1–10** ist die prägnante Tieffeldverschiebung der Signale der zur Isocyanidgruppe α -ständigen Protonen auffällig ($\delta = 0,45 – 0,65$).

Der elektrische Feldgradient am ^{14}N -Kern bei Isocyaniden ist im allgemeinen klein genug, um ^{13}C - ^{14}N -Kopplungen zu messen [20]. Bei starker Vergrößerung lässt sich dieser Effekt im ^{13}C -NMR-Spektrum von Isocyanessigsäureethylester an der Tripletaufspaltung

Tab 1. Ausgewählte NMR- und IR-spektroskopische Daten von **1–10**.

	δ [α -Proton(en)]	δ [$\text{C}\equiv\text{N}$]	δ [α -C-Atom]	ν ($\text{C}\equiv\text{N}$)
1 ^d	4,83	115,8	56,3	2234 ^b
2 ^c	4,74	119,3	69,1	2237 ^b
3 ^c	4,77	117,9	63,0	2285 ^b
4 ^c	4,74	117,3	63,6	2280 ^b
5 ^c	4,43	117,9	57,6	2247 ^a
6 ^c	4,68	117,3	59,6	2265 ^b
7 ^c	4,43	113,4	58,4	2240 ^a
8 ^d	4,55	116,3	57,2	2268 ^b
9 ^c	4,72	n.b.	64,5	2240 ^a
10 ^c	4,68	n.b.	63,9	2257 ^a

IR-Spektren: ^a in Substanz; ^b in Dichlormethan; Wellenzahlen in [cm^{-1}]; NMR-Spektren in d_1 -Chloroform; chem. Verschiebungen in [ppm]; ^c 400 MHz; ^d 270 MHz.

verfolgen. Im allgemeinen verhindert jedoch das Quadrupolmoment am ^{14}N -Kern durch die schnelle Quadrupolrelaxation eine derartige Beobachtung. Aus diesem Grund erscheint das Signal für die drei chemisch und magnetisch äquivalenten Isocyanidkohlenstoffatome bei **1–10** als Singulett. Durch die Koordination an ein dreifach positiv geladenes Metallion werden diese Resonanzen mit Werten bei 115–120 ppm im Vergleich zu den nichtkomplexierten Eduktverbindungen ($\delta(\text{CN}) \sim 160$ ppm) sehr stark hochfeldverschoben. Dies korreliert sehr gut mit den Ergebnissen [21] an neutralen Metallkomplexen ($M = \text{Au, Pd, Pt}$) von Hexaisocyanato-Neomycin B bzw. Isocyanokohlenhydraten. Der Einfluß des Zentralions zeigt sich auch an der Tieffeldverschiebung der [optisch aktiven] α -C-Atome bei **1–10**, deren Unterschied $\delta(\alpha\text{-C-Edukt}) - \delta(\alpha\text{-C-Produkt})$ etwa 10 ppm beträgt. Allerdings verliert sich auch hier dieser Einfluß relativ schnell; die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Seitenketten (**5–10**) und der Estergruppe (**1–10**) verändern sich nicht gegenüber den unkomplexierten Isocyanocarbonsäureestern.

Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Lösung von **4b** in Dichlormethan konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

Das Iridiumatom ist verzerrt tetraedrisch von drei Isocyanidgruppen und dem η^5 -koordinierten Cp*-Fünfring umgeben. Die weitgehende Linearität der Metall-Isocyanideinheit (Winkel $\alpha(\text{Ir-C-N}) \sim 178^\circ$) spricht für die Eigenschaft des Liganden als überwiegender σ -Donor; jedoch führt auch eine gleichmäßige Rückbindung in die zwei entarteten π^* -Orbitale zu einer zylindrischen Symmetrie und damit zur linearen Anordnung [19, 22].

Tab 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$] von **4b**.

Ir(1)-C(11)	198,2(6)	Ir(1)-C(11)-N(1)	176,8(8)
Ir(1)-C(12)	198,6(8)	Ir(1)-C(12)-N(2)	177,6(9)
Ir(1)-C(13)	200,8(11)	Ir(1)-C(13)-N(3)	177,9(7)
C(11)-N(1)	111,9(10)	C(11)-N(1)-C(21)	170,4(8)
C(12)-N(2)	114,2(12)	C(12)-N(2)-C(22)	176,4(10)
C(13)-N(3)	110,5(13)	C(13)-N(3)-C(23)	172,5(9)
N(1)-C(21)	143,1(9)	C(11)-Ir(1)-C(12)	91,0(3)
N(2)-C(22)	141,5(11)	C(12)-Ir(1)-C(13)	90,8(4)
N(3)-C(23)	139,6(13)	C(13)-Ir(1)-C(11)	91,4(3)

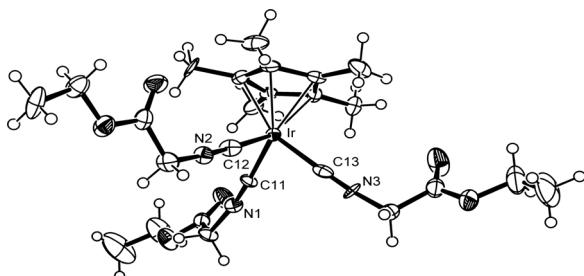


Abb. 1. Molekülstruktur von **4b** im Kristall.

Unterstützt wird diese Beobachtung durch die Metall-C-Bindungslängen, die mit 198/200 pm einen für die Rh(III) und Ir(III)-Komplexe (C_5Me_5) $M(CNR)X_2$ ($X = Cl, I$) [193–198 pm] [18] vergleichbaren Wert aufweisen. Die CN-Bindungslängen liegen zwischen 111 und 114 pm, was sehr gut einer CN-Dreifachbindung entspricht.

Die Klavierstuhlgeometrie des Komplexes vergrößert die Abstände zwischen den Isocyanidliganden, und durch die Linearität der Isocyanidgruppe wird eine Wechselwirkung über N-H-Brücken zwischen den Liganden verhindert.

Experimenteller Teil

Isocyanessigsäureethylester ist im Handel erhältlich. Die übrigen Isocyanide [10–12] sowie die chloroverbrückten Halbsandwich-Komplexe [23] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der kationischen Isocyanid-Komplexe (AAV) 1–10

Ein Äquivalent eines chlorverbrückten Komplexes wird in ca. 5 ml Aceton (über 4 Å-Molekularsieb gelagert) suspendiert und unter Lichtausschluß mit vier Äquivalenten $AgBF_4$ bzw. $AgCF_3SO_3$ versetzt. Nach 20 min wird der entstandene Niederschlag ($AgCl$) abzentrifugiert und die überstehende Lösung unter Inertgas (N_2) zu einer Lösung von sechs Äquivalenten des Isocyanids in ca. 5–10 ml Aceton oder THF pipettiert. Nach 12 h Reaktionsdauer wird das

Lösungsmittel entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen, über Celite filtriert und das Produkt anschließend, wie jeweils beschrieben, isoliert.

Darstellung von (η^6 -Hexamethylbenzol)-[tris(isocyanessigsäureethylester)]ruthenium(III)-bis(tetrafluoroborat) (1)

0,170 g (0.25 mmol) $[(C_6Me_6)RuCl_2]_2$ werden mit 0,198 g (1.00 mmol) $AgBF_4$ und 169,30 μl (1.52 mmol) Isocyanessigsäureethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Fällen mit Pentan bei –65 °C. – Ausb. 0,268 g (68 %), roter Festkörper. $C_{27}H_{36}N_3O_6B_2F_8Ru$ (773,28): ber. C 41,94, H 4,69, N 5,43; gef. C 41,89, H 4,73, N 5,46. – IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2234$ m, sh ($-C\equiv N-$), 1759 m ($-C=O$), 1062 m (BF_4). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): $\delta = 1.32$ (t, 9H, $-CH_2-CH_3$), 2.56 (s, 18H, $C_6(CH_3)_6$), 4.28 (q, 6H, $-CH_2-CH_3$), 4.83 (s, 6H, $-CH-CH_2-$). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100,5 MHz): $\delta = 14.3$, 16.5 (9C, $-CH_2-CH_3$ und $C_6(CH_3)_6$), 56.3 (3C, $-CN-CH_2-$), 58.9 (3C, $-CH_2-CH_3$), 94.5 (6C, $C_6(CH_3)_6$), 115.8 (3C, $-CH-$), 170.1 (3C, $-C=O$).

Darstellung von [Tris(isocyanessigsäureethylester)-(η^6 -*p*-cymol)-ruthenium(III)-bis(tetrafluoroborat) (2)

0,150 g (0.25 mmol) $[(p\text{-Cymol})RuCl_2]_2$ werden mit 0,198 g (1.00 mmol) $AgBF_4$ und 169,30 μl (1.52 mmol) Isocyanessigsäureethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Pipettieren des Filtrationseluats auf Pentan bei –65 °C. – Ausb. 0,320 g (86 %), grünes Öl. – $C_{25}H_{35}N_3O_6B_2F_8Ru$ (748,25): ber. C 40,13, H 4,71, N 5,62; gef. C 40,20, H 4,66, N 5,52. – IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2237$ s, sh ($-C\equiv N-$), 1754 s ($-C=O$), 1064 s, br (BF_4). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 1.26$ (d, 6H, $-CH(CH_3)_2$), 1.32 (t, 9H, $-CH_2-CH_3$), 2.18 (s, 3H, $-C_6(CH_3)$), 3.07 (m, 1H, $CH(CH_3)_2$), 4.23 (q, 6H, $-CH_2-CH_3$), 4.74 (s, 6H, $CN-CH_2-$), 5.33 (d, 2H, C_6H_4), 5.47 (d, 2H, C_6H_4). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 100,5 MHz): $\delta = 13.8$, 18.2 (5C, $-CH_2-CH_3$ und $-CH(CH_3)_2$), 28.6 (1C, $C_6(CH_3)$), 34.3 (1C, $-CH(CH_3)_2$), 63.6 (3C, $-CH_2-CH_3$), 69.1 (3C, $-CH-CH_2-$), 99.8, 103.4, 104.2, 105.2 (4C, C_6H_4), 119.3 (3C, $-CN-$), 163.5 (3C, $-C=O$).

Darstellung von [Tris(isocyanessigsäureethylester)-(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)-bis(tetrafluoroborat) (3)

0,160 g (0.25 mmol) $[(Cp^*)RhCl_2]_2$ werden mit 0,198 g (1.00 mmol) $AgBF_4$ und 169,30 μl (1.52 mmol) Isocyanessigsäureethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Pipettieren des Filtrationseluats auf Pentan bei –65 °C. – Ausb. 0,350 g (92 %), violettes Öl. – $C_{27}H_{36}N_3O_6B_2F_8Ru$ (773,28): ber. C 39,98, H 4,83, N 5,59; gef. C 39,94, H 4,87, N 5,55. – IR (CH_2Cl_2): $\nu = 2285$ s, sh ($-C\equiv N-$), 1750 s ($-C=O$), 1058 s, br (BF_4). – 1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): $\delta = 1.26$ (t, 9H, $-CH_2-CH_3$), 2.12 (s,

15H, -C₅(CH₃)₅), 4.25 (q, 6H, -CH₂-CH₃), 4.77 (s, 6H, CN-CH₂-). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.5 MHz): δ = 9.98 (5C, C₅(CH₃)₅), 13.8 (3C, -CH₂-CH₃), 57.3 (3C, -CH₂-CH₃), 63.0 (3C, -CN-CH₂-), 110.6 (C₅(CH₃)₅), 117.9 (3C, -CN-), 163.3 (3C, -C=O).

Darstellung von [Tris(isocyanessigsäureethylester)]-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-bis(tetrafluoroborat) (4a)

0,200 g (0.25 mmol) [(Cp*)IrCl₂]₂ werden mit 0.198 g (1.00 mmol) AgBF₄ und 169.30 μl (1.52 mmol) Isocyanessigsäureethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Pipettieren des Filtrationseluats auf Pentan bei –65 °C. – Ausb. 0.340 g (81 %), grünes Öl. – C₂₅H₃₆N₃O₆B₂F₈Ir (840.41): ber. C 35.73, H 4.32, N 5.00; gef. C 35.62, H 4.36, N 5.19. – IR (CH₂Cl₂): ν = 2280 s, sh (-C≡N-), 1754 s (-C=O), 1059 s, br (BF₄). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.28 (t, 9H, -CH₂-CH₃), 2.15 (s, 15H, -C₅(CH₃)₅), 4.23 (q, 6H, -CH₂-CH₃), 4.74 (s, 6H, CN-CH₂-). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.5 MHz): δ = 9.71 (5C, C₅(CH₃)₅), 13.8 (3C, -CH₂-CH₃), 57.1 (3C, -CH₂-CH₃), 63.6 (3C, -CN-CH₂-), 105.1 (C₅(CH₃)₅), 117.3 (3C, -CN-), 163.5 (3C, -C=O).

Analog wurde [Cp*Ir(CNCH₂CO₂Et)₃]²⁺[CF₃SO₃[–]]₂ (**4b**) aus [(Cp*)IrCl₂]₂, Isocyanessigsäureethylester und Silbertriflat hergestellt.

Röntgenstrukturanalyse von 4b

C₂₇H₃₆F₆IrN₃O₁₂S₂, M = 964.93, STOE IPDS Flächenzähler, Mo-K_α-Strahlung, Graphitmonochromator, λ = 71.073 pm, Kristallgröße 0.37 × 0.29 × 0.26 mm, triklin, Raumgruppe *P*1, a = 953.7(1), b = 1310.4(2), c = 774.1(1) pm, α = 87.99(2), β = 76.81(2), γ = 78.56(2)[°], V = 0.9232(2) nm³, Z = 1, Dichte(ber.) = 1.736(4) g/cm³, T = 200(3) K, μ = 3.819 m^{–1}, F(000) = 478, θ 2.24 – 25.72[°], Indexbereich –1l ≤ h ≤ 1l, –15 ≤ k ≤ 15, –8 ≤ l ≤ 9, 6305 gemessene Reflexe, davon 5494 unabhängige [R(int) = 0.0772], numerische Absorptionskorrektur, max. und min. Transmission 0.4531 und 0.2629, 460 Parameter, GooF = 1.067, R1 = 0.0314, wR2 = 0.0781 [*I* > 2σ(*I*)], R1 = 0.0316, wR2 = 0.0802 (alle Daten), Flack-Parameter –0.015(8), Restelektronendichte 1.396/–2.314 e·Å^{–3}.

Weitere Einzelheiten können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road Cambridge CB2 1EZ unter der HinterlegungsNr. CCDC - 225431 angefordert werden.

Darstellung von [Tris(2-isocyanopropionsäureethylester)]-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)-bis(tetrafluoroborat) (5)

0.160 g (0.25 mmol) [(Cp*)RhCl₂]₂ werden mit 0.198 g (1.00 mmol) AgBF₄ und 0.180 g (1.55 mmol) 2-

Isocyanopropionsäureethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Fällen mit Pentan bei –65 °C. – Ausb. 0.312 g (82 %), hellbrauner Festkörper. – C₂₅H₃₆N₃O₆B₂F₈Rh (751.09): ber. C 39.98, H 4.83, N 5.59; gef. C 39.95, H 5.08, N 5.66. – IR (in Substanz): ν = 2247 s (-C≡N-), 1759 s (-C=O), 1056 s, br (BF₄). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.26 (t, 9H, -CH₂-CH₃), 1.37 (d, 9H, -CH-CH₃), 2.15 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 4.25 (q, 6H, -CH₂-CH₃), 4.43 (q, 3H, -CH-CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ = 10.3 (5C, C₅(CH₃)₅), 14.8 (3C, -CH₂-CH₃), 21.4 (3C, -CH-CH₃), 57.3, 57.6 (6C, -CH₂-CH₃ und -CH-CH₃), 112.8 (C₅(CH₃)₅), 117.9 (3C, -CN-), 171.3 (3C, -C=O).

Darstellung von [Tris(2-isocyanopropionsäureethylester)]-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)-bis(tetrafluoroborat) (6)

0.200 g (0.25 mmol) [(Cp*)IrCl₂]₂ werden mit 0.198 g (1.00 mmol) AgBF₄ und 0.180 g (1.55 mmol) 2-Isocyanopropionsäureethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Fällen mit Pentan bei –65 °C. – Ausb. 0.316 g (74 %), beiger Festkörper. – C₂₆H₃₈N₃O₆B₂F₈Ir (854.44): ber. C 36.55, H 4.48, N 4.92; gef. C 36.74, H 4.36, N 5.08. – IR (CH₂Cl₂): ν = 2265 s, sh (-C≡N-), 1751 s (-C=O), 1059 s, br (BF₄). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.23 (t, 9H, -CH₂-CH₃), 1.37 (d, 9H, -CH-CH₃), 2.15 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 4.23 (q, 6H, -CH₂-CH₃), 4.68 (q, 3H, -CH-CH₃). – ¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100.5 MHz): δ = 10.1 (5C, C₅(CH₃)₅), 14.1 (3C, -CH₂-CH₃), 37.1 (3C, -CH-CH₃), 59.6, 61.6 (6C, -CH₂-CH₃ und -CH-CH₃), 106.2 (C₅(CH₃)₅), 117.3 (3C, -CN-), 167.5 (3C, -C=O).

Darstellung von [Tris(2-isocyan-i-valeriansäuremethylester)]-(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)-bis(tetrafluoroborat) (7)

0.160 g (0.25 mmol) [(Cp*)RhCl₂]₂ werden mit 0.198 g (1.00 mmol) AgBF₄ und 0.240 g (1.55 mmol) 2-Isocyan-i-valeriansäuremethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Pipettieren auf Pentan bei –65 °C. – Ausb. 0.400 g (95 %), hellbrauner Festkörper. – C₃₁H₄₈N₃O₆B₂F₈Rh (835.25): ber. C 44.58, H 5.79, N 5.03; gef. C 44.65, H 5.68, N 5.16. – IR (in Substanz): ν = 2240 s (-C≡N-), 1749 s (-C=O), 1056 s, br (BF₄). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 1.18 (t, 18H, -CH-(CH₃)₂), 2.08 (m, 3H, -CH-CH-), 2.12 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 3.67 (s, 9H, -O-CH₃), 4.55 (d, 3H, -CH-CH-). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ = 9.9 (5C, C₅(CH₃)₅), 13.1 (6C, -CH(CH₃)₂), 21.4 (3C, -CH(CH₃)₂), 58.4 (3C, -CN-CH(CH₃)₂), 51.8 (3C, -O-CH₃), 103.2 (C₅(CH₃)₅), 113.4 (3C, -CN-), 169.8 (3C, -C=O).

*Darstellung von [Tris(2-isocyan-i-valeriansäureethylester)-]
(η^5 -p-cymol)ruthenium(III)-bis(tetrafluoroborat) (8)*

0.150 g (0.25 mmol) [(p-Cymol)RuCl₂]₂ werden mit 0.198 g (1.00 mmol) AgBF₄ und 0.453 g (1.52 mmol) 2-Isocyan-1-valeriansäureethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Pipettieren des Filtrationseluats auf Pentan bei -65 °C. – Ausb. 0.288 g (73 %), grünes Öl. – C₂₈H₄₁N₃O₆B₂F₈Ru (790.33): ber. C 42.55, H 5.23, N 5.32; gef. C 42.20, H 5.66, N 5.52. – IR (CH₂Cl₂): ν = 2268 s, sh (-C≡N-), 1750 s (-C=O), 1062 s, br (BF₄). – ¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ = 1.18 (d, 18H, -CH-(CH₃)₂), 1.25 (d, 6H, -CH-CH₃)₂), 1.32 (t, 9H, -CH₂-CH₃), 2.08 (m, 3H, -CH-CH-), 2.13 (s, 3H, -C₆(CH₃)), 3.10 (m, 1H, CH(CH₃)₂), 4.25 (q, 6H, -CH₂-CH₃), 5.33 (d, 2H, C₆H₄), 5.47 (d, 2H, C₆H₄). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 67.9 MHz): δ = 12.3, 14.1 (21C, -CH₂-CH₃ und -CH(CH₃)₂), 17.3 (2C, -CH(CH₃)₂), 25.9 (1C, C₆(CH₃)), 33.8 (1C, -CH(CH₃)₂), 38.4 (3C, -CH(CH₃)₂), 58.9 (3C, -CH₂-CH₃), 98.7, 102.8, 103.2, 105.4 (4C, C₆H₄), 116.3 (3C, -CN-), 169.0 (3C, -C=O).

Darstellung von [Tris(2-isocyan-3-phenylpropionsäuremethylester)](η^5 -pentamethyl-cyclopentadienyl)-rhodium(III)-bis(tetrafluoroborat) (9)

0.160 g (0.25 mmol) [(Cp*)RhCl₂]₂ werden mit 0.198 g (1.00 mmol) AgBF₄ und 0.290 g (1.55 mmol) 2-Isocyan-3-phenylpropionsäuremethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Fällen mit Pentan bei -65 °C. – Ausb. 0.480 g (94 %), hellbrauner Festkörper. – C₄₃H₄₈N₃O₆B₂F₈Rh (979.39): ber. C 52.73, H 4.94, N 4.29;

gef. C 52.65, H 5.11, N 4.45. – IR (in Substanz): ν = 2240 s (-C≡N-), 1757 s (-C=O), 1057 s, br (BF₄). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.16 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 3.04 (m, 6H, -CH-CH₂-), 3.70 (s, 9H, -O-CH₃), 4.72 (dd, 3H, -CH-CH₂-). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ = 10.1 (5C, C₅(CH₃)₅), 38.4 (3C, -CH-CH₂-), 52.3 (3C, -O-CH₃), 64.5 (3C, -CH-CH₂-), 102.1 (C₅(CH₃)₅), 170.2 (3C, -C=O).

Darstellung von [Tris(2-isocyan-3-phenylpropionsäuremethylester)](η^5 -pentamethyl-cyclopentadienyl)-iridium(III)-bis(tetrafluoroborat) (10)

0.200 g (0.25 mmol) [(Cp*IrCl₂]₂ werden mit 0.198 g (1.00 mmol) AgBF₄ und 0.290 g (1.55 mmol) 2-Isocyan-3-phenylpropionsäuremethylester nach AAV umgesetzt. Die Isolierung des Produktes erfolgt durch Pipettieren auf Pentan bei -65 °C. – Ausb. 0.450 g (86 %), brauner Festkörper. – C₄₃H₄₈N₃O₆B₂F₈Ir (1068.68): ber. C 47.20, H 4.53, N 3.93; gef. C 47.55, H 5.00, N 4.15. – IR (in Substanz): ν = 2257 s (-C≡N-), 1748 s (-C=O), 1057 s, br (BF₄). – ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2.17 (s, 15H, C₅(CH₃)₅), 3.06 (m, 6H, -CH-CH₂-), 3.75 (s, 9H, -O-CH₃), 4.68 (dd, 3H, -CH-CH-). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.5 MHz): δ = 9.9 (5C, C₅(CH₃)₅), 37.6 (3C, -CH-CH₂-), 52.6 (6C, -O-CH₃), 63.9 (3C, -CH-CH₂-), 105.1 (C₅(CH₃)₅), 172.4 (3C, -C=O).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wacker Chemie GmbH, München, gilt unser Dank für die Förderung unserer Arbeiten.

- [1] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, W. Petri, J. Organomet. Chem. **87**, C34 (1975); K. R. Grundy, W. R. Roper, J. Organomet. Chem. **91**, C61 (1975); W. P. Fehlhammer, K. Bartel, A. Völkl, D. Achatz, Z. Naturforsch. **37b**, 1044 (1982); G. Zinner, W. P. Fehlhammer, Angew. Chem. Int. Ed. **24**, 979 (1985); W. P. Fehlhammer, D. Achatz, U. Plaia, A. Völkl, Z. Naturforsch. **42b**, 720 (1987); W. P. Fehlhammer, G. Zinner, M. Bakola-Christianopoulou, J. Organomet. Chem. **331**, 193 (1987); W. P. Fehlhammer, A. Völkl, U. Plaia, G. Beck, Chem. Ber. **120**, 2031 (1987); W. P. Fehlhammer, G. Zinner, G. Beck, J. Fuchs, J. Organomet. Chem. **379**, 277 (1989).
- [2] U. Eckert, C. Robl, W. P. Fehlhammer, Organometallics **12**, 3241 (1993).
- [3] R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604, 742 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. **2**, 565, 633 (1963); R. Huisgen, The Adventure Playground of Mechanisms and Novel Reactions, ACS, Washington DC (1994).
- [4] D. Achatz, M. Lang, A. Völkl, H. Stolenberg, W. P. Fehlhammer, W. Beck unveröffentlicht.
- [5] I. Ugi (Ed.), Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York 1971; R. Urban, D. Marquarding, P. Seidel, I. Ugi, A. Weinelt, Chem. Ber. **110**, 2012 (1977); G. Giesemann, E. von Hinrichs, I. Ugi, J. Chem. Res. Synopses **3**, 79 (1982); D. Seebach, G. Adam, T. Gees, M. Schiess, W. Weigand, Chem. Ber. **121**, 507 (1988).
- [6] M. Suginome, H. Nakamura, Y. Ito, Tetrahedron Lett. **38**, 555 (1997).
- [7] H. Brunner, M. Vogel, J. Organomet. Chem. **35**, 169 (1972); H. Brunner, M. Lappus, Angew. Chem. Int. Ed. **11**, 923 (1972); H. Brunner, W. Rambold, Z. Naturforsch. **29b**, 367 (1974); R. B. King, P. R. Heckley, J. Coord. Chem. **7**, 193 (1978); H. Brunner, G. Agri-foglio, Inorg. Chim. Acta **90**, 209 (1984); H. Brunner, P. Faustmann, B. Nuber, J. Organomet. Chem. **556**, 129 (1998); H. Brunner, P. Faustmann, B. Nuber, J. Organomet. Chem. **556**, 129 (1999); E. Galardon, M. Lu-

- kas, P. Le Maux, G. Simonneaux, *Tetrahedron Lett.* **40**, 2753 (1999); G. Simonneaux, P. Le Maux, *Coord. Chem. Rev.* **228**, 43 (2002).
- [8] F. Millich, G. K. Baker, *Macromolecules* **2**, 122 (1969); R. J. M. Nolte, A. J. M. van Beijnen, W. Drenth, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5932 (1974); W. P. Fehlhammer, *Neue Isocyanide in Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30**, 187 (1982); A. J. M. van Beijnen, R. J. M. Nolte, A. J. Naaktgeboren, J. W. Zwikkert, W. Drenth, A. M. F. Hezemans, *Macromolecules* **16**, 1679 (1983); H. G. J. Visser, R. J. M. Nolte, J. W. Zwikkert, W. Drenth, *J. Org. Chem.* **50**, 3138 (1985); P. C. J. Kamer, R. J. M. Nolte, W. Drenth, *Am. Chem. Soc.* **110**, 6818 (1988); T. J. Deming, B. M. Novak, *Polymer Preprints* **32**, 455 (1991); T. J. Deming, B. M. Novak, *Am. Chem. Soc. Div. Polymer Preprints* **33**, 1231 (1992); J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science* **280**, 1427 (1993); F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **35**, 1554 (1996); J. P. Chen, J. P. Gao, Z. Y. Wang, *Polymer Int.* **44**, 83 (1997); S. Takahashi, K. Onitsuka, F. Takei, *Proc. Jpn. Acad.* **74B**, 25 (1998); D. B. Amabilino, E. Ramos, J.-L. Serrano, J. Veciana, *Adv. Materials* **10**, 1001 (1998); F. D. B. Amabilino, E. Ramos, J.-L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 9126 (1998); F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Polymer* **31**, 1029 (1999); T. Hasegawa, S. Kondoh, K. Matsura, K. Kobayashi, *Macromolecules* **32**, 6595 (1999); S. Maiorana, C. Baldoli, E. Licandro, L. Casiraghi, E. de Magistris, A. Paio, S. Provera, P. Seneci, *Tetrahedron Lett.* **41**, 7271 (2000); F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Polymer J.* **32**, 524 (2000); F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Chem. Eur. J.* **6**, 983 (2000); F. Takei, H. Hayashi, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Polymer J.* **33**, 310 (2001); Y. Yamada, T. Kawai, J. Abe, T. Iyoda, *Polymer Science Chem. A* **40**, 399 (2001); M. Ishikawa, K. Maeda, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7448 (2002); Y. Yamada, T. Kawai, J. Abe, T. Iyoda, *J. Polymer Science A* **40**, 399 (2002).
- [9] K. Severin, R. Bergs, W. Beck, *Angew. Chem.* **110**, 1722 (1998); *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 1634 (1998).
- [10] M. Lang, Dissertation, Universität München (2001).
- [11] G. D. Hartmann, L. M. Weinstock, *Organic Syntheses Band VI*, 620 (1988).
- [12] T. Giard, D. Bénard, J.-C. Plaquevent, *Synthesis* 297 (1998).
- [13] R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, *Synthesis* 400 (1985); D. H. R. Barton, G. Bringmann, W. B. Motherwell, *Synthesis* 68 (1980).
- [14] C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1654 (1977); *J. Organomet. Chem.* **134**, 319 (1977), **136**, 87 (1977); M. A. Bennett, R. W. Matheson, G. B. Robertson, W. L. Steffen, T. W. Turney, *Chem. Comm.* 32 (1979).
- [15] S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **32**, 3851 (1993); S. Suravajjala, J. R. Polam, L. C. Porter, *J. Organomet. Chem.* **461**, 201 (1993); U. Koelle, *Coord. Chem. Rev.* **135/136**, 623 (1994); D. Seebach, T. L. Sommerfeld, Q. Jiang, L. M. Venanzi, *Helv. Chim. Acta* **77**, 1313 (1994); L. Dadci, H. Elias, U. Frey, A. Hörmig, U. Koelle, A. E. Merbach, H. Paulus, J. S. Schneider, *Inorg. Chem.* **34**, 306 (1995); S. Ogo, H. Chen, M. M. Olmstead, R. H. Fish, *Organometallics* **15**, 2009 (1996); M. S. Eisen, A. Haskel, H. Chen, M. M. Olmstead, D. P. Smith, M. F. Maestre, R. H. Fisch, *Organometallics* **14**, 2806 (1995) und dort zit.; S. Bodige, L. C. Porter, *J. Organomet. Chem.* 487 (1995), 1; S. Ogo, S. Nakamura, H. Chen, K. Isobe, Y. Watanabe, R. H. Fish, *J. Org. Chem.* **63**, 7151 (1998); H. C. Lo, O. Buriez, J. B. Kerr, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **111**, 1524 (1999); R. H. Fish, *Coord. Chem. Rev.* **185 – 186**, 569 (1999); R. D. Adams, T. S. Barnard, K. Brosius, *J. Organomet. Chem.* **582**, 358 (1999); E. Sola, J. Navarro, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, H. Werner, *Organometallics* **18**, 3534 (1999); M. R. A. Al-Mandhary, R. Buntem, C. Cathey, J. Lewis, M. C. Ramirez de Arellano, G. P. Shields, C. L. Doherty, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta* **350**, 299 (2003); D. L. Davies, J. Fawcett, R. Krafczyk, D. R. Russell, K. Singh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2349 (1998).
- [16] F. Faraone, V. Marsala, G. Tresoldi, *J. Organomet. Chem.* **152**, 337 (1978).
- [17] A. M. FitzGerald, M. Nieuwenhuyzen, G. C. Saunders, *J. Organomet. Chem.* **584**, 206 (1999).
- [18] W. D. Jones, R. P. Duttweiler (Jr.), F. J. Feher, *Inorg. Chem.* **29**, 1505 (1990).
- [19] L. Malatesta, F. Bonati, *Isonitrile Complexes of Metals*, Wiley, New York (1969); E. Singleton, H. E. Oosthuizen, *Metal Isocyanide Complexes*, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 209 (1983).
- [20] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, *¹³C-NMR-Spektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart (1984).
- [21] S. Krawielitzki, W. Beck, *Chem. Ber.* **130**, 1659 (1997); T. Pill, K. Polborn, W. Beck, *Chem. Ber.* **123**, 11 (1990).
- [22] Y. N. Kukushkin, *Sov. J. Coord. Chem.* **22**, 920 (1985); C. H. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, VCH, Weinheim (1992).
- [23] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **29**, 228 (1992); M. A. Bennett, T. N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **21**, 74 (1982).