

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

XVI *. SYNTHESE VON SILYLDIAZOALKANEN $\text{Me}_3\text{Si}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$

EBERHARD GLOZBACH und JÖRG LORBERTH *

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, D-3550 Marburg/Lahn, Hans-Meerwein-Allee, Lahnberge (B.R.D.)

(Eingegangen den 4. Oktober 1979)

Summary

Silyldiazoalkanes $\text{Me}_3\text{Si}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_3\text{Ge}, \text{Me}_3\text{Sn}, \text{Me}_3\text{Pb}; \text{Me}_2\text{As}, \text{Me}_2\text{Sb}, \text{Me}_2\text{Bi}$) have been synthesized by three different routes: (a) reactions of $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ with metal amides $\text{L}_n\text{MNR}^1\text{R}^2$ of Group IVB and VB elements, using Me_3SnCl as catalyst; (b) reactions of the in situ prepared organolithium compound $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{Li})\text{N}_2$ with organometallic chlorides Me_3MCl ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$); (c) tin-carbon bond cleavage reaction of $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ with Me_3SiN_3 , affording Me_3SnN_3 , traces of bis(trimethylsilyl)diazomethane $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$, trimethylsilyl(trimethylstannyl)diazomethane $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$ and bis(trimethylsilyl)aminoisocyanide $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ as the major reaction products. IR and NMR data (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^{207}Pb) of the new heterometal-diazoalkanes are reported and discussed in comparison to relevant compounds of the organometallic diazoalkane series.

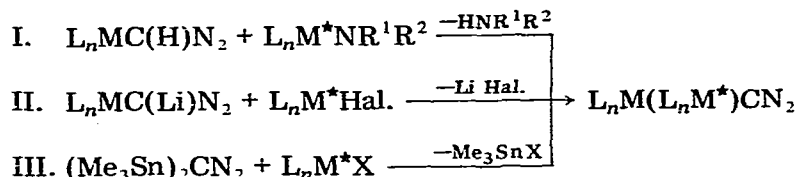
Zusammenfassung

Silyldiazoalkane $\text{Me}_3\text{Si}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Si}, \text{Me}_3\text{Ge}, \text{Me}_3\text{Sn}, \text{Me}_3\text{Pb}; \text{Me}_2\text{As}, \text{Me}_2\text{Sb}, \text{Me}_2\text{Bi}$) wurden auf drei verschiedenen Reaktionswegen erhalten: (a) Reaktionen von $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ mit Metallamiden der IVB und VB Elemente, mit Me_3SnCl als Katalysator; (b) Reaktionen der in situ hergestellten Lithiumverbindung $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{Li})\text{N}_2$ mit Organometallchloriden Me_3MCl ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$); (c) Spaltung einer Zinn-Kohlenstoffbindung mit Me_3SiN_3 , man erhält Me_3SnN_3 , Spuren von Bis-(trimethylsilyl)diazomethan $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$, Trimethylsilyl(trimethylstannyl)diazomethan $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$ und Bis-(trimethylsilyl)aminoisocyanid $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNC}$ als hauptsächliche Reaktionsprodukte. IR- und NMR-Daten (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^{207}Pb) der neuen Heterometall-Diazoalkane werden mitgeteilt und vergleichend zu relevanten Verbindungen aus der Serie metallorganischer Diazoalkane diskutiert.

* Teil XV siehe Ref. 15.

A. Einführung

In einer vorhergehenden Arbeit [1] konnten wir erstmals praktikable Vorschläge zur Synthese gemischt metallorganisch substituierter Diazomethane, von uns "Heterometalldiazoalkane" genannt, nach folgendem Schema machen.



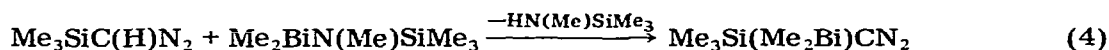
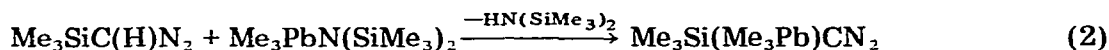
(X = Hal.; Pseudohal.)

Ausgehend von Mono(dimethylarsen)diazomethan Me_2AsCHN_2 [2] konnte eine erste Serie neuer Arsen-Heterometalldiazoalkane $Me_2As(L_nM^*)CN_2$ nach Rkt. I in befriedigenden Ausbeuten erhalten und spektroskopisch-analytisch untersucht werden [1].

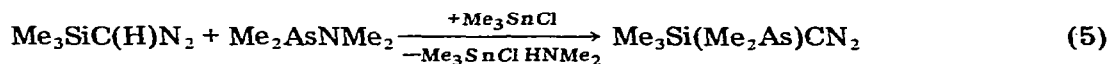
Die Heterometallgruppe L_nM^* wurde repräsentiert durch die Trimethylmetallreste Me_3M der IVB-Elemente Si, Ge, Sn und Pb bzw. durch die Dimethylmetallreste Me_2M der VB-Elemente As, Sb und Bi. Im folgenden soll über eine neue Serie von Heterometalldiazoalkanen aus der Silylreihe berichtet werden.

B. Ergebnisse und Diskussion

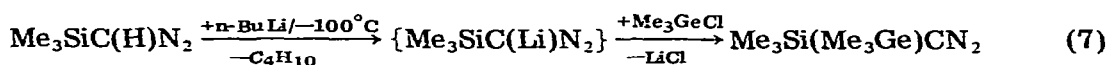
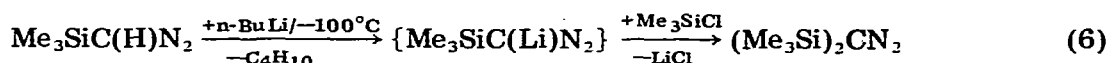
Me_3SiCHN_2 [3,4,5] lässt sich mit starken Basen deprotonieren, so dass auch Reaktionsweg II zugänglich wird; mit Metallamiden, die als stärkste organische Basen zu betrachten sind, erzielten wir nach Rkt. I folgende Umsetzungen:



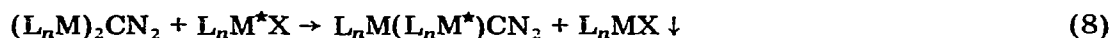
Die Reaktion des Silylamids Me_3SiNMe_2 mit $Me_2AsC(H)N_2$ führte nicht zum gewünschten $Me_2As(Me_3Si)CN_2$ [1], die alternative Reaktion 5 hingegen läuft erwartungsgemäss ab nach:



Auch Silyl- und Germylstickstoffbindungen sind für Rkt. I nicht reaktiv genug, man bedient sich daher der Lithiumhalogenidabspaltung nach Seyferth et al. [6]:

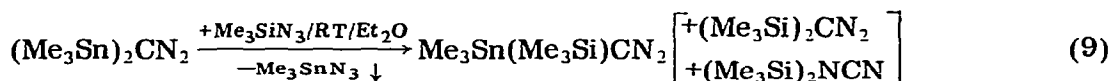


Eine prinzipiell neue, zur Darstellung bekannter aber auch noch bislang unbekannter Serien von Heterometalldiazoalkanen geeignete Reaktion scheint uns die Spaltung einer Metall—Kohlenstoffbindung in einem Bis(organylmethyl)diazomethan $(L_nM)_2CN_2$ mit einem Organometallchlorid bzw. -pseudohalogenid zu sein:



(X = Hal., N₃; M* = Si, Ge, As)

Besonders geeignet Dank einer reaktiven (M—C)-Bindung erscheinen uns die Diazomethane $(Me_3Sn)_2CN_2$, $(Me_3Pb)_2CN_2$ und $(Me_2Sb)_2CN_2$; als thermodynamisch begünstigte (und zudem schwerlösliche) Produkte entstehen z.B. die jeweiligen Halogenide und Azide Me_3MCl/Me_3MN_3 bzw. Me_2SbN_3 . Voruntersuchungen mit Me_3SiN_3 , Me_3GeN_3 und Me_2AsN_3 verliefen durchweg positiv, über die Reaktion mit Me_3SiN_3 wird hier berichtet:

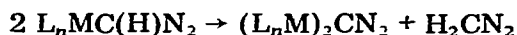


Weitere Versuche auf diesem Gebiet sind im Gange.

Identifizierung der Silyl(heterometalldiazo)methane $Me_3Si(L_nM^*)CN_2$

IR-Werte (in Tabelle 1) und NMR-Messungen (in Tabelle 2) bestätigen die Struktur der erhaltenen Heterometalldiazoalkane; wie in der Serie der Arsenverbindungen scheinen $\nu_{as,s}(N_2)$ als auch $\delta(^{13}CN_2)$ jeweils additiv (und etwa zum arithmetischen Mittel aus den Werten für $(Me_3Si)_2CN_2$ und $(L_nM^*)_2CN_2$ ergänzt) aus Teilbeiträgen der Organometallgruppen zu resultieren.

Schwierigkeiten bei der Aufnahme von Langzeit-¹³C{¹H}-NMR-Spektren traten insofern auf als erstmals gezeigt werden konnte, dass $Me_3GeCHN_2 > Me_2AsCHN_2 > Me_3SiCHN_2 \approx Me_3Si(Me_3Ge)CN_2$ instabil sind gegen Symmetrierungsreaktionen nach:



Besonders deutlich konnten wir diesen Befund aus dem ¹⁵N-NMR-Spektrum des vollständig ¹⁵N-isotopenmarkierten $Me_3SiC(H)^{15}N_2$ herausarbeiten [16].

Die ²⁹Si-NMR-Signale werden von der Art des zweiten metallorganischen Substituenten nicht beeinflusst und erscheinen bei 0.0 ± 0.1 ppm (gegen ext. $(Me_3Si)_2O$). NMR-Daten für die Kerne ¹¹⁹Sn [7] und ²⁰⁷Pb [8] sind inzwischen für unterschiedlichste Organometallderivate beider Elemente bekannt, unsere Werte in Tabelle 2 zeigen den stark elektronenziehenden Einfluss der Diazogruppe auf alle NMR-Parameter; eine rationale und einheitliche Deutung scheint gegenwärtig noch nicht möglich.

C. Experimenteller Teil

1. *Spektren.* IR-Spektren der Substanzen wurden mit Perkin—Elmer Geräten PE 457 und 477 (KBr und CsJ als Plattenmaterial, kapillare Schichtdicke), auf-

TABELLE 1

IR-DATEN GEMISCHT SUBSTITUIERTER SILYLDIAZOALKANE $\text{Me}_3\text{Si}(\text{L}_1, \text{M})\text{CN}_2$: ANGABEN IN WELLENZAHLEN (cm^{-1})

	$\nu_{\text{as}}^{\text{a}}$ (CH)	$\nu_{\text{as}}^{\text{a}}$ (CN_2)	$\delta_{\text{as}}^{\text{a}}$ (CH_3)	$\delta_{\text{s}}^{\text{a}}$ (CH_3)	$\nu_{\text{s}}^{\text{a}}$ (CN_2)	$\rho(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CN}_2)$	$\nu_{\text{as}}^{\text{b}}$ (Si-C)	$\nu(\text{Si-CN}_2)$	$\nu_{\text{s}}^{\text{b}}$ (Si-C)	$\nu_{\text{as}}^{\text{b}}$ (M-C)	$\nu_{\text{s}}^{\text{b}}$ (M-C)
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{N}_2$	2960	2065	1440	1255	1060	830	755	690	620	490	—	—
	2900		1405									
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	2980	2040	1450	1250	1225	930	840	695	625	545	—	—
	2906		1405									
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CN}_2$	2980	2020	1415	1245	1200	930	840	705	615	580	550	520
	2916											
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$	2972	2052	1410	1245	1159	829	800	763	—	—	607	576
	2909											
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$	2955	2055	1400	1248	1235	900	840	695	628	515	535	493
	2915	1995	1442			875						
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$	2975	2000	1420	1265	1240	870	800	765	—	—	540	500
	2920		1410									
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Pb})\text{CN}_2$	1950	1985	1460	1260	1250	980	835	775	620	—	480	465
	2900		1405			880						
$(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$	3010	1965	1410	1255	1245	850	780	760	—	—	485	460
	2970										400	
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{As})\text{CN}_2$	2960	2010	1415	1260	1250	890	780	750	628	580	545	520
	2910					845						
$(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$	2970	2010	1418	1255	1222	892	840	733	—	—	575	545
	2905		1410			875	805					
$\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{Sb})\text{CN}_2$	2960	2020	1410	1260	1210	875	770	765	630	585	520	520
	2906					845						
$(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$	2985	1985	1403	1208	1225	820	770	750	—	—	515	515
	1908					810						

TABELLE 2

NMR-DATEN ^a VON SILYLDIAZOALKANEN Me₃Si(L_nM)CN₂ UND BIS(ORGANYLMETALL)DIAZOALKANEN (L_nM)₂CN₂; δ (ppm), J (Hz)

Verbindungen	δ (M-C ¹ H ₃)	δ (Si- ¹³ CH ₃)	δ (M- ¹³ CH)	δ (¹³ CN ₂)	2J (M-C ¹ H ₃)	1J (M- ¹³ CH ₃)	1J (M- ¹³ CN ₂)	δ (²⁹ Si)
Me ₃ SiC(H)N ₂ ^b	-	-1.6	-	18.4	-	-	-	-0.08
(Me ₃ Si) ₂ CN ₂	-	0.12	-	16.7	-	-	-	-0.06
Me ₃ Si(Me ₃ Ge)CN ₂	+0.1	0.18	0.63	15.08	-	-	-	-0.05
Me ₃ GeCHN ₂	0.16	-	-1.9	19.3	-	-	-	-
(Me ₃ Ge) ₂ CN ₂	0.22	-	-1.0	17.3	-	-	-	-
Me ₃ Si(Me ₃ Sn)CN ₂ ^c	-0.1	-0.1	-7.9	11.35	¹¹⁷ Sn: 52 ¹¹⁹ Sn: 54	¹¹⁷ Sn: 350 ¹¹⁹ Sn: 366	¹¹⁷ Sn: 220 ¹¹⁹ Sn: 225	-0.05
(Me ₃ Sn) ₂ CN ₂ ^d	0.47	-	-7.9	5.8	¹¹⁷ Sn: 54 ¹¹⁹ Sn: 57	¹¹⁷ Sn: 349 ¹¹⁹ Sn: 365	¹¹⁷ Sn: 208 ¹¹⁹ Sn: 217	-
Me ₃ Si(Me ₃ Pb)CN ₂ ^e	1.03	0.4	2.2	11.5	20 ⁷ Pb: 68	20 ⁷ Pb: 225	20 ⁷ Pb: 228	-0.05
(Me ₃ Pb) ₂ CN ₂ ^f	0.72	-	1.0	1.9	20 ⁷ Pb: 60	20 ⁷ Pb: 270	-	-
Me ₃ Si(Me ₂ As) ₂ CN ₂	0.8	0.0	9.6	21.3	-	-	-	-2.9
(Me ₂ As) ₂ CN ₂	0.88	-	9.9	24.75	-	-	-	-
Me ₃ Si(Me ₂ Sb)CN ₂	0.7	0.34	-1.6	9.01	-	-	-	-
(Me ₂ Sb) ₂ CN ₂	0.72	-	0.7	-1.17	-	-	-	-

^a ¹H-NMR: chemische Verschiebung gegen int. Me₄Si; ¹³C-NMR: int. Me₄Si; ²⁹Si-NMR: ext. Me₃SiOSiMe₃; ¹¹⁹Sn-NMR: (ext. Me₄Sn); ²⁰⁷Pb-NMR: (ext. Me₄Pb).
^b Alle δ (SiC-¹H₃)-Werte liegen bei 0.0 ± 0.1 ppm. ^c 35.8 ppm. ^d 37.8 ppm. ^e 114.6 ppm. ^f 114.0 ppm; Me₃Si(Me₂Bi)CN₂ und (Me₂Bi)₂CN₂ sind selbst für Tieftemperaturmessungen zu instabil.

genommen. (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{119}Sn , ^{207}Pb)-NMR-Spektren wurden mit Spektrometern T 60, CFT 20 und XL 100 der Fa. Varian sowie des Typs JNM-FX 100 der Fa. JEOL erhalten.

2. *Analysen.* Elementaranalysen führten die Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, sowie die Analytische Abteilung des FB Chemie (Dr. Knecht), Philipps-Universität Marburg, durch.

3. *Ausgangssubstanzen.* Folgende Literaturvorschriften dienten als Vorlage: $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ [5] und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ [6]; $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ [9]; $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$ [10]; $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ [11]; $\text{Me}_2\text{SbNMe}_2$ [12]; $\text{Me}_2\text{BiN}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ [13].

4. *$\text{Me}_3\text{SiC}(\text{H})\text{N}$.* Zu 15.5 g (220 mmol) Natriumacetamid, das aus 4.38 g (220 mmol) Natriumhydrid und 13 g (220 mmol) Acetamid in ca. 80 ml Xylol erhalten wird, gibt man 20 g (170 mmol) Trimethylsilylmethylchlorid und lässt 3 Tg. unter Rückfluss reagieren. Anschliessend wird vom ausgefallenen NaCl abgefrittet, Lösungsmittel entfernt und (Trimethylsilylmethyl)acetamid im Vakuum getrocknet.

18 g (124 mmol) des so erhaltenen Silylamids werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 10 g (150 mmol) Natriumnitrit versetzt. Man kühlt auf -10°C und setzt 10 ml H_2SO_4 so zu, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches sich bei etwa -5°C einpendelt. Ist die Schwefelsäure zugesetzt, lässt man langsam auf Raumtemperatur auftauen und trennt nach etwa 30 min. die organische Phase ab. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird Methylenchlorid abgezogen: man erhält 22 g (157 mmol) [*N*-Nitroso-trimethylsilylmethyl]acetamid. Ausbeute: 22 g, das sind 87% d. Lit.

10 g (57 mmol) [*N*-Nitroso-trimethylsilylmethyl]acetamid werden unter vermindertem Druck langsam zu 18 g (150 mmol) β -Phenyläthylamin gegeben, wobei das entstehende Trimethylsilyldiazomethan kontinuierlich im Vakuum bei 8–10 mmHg abkondensiert und in einer Kühlfalle aufgefangen wird.

Das so erhaltene Diazomethan muss anschliessend entweder über einen präparativen Gaschromatographen oder über eine sehr gut trennende Drehbandkolonne gereinigt werden, wobei das über eine Drehbandkolonne erhaltene Produkt immer noch Spuren von Methylenchlorid enthält. Ausbeute: 2 g (95% d. Lit. [5]. IR/NMR-Daten: siehe Tabellen 1, 2.

5. *Darstellung von Bis-(trimethylsilyl)diazomethan, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$.* Ansatz: 2.3 g $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ (20 mmol); 1.2 g n-BuLi (20 mmol); 2.17 g Me_3SiCl (20 mmol). Man legt Trimethylsilyldiazomethan in getrocknetem Petrolether vor und kühlt auf -100°C . n-Butyllithium wird mit etwas Petrolether verdünnt, in einem kühlbaren Tropftrichter auf -60°C gekühlt und innerhalb einer Stunde langsam zu Trimethylsilyldiazomethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch färbte sich hierbei etwas rötlich. Nun lässt man langsam auf -80°C auftauen und tropft Trimethylsilylchlorid zu. Nach etwa 20 min. beginnt sich ein weisser Niederschlag (LiCl) zu bilden. Die Lösung wird innerhalb von 3 Std. auf Raumtemperatur aufgetaut und anschliessend vom ausgefallenen Lithiumchlorid abgefrittet. Die grüngelbliche Lösung wird im Vakuum eingeengt und anschliessend im Vakuum destilliert. Kp.: $30^\circ\text{C}/20\text{ mmHg}$; Ausbeute: 2.0 g; (115% d. Lit. [6] entsprechend 53% d. Theorie). IR/NMR-Daten: siehe Tabellen 1, 2.

6. *Darstellung von Trimethylsilyl(trimethylgermyl)diazomethan, $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CN}_2$.* Ansatz: 2.9 g (25 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$; 1,6 g (25 mmol) n-BuLi; 4.0 g (25 mmol) Me_3GeCl . Man legt Mono-trimethylsilyldiazomethan, gelöst in

Petrolether, vor und kühlt auf -100°C . Anschliessend lässt man die äquimolare Menge n-Butyllithium, welches schon auf -60°C gekühlt ist, langsam zutropfen und nach beendeter Zugabe die Reaktionslösung auf -70°C auftauen. Nun lässt man das Trimethylgermylchlorid langsam in die Lösung tropfen; nach kurzer Zeit färbt sich die Lösung orange und es fällt Lithiumchlorid aus. Nach etwa 1 Std. wird die Kühlung abgestellt und das Reaktionsgemisch aufgetaut. Die Lösung wird vom Feststoff abgetrennt, Lösungsmittel am Vakuum vorsichtig abkondensiert und das zurückbleibende rote Oel einer Vakuumdestillation unterworfen: Kp.: $45^{\circ}\text{C}/1\text{ mmHg}$. Ausbeute: 1.43 g; (25% d. Theorie). Gef.: C, 36.81; H, 8.07; N, 11.93. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SiGe}$ ber.: C, 36.41; H, 7.85; N, 12.13%. IR/NMR-Daten: siehe Tabellen 1, 2.

7. *Darstellung von Trimethylsilyl(trimethylstannyl)diazomethan, $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$.* Ansatz: 2.6 g (22 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$; 4.5 g (22 mmol) $\text{Me}_3\text{SnNMe}_2$; 20 ml n-Hexan absol. Zu Trimethylsilyldiazomethan, gelöst in n-Hexan, lässt man bei Raumtemperatur unter Rühren Trimethylstannyldimethylamid in n-Hexan tropfen. Die Lösung erwärmt sich hierbei und es tritt eine Farbvertiefung ein. Man lässt 30 min. rühren und kondensiert anschliessend das Lösungsmittel im Vakuum ab; das zurückbleibende grüne Rohprodukt wird im Vakuum destilliert: Kp: $60^{\circ}\text{C}/0.2\text{ mmHg}$. Ausbeute: 4.9 g; (80.7% d. Theorie). (Gef.: C, 29.70; H, 6.32; N, 9.70. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SiSn}$ ber.: C, 30.35; H, 6.55; N, 10.11%. IR/NMR-Daten: siehe Tabellen 1, 2.

8. *Darstellung von Trimethylsilyl(trimethylplumbyl)diazomethan, $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Pb})\text{CN}_2$.* Ansatz: 1.8 g (15.8 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$; 6 g (14 mmol) $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$. Trimethylsilyldiazomethan wird, gelöst in 10 ml Hexan, vorgelegt und bei Raumtemperatur die äquimolare Menge Trimethylbleisilazan zuge tropft; man stellt hierbei eine leichte Erwärmung fest. Zur Vervollständigung der Reaktion wird nach 15 min. langsam auf 60°C erwärmt, wobei eine Farbvertiefung nach rot eintritt. Nach ca. 1 Std. wird das Lösungsmittel am Vakuum abkondensiert, es bleibt ein bei -10°C rot-gelber Feststoff zurück, der in n-Oktan gelöst und bei tiefen Temperaturen umkristallisiert wird. Die daraus erhaltene Reinsubstanz besitzt einen Schmelzpunkt von $\approx -5^{\circ}\text{C}$. Ausbeute: 4.5 g; (87% d. Theorie). Gef.: C, 23.09; H, 4.90; N, 6.39. $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2\text{SiPb}$ ber.: C, 23.00; H, 4.96; N, 7.67%. IR/NMR-Daten: siehe Tabellen 1, 2.

9. *Darstellung von Trimethylsilyl(dimethylarsen)diazomethan, $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{As})\text{CN}_2$.* Ansatz: 1.9 g (16 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$; 2.5 g (17 mmol) $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$; 3.0 g (15 mmol) Me_3SnCl ; 15 ml n-Hexan absol. Zu einer Lösung von Me_3SiCHN in n-Hexan wird die äquimolare Menge Dimethylarsendimethylamid zuge tropft. Anschliessend wird eine Lösung von Trimethylzinnchlorid zum Reaktionsgemisch zuge tropft, worauf sich sofort weisses Trimethylzinnchlorid-Dimethylamin-Addukt abscheidet. Nach ca. 30 min. Rühren bei Raumtemperatur wird 1 ml Dimethylamin zugegeben um ev. überschüssiges Zinnchlorid auszufällen. Die Lösung wird vom ausgefallenen Aminaddukt abgefrittet, die leichtflüchtigen Anteile im Vakuum abkondensiert und die zurückbleibende gelbe Lösung bei 1 mmHg destilliert: gelbes $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{As})\text{CN}_2$ geht bei 30°C über und wird bei 0°C fest. Ausbeute: 1.52 g; (43.5% d. Theorie). Gef.: C, 31.89; H, 6.68; N, 9.44. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SiAs}$ ber.: C, 33.03; H, 6.93; N, 12.84%. IR/NMR-Daten: siehe Tabellen 1, 2.

10. *Darstellung von Trimethylsilyl(dimethylantimon)diazomethan, Me_3Si*

$(\text{Me}_2\text{Sb})\text{CN}_2$. Ansatz: 2.3 g (20 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$; 3.5 g (17 mmol) $\text{Me}_2\text{SbNMe}_2$; 15 ml n-Hexan absol. Zu dem in n-Hexan gelösten Silyldiazomethan wird die äquimolare Menge Dimethylantimonamid in n-Hexan zuge-
tropft. Nach kurzer Zeit wird eine leichte Gasentwicklung beobachtet, die auch von einer Erwärmung des Reaktionsmediums herrühren kann. An-
schliessend wird eine halbe Stunde auf 5°C erwärmt; nach dem Abkühlen kon-
densiert man alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ab und destilliert den
Rückstand im Vakuum; das bei 42°C und 0.1 mmHg übergehende Produkt
erweist sich als das gesuchte Diazomethan: $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_2\text{Sb})\text{CN}_2$ ist eine orange
Flüssigkeit, die bei -15 bis -20°C fest wird. Ausbeute: 3.2 g (71% d. Theorie).
Gef.: C, 27.19; H, 5.70; N, 11.36. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SiSb}$ ber.: C, 27.19; H, 5.70; N,
10.57%. IR/NMR-Daten: siehe Tabellen 1, 2.

11. Darstellung von Trimethylsilyl(dimethylwismut)diazomethan, Me_3Si -
 $(\text{Me}_2\text{Bi})\text{CN}_2$. Ansatz: 2.3 g (20 mmol) $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$; 5.1 g (15 mmol) Me_2BiN -
 $(\text{Me})\text{SiMe}_3$; 10 ml n-Hexan absol. Trimethylsilyldiazomethan wird auf -196°C
abgekühlt und anschliessend die äquimolare Menge Wismutamid in 10 ml
n-Hexan zugegeben. Nun wird auf -80°C aufgetaut; die Lösung färbt sich inner-
halb kurzer Zeit intensiv rot. Um das Lösungsmittel und die Nebenprodukte
abzutrennen, erwärmt man die Lösung kurzzeitig auf 0°C und kondensiert mit
einer gut ziehenden Vakuumpumpe die flüchtigen Bestandteile in eine Kühl-
falle. Die zurückbleibende Substanz ist sehr lichtempfindlich und muss durch
schwarzes Papier geschützt werden. Der auf die beschriebene Weise erhaltene
rote, kristalline Rückstand wird bei tiefen Temperaturen aus n-Oktan um-
kristallisiert; die gereinigte Substanz ist sehr luft- und wärmeempfindlich. Aus-
beute: 4.75 g; (90% d. Theorie). Gef.: C, 21.84; H, 4.75; N, 6.88.
 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SiBi}$ ber.: C, 20.46; H, 4.29; N, 7.95%. IR/NMR-Daten: siehe Tabellen
1, 2.

12. Umsetzung von Bis(trimethylstannyl)diazomethan, $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$, mit
 Me_3SiN_3 . Ansatz: 8.2 g (22.3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$; 5.13 g (44.6 mmol)
 Me_3SiN_3 ; 30 ml absol. Et_2O . $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ wird in Et_2O gelöst, auf 0°C gekühlt
und unter Rühren $\text{Me}_3\text{SiN}_3/\text{Et}_2\text{O}$ ($\approx 1/1$) zugetropft; es tritt schwache Er-
wärmung ein. Nach wenigen Stunden scheiden sich prächtige, farblose Kristalle
von Me_3SnN_3 ab, die unter N_2 abgefrittet werden. Ausbeute: 5.7 g Me_3SnN_3 .
Die gelblich gefärbte etherische Lösung wird im Vakuum eingeeengt und der
Rückstand fraktioniert destilliert: Fraktion I, farblose Flüssigkeit, Sdp. 37 -
 $40^\circ\text{C}/1$ mmHg; Ausbeute: 1.8 g $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCN}$, identifiziert mit einer Original-
probe [14]. Fraktion II, hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. $60^\circ\text{C}/1$ mmHg; Ausbeute:
2.5 g $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$. Es hinterbleibt noch ein polymerer, brauner, übel-
riechender Rückstand. Falleninhalte: frakt. Kondensation des Falleninhalts
ergibt geringe Mengen $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde.

Dank

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Fachbereichs Chemie der
Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt. Vor allem aber unterstützten
die Deutsche Forschungsgemeinschaft (für E.G.) und der VCI, Fonds der
Chemischen Industrie e.V. (für J.L.) unsere Arbeiten; wir danken für die
grosszügige Förderung.

Literatur

- 1 E. Glozbach und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 359.
- 2 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 110 (1976) 195.
- 3 M.F. Lappert, J. Lorberth und J.S. Poland, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2954.
- 4 D. Seyferth, A.W. Dow, H. Menzel und T.C. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1080.
- 5 U. Schöllkopf und H. Scholz, *Synthesis*, (1976) 271.
- 6 D. Seyferth und T.C. Flood, *J. Organometal. Chem.*, 29 (1971) C 25.
- 7 P.J. Smith und L. Smith, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1975) 11.
- 8 T.N. Mitchell, J. Gmehling und F. Huber, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1978) 960.
- 9 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 19.
- 10 M.-R. Kula, C.G. Kreiter und J. Lorberth, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1294.
- 11 O.J. Scherer und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 490.
- 12 H.A. Meinema und J.G. Noltes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 6 (1970) 241.
- 13 O.J. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 259.
- 14 N. Wiberg und G. Hübler, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1317.
- 15 A. Fadini, E. Glozbach, P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 297.
- 16 E. Glozbach, P. Krommes und J. Lorberth, unveröffentlicht.