

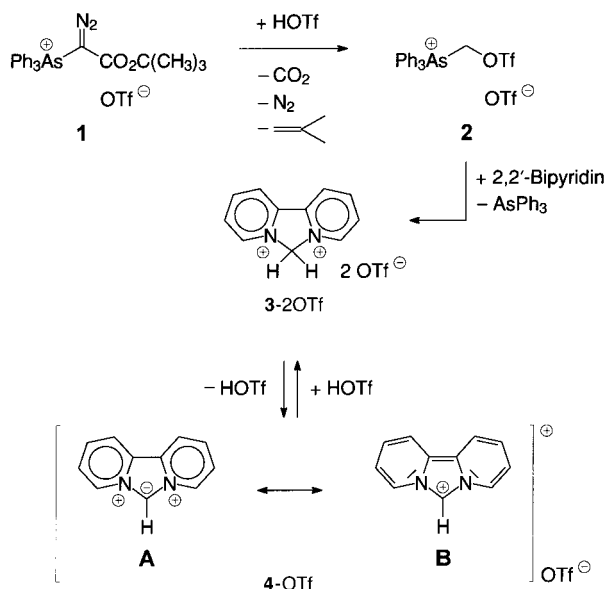
Erzeugung und Abfangreaktionen eines formalen 1:1-Komplexes aus Singulett-Kohlenstoff und 2,2'-Bipyridin**

Robert Weiss,* Silvia Reichel, Matthias Handke und Frank Hampel

Professor George A. Olah zum 70. Geburtstag gewidmet

2,2'-Bipyridin ist ein klassischer Chelatligand für Metalle wie auch Nichtmetalle in verschiedenen Oxidationsstufen und Bindungsformen.^[1, 2] Für alle Oxidationsstufen des Kohlenstoffs hingegen sind analoge Komplexe unserer Kenntnis nach unbekannt. Nachfolgend berichten wir über eine erste derartige Verbindung. 1994 beschrieben wir die ersten S_N -Reaktionen am α -C-Atom von Aryliodonio-Diazoverbindungen.^[3] Mit AsPh_3 als Nucleophil erhielten wir dabei die Diazoverbindung **1**, die als Edukt für die neue Stoffklasse diente.

Die Umsetzung von **1** mit Trifluormethansulfonsäure (HOTf, Schema 1) lieferte in hoher Ausbeute das Arsoniumsalz **2** als Resultat einer säureinduzierten Fragmentierung der *tert*-Butylester-Funktion, gefolgt von einer Proto-Dediazonierung.^[4] **2** ist ein potentes 1,1-Biselektrophil, das sich unter



Schema 1. Synthese von **3-2OTf** und dessen Deprotonierung zu **4-OTf**.

anderem mit einer Fülle von neutralen Nucleophilen zu symmetrischen und unsymmetrischen geminalen Bis(onio)-substituierten Salzen umsetzen ließ.^[5] Bei der Reaktion von **2** mit 2,2'-Bipyridin als Bisnucleophil entstand entsprechend das cyclische Bis(onio)-substituierte Salz **3-2OTf**, ein Bisazonia-Analogon von Fluoren. Unter den Reaktionsbedingungen wurde diese C-H-acide Verbindung durch im Überschuß

[*] Prof. Dr. R. Weiss, Dipl.-Chem. S. Reichel, Dipl.-Chem. M. Handke, Dr. F. Hampel
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen
Telefax: Int. +9131/859132
E-mail: rweiss@organik.uni-Erlangen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

vorhandenes 2,2'-Bipyridin in **4-OTf** überführt (Schema 1) und nach Anionenaustausch als das besser kristallisierende **4-Br** isoliert (Ausbeute: 75 % bezogen auf **2**).^[6] Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **4-Br**· H_2O .^[7]

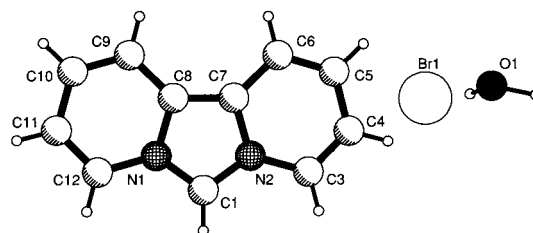
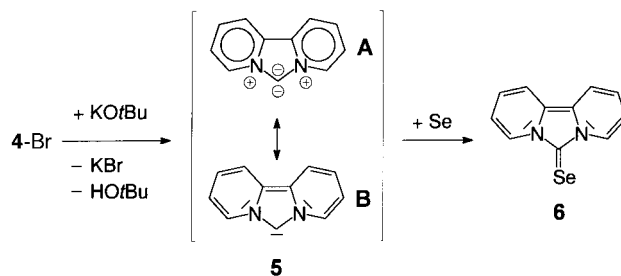


Abb. 1. Struktur von **4-Br**· H_2O im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: C1-N1 1.338, N1-C8 1.394, C7-C8 1.387, C8-C9 1.41, C9-C10 1.34, C10-C11 1.41, C11-C12 1.33, C12-N1 1.39; N1-C1-N2 107.6.

In den ^1H -NMR-Spektren der Salze **4-Br** und **4-OTf** fällt die große ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstante (232.59 Hz) der C-H-Bindung des Fünfrings auf, die nahezu einer sp -Hybridisierung des C-Atoms in dieser Bindung entspricht (exakt: $sp^{1.15}$).^[8] Eine PM3-Rechnung in Verbindung mit einer NBO-Analyse^[9] lieferte hierzu die Hybridisierung $sp^{1.23}$. Dieser präzedenzlose Befund läßt sich qualitativ auch mit den Regeln von Bent^[10] ableiten: Das die Sechsringe verbrückende C-Atom in **4** („Brücken-C-Atom“) trägt mit den N-Zentren zwei stark elektronegative Substituenten, die in den mit ihnen verbundenen C-Hybridorbitalen einen hohen p-Anteil induzieren sollten. Dies führt automatisch zu einem hohen s-Gewicht im verbleibenden σ -Orbital des trigonalplanar umgebenen Brücken-C-Atoms.

4-Br ließ sich mit HOTf im Überschuß in THF quantitativ in das Dikationsalz **3-2OTf** überführen, den ersten isolierbaren σ -Komplex einer S_E -Reaktion an einem Imidazoliumsystem. Die ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstante für die geminalen C-H-Bindungen entspricht mit 170.65 Hz einer für ein gesättigtes C-Atom höchst ungewöhnlichen $sp^{1.93}$ -Hybridisierung in diesen Bindungen.^[8]

4-Br ließ sich mit KO^tBu in THF bei -30°C rasch und quantitativ zur neutralen Spezies **5** deprotonieren, die unter diesen Bedingungen einige Stunden stabil war (Schema 2).



Schema 2. Folgereaktionen von **4-Br**.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt fünf Signale im Bereich $\delta = 114$ – 129 und ein sechstes Signal bei $\delta = 196.41$ für das Brücken-C-Atom. Dieser Wert ist gegenüber den entsprechenden Signalen von Arduengo-Carbenen nur wenig hochfeldverschoben und nach Untersuchungen von

Chen et al. an dimerisierten Arduengo-Carbenen mit einem Dimer von **5** unvereinbar.^[11, 12] **5** läßt sich durch eine Vielzahl von Elektrophilen in hohen Ausbeuten abfangen.^[13] So führte die Umsetzung mit Selen zum Chalkogenon **6**, das durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde (Abb. 2).^[14]

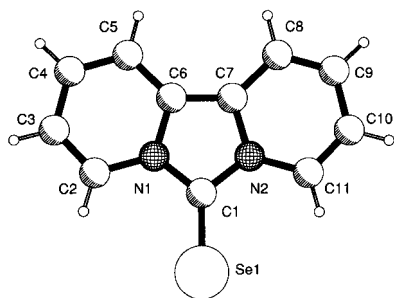
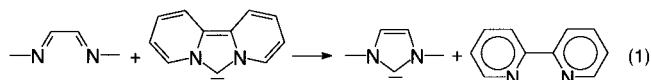


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Se1-C1 1.826, C1-N1 1.364, C1-N2 1.378, N1-C6 1.39, C6-C7 1.377, N1-C2 1.39, C2-C3 1.34, C3-C4 1.41, C4-C5 1.34, C5-C6 1.41; N1-C1-N2 103.8.

6 ist gekennzeichnet durch weitgehende Doppelbindungslokalisierung im Kohlenwasserstoffbereich und partielle Delokalisierung im Selenoharnstoff-Strukturelement. Dabei sind die C(Se)-N-Bindungen bei **6** länger und die C-Se-Bindung kürzer als bei einem offenkettigen Selenoharnstoff (jeweils um ca. 0.04 Å).^[16] Dies deutet auf Hybridisierungsverhältnisse am Brücken-C-Atom hin, die denen in **4-Br** entsprechen.

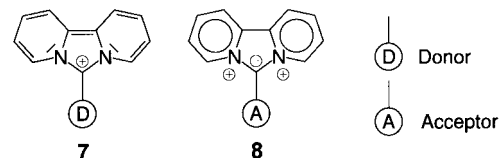
Die zweistufige Deprotonierung des Dikations **3** hat eine tiefgreifende elektronische Umstrukturierung zur Folge. Während **3** als bisquaternisiertes Bipyridin zwei aromatische Ringe enthält, ist **4** (in **4-Br** · H₂O, siehe Abb. 1) eher durch die Grenzstruktur **4B** (siehe Schema 1) mit einem reduzierten Bipyridin-Subsystem geprägt. Die nochmalige Deprotonierung von **4** sollte dann zu einem noch stärker lokalisierten π -System führen, das nach ab-initio-Rechnungen (3-21G*)^[17] besser durch die (für Arduengo-Carbene typische) Grenzstruktur **5B** als durch die Bisylid-Form **5A** charakterisiert ist (siehe Schema 2). **5A** dürfte eher für die Beschreibung angeregter Zustände eine Rolle spielen und dient als Hinweis auf eine strukturelle Verwandtschaft dieser Stoffklasse mit „echten“ Bisyliden wie Carbodiphosphoranen. Diese wurden schon frühzeitig als formale Komplexe eines angeregten Singulett-C-Atoms mit zwei Molekülen Triorganophosphan als stabilisierenden Donorliganden erkannt.^[18] Sinngemäß läßt sich **5** als Chelatkomplex aus einem solchen C-Atom und 2,2'-Bipyridin auffassen. Daß diese Sichtweise über das rein Formale hinaus auch durch thermodynamisch mögliche C1-Transferreaktionen belegbar ist, läßt sich für geeignete Reaktionspartner durch Modellrechnungen (3-21G*) zeigen. So sollte **5** gemäß der isodesmischen Gleichung (1) mit *N,N'*-



Dimethyl-1,4-diazabutadien in einer hochexothermen Reaktion ($\Delta H_f = -51.06 \text{ kcal mol}^{-1}$) zum entsprechenden stabilen Imidazol-2-yliden und 2,2'-Bipyridin reagieren, weshalb sich **5**

wesentlich besser zur C1-Übertragung eignen müßte als Arduengo-Carbene. Über die experimentelle Realisierung dürften kinetische Faktoren entscheiden.

Koordiniert man an das Nucleophil **5** ein Elektrophil, so lassen sich für die resultierenden Addukte zwei elektronische Grenzfälle unterscheiden: Hat der am Brücken-C-Atom fixierte Substituent Donorcharakter, so dominiert Grenzstruktur **7** (Beispiel: das Selon **6**). Ist der Substituent hingegen ein Acceptor, so ist das Addukt durch die komplementär polarisierte Grenzstruktur **8** charakterisiert. Diese struktu-



relle Klassifizierung haben wir bereits experimentell bestätigt.^[19] Die Einführung des Carbens **5** in organische und anorganische Substrate erzeugt somit einen Ligandentyp, der sich optimal an die elektronischen Bedürfnisse des Substrats anpaßt. Denn das systemimmanente zweistufige Bipyridinium-Redoxsystem von **5** kann über seine Red- (Situation in **7**) und Ox-Form (Situation in **8**) – sozusagen als eingebautes Umpolungsreagens – den elektronischen Anforderungen am Brücken-C-Atom flexibel entsprechen. Eine vergleichbare elektronische Flexibilität haben entsprechende Addukte der Arduengo-Carbene nicht.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff mit wasserfreien, N₂-gesättigten Lösungsmitteln in Schlenk-Gefäßen durchgeführt. Korrekte C,H,N-Analysen liegen vor.

2: 4.560 g (7.65 mmol) **1** wurden in 20 mL CH₂Cl₂ vorgelegt und mit 0.71 mL (8.0 mmol) HOTf versetzt. Nach kurzer Gasentwicklung wurde noch 36 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung braunrot verfärbte. Nach Einengen der Lösung im Vakuum auf ca. 5 mL wurde das weiße Produkt mit 150 mL Et₂O gefällt. Es wurde abfiltriert, mit 25 mL Et₂O gewaschen und 2 h im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4.303 g (91 %). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.52 (s, 2H; CH₂), 7.73 (m, 12H; C₆H₅), 7.82 (m, 3H; C₆H₅); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 68.51 (CH₂), 118.13 (C1), 118.16 (q, ¹J(C,F) = 320 Hz; F₃CSO₃CH₂), 120.47 (q, ¹J(C,F) = 320 Hz; F₃CSO₃), 131.24 (C3/C5), 133.05 (C2/C6), 135.10 (C4); ¹⁹F-NMR (470 MHz, CDCl₃, C₆F₆): δ = -73.07 (F₃CSO₃CH₂), -78.62 (F₃CSO₃).

4-Br: Eine Lösung von 1.208 g (1.95 mmol) **2** in 60 mL CH₃CN wurde mit 0.671 g (4.30 mmol) 2,2'-Bipyridin versetzt und 5 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum rührte man den Rückstand 2 h in 50 mL Et₂O, filtrierte, wusch mit 15 mL Et₂O und trocknete 2 h im Vakuum. Man löste den Feststoff in 50 mL CH₂Cl₂ und versetzte mit einer Lösung von 1.290 g (4.00 mmol) NBu₄Br in 10 mL CH₂Cl₂. Nach 2 h filtrierte man von Ungelöstem ab, fällte mit 100 mL Et₂O einen gelbbraunen Feststoff, der filtrierte, mit 20 mL Et₂O gewaschen und 2 h im Vakuum getrocknet wurde. Kristallisation aus EtOH ergab dunkelgelbes **4-Br**. Ausbeute: 0.365 g (75 %). Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle bildeten sich in einer übersättigten Lösung in EtOH bei Raumtemperatur. ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): δ = 7.56 (m, 4H), 8.69 (m, 2H), 9.07 (m, 2H), 10.40 (s, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, [D₆]DMSO): δ = 116.01 (Brücken-C-Atom), 118.76, 120.38, 121.71, 122.65, 123.34.

3-2 OTf: 0.295 g (1.18 mmol) **4-Br** wurden in 20 mL THF suspendiert und bei -20 °C mit 0.23 mL (2.61 mmol) HOTf versetzt. Nach 18 h filtrierte man, wusch mit 10 mL THF sowie 10 mL Et₂O und trocknete den weißen Feststoff 2 h im Vakuum. Ausbeute: 0.497 g (90 %). ¹H-NMR (400 MHz,

CD₃CN): δ = 7.41 (s, 2H; CH₂), 8.41 (m, 2H), 8.97 (m, 4H), 9.35 (m, 2H); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃CN): δ = 77.65 (CH₂), 120.72 (q, ¹J(C,F) = 320 Hz; CF₃), 125.28, 131.35, 142.95, 144.21, 150.34.

5: Eine Suspension von 0.097 g (0.39 mmol) **4-Br** in 3 mL THF wurde bei –30 °C mit 0.065 g (0.58 mmol) KO^tBu versetzt. Nach 30 min filtrierte man bei –60 °C die anorganischen Bestandteile (KBr, überschüssiges KO^tBu) über Celite ab. Das orangefarbene Filtrat ließ sich NMR-spektroskopisch vermessen. ¹³C-NMR (100 MHz, THF, –30 °C, [D₆]Aceton): δ = 114.12, 117.44, 117.64, 121.83, 128.72, 196.41.

Eingegangen am 4. August 1997 [Z10771]

Stichwörter: Carbene • Diazoverbindungen • Hybridisierung • Imidazolylidene

- [1] a) W. A. E. McBryde, *A Critical Review of Equilibrium Data for Proton and Metal Complexes of 1,10-Phenanthroline, 2,2'-Bipyridin and Related Compounds*, IUPAC Chem. Data Ser., No. 17, Pergamon, Oxford, **1978**; b) E. D. McKenzie, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, 187.
- [2] D. Kummer, K.-E. Gaißer, T. Seshadri, *Chem. Ber.* **1977**, 110, 1950.
- [3] R. Weiss, J. Seubert, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2038; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1952.
- [4] Über eine analoge Fragmentierung eines Triphenylphosphonio-substituierten Diazoessigesters berichteten bereits M. Regitz, A. E. M. Tawfik, H. Heydt, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1865.
- [5] a) R. Weiss, M. Handke, S. Reichel, F. Hampel, noch unveröffentlicht; b) siehe auch: R. Weiss, R. Roth, *Synthesis* **1987**, 870.
- [6] Dieses Salz war in geringer Ausbeute (25%) bereits auf einem alternativen Weg synthetisiert worden: I. C. Calder, W. H. F. Sasse, *Aust. J. Chem.* **1965**, 18, 1819.
- [7] Kristallstrukturdaten von **4-Br**·H₂O: C₁₁H₁₁BrN₂O, M_r = 267.13, triklin, Raumgruppe *P1*, Zellparameter: a = 7.288(2), b = 9.721(2), c = 9.758(2) Å, α = 119.80(3), β = 90.97(3), γ = 110.52(3)°, Z = 2, V = 546.1 Å³, ρ_{ber} = 1.625 g cm⁻³; rote Nadeln der Größe 0.30 × 0.30 × 0.20 mm³. Datensammlung auf einem Nonius-Mach3-Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter (Graphit) MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å) bei einer Temperatur von 293(2) K und einem Scan-Bereich von 2.47° < θ < 26.28°. Absorptionskorrektur durch ψ -Scans. Von 2390 gesammelten Reflexen waren 2205 unabhängig sowie 1605 Reflexe mit I > 2 $\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86) gelöst. 136 Parameter wurden mit allen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL93 (G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993) gegen F^2 verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen mit Hilfe eines Reitermodells fixiert. R -Werte der Verfeinerung: $R1$ = 0.0363 für I > 2 $\sigma(I)$ und $wR2$ = 0.1026 für alle Daten, min./max. Restelektronendichte 0.377/–0.536 e Å⁻³.^[15]
- [8] N. Muller, D. E. Pritchard, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 768.
- [9] J. P. Forster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7211.
- [10] H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275.
- [11] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.
- [12] $\delta(^{13}\text{C})$ in Arduengo-Carbenen: 210–220, in entsprechenden Dimeren (Tetraazafulvalenen): 127: T. A. Taton, P. Chen; *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1098; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1011.
- [13] S. Reichel, geplante Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, voraussichtlich **1998**.
- [14] Kristallstrukturdaten von **6**: C₁₁H₈N₂Se, M_r = 247.15, triklin, Raumgruppe *P1*, a = 7.163(2), b = 9.054(2), c = 9.070(2) Å, α = 93.46(3), β = 112.74(3), γ = 112.69(3)°, Z = 2, V = 485.1 Å³, ρ_{ber} = 1.692 g cm⁻³; gelbe Platten der Größe 0.25 × 0.10 × 0.10 mm³. Die Datensammlung erfolgte auf einem Nonius-Mach3-Einkristalldiffraktometer mit monochromatisierter (Graphit) MoK α -Strahlung (λ = 0.71073 Å) bei einer Temperatur von 293(2) K und einem Scan-Bereich von 3.09° < θ < 26.29°. Absorptionskorrektur durch ψ -Scans. Von 2105 gesammelten Reflexen waren 1975 unabhängig sowie 1198 Reflexe mit I > 2 $\sigma(I)$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS86) gelöst. 127 Parameter wurden mit allen Daten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELXL93 (G. M. Sheldrick, Göttingen, 1993) gegen F^2 verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten

Positionen mit Hilfe eines Reitermodells fixiert. R -Werte der Verfeinerung: $R1$ = 0.0376 für I > 2 $\sigma(I)$ und $wR2$ = 0.1110 für alle Daten, max./min. Restelektronendichte: 0.318/–0.392 e Å⁻³.^[15]

- [15] Die kristallographischen Daten (ohne Struktur Faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100542“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [16] *N,N'*-Dimethylselenoharnstoff: C–Se 1.866, C(Se)–N 1.32 Å; H. M. K. K. Pathirana, T. J. Weiss, J. H. Reibeneis, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Z. Kristallogr.* **1994**, 209, 697.
- [17] Mit ab-initio-Methoden berechnete Länge der [0]-Brücke zwischen den Sechsringen als Indikator: **3**: 1.461, **4**: 1.379, **5**: 1.353 Å.
- [18] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 907.
- [19] Über Verbindungen dieses Typs werden wir gesondert berichten.

Synthese und Struktur von RbCuSb₂Se₄·H₂O, einer Verbindung mit dreidimensionalem Gerüst und nanometergroßen Poren**

Jason A. Hanko und Mercouri G. Kanatzidis*

Verbindungen mit offenen Gerüststrukturen, die auf anderen Chalkogenen als Sauerstoff basieren, werden synthetisiert, um Zeolithanaloga mit Halbleitereigenschaften zu erzeugen.^[1] Über die gezielte Herstellung derartiger Verbindungen auf Germanium- und Zinnsulfidbasis wurde bereits 1989 berichtet.^[2] Danach verstärkten sich die Forschungsaktivitäten schnell, und Verbindungen wie [Et₄N]₂Cu₂Ge₄S₁₀,^[3] [Me₄N]₂MGe₄S₁₀ (M = Mn,^[4,5] Fe,^[5,6] Co,^[5] Zn^[5]) sowie [Me₄N]₆(Cu_{0.44}Ge_{0.56}S_{0.73})Ge₄S₁₀ wurden synthetisiert.^[7] Üblicherweise werden derartige Verbindungen hydrothermal hergestellt, wobei die gewünschten Strukturen häufig durch Selbstorganisation geeigneter Molekülbausteine in Gegenwart von organischen Templationen erhalten werden. Unter Verwendung dieser Methode konnten wir zeigen, daß [EQ₃]^{3–}-Einheiten (E = As, Sb; Q = S, Se) vielseitige Bausteine sind, aus denen sich interessante Verbindungen wie KBi₃S₅,^[8] (Ph₄P)InSe₁₂,^[9] (Me₄N)HgAs₃S₆,^[10] (Me₄N)-RbBiAs₆S₁₂,^[11] und [Co(en)₃]CoSb₄S₈ herstellen lassen.^[12] Übergangsmetallzentren sind zur Bildung ausgedehnter vernetzter Strukturen nicht in allen Fällen nötig. Einige dieser Germanium-,^[13] Zinn-^[14–22] und Antimonsulfidgerüste^[23,24] lassen sich auch durch Kondensieren molekularer Baueinheiten erhalten. Hier berichten wir über die neuartige, dreidimensional vernetzte Verbindung RbCuSb₂Se₄·H₂O **1**, die durch Erhitzen von CuCl mit Rb₃SbSe₃^[25] und Ph₄PBr in

[*] Prof. M. G. Kanatzidis, J. A. Hanko
Department of Chemistry and
Center of Fundamental Materials Research
Michigan State University
East Lansing, MI 48824 (USA)
E-mail: kanatzidis@argus.cem.msu.edu

[**] Wir danken dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, und der National Science Foundation für die Unterstützung. M. G. K. ist Camille and Henry Dreyfus Teacher Scholar (1993–98). Für diese Arbeit wurden die SEM-Geräte am Center for Electron Optics der Michigan State University genutzt.