

DEOXIGENIERUNG VON N—O-VERBINDUNGEN MIT METALLCARBONYLEN. IMIDOKOMPLEXE AUS N-HYDROXYIMIDEN

WOLFGANG BECK*, FRANZ GÖTZFRIED und ERNST SCHIER

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr. 1, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. November 1977)

Summary

The anions of *N*-hydroxy-succinimide, -phthalimide and of 1-hydroxy-1*H*-benztriazole are deoxygenated at the N—O bond by the hexacarbonyls of Cr, Mo and W and by $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCl}$ to give the imide complexes $[(\text{OC})_5\text{ML}]^-$ and $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WL}$ respectively (L = anion of succinimide, phthalimide, benztriazole).

Zusammenfassung

Die Anionen von *N*-Hydroxy-succinimid, -phthalimid und von 1-Hydroxy-1*H*-benztriazol setzen sich mit den Metallhexacarbonylen von Cr, Mo und W sowie mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCl}$ unter Deoxigenierung der N—O-Bindung zu den Imidokomplexen $[(\text{OC})_5\text{ML}]^-$ bzw. $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WL}$ um (L = Anion von Succinimid, Phthalimid, Benztriazol).

In Fortführung unserer Untersuchungen über das komplexchemische Verhalten von anionischen stickstoffhaltigen Liganden [1] berichten wir hier über Umsetzungen von Metallcarbonylen mit den K-Salzen von *N*-Hydroxy-succinimid, *N*-Hydroxy-phthalimid und 1-Hydroxy-1*H*-benztriazol.

Während die Reaktion der Anionen von Ketoximen, $\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{O}^-\text{Li}^+$, mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{MCl}$ (M = Mo, W) zu Ketoximato-Komplexen führt [2], wird bei Umsetzung von Aminoxiden [3–7], Azoxybenzol, Nitrosobenzol, Nitrosaminen, Nitrobenzolen, α -Phenyl-*N*-phenylnitron [4] sowie von Nitril-oxiden [8,9] mit Metallcarbonylen die N—O-Bindung deoxigeniert.

Die Metallhexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram setzen sich in diglyme mit den Anionen von *N*-Hydroxy-succinimid, *N*-Hydroxy-phthalimid und 1-Hydroxy-1*H*-benztriazol unter Abspaltung von CO_2 zu den anionischen Succinimido- und Phthalimidopentacarbonyl-Komplexen I und II bzw. zum Benztriazolato-pentacarbonylwolfram(0) (III) um (Schema 1). Die Penta-

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN (cm^{-1}) DER METALLCARBONYLGRUPPEN UND DER IMIDGRUPPEN IN I-IV

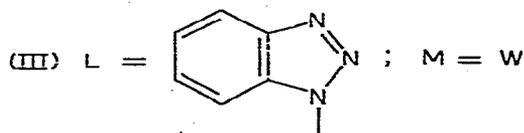
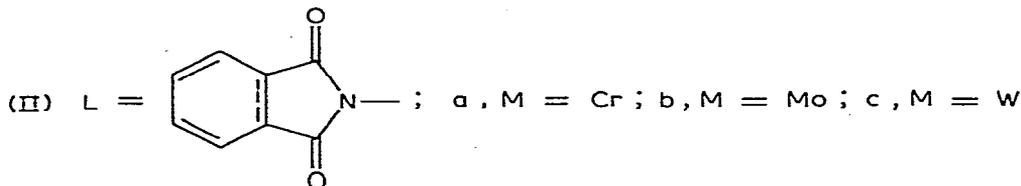
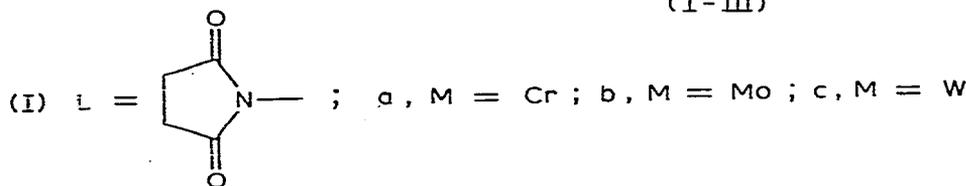
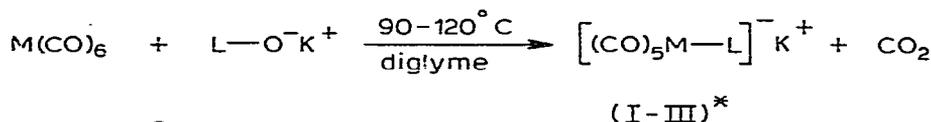
Verbindung	$\nu(\text{C}\equiv\text{O})^a$	$\nu(\text{C}=\text{O})^b$
Ia	2058s, 1924st, 1852m	1707s, 1625st
Ib	2070s, 1925st, 1848m	1703s, 1619st
Ic	2062s, 1916st, 1848m	1708s, 1623st
IIa	2059s, 1925st, 1853m	1722s, 1639st
IIb	2066s, 1929st, 1852m	1722s, 1639st
IIc	2062s, 1916st, 1850m	1721s, 1642st
III	2062s, 1913st, 1870m ^{c,d}	—
IVa	2038st, 1947sst ^c	1730s, 1711s, 1650st, 1630(sh) ^e
IVb	2040st, 1948sst ^c	1739s, 1663st, 1631s ^{e,f}

^a In Aceton. ^b In KBr. ^c In THF. ^d Weitere schwache Banden bei 1943, 1825, 1756 cm^{-1} sind einem geringen Anteil an dimerem Tetracarbonyl mit Benzotriazolbrücken zuzuordnen [1]. ^e In Nujol. ^f Weitere Banden bei 1772st, 1721st und 1600s cm^{-1} müssen *N*-Hydroxyphthalimid zugeschrieben werden ($\nu(\text{OH})$ 3320 cm^{-1}).

carbonyle I, II und III zeigen die erwarteten drei $\nu(\text{CO})$ -Banden $2A_1 + E$ (Punktgruppe C_{4v} ; Tab. 1). Die Verbindungen sind identisch mit den durch direkte Umsetzung aus den Alkalisalzen der cyclischen Imide und den Hexacarbonylen erhaltenen Komplexen [10].

Tricarbonylcyclopentadienylwolframchlorid liefert mit den Anionen von *N*-Hydroxy-succinimid und *N*-Hydroxy-phthalimid die orangefarbenen Imidokomplexe

SCHEMA 1



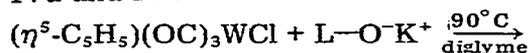
* als AsPh_4^+ - bzw. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ - Salze isoliert

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE I-IV}$ (in CDCl_3 ; mit TMS als internem Standard) (s, Singulett; m, Multipllett)

Verbindung	δ (ppm)		
	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Ph-H	C_5H_5
Ia	2.45s	7.73m	—
Ib	2.38s	7.70m	—
Ic	2.45s	7.70m	—
IIa		7.24–7.70m	—
IIb		7.20–7.70m	—
IIc		7.22–7.70m	—
III		7.10–7.75m	—
IVa	2.66s	—	5.58s
IVb		7.50–7.80m	5.70s

IVa und IVb:



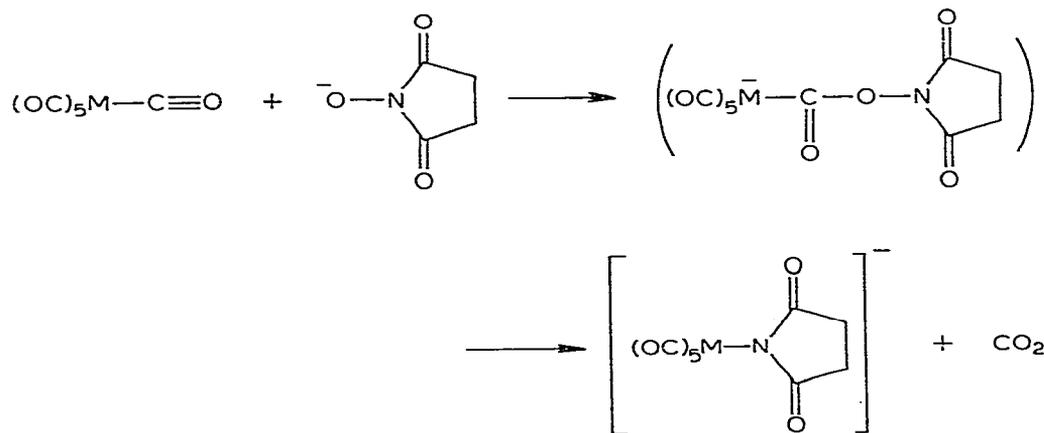
(IVa) L = Anion von Succinimid

(IVb) L = Anion Phthalimid

Hier dient ein Teil des Ausgangscarbonyls zur Reduktion des Oxoanions zum Imidanion.

Das Auftreten nur eines $^1\text{H-NMR}$ -Signals für die CH_2 -Protonen des Succinimid-Rings in Ia, Ib, Ic und IVa zeigt die Äquivalenz der CH_2 -Protonen im planaren Imid-Ring (C_{2v} -Symmetrie) und beweist die N-Koordination in den Imidokomplexen (Tab. 2).

Für den Mechanismus der Deoxygenierung ist ein Angriff des nucleophilen Sauerstoffs am C-Atom einer Carbonylgruppe anzunehmen [7]:



Bei der Reduktion von Nitriloxiden mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [8] oder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [9] scheint dagegen eine Valenzdisproportionierung (“Basenreaktion”) beteiligt

zu sein. Mit Metallhexacarbonylen und 2,4,6-Trimethylbenzoesäure-nitriloxid erfolgt, wie wir nunmehr feststellten, keine Reduktion zum Nitril.

Das Vorliegen von Hydroxylaminanionen >N-O^- im Metallkomplex wurde bislang nur für Palladiumverbindungen $[\text{XPdON}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2]_2$ ($\text{X} = \text{Halogen}$) bewiesen [11] *.

Experimentelles

Sämtliche Versuche wurden in Stickstoffatmosphäre unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (in Schlenkrohren) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. Die K-Salze von *N*-Hydroxy-succinimid, *N*-Hydroxy-phthalimid und 1-Hydroxy-1*H*-benzotriazol wurden durch Umsetzen von äthanolischen Lösungen der Hydroxyverbindungen mit einer Lösung von *K*-*t*-butylat in Äthanol hergestellt.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät Modell 325, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Kernresonanzgerät Varian A 60, aufgenommen.

Pentacarbonyl-phthalimido- bzw. -succinimido-chromat(0), -molybdat(0)- und -wolfram(0) (Ia-c und IIa-c).

2 mmol Hexacarbonyl und 2 mmol des *K*-Salzes der *N*-Hydroxy-Verbindung werden in 10 ml diglyme auf 90°C (Mo) bzw. 120°C (Cr, W) bis zur Beendigung der Gasentwicklung (Zeitdauer 30–120 Minuten) erhitzt. Das entstandene Gas zeigt beim Durchleiten durch eine wässrige Lösung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ einen deutlichen Niederschlag von BaCO_3 . Die Reaktionslösung wird filtriert und das diglyme in Vakuum weitgehend abdestilliert. Nach Lösen in H_2O wird mit einer äthanolischen Lösung von 2 mmol Ph_4AsCl bzw. $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Cl}$ (IIb und IIc) das Imidopentacarbonylmetallat(0) ausgefällt (Ausbeuten: 80–90% d.Th.).

Tetraphenylarsonium-benzotriazolato-pentacarbonylwolfram(0) (III)

2 mmol $\text{W}(\text{CO})_6$ und 2 mmol *K*-Salz von 1-Hydroxy-1*H*-benzotriazol werden in 10 ml diglyme 3 h auf 120°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben angegeben. Die hohe Reaktionstemperatur führt bereits zur Bildung einer geringen Menge eines dimeren Tetracarbonyls mit Benzotriazolato-Brücken, das nicht abgetrennt werden kann (Ausbeute: ca. 70% d.Th.).

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(succinimido bzw. phthalimido)wolfram (IVa bzw. IVb)

2 mmol $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_3\text{WCl}$ und 2 mmol des *K*-Salzes der *N*-Hydroxyverbindung werden in 10 ml diglyme 1 h auf 90°C erwärmt. Danach wird die Reaktionslösung filtriert und mit Pentan versetzt; beim Abkühlen erhält man orangefarbene Nadeln. Führt man die Aufarbeitung an Luft durch, erhält man in Falle der Phthalimid-Verbindung durch Hydrolyse das freie *N*-Hydroxyphthalimid, welches ein Addukt mit dem Imido-Komplex bildet [12] (Ausbeute: 20–30% d.Th.).

* Komplexe von neutralem *N*-Hydroxyphthalimid sind mit $\text{Co}(\text{II})$ und $\text{Ni}(\text{II})$ bekannt [12].

TABELLE 3
ANALYTISCHE DATEN, FARBE, SCHMELZPUNKTE UND MOLARE LEITFAHIGKEITEN

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Analyse (gef. (ber.))			Farbe	Schmp. (°C)	Molare Leitfähigkeit ^a (cm ² Mol ⁻¹ Ω ⁻¹)
		C	H	N			
Ia	C ₃₃ H ₂₄ N ₇ O ₇ AsCr (673,4)	58,44 (58,85)	3,74 (3,59)	2,05 (2,08)	gelb	>140	125
Ib	C ₃₃ H ₂₄ N ₇ O ₇ AsMo (717,4)	54,50 (55,25)	3,60 (3,37)	1,74 (1,95)	gelb	134–138	115
Ic	C ₃₃ H ₂₄ N ₇ O ₇ AsW (805,3)	49,29 (49,22)	3,17 (3,00)	1,66 (1,73)	gelb	142–148	129
IIa	C ₃₇ H ₂₄ N ₇ O ₇ AsCr (721,5)	61,59 (61,40)	3,35 (3,57)	1,93 (1,94)	gelb	166–167	93
IIb ^b	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₇ Mo (512,3)	48,93 (49,22)	4,96 (4,72)	5,38 (5,47)	gelb	147–154	96
IIc	C ₂₁ H ₂₄ N ₂ O ₇ W (600,2)	41,57 (42,02)	4,23 (4,03)	4,12 (4,67)	gelb	>157	99
III	C ₃₅ H ₂₄ N ₃ WO ₅ As (845,4)	48,96 (49,72)	2,78 (2,86)	4,33 (4,97)	gelb	>130	91
IVa ^c	C ₁₂ H ₉ N ₃ W (431,0)	33,56 (33,43)	2,35 (2,10)	3,41 (3,24)	orangerot	172	—
IVb	C ₂₄ H ₁₄ N ₂ O ₈ W (642,2)	44,52 (44,88)	1,74 (2,19)	4,11 (4,36)	orangerot	164–165	—

^a In Aceton bei Raumtemperatur. ^b Mo gef. 18,49, ber. 18,72. ^c O gef. 18,91, ber. 18,55.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. F.G. ist dem Verband der Chemischen Industrie für ein Chemiefonds-Stipendium zu besonderem Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 J.Ch. Weis und W. Beck, Chem. Ber., 105 (1972) 3203;
W. Beck und N. Kottmair, Chem. Ber., 109 (1976) 970;
W. Beck, F. Götzfried und M. Riederer, Z. Anorg. Allg. Chem., 423 (1976) 97; und dort zit. Lit.
- 2 R.B. King und K.N. Chen, Inorg. Chem., 16 (1977) 1164;
G.P. Khare und R.J. Doedens, Inorg. Chem., 16 (1977) 907.
- 3 W. Hieber und A. Lipp, Chem. Ber., 92 (1959) 2085.
- 4 H. Alper und J.T. Edward, Can. J. Chemistry, 48 (1970) 1543.
- 5 Y. Shvo und E. Hazum, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1975) 829.
- 6 U. Koelle, J. Organometal. Chem., 133 (1977) 53.
- 7 J. Elzinga und H. Hogeveen, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1977) 705.
- 8 W. Beck, A. Mielert und E. Schier, Z. Naturforsch. B, 24 (1969) 936.
- 9 N.A. Genco, R.A. Partis und F. Alper, J. Org. Chem., 38 (1973) 4365.
- 10 W. Beck und E. Schier, Z. Naturforsch. B, 25 (1970) 221.
- 11 W. Beck und K. Schmidtner, Chem. Ber., 100 (1967) 3363;
M. Okunaka, G. Matsubayashi und T. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jap., 50 (1977) 1070.
- 12 H.G. Biedermann, K.E. Schwarzhäns und K. Wichmann, Z. Naturforsch. B, 25 (1970) 889.