

JOM 23889PC

Preliminary Communication

Carbenkomplexe aus koordinierten 2-Siloxyphenylisocyaniden

F. Ekkehardt Hahn und Matthias Tamm

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabockstraße 34-36, D-14195 Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Mai 1993)

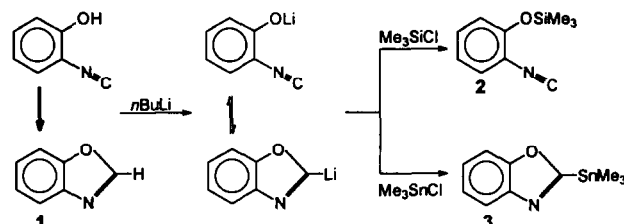
Abstract

2-Trimethylsiloxyphenylisocyanide (**2**) reacts with $W(CO)_5(THF)$ to give the complex $[W(CO)_5(2-Me_3SiO-C_6H_4-NC)]$. Upon hydrolysis of the Si–O bond with $KF/MeOH$ the heterocarbene complex (benzoxazolin-2-ylidene)tungsten(pentacarbonyl) (**5**) is formed via intramolecular nucleophilic attack of the phenolic oxygen atom at the isocyanide carbon atom. (Benzoxazole)tungsten(pentacarbonyl) (**6**) is formed as a side product in this reaction. The heterocarbene complex **5** can be deprotonated and alkylated at the ring nitrogen giving (*N*-methylbenzoxazolin-2-ylidene)tungsten(pentacarbonyl) (**7**). Complexes **5**, **6** and **7** were characterized by X-ray diffraction studies.

Wir berichteten kürzlich über eine Reihe tripodaler Tris(alkoxyphenylisocyanid)-Liganden, die formal Alkylether des 2-Hydroxyphenylisocyanids darstellen [1]. Wir haben nun versucht, die aufwendige Ligandensynthese durch eine Templatsynthese zu ersetzen. Dabei sollten drei Moleküle 2-Hydroxyphenylisocyanid in facialer Weise an ein Übergangsmetall koordiniert und dann durch eine tripodale Gruppe zum tripodalen Liganden am Komplex verbrückt werden.

2-Hydroxyphenylisocyanid ist allerdings frei nicht stabil, sondern zyklisiert sofort zum aromatischen Heterozyklus Benzoxazol (**1**) [2]. Dieser läßt sich aber leicht mit *n*-Butyllithium deprotonieren und mit Me_3SiCl regiospezifisch zum 2-Trimethylsiloxyphenylisocyanid (**2**) umsetzen [3]. Die Reaktion mit Me_3SnCl führt zum C-metallierten Produkt (**3**) [3] (Schema 1).

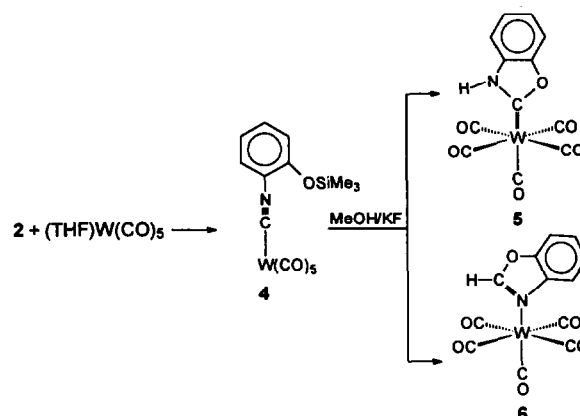
Durch die Untersuchungen von Fehlhammer *et al.* ist bekannt, daß aliphatische 2-Hydroxyalkylisocyanide in Metallkomplexen der Form $(HO-CH_2CH_2NC)M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$) stabilisiert werden und nicht mehr zu Oxazolinen zyklisieren [4]. Das $M(CO)_5$ -Fragment erweist sich hier quasi als Schutzgruppe für den



Schema 1. Darstellung von 2-Trimethylsiloxyphenylisocyanid **2** aus Benzoxazol **1**.

Isocyanidkohlenstoff, der durch ($d \rightarrow p$) π -Rückbindung vom elektronenreichen VIb-Metall gegen einen nukleophilen Angriff des Sauerstoffatoms stabilisiert wird. Eine noch stärkere ($d \rightarrow p$) π -Rückbindung und Stabilisierung wird für aromatische 2-Hydroxyphenylisocyanide erwartet. Wir haben daher versucht **2** an ein $W(CO)_5$ -Fragment zu koordinieren und die Trimethylsilylgruppe abzuspalten um dann die Reaktionen an der Hydroxylgruppe des nunmehr koordinierten und dadurch stabilisierten 2-Hydroxyphenylisocyanids zu untersuchen.

Die Reaktion von **2** mit $(THF)W(CO)_5$ führt in guter Ausbeute zum Isocyanid-Komplex (**4**), welcher als farbloses Öl anfällt (Schema 2). Die Isocyanid-Resonanz wird im ^{13}C -NMR-Spektrum (67.89 MHz, $CDCl_3$) bei $\delta = 153.6$ beobachtet und die $N \equiv C$ Streckschwingung erscheint im IR-Spektrum (in KBr) als mittelstarke Absorption bei 2148 cm^{-1} . Wird **4** in methanolischer Lösung unter Zusatz einer kataly-



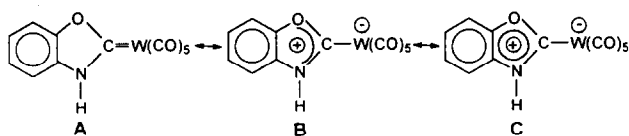
Schema 2. Reaktion von **4** bei Spaltung der O–Si-Bindung.

Correspondence to: Prof. Dr. F.E. Hahn.

tischen Menge KF gerührt, kommt es innerhalb von zwei Tagen zur Spaltung aller Si–O-Bindungen. Der schwach gelbe Reaktionsrückstand läßt sich an Aluminiumoxid (4% H₂O) chromatographisch reinigen. Dabei werden zwei Produkte isoliert, deren spektroskopische Daten die Bildung des erwarteten (2-Hydroxyphenylisocyanid)wolfram(pentacarbonyls) als Hauptprodukt ausschließen.

Mit Methanol/Et₂O (1:10, v:v) eluiert man eine farblose, luftstabile Substanz, deren ¹³C-NMR-Spektrum (62.90 MHz, Aceton-*d*₆) eine Resonanz bei $\delta = 211.6$ zeigt. Dies deutet auf die Bildung des Carbenkomplexes (Benzoxazolin-2-yliden)pentacarbonyl-wolfram (**5**) durch nukleophilen intramolekularen Angriff der freigesetzten Hydroxylgruppe am Isocyanid-Kohlenstoffatom hin. Mit Dichlormethan läßt sich eine gelbe Fraktion in geringer Ausbeute (ca. 15%) eluieren, deren ¹³C-NMR-Spektrum (20.15 MHz, CD₂Cl₂) ungefähr dem von reinem Benzoxazol **1** entspricht und die Bildung des bereits bekannten [**5**] Komplexes (**6**) mit N-koordiniertem Benzoxazol anzeigt (Schema 2).

Offenbar sind thermodynamische Gründe ausschlaggebend dafür, daß an W(CO)₅-Fragmente koordinierte 2-Hydroxyarylisocyanide im Gegensatz zu 2-Hydroxyalkylisocyaniden hauptsächlich unter Carbenbildung reagiert. Wie durch die Resonanzformeln für **5** angedeutet, liefert neben der Stabilisierung durch Metall-Ligand-Rückbindung **A** und durch (p → p)π-Bindungen der Heteroatome **B**, die Aromatizität des Carbenliganden **C** einen entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung des Komplexes **5**. In Komplexen mit gesättigten, aliphatischen 2-Hydroxyalkylisocyaniden kann sich kein aromatisches π-Bindungssystem analog zu **C** ausbilden, was die fehlende Tendenz zur Zyklisierung von (2-Hydroxyethylisocyanid)wolfram(pentacarbonyl) erklären könnte [4].



Obwohl in Komplexen mit der elektronenreichen W(CO)₅-Einheit nicht beobachtet [4], ist der intramolekulare, nukleophile Angriff des Sauerstoffatoms auch in Komplexen mit aliphatischen 2-Hydroxyalkylisocyaniden möglich. Allerdings muß das Isocyanid dazu erst durch Koordination an ein elektronenarmes, spätes Übergangsmetall (Pd^{II}, Co^{III}) aktiviert werden. In diesem Fall lassen sich sogar homoleptische Carbenkomplexe mit vier oder sechs Oxazolidin-2-yliden-Liganden darstellen [6].

Gestützt werden diese Beobachtungen durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse an Kristallen

von **5** und **6** (Abb. 1). In **5** (kristallisiert aus Ethanol mit einem Molekül Lösungsmittel pro Formeleinheit) findet man ein nahezu ideal oktaedrisch koordiniertes Wolframatom. Der Abstand W–C6 (2.185(10) Å) liegt im Bereich, der für C_{Carben}–W(CO)₅-Bindungen erwartet wird [7]. Ein Vergleich der Bindungslängen im Fünfring von **5** mit denen im Fünfring von koordinierten Oxazolidin-2-yliden-Liganden [6] zeigt für **5** längere C_{Carben}–Heteroatom-Abstände und kürzere Abstände zwischen den Heteroatomen und C7 und C12 als dies im gesättigten Fünfring des (*trans*-4,5-Dimethyloxazolin-2-yliden)triphenylbor [6] der Fall ist. Dieser Unterschied spricht für eine weniger starke Heteroatom-Stabilisierung in **5** und einen Beitrag zur Stabilisierung durch Ausbildung eines aromatischen π-Systems mit fünf ungefähr gleichlangen Bindungen. Der Carbenligand in **5** übt einen deutlichen *trans*-Einfluß aus und führt zu einer Verkürzung der W–CO_{trans}-Bindungslänge im Vergleich zu den W–CO_{cis}-Abständen. Er nimmt eine gestaffelte Konformation zwischen den *cis*-CO Gruppen ein. In **6** koordiniert der Benzoxazol-Ligand als reiner σ-Donor in einer gestaffelten Konformation zwischen den *cis*-CO Gruppen. Der C4–N1-Bindungsabstand (1.281(10) für Molekül A und 1.262(11) Å für Molekül B) entspricht einer normalen N–C-Doppelbindung. **6** muß durch Umlagerung (eventuell durch Lewis-saures Säulenmaterial katalysiert) aus **5** entstanden sein [4,8].

Die überraschende Bildung von **5** und **6** schließt die ursprünglich beabsichtigte Templatsynthese durch Alkylierung des 2-Hydroxyphenylisocyanids am Sauerstoffatom aus. Das entstandene **5** besitzt allerdings ein azides Proton am Stickstoffatom. Die Deprotonierung und anschließende Alkylierung dieses Stickstoffatoms ist daher leicht möglich. **5** kann mit NaH deprotoniert und anschließend mit MeI zum (N-Methylbenzoxazolin-2-yliden)pentacarbonyl-wolfram (**7**) (Abb. 2) alkyliert werden.

Die Röntgenstrukturanalyse von **7** zeigt einen im Vergleich zur Molekülstruktur von **5** fast unveränderten Benzoxazolin-2-yliden-Liganden. Die Methylierung des Ringstoffatoms hat offensichtlich wenig Einfluß auf das σ-Donor–π-Akzeptorverhältnis des Carbenliganden.

Die Alkylierungsreaktion am Ringstickstoffatom läßt einen leichten Zugang zur N-allylierten Heterocarbenkomplexen erwarten. Diese stellen ideale Ausgangsverbindungen für die Synthese von Carben-Alken-Komplexen durch Abspaltung eines *cis*-CO-Liganden dar [9]. Bei der Alkylierung von deprotoniertem **5** wird ausschließlich N-Alkylierung beobachtet. Der hypothetische, O-alkylierte 2-Methoxyphenylisocyanidkomplex entsteht nicht. Wir werten dies, neben den Bindungsparametern, als weiteren

Hinweis auf die Stabilität und den aromatischen Charakter des Benzoxazolin-2-yliden-Ringes in 5.

1. Experimenteller Teil

Korrekte Elementaranalysen für 4–7. 2 wurde gemäß Lit. [3] synthetisiert. Zur Synthese von 4 wurden 2.56 g (7 mmol) Wolframhexacarbonyl in 180 ml absolutem, mit Argon gesättigtem THF 6 h mit einer Hochdruck-Quecksilberdampfampe bestrahlt. Dazu gibt man 1.39 g (7 mmol) 2 und rührt die Mischung für 12 h. Der nach Entfernen des THF verbleibende ölige Rückstand wird nicht weiter gereinigt. Ausgewählte analytische Daten für 4: IR (KBr): $\nu = 2148 \text{ cm}^{-1}$ (NC), 2062, 1980, 1963 (CO). ^1H NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.46\text{--}6.91$ (m, br, 4 H; Ar-H), 0.38 (s, 9 H; H_3CSi). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (67.89 MHz, CDCl_3): $\delta = 196.5$ (*trans*-CO), 194.1 (*cis*-CO), 153.6 (Ar-NC), 151.8 (Ar-COSi), 130.3, 127.3, 121.7, 120.3 (Ar-C), 119.8 (Ar-C-NC), 0.14 (H_3CSi). 5: Ausbeute 52%, farblose Kristalle von $5 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. IR (KBr): $\nu = 3433 \text{ cm}^{-1}$ (NH), 2078,

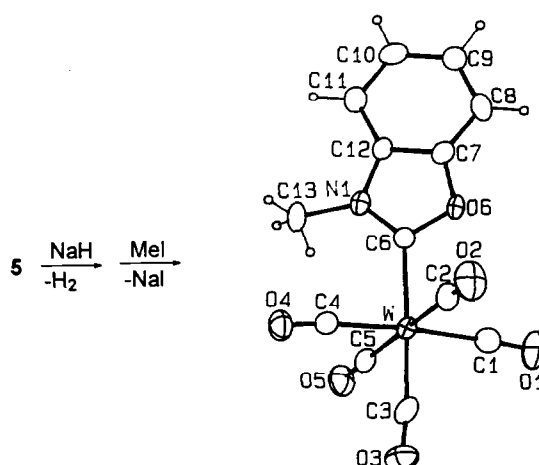


Abb. 2. Synthese von 7 aus 5 und ORTEP-Zeichnungen von 7 im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$): W–C1 2.044(6), W–C2 2.061(7), W–C3 1.999(7), W–C4 2.014(6), W–C5 2.025(6), W–C6 2.198(5), N1–C6 1.339(7), N1–C12 1.405(6), N1–C13 1.459(6), O6–C6 1.363(6), O6–C7 1.372(5), C7–C12 1.377(6); Winkel am W-Atom 90 bzw. 180, max. Abweichung < 5 , N1–C6–O6 106.1(4), C6–N1–C12 111.1(4), C6–N1–C13 126.7(4), C12–N1–C13 122.2(4), C6–O6–C7 110.0(4).

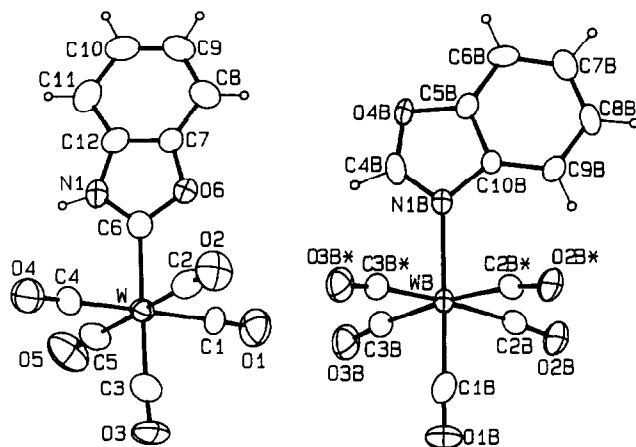


Abb. 1. ORTEP-Zeichnungen von 5 und 6 im Kristall. 5 kristallisiert mit einem fehlgeordneten Molekül Ethanol in der asymmetrischen Einheit, welches nicht dargestellt ist. Die asymmetrische Einheit von 6 enthält zwei fast identische Moleküle auf speziellen Lagen (auf den Spiegelebenen). Nur eines dieser Moleküle ist dargestellt. Mit (*) gekennzeichnete Atome repräsentieren transformierte Koordinaten des Typs ($x, 1.5 - y, z$). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$) für 5: W–C1 2.025(12), W–C2 2.048(12), W–C3 1.979(12), W–C4 2.007(13), W–C5 2.045(11), W–C6 2.185(10), N1–C6 1.329(14), N1–C12 1.399(13), O6–C6 1.360(12), O6–C7 1.370(12), C7–C12 1.358(15); Winkel am W-Atom 90 bzw. 180, max. Abweichung < 3 , N1–C6–O6 106.1(9), C6–N1–C12 111.7(9), C6–O6–C7 108.9(8); für 6: Molekül A [Molekül B] W–N1 2.257(6) [2.270(7)], W–C1 1.957(10) [1.992(10)], W–C2 2.029(6) [2.046(6)], W–C3 2.049(6) [2.045(6)], N1–C4 1.281(10) [1.262(11)], N1–C10 1.394(10) [1.402(10)], O4–C4 1.319(10) [1.321(11)], O4–O5 1.382(10) [1.384(9)], C5–C10 1.379(12) [1.393(11)]; Winkel am W-Atom 90 bzw. 180, max. Abweichung < 5 [7], C4–N1–C10 104.0(7) [103.1(7)], O4–C4–N1 116.9(8) [119.1(8)], C4–O4–C5 104.0(6) [103.0(6)].

1965, 1900 (CO). ^1H NMR (270 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 10.43$ (s, br, 1 H; NH), 7.66–7.35 (m, 4 H; Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (62.90 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 211.6$ (NCO), 202.3 (*trans*-CO), 197.8 (*cis*-CO), 153.2, 131.1, 126.3, 126.0, 112.7, 111.6 (Ar-C). MS (70 eV), m/z (%): 443 (60) [M^+]. 6: Ausbeute 15%, schwachgelbe Kristalle. IR (KBr): $\nu = 2077, 1914, 1898 \text{ cm}^{-1}$ (CO). ^1H NMR (80 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 8.59$ (s, 1 H; OC(H)N), 8.00–7.46 (m, 4 H; Ar-H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (20.15 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 201.8$ (*trans*-CO), 198.2 (*cis*-CO), 158.7 (NC(H)O), 149.9, 140.2, 128.0, 127.0, 121.0, 112.4 (Ar-C). MS (70 eV), m/z (%): 443 [M^+]. 7: Ausbeute 75%, schwachgelbe Kristalle; IR (KBr): $\nu = 2069, 1981, 1923 \text{ cm}^{-1}$ (CO). ^1H NMR (80 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.73\text{--}7.33$ (m, 4 H; Ar-H), 4.03 (s, 3 H; H_3CN). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (20.15 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 223.3$ (NCO), 202.0 (*trans*-CO), 197.5 (*cis*-CO), 153.0, 132.0, 125.8, 125.7, 111.5, 111.1 (Ar-C), 35.6 (H_3CN). MS (70 eV), m/z (%): 457 (58) [M^+].

1.1. Strukturanalysen

5 kristallisiert mit einem Molekül Ethanol pro asymmetrischen Einheit. Die Methylengruppe des Ethanol-Moleküls ist fehlgeordnet. Die asymmetrische Einheit von 6 enthält 2 Moleküle, die sich auf speziellen Positionen auf den Spiegelebenen befinden. Der gesamte Benzoxazol-Ring, das Wolframatom sowie die *trans*-CO Gruppe liegen jeweils auf der Spiegelebene. Strukturparameter: $5 \cdot \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ [6] {7}: $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_7\text{W}$

[C₁₂H₅NO₆W] (C₁₃H₇NO₆W), $a = 7.474(4)$ [24.918(9)] [7.648(2)], $b = 9.888(4)$ [7.8367(11)] [9.613(2)], $c = 12.296(3)$ [13.091(3)] [10.2430(13)] Å, $\alpha = 102.04(3)$ [90.0] [99.141(14)], $\beta = 90.09(3)$ [90.0] [104.90(2)], $\gamma = 112.16(3)$ [90.0] [68.58(2)]°, $V = 819.8(12)$ [2556(2)] [675.7(4)] Å³, triklin [orthorhombisch] (triklin), Raumgruppe $P\bar{1}$ [$Pnma$] [$P\bar{1}$], $Z = 2$ [8] {2}, $\rho_{\text{exp}} = 1.99$ [2.32] [2.25], $\rho_{\text{calc}} = 1.98$ [2.30] [2.25] g cm⁻³, Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å), $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 72.3$ [92.5] [87.6] cm⁻¹. 2870 [2043] [1756] symmetrieunabhängige Daten gemessen bei -100(5)°C im 2 θ -Bereich (°) 2–50 [2–45] [2–45]. Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung der Positionsparameter aller nicht-Wasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern. Alle Wasserstoffatome auf berechneten Positionen [$d(\text{C-H}) = 0.95$ Å, $d(\text{N-H}) = 0.87$ Å] mit $B_{\text{eq}(\text{H})} = 1.3B_{\text{eq}(\text{C})}$; keine Wasserstoffpositionen berechnet für Ethanol in 5 · CH₃CH₂OH. $R = 4.35$ [2.26] [1.93], $R_w = 5.80$ [3.17] [2.92] für 2396 [1760] [1704] absorptionskorrigierte Strukturformfaktoren $F_o^2 = 3\sigma(F_o^2)$ und 217 [209] [190] Variable. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57352, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für fi-

nanzielle Unterstützung. Die BASF AG unterstützte uns in dankenswerter Weise durch ein Doktorandenstipendium (für M.T.).

Literatur

- 1 F. E. Hahn und M. Tamm, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 213; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 203; F. E. Hahn und M. Tamm, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) C19; F. E. Hahn und M. Tamm, *Organometallics*, 11 (1992) 84; F. E. Hahn, M. Tamm, A. Dittler-Klingemann und R. Neumeier, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1683; F. E. Hahn, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 681; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 675.
- 2 J. P. Ferris, F. R. Antonucci und R. W. Trimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 919.
- 3 P. Jutzki und U. Gilge, *J. Organomet. Chem.*, 246 (1983) 159.
- 4 W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger und U. Plaia, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2220.
- 5 W. Beck, J. C. Weis und J. Wiczorek, *J. Organomet. Chem.*, 30 (1971) 89.
- 6 W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl und A. T. Liu, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2235; U. Plaia, H. Stolzenberg und W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2171; W. Beck, W. Weigand, U. Nagel und M. Schaal, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 377; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 377; W. P. Fehlhammer, H. Hofmeister, B. Boyadjiev und T. Kolrep, *Z. Naturforsch., Teil B*, 44 (1989) 917.
- 7 C. P. Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell und J. C. Calabrese, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2127; J.-C. Daran und Y. Jeannin, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 1392; K. H. Dötz, H. Fischer, P. Höfmann, F. R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, VCH, Weinheim, 1983.
- 8 R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor Jr. und H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 381.
- 9 C. P. Casey, A. J. Shusterman, N. W. Vollendorf und K. J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2417; C. Alvarez, A. Pacreau, A. Parlier und H. Rudler, *Organometallics*, 6 (1987) 1057.