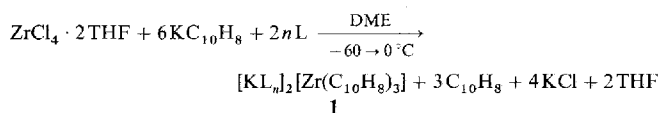


Tris( $\eta^4$ -naphthalin)zirconat(2-)\*\*

Meehae Jang und John E. Ellis\*

Professor Ernst Otto Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet

Man nimmt an, daß bei der Reduktion einer Reihe von Übergangsmetallkomplex-Vorstufen wie  $MCl_3$  ( $M = V, Cr^{II}$ ),  $MCl_5$  ( $M = Nb, Ta^{II}$ ),  $TiCl_4$ <sup>[3]</sup> und  $[Co(C_5H_5)_2]$ <sup>[4]</sup> mit dem Naphthalin-Anion anionische, homoleptische Naphthalinkomplexe entstehen. Bisher konnte jedoch nur eine solche Verbindung,  $[Ti(C_{10}H_8)_2]^{2-}$ <sup>[5]</sup>, isoliert, aber nicht röntgenographisch charakterisiert werden. Da Naphthalinliganden häufig leicht austauschbar sind<sup>[6]</sup>, sind Komplexe des Typs  $[M(C_{10}H_8)_x]^{2-}$  potentiell wertvolle Synthesebausteine für „nackte“ Übergangsmetall-Anionen  $M^{2-}$  und ähneln in dieser Hinsicht den homoleptischen Jonas-Ethylenkomplexen  $[Co(C_2H_4)_4]^-$  und  $[Fe(C_2H_4)_4]^{2-}$ <sup>[7]</sup>. Wir wollten die Eigenschaften des besonders stabilen Produkts der Reaktion von Naphthalinkalium mit  $ZrCl_4 \cdot 2 THF$  untersuchen (Schema 1). Zu unserer Überras-



Schema 1. **1a**:  $n = 1$ ,  $L = [2.2.2]$ Cryptand; **1b**:  $n = 2$ ,  $L = [15]$ Krone-5; DME = 1,2-Dimethoxyethan.

schung erhielten wir anstelle des erwarteten, bislang unbekannten Komplexes  $[Zr(\eta^4-C_{10}H_8)_2]^{2-}$ , der zu  $[Mo(\eta^6-C_{10}H_8)_2]^{6+}$ <sup>[8]</sup> isoelektronisch ist, die Salze **1** mit  $[Zr(\eta^4-C_{10}H_8)_3]^{2-}$  als Anion. Dieses kann als erster Tris(aren)-Metallkomplex mit „isolierten“, nicht miteinander verbundenen Arenliganden betrachtet werden<sup>[9, 10]</sup>. Darüber hinaus wurde **1** von uns als Zwischenstufe in der Synthese von  $[Zr(CO)_6]^{2-}$ <sup>[11]</sup> nachgewiesen.

Die Komplexe **1a** und **1b** wurden als dunkelrote, nahezu schwarze mikrokristalline Pulver in zufriedenstellender Reinheit in 46 bzw. 55% Ausbeute erhalten. Obwohl die Verbindungen hochreaktiv und luftempfindlich sind, sind sie als wasserfreie Feststoffe thermisch unempfindlich und bei Raumtemperatur unter Argon mehrere Monate ohne sichtbare Veränderung haltbar. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in Lösung sowie die CP/MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Salze belegen, daß ausschließlich die Naphthalinkomplexe **1** entstehen und ihre Strukturen in Lösung und im Festkörper identisch sind. Die Signalmuster der NMR-Spektren von **1** in Lösung sind unabhängig von Temperatur (25 bis -60 °C), Lösungsmittel, Konzentration, Gegenion und der Gegenwart von freiem Naphthalin; dies zeigt, daß die Naphthalinliganden in **1** bei Raumtemperatur nicht mit freiem Naphthalin austauschen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren belegen, daß alle Naphthalingruppen auf dieselbe Weise – über einen der Sechsringe – an das Zirkoniumzentrum gebunden sind (vier Multipletts gleicher Intensität, AA'BB'-System). Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Lösungen von **1** und des Feststoffs deuten

auf  $\eta^4$ -koordinierte Naphthalinliganden hin. Die chemische Verschiebung der quartären Kohlenstoffatome in **1** ( $\delta = +154$ ) ist im Vergleich zu der von freiem Naphthalin tieffeldverschoben und liegt im Bereich quartärer Kohlenstoffatome anderer ( $\eta^4$ -Naphthalin)-Übergangsmetallkomplexe<sup>[12]</sup>.

Eine Einkristallstrukturbestimmung von **1a** belegte die Bildung von Tris( $\eta^4$ -naphthalin)zirconat(2-)<sup>[13]</sup>. Das Zirkoniumatom ist lokal  $C_{3v}$ -symmetrisch umgeben (Abb. 1) ähnlich wie die Metallzentren in Tris( $\eta^4$ -butadien)molybdän(0)<sup>[14]</sup> und Tris(cyclooctatetraen)niobat(1-)<sup>[15]</sup>. Die nichtkoordinierenden, planaren Sechsringe und die koordinierenden Dieneinheiten der Naphthalinringe bilden Diederwinkel von 37.1, 32.4 und 38.4°; diese Werte sind im Bereich derjenigen anderer  $\eta^4$ -Naphthalinkomplexe<sup>[16, 17]</sup>. Die C-C-Abstände in den  $\eta^4$ -Dieneinheiten von **1** ähneln denen in  $[Ti(\eta^4-C_{10}H_8)_2(SnMe_3)_2]^{2-}$ <sup>[15]</sup>, (*s-cis*- $\eta^4$ -2,3-Dimethylbutadien)zirconocen **2**<sup>[18]</sup> und  $[Lu(\eta^4-C_{10}H_8)(\eta^5-C_5H_5)(dme)]$  **3**<sup>[17]</sup>. Auffällig ist die nahezu gleiche Abfolge lang, kurz, lang der C-C-Abstände der koordinierten Dieneinheiten, die charakteristisch für viele  $\eta^4$ -Dienkomplexe der frühen Übergangsmetalle ist<sup>[18, 19]</sup> und auf anionische Anteile in den koordinierten Dienen hindeutet.

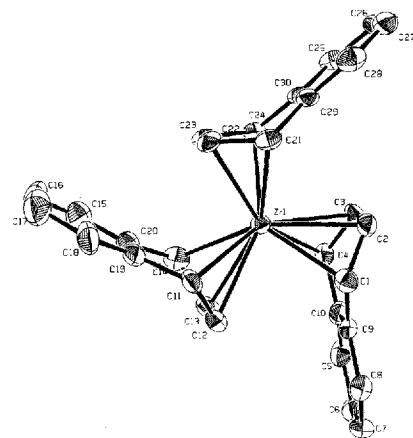


Abb. 1. Struktur von  $[Zr(\eta^4-C_{10}H_8)_3]^{2-}$  im Kristall, Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wichtige Bindungslängen [Å]: Zr-C1 2.482(6), Zr-C2 2.480(6), Zr-C3 2.474(6), Zr-C4 2.486(5), Zr-C11 2.480(6), Zr-C12 2.485(6), Zr-C13 2.471(6), Zr-C14 2.471(6), Zr-C21 2.496(5), Zr-C22 2.466(5), Zr-C23 2.470(6), Zr-C24 2.489(6), C1-C2 1.448(8), C2-C3 1.369(8), C3-C4 1.447(7), C1-C9 1.462(7), C4-C10 1.469(8), C11-C12 1.436(7), C12-C13 1.357(8), C13-C14 1.448(8), C11-C19 1.472(8), C14-C20 1.479(8), C21-C22 1.442(8), C22-C23 1.355(8), C23-C24 1.448(8), C21-C29 1.452(7), C24-C30 1.464(7). Mittlere C-C-Abstände im nichtkoordinierenden  $C_6$ -Ring betragen 1.39(2) Å.

Die Struktur- und die <sup>13</sup>C-NMR-Daten der an das Metallatom gebundenen  $\eta^4$ -Dieneinheiten in **1** und **2** sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Zirkonium-Dien-Wechselwirkungen sind in diesen recht unterschiedlichen Verbindungen sehr ähnlich. Beispielsweise gleicht die <sup>13</sup>C-chemische Verschiebung der Atome C2 und C3 in **1** eher der entsprechenden im Butadienkomplex **2** als den Werten von anderen  $\eta^4$ -Naphthalinkomplexen ( $\delta(C2, C3) = 84.0$  in  $[(\eta^4-C_{10}H_8)Cr(CO)_3]^{2-}$ <sup>[12a]</sup>). Die für metallacyclische  $\sigma^2, \pi$ -Komplexe wie **2** und **3** charakteristische Abfolge kurz, lang, lang, kurz der M-C(Dien)-Abstände<sup>[18]</sup> ist offensichtlich in **1** nicht vorhanden. Daraus kann man schließen, daß die Naphthalinliganden in **1** gute Acceptorgruppen sind, jedoch nicht so gute wie die entsprechenden Dieneinheiten in **2** und **3** (Verbindung **3** wurde als  $(C_{10}H_8)^{2-}Lu^{3+}$ -Komplex formuliert<sup>[17]</sup>). Mit diesen Daten kann zur Zeit den Zirkoniumzentren in **1** noch keine eindeutige formale Oxidationsstufe zugeordnet werden; sehr wahrscheinlich liegt sie zwischen -2 und

[\*] Prof. Dr. J. E. Ellis, Dr. M. Jang  
Department of Chemistry, University of Minnesota  
Minneapolis, MN 55455 (USA)  
Telefax: Int. + 612/626-7541

[\*\*] Highly Reduced Organometallics, 36. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) gefördert. Wir danken Prof. D. Britton und Herrn J. Campbell, University of Minnesota, für die Durchführung der Kristallstrukturanalyse. – 35. Mitteilung: J. E. Ellis, D. W. Blackburn, P. Yuen, M. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11616.

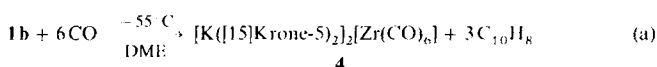
Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten und mittlere C-C- und Zr-C-Abstände der  $\eta^4$ -Dieneinheiten im Dianion von **1** und in **2** [a].

Verh.	C-Atome	$\delta(^{13}\text{C})/\text{J} [\text{b}]$	C-C [ $\text{\AA}$ ] [d]	Zr-C [ $\text{\AA}$ ] [d]
<b>1</b>	C1, C4	64.2/151	C1-C2 1.442(8)	Zr-C1 2.486(9)
	C2, C3	112.6/161	C3-C4 1.448(8)	Zr-C4 2.482(10)
			C2-C3 1.360(8)	Zr-C2 2.477(10)
<b>2</b>	C1, C4	55.4/140 [c]	C1-C2 } 1.451(4)	Zr-C1 } 2.300(3)
	C2, C3	119.9/- [c]	C3-C4 }	Zr-C4 }
			C2-C3 1.398(4)	Zr-C2 } 2.597(3)
				Zr-C3 }

[a] Numerierung der Naphthalinringe in **1** nach Lit. [12a]. Gegenion ist  $[\text{K}(\text{2.2.2})\text{Cryptand}]^+$ . Die Zahlenwerte für **2** sind Lit. [18] entnommen. [b] Chemische Verschiebungen relativ zu  $\text{Me}_4\text{Si}$ .  $^1\text{J}(\text{C,H})$  in Hz. [c] Die  $\delta$ -Werte ( $^1\text{J}(\text{C,H})$ ) für C1,C4 und C2,C3 in (*s-cis*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen betragen 49.6 (144) bzw. 112.0 (165) [18]. [d] Die mittleren C-C- und Zr-C-Abstände in **1** ergeben sich aus den entsprechenden Abständen der Kohlenstoffatome in den drei  $\eta^4$ - $\text{C}_{10}\text{H}_8$ -Gruppen.

+4. Die Zr-C-Abstände in **1** sind mit den mittleren Werten (2.40–2.60  $\text{\AA}$ ) von ungesättigten Kohlenwasserstoff-Zirkoniumkomplexen in Einklang<sup>[20]</sup>. Die  $[\text{K}(\text{2.2.2})\text{Cryptand}]$ -Kationen sind deutlich von den Anionen im Kristallgitter von **1** getrennt und ihre Struktur ist nahezu identisch mit der im Kalium-Cryptand-Iodid<sup>[21]</sup>.

Wir untersuchten die Reaktion von **1** mit CO, um **1** als Zwischenstufe bei der Synthese von  $[\text{Zr}(\text{CO})_6]^{2-}$  über eine Naphthalin-Anion-unterstützte reduktive Carbonylierung nachzuweisen<sup>[11]</sup>. Setzt man 1.50 g reines **1b** in 50 mL DME bei  $-55^\circ\text{C}$  mit CO unter Atmosphärendruck um, entsteht aus dem dunkelrot-braunen Edukt langsam ein unlösliches, purpurfarbendes Produkt. Unter den Literaturbedingungen<sup>[11]</sup> (Ausnahme: Filtration bei  $-30^\circ\text{C}$ ) wurden 1.17 g (92%) **4** in zufriedenstellender Reinheit isoliert. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ) der in Pentan löslichen Fraktion zeigte nur freies Naphthalin und geringe Mengen an  $[\text{15}]\text{Krone-5}$ , was bestätigt, daß das koordinierte Naphthalin während der Carbonylierung freigesetzt wird [Gl. (a)].



Wir konnten somit zeigen, daß bei der Reduktion von  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  mit dem Naphthalin-Anion der erste Tris(naphthalin)-Metallkomplex,  $[\text{Zr}(\eta^4\text{-C}_{10}\text{H}_8)_3]^{2-}$ , in guter Ausbeute entsteht, der den neutralen Tris(butadien)-Komplexen von Molybdän und Wolfram ähnelt<sup>[14, 22]</sup>. Ob analoge oder verwandte anionische Tris(aren)- oder Tris(dien)-Komplexe der frühen Übergangsmetalle generell mit dieser Methode zugänglich sind, wird momentan untersucht.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon durchgeführt.

**1a**: Eine auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  (1.00 g, 2.65 mmol) in 120 mL DME wurde unter Rühren zu einer auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von  $\text{KC}_{10}\text{H}_8$  (16.1 mmol) in 55 mL DME gegeben. ( $\text{KC}_{10}\text{H}_8$  wurde nach Lit. [23] aus K (0.63 g, 16.1 mmol) und  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  (2.72 g, 21.2 mmol) hergestellt.) Das Reaktionsgemisch färbte sich innerhalb weniger Minuten orangefarben und wurde 12 h bei  $-60^\circ\text{C}$  gerührt; man ließ innerhalb von 3 h unter Rühren auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmen, filtrierte in eine gerührte und auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von  $[\text{2.2.2}]\text{Cryptand}$  (2.00 g, 5.31 mmol) in 10 mL DME, wobei sich das Produkt abzuschcheiden begann. Man kühlte unter Rühren auf  $-60^\circ\text{C}$  ab und filtrierte bei dieser Temperatur. Das so gewonnene dunkelrote, mikrokristalline Pulver wurde sorgfältig mit kaltem ( $-60^\circ\text{C}$ ) DME ( $3 \times 20\text{ mL}$ ) und Pentan ( $2 \times 20\text{ mL}$ ) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.58 g (**1a**) (46%, bez. auf  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ ). Schmp.  $171-173^\circ\text{C}$  (Zers.), korrekte Elementaranalyse. IR (Nujol, C=C-Bereich): 1560, 1541  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS (THF): 470 nm,  $\epsilon = 2400$ ; 275 nm,  $\epsilon = 9700\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ;

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_{18}]\text{HMPT}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , Anion-Resonanzen):  $\delta = 2.64$  (m, H1, H4), 3.92 (m, H2, H3), 5.42 (m, H6, H7 oder H5, H8), 5.69 (m, H5, H8 oder H6, H7):  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.7 MHz,  $[\text{D}_{18}]\text{HMPT}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 64.2$  (d, C1, C4,  $^1J_{\text{CH}} = 151\text{ Hz}$ ), 112.0 (d, C6, C7 oder C5, C8,  $^1J_{\text{CH}} = 146\text{ Hz}$ ), 112.6 (d, C2, C3,  $^1J_{\text{CH}} = 161\text{ Hz}$ ), 117.2 (d, C5, C8 oder C6, C7,  $^1J_{\text{CH}} = 150\text{ Hz}$ ), 154.6 (s, C9, C10). Die Zuordnung des Signals für C2, C3 erfolgte aufgrund der großen  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungskonstante und in Analogie zu (*s-cis*- $\eta^4$ -Butadien)zirconocen- [18] und  $\eta^4$ -Naphthalinkomplexen [12]. Ausgehend von dieser Zuordnung sollten die C- und H-Resonanzen der koordinierenden Naphthalineinheit mit  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Korrelationspektren zugeordnet werden, was für C5, C8 und C6, C7 oder die daran gebundenen Protonen nicht möglich war. CP/MAS- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25.1 MHz,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 63$  (s, C1, C4), 111 (br. s, C6, C7 oder C5, C8 und C2, C3), 116 (s, C5, C8 oder C6, C7), 153 (s, C9, C10) sowie 54 (br.) und 70 (s) ( $[\text{2.2.2}]\text{Cryptand}$ ). Einkristalle von **1a** wurden durch Auflösen von 0.50 g reinem **1a** in 15 mL HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriamid) erhalten, in dem das Anion mehrere Wochen bei Raumtemperatur stabil ist. Die Lösung wurde filtriert und vorsichtig mit Ether überschichtet; nach 2 d bei Raumtemperatur hatten sich wohlgeformte Kristalle gebildet, aus denen ein rötlich-schwarzer prismenförmiger Kristall ausgewählt wurde. Ebenfalls vorhandene rötlich-schwarze Nadeln enthalten **1a** in derselben Raumgruppe, aber mit unterschiedlicher Elementarzelle, wie eine unabhängige Kristallstrukturanalyse ergab. Die NMR-Spektren der Kristalle waren identisch mit denen der mikrokristallinen Probe von **1a**.

**1b**:  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  (2.00 g, 5.30 mmol) und  $\text{KC}_{10}\text{H}_8$  (32.0 mmol) wurden wie für **1a** beschrieben in 250 mL DME bei  $-60^\circ\text{C}$  umgesetzt. Man rührte das Reaktionsgemisch 6 h, ließ es langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmen, und filtrierte dann in eine Lösung von  $[\text{15}]\text{Krone-5}$  (5.5 g, 25 mmol) in 20 mL DME. Das dunkelrote Filtrat wurde 0.5 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt, dann auf  $-55^\circ\text{C}$  gekühlt und bei dieser Temperatur 12 h gerührt. Das wenig lösliche Produkt wurde bei  $-50^\circ\text{C}$  abfiltriert, sorgfältig mit kaltem DME und Methylbutan bei  $-50^\circ\text{C}$  gewaschen, das dunkelrotbraune mikrokristalline Pulver bei Raumtemperatur im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.2 g (**1b**) (55%, bez. auf  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ ), verfärbt sich dunkel  $>135^\circ\text{C}$ , Schmp.  $179-181^\circ\text{C}$  (Zers.), korrekte Elementaranalyse. IR-, UV/VIS- und NMR-Spektren von **1b** sind identisch mit denen von **1a**, mit Ausnahme der Absorptionen der Kationen. Führt man die Reaktionen ausschließlich in DME oder mit  $[\text{18}]\text{Krone-6}$  in DME aus, erhielt man thermisch stabile, rote mikrokristalline Pulver in ähnlichen Ausbeuten, denen laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren die Zusammensetzung  $\text{K}_2[\text{Zr}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_3] \cdot \text{DME}$  bzw.  $[\text{K}(\text{18Krone-6})_2][\text{Zr}(\text{C}_{10}\text{H}_8)_3] \cdot 2\text{THF}$  (nach Kristallisation aus THF/Pentan) zukommt. Die NMR-Spektren zeigen, daß ausschließlich der Naphthalinkomplex **1b** entsteht.

Eingegangen am 19. Mai 1994 [Z 6953]

- [1] a) G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4831; b) P. N. Hawker, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1123.
- [2] C. G. Dewey, J. E. Ellis, K. L. Fjare, K. M. Pfahl, G. F. Warnock, *Organometallics* **1983**, *2*, 388.
- [3] a) J. E. Ellis, *Polyhedron* **1989**, *8*, 1611; b) D. W. Blackburn, D. Britton, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1495.
- [4] P. A. Leach, S. J. Geib, J. A. Corella, G. F. Warnock, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [5] J. E. Ellis, D. W. Blackburn, P. Yuen, M. Jang, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11616.
- [6] a) E. P. Kündig, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 912; b) C. Elschenbroich, R. Möckel, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 908; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 870; c) E. P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger, G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 183.
- [7] K. Jonas, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 295.
- [8] N. P. Do Thi, S. Spichiger, P. Paglia, G. Bernardinelli, P. Kündig, P. L. Timms, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 2593.
- [9] I könnte auch als Tris(dien)-Metallkomplex bezeichnet werden; da freies Naphthalin aber als Aren und nicht als substituiertes Dien aufzufassen ist, bevorzugen wir den Ausdruck Tris(aren)-Metallkomplex.
- [10] Die einzigen weiteren Beispiele für Tris(aren)-Metallkomplexe scheinen die  $[\text{2.2.2}]\text{Paracyclophanderivate}[(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{M}]^+$  ( $\text{M} = \text{Ag, Ga}$ ) zu sein, in denen die Metall-Ionen sich auf den Kanten des oder im Cyclophankäfig befinden. Siehe H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 338.
- [11] K. M. Chi, S. R. Frerichs, S. B. Philson, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1190.
- [12] a) R. D. Rieke, W. P. Henry, J. S. Arney, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 420; b) H. Schäufele, D. Hu, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Organometallics* **1989**, *8*, 396; c) R. L. Thompson, S. Lee, A. L. Rheingold, N. J. Cooper, *ibid.* **1991**, *10*, 1657; d) K. Jonas, C.-C. Häselhoff, R. Goddard, C. Krüger, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198*, 200, 533; e) C. Brodt, S. Niu, H. Pritzkow, M. Stephan, U. Zenneck, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 283.
- [13] Kristalldaten von **1a**:  $\text{C}_{66}\text{H}_{46}\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_7\text{Zr}$ , monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 21.78(1)$ ,  $b = 12.331(6)$ ,  $c = 26.55(1)$ ,  $\beta = 110.11(5)^\circ$ ,  $V = 6695(12)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.296\text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.43\text{ cm}^{-1}$ , Kristallabmessungen =

$0.60 \times 0.50 \times 0.35 \text{ mm}^3$ , 9933 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei  $-96^\circ\text{C}$  gesammelt ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung,  $0^\circ < \theta < 23^\circ$ ). Strukturlösung mit Direkten Methoden, alle Nicht-Wasserstoffatome wurden nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren (Vollmatrix) anisotrop verfeinert. 5997 unabhängige, beobachtete Reflexe [ $I \geq 2.0 \sigma(I)$ ],  $R = 0.053$  und  $R_w = 0.046$ ,  $\text{GOF} = 1.285$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [14] P. S. Skell, M. J. McGlinchey, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 195.  
 [15] L. L. Guggenberger, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6693.  
 [16] Entsprechende Diederwinkel zwischen 31 und  $43^\circ$  wurden auch für andere  $\eta^4$ -Naphthalin-Metallkomplexe ermittelt; siehe Lit. [5, 12, 17], zit. Lit.  
 [17] A. V. Protchenko, L. N. Zakharov, M. N. Bochkarev, Y. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *447*, 209.  
 [18] C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics* **1985**, *4*, 215.  
 [19] a) G. Erker, C. Krüger, G. Müller, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 1; b) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6344; c) S. S. Wreford, J. F. Whitney, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3918; d) H. Yasuda, K. Tsumami, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120; e) J. Blenkins, B. Hessen, F. van Bolhuis, A. J. Wagner, J. H. Teuben, *Organometallics* **1987**, *6*, 459.  
 [20] a) D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston, *Chemistry of Organozirconium and -hafnium Compounds*, Wiley, New York, **1986**, zit. Lit.; b) G. M. Diamond, M. L. H. Green, N. M. Walker, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *413*, C1; c) D. M. Rogers, S. R. Wilson, G. S. Girolami, *Organometallics* **1991**, *10*, 2419; d) J. C. Green, M. L. H. Green, N. M. Walker, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 173.  
 [21] B. Metz, D. Moras, R. Weiss, *Chem. Commun.* **1971**, 444.  
 [22] P. S. Skell, E. M. Van Dam, M. P. Silvov, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 626.  
 [23] J. E. Ellis, S. R. Frerichs, B. K. Stein, *Organometallics* **1993**, *12*, 1048.

## $\alpha$ -Aryliodonio-Diazoverbindungen: $\text{S}_\text{N}$ -Reaktionen am $\alpha$ -C-Atom als neuartiger Reaktionstyp von Diazoverbindungen

Robert Weiß\*, Jörg Seubert und Frank Hampel

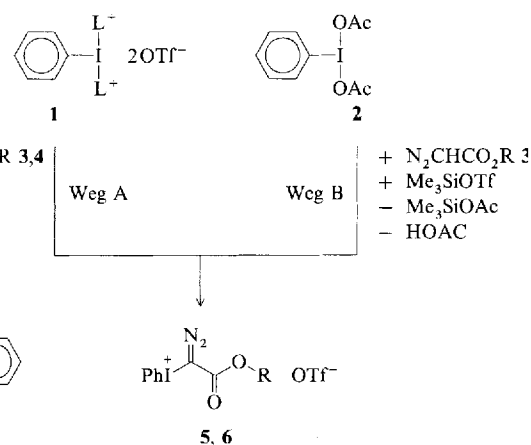
Drei grundlegende Reaktionstypen sind die Ursache dafür, daß Diazoverbindungen zu den vielseitigsten Reagentien in der Organischen Chemie gehören:  $\text{S}_\text{E}$ -Reaktionen am  $\alpha$ -C-Atom, Carbenerzeugung und Cycloadditionen. Obwohl diese Stoffklasse und ihre Reaktionsweisen seit über 100 Jahren bekannt sind<sup>[1]</sup>, war bisher kein einziges Beispiel für eine  $\text{S}_\text{N}$ -Reaktion am  $\alpha$ -C-Atom unter Erhaltung der Diazofunktion bekannt<sup>[2]</sup>. Voraussetzung für eine derartige Reaktion wäre die Funktionalisierung des  $\alpha$ -C-Atoms der Diazoverbindung mit einem potenten Nucleofug. Aufgrund der guten Nucleofugie der Aryliodoniofunktion<sup>[3]</sup> schien uns die bislang unbekannte Stoffklasse der  $\alpha$ -Aryliodonio-Diazoverbindungen geeignet, solche Reaktionen zu realisieren. Dieses Konzept war, wie wir nun zeigen werden, erfolgreich.

Die Titelverbindungen, die ersten  $\alpha$ -Aryliodonio-Diazoverbindungen, sind über die von uns kürzlich beschriebenen Bis-(onio)-substituierten Aryliod(III)-Salze wie **1**<sup>[4]</sup> bequem zugänglich.

**1** reagiert danach binnen kürzester Zeit bei Raumtemperatur gemäß Weg A (Schema 1) mit Diazoessigsäure-*tert*-butylester **3**, oder mit Diazoessigsäureethylester **4** zu den entsprechenden  $\alpha$ -Aryliodonio-Diazoverbindungen **5** bzw. **6**<sup>[5]</sup>.

Beide Systeme werden nach Fällung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  im Gemisch mit protoniertem Pyridin erhalten und können daraus durch fraktionierende Kristallisation analysenrein isoliert werden.

[\*] Prof. Dr. R. Weiß, Dipl.-Chem. J. Seubert, Dr. F. Hampel  
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
 Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
 Telefax: Int. + 9131/85-9132



Schema 1.  $\text{OTf}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ .

Die gleichen Verbindungen können auch direkt gemäß Weg B (Schema 1) aus der Lewis-Säure ( $\text{Me}_3\text{SiOTf}$ ) unterstützten Reaktion von (Diacetoxyiod)benzol **2** mit **3** oder **4** in guten Ausbeuten und ohne störende Verunreinigungen erhalten werden<sup>[6]</sup>, wobei jedoch ein Moläquivalent der Diazoverbindung verloren geht<sup>[7]</sup>.

Die Kristallstruktur von **5**<sup>[8]</sup> (Abb. 1) zeigt die übliche T-förmige Struktur von Iod(III)-Verbindungen, wobei das Iodenzentrum durch das schwach koordinierende Anion ( $\text{OTf}^-$ ; I1-O5: 2.705 Å)<sup>[9]</sup> elektronisch abgesättigt wird. Der C1-N1-Abstand

