

## Bor-stabilisierte N,O-Carbene, II [1]

### Röntgenstrukturanalyse von

### (*trans*-4,5-Dimethyloxazolidin-2-yliden)triphenylbor und N-Alkylierungen

Boron Stabilized N,O-Carbenes, II [1]

X-Ray Structure of

(*trans*-4,5-Dimethyloxazolidin-2-ylidene)triphenylboron and N-Alkylations

Wolf Peter Fehlhammer\*, Hans Hoffmeister, Borislav Boyadjiev und Thomas Kolrep

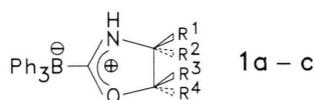
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,  
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Z. Naturforsch. **44b**, 917–922 (1989); eingegangen am 27. Dezember 1988/8. März 1989

Non-Metal Stabilized Carbenes, Reactions at Coordinated Ligands, X-Ray Structure

The X-ray structure analysis of (*trans*-4,5-dimethyloxazolidin-2-ylidene)triphenylboron reveals a stereochemistry of the carbene ligand which is almost identical with that in transition metal complexes. Deprotonation of triphenylboron stabilized oxazolidin-2-ylidenes with NaH leads to (oxazolin-2-ato)borates, which have been N-alkylated with  $[R_3O^+][BF_4^-]$  or RI under mild conditions.

Die von uns erstmals beschriebene intramolekulare Cyclisierung Übergangsmetall-koordinierter 2-Hydroxyalkylisocyanide hat sich als einfacher und allgemein gangbarer Weg zu N,O-Carbenkomplexen einschließlich homoleptischer erwiesen [2–5]. Wie universell diese Synthesemethode wirklich ist, zeigte jetzt ihre Übertragbarkeit selbst auf Hauptgruppen-elementverbindungen. In der vorstehenden Arbeit haben wir eine Reihe auf diese Weise synthetisierter stabiler „At-Ylide“ der Form **1** vorgestellt, die wir als Carbenkomplexe des Triphenylbors auffassen [1].



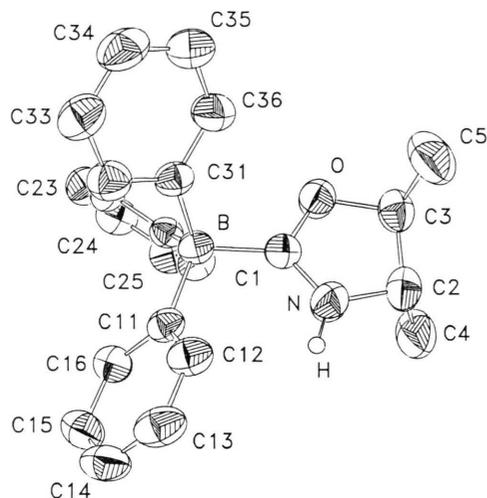
|                | 1a | 1b | 1c |
|----------------|----|----|----|
| R <sup>1</sup> | H  | H  | Me |
| R <sup>2</sup> | H  | Me | Me |
| R <sup>3</sup> | H  | Me | H  |
| R <sup>4</sup> | H  | H  | H  |

Nunmehr gibt uns die Kenntnis der Stereochemie des Extremfalles eines Nur-Donor-Carbenliganden (wie er in **1** vorliegt) einen Vergleichsstandard an die Hand, an dem sich die Bindungsverhältnisse in Übergangsmetall-Carbenkomplexen messen lassen. In diesem Sinn werden im folgenden die röntgenographisch ermittelten Strukturen von (*trans*-4,5-Dimethyloxazolidin-2-yliden)triphenylbor und einer Reihe verwandter Komplexspezies der d-Elemente diskutiert. Weiter berichten wir über N-Alkylierungen der Oxazolidin-2-ylidenbor-Komplexe und die spektroskopischen Eigenschaften der neuen Verbindungen.

### 1. Struktur von (*trans*-4,5-Dimethyloxazolidin-2-yliden)triphenylbor

(*trans*-4,5-Dimethyloxazolidin-2-yliden)triphenylbor (**1b**) ist der erste molekulare Komplex eines cyclischen N,O-Carbens, von dem jetzt eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt (Abb. 1). Im Gegensatz zu den von starken N–H...Y-Wasserstoffbrücken (Y = Cl, FPF<sub>5</sub>) dominierten (und stabilisierten) salzartigen Strukturen  $[Pd\{\overline{CN(H)CH_2CH_2O}\}_4]Cl_2$  (**2**) [3],  $[Co\{\overline{CN(H)CH_2CH_2O}\}_6]Cl_3$  (**3**) [6] und  $[Ni(\eta-C_5H_5)\{\overline{CN(H)CH_2CH_2O}\}_2]PF_6$  (**4**) [5] baut sich sein Kristallgitter aus diskreten Molekülen auf, zwischen denen attraktive Wechselwirkungen der Art N–H...O völlig fehlen. Dies war bereits aus den IR-Spektren mit ihren ausnehmend hochfrequenten und scharfen NH-Valenzschwingungsbanden zu fol-

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

Abb. 1. Struktur von **1b**.

gern. Die kürzesten intermolekularen Kontakte sind vielmehr repulsiver Natur und finden sich zwischen den H-Atomen der Methylsubstituenten am Fünfring und Phenyl-H-Atomen benachbarter Moleküle, gefolgt von solchen zwischen Phenylwasserstoffatomen und H(Ph)···H2,H3(Oxazolidin)-Kontakten. Zwischen den gleichen Gruppen kommt es auch zu den kürzesten nichtbindenden H···C-Abständen (Tab. I). Mit C–B–C-Winkeln, die alle in den schmalen Bereich von  $108,5 \pm 3,0^\circ$  fallen, und vier faktisch gleichen B–C-Bindungsängen – die Verkürzung der B–C(Carben)-Bindung gegenüber

Tab. I. Winkel zwischen besten Ebenen [ $^\circ$ ]<sup>a</sup> und ausgewählte Kontaktabstände<sup>b,c</sup> [Å].

|                          |           |                           |           |            |      |
|--------------------------|-----------|---------------------------|-----------|------------|------|
| Ph1/Ph2                  | 88,0      | Ph1/Ph3                   | 77,4      | Ph1/Carben | 55,5 |
| Ph2/Ph3                  | 86,2      | Ph2/Carben                | 74,3      | Ph3/Carben | 52,7 |
| C3–C2–C4/C2–C3–C5 146,4  |           |                           |           |            |      |
| H53···H26 <sup>I</sup>   | 2,414(50) | H2···C33 <sup>IV</sup>    | 2,887(35) |            |      |
| H41···H16 <sup>I</sup>   | 2,446(44) | H43···C26 <sup>VI</sup>   | 2,896(51) |            |      |
| H14···H35 <sup>II</sup>  | 2,569(48) | H3···C15 <sup>VII</sup>   | 2,963(28) |            |      |
| H33···H32 <sup>III</sup> | 2,608(44) | H25···C16 <sup>VIII</sup> | 2,974(27) |            |      |
| H33···H2 <sup>IV</sup>   | 2,637(47) | H15···O <sup>IX</sup>     | 2,975(31) |            |      |
| C32···H53 <sup>V</sup>   | 2,874(44) |                           |           |            |      |

<sup>a</sup> Ph1: C11–C16, Ph2: C21–C26 usw.; <sup>b</sup> die Bezeichnung der H-Atome entspricht der der C-Atome, an die sie gebunden sind; H41–H43 und H51–H53 bezeichnen Methylwasserstoffatome; <sup>c</sup> die römischen Ziffern bezeichnen folgende symmetrieäquivalente Positionen: I  $x+1, y, z$ ; II  $x, y, z+1$ ; III  $-x, 1-y, -z$ ; IV  $1-x, 1-y, -z$ ; V  $x-1, y, z$ ; VI  $0,5+x, 0,5-y, 0,5+z$ ; VII  $0,5+x, 0,5-y, z-0,5$ ; VIII  $x-0,5, 0,5-y, z-0,5$ ; IX  $x-0,5, 0,5-y, 0,5+z$ .

Tab. II. Ausgewählte Bindungsabstände in (Å) und -winkel in ( $^\circ$ )<sup>a</sup>.

|           |          |             |          |
|-----------|----------|-------------|----------|
| B–C1      | 1,623(4) | C21–B–C31   | 111,4(2) |
| B–C11     | 1,631(4) | N–C1–O      | 108,9(2) |
| B–C21     | 1,643(4) | C1–N–C2     | 114,7(3) |
| B–C31     | 1,643(4) | N–C2–C3     | 99,1(2)  |
| N–C1      | 1,293(4) | C2–C3–O     | 103,5(2) |
| N–H       | 0,86(4)  | C3–O–C1     | 110,3(2) |
| N–C2      | 1,475(4) | B–C1–N      | 130,5(3) |
| C2–C4     | 1,519(6) | B–C1–O      | 120,5(2) |
| C2–C3     | 1,507(5) | C1–N–H      | 123(2)   |
| C3–C5     | 1,511(6) | C2–N–H      | 122(2)   |
| C3–O      | 1,478(4) | N–C2–C4     | 111,3(3) |
| O–C1      | 1,324(4) | C3–C2–C4    | 114,1(3) |
| C11–C12   | 1,403(4) | C2–C3–C5    | 115,3(3) |
| C12–C13   | 1,391(5) | O–C3–C5     | 107,4(3) |
| C13–C14   | 1,372(5) | C16–C11–C12 | 115,7(3) |
| C14–C15   | 1,377(5) | C13–C12–C11 | 122,3(3) |
| C15–C16   | 1,392(4) | C14–C13–C11 | 119,9(3) |
| C16–C11   | 1,397(4) | C15–C14–C13 | 120,0(3) |
| C21–C22   | 1,396(4) | C16–C15–C14 | 119,8(3) |
| C22–C23   | 1,387(4) | C15–C16–C11 | 122,4(3) |
| C23–C24   | 1,371(5) | C26–C21–C22 | 115,4(2) |
| C24–C25   | 1,379(5) | C23–C22–C21 | 122,6(3) |
| C25–C26   | 1,394(4) | C24–C23–C22 | 120,5(3) |
| C26–C21   | 1,397(4) | C25–C24–C23 | 119,0(3) |
| C31–C32   | 1,388(4) | C26–C25–C24 | 120,2(3) |
| C32–C33   | 1,389(5) | C25–C26–C21 | 122,3(3) |
| C33–C34   | 1,361(5) | C36–C31–C32 | 114,7(3) |
| C34–C35   | 1,366(6) | C33–C32–C31 | 123,3(3) |
| C35–C36   | 1,395(5) | C34–C33–C32 | 120,1(3) |
| C36–C31   | 1,387(4) | C35–C34–C33 | 118,7(3) |
|           |          | C36–C35–C34 | 120,6(4) |
|           |          | C35–C36–C31 | 122,4(3) |
|           |          | B–C11–C16   | 122,6(2) |
| C1–B–C11  | 109,2(2) | B–C11–C12   | 121,6(2) |
| C1–B–C21  | 105,4(2) | B–C21–C26   | 122,3(2) |
| C1–B–C31  | 108,9(2) | B–C21–C22   | 122,2(2) |
| C11–B–C21 | 111,5(2) | B–C31–C36   | 123,8(3) |
| C11–B–C31 | 110,3(2) | B–C31–C32   | 121,4(3) |

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen an.

dem mittleren B–C(Phenyl)-Abstand beträgt nur 0,016 Å – ist das Bor ideal tetraedrisch konfiguriert und **1b** damit gut dem Tetraphenylborat-Anion vergleichbar (Tab. II)\*. Allerdings macht sich bei diesem die „anionische Lockerung“ in zumeist deutlich längeren B–C(Ph)-Abständen (Wertebereich 1,64–1,69 Å [7]) bemerkbar [8]. Folgerichtig sollte man für **1b** eine noch höhere Gruppenkonzentration um das zentrale Bor erwarten, als sie bereits im Falle von  $\text{BPh}_4^-$  festgestellt und für die relative

\* Leider existieren von neutralen (Organo)bor-Lewisbase-Addukten kaum Strukturuntersuchungen und von solchen mit C-Basen nur eine einzige [10].

Starrheit des Anions verantwortlich gemacht wurde [9]. Tatsächlich sind entsprechende Indizien unübersehbar, nämlich Phenyldeformationen mit komprimierten Innenwinkeln am *ipso*-C-Atom (Mittel: 115,3°) bei entsprechend aufgeweiteten Winkeln in den 2- und 6-Positionen (Mittel: 122,5°) und eine nur mäßige Schwankungsbreite der Winkel zwischen den besten Ebenen der Phenyl- und Oxazolidin-Substituenten (Tab. I) [9]. Daß die sterische Hinderung in **1b** dennoch die in  $\text{BPh}_4^-$  nicht erreicht (die Winkel zwischen den Phenylebenen schwanken hier nur zwischen 84,6° und 58,4° [9]), ist vermutlich dem geringeren Raumbedarf des deutlich weniger ausladenden Fünfrings zuzuschreiben.

Die Abmessungen im Fünfringheterocyclus sind in Tab. III entsprechenden Abständen und Winkeln analoger Übergangsmetallverbindungen gegenübergestellt. Trotz durchwegs kleiner Standardabweichungen sind keinerlei systematische signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen Strukturen erkennbar, und selbst die zufälligen bewegen sich mit maximal 5σ an der Signifikanzgrenze.

Es ist diese stereochemische Äquivalenz, die in unseren Augen die Anwendung des Begriffes „Carbenkomplex“ auch auf das *Nichtmetalladdukt* **1** rechtfertigt und gleichzeitig die reine σ-Donor-Natur der N,O-Carbenspezies auch Übergangsmetallen gegenüber beweist. Dabei wird keineswegs übersehen, daß es sich bei diesem Liganden um den Extremfall eines di-Heteroatom-substituierten und -stabilisierten Carbens handelt, dessen Bindungsverhältnisse im Komplex vermutlich am treffendsten mit einer 2-Metallo- bzw. 2-Triphenylborio-oxazolinium-Grenzstruktur beschrieben werden [3].

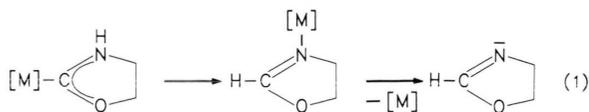
Tab. III. Ausgewählte Bindungsabstände in (Å) und -winkel in (°) der Carbenliganden in **1b**, **2**, **3** und **4**<sup>a</sup>.

|         | <b>1b</b> | <b>2</b> | <b>3</b> | <b>4</b> |
|---------|-----------|----------|----------|----------|
| C1–N    | 1,293(4)  | 1,289(5) | 1,295(4) | 1,306(5) |
| N–C2    | 1,475(4)  | 1,469(5) | 1,473(6) | 1,460(5) |
| C2–C3   | 1,507(5)  | 1,500(4) | 1,500(5) | 1,487(8) |
| C3–O    | 1,478(4)  | 1,468(5) | 1,477(6) | 1,476(6) |
| O–C1    | 1,324(4)  | 1,320(4) | 1,339(4) | 1,328(5) |
| N–C1–O  | 108,9(2)  | 111,1(5) | 109,6(3) | 109,0(4) |
| C1–O–C3 | 110,3(2)  | 109,5(5) | 110,3(3) | 110,4(4) |
| O–C3–C2 | 103,5(2)  | 105,0(4) | 104,7(3) | 105,1(4) |
| C3–C2–N | 99,1(2)   | 100,6(5) | 100,9(3) | 100,8(4) |
| C2–N–C1 | 114,7(3)  | 113,4(4) | 114,4(3) | 114,8(4) |

<sup>a</sup> Die Zahlen in Klammern geben die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen an.

## 2. N-Alkylierung

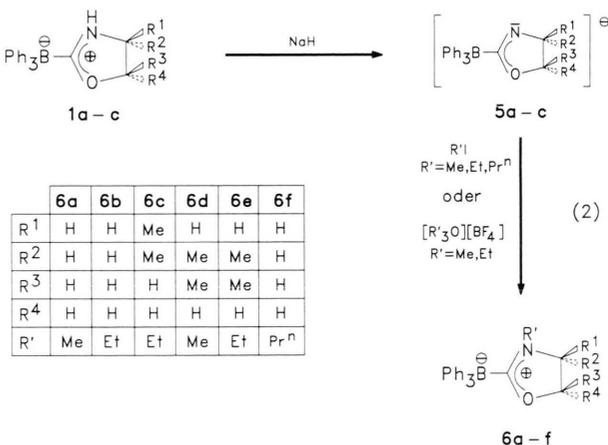
Die unter katalytischen Bedingungen an diversen Übergangsmetallen außerordentlich glatt verlaufende Isomerisierung beschreibt einen Zerfallsweg, auf



dem sich Carbenkomplexe auch stöchiometrischen Umsetzungen entziehen können (Gl. (1)) [11]. N-Alkylierten Oxazolidin-2-yliden-Spezies ist diese Reaktionsmöglichkeit genommen. Die im folgenden am Borsystem modellhaft studierte N-Alkylierung sollte uns somit dem Ziel hochstabiler homoleptischer Carbenkomplexe näher bringen. Gleichzeitig ist sie die Voraussetzung für die Nutzung dieser und ähnlicher Verbindungen als Carbenquellen.

Zur Deprotonierung der Carbenliganden in **1a–c** verwenden wir äquimolare Mengen Natriumhydrid, das entweder zu einer Dichlormethan/Petrolether-Suspension des feingepulverten Edukts oder zu einer Lösung desselben in Dimethylformamid (DMF) gegeben wird. Die unter heftiger Wasserstoffentwicklung ablaufende Reaktion führt zu grauweißen Feststoffen (**5a–c**), deren hohe Hydrolyseempfindlichkeit einer spektroskopischen Charakterisierung im Wege stand. Gleiche Ergebnisse werden bei homogener Reaktionsführung auch mit Kalium-*tert*-butanolat erzielt.

Die Überführung der Anionen **5a–c** in die N-alkylierten Derivate **6a–f** erfolgt durch Versetzen der Reaktionsmischung mit  $[\text{R}'_3\text{O}^+][\text{BF}_4^-]$  oder RI (Gl. (2)), wobei jedoch die Alkylierung mit RI nur in DMF gelingt.

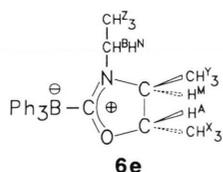


Die heterogen geführte Reaktionsvariante erweist sich dagegen in puncto Aufarbeitung als überlegen: Schon das Aufschlänmen des zur Trockne gebrachten Reaktionsansatzes in Wasser mit anschließendem Filtrieren und Trocknen erbringt ein analysenreines Produkt in hoher Ausbeute.

Die typischen IR-Absorptionen des N,O-Carbenliganden ( $\nu_{\text{as}}(\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$ ) werden durch den Ersatz des N-ständigen Wasserstoffatoms durch einen Alkylrest in ihrer Lage nur unwesentlich verändert (Tab. IV). Ähnliches wurde auch bei der Alkylierung von  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\{\overline{\text{CN}(\text{H})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}}\}][\text{PF}_6]$  beobachtet [12].

### 3. NMR-Spektren

Tab. V enthält die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzdaten der Triphenylbor-Carbenkomplexe **1b** und **6a–f**. Die  $^3J_{\text{AM}}$ -Kopplungskonstanten lassen auf eine *trans*-Anordnung der ringständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen in **1b** und **6e** schließen ([1] und Tab. V). Dies wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **1b** bestätigt,



derzufolge ein Diederwinkel von  $146,5^\circ$  vorliegt (s. 1.). Wegen der Asymmetriezentren an C2 und C3 erscheint die Ethylgruppe im Molekül **6e** als  $\text{BNZ}_3$ -Spinsystem. Die diastereotopen Protonen  $\text{H}^{\text{B}}$  und  $\text{H}^{\text{N}}$  zeigen dabei stark unterschiedliche chemische Verschiebungen ( $\Delta\delta = 1,0$  ppm), die nur wenig lösungsmittelabhängig sind (Tab. V).

### Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre und in getrockneten, argongesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Reines Natriumhydrid wurde durch mehrfaches Waschen der kommerziell erhältlichen Paraffin-Zubereitung (Merck) mit Petrolether gewonnen und unter Argon aufbewahrt. Triphenylbor (Aldrich), Kalium-*tert*-butanolat (Merck), Tri-

methyl- und Triethyloxonium-tetrafluorborat (Merck) sowie die Alkyliodide (Fluka) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die Herstellung der (Oxazolidin-2-yliden)triphenylbor-Komplexe **1a–c** ist in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben [1].

IR: Perkin Elmer Modell 983. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker WH 270, Bruker WH 250 und JEOL FX 90Q; Computersimulation: NMR-Programm: A. Khuen [13]. – Massenspektren: Varian MAT 711. – Schmelzpunkte (unkorr.): Gallenkamp MFB 595 Apparatur. – Elementaranalysen (C, H, N): Heraeus CHN-Rapid.

#### 1. Röntgenstrukturanalyse von **1b**

Einkristalle von **1b** wurden durch Übersichten einer gesättigten Lösung in Aceton mit Methanol erhalten. Die Raumgruppe ( $P2_1/n$ ) wurde über Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt, die Gitterkonstanten ( $a = 9,199(2)$ ,  $b = 18,808(7)$ ,  $c = 11,318(4)$  Å,  $\beta = 96,21(2)^\circ$ ) wurden mit einem STOE-Vierkreisdiffraktometer mit  $\text{MoK}_\alpha$ -Röntgenstrahlung ( $\lambda = 0,7107$  Å) ermittelt. Die Intensitäten von insgesamt 3259 Reflexen – davon waren 2272 beobachtet ( $I \geq 2\sigma$ ) – wurden nach dem  $\omega$ - $2\theta$ -Verfahren gemessen ( $T = 20$  °C). Die Struktur wurde mittels direkter Methoden und sukzessiven Differenzfouriersynthesen gelöst. Die Verfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate unter Minimalisierung der Funktion  $\sum w|F_o| - |F_c|^2$  mit dem Wichtungsschema  $w = 1/\sigma^2(F)$  wobei  $\sigma^2(F) = A + B \cdot F + C \cdot F^2 + D \cdot F^3$  mit  $A = 1,8282$ ,  $B = -0,2429$ ,  $C = 0,0117$  und  $D = -0,1417 \cdot 10^{-3}$ .

Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden isotrop, die der übrigen anisotrop verfeinert. Die endgültigen Werte für  $R$  und  $R_w$  betragen 0,059 bzw. 0,053. Zur Durchführung der Strukturanalyse wurden die Rechenprogramme MULTAN [14] und X-RAY 76 [15] verwendet und Formfaktoren für Neutralatome [16] eingesetzt. Abb. 1 wurde mit Hilfe des Programms ORTEP [17] erstellt.

#### 2. (*N*-Alkyloxazolidin-2-yliden)triphenylbor (**6a–e**), allgemeine Vorschrift

##### a) Heterogene Reaktionsvariante

2,0 mmol fein gepulvertes (Oxazolidin-2-yliden)triphenylbor **1** werden in 20 ml einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrol-

Tab. IV. IR-Daten ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) der Triphenylbor-Carbenkomplexe **1b** und **6a–f**.

|   | <b>1b</b> | <b>6a</b> | <b>6b</b> | <b>6c</b> | <b>6d</b> | <b>6e</b> | <b>6f</b> |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $\nu(\text{NH})$  | 3394 st   | –         | –         | –         | –         | –         | –         |
| $\nu_{\text{as}}(\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$ | 1556 sst  | 1573 sst  | 1556 sst  | 1539 sst  | 1570 sst  | 1554 sst  | 1561 sst  |
| $\nu_{\text{s}}(\text{N}\cdots\text{C}\cdots\text{O})$  | 1209 m    | 1211 m    | 1192 m    | 1172 st   | 1203 m    | 1204 m    | 1191 st   |
|   | 1145 m    | 1198 m    |           | 1151 m    |           |           |           |

Tab. V. Kernresonanzdaten der Triphenylbor-Carbenkomplexe **1b** und **6a-f**<sup>a</sup>.

| bindung   | <sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>  |   |   | <sup>13</sup> C{H}-NMR                    |       |                                   |   |   |       |
|---|--|---|---|---|-------|-----------------------------------|---|---|-------|
|   | Ph   | (N)R'   | R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>   | R <sup>3</sup> R <sup>4</sup>             | Ph    | C(R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> ) | C(R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> )                                   | R <sup>1</sup> -R <sup>4</sup>  | (N)R' |
| 7,2 m<br>[15H]  | R' = H<br>9,5 m, br<br>[1H]  | R <sup>1</sup> = H <sup>M</sup><br>4,0 m [1H]<br>R <sup>2</sup> = CH <sup>Y</sup> <sub>3</sub><br>1,38 d [3H] | R <sup>3</sup> = CH <sup>X</sup> <sub>3</sub><br>1,48 d [3H]<br>R <sup>4</sup> = H <sup>A</sup><br>4,8 m [1H] | 155,1 m, br<br>127,33<br>135,60<br>124,85 | 59,61 | 88,64                             | R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub><br>19,76<br>19,92 | -   |       |
| <sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>M</sup> ) = 6,7; <sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>X</sup> ) = 6,5; <sup>3</sup> J(H <sup>M</sup> , H <sup>Y</sup> ) = 6,5  |  |   |   |   |       |                                   |   |   |       |
| 7,2 m<br>[15H]  | R' = CH <sub>3</sub><br>2,82 s [3H]  | R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = H<br>3,79 t [2H]  | R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H<br>4,66 t [2H]  | 152,5 m, br<br>126,43<br>134,17<br>123,70 | 51,46 | 69,29                             | -   | 34,98   |       |
| 7,2 m<br>[15H]  | R' = CH <sup>N</sup> <sub>2</sub> CH <sup>Z</sup> <sub>3</sub><br>0,55 t [3H]<br>3,37 q [2H]                 | R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = H <sup>M</sup> , H <sup>M'</sup><br>3,71 t [2H]                             | R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H <sup>A</sup> , H <sup>A'</sup><br>4,61 t [2H]                             | 153,0 m, br<br>126,40<br>134,20<br>123,67 | 47,54 | 69,34                             | -   | R' = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>10,15<br>42,44                          |       |
| <sup>2</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>A'</sup> ) = -10,0; <sup>2</sup> J(H <sup>M</sup> , H <sup>M'</sup> ) = -12,0; <sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>M</sup> ) = 11,0;<br><sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>M'</sup> ) = 8,0; <sup>3</sup> J(H <sup>N</sup> , H <sup>Z</sup> ) = 6,5   |  |   |   |   |       |                                   |   |   |       |
| 7,2 m<br>[15H]  | R' = CH <sup>N</sup> <sub>2</sub> CH <sup>Z</sup> <sub>3</sub><br>0,39 t [3H]<br>3,44 q [2H]                 | R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = CH <sup>Y</sup> <sub>3</sub><br>1,48 s [6H]                                 | R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H <sup>A</sup><br>4,37 t [2H]   | 153,0 m, br<br>126,43<br>134,31<br>123,69 | 65,37 | 80,47                             | R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub><br>24,39          | R' = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>12,68<br>38,82                          |       |
| <sup>3</sup> J(H <sup>N</sup> , H <sup>Z</sup> ) = 6,5  |  |   |   |   |       |                                   |   |   |       |
| 7,2 m<br>[15H]  | R' = CH <sub>3</sub><br>2,74 s [3H]  | R <sup>1</sup> = H<br>3,6 m [1H]<br>R <sup>2</sup> = CH <sub>3</sub><br>1,32 d [3H]                           | R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub><br>1,50 d [3H]<br>R <sup>4</sup> = H<br>4,6 m [1H]                           |   |       |                                   |   |   |       |
| 7,2 m<br>[15H]  | R' = CH <sup>B</sup> H <sup>N</sup> CH <sup>Z</sup> <sub>3</sub><br>0,45 t [3H]<br>2,8 m [1H]<br>3,8 m [1H]  | R <sup>1</sup> = H <sup>M</sup><br>3,6 m [1H]<br>R <sup>2</sup> = CH <sup>Y</sup> <sub>3</sub><br>1,29 d [3H] | R <sup>3</sup> = CH <sup>X</sup> <sub>3</sub><br>1,40 d [3H]<br>R <sup>4</sup> = H <sup>A</sup><br>4,6 m [1H] | 153,5 m, br<br>126,80<br>134,49<br>124,10 | 60,54 | 84,57                             | R <sup>2</sup> , R <sup>3</sup> = CH <sub>3</sub><br>17,42<br>19,88 | R' = CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>10,37<br>40,22                          |       |
| <sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>M</sup> ) = 6,1; <sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>X</sup> ) = 6,2; <sup>3</sup> J(H <sup>M</sup> , H <sup>Y</sup> ) = 6,2;<br><sup>2</sup> J(H <sup>B</sup> , H <sup>N</sup> ) = -14,4; <sup>3</sup> J(H <sup>B</sup> , H <sup>Z</sup> ) = 7,0; <sup>3</sup> J(H <sup>N</sup> , H <sup>Z</sup> ) = 7,0 |  |   |   |   |       |                                   |   |   |       |
| 7,1 m<br>[15H]  | R' = CH <sup>B</sup> H <sup>N</sup> CH <sup>Z</sup> <sub>3</sub><br>0,40 t [3H]<br>2,9 m [1H]<br>3,5 m [1H]  | R <sup>1</sup> = H <sup>M</sup><br>3,9 m [1H]<br>R <sup>2</sup> = CH <sup>Y</sup> <sub>3</sub><br>1,30 d [3H] | R <sup>3</sup> = CH <sup>X</sup> <sub>3</sub><br>1,36 d [3H]<br>R <sup>4</sup> = H <sup>A</sup><br>4,8 m [1H] |   |       |                                   |   |   |       |
| <sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>M</sup> ) = 6,2; <sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>X</sup> ) = 6,2; <sup>3</sup> J(H <sup>M</sup> , H <sup>Y</sup> ) = 6,2;<br><sup>2</sup> J(H <sup>B</sup> , H <sup>N</sup> ) = -14,3; <sup>3</sup> J(H <sup>B</sup> , H <sup>Z</sup> ) = 6,9; <sup>3</sup> J(H <sup>N</sup> , H <sup>Z</sup> ) = 7,0 |  |   |   |   |       |                                   |   |   |       |
| 7,3 m<br>[15H]  | R' = CH <sup>B</sup> H <sup>N</sup> CH <sup>Z</sup> <sub>3</sub><br>-0,06 t [3H]<br>2,3 m [1H]<br>3,7 m [1H] | R <sup>1</sup> = H <sup>M</sup><br>2,6 m [1H]<br>R <sup>2</sup> = CH <sup>Y</sup> <sub>3</sub><br>0,32 d [3H] | R <sup>3</sup> = CH <sup>X</sup> <sub>3</sub><br>0,58 d [3H]<br>R <sup>4</sup> = H <sup>A</sup><br>3,6 m [1H] |   |       |                                   |   |   |       |
| <sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>M</sup> ) = 6,1; <sup>3</sup> J(H <sup>A</sup> , H <sup>X</sup> ) = 6,2; <sup>3</sup> J(H <sup>M</sup> , H <sup>Y</sup> ) = 6,1;<br><sup>2</sup> J(H <sup>B</sup> , H <sup>N</sup> ) = -14,3; <sup>3</sup> J(H <sup>B</sup> , H <sup>Z</sup> ) = 6,9; <sup>3</sup> J(H <sup>N</sup> , H <sup>Z</sup> ) = 6,9 |  |   |   |   |       |                                   |   |   |       |
| 7,1 m<br>[15H]  | R' = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>0,37 t [3H]<br>1,0 m [2H]<br>3,3 m [2H]              | R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup> = H<br>4,10 t [2H]  | R <sup>3</sup> , R <sup>4</sup> = H<br>4,83 t [2H]  | 154,0 m, br<br>126,90<br>134,27<br>123,69 | 48,71 | 69,39                             | -   | R' = CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>10,27<br>18,53<br>48,06 |       |

<sup>a</sup>  $\delta$ -Werte [ppm], int. Lösungsmittelstandard; das Signal des Carbenkohlenstoffatoms wird nicht beobachtet; alle experimentell erhaltenen Kopplungskonstanten [Hz] wurden durch Computersimulation bestätigt [13]; <sup>b</sup> zur Bezifferung der H-Atome vgl. Text (**6e**); <sup>c</sup> <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR in D<sub>6</sub>-Aceton; <sup>d</sup> <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>, <sup>13</sup>C-NMR in D<sub>6</sub>-DMSO; <sup>e</sup> <sup>1</sup>H-NMR in CDCl<sub>3</sub>; <sup>f</sup> <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR in CDCl<sub>3</sub>; <sup>g</sup> <sup>1</sup>H-NMR in D<sub>6</sub>-DMSO; <sup>h</sup> <sup>1</sup>H-NMR in D<sub>6</sub>-Benzol; <sup>i</sup> <sup>1</sup>H-NMR in D<sub>6</sub>-Aceton, <sup>13</sup>C-NMR in D<sub>6</sub>-DMSO.

| Summenformel<br>(Molmasse)                                |      | C     | H    | N    | Schmp.<br>(Zers.)<br>[°C] | Ausbeute<br>[%] | Tab. VI. Analysendaten, Schmelzpunkte und<br>Ausbeuten der Triphenylbor-Carbenkomplexe<br><b>1b</b> und <b>6a-f</b> . |
|---|------|-------|------|------|---------------------------|-----------------|---|
| <b>1b</b> C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> BNO<br>(341,26) | Ber. | 80,95 | 7,09 | 4,10 | 163                       | 50              |   |
|   | Gef. | 80,80 | 7,04 | 4,38 |                           |                 |   |
| <b>6a</b> C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> BNO<br>(327,23) | Ber. | 80,75 | 6,78 | 4,28 | 177                       | 80              |   |
|   | Gef. | 80,77 | 6,81 | 4,74 |                           |                 |   |
| <b>6b</b> C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> BNO<br>(341,26) | Ber. | 80,95 | 7,09 | 4,10 | 162                       | 60              |   |
|   | Gef. | 80,27 | 7,04 | 4,33 |                           |                 |   |
| <b>6c</b> C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> BNO<br>(369,31) | Ber. | 81,31 | 7,64 | 3,79 | 159                       | 90              |   |
|   | Gef. | 80,58 | 7,58 | 4,16 |                           |                 |   |
| <b>6d</b> C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> BNO<br>(355,29) | Ber. | 81,13 | 7,38 | 3,94 | 172                       | 65              |   |
|   | Gef. | 80,77 | 7,33 | 4,21 |                           |                 |   |
| <b>6e</b> C <sub>25</sub> H <sub>28</sub> BNO<br>(369,31) | Ber. | 81,31 | 7,64 | 3,79 | 162                       | 75              |   |
|   | Gef. | 80,85 | 7,48 | 3,93 |                           |                 |   |
| <b>6f</b> C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> BNO<br>(355,29) | Ber. | 81,13 | 7,38 | 3,94 | 149                       | 80              |   |
|   | Gef. | 81,14 | 7,38 | 4,25 |                           |                 |   |

ether-Mischung (50/50) suspendiert und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dazu gibt man in einer Portion 0,05 g (2,2 mmol) NaH und läßt unter fortdauernder Kühlung 2–6 h rühren. Das Ende der Reaktion ist am Aufhören der Wasserstoffentwicklung zu erkennen. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit 2,2 mmol Trialkyloxonium-tetrafluoroborat versetzt und die Kühlung entfernt. Nach weiteren 3 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der weiße pulverige Rückstand mit  $3\times 50\text{ ml H}_2\text{O}$  gewaschen. Das meist schon analysenreine Produkt kann noch aus wenig Methanol umkristallisiert werden.

#### b) Homogene Reaktionsvariante

Zu einer auf  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 2,0 mmol (Oxazolidin-2-yliden)triphenylbor **1** in 10 ml Dimethylformamid werden unter Rühren

0,05 g (2,2 mmol) NaH bzw. 0,25 g Kalium-*tert*-butanolat gegeben. Nach Entfernung der Kühlung läßt man einige Stunden weitererrühren. Wenn sich die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird sie mit dem Alkylidid (2,2 mmol) versetzt. Nach weiteren 3 h wird die inzwischen trübe Lösung am Hochvakuum unter Zuhilfenahme eines *ca.*  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  warmen Wasserbades bis zur Trockne eingedampft. Der verbleibende Reaktionsumpf wird mit 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  digeriert, dann wird filtriert. Anschließend wird mit  $3\times 50\text{ ml H}_2\text{O}$  nachgewaschen. Der weiße pulverige Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung mit Sachmitteln sowie Herrn Prof. Dr. J. Fuchs für Mithilfe bei der Strukturanalyse.

- |   |   |
|---|---|
| <p>[1] I. Mitteilung: W. P. Fehlhammer, H. Hoffmeister, H. Stolzenberg und B. Boyadjiev, <i>Z. Naturforsch.</i> <b>44b</b>, 419 (1989).</p> <p>[2] K. Bartel und W. P. Fehlhammer, <i>Angew. Chem.</i> <b>86</b>, 588 (1974); <i>Angew. Chem., Int. Ed. Engl.</i> <b>13</b>, 600 (1974).</p> <p>[3] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, U. Plaia, A. Völkl und A. T. Liu, <i>Chem. Ber.</i> <b>118</b>, 2235 (1985).</p> <p>[4] U. Plaia, H. Stolzenberg und W. P. Fehlhammer, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> <b>107</b>, 2171 (1985).</p> <p>[5] W. P. Fehlhammer und U. Plaia, <i>Z. Naturforsch.</i> <b>41b</b>, 1005 (1986).</p> <p>[6] W. P. Fehlhammer, U. Plaia und J. Fuchs, unveröff. Ergebnisse.</p> <p>[7] J. D. Odom, in G. Wilkinson (Herausg.): <i>Comprehensive Organometallic Chemistry</i>, Vol. 1, S. 257f., Pergamon Press, New York (1982) und dort zit. Lit.</p> <p>[8] K. Hoffmann und E. Weiss, <i>J. Organomet. Chem.</i> <b>67</b>, 221 (1974).</p> | <p>[9] M. Di Vaira und A. Bianchi Orlandini, <i>J. Chem. Soc. Dalton Trans.</i> <b>1972</b>, 1704.</p> <p>[10] H. Schmidbaur, G. Müller, B. Milewski-Mahrla und Ulrich Schubert, <i>Chem. Ber.</i> <b>113</b>, 2575 (1980).</p> <p>[11] W. P. Fehlhammer, K. Bartel, B. Weinberger und U. Plaia, <i>Chem. Ber.</i> <b>118</b>, 2220 (1985).</p> <p>[12] L. K. Johnson und R. J. Angelici, <i>Inorg. Chem.</i> <b>26</b>, 973 (1987).</p> <p>[13] NMR-Programm: A. Khuen, unveröffentlicht.</p> <p>[14] G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, <i>Acta Crystallogr.</i> <b>A27</b>, 368 (1971).</p> <p>[15] J. M. Stewart, Program System for X-ray Crystallography, Computer Science Center, Univ. of Maryland (1976).</p> <p>[16] <i>International Tables for X-ray Crystallography</i>, Vol. III, The Kynoch Press, Birmingham (1969).</p> <p>[17] C. K. Johnson, Ortep II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1970).</p> |
|---|---|