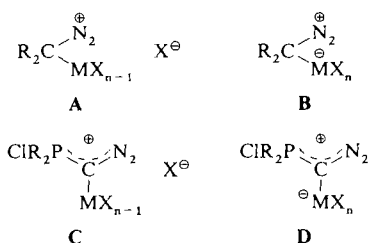


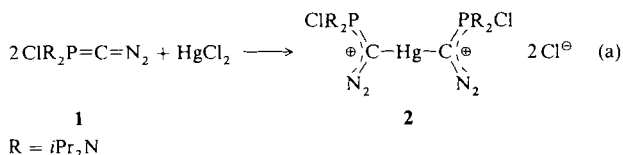
# Reaktivität eines (Diazomethylen)phosphorans gegenüber Alkylierungsmitteln und Lewis-Säuren; Synthese der ersten $\alpha$ -Diazoalkylborate\*\*

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<sup>[1]</sup>. Es wurde postuliert, daß die Wechselwirkung zwischen dem Katalysator und der Diazokomponente 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)chloridiazomethylenphosphorans **1**<sup>[2]</sup> 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  $\pi$ -Elektronendelokalisierung stabil sein sollten<sup>[3,4]</sup>.



Als erste Lewis-Säure haben wir Quecksilberdichlorid eingesetzt, dessen katalytische Aktivität bei der Zersetzung von Diazoverbindungen gering ist<sup>[5]</sup>. 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  $\text{PF}_6^-$ -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  $2083 \text{ cm}^{-1}$  und das  $[\text{P}-\text{C}(\text{N}_2)]_2\text{Hg}$ -Grundgerüst geht aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\delta = +61.7$ ,  $^2J_{\text{P-Hg}} = 181.6 \text{ Hz}$ ) und  $^{199}\text{Hg}$ -NMR-Spektren ( $\delta = +1234$ ,  $t$ )<sup>[6]</sup> hervor. Da Lewis-Säuren mit Phosphoryliden am Kohlenstoffatom reagieren<sup>[7]</sup>, liegt die Formulierung eines Zwischenprodukts  $\text{ClR}_2\text{P}(\text{N}_2)\text{CHgCl}_2$  nahe,

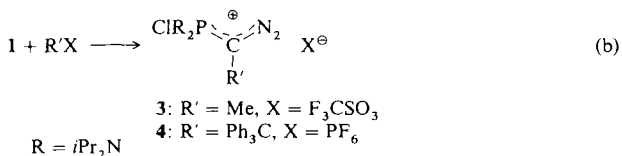
[\*] Dr. G. Bertrand, J.-M. Sotiropoulos, Dr. A. Baceiredo, Dr. K. Horchler von Locquenghien[\*], Dr. F. Dahan  
Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS  
205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse Cédex (Frankreich)

[\*] 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-Pyrénées (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)<sup>[8]</sup>. Inter-

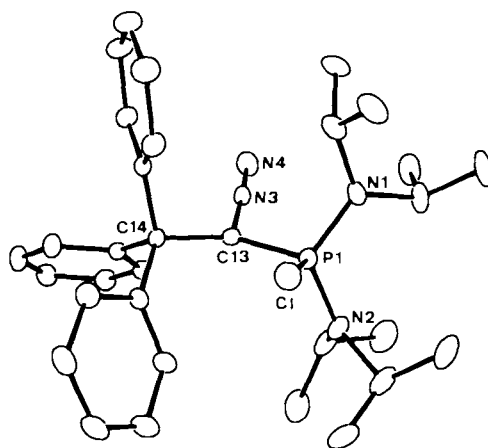


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 25% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: P1-N1 1.622(4), P1-N2 1.607(3), P1-C1 2.006(2), P1-C13 1.763(4), C13-C14 1.567(5), C13-N3 1.332(4), N3-N4 1.124(4), P1-C13-C14 135.1(2), P1-C13-N3 110.0(3), C14-C13-N3 111.8(3), C13-N3-N4 176.2(4).

essanterweise liegt der Abstand C13-N3 mit  $1.332 \text{ Å}$  an der oberen Grenze ( $1.28\text{--}1.32 \text{ Å}$ ) und der Abstand N3-N4 mit  $1.124 \text{ Å}$  an der unteren Grenze ( $1.12\text{--}1.14 \text{ Å}$ ) der für Diazoverbindungen gefundenen Bindungslängen, sie sind aber

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

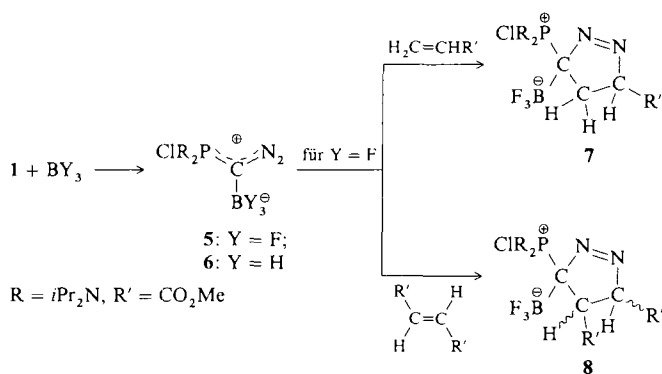
<b>3:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = +60.6$ ; $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 2.17$ (12.9) (d, 3H; $\text{C}(\text{N}_2)\text{CH}_3$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 11.8$ (10.8) (d, $\text{C}(\text{N}_2)\text{CH}_3$ ), 43.8 (202.0) (d, $\text{CN}_2$ ), 120.5 (q, $^1J(^{19}\text{F},^{13}\text{C}) = 320.4 \text{ Hz}$ ; $\text{CF}_3$ ). IR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2093$ ( $\text{CN}_2$ )
<b>4:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta = +65.0$ , $-145.1$ (sept, $^1J(^{31}\text{P},^{19}\text{F}) = 707.1 \text{ Hz}$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): $\delta = 58.9$ (194.7) (d, $\text{CN}_2$ ), 64.5 (6.8) (d, $\text{CPh}_3$ )
<b>6:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = +64.8$ ; $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\delta = -29.1$ (q, $^1J(^{11}\text{B},^1\text{H}) = 92.8 \text{ Hz}$ ). IR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2065$ ( $\text{CN}_2$ ), 2350 ( $\text{BH}_3$ )
<b>7:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = +45.5$ ; $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = -0.4$ (q, $^1J(^{19}\text{F},^{11}\text{B}) = 20 \text{ Hz}$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 37.4$ (26.7) (d, $\text{CH}_2$ ), 53.0 (s, $\text{OCH}_3$ ), 61.7 (5.4) (d, $\text{CH}_{\text{ring}}$ ), 170.6 (s, CO); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 3.34$ ( $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 10.1 \text{ Hz}$ ), 3.72 ( $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 9.9 \text{ Hz}$ ) (d von AB-Systemen), $^2J(^1\text{H},^1\text{H})$ nicht aufgelöst, jeweils 1H; $\text{CH}_2$ ), 3.77 (s, $\text{OCH}_3$ ), 4.88 (pseudo-t, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 10.0 \text{ Hz}$ ; $\text{CH}_{\text{ring}}$ ). IR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1742$ (CO)
<b>8:</b> $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = +48.0$ ; $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = -1.2$ (br); $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 52.5$ , 52.6 (s, $\text{OCH}_3$ ), 53.8 (4.8) (d, $\text{CH}_{\text{ring}}$ ), 54.2 (5.8) (d, $\text{CH}_{\text{ring}}$ ), 117.0 (221.5) (d, PC), 169.9, 170.1 (s, CO); $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 3.64$ , 3.66 (s, 6H; $\text{OCH}_3$ ), 4.14, 4.80 (jeweils d, $^3J(^1\text{H},^1\text{H}) = 7.5 \text{ Hz}$ , jeweils 1H; $\text{CH}_{\text{ring}}$ ). IR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1740$ (CO)

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

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

Anhand der verfügbaren Strukturdaten<sup>[9]</sup> kann man von einer P-C<sub>Ylid</sub>-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 CN<sub>2</sub>-Streckschwingung bei relativ niedriger Wellenzahl (2090 cm<sup>-1</sup>) bestätigt.

Die Bildung von stabilen Verbindungen des Typs **C** veranlaßt 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 rotoranges Öl anfällt. Das Vorliegen der Diazogruppe folgt eindeutig aus einer IR-Absorptionsbande bei 2080 cm<sup>-1</sup>, das P-C-B-Grundgerüst geht durch ein 1:1:1:1-Quartett im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum bei δ = 63.4 (<sup>2</sup>J<sub>P11B</sub> = 9 Hz) hervor und die typischen <sup>11</sup>B- (δ = +0.9, q, <sup>1</sup>J<sub>P11B</sub> = 32 Hz) und <sup>19</sup>F-NMR-Signale einer BF<sub>3</sub>-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-



alkylborate; bisher konnte nur ein α-Diazoalkylboran isoliert werden<sup>[10, 11]</sup>. **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)<sup>[8]</sup>. 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 (HgCl<sub>2</sub>, Ph<sub>3</sub>CPf<sub>6</sub>, BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub> · THF) oder bei 0°C (MeOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) 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 Rühren 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 Phosphoniodiazomethane, die über einen Diazogruppen-Transfer auf Phosphoniumsalze erhalten wurden, sind bekannt: M. Regitz, A. El-R. M. Tawfik, H. Heydt, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1865.
- [4] Reaktionen von Lewis-Säuren mit anderen Phosphacumulenyleniden: 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 <sup>199</sup>Hg-NMR-Spektrum wurde in CD<sub>3</sub>CN bei 297 K an einem Bruker-AM300-Spektrometer aufgenommen. Die δ-Werte sind bezogen auf 0.1 M Hg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> in 0.1 M HClO<sub>4</sub> (Ξ(<sup>199</sup>Hg) = 17 870 535 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 *P*<sub>2</sub><sub>1</sub>/c, *a* = 12.308(2), *b* = 17.478(3), *c* = 16.541(3) Å, β = 106.74(1)°, *V* = 3407.5 Å<sup>3</sup>, *Z* = 4; 4969 gemessene, 3271 unabhängige, beobachtete Reflexe (*I* > 3σ(*I*)), 406 verfeinerte Parameter, *R* = 0.041 (*R*<sub>w</sub> = 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 Yliden: Me<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>/Me<sub>3</sub>P=C=PMe<sub>2</sub>: 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; Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub>/Ph<sub>3</sub>P=C=PPh<sub>3</sub>: J. C. J. Bart, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 350/A. T. Vincent, P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 617; In (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PF=C=PF(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>: d(P=C) = 1.60 Å, E. Fluck, B. Neumüller, R. Braun, G. Heckmann, A. Simon, H. Z. Borrmann, *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. Fras-nelli, R. Meyer, H. Beckhaus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1767.

### Struktur einer Organometall-Intercalations-verbindung: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und Pulver-Neutronenbeugungsuntersuchungen von [SnS<sub>2</sub>{Co(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>0.31</sub>] bzw. [SnS<sub>2</sub>{Co(η-C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>)<sub>2</sub>}<sub>0.31</sub>]\*\*

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<sup>[1]</sup> im Jahre 1975 beschrieben. Seitdem besteht beträchtliches Interesse, Organometallverbindungen, z. B. [Co(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], [Cr(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [Zr(η-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)], in Schichtverbindungen wie MS<sub>2</sub> (M = Nb, Ta, Ti, Mo), MPS<sub>3</sub> (M = Cd, Mn, Fe, Ni) und FeOC<sup>[2]</sup> einzulagern. Die Intercalation elektronenreicher Gastmoleküle steigert die Leitfähigkeit der Wirtverbindung wesentlich, was auf einen Elektronentransfer vom Gastmolekül zum Wirtgitter zurückzuführen ist. Beispielsweise wird bei TaS<sub>2</sub> die Sprungtemperatur *T*<sub>c</sub> für den Übergang in den supraleitenden Zustand durch die Intercalation von [Cr(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] und [Co(η-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] beträchtlich erhöht<sup>[3]</sup>. Wir berichteten kürzlich, daß der Halbleiter SnSe<sub>2</sub>, 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.