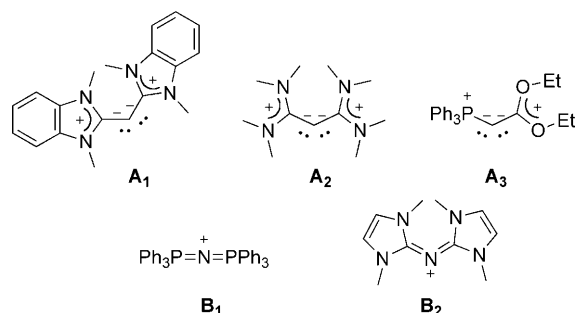


Synthese und Koordinationseigenschaften von Stickstoff(I)-Liganden**

Hans Bruns, Mahendra Patil, Javier Carreras, Arcadio Vázquez, Walter Thiel, Richard Goddard und Manuel Alcarazo*

In den meisten organischen Verbindungen verwendet Stickstoff drei seiner fünf Valenzelektronen für Bindungen zu den benachbarten Atomen, während die übrigen zwei Elektronen ein freies Elektronenpaar bilden. Desgleichen ist Kohlenstoff in organischen Verbindungen normalerweise vierwertig, mit der Ausnahme von CO, Carbenen und Isonitrilen. Aufbauend auf Arbeiten von Ramirez et al.^[1] und theoretischen Studien von Frenking et al.^[2] haben die Arbeitsgruppen von Bertrand^[3] und Fürstner^[4] Carbodicarbene **A**₁ und **A**₂ sowie Carbophosphinocarben **A**₃ hergestellt (Schema 1) und auf ihre Koordinationseigenschaften untersucht. Diese Verbindungen kann man auffassen als zusammengesetzt aus zwei Carben- oder einem Carben- und einem Phosphin-Liganden, die an ein zentrales nullwertiges C-Atom binden.^[5]

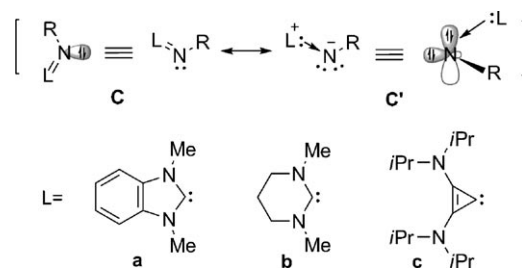


Scheme 1. Repräsentative Strukturen: Carbodicarbene **A**₁ und **A**₂, Carbophosphinocarbene **A**₃, Bis(phosphin)iminium-Kation **B**₁ und Bis(carben)iminium-Kation **B**₂.

Es ist vorstellbar, diese Bindungssituation auf Verbindungen des Typs **B**₁ und **B**₂ zu erweitern, in denen der zentrale Kohlenstoff der Carbodiphosphorane oder Carbodicarbene formal durch das isoelektronische N⁺-Fragment ersetzt ist.^[6] Die positive Ladung dieser Systeme verhindert jedoch die Wechselwirkung mit Metallzentren. Tatsächlich wurden **B**₁-

Ionen als nicht-störende Kationen zur strukturellen Charakterisierung von 'at-Spezies verwendet.^[7] Um solche Wechselwirkungen zu ermöglichen, ist eine Weiterentwicklung des Konzepts hin zu neutralen Strukturen notwendig.

Ersetzt man eine der Carbeneinheiten in **B**₂ durch einen anionischen Rest R⁻ oder Ar⁻, wird ein neutrales System erhalten, das weiterhin isoelektronisch mit Carbodicarbenen ist. Insbesondere ist die Auswahl des Liganden L von Bedeutung, damit der Stickstoff in der Lage ist, anders als bei typischen Iminen vier Elektronen zur Verfügung zu stellen. Der Ligand muss einerseits ein starker σ-Donor und andererseits ein schwacher π-Akzeptor sein, um π-Rückbindung vom zentralen Stickstoff zum Carben zu minimieren (Schema 2).^[8]



Scheme 2. Mögliche Resonanzstrukturen von Iminen des Typs **C**.

Diese extreme Bindungssituation, die durch die Resonanzstruktur **C'** wiedergegeben wird, kann als Koordinationskomplex aufgefasst werden, in dem ein Carben zwei Elektronen in das leere Orbital eines Nitrens abgibt. Es ist das Ziel dieser Arbeit, Synthese, Bindungssituation und Koordinationseigenschaften von Verbindungen dieser allgemeinen Struktur zu untersuchen, um diese Strukturbeschreibung entweder zu bestätigen oder zu widerlegen.

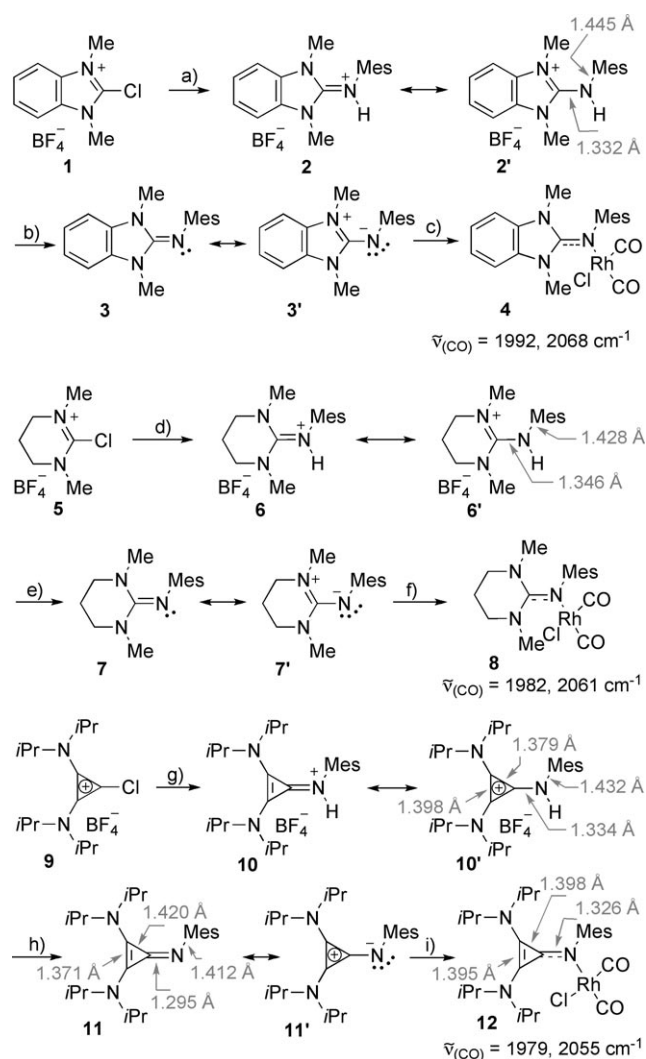
Verbindungen **3**, **7** und **11** (Schema 3) werden durch Kondensation der leicht verfügbaren Chloriminiumsalze **1** oder **5** bzw. des Chlorcyclopropeniumsalzes^[9] **9** mit Mesitylamin und anschließende Deprotonierung mit KH oder KHMDS hergestellt. Diese Route ist komplementär zu der von Tamm et al. entwickelten Synthese von Imidazolin-2-iminen,^[10,11] vermeidet die Verwendung von freien Carbenen und ermöglicht vielfältigere Strukturmodifizierungen von Verbindungen des Typs **Cc** als zuvor berichtet.^[12]

Die Donoreigenschaften dieser Liganden wurden anhand der CO-Streckschwingungen in Komplexen des Typs [RhCl(CO)₂C] untersucht. Die Daten zeigen, dass **3** ähnliche Donorfähigkeiten wie Iminophosphorane hat.^[13,14] Verbin-

[*] H. Bruns, Dr. M. Patil, J. Carreras, A. Vázquez, Prof. Dr. W. Thiel, Dr. R. Goddard, Dr. M. Alcarazo
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2994
E-Mail: alcarazo@mpi-muelheim.mpg.de

[**] Wir danken Prof. A. Fürstner für die großzügige Unterstützung und stete Anregung sowie dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200906168> zu finden.



Scheme 3. a) MesNH₂, MeCN, 160 °C (Mikrowellen) 1 h, 48%; b) KH, THF, 45 °C, über Nacht, 56%; c) [{RhCl(CO)₂]₂}, THF, 20 min, 88%; d) MesNH₂, *n*BuLi, THF, Rückfluss, 12 h, 78%; e) KHMDS, Toluol, –20 °C → RT, 96%; f) [{RhCl(CO)₂]₂}, THF, 20 min, 61%; g) MesNH₂, THF, Rückfluss, 24 h, 93%; h) KH, THF, 60 °C, über Nacht, 91%; i) [{RhCl(CO)₂]₂}, THF, 20 min, 72%. Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl, KHMDS = Kaliumhexamethyldisilazid.

ding 7 ist ein besserer Donor als die stärksten elektronenschiebenden N-heterocyclischen Carbene, und 11 ist vergleichbar mit Amino-ylid-Carbenen^[15] und Carbodicarbenen.^[3,4b] Im Vergleich zu anderen N-Liganden wie Pyridinen oder Iminen stechen diese außergewöhnlichen Donoreigenschaften besonders hervor.^[16]

Besonders aufschlussreich ist der Vergleich der Röntgenkristallstrukturen von 10 (siehe Hintergrundinformationen) und 11 (Abbildung 1). Die drei C-C-Bindungslängen im Cyclopropenylring von 10 sind sehr ähnlich (1.379–1.398 Å). Dies deutet darauf hin, dass die positive Ladung weitgehend im aromatischen Cyclopropeniumring lokalisiert ist, wie in der Resonanzstruktur 10' dargestellt. Nach Deprotonierung offenbart die Struktur von 11 jedoch, dass die mesomere Form 11' an Bedeutung verliert. Der C1-N3-Abstand in 11 (1.295 Å) ist wesentlich kleiner als in 10 (1.334 Å) und liegt

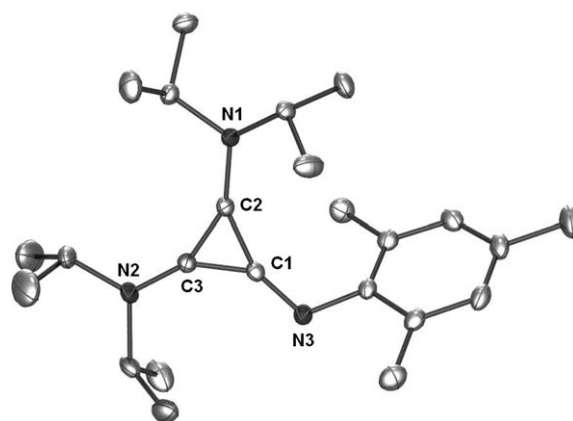


Abbildung 1. Struktur von 11 im Kristall (Wasserstoffatome weggelassen; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[17]

im typischen Bereich für C=N-Doppelbindungen. Zusätzlich verliert der Dreiring an Aromatizität und besitzt nun zwei längere C-C-Bindungen (1.420 und 1.411 Å) und eine kürzere (1.371 Å) (Schema 3). Obwohl diese Daten dafür sprechen, dass die mesomere Struktur 11 im freien Liganden an Bedeutung gewinnt, können die außergewöhnlichen Donoreigenschaften dieses Liganden nicht nur über den Imin-Charakter erklärt werden. So zeigt die Röntgenstruktur von 12, dass der Cyclopropenylring nach der Koordination an Rhodium seine Aromatizität zurückgewinnt, bei gleichzeitiger Verlängerung der C1-N1-Bindung (Abbildung 2).

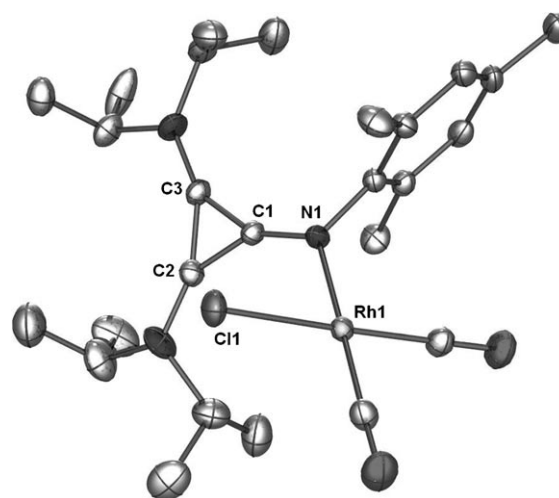
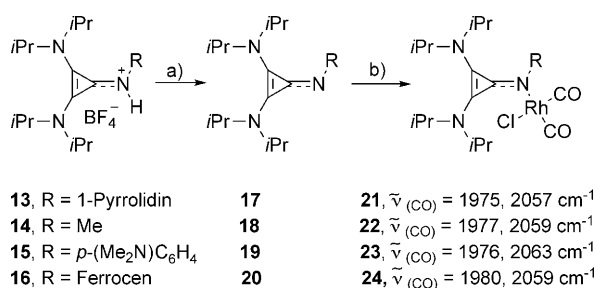


Abbildung 2. Struktur von 12 im Kristall (Wasserstoffatome weggelassen; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[17]

Man kann sich den Cyclopropenylring in diesen Molekülen als Elektronenreservoir vorstellen. Im freien Liganden nimmt er π -Elektronendichte vom Imino-Stickstoffatom auf, wobei sich die Aromatizität verringert. Nach Koordination kann die vom Stickstoff an das Metall abgegebene Elektronendichte kompensiert werden, wobei Aromatizität zurückgewonnen wird. Dies erklärt auch, warum die berechnete negative Ladung am Stickstoff konstant bleibt oder z. T. in

manchen Au-Komplexen überraschenderweise erhöht ist (siehe Hintergrundinformationen). Das gleiche Verhalten der flankierenden Liganden wurde zuvor auch in Kohlenstoff(0)-Spezies beobachtet.^[2,4a]

Nachdem das Bis(diisopropylamino)cyclopropenyl-yliden als besonders geeignetes Carben identifiziert war, um sehr elektronenreiche Strukturen vom Typ **C'** zu erhalten, wurde der Einfluss der Reste R untersucht. Dazu wurden Verbindungen **17–20** hergestellt und ihre elektronischen Eigenschaften wie zuvor untersucht (Schema 4). Im Allgemeinen haben die Reste R einen geringeren Einfluss auf die Donoreigenschaften als das Carben L, und nur im Falle des 1-Pyrrolidin-Substituenten war eine eindeutige wenn auch kleine Erhöhung der Donorfähigkeiten zu beobachten.



Schema 4. Einfluss der Substituenten R auf Liganden des Typs **C**.

a) KH, THF, **17** (92%), **18** (97%), **19** (80%), **20** (93%);
b) $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$, THF; **21** (98%), **22** (72%), **23** (66%); **24** (79%).

Parallel dazu wurde die Bindungssituation in **3**, **7**, **11** und **17–20** mittels DFT-Rechnungen (BP86(RI)/TZVP-Niveau) untersucht. Bei der Überprüfung der Grenzorbitale zeigte sich in allen untersuchten Fällen, dass das HOMO und das HOMO–1 den π - und σ -artigen Lone-Pair-Orbitalen entsprechen, mit maximalen Koeffizienten am zentralen N-Atom (Abbildung 3).

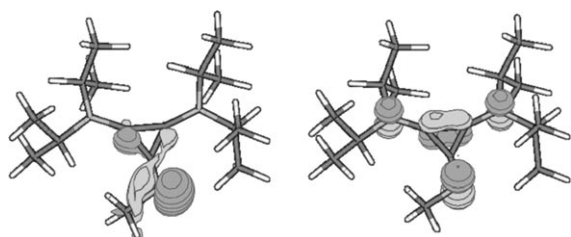
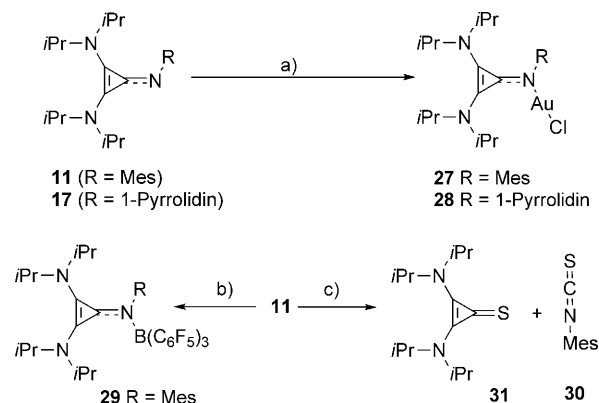


Abbildung 3. Höchste besetzte Molekülorbitale in **14**: HOMO–1 (links) und HOMO (rechts).

Dieses Ergebnis, zusammen mit der berechneten ersten und zweiten Protonenaffinität, stützt die Beschreibung von **11** und **17–20** als Stickstoff(I)-Spezies. Interessanterweise sind die berechneten Energien der freien Elektronenpaare sogar höher als in Carbodiphosphoranen oder Carbodicarbenen, was ihre Neigung zur Komplexbildung unterstreicht (siehe Hintergrundinformationen).^[2a]

Aufbauend auf diesem Ergebnis wurden Reaktivität und Koordinationseigenschaften dieser neuen Verbindungen un-

tersucht. Sowohl **11** als auch **17** reagieren sauber und in guten Ausbeuten mit einer weichen Lewis-Säure wie $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$ zu den Metallkomplexen **27** und **28** (Schema 5). Die harte Lewis-Säure $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ reagiert mit **11** ebenfalls sauber zum entsprechenden Addukt **29**, das in Form farbloser Kristalle erhalten wurde. Die kurze B1–N3-Bindung (1.587 Å)^[18] deutet auf eine verstärkte B–N-Wechselwirkung hin.

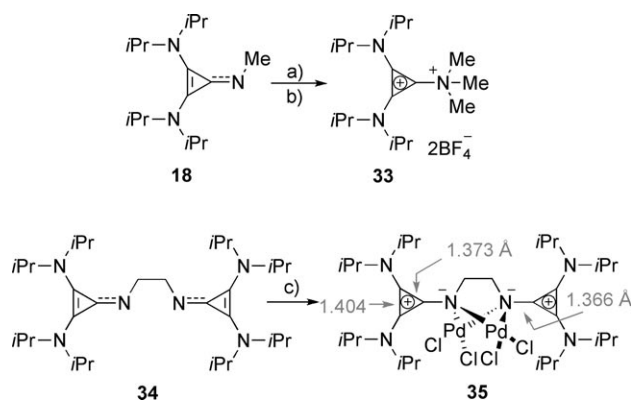


Schema 5. a) $[\text{AuCl}(\text{Me}_2\text{S})]$, THF, RT, 76% (R = Mes), 84% (R = 1-Pyrrolidin); b) $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, Toluol, RT, 72%; c) CS_2 (3 Äquiv.), THF, quant.

Carbodicarben **A₂** reagiert mit Elektrophilen wie S_8 , CO_2 und CS_2 am mittleren Kohlenstoffatom zu zwitterionischen Addukten.^[19] Von **11** konnte keine Reaktion mit S_8 oder CO_2 (1 atm) beobachtet werden. Bei Zugabe von CS_2 zu einer Lösung von **11** bildete sich kein Addukt, vielmehr fand eine Metathese der C=S- und C=N-Bindungen statt, die ein 1:1-Gemisch von Thioisocyanat **30** und Thiokeeton **31** ergab. Diese Reaktionsweise ähnelt der von Guanidinen.^[20]

Ein Nachweis, dass das zentrale Stickstoffatom in diesen Verbindungen als Stickstoff(I) vorliegt, sollte sich aus der Isolierung von Verbindungen ergeben, in denen formal zwei Elektronenpaare zur Verfügung gestellt werden. Dies wurde auf zwei Wegen erreicht: **18** lieferte bei Methylierung mit einem Überschuss an Me_3OBF_4 das dialkylierte Salz **33**. Wegen denkbarer Anwendungen in der Katalyse ist noch interessanter, dass die dimere Struktur **34** mit zwei Äquivalenten $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ reagiert. Der erhaltene Komplex **35** zeigt einen bisher nicht bekannten Koordinationstyp für neutrale Imin-artige Liganden, bei dem jeder Stickstoff vier Elektronen zur Verfügung stellt (Schema 6). Die Röntgenkristallstruktur von **35** bestätigt die Stickstoff(I)-Struktur des Liganden, wie sie aus den Berechnungen vorhergesagt wurde (Abbildung 4). Bemerkenswerterweise konnte trotz ausgiebiger Bemühungen bisher keine Bismetallierung der nahe verwandten Bis(imidazolin-2-imin)-Liganden erreicht werden.^[21]

Zusammengefasst haben wir die Synthese, Bindungsverhältnisse und Koordinationseigenschaften von sehr elektronenreichen Iminen untersucht, insbesondere von Cyclopropenylidenimininen. In diesen Verbindungen zeigt der zentrale Stickstoff alle Eigenschaften eines Stickstoff(I)-Atoms, nämlich die Verfügbarkeit von zwei freien Elektronenpaaren, die hauptsächlich am Stickstoff lokalisiert sind



Scheme 6. a) Me_3OBF_4 , CH_2Cl_2 , RT, 84%; b) Me_3OBF_4 , CH_2Cl_2 , Rückfluss, 54%; c) $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (2 Äquiv.), THF, 21%.

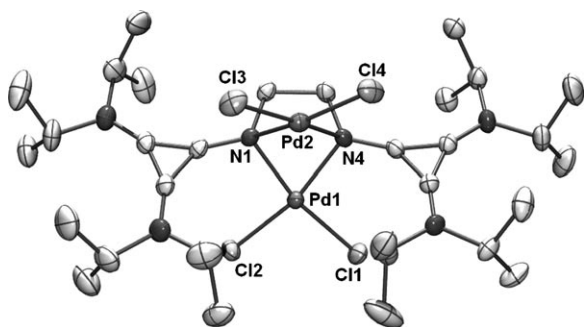


Abbildung 4. Struktur von **35** im Kristall (Wasserstoffatome und Solvensmoleküle weggelassen; Ellipsoide markieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).^[17]

und das HOMO und HOMO–1 besetzen und die mit Lewis-Säuren wechselwirken. Die Anwendung dieser Verbindungen als Liganden in der homogenen Katalyse ist Gegenstand derzeitiger Studien.

Eingegangen am 2. November 2009,
veränderte Fassung am 25. Januar 2010
Online veröffentlicht am 13. April 2010

Stichwörter: Cyclopropenylylidene · Imine · Koordinationschemie · Nitrene · Stickstoffliganden

- [1] F. Ramírez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3539–3540. Siehe auch: N. D. Jones, R. G. Cavell, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5485–5496.
- [2] a) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3260–3272; b) R. Tonner, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3273–3289; c) R. Tonner, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8850–8853; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8695–8698; d) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 8206–8211; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8038–8042. Siehe auch: W. C. Kaska, D. K. Mitchell, R. F. Reichelderfer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 47, 391–402.
- [3] a) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3250–3253; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3206–3209; b) C. A. Dyker, G. Bertrand, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 265–266.

- [4] a) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 295–301; b) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3254–3258; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3210–3214.
- [5] Vorangehende Synthesen von Verbindungen des Typs **A**₂ und **A**₃: a) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 581–582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 566–567; b) A. Fürstner, M. Alcarazo, H. Krause, *Org. Synth.* **2009**, 86, 298–307; c) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, J. P. Snyder, *Chem. Ber.* **1973**, 106, 2601–2609.
- [6] a) D. S. Patel, P. V. Bharatam, *Chem. Commun.* **2009**, 1064–1066; b) R. A. Kunetskiy, I. Cisarová, D. Šaman, I. M. Lyapkalo, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 9477–9485.
- [7] Aktuelle Beispiele für diese Anwendung: a) J. Vicente, A. Arcas, M. D. Gálvez-López, P. G. Jones, D. Bautista, *Organometallics* **2009**, 28, 3501–3517; b) Z. J. Tonzetich, L. H. Do, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7964–7965.
- [8] Phosphor(I)-Verbindungen, die durch Carbenliganden stabilisiert werden, sind bekannt: a) A. J. Arduengo III, J. C. Calabrese, A. H. Cowley, H. V. Rasika Dias, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, B. Riegel, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2151–2158; b) A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, J. C. Calabrese, *Chem. Lett.* **1997**, 143–144; c) E. Fuchs, B. Breit, H. Heydt, W. Schoeller, T. Bush, C. Krüger, P. Betz, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2843–2855. Phosphor(I)-Kationen, die durch zwei Carbenliganden stabilisiert werden, sind ebenfalls bekannt: d) B. D. Ellis, C. A. Dyker, A. Decken, C. L. B. Macdonald, *Chem. Commun.* **2005**, 1965–1967; e) O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 5638–5641; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5530–5533.
- [9] R. Weiss, K. G. Wagner, C. Priesner, J. Macheleid, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4491–4499.
- [10] M. Tamm, D. Petrovic, S. Randoll, S. Beer, T. Bannenberg, P. G. Jones, J. Grunenberg, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 523–530.
- [11] Synthese von Metallkomplexen von Imidazolin-2-iminen: a) N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 997–1003; b) D. Petrovic, C. G. Hrib, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, 27, 778–783.
- [12] A. Krebs, A. Güntner, S. Versteilen, S. Schulz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2333–2336.
- [13] P. Imhoff, C. J. Elsevier, C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 175, 209–216.
- [14] Ein kürzlich von Doster und Johnson hergestelltes 4-Iminopyridin kann im Resonanzextrem auch als Verbindung des Typs **C** mit $L = 1$ -Methylpyridin-4-yliden angesehen werden und zeigt eine vergleichbare Donorstärke: M. E. Doster, S. A. Johnson, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2219–2221; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2185–2187.
- [15] a) S. Nakafuji, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 1157–1160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1141–1144; b) A. Fürstner, M. Alcarazo, K. Radkowski, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8426–8430; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8302–8306; c) M. Asay, B. Donnadieu, A. Baceiredo, M. Soleihavoup, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3949–3951.
- [16] a) B. T. Heaton, C. Jacob, J. T. Sampanthar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1403–1409; b) E. M. Campi, W. R. Jackson, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 523, 205–209.
- [17] CCDC 752823 (2), 752824 (6), 752819 (10), 752825 (11), 752821 (12), 752822 (16), 752827 (17), 752820 (28), 752826 (29) und 757189 (35) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [18] J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, 21, 1400–1407.

- [19] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper, D. Lach, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 581–582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 566–567.
- [20] a) T. Ishikawa, *Arkivoc* **2006**, 7, 148–168; b) P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 214, 91–141.
- [21] Siehe z.B.: a) N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. B* **1998**, 53, 997–1003; b) T. Glöge, D. Petrovic, C. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4538–4546; c) D. Petrovic, L. M. R. Hill, P. G. Jones, W. B. Tolman, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2008**, 887–894; d) D. Petrovic, C. G. Hrib, S. Randall, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2008**, 27, 778–783.
-