

$0.60 \times 0.50 \times 0.35 \text{ mm}^3$. 9933 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei -96°C gesammelt ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $0^\circ < \theta < 23^\circ$). Strukturlösung mit Direkten Methoden, alle Nicht-Wasserstoffatome wurden nach dem Kleinstfehlerquadrat-Verfahren (Vollmatrix) anisotrop verfeinert. 5997 unabhängige, beobachtete Reflexe ($|I| \geq 2.0\sigma(I)$), $R = 0.053$ und $R_w = 0.046$, GOF = 1.285. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, 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° wurden auch für andere η^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. Tatsumi, A. Nakamura, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 120; e) J. Blenkers, 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. Silvon, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 626.
 - [23] J. E. Ellis, S. R. Frerichs, B. K. Stein, *Organometallics* **1993**, *12*, 1048.

α -Aryliodonio-Diazoverbindungen: S_N -Reaktionen am α -C-Atom als neuartiger Reaktionstyp von Diazoverbindungen

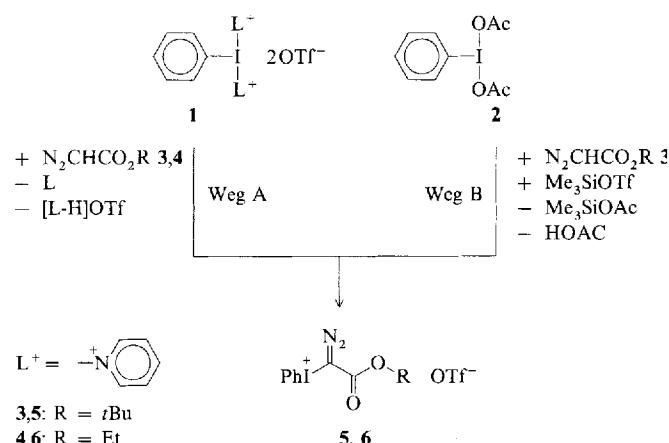
Robert Weiß*, Jörg Seubert und Frank Hampel

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

Die Titelverbindungen, die ersten α -Aryliodonio-Diazoverbindungen, sind über die von uns kürzlich beschriebenen Bis-(onio)-substituierten Aryliod(III)-Salze wie I^[4] 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 α -Aryliodonio-Diazoverbindungen 5 bzw. 6^[5].

Beide Systeme werden nach Fällung mit Et_2O im Gemisch mit protoniertem Pyridin erhalten und können daraus durch fraktionierende Kristallisation analysenrein isoliert werden.



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 (Me_3SiOTf) unterstützten Reaktion von (Diacetoxyiod)benzol **2** mit **3** oder **4** in guten Ausbeuten und ohne störende Verunreinigungen erhalten werden^[6], wobei jedoch ein Moläquivalent der Diazoverbindung verloren geht^[7].

Die Kristallstruktur von **5**^[8] (Abb. 1) zeigt die übliche T-förmige Struktur von Iod(III)-Verbindungen, wobei das Iodzentrum durch das schwach koordinierende Anion (OTf^- ; I1-O5; 2.705 Å)^[9] elektronisch abgesättigt wird. Der C1-N1-Abstand

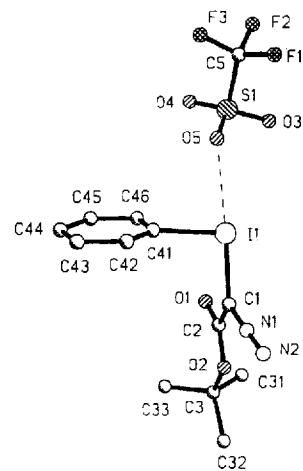


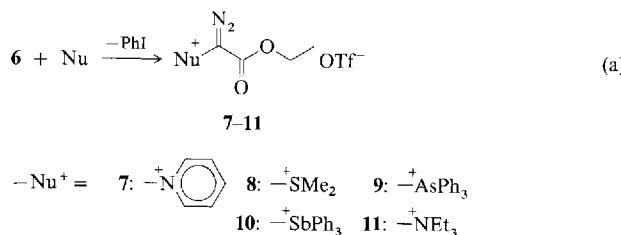
Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: I1-C1 2.050(5), I1-C41 2.112(5), I1-O5 2.705(4), C1-N1 1.309(8), N1-N2 1.125(7), C41-I1-O5 82.4(2), C1-I1-C41 95.0(2), C1-I1-O5 177.0(2), N2-N1-C1 179.7(5).

(1.309 Å) sowie der N1-N2-Abstand (1.125 Å) liegen in dem für Diazoverbindungen typischen Bereich^[10]. Die C1-N1-N2-Achse ist nahezu linear (179.7°), was ebenfalls typisch ist. Die Bindungslängen zwischen I1-C41 (2.112 Å) und I1-C1 (2.050 Å), sowie der C1-I1-C41-Winkel (95.0°) liegen in Bereichen von beispielsweise Iodonio-yliden^[11].

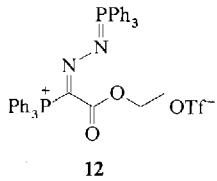
Dieses neuartige Substitutionsmuster einer Diazoverbindung hat eine Umpolung der Reaktivität des α -C-Atoms zur Folge, womit es erstmals möglich ist, nucleophile Substitutionen am α -C-Atom durchzuführen. So führt die Umsetzung von **6** mit einer Reihe neutraler Nucleophile unter milden Bedingungen (Raumtemperatur) zu den α -Onio-substituierten Diazoverbindungen **7–11** [Gl. (a)].

Eine weiterführende Reaktion wird für Triphenylphosphan als Nucleophil beobachtet, wo unabhängig von Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen stets das bereits von Regitz et al.^[12]

[*] 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



auf anderem Wege synthetisierte Phosphonio-phosphazin **12** gebildet wird.



Alle neuen Verbindungen sind bei Raumtemperatur und Ausschluß von Feuchtigkeit mehrere Tage haltbar und problemlos zu handhaben; Ausbeuten und spektroskopische Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Berücksichtigt man die ausgeprägte Fähigkeit von Diazoverbindungen, unter N_2 -Abspaltung in Carbene überzugehen, so ist die

Tabelle 1. Ausbeuten und spektroskopische Daten der Verbindungen **5–12** [a]. Korrekte C,H,N-Analysen liegen vor.

- 5:** Gelbes Pulver; Ausbeute: 84% [b]; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.46$ (s, 9H; CH_3), 7.58 (t, 2H; H-3/H-5 Ph), 7.75 (t, 1H; H-4 Ph), 8.10 (d, 2H; H-2/H-6 Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) [c]: $\delta = 28.14$ (CH_3), 87.00 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 117.63 (C-1 Ph), 121.70 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 320$ Hz; CF_3), 133.05 (C-3/C-5 Ph), 134.25 (C-4 Ph), 136.24 (C-2/C-6 Ph), 160.86 (CO); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2100$ (N_2), 1700 (CO).
- 6:** Gelbes Pulver; Ausbeute: 81% [b]; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.25$ (t, 3H; CH_3), 4.28 (q, 2H; CH_2), 7.58 (t, 2H; H-3/H-5 Ph), 7.74 (t, 1H; H-4 Ph), 8.13 (d, 2H; H-2/H-6 Ph); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) [c]: $\delta = 14.49$ (CH_3), 65.14 (CH_2), 117.71 (C-1 Ph), 121.65 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 320$ Hz; CF_3), 133.04 (C-3/C-5 Ph), 134.33 (C-4 Ph), 136.47 (C-2/C-6 Ph), 162.12 (CO); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2100$ (N_2), 1710 (CO).
- 7:** Gelbes Pulver; Ausbeute: 74%; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 1.30$ (t, 3H; CH_3), 4.35 (q, 2H; CH_2), 8.20 (t, 2H; H-3/H-5 Pyridin), 8.72 (t, 1H; H-4 Pyridin), 8.90 (d, 2H; H-2/H-6 Pyridin); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) [c]: $\delta = 14.57$ (CH_3), 64.13 (CH_2), 122.00 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 320$ Hz; CF_3), 130.00 (C-3/C-5 Pyridin), 149.54 (C-4 Pyridin), 150.25 (C-2/C-6 Pyridin), 161.35 (CO); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2115$ (N_2), 1710 (CO).
- 8:** Farbloses Pulver; Ausbeute: 90%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.35$ (t, 3H; OCH_2CH_3), 3.33 (s, 6H; $\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 4.35 (q, 2H; OCH_2CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.08$ (OCH_2CH_3), 27.53 ($\text{S}(\text{CH}_3)_2$), 55.10 (CN_2), 63.40 (OCH_2CH_3), 120.46 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 320$ Hz; CF_3), 160.29 (CO); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2140$ (N_2), 1695 (CO).
- 9:** hellgelbes Pulver; Ausbeute: 95%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (t, 3H; CH_3), 4.27 (q, 4H; CH_2), 7.78 (mc, 15H; AsPh_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.99$ (CH_3), 50.71 (CN_2), 63.65 (CH_2), 119.74 (C-1 AsPh_3), 121.00 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 320$ Hz; CF_3), 131.38 (C-3/C-5 AsPh_3), 132.80 (C-2/C-6 AsPh_3), 135.14 (C-4 AsPh_3), 162.66 (CO); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2140$ (N_2), 1705 (CO).
- 10:** Hellgelbes Pulver; Ausbeute: 86%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, 3H; CH_3), 4.01 (q, 4H; CH_2), 7.64 (mc, 15H; SbPh_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.81$ (CH_3), 48.16 (CN_2), 62.25 (Cl_2C_2), 121.00 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 320$ Hz; CF_3), 127.62 (C-1 SbPh_3), 130.60 (C-3/C-5 SbPh_3), 133.04 (C-4 SbPh_3), 134.44 (C-2/C-6 SbPh_3), 166.13 (CO); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2110$ (N_2), 1680 (CO).
- 11:** Hellgelbes Pulver; Ausbeute: 53%; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (t, 3H; OCH_2CH_3), 1.42 (t, 9H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 3.85 (q, 6H; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 4.35 (q, 2H; OCH_2CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.49$ ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 14.40 (OCH_2CH_3), 56.42 ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), 63.54 (OCH_2CH_3), 79.02 (CN_2), 121.11 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 320$ Hz; CF_3), 160.10 (CO); IR: $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 2110$ (N_2), 1700 (CO).
- 12:** Farbloses Pulver; Ausbeute: 72%; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 0.92$ (t, 3H; CH_3), 3.96 (q, 2H; CH_2), 7.42 (mc, 30H; PPh_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN) [c]: $\delta = 14.16$ (CH_3), 62.04 (CH_2), 121.44 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 88.2$ Hz; C-1 PPh_3), 122.00 (q, $^1\text{J}(\text{C},\text{F}) = 320$ Hz; CF_3), 124.23 (d, $^1\text{J}(\text{C},\text{P}) = 95.6$ Hz; C-1 PPh_3), 130.36 (d, $^3\text{J}(\text{C},\text{P}) = 12.9$ Hz; C-3/C-5 PPh_3), 134.16 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 9.2$ Hz; C-2/C-6 PPh_3), 134.42 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 11.0$ Hz; C-2/C-6 PPh_3), 134.69 (d, $^4\text{J}(\text{C},\text{P}) = 2.9$ Hz; C-4 PPh_3), 135.03 (d, $^4\text{J}(\text{C},\text{P}) = 3.7$ Hz; C-4 PPh_3), 164.12 (d, $^2\text{J}(\text{C},\text{P}) = 29.4$ Hz; CO); $^{31}\text{P-NMR}$ (CD_3CN): $\delta = 6.49$ (PPh_3^+), 27.17 ($\text{N} = \text{PPh}_3$).

[a] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25 °C, TMS), $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, TMS), $^{31}\text{P-NMR}$ (100 MHz, 25 °C, H_3PO_4). IR gemessen in Nujol. [b] Ausbeute bezogen auf die Synthese aus **2**. [c] Das Signal des quartären Diazo-Kohlenstoffatoms war in keinem dieser $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sichtbar.

beschriebene Verbindungsklasse im Prinzip ein Syntheseäquivalent für Carbin-Kationen RC^+ . Dies wird momentan untersucht.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

Synthese von **5** und **6** aus **1**: 2 mmol **1** werden in 20 mL CH_2Cl_2 suspendiert und mit 2.1 mmol **3** oder **4** versetzt. Nach 10 min wird mit Et_2O aus der klaren gelben Lösung **5** bzw. **6** im Gemisch mit protoniertem Pyridin gefällt, das durch fraktionierende Kristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ abgetrennt werden kann.

Synthese von **5** und **6** aus **2**: 2.5 mmol **2** werden in 20 mL CH_2Cl_2 mit 2.5 mmol Me_3SiOTf versetzt. Zu dieser Lösung werden 6 mmol des Diazoesters **3** oder **4** getropft, was mit starker N_2 -Entwicklung verbunden ist. **5** wird nach ca. 30 min mit Et_2O , **6** sofort nach beendeter N_2 -Entwicklung mit Petrolether gefällt. Beide Verbindungen werden abfiltriert, gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet.

Synthese von **7–12**: 2 mmol **6** werden in 20 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit 2.5 mmol des jeweiligen Nucleophils versetzt. Nach 1 h werden die entsprechenden Produkte durch Zugabe von Et_2O gefällt, abfiltriert, mit Et_2O gewaschen und bei 0.01 Torr getrocknet.

Eingegangen am 25. Mai 1994 [Z 6967]

- [1] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2230–2231.
- [2] Übersichten: a) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds*, 1. Aufl., Academic Press, Orlando, **1986**; b) M. Böhshar, J. Fink, H. Heydt, O. Wagner, M. Regitz, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed., *Bd. E14b*, **1990**, S. 961–1371.
- [3] Übersichten: a) C. Willgerodt, *Die Organischen Verbindungen mit Mehrwertigem Iod*, Enke, Stuttgart, **1914**; b) R. M. Moriarty, O. Prakash, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 244–250; c) A. Varvoglou, *Synthesis* **1984**, 709–726; d) G. F. Koser in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1983**, S. 1265–1351; e) A. Varvoglou, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *10*, 377–407; f) R. M. Moriarty, R. K. Vaid, *Synthesis* **1990**, 431–447; g) D. F. Banks, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 243–266; h) R. M. Moriarty, R. K. Vaid, G. F. Koser, *Synlett* **1990**, 365–383; i) P. J. Stang, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 281–292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 274–285; j) A. Varvoglou, *The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [4] R. Weiß, J. Seubert, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 900–901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 891–893.
- [5] Bei längeren Reaktionszeiten (ab 1 h) wird für **4** direkt **7**, das Produkt der nucleophilen Substitution, erhalten. **5** bleibt unter analogen Bedingungen unverändert.
- [6] Durch strukturelle Variation der Diazoverbindungen erhielten wir auf diesem alternativen Syntheseweg ein breites Spektrum dieser Verbindungen.
- [7] Der Primärschritt ist wahrscheinlich die Silylierung der Diazoverbindung, wobei ein Äquivalent der Diazoverbindung als Hilfsbase verloren geht. Vgl. hierzu: a) M. Martin, *Synth. Commun.* **1983**, *13*, 809–811; b) H. Emde, G. Simchen, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 816–834; c) T. Allspach, H. Gümpel, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 33–39.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **5** ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{IN}_2\text{O}_2\text{S}$); $M = 494.22$, monoklin, Raumgruppe $P2(1)/c$, $a = 15.066(3)$ Å, $b = 10.769(2)$ Å, $c = 12.500(2)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 113.75(3)$ $^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1856.3(6)$ Å 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.768 \text{ Mg m}^{-3}$, 12224 gesammelte Daten ($4.0^\circ > 2\theta > 0.540^\circ$), davon 4098 unabhängig. $R1 = 0.0495$ für 2945 Daten mit $\text{F}^2\text{4}\sigma(\text{F})$; $wR2 = 0.1465$ für alle Daten. ($wR2 = [\sum w(\text{F}_0^2 - \text{F}_c^2)^2 / \sum w\text{F}_0^2]^{1/2}$); Die Messung erfolgte auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Nicolet R3m/V mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) bei 200 K. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (SHEXTL Plus 4.11 (Siemens)). Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop gegen F^2 verfeinert, die Wasserstoffatome hingegen isotrop nach einem Reitermodell in idealisierten, festgehaltenen Positionen (SHELXL93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1993). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58387 angefordert werden.
- [9] Dieser Wert deutet auf eine schwächere Koordination des Anions hin als in einem von Stang et al. beschriebenen Iodonioacetylen: P. J. Stang, A. M. Arif, C. M. Crittall, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 307–308; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 287.
- [10] S. Sorriso in *The Chemistry of the diazonium and diazo groups*, Vol. 1 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1978**, S. 95–135.
- [11] A. Varvoglou, *The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 209–211, 315–317, zit. Lit.
- [12] M. Regitz, A. E. M. Tawfik, H. Heydt, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1865–1873.