

Bor-stabilisierte N,O-Carbene, I

Triphenylbor-Addukte von Siloxy- und Hydroxyalkylisocyaniden und spontane At-Ylid-Bildung

Boron-Stabilized N,O-Carbenes, I

Triphenylboron Adducts of Siloxy- and Hydroxyalkyl Isocyanides and Spontaneous Formation of Ate-Ylids

Wolf Peter Fehlhammer*, Hans Hoffmeister, Heribert Stolzenberg und Borislav Boyadjiev

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabbeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Z. Naturforsch. **44b**, 419–428 (1989); eingegangen am 27. Dezember 1988

Functionalized Isocyanides, Borane Isocyanide Adducts, Reactions at Coordinated Ligands, N,O-Heterocycles, Carbene Complexes

Triphenylboron adducts of 2- and 3-hydroxyalkyl isocyanides spontaneously undergo intramolecular cyclization to give oxazolidin-2-ylidene and perhydrooxazin-2-ylidene boron complexes, respectively. The same compounds are obtained by methanolysis of the stable species $\text{Ph}_3\text{B}-\text{CNC}(\text{R}^1\text{R}^2\text{CR}^3\text{R}^4)-\text{OSiMe}_3$ ($\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{H, alkyl}$) (**2a–i**) and $\text{Ph}_3\text{B}-\text{CN}(\text{CH}_2)_3-\text{OSiMe}_3$ (**2j**). IR, ^1H NMR, $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ NMR, and mass spectra of the new compounds are reported.

Die hohen Bildungstendenzen und Stabilitäten von Oligo- und Percarbenkomplexen von Übergangsmetallen gerade in höheren Oxidationsstufen – exemplarisch sei hier der Hexacarbencobalt(III)-Komplex $[\text{Co}\{\text{CN}(\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}_6]\text{Cl}_3$ [1] genannt – lassen den Schluß zu, daß (d π –p π) Metall-Ligand-Rückbindungen in diesen Fällen ohne Bedeutung sind. Für die elektronenreichen zweifach Heteroatom-stabilisierten Carbenspezies kommen damit auch frühe Übergangsmetalle und Hauptgruppenelemente als Bindungspartner in Betracht. Ein besonders einfacher und übersichtlicher „Metallersatz“ ist Triphenylbor, das Hesse und Mitarbeiter schon in den sechziger Jahren als Lewisäurekomponente für die Adduktbildung mit Isocyaniden benutzten [2]. Tatsächlich sind die daraus über α -metalliierte Zwischenstufen synthetisierten Oxazolinium- und Imidazolinium-Betaine [3] als die ersten Vertreter Bor-stabilisierter Carbene anzusehen.

Im folgenden zeigen wir zwei einfache, von 2- und 3-Hydroxyalkylisocyaniden oder ihren O-silylierten Derivaten und Triphenylbor ausgehende Synthesemöglichkeiten für Oxazolidin-2-yliden- und Perhydro-

oxazin-2-yliden-Bor-Komplexe auf und stellen die im Falle der O-silylierten Edukte faßbaren Isocyanidtriphenylbor-Addukte vor. Ferner werden die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungen und stereochemische Aspekte ihrer Bildung diskutiert.

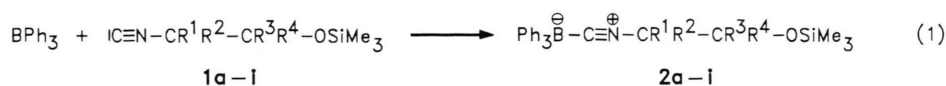
1. Triphenylbor-Isocyanidaddukte

Dank ihres ausgeprägten Elektronenmangelcharakters bilden Triorganylborane mit Isocyaniden bereitwillig 1:1-Addukte [4, 5], die allerdings in der Regel nicht stabil sind, sondern unter Umlagerung und Dimerisierung in 2,5-Dibora-dihydropyrazine übergehen [6]. Eine Ausnahme stellen hier lediglich die Triarylbor-Isocyanid-Addukte dar, deren Weiterreaktion aufgrund der geringen Wanderungstendenz der Arylgruppen wesentlich energischere Bedingungen erfordert [2]. Sie schienen somit die für unser Vorhaben geeignetste Verbindungsklasse.

Zu ihrer Herstellung setzten wir Triphenylbor und die Trimethylsiloxylalkylisocyanide **1a–j** in Dichlormethan um (Gl. (1)). Die Reaktion geht unter leichter Erwärmung vonstatten und ist in wenigen Minuten zu Ende.

In Tetrahydrofuran, das vermutlich die Lewisäure BPh_3 komplexiert, läuft die Reaktion um einiges langsamer ab. Der Reaktionsfortschritt kann im IR-Spektrum der Reaktionslösung anhand des Intensi-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. P. Fehlhammer.



	1a, 2a	1b, 2b	1c, 2c	1d, 2d	1e, 2e	1f, 2f	1g, 2g	1h, 2h	1i, 2i
R ¹	H	Me	H	Et	H	Me	Me	H	H
R ²	H	H	H	H	H	Me	H	Me	-(CH ₂) ₄ -
R ³	H	H	Me	H	Et	H	Me	Me	
R ⁴	H	H	H	H	H	H	H	H	H



tätsverhältnisses der $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen von freiem Isocyanid und Addukt überprüft werden (vgl. auch weiter unten und Tab. I).

Die als farblose, kristalline Festkörper anfallenden Isocyanid-Bor-Komplexe **2a–j** zersetzen sich sowohl

an Luft als auch in Lösung innerhalb weniger Stunden bis einiger Tage unter Braunfärbung, unter Inertgasatmosphäre sind sie jedoch stabil. Auch nach mehreren Monaten Lagerung bei Raumtemperatur sind keine Dimerisierungsprodukte nachweisbar.

Verbindung	IR [cm ⁻¹] (KBr)		$\nu(\text{SiO})$	MS (80 eV) ^a		Fragmentation
	$\nu(\text{CN})$	$\delta(\text{SiMe}_3)$		T [°C]	m/z (¹¹ B) (Int. %)	
2a	2287s	1250s	1119s	80	242(90) 164(100) 73(19) 150 770(8) 693(22) 385(13) 167(100) 165(69) 164(33) 73(74)	BPh ₃ ⁺ BH(C ₁₂ H ₈) ⁺ SiMe ₃ ⁺ M ₂ ⁺ (M ₂ -Ph) ⁺ M ⁺ BH ₂ Ph ₂ ⁺ BPh ₂ ⁺ BH(C ₁₂ H ₈) ⁺ SiMe ₃ ⁺
2b, 2c^b	2283s	1248s	1119m	110	399(8) 326(12) 284(10) 164(100) 73(52)	M ⁺ (M-SiMe ₃) ⁺ BPh ₃ (CNO) ⁺ BH(C ₁₂ H ₈) ⁺ SiMe ₃ ⁺
2d, 2e^b	2287s	1246s	1129s	140	413(5) 340(3) 284(3) 167(100) 73(21)	M ⁺ (M-SiMe ₃) ⁺ BPh ₃ (CNO) ⁺ BH ₂ Ph ₂ ⁺ SiMe ₃ ⁺
2f	2272s	1250m	1112s	110	284(5) 164(63) 73(8)	BPh ₃ (CNO) ⁺ BH(C ₁₂ H ₈) ⁺ SiMe ₃ ⁺
2g	2282s	1248s	1128s	120	413(4) 340(5) 167(100) 73(60)	M ⁺ (M-SiMe ₃) ⁺ BH ₂ Ph ₂ ⁺ SiMe ₃ ⁺
2h	2282s	1248s	1128s			
2i	2279s	1254s	1119vs			
2j	2287s	1250s	1119s			

Tab. I. IR- und MS-Daten der Isocyanidtriphenylbor-Addukte **2a–j**.

^a M⁺ = Molekülion; ^b Spektrum des Isomerengemisches.

Daß Umlagerung und Dimerisierung demgegenüber bei höheren Temperaturen an Bedeutung gewinnen, beweist die Gegenüberstellung der Massenspektren von **2a** bei 80 °C und 150 °C (Tab. I): Die intensiven Signale im 150 °C-Spektrum bei m/z 770 ($(M_2)^+$) und 693 ($(M_2 - C_6H_5)^+$) sind dem Dimeren von **2a** zuzuordnen und treten im 80 °C-Spektrum nicht auf.

Die verwendeten Isocyanide **1b–j** sind über stereo- und zumeist auch regioselektiv (s.u.) verlaufende Epoxid- bzw. Oxetanringöffnungen mit Trimethylsilylcyano- unter Zinkiodid-Katalyse zugänglich [7–10]. **1a**, dessen Darstellung aus Ethylenoxid bisher nur unter katalytischer Mitwirkung von Palladiumcyanid gelang [11], erhalten wir in guten Ausbeuten, wenn die ZnI_2 -katalysierte Reaktion *im Autoklaven* durchgeführt wird.

Entgegen der sonst gefundenen Regiospezifität erhält man bei der Zinkiodid-katalysierten Umsetzung von Propenoxid und 1-Butenoxid mit Trimethylsilylcyano- Gemische der isomeren Isocyanide **1b** und **1c** bzw. **1d** und **1e**. Deren Umsetzung mit Triphenylbor führt zu den entsprechenden Adduktgemischen **2b** und **2c** bzw. **2d** und **2e**. Versuche zur Trennung mittels fraktionierter Kristallisation schlugen aufgrund des sehr ähnlichen Lösungsverhaltens der Isomeren bisher fehl.

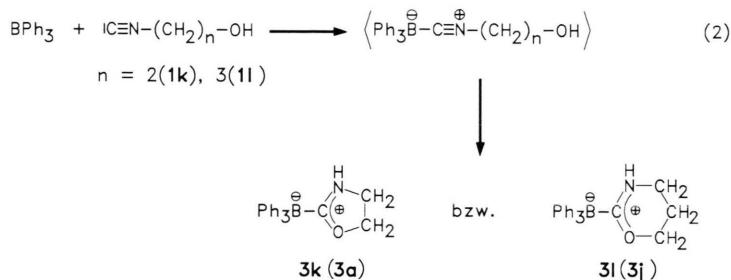
Die spektroskopischen Daten der Isocyanidaddukte an BPh_3 **2a–j** sind in den Tab. I (IR und MS) und II (1H -NMR, $^{13}C\{H\}$ -NMR) zusammengestellt. Den auffälligsten Koordinationseffekt zeigt die CN-Valenzschwingung im IR-Spektrum, die in den Addukten zwischen 2270 und 2290 cm^{-1} absorbiert und damit fast schon in den Nitrilbereich fällt. Verglichen mit den zugrundeliegenden Isocyaniden bedeutet dies einen Frequenzanstieg von durchschnittlich 130 cm^{-1} . Solch hohe Werte erreichen allenfalls dikationische Isocyanidplatin(II)- und -platin(IV)-Komplexe [12, 13]. Sie spiegeln klar die besondere Situation am Bor als bloßem σ -Akzeptor und gleichzeitig eine hohe Aktivierung der Isocyanfunktion ge-

genüber nucleophilen Angriffen wider [14]. Bemerkenswert sind auch die Koordinationsverschiebungen im Protonenresonanzspektrum zu tiefem Feld, die je nach Entfernung vom Koordinationsort zwischen 0,1 ($SiMe_3$) und 0,5 ppm ($CNCMe$, $CNCH$) betragen. Bei den freien Isocyaniden zutage tretende Kopplungen mit dem (Isocyan) ^{14}N -Kern gehen in den Borkomplexen jedoch unter. Dies gilt in gleichem Maße für die ^{14}N – ^{13}C -Kopplungen mit den angrenzenden C-Atomen, die in den protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von **1a–j** gut ausgebildete 1:1:1-Triplets ergeben [15–17]. Schwerwiegender ist freilich, daß in keinem Fall mehr das diagnostisch wertvolle Signal des Isocyanidkohlenstoffs beobachtet werden konnte – wohl eine Folge der intensitätsmindernden Aufspaltung durch die benachbarten Bor- und Stickstoffatome.

2. Triphenylbor-Carbenkomplexe

Beim Versuch, auf oben beschriebenem Weg Triphenylboraddukte des 2-Hydroxyethylisocyanids **1k** oder 3-Hydroxypropylisocyanids **1l** herzustellen, erhielten wir weiße, kristalline Festkörper, die monatelang unzersetzt an Luft aufbewahrt werden konnten. Vor allem aufgrund des Fehlens einer $\nu(CN)$ -Bande und des Auftretens von intensiven IR-Absorptionen um 3400 [$\nu(NH)$] und 1560 cm^{-1} [$\nu_{as}(N \cdots C \cdots O)$] (vgl. Tab. III) werden die in mäßig polaren Solventien gut löslichen Reaktionsprodukte als (Oxazolidin-2-yliden)triphenylbor **3k** und (Perhydrooxazin-2-yliden)triphenylbor **3l** formuliert.

Sind die Isocyanidtriphenylbor-Addukte von **1k** und **1l** auch nicht in Substanz faßbar, so beweist doch das Auftreten einer $\nu(CN)$ -Absorption um 2280 cm^{-1} im IR-Spektrum der Reaktionsmischung ihre zwischenzeitliche Existenz. Der Reaktionsablauf an Bor (Gl. (2)) gleicht damit der Bildung cyclischer N,O-Carbenliganden an Übergangsmetallkomplexen, für die die Schritte (1) C-Koordination und (2)



Tab. II. Kernresonanzdaten der Isocyanidtriphenylbor-Addukte **2a–j**.

Verbindung	¹ H-NMR (CDCl ₃) ^a				¹³ C{H}-NMR (CDCl ₃) ^b				
	Ph	R ¹ R ²	R ³ R ⁴	SiMe ₃	Ph	<u>C</u> (R ¹ R ²)	<u>C</u> (R ³ R ⁴)	R ¹ –R ⁴	SiMe ₃
2a	7,2m [15H]	–CH ₂ –CH ₂ – 3,8m [4H]		0,12s [9H]	149,2m, br 127,07 134,01 125,28	46,31t ^c (7,3) ^d	58,66	–	–0,93
2b^{e,f}	7,2m [15H]	R ¹ =Me 1,5m [3H] R ² =H 3,7m [1H]	R ³ , R ⁴ =H 4,1m [2H]	0,14s [9H]	148,8m, br 127,18 134,06 125,18	55,1m	64,07	R ¹ =Me 16,40	–0,98
2c^{e,f}	7,2m [15H]	R ¹ , R ² =H 3,6m [2H]	R ³ =Me 1,23d [3H] R ⁴ =H 4,1m [1H]	0,12s [9H]	148,8m, br 127,18 134,06 125,18	51,3m	65,16	R ³ =Me 20,79	–0,12
2d^{e,g}	7,3m [15H]	R ¹ =Et 1,19t [3H] 1,9m [2H] R ² =H 3,9m [1H]	R ³ , R ⁴ =H 4,0m [2H]	0,25s [9H]	149,5m, br 127,28 134,21 125,29	61,5t ^c (6,3) ^d	62,75	R ¹ =Et 10,01 23,66	–0,90
2e^{e,g}	7,4m [15H]	R ¹ , R ² =H 3,8m [2H]	R ³ =Et 1,04t [3H] 1,7m [2H] R ⁴ =H 4,0m [1H]	0,25s [9H]	149,5m, br 127,28 134,21 125,29	49,4m	70,20	R ³ =Et 9,15 27,50	–0,01
2f	7,4m [15H]	R ¹ , R ² =Me 1,67s [6H]	R ³ , R ⁴ =H 3,73s [2H]	0,22s [9H]	149,3m, br 127,02 133,90 124,96	62,8m	68,35	R ¹ , R ² =Me 24,09	–1,04
2g	7,2m [15H]	R ¹ =Me 1,4m [3H] R ² =H 3,9m [2H]	R ³ =Me 1,18d [3H] R ⁴ =H	0,10s [9H]	149,8m, br 127,50 134,20 125,27	59,50t ^c (6,0) ^d	69,24	R ¹ =Me 15,68 R ³ =Me 18,74	–0,03
2h	7,4m [15H]	R ² =Me 1,6m [3H] R ¹ =H 4,2m [2H]	R ³ =Me 1,36d [3H] R ⁴ =H	0,25s [9H]	149,2m, br 127,07 133,95 125,03	59,3m	68,84	R ² =Me 15,43 R ³ =Me 18,35	–0,17
2i	7,4m [15H]	–CH–(CH ₂) ₄ –CH– 3,9m [2H], 2,5m [1H], 2,2m [1H], 1,9m [3H], 1,5m [3H]		0,25s [9H]	149,5m, br 127,31 134,24 125,27	–CH–(CH ₂) ₄ –CH– 72,24, 61,65m, 33,52, 30,54, 23,05, 22,71			0,15
2j	7,3m [15H]	–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ – 2,1m [2H], 3,75t [2H], 4,0m [2H]		0,17s [9H]	149,8m, br 127,18 133,95 125,18	–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ – 30,76, 40,6m, 57,30			–0,93

^a Bruker WH 270, 270 MHz, δ (int. Standard: CDCl₃); ^b JEOL FX 90 Q, 90 MHz, δ (int. Standard: CDCl₃); ^c 1:1:1-Triplet ^d ¹J_{N,C} [Hz]; ^e Daten wurden dem Spektrum des Isomerengemisches entnommen; ^f Isomerenverhältnis **2b/2c**: 50/50; ^g Isomerenverhältnis **2d/2e**: 50/50.

Ringschluß durch nucleophilen Angriff der Sauerstofffunktion an der (durch die Koordination an das elektrophile Zentrum) aktivierten Isocyangupe als gesichert gelten dürfen [18, 19].

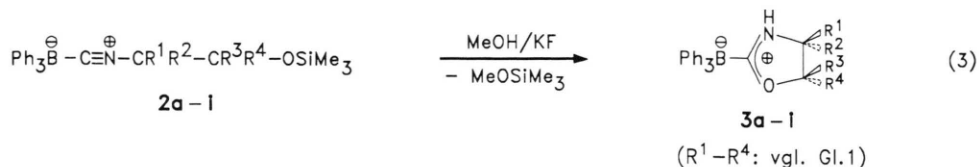
Eine neuerliche Bestätigung erfährt dieser Mechanismus jetzt durch die Koordinationschemie der O-geschützten (Trimethylsiloxy)alkylisocyanide **1a–j**, die erwartungsgemäß nicht spontan isomerisieren.

Verbin- dung	IR [cm ⁻¹] (KBr)		$\nu_s(\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$	MS (80 eV)		Fragmentation
	$\nu(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$		T [°C]	m/z (¹¹ B) (Int. %)	
3a	3345 s	1564 vs	1201 s 1195 s	100	313(47) 312(36) 284(24) 236(100) 167(71)	M ⁺ (M-H) ⁺ BPh ₃ (CNO) ⁺ (M-Ph) ⁺ BH ₂ Ph ₂ ⁺
3b	3397 s	1551 vs	1200 vs			
3c	3333 s	1565 vs	1200 vs	150	327(17) 326(24) 284(100) 250(23) 165(23)	M ⁺ (M-H) ⁺ BPh ₃ (CNO) ⁺ (M-Ph) ⁺ BH(C ₁₂ H ₈) ⁺
3d	3397 vs	1550 vs	1200 vs			
3e	3338 s	1565 vs	1200 vs			
3f	3376 s	1551 vs	1178 m 1147 s	150	341(10) 340(7) 326(23) 284(100) 264(10) 165(27)	M ⁺ (M-H) ⁺ (M-Me) ⁺ BPh ₃ (CNO) ⁺ (M-Ph) ⁺ BH(C ₁₂ H ₈) ⁺
3g	3395 s	1556 vs	1210 m 1146 m	150	341(13) 340(11) 284(100) 264(10) 165(21)	M ⁺ (M-H) ⁺ BPh ₃ (CNO) ⁺ (M-Ph) ⁺ BH(C ₁₂ H ₈) ⁺
3h	3394 s	1556 vs	1209 m 1145 m			
3i	3396 vs	1528 vs	1190 m 1154 m	40	367(17) 366(16) 290(13) 284(90) 167(79)	M ⁺ (M-H) ⁺ (M-Ph) ⁺ BPh ₃ (CNO) ⁺ BH ₂ Ph ₂ ⁺
3j	3349 s	1578 vs	1206 1150 s	150	327(32) 326(55) 298(12) 284(14) 250(100)	M ⁺ (M-H) ⁺ (M-Et) ⁺ BPh ₃ (CNO) ⁺ (M-Ph) ⁺
5	—	1630 s ^a	—			

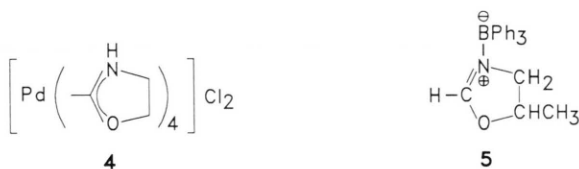
^a $\nu(\text{C}=\text{N})$.Tab. III. IR- und MS-Daten der Triphenylbor-Carbenkomplexe **3a–j** und von **5**.

Die Triphenylbor-Addukte **2a–j** entsprechen in dieser Hinsicht den ebenfalls isolierbaren 2-Hydroxyalkylisocyanid-Komplexen von „Typ A-Metallen“, wenngleich das Ausbleiben der Carbenaddition dort auf eine unzureichende Isocyanaktivierung zurückzuführen ist [19]. Um hier Schritt (2) auszulösen und zu den At-Yliden **3a**(≡**3k**), **3b–i** und **3j**(≡**3l**) zu gelangen, genügt es, die Isocyanidkomplexe **2a–j**

einige Zeit in Methanol zu rühren (Gl.(3)). **2i** mit seinem *trans*-konfigurierten (2-Trimethylsiloxy)cyclohexylisocyanid-Liganden reagiert dabei merklich langsamer als die übrigen Addukte. (Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß der gleiche Ligand in Au(CN)L (L = **1i**) „offen bleibt“ [20].) Die Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe wird wie üblich durch Zugabe katalytischer Mengen KF erleichtert.



Die IR-Spektren von **3a-j** (Tab. III) sind in ihren charakteristischen Abschnitten, das sind die Bereiche der Absorptionen der NH- sowie der antisymmetrischen ($\approx 1550 \text{ cm}^{-1}$) und symmetrischen Valenzschwingung der $\text{N} \cdots \text{C} \cdots \text{O}$ -Gruppierung ($\approx 1150 \text{ cm}^{-1}$), nach Bandenlage, -intensität und -habitus praktisch identisch mit denen der homoleptischen Carbenkomplexe der Übergangsmetalle Cobalt, Rhodium, Nickel, Palladium und Platin [1, 21]. Eine ähnlich hohe Übereinstimmung besteht zwischen den ^{13}C -NMR-Spektren beider Verbindungsklassen etwa im Falle der 5-Methyloxazolidin-2-yliden-Liganden in **3c** und **4** [21], obwohl das Signal des borständigen Carben-C-Atoms auch hier bis auf eine Ausnahme nicht beobachtet werden konnte (Tab. IV).



Im Gegensatz zu Übergangsmetallen ist Triphenylbor nicht in der Lage, die Isomerisierung von 2- und 3-(Hydroxyalkyl)isocyaniden zu den freien N,O-Heterocyclen zu *katalysieren*. Zwar werden wie oben beschrieben die ersten beiden Schritte des Katalysezyklus [19] glatt durchlaufen, doch ist die Umlagerung vom C- zum N-koordinierten Produkt, an die sich die Abspaltung des gebildeten Heterocyclus in Gegenwart von überschüssigem Hydroxyisocyanid anschließt, blockiert.

Das zu Vergleichszwecken hergestellte N-gebundene Triphenylbor-Addukt des 5-Methyloxazolidins (**5**) ist seinem C-gebundenen Isomeren **3c** gegenüber durch eine erheblich geringere Stabilität – **5** zersetzt sich in Lösung (CH_2Cl_2) innerhalb weniger Tage und ist auch in fester Form nur unter Inertgasatmosphäre haltbar – gekennzeichnet. Auch in ihren spektroskopischen Eigenschaften (Tab. III–V) unterscheiden sich **3c** und **5** deutlich, wobei besonders die ^{11}B -NMR-Daten (**3c**: $\delta = -10,3$, **5**: $\delta = -2,0 \text{ ppm}$) die

verschiedenen chemischen Umgebungen der beiden Borzentren unterstreichen.

3. Stereochemie und NMR-Spektren

Stereo- und Regiochemie der Epoxid(Oxetan)-Isocyanidierung unter ZnI_2 -Katalyse sind gut untersucht [8, 9, 11, 22]. Die hohe Stereospezifität wird dabei mit der Koordination der Lewisäure (ZnI_2 (ZnCl_2)) am Ringsauerstoff erklärt, die einen *trans*-Angriff des Nucleophils erheblich günstiger erscheinen läßt. Eine weitere Wechselwirkung zwischen Lewisäure und CN^- im Sinne des HSAB-Prinzips, die zu einer aktiven Cyanozink-Spezies führt, wird für die anschließende Bildung des Isocyanid-Isomeren verantwortlich gemacht. Auch die beobachtete Regiochemie – das Nucleophil findet sich bevorzugt wenn nicht ausschließlich am höher substituierten C-Atom wieder [9] – ist auf dieser Basis verständlich [23]. (Auf die streckenweise entgegengesetzte Regiochemie der Epoxidöffnung mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}$ und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNSiMe}_3$ sei in diesem Zusammenhang hingewiesen [24].)

Unter der plausiblen Annahme des Konfigurationserhalts an den chiralen Zentren der funktionellen Isocyanide **1a-j** im Verlauf der Adduktbildung mit und der Cyclisierung an Triphenylbor läßt sich somit die Konfiguration der carbenoiden Heterocyclen **3a-j** aus derjenigen der zugrundeliegenden Epoxide herleiten. Tatsächlich bestätigt die Analyse der ^1H - und $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a-j** in allen Fällen die vorhergesagte Stereochemie.

Kopplungen zwischen Protonen in 4- und 5-Position fünfgliedriger Heterocyclen des hier beschriebenen Typs folgen i. a. der Beziehung $^3J_{\text{cis}} > ^3J_{\text{trans}}$ [25]. Für die vicinal dimethylsubstituierten Verbindungen **3g** ((*cis*-4,5-Dimethyloxazolidin-2-yliden)triphenylbor) und **3h** ((*trans*-4,5-Dimethyloxazolidin-2-yliden)triphenylbor) ergibt sich daraus eine *cis*- (Epoxid: *trans*) bzw. *trans*-Stellung (Epoxid: *cis*) der Alkylsubstituenten (deren letztere sich im übrigen im Einklang mit den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse befindet [26]). Auf der anderen Seite beweist

Tab. IV. Kernresonanzdaten der Triphenylbor-Carbenkomplexe **3a–j** und von **5**.

Verbindung	¹ H-NMR (D ₆ -Aceton) ^a				¹³ C{H}-NMR (D ₆ -Aceton) ^a			
	Ph	NH	R ¹ R ²	R ³ R ⁴	Ph	<u>C</u> (R ₁ R ₂)	<u>C</u> (R ₃ R ₄)	R ₁ –R ₄
3a ^{b,c}	7,1 m [15H]	9,3 m, br [1H]	R ¹ , R ² =H 4,05 t [2H]	R ³ , R ⁴ =H 4,96 t [2H]	154,6 m, br 126,35 134,42 123,82	44,08	70,94	–
3b	7,1 m [15H]	9,4 m, br [1H]	R ¹ =Me 1,40 d [3H] R ² =H 5,0 m [1H]	R ³ , R ⁴ =H 4,5 m [2H]	155,0 m, br 127,30 135,57 124,84	53,38	78,61	R ¹ =Me 20,16
3c	7,1 m [15H]	9,2 m, br [1H]	R ¹ , R ² =H 3,6 m [1H] 4,2 m [1H]	R ³ =Me 1,52 d [3H] R ⁴ =H 5,4 m [1H]	155,0 m, br 127,35 135,64 124,88	50,86	82,59	R ³ =Me 20,64
3d	7,1 m [15H]	9,3 m, br [1H]	R ¹ =Et 0,92 t [3H] 1,7 m [2H] R ² =H 4,4 m [1H]	R ³ , R ⁴ =H 4,7 m [1H] 5,0 m [1H]				
3e	7,1 m [15H]	9,3 m, br [1H]	R ¹ , R ² =H 3,7 m [1H] 4,2 m [1H]	R ³ =Et 0,96 t [3H] 1,9 m [2H] R ⁴ =H 5,3 m [1H]	– ^d 127,34 135,69 124,88	48,99	87,07	R ³ =Et 8,87 28,23
3f	7,1 m [15H]	9,8 m, br [1H]	R ¹ , R ² =Me 1,52 s [6H]	R ³ , R ⁴ =H 4,64 s [2H]	154,0 m, br 127,32 135,65 124,85	61,60	83,46	R ¹ , R ² =Me 26,66
3g	7,1 m [15H]	9,4 m, br [1H]	R ¹ =Me 1,29 d [3H] R ² =H 4,5 m [1H]	R ³ =Me 1,44 d [3H] R ⁴ =H 5,3 m [1H]	– ^d 127,35 135,67 124,86	55,75	84,55	R ¹ =Me 14,39 R ³ =Me 14,64
3h	7,2 m [15H]	9,5 m, br [1H]	R ¹ =H 4,0 m [1H] R ² =Me 1,38 d [3H]	R ³ =Me 1,48 d [3H] R ⁴ =H 4,8 m [1H]	155,1 m, br 127,33 135,60 124,85	59,61	88,64	R ² =Me 19,76 R ³ =Me 19,92
3i	7,1 m [15H]	9,7 m, br [1H]	R ¹ =H 3,7 m [1H] R ² , R ³ =(CH ₃) ₄ – 2,3 m [2H], 1,6 m [6H]	R ⁴ =H 4,3 m [1H]	– ^d 127,40 135,75 124,93	63,24	90,76	R ² , R ⁴ =(CH ₂) ₄ – 24,33, 24,47, 29,08, 29,43
3j	7,1 m [15H]	8,7 m, br [1H]	–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ – 2,2 m [2H], 3,6 m [2H], 4,49 t [2H]		– ^d 127,33 135,90 124,78	–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ – 20,41, 39,42, 67,23		
5	7,1 m [15H]	7,89 s ^c [1H]	R ¹ , R ² =H 3,4 m [1H] 4,0 m [1H]	R ³ =Me 1,48 d [3H] R ⁴ =H 5,3 m [1H]				

^a Bruker WH 270, 270 MHz, δ (int. Standard: D₆-Aceton); ^b ¹H-NMR in D₆-DMSO; ^c $\delta \approx 204$ ppm, breit (C(Carben)?); ^d nicht beobachtet; ^e Signal des Protons in 2-Stellung des Heterocyclus (–N=CH–O–).

Tab. V. $^3J_{cis}$ - und $^3J_{trans}$ -Kopplungskonstanten Triphenylbor-C- und -N-koordinierter Oxazolidine [Hz].

	3a	3c	3d	3e	3g	3h	5
$^3J_{cis}$	10,5	9,7	9,8	10,2	9,1	—	9,9
$^3J_{trans}$	8,5	7,7	7,0	7,5	—	6,0	8,1

die besonders große Kopplungskonstante (14 Hz) der Protonen an den tertiären C-Atomen im Bicyclus **3i** laut Karplus-Beziehung eindeutig deren *trans*-Konfiguration [27].

Sämtliche ^1H -NMR-Spektren – ausgenommen das von **3i** – wurden computersimuliert. Bemerkenswert ist der Gang der Absolutwerte von $^3J_{cis}$ und $^3J_{trans}$ (Tab. V) in Abhängigkeit vom Substitutionsgrad des Heterocyclus: Sie sind in den dialkylierten Verbindungen (**3g**, **3h**) deutlich kleiner als in den einfach- und unsubstituierten Analoga (**3a–e**). Einige Autoren machen dafür additive Substituenteneffekte verantwortlich [28].

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre und in getrockneten, argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der Isocyanide **1b–l** [8, 9] sowie des Trimethylsilylcyanids [29] erfolgte nach Literaturvorschriften. Die Epoxide (Merck), Zinkiodid (Merck) und Triphenylbor (Aldrich) wurden im Handel bezogen.

IR: Perkin-Elmer Modell 983. – ^{11}B -NMR (D_6 -Aceton, externer Standard: $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{OEt}_2$): JEOL FX 90 Q. – ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WH 270, Bruker WH 250 und JEOL FX 90 Q; Computersimulation: NMR-Programm: A. Khuen [30]. – Massenspektren: Varian MAT 711. – Schmelzpunkte (unkorr.): Galenkamp MFB 595 Apparatur. – Elementaranalysen (C, H, N): Heraeus CHN-Rapid.

1. (2-Trimethylsiloxy)ethylisocyanid (**1a**)

Ein 300-ml-Autoklav mit Glaseinsatz, Manometer und Magnetrührkern wird mit 50 ml (0,4 mol) Trimethylsilylcyanid und 0,3 g (1 mmol) wasserfreiem Zinkiodid beschickt und nach dem Verschließen auf -130°C gekühlt. Dazu kondensiert man 20 g (0,45 mol) Ethylenoxid. Nach dem Auftauen des Autoklaven auf R.T. ist der Innendruck auf 2–3 bar angestiegen. Unter Rühren wird nun einige Tage im Ölbad auf ca. 50°C erwärmt. Das Ende der Reak-

tion ist am Abfall des Innendrucks auf 1–1,5 bar abzulesen. Eventuell noch vorhandenen Überdruck läßt man entweichen. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wird am Wasserstrahlvakuum fraktioniert destilliert. Bei $55\text{--}60^\circ\text{C}$ geht **1a** als farblose, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit über. Ausb.: 30 g (50%).

2. (2-Trimethylsiloxy)alkylisocyanidtriphenylbor-Addukte (**2a–j**)

Allgemeine Vorschrift

1,0 g (4,1 mmol) Triphenylbor wird in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und unter Rühren vorsichtig mit 4,1 mmol Isocyanid versetzt. Die sich dabei leicht erwärmende Reaktionslösung läßt man 30 min rühren. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab, versetzt den zurückbleibenden gelben Reaktionsumpf mit einer Mischung aus 5 ml Diethylether und 15 ml Petrolether ($40\text{--}60^\circ\text{C}$) und läßt noch weitere 15 min rühren. Das entstandene weiße Kristallat wird abfiltriert und 2 h am Hochvakuum getrocknet. Analysen, Schmelzpunkte und Ausbeuten: vgl. Tab. VI.

3. (Oxazolidin-2-yliden)triphenylbor (**3a–i**) und (Perhydrooxazin-2-yliden)triphenylbor (**3j**)

Allgemeine Vorschrift

a) 2,0 mmol (2-Trimethylsiloxy)alkylisocyanidbor-Addukt **2** werden in 20 ml Methanol gelöst und mit einer Spatelspitze Kaliumfluorid versetzt. Die Reaktionsmischung wird nun 2 d bei R.T. gerührt. Die schwerer löslichen Produkte beginnen schon nach kurzer Zeit in Form schneeweißer Mikrokristalle auszufallen, die leichter löslichen werden durch Einengen der Reaktionslösung gewonnen. Durch Umkristallisieren aus möglichst wenig Methanol erhält man durchsichtige, farblose Kristalle.

b) 0,5 g (2,1 mmol) Triphenylbor werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 2,1 mmol 2-Hydroxyalkylisocyanid versetzt. Den innerhalb einiger Stunden bis Tage anfallenden weißen Feststoff filtriert man ab und kristallisiert ihn wie unter a) beschrieben um. Analysen, Schmelzpunkte und Ausbeuten: vgl. Tab. VII.

4. 5-Methyloxazolidin-triphenylbor (**5**)

1,0 g (4,1 mmol) Triphenylbor wird in 20 ml Ether gelöst und unter Rühren mit 2 ml (Überschuß) 5-Methyloxazolidin versetzt. Der sofort entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und einige Minuten am Hochvakuum getrocknet. Analysen, Schmelzpunkte und Ausbeuten: vgl. Tab. VII.

	Summenformel (Molmasse)		C	H	N	Schmp. (Zers.) [°C]	Ausbeute [%]
2a	C ₂₄ H ₂₈ BNOSi (385,40)	Ber. Gef.	74,80 74,43	7,32 7,31	3,63 3,93	105	80
2b u. 2c ^a	C ₂₅ H ₃₀ BNOSi (399,42)	Ber. Gef.	75,18 74,97	7,57 7,54	3,51 3,84	107	80
2d u. 2e ^a	C ₂₆ H ₃₂ BNOSi (413,45)	Ber. Gef.	75,53 74,15	7,80 7,74	3,39 3,89	78	45
2f	C ₂₆ H ₃₂ BNOSi (413,45)	Ber. Gef.	75,53 75,25	7,80 7,77	3,39 3,79	120	60
2g	C ₂₆ H ₃₂ BNOSi (413,45)	Ber. Gef.	75,53 75,43	7,80 7,86	3,39 3,71	101	45
2h	C ₂₆ H ₃₂ BNOSi (413,45)	Ber. Gef.	75,53 75,21	7,80 7,73	3,39 3,71	102	70
2i	C ₂₈ H ₃₄ BNOSi (439,48)	Ber. Gef.	76,52 76,32	7,85 7,92	3,19 3,67	98	65
2j	C ₂₅ H ₃₀ BNOSi (399,42)	Ber. Gef.	75,18 75,19	7,57 7,58	3,51 4,28	110	70

Tab. VI. Analysendaten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Isocyanid-triphenylbor-Addukte **2a–j**.^a Daten des Isomerengemisches.

	Summenformel (Molmasse)		C	H	N	Schmp. (Zers.) [°C]	Ausbeute [%] ^a
3a	C ₂₁ H ₂₀ BNO (313,21)	Ber. Gef.	80,53 80,08	6,44 6,55	4,47 4,85	150	95
3b	C ₂₂ H ₂₂ BNO (327,23)	Ber. Gef.	80,75 79,05	6,78 6,77	4,28 4,30	145	70 ^b
3c	C ₂₂ H ₂₂ BNO (327,23)	Ber. Gef.	80,75 80,49	6,78 6,77	4,28 4,55	147	70 ^b
3d	C ₂₃ H ₂₄ BNO (341,26)	Ber. Gef.	80,95 80,72	7,09 6,98	4,10 4,34	139	50 ^b
3e	C ₂₃ H ₂₄ BNO (341,26)	Ber. Gef.	80,95 80,80	7,09 7,13	4,10 4,58	144	50 ^b
3f	C ₂₃ H ₂₄ BNO (341,26)	Ber. Gef.	80,95 80,95	7,09 7,09	4,10 4,43	158	80
3g	C ₂₃ H ₂₄ BNO (341,26)	Ber. Gef.	80,95 80,44	7,09 7,03	4,10 4,24	158	55
3h	C ₂₃ H ₂₄ BNO (341,26)	Ber. Gef.	80,95 80,80	7,09 7,04	4,10 4,38	163	50
3i	C ₂₅ H ₂₆ BNO (367,30)	Ber. Gef.	81,75 80,89	7,14 7,18	3,81 4,23	143	30
3j	C ₂₂ H ₂₂ BNO (327,23)	Ber. Gef.	80,75 80,63	6,78 6,76	4,28 4,55	157	40
5	C ₂₂ H ₂₂ BNO (327,23)	Ber. Gef.	80,75 80,43	6,78 6,89	4,28 4,35	149	85

Tab. VII. Analysendaten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Triphenylbor-Carbenkomplexe **3a–j** und von **5**.^a Bezogen auf die Methanolyse des entsprechenden Addukts; ^b bezogen auf das entsprechende Isomere im Eduktgemisch.

- [1] U. Plaia, H. Stolzenberg und W. P. Fehlhammer, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2171 (1985).
- [2] G. Hesse, H. Witte und G. Bittner, *Liebigs Ann. Chem.* **687**, 9 (1965); G. Hesse und H. Witte, *ibid.* **687**, 1 (1965).
- [3] G. Bittner, H. Witte und G. Hesse, *Liebigs Ann. Chem.* **713**, 1 (1968).
- [4] J. Casanova (Jr.) und R. E. Schuster, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 405.
- [5] J. Casanova (Jr.), H. R. Kiefer, D. Kuwada und A. H. Boulton, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 703.
- [6] J. Casanova, in I. Ugi (Herausg.): *Isonitrile Chemistry*, Academic Press, New York (1971).
- [7] J. C. Mullis und W. P. Weber, *J. Org. Chem.* **47**, 2873 (1982).
- [8] P. G. Gassman und T. L. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5849 (1982).
- [9] P. G. Gassman und R. S. Gremban, *Tetrahedron Lett.* **25**, 3259 (1984).
- [10] P. G. Gassman und L. M. Haberman, *Tetrahedron Lett.* **26**, 4972 (1985).
- [11] K. Imi, N. Yanagihara und K. Utimoto, *J. Org. Chem.* **52**, 1013 (1987).
- [12] J. S. Miller und A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **11**, 2069 (1972).
- [13] B. Crociani, M. Nicolini und R. L. Richards, *Inorg. Chim. Acta* **12**, 53 (1975).
- [14] J. Chatt, R. L. Richards und G. H. D. Royston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1433.
- [15] D. L. Cronin, J. R. Wilkinson und L. J. Todd, *J. Magn. Reson.* **17**, 353 (1975).
- [16] R. W. Stephany, M. J. A. de Bie und W. Drenth, *Org. Magn. Reson.* **6**, 45 (1974).
- [17] N. J. Koole, D. Knol und M. J. A. de Bie, *J. Magn. Reson.* **21**, 499 (1976).
- [18] K. Bartel und W. P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* **86**, 588 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 600 (1974).
- [19] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger und U. Plaia, *Chem. Ber.* **118**, 2220 (1985).
- [20] W. Beck, W. Weigand, U. Nagel und M. Schaal, *Angew. Chem.* **96**, 377 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 377 (1984).
- [21] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl und A. T. Liu, *Chem. Ber.* **118**, 2235 (1985).
- [22] P. G. Gassman, K. Okuma, A. Lindbeck und R. Allen, *Tetrahedron Lett.* **27**, 6307 (1986).
- [23] G. O. Spessard, A. R. Ritter, D. M. Johnson und A. M. Montgomery, *Tetrahedron Lett.* **24**, 655 (1983).
- [24] E. Bär, A. Völkl, F. Beck, W. P. Fehlhammer und A. Robert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 863.
- [25] C. A. Reilly und J. O. Swalen, *J. Chem. Phys.* **32**, 1378 (1960); J. B. Hyne, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6058 (1959).
- [26] W. P. Fehlhammer, H. Hoffmeister, B. Boyadjiev und T. Kolrep, *Z. Naturforsch.* **44b** (1989), im Druck.
- [27] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim (1988).
- [28] C. A. G. Haasnoot, F. A. A. M. De Leeuw und C. Altona, *Tetrahedron* **36**, 2783 (1983).
- [29] M. T. Reetz und J. Chatziiosifidis, *Synthesis* **1982**, 330.
- [30] NMR-Programm: A. Khuen, unveröffentlicht.