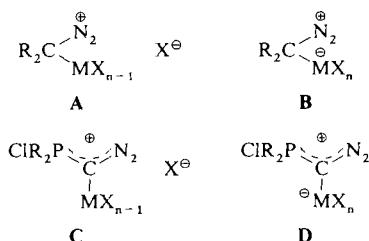


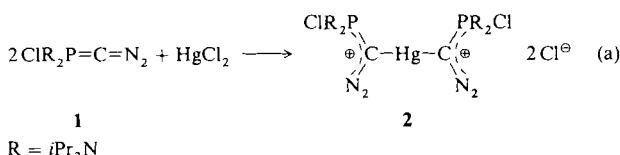
Reaktivität eines (Diazomethylen)phosphorans gegenüber Alkylierungsmitteln und Lewis-Säuren; Synthese der ersten α -Diazoalkylborate **

Von Jean-Marc Sotiropoulos, Antoine Baceiredo,
Klaus Horchler von Locquenghien, Françoise Dahan
und Guy Bertrand*

Die Lewis-Säure-katalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen ist gut untersucht^[1]. Es wurde postuliert, daß die Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und der Diazo-komponente durch einen elektrophilen Angriff der Lewis-Säure MX_n auf das Diazo-Kohlenstoffatom unter gleichzeitiger oder direkt anschließender N_2 -Eliminierung eingeleitet wird. Bisher konnte jedoch keines der Primäraddukte **A** oder **B** isoliert werden. Es erschien daher interessant, die Reaktivität des stabilen Bis(diisopropylamino)chlordiazomethylenphosphorans **1**^[2] gegenüber Lewis-Säuren und Alkylierungsmitteln zu untersuchen, in der Hoffnung, die entsprechenden Komplexe **C** und **D** vom A- bzw. B-Typ zu erhalten, welche aufgrund einer möglichen π -Elektronendelokalisierung stabil sein sollten^[3, 4].



Als erste Lewis-Säure haben wir Quecksilberdichlorid eingesetzt, dessen katalytische Aktivität bei der Zersetzung von Diazoverbindungen gering ist^[5]. Das Diazomethylenphosphoran **1** setzt sich in Toluol bei Raumtemperatur glatt unter Bildung des Bis{[chlorbis(diisopropylamino)phosphonio]-diazomethyl}-Quecksilbersalzes **2** um [Gl. (a)]. Die ionische



Natur von **2** wurde durch Anionenaustausch mit Kaliumhexafluorophosphat bewiesen. Das dabei gebildete PF_6^- -Salz konnte als Feststoff ($\text{Fp} = 130^\circ$, (Zers.)) in 90% Ausbeute isoliert werden. Die Anwesenheit der Diazogruppen folgt eindeutig aus einer IR-Absorptionsbande bei 2083 cm^{-1} und das $[\text{P-C}(\text{N}_2)_2]_2\text{Hg}$ -Grundgerüst geht aus den ^{31}P -NMR- ($\delta = +61.7$, $^2J_{^{19}\text{H}, ^{31}\text{P}} = 181.6 \text{ Hz}$) und ^{199}Hg -NMR-Spektren ($\delta = +1234$, t)^[6] hervor. Da Lewis-Säuren mit Phosphoryliden am Kohlenstoffatom reagieren^[7], liegt die Formulierung eines Zwischenprodukts $\text{ClR}_2\text{P}(\text{N}_2)\text{CHgCl}_2$ nahe,

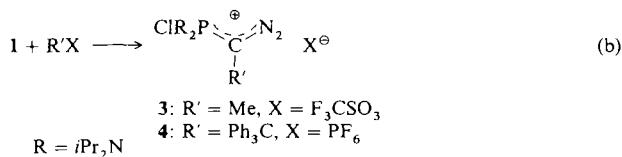
[*] Dr. G. Bertrand, J.-M. Sotiropoulos, Dr. A. Baceiredo,
Dr. K. Horchler von Locquenghien[*], Dr. F. Dahan
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cedex (Frankreich)

[+] Neue Adresse:
BASF AG, W-6700 Ludwigshafen

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique, der Alexander-von-Humboldt-Stiftung und dem Conseil Régional Midi-Rényées (Post-Doktoranden-Stipendium für K. H. v. L.) gefördert.

aus dem sich zunächst das Salz $[\text{ClR}_2\text{P}(\text{N}_2)\text{CHgCl}] \text{Cl}$ und dann durch Wiederholung dieser Reaktionsfolge **2** bildet.

Im Anschluß daran wurde die Alkylierung von **1** untersucht. Mit Methyltrifluormethansulfonat und Triphenylcarbeniumhexafluorophosphat entstehen erwartungsgemäß die Salze **3** ($\text{Fp} = 135^\circ$ (Zers.)) in 85% bzw. **4** ($\text{Fp} = 180^\circ$ (Zers.)) in 70% Ausbeute [Gl. (b)]. Die Verbindungen wur-



den spektroskopisch (Tabelle 1) und im Falle von **4** auch röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (Abb. 1)^[8]. Inter-

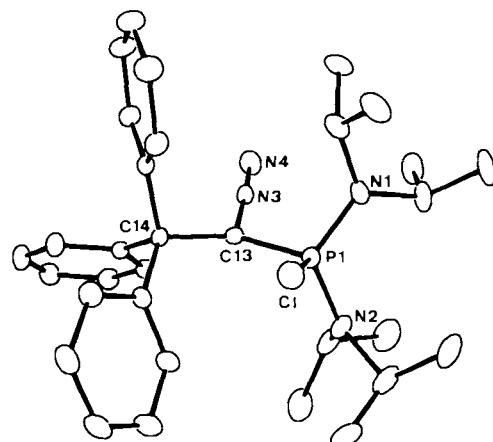


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: P1-N1 1.622(4), P1-N2 1.607(3), P1-C1 2.006(2), P1-C13 1.763(4), C13-C14 1.567(5), C13-N3 1.332(4), N3-N4 1.124(4), P1-C13-C14 135.1(2), P1-C13-N3 110.0(3), C14-C13-N3 111.8(3), C13-N3-N4 117.6(2).

essanterweise liegt der Abstand C13-N3 mit 1.332 \AA an der oberen Grenze (1.28–1.32 \AA) und der Abstand N3-N4 mit 1.124 \AA an der unteren Grenze (1.12–1.14 \AA) der für Diazo-Verbindungen gefundenen Bindungslängen, sie sind aber

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **3–8** [a].

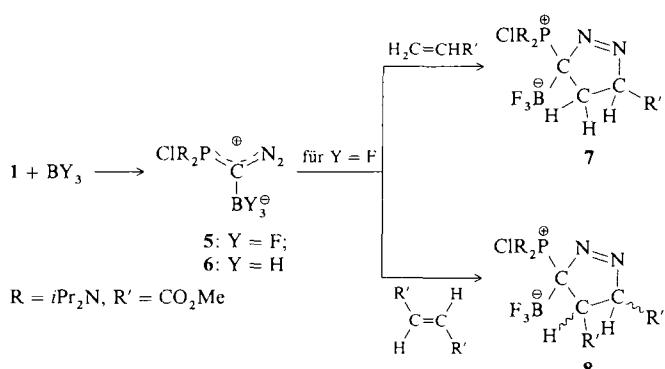
3: ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = +60.6$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.17$ (12.9) (d, 3 H; $\text{C}(\text{N}_2)\text{CH}_2$); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 11.8$ (10.8) (d, $\text{C}(\text{N}_2)\text{CH}_2$), 43.8 (202.0) (d, CN_2), 120.5 (q, $^1J(\text{P}, ^{13}\text{C}) = 320.4 \text{ Hz}$; CF_3). IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2093$ (CN ₂)
4: ^{31}P -NMR (CD_3CN): $\delta = +65.0, -145.1$ (sept, $^1J(\text{P}, ^{19}\text{F}) = 707.1 \text{ Hz}$); ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 58.9$ (194.7) (d, CN_2), 64.5 (6.8) (d, CPh_3)
6: ^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = +64.8$; ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = -29.1$ (q, $^1J(\text{P}, ^{11}\text{B}) = 92.8 \text{ Hz}$). IR (C_6D_6): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2065$ (CN_2), 2350 (BH_3)
7: ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = +45.5$; ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = -0.4$ (q, $^1J(\text{P}, ^{11}\text{B}) = 20 \text{ Hz}$); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 37.4$ (26.7) (d, CH_2), 53.0 (s, OCH_3), 61.7 (5.4) (d, CH_{Ring}), 170.6 (s, CO); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.34$ ($^3J(\text{H}, ^1\text{H}) = 10.1 \text{ Hz}$), 3.72 ($^2J(\text{H}, ^1\text{H}) = 9.9 \text{ Hz}$) (d von AB-Systemen, $^2J(\text{H}, ^1\text{H})$ nicht aufgelöst, jeweils 1 H; CH_2), 3.77 (s, OCH_3), 4.88 (pseudo-t, $^3J(\text{H}, ^1\text{H}) = 10.0 \text{ Hz}$; CH_{Ring}). IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1742$ (CO)
8: ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = +48.0$; ^{11}B -NMR (CDCl_3): $\delta = -1.2$ (br); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 52.5, 52.6$ (s, OCH_3), 53.8 (4.8) (d, CH_{Ring}), 54.2 (5.8) (d, CH_{Ring}), 117.0 (221.5) (d, PC), 169.9, 170.1 (s, CO); ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 3.64, 3.66$ (s, 6 H; OCH_3), 4.14, 4.80 (jeweils d, $^3J(\text{H}, ^1\text{H}) = 7.5 \text{ Hz}$, jeweils 1 H; CH_{Ring}). IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1740$ (CO)

[a] Zahlenangaben in runden Klammern nach δ -Werten sind Kopplungskonstanten [Hz] des betreffenden Kerns aus Kopplungen mit ^{31}P .

kürzer bzw. länger als die für Diazoniumsalze beobachteten Abstände (C-N 1.38–1.43, N-N 1.09–1.11 Å)^[1b].

Anhand der verfügbaren Strukturdaten^[9] kann man von einer P-C_{YH}-Bindungslänge zwischen 1.63 und 1.64 Å ausgehen. Dies ist sehr viel kürzer als die in **6** vorliegende P-C-Bindung mit 1.763 Å. Diese Befunde machen deutlich, daß im Grundzustand die Phosphoniumform klar dominiert, auch wenn die Diazoniumform nicht gänzlich unberücksichtigt bleiben kann. Diese Annahme wird durch die IR-Absorptionsbande der CN₂-Streckschwingung bei relativ niedriger Wellenzahl (2090 cm⁻¹) bestätigt.

Die Bildung von stabilen Verbindungen des Typs **C** veranlaßte uns auch zur Darstellung von Derivaten vom Typ **D**. Tatsächlich führt die Reaktion von **1** mit Diethylether-Trifluorboran in 83% Ausbeute zum gewünschten Produkt **5**, das als hydrolyseempfindliches rotorangenes Öl anfällt. Das Vorliegen der Diazogruppe folgt eindeutig aus einer IR-Absorptionsbande bei 2080 cm⁻¹, das P-C-B-Grundgerüst geht durch ein 1:1:1:1-Quartett im ³¹P-NMR-Spektrum bei δ = 63.4 (²J_{1p1B} = 9 Hz) hervor und die typischen ¹¹B-(δ = +0.9, q, ¹J_{19F11B} = 32 Hz) und ¹⁹F-NMR-Signale einer BF₃-Einheit (δ = +38, q) können ebenfalls beobachtet werden. Addition von Tetrahydrofuran-Boran an **1** führt zum analogen Addukt **6**, einem gelben Öl, in 87% Ausbeute (Tabelle 1). Die Verbindungen **5** und **6** sind die ersten α-Diazo-



alkylborane; bisher konnte nur ein α-Diazoalkylboran isoliert werden^[10, 11]. **5** reagiert mit Methylacrylat in einer regio- und stereospezifischen [2 + 3]-Cycloaddition unter Bildung von **7** (Fp = 155°, 70% Ausbeute) in Form nur eines Diastereomers (laut NMR-Daten)^[8]. Mit Dimethylfumarat bleibt die *trans*-Geometrie erhalten, aber es werden zwei Diastereomere **8** im Verhältnis 70:30 (Tabelle 1) gebildet.

Experimentelles

Die Diazomethylenphosphoran-Addukte **2–6** werden durch Addition der Lewis-Säure oder des Alkylierungsmittels zu einer toluolischen Lösung von **1** bei Raumtemperatur (HgCl₂, Ph₃CPF₆, BF₃ · OEt₂, BH₃ · THF) oder bei 0°C (MeOSO₂CF₃) erhalten. Die Reaktionsmischungen werden 1 h gerührt, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand mehrfach mit Pentan gewaschen. Addukt **2** wird aus Acetonitril, **3** aus 1,2-Dichlorethan/Ether, **4** aus Toluol kristallisiert, während **5** und **6** als Öle anfallen. Die Cycloaddukte **7** und **8** werden aus **5** durch Addition von äquimolaren Mengen des entsprechenden Alkens in toluolischer Lösung bei –80°C erhalten. Nach 1 h Röhren wird das Solvens entfernt. **7** wird aus 1,2-Dichlorethan/Ether umkristallisiert, während **8** aufgrund seiner Instabilität spektroskopisch in Lösung charakterisiert wird.

Eingegangen am 2. April 1991 [Z 4548]

- [1] a) G. Maas, *Top. Curr. Chem.* 137 (1987) 75; b) J. B. Moffat in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Diazonium and the Diazo groups*, Wiley, London, 1977; c) M. Regitz, G. Maas: *Diazo Compounds, Properties and Synthesis*, Academic Press, London 1986.
[2] J. M. Sotiropoulos, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4711.

- [3] Einige wenige Beispiele für Phosphoniadiazomethane, die über einen Diazogruppen-Transfer auf Phosphoniumsalze erhalten wurden, sind bekannt: M. Regitz, A. El-R. M. Tawfiq, H. Heydt, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1865.
[4] Reaktionen von Lewis-Säuren mit anderen Phosphacumulenyliden: a) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349; b) C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 373.
[5] D. S. Crumrine, T. J. Haberkamp, D. J. Suther, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 2274.
[6] Das ¹⁹⁹H-NMR-Spektrum wurde in CD₃CN bei 297 K an einem Bruker-AM300-Spektrometer aufgenommen. Die δ-Werte sind bezogen auf 0.1 M Hg(ClO₄)₂ in 0.1 M HClO₄ (Ξ(¹⁹⁹Hg) = 17870 535 Hz).
[7] a) H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 62; b) *Angew. Chem.* 95 (1983) 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 907.
[8] Raumgruppe *P2₁/c*, *a* = 12.3082(1), *b* = 17.478(3), *c* = 16.541(3) Å, *β* = 106.74(1)°, *V* = 3407.5 Å³, *Z* = 4; 4969 gemessene, 3271 unabhängige, beobachtete Reflexe (*I* > 3σ(*I*)), 406 verfeinerte Parameter, *R* = 0.041 (*R*_w = 0.040). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55592, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[9] Normalerweise sind die P=C-Bindungslängen in Carbodiphosphoranen ungefähr 3 pm kürzer als in den entsprechenden Ylidien: Me₃P=C=CH₃, Me₃P=C=PM₃; E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, T. E. Fraser, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3494; E. A. V. Ebsworth, T. E. Fraser, D. W. H. Rankin, O. Gasser, H. Schmidbaur, *ibid.* 110 (1977) 3508; Ph₃P=C=CH₃, Ph₃P=C=PP₃; J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* 1969, 350/A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1972, 617; In (Me₂N)₂PF=C=PF(NMe₂)₂; *d*(P=C) = 1.60 Å, E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Z. Borrman, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 567 (1988) 23.
[10] M. P. Arthur, A. Baceiredo, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
[11] Zwei weitere Diazoalkylborane, die in Lösung IR-spektroskopisch charakterisiert wurden, sind beschrieben in: a) A. Tapper, T. Schmitz, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 122 (1989) 595; b) U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. Fraschelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1767.

Struktur einer Organometall-Intercalationsverbindung: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Pulver-Neutronenbeugungsuntersuchungen von $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\}_{0.31}]$ bzw. $[\text{SnS}_2\{\text{Co}(\eta\text{-C}_5\text{D}_5)_2\}_{0.31}]^{**}$

Von Dermot O'Hare*, John S. O. Evans, Philip J. Wiseman und C. Keith Prout

Die Intercalation einer Organometallverbindung in ein Wirtgitter mit Schichtstruktur wurde erstmals von Dines^[1] im Jahre 1975 beschrieben. Seitdem besteht beträchtliches Interesse, Organometallverbindungen, z. B. [Co(η-C₅H₅)₂], [Cr(η-C₅H₅)₂] und [Zr(η-C₇H₇)(η-C₅H₅)], in Schichtverbindungen wie MS₂ (M = Nb, Ta, Ti, Mo), MPS₃ (M = Cd, Mn, Fe, Ni) und FeOCl^[2] einzulagern. Die Intercalation elektronenreicher Gastmoleküle steigert die Leitfähigkeit der Wirtverbindung wesentlich, was auf einen Elektronentransfer vom Gastmolekül zum Wirtgitter zurückzuführen ist. Beispielsweise wird bei TaS₂ die Sprungtemperatur *T_c* für den Übergang in den supraleitenden Zustand durch die Intercalation von [Cr(η-C₅H₅)₂] und [Co(η-C₅H₅)₂] beträchtlich erhöht^[3]. Wir berichteten kürzlich, daß der Halbleiter SnSe₂, der eine relativ große Bandlücke hat, durch Intercala-

[*] Dr. D. O'Hare, J. S. O. Evans, Dr. P. J. Wiseman
Inorganic Chemistry Laboratory
South Parks Road, GB-Oxford, OX1 3QR (Großbritannien)
Dr. C. K. Prout
Chemical Crystallography Laboratory
9 Parks Road, GB-Oxford, OX1 3PD (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert. Wir danken Dr. J. Meyers (Rutherford Appleton Laboratory) für Hilfe bei der Neutronenbeugungsstudie.