

Abb. 1. ORTEP-Zeichnung eines Moleküls von **3b** im Kristall (die Schwingungsellipsoide geben 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder; Blick auf die Ebene C2, C19, C20; H-Atome nicht gezeichnet). Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Sn-C2 2.025(4), Sn-C19 2.152(5), Sn-C20 2.172(4), B1-C2 1.510(6), B1-C4 1.624(8), B1-C5 1.601(9), B3-C2 1.494(7), B3-C4 1.653(6), B3-C9 1.603(8), C4-Si1 1.868(4), C4-Si2 1.872(5), B1...B3 1.994(8), C2...C4 2.393(5), C2-Sn-C19 129.2(2), C2-Sn-C20 125.6(2), C19-Sn-C20 104.8(2), Sn-C2-B1 139.2(4), Sn-C2-B3 132.9(4), B1-C2-B3 83.2(4), C2-B1-C4 99.5, B1-C4-B3 75.0(3), C4-B3-C2 98.9(4), Si1-C4-Si2 113.3(3), B1-C2-Sn-C19 40.2(6), B1-C2-Sn-C20 -132.2(4), B3-C2-Sn-C19 -106.1(5), B3-C2-Sn-C20 81.5(5), Sn-C2-B1-C4 -170.5(4), Sn-C2-B3-C4 172.9(4).

Länge von 2.025(4) Å sowie für die Bindungen zu den tetrakoordinierten C-Atomen C19 und C20 eine Länge von 2.152(5) bzw. 2.172(4) Å (Abb. 1). Die Torsionswinkel B1-C2-Sn-C19 und B3-C2-Sn-C20 (Abb. 2) betragen 40 bzw.

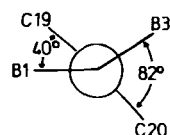


Abb. 2. Stereographische Projektion in Richtung der C2=Sn-Bindung.

82°, der mittlere Verdrillungswinkel an der C=Sn-Bindung ist also 61°. Die Winkel zwischen der Verbindungslinie C2-Sn und den Ebenen C19, Sn, C20 sowie B1, C2, B3 sind 5 bzw. 16°, d.h. das Sn-Atom ist geringfügig, das C2-Atom deutlich pyramidalisiert. Trotz dieser Verzerrungen stimmt der C=Sn-Abstand (2.025 Å) gut mit dem für  $\text{H}_2\text{C}=\text{SnH}_2$  berechneten (1.982 Å)<sup>[5]</sup> überein. Die kurzen Abstände B1-C2 (1.510(6)) und B3-C2 (1.494(7) Å) – praktisch identisch mit den entsprechenden Abständen in dem von Siebert et al.<sup>[13]</sup> synthetisierten 1,3-Dihydro-1,3-diboret (**7** mit  $\text{R}^2 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) – bestätigen die aus der  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung geschlossene Bedeutung der Ylid-Formel **B**, die auch das extrem hochfrequente  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal plausibel macht.

Eingegangen am 29. Dezember 1986,  
ergänzte Fassung am 11. März 1987 [Z 2032]

CAS-Registry-Nummern:

**3b**: 107940-89-6 / **4**: 87556-27-2 / **6**: 41823-72-7 / **7**: 90028-93-6 / **8**: 107940-90-9.

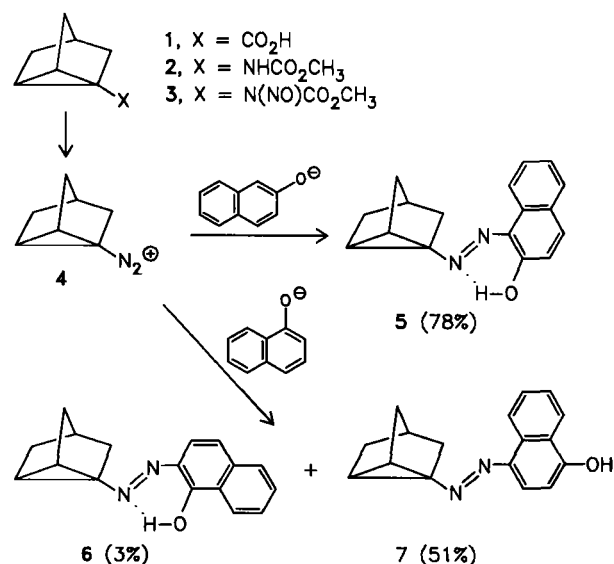
- [1] A. G. Brook, S. C. Nyburg, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. M. R. Kallury, Y. C. Poon, Y.-M. Chang, W. Wong-Ng, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5667.
- [2] N. Wiberg, G. Wagner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1467, zit. Lit.
- [3] J. Satgé, *Adv. Organomet. Chem.* **21** (1982) 241; N. Wiberg, C.-K. Kim, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2966, 2980.
- [4] W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4329.
- [5] K. D. Dobbs, W. J. Hehre, *Organometallics* **5** (1986) 2057, zit. Lit.

- [6] a) P. H. M. Budzelaar, P. von R. Schleyer, K. Krogh-Jespersen, *Angew. Chem.* **96** (1984) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 825; b) G. Frenking, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **109** (1984) 521.
- [7] R. Wehrmann, H. Klusik, A. Berndt, *Angew. Chem.* **96** (1984) 810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 826.
- [8] Nach Rechnungen an Modellsystemen für **4** und **5** (mit  $\text{SiH}_3$  statt  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{CH}_3$  statt  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ist das Carben nur um 10.2 kcal/mol energiereicher als das nichtklassische Borandiyl-boriran [6a].
- [9] R. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268.
- [10] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6390.
- [11] C. Couret, J. Escudie, J. Satgé, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 8280.
- [12] **3b**: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=10.123(1)$ ,  $b=13.113(3)$ ,  $c=17.689(3)$  Å,  $\alpha=97.63(2)$ ,  $\beta=91.87(1)$ ,  $\gamma=107.65(1)^\circ$ , 4822 unabhängige Reflexe mit  $F_o > 3\sigma(F_o)$  bei 294 K auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Verfeinerung der schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, Boratome mit isotropen; H-Atome mit Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert, aber auf idealisierten Lagen ( $d(\text{C-H})=0.95$  Å) „reitend“ und mit fixierten isotropen Temperaturfaktoren mitberechnet.  $R_w=0.036$  (Gewichte  $w=1/\sigma^2(F_o)$ ), 392 Parameter, Güte der Anpassung  $S=2.288$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52451, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] M. Hildenbrand, H. Pritzkow, U. Zenneck, W. Siebert, *Angew. Chem.* **96** (1984) 371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 371.

## Azokupplung mit Nortricyclen- (Tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan)-1-diazonium-Ionen

Von Georg Feldmann und Wolfgang Kirmse\*

Cyclopropandiazonium-Ionen reagieren im Sinne einer Azokupplung mit Azid-Ionen<sup>[1,2]</sup> und mit Aminen<sup>[1,3]</sup>, nicht aber mit Phenolen oder Phenolaten. Diese „klassische“ Azokupplung konnten wir nun mit Nortricyclen-1-diazonium-Ionen **4** verwirklichen, denen die Konkurrenzreaktionen der Ringöffnung<sup>[1,4]</sup> und der invertierenden Substitution<sup>[1,4]</sup> nicht offenstehen.



Curtius-Abbau von Nortricyclen-1-carbonsäure **1**<sup>[5]</sup> zum Carbamidsäureester **2** (61%) und anschließende Nitrosierung lieferten das Nitrosocarbamat **3** (90%). Alkalische Spaltung von **3** mit einem Gemisch von Kaliumcarbonat, 2-Naphthol und Methanol ergab die Azoverbindung **5**

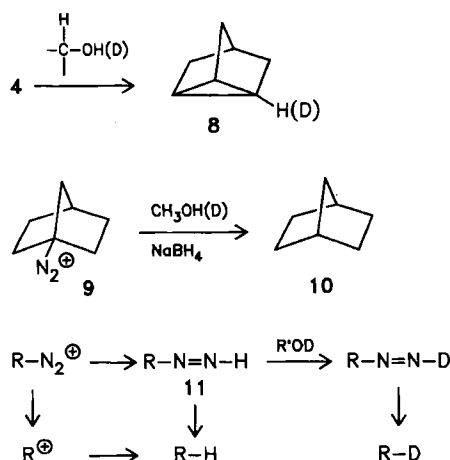
[\*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. G. Feldmann  
Fakultät für Chemie der Universität  
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

(Fp = 98°C, intensiv gelbe Kristalle aus Pentan). Bei analoger Umsetzung von **3** mit 1-Naphthol entstanden die Azoverbindungen **6** und **7**, die durch HPLC getrennt, aber nicht kristallin erhalten wurden. Im Gegensatz zu **5** [ $\delta(\text{OH}) = 13.7$ ] und **6** [ $\delta(\text{OH}) = 13.6$ ] hat **7** [ $\delta(\text{OH}) = 5.6$ ] keine intramolekulare H-Brücke und zersetzt sich an der Luft (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektrale Daten der Azoverbindungen **5–7**.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: 80 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ; UV/VIS-Spektren: *n*-Heptan.

<b>5</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 1.45\text{--}1.85$ (m, 4H), 1.95 (d, 2H, $J = 1.4$ Hz, 7-H), 2.3 (m, 1H, 4-H), 2.37 (s, 2H, 2-H, 6-H), 7.1–8.05 (m, 5 Aryl-H), 8.73 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Aryl-3-H), 13.7 (s, 1H, OH); UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 250$ nm ( $\epsilon = 17600$ ), 335 (9700), 375 (10400)
<b>6</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 1.2\text{--}1.65$ (m, 4H), 1.85 (d, 2H, $J = 2$ Hz, 7-H), 2.25 (s, br, 3H, 2-H, 4-H, 6-H), 7.2–7.8 (m, 5 Aryl-H), 8.3 (m, Aryl-8-H), 13.6 (s, 1H, OH); UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 285$ nm ( $\epsilon = 39800$ ), 315 (14550), 385 (9000)
<b>7</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 1.45\text{--}1.75$ (m, 4H), 1.90 (d, 2H, $J = 2$ Hz, 7-H), 2.26 (m, 1H, 4-H), 2.40 (s, br, 2H, 2-H, 6-H), 5.6 (s, br, 1H, OH), 6.79 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Aryl-2-H), 7.43 (d, 1H, $J = 8$ Hz, Aryl-3-H), 7.5–7.7 (m, 2H, Aryl-6-H, Aryl-7-H), 8.19 (m, 1H, Aryl-5-H), 8.78 (m, 1H, Aryl-8-H); UV/VIS: $\lambda_{\text{max}} = 240$ nm ( $\epsilon = 17150$ ), 348 (10050)

Das Verhalten des Diazonium-Ions **4** gegenüber Alkoholen ist ebenfalls ungewöhnlich. Anstelle der erwarteten Ether erhielten wir den Kohlenwasserstoff Nortricyclen **8** (90%) durch reduktive Desaminierung<sup>[6]</sup>. In 2-Propanol entstand ein äquivalenter Anteil Aceton (88%); dies spricht für Hydrid-Abstraktion aus der  $\alpha$ -Position des Alkohols. In  $\text{CH}_3\text{OD}$  wurde je nach Base Deuterium in **8** eingebaut ( $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CH}_3\text{OD}$ : 0.15 D/mol, 2M  $\text{NaOCH}_3/\text{CH}_3\text{OD}$ : 0.54 D/mol). Ähnliche Ergebnisse erhielten wir bei der Umsetzung von **3** mit Natriumtetrahydridoborat in  $\text{CH}_3\text{OD}$ . Die Befunde erinnern an das analoge Verhalten von Arendiazonium-Ionen<sup>[7,8]</sup> und sprechen für eine Diazen(Diimid)-Zwischenstufe **11**. Unabhängig vom Mechanismus (ionisch oder radikalisch) des Diazen-Zerfalls<sup>[9]</sup> ermöglicht **11** einen (partiellen) H/D-Austausch. Hydrid-Übertragung auf der Stufe des Carbokations kann nicht zum Einbau von Protonen aus dem Lösungsmittel führen.



Unter gleichen Bedingungen erhielten wir aus Norbornan(Bicyclo[2.2.1]heptan)-1-diazonium-Ionen **9**<sup>[2]</sup> ausschließlich undeutertes Norbornan **10**. Offenbar ist **9** nicht hinreichend beständig, um als Hydrid-Acceptor zu fungieren; entsprechend schlugen auch alle Versuche zur Azokupplung mit **9** fehl. Das Verhalten von **9** ist typisch für aliphatische Diazonium-Ionen, während Azokupplung und reduktive Desaminierung von **4** an Reaktionen aro-

matischer Diazonium-Ionen erinnern. Der Vergleich mit **9** zeigt, daß die aren-ähnliche Reaktivität von **4** nicht durch die Brückenkopf-Position der Diazonium-Gruppe bedingt ist; eine mögliche Erklärung bietet die besondere Elektronenverteilung ( $\sigma$ -Delokalisierung)<sup>[10]</sup> des Cyclopropanrings.

### Arbeitsvorschrift

0.50 g (3.6 mmol) Kaliumcarbonat, 1.50 g (10.4 mmol) 2-Naphthol und 2 mL wasserfreies Methanol rührte man 15 min und tropfte dann 208 mg (1.06 mmol) **3** in 0.5 mL Methanol zu. Nach 1.5 h verdünnte man mit 5 mL Methanol und schüttelte zweimal mit je 5 mL Pentan aus. Man gab noch 5 mL Wasser hinzu und schüttelte zweimal mit je 5 mL Pentan aus. Die vereinigten Pentanauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Durch Chromatographie auf Polygosil 60-5 (Säule  $25 \times 3$  cm, Hexan/Ether 9:1) ließen sich 220 mg (78%) **5**, Fp = 95°C, von überschüssigem 2-Naphthol trennen. **5** wurde aus Pentan umkristallisiert, Fp = 98°C.

Die Reaktionsmischung aus **3** und 1-Naphthol arbeitete man unter Stickstoff auf und eluierte die Komponenten mit Pentan/Ether (5:1) in der Reihenfolge **6** (10 mg), 1-Naphthol, **7** (150 mg).

Eingegangen am 9. Januar 1987 [Z 2042]

CAS-Registry-Nummern:

**1**: 697-25-6 / **2**: 100861-01-6 / **3**: 107798-50-5 / **3**, X = D: 38570-13-7 / **5**: 107798-51-6 / **6**: 107798-53-8 / **7**: 107798-52-7 / **8**: 279-19-6.

- [1] W. Kirmse, W. J. Baron, U. Seipp, *Angew. Chem.* **85** (1973) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 924.
- [2] W. Kirmse, O. Schnurr, H. Jendralla, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2120.
- [3] W. Kirmse, U. Seipp, *Chem. Ber.* **107** (1974) 745.
- [4] W. Kirmse, J. Rode, K. Rode, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3672.
- [5] H. Hart, R. A. Martin, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 1267; K. Alder, H. Hartmann, W. Roth, *Chem. Ber.* **83** (1960) 2271.
- [6] D. S. Wulfman in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*, Wiley, Chichester 1978, S. 286; H. Zollinger in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement C, Part 1*, Wiley, New York 1983, S. 603; R. Tröndlin, C. Rüchard, *Chem. Ber.* **110** (1977) 2494.
- [7] M. Bloch, H. Musso, U. I. Zahorsky, *Angew. Chem.* **81** (1969) 392; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 370; E. König, H. Musso, U. I. Zahorsky, *ibid.* **84** (1972) 33 bzw. **11** (1972) 45.
- [8] C. E. McKenna, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2313.
- [9] E. M. Kosower, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 193.
- [10] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 669; D. Cremer, J. Gauss, *ibid.* **108** (1986) 7467.

### Isoelektronische Beziehungen in der Clusterchemie: Nucleophile Addition an einen Vinyliden-Liganden

Von Thomas Albiez und Heinrich Vahrenkamp\*

Die Vinyliden-Gruppe  $=\text{C}=\text{CH}_2$  beansprucht Interesse in der Komplexchemie, weil sie eines der denkbaren Intermediate bei den Elementarprozessen zur Gewinnung petrochemischer Ausgangschemikalien ist. Sie ist multifunktionell, was z. B. bedeutet, daß sie in Komplexen oder auf Oberflächen an bis zu vier Metallatome gebunden sein kann. Während sich diese Eigenschaft bei der Gewinnung und Charakterisierung von Organometall-Vinyliden-Komplexen<sup>[1]</sup> unmittelbar erkennen läßt, ist die daraus abzuleitende variable Reaktivität bisher nur oberflächlich erfaßt<sup>[1b,2]</sup>. So ist durch Experiment und Theorie belegt, daß einkernige Vinyliden-Komplexe zumeist am  $\alpha$ -C-Atom elektrophil sind<sup>[3]</sup>; dies scheint in eingeschränktem Maße auch für Zweikernkomplexe mit verbrückender  $=\text{C}=\text{CH}_2$ -Einheit zu gelten<sup>[1]</sup>. Neutrale Dreikerncluster mit  $\mu_3$ -Vinyliden-

\* Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. T. Albiez  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg