

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

XVIII *. UEBER DEN MECHANISMUS DER PHOSPHAZINBILDUNG METALLORGANISCHER DIAZOMETHANE: ¹⁵N-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN ISOTOPENMARKIERTEN DIAZOMETHANEN

EBERHARD GLOZBACH, PETER KROMMES und JÖRG LORBERTH *

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

(Eingegangen den 16. Oktober 1979)

Summary

Organometallic monodiazomethanes L_nMCHN_2 and bis(organometal)diazomethanes $(L_nM)_2CN_2$ have been partially and fully labelled with 95% enriched ¹⁵N isotopic material. ¹³C and ¹⁵N{¹H} NMR spectra reveal strong shielding not only of the α -carbon atoms but also high-field shifts of both ¹⁵N _{α} , ¹⁵N _{β} -nitrogen atoms compared to the parent CH₂N₂. As expected from similar studies with isoelectronic azides, ¹⁵N _{α} -resonances are only slightly and ¹⁵N _{β} -resonances are remarkably high-field shifted: $\Delta(\delta(N_\beta) - \delta(N_\alpha))$ drops from 80 ppm for Me₂AsCHN₂ to only 2.9 ppm for (Me₃Pb)₂CN₂. In contrast to earlier suggestions, the mechanism of phosphazin formation from organometallic diazoalkanes with phosphines is not dominated by steric but rather by electronic effects; a pronounced polarity in the CNN-group, expressed by $\Delta(\delta(N_\beta) - \delta(N_\alpha))$ being 50–60 ppm at a minimum, seems to be essential feature for this reaction.

Zusammenfassung

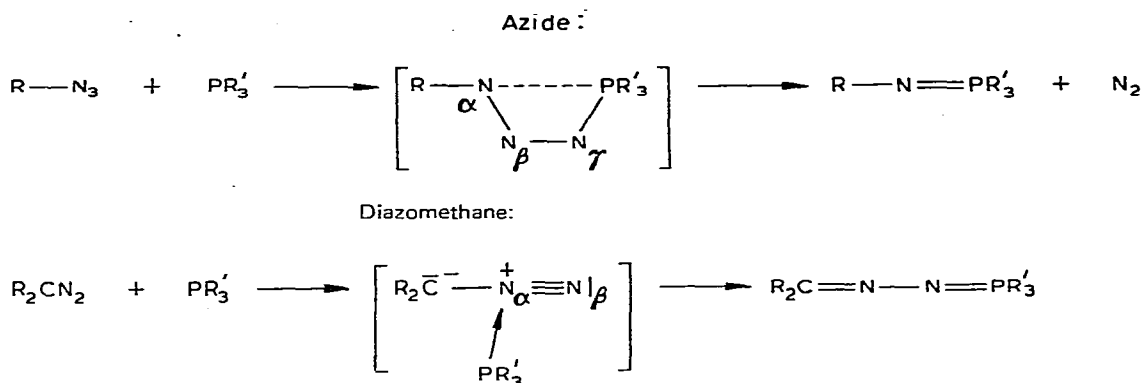
Organometallische Monodiazomethane L_nMCHN_2 und Bis(organylmethyl)diazomethane $(L_nM)_2CN_2$ wurden partiell und vollständig mit 95% angereichertertem ¹⁵N-Isotopenmaterial markiert. ¹³C und ¹⁵N{¹H} NMR-Spektren zeigen nicht nur eine starke Abschirmung der α -Kohlenstoffatome, sondern auch Hochfeldverschiebungen sowohl der ¹⁵N _{α} - als auch der ¹⁵N _{β} -Stickstoffatome, verglichen mit der Stammsubstanz CH₂N₂. Wie man aus Studien an isoelektronischen

* Teil XVII siehe Ref. 15.

Aziden erwartete, werden die $^{15}\text{N}_\alpha$ -Resonanzen nur wenig, die $^{15}\text{N}_\beta$ -Resonanzen hingegen bemerkenswert stark nach hohem Feld verschoben: $\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha))$ fällt von 80 ppm für $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ auf nur 2.9 ppm für $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$. Im Gegensatz zu früheren Vorstellungen wird der Mechanismus der Phosphazinbildung aus Organometalldiazoalkanen mit Phosphinen nicht durch sterische sondern vielmehr durch elektronische Effekte beherrscht; eine ausgeprägte Polarität in der CNN-Gruppe, ausgedrückt in einem Mindestwert von 50–60 ppm für $\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha))$, scheint das wesentliche Merkmal in dieser Reaktion zu sein.

Einführung

Die Reaktion von Diazomethanen mit tertiären Phosphinen [1] (Staudinger-Reaktion) führt zu Phosphazinen; wir haben dieses Prinzip auf eine Reihe metallorganisch substituierter Diazoalkane übertragen und dabei sehr unterschiedliche Ergebnisse erhalten [2]. In einer ersten Interpretation folgerten wir einen vorwiegend sterischen Einfluss des metallorganischen Restes auf die Reaktivität des Diazoalkans; die sterische Hinderung eines nukleophilen Angriffs des Phosphins auf die Diazogruppe ist aber nur dann verständlich, wenn dieser Angriff am N_α -Stickstoffatom erfolgen würde. Es liesse sich dann ein Uebergangszustand formulieren, wie er in ganz analoger Weise bei den isoelektronischen Aziden postuliert und (aufgrund der Entropie des Uebergangszustandes) nachgewiesen werden konnte [3]:



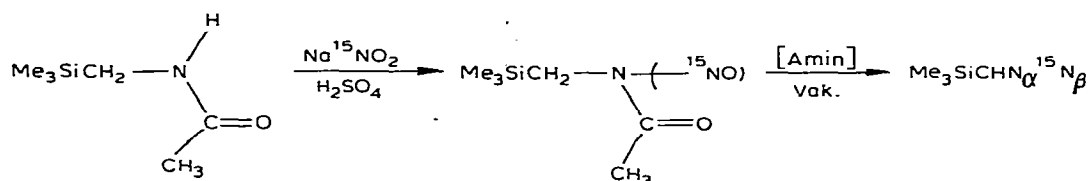
An Molekülmodellen kann gezeigt werden, dass es nur in diesem Fall sinnvoll ist, von einer sterischen Beeinflussung zu sprechen, jeder Angriff eines Phosphins am N_β -Stickstoffatom würde das Argument entwerfen [4].

Aufgrund von ^{13}C -NMR-Messungen erhielten wir nun überzeugende Hinweise auf eine erhöhte Ladungsdichte am C_α -Atom der Diazogruppe, die sicherlich nicht nur dort lokalisiert sondern über ein π -MO, das sich über die CNN-Gruppe erstreckt, auf alle Atome delokalisiert wird [5]. Demzufolge sollten auch die ^{15}N -NMR-Messungen Aussagen über Elektronendichten an den (N_α , N_β)-Stickstoffatomen liefern; damit würden wir in die Lage versetzt, eventuell vorhandene sterische Effekte von elektronischen Einflüssen zu trennen und ein eindeutig belegbares Konzept vorzulegen.

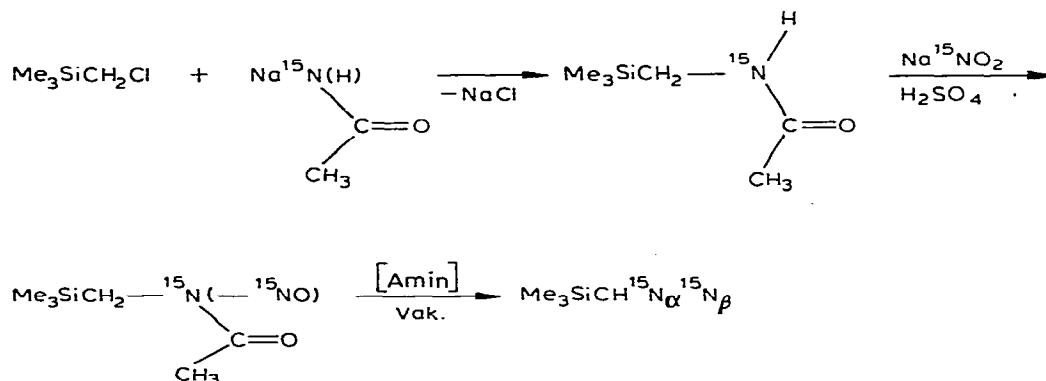
Ergebnisse und Diskussion

Die Synthesen ^{15}N -isotopenmarkierter metallorganischer Diazomethane folgten bewährten Standardvorschriften, die wegen der geringen Substanzmengen allerdings in jedem einzelnen Fall optimiert wurden.

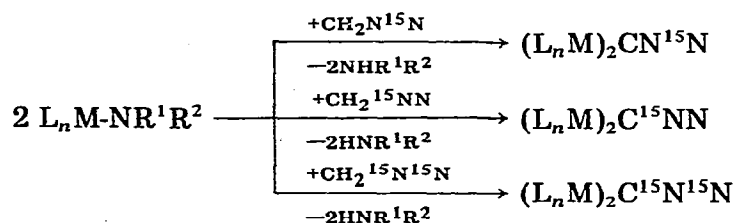
$\text{Me}_3\text{SiCHN}_\alpha^{15}\text{N}_\beta$ wird durch Nitrosierung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ und anschließende Spaltung mit β -Phenylethylamin erhalten [6]:



Vollständig markiertes Silyldiazomethan erhält man aus ^{15}N -markiertem Acetamid und $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$:



Die übrigen metallorganischen Diazomethane werden aus teilweise bzw. vollständig ^{15}N -markiertem Diazomethan mit $\text{CH}_3^{15}\text{NH}_3\text{Cl}$ und $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ als Ausgangssubstanzen gewonnen:



($\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Ge}, \text{Me}_3\text{Sn}, \text{Me}_2\text{As}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Pb}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$)

Um die Zuordnung der ^{15}N -NMR-Signale eindeutig zu sichern [7,8], wurden einfach- und doppeltmarkierte Derivate eines jeden metallorganischen Diazomethans vermessen. Bedingt durch die langen Messzeiten der Methode konnten

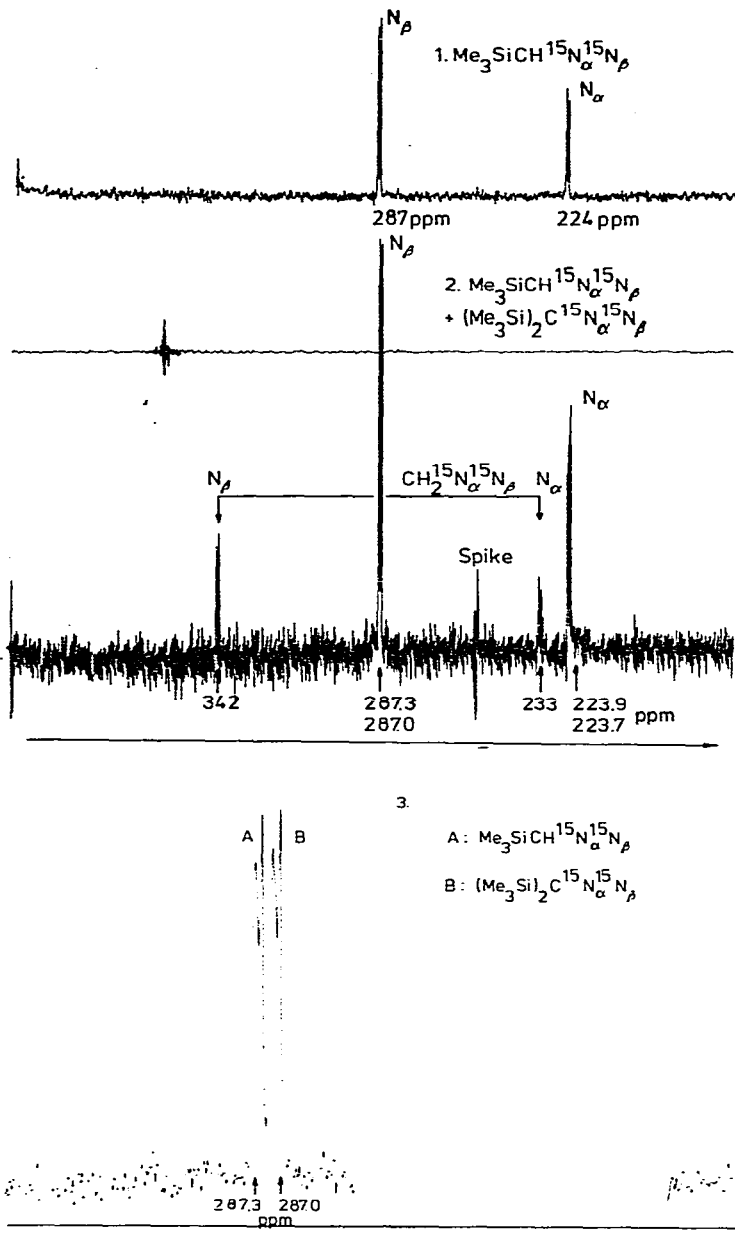


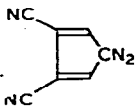
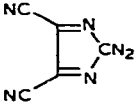
Fig. 1. 1. ^{15}N -NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiCH}^{15}\text{N}_\alpha^{15}\text{N}_\beta$; 2. dieselbe Probe, nach 48 h Spektrenlaufzeit; 3. Spektrum nach 48 h gedehnt.

wir noch eine interessante Entdeckung machen: auch das bisher unter allen Bedingungen als stabil betrachtete Trimethylsilylmonodiazomethan $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ unterliegt einer Symmetrisierungsreaktion, so dass wir eine Reihenfolge abnehmender kinetischer Stabilitäten $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2 > \text{Me}_2\text{AsCHN}_2 \gg \text{Me}_3\text{GeCHN}_2$ erhalten:



TABELLE 1

^{13}C , ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ -NMR DATEN ORGANISCHER UND METALLORGANISCHER DIAZOVERBINDUNGEN. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^{13}\text{C})$ IN ppm GEGEN Me_4Si , $\delta(^{15}\text{N})$ IN ppm GEGEN ANILIN; ANGABEN VON KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz

	Lit.	$\delta(^{13}\text{C}_\alpha(\text{N}_2))$	$\delta(\text{N}_\alpha)$	$\delta(\text{N}_\beta)$	$\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha))$	$^1J(\text{NN})$
$\text{Me}_3\text{SiC}(\text{H})\text{N}_2$	diese Arbeit	18.4	223.9	287.3	63.4	7.1
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	diese Arbeit	16.7	223.7	287.0	63.3	7.1
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$	diese Arbeit	17.3	215	—	—	—
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ ^a	diese Arbeit	5.8	208	217	9	8.0
$(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ ^b	diese Arbeit	1.9	219	221.9	2.9	8.0
$\text{Me}_2\text{AsC}(\text{H})\text{N}_2$	diese Arbeit	24.1	225	306	81	7.4
$(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$	diese Arbeit	24.7	219	273	54	8
N_2	9	—	254	—	—	—
CH_2N_2	10	23.1	231	335	104	—
Ph_2CN_2	14	63.2	251	386	135	—
$\text{EtO}_2\text{CC}(\text{H})\text{N}_2$	8	45.8	242	356	114	5.6
	14	92.6	174	279	105	—
	14	112.2	175	261	86	—

^a $\delta(^{119}\text{Sn})$: 37.8 ppm (gegen Me_4Sn); $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CN}_2)$: 217 Hz; $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$: 365 Hz [5], ^b $\delta(^{207}\text{Pb})$: 114 ppm (gegen Me_4Pb); $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{CN}_2)$: 228 Hz; $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{CH}_3)$: 279 Hz [5].

Im Fall des $\text{Me}_3\text{SiCH}^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ traten nach 48 Std. Spektrenlaufzeit zusätzliche Signale auf, die dem $\text{CH}_2^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ [9,10] bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ zugeordnet werden konnten (s. Fig. 1). Die ^{13}C , ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Werte der von uns untersuchten metallorganischen Diazomethane sind in der Tabelle 1 aufgeführt: gegenüber CH_2N_2 mit 23.0 ppm [11] erfahren die C_α -Diazokohlenstoffatome eine Hochfeldverschiebung, die im Extremfall für $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ bei 1.9 ppm liegt. Nach unseren Vorstellungen bleibt die Elektronendichte aber nicht am α -C-Atom lokalisiert, sondern ist über das gesamte π -MO der CNN-Gruppierung ausge dehnt, so dass sowohl die $\delta(^{15}\text{N}_\alpha)$ -Werte (in geringerem Masse) als auch die $\delta(^{15}\text{N}_\beta)$ -Werte in stärkerem Masse davon betroffen sind. Diesen Effekt der gegenseitigen Annäherung der Werte $\delta(^{15}\text{N}_\beta)$ und $\delta(^{15}\text{N}_\gamma)$ findet man auch in den isoelektronischen Aziden $\text{RN}_\alpha\text{N}_\beta\text{N}_\gamma$; durch geeignete Substituenten werden N_α und N_γ , kaum aber N_β beeinflusst; im Extremfall tritt "Inversion" ein, d.h. die chemische Verschiebung für das $^{15}\text{N}_\beta$ -Stickstoffatom wird grösser als die für

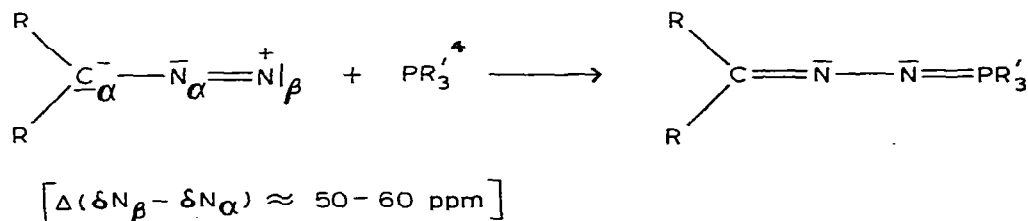
das $^{15}\text{N}_\gamma$ -Stickstoffatom: ausgedrückt in Resonanzformeln würde das eine Bevorzugung der Resonanzstruktur B bedeuten [12].



Eine ähnliche "Inversion" von $^{15}\text{N}_\alpha$ und $^{15}\text{N}_\beta$ beobachten wir an einigen metallorganischen Diazomethanen: die Unterschiede der chemischen Verschiebungen $\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha))$ werden von $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ über $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ immer geringer um bei $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ mit 9 ppm bzw. $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ mit 2.9 ppm fast ganz zu verschwinden; wir interpretieren diesen Befund mit einer Aufhebung der Polarität in der CNN-Gruppe zugunsten eines vollständigen Ladungsausgleichs über das π -MO der drei Atome $\text{C}_\alpha - \text{N}_\alpha - \text{N}_\beta$.

Hier greift nun erneut die Diskussion um den Mechanismus der Phosphazinbildung ein: in früheren Arbeiten glaubten wir eine sterische Beeinflussung durch den metallorganischen Liganden feststellen zu können [2]. Aus Plausibilitätsgründen schien es uns angebracht, den nukleophilen Angriff eines Phosphins am N_α -Stickstoffatom anzunehmen, da an Modellen gezeigt werden konnte, dass im Falle einer Reaktion am N_β -Stickstoffatom das sterische Argument hin-fällig wird.

Mit den jetzt vorliegenden Untersuchungen können wir dieses Postulat ver-lassen und eindeutig einen elektronischen Effekt als Ursache für die unter-schiedlichen Reaktivitäten metallorganischer Diazoalkane mit Phosphinen fest-stellen: Phosphazinbildung tritt nur ein, wenn der Unterschied der chemischen Verschiebungen $\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha))$ gross genug ist, um eine deutliche Polarität in der Diazogruppierung anzuzeigen. Wir nehmen dabei an, dass die absoluten Werte für die chemischen Verschiebungen der einzelnen Stickstoffatome ziem-lich unerheblich sind und nur der Unterschied einen gewissen Minimalbetrag nicht unterschreiten darf, den wir nach unserer Erfahrung bei $\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha)) \approx 50-60$ ppm ansetzen:



Die Grösse der Kopplungskonstante $^1J(^{15}\text{N}_\alpha ^{15}\text{N}_\beta)$ beträgt für Diazoessigester 5.6 (bzw. 5.1) Hz, für die von uns untersuchten Diazomethane streuen die Werte von 7.1 Hz für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bis 8.0 Hz für $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ und $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$; sie stimmen recht gut mit dem für einen "edge-on" gebundenen Stick-stoff-Titankomplex überein (7 ± 2 Hz) [13]. Vergleicht man diese Kopplungs-konstanten und nimmt noch den Wert der chemischen Verschiebung für die N_2 -Molekel mit 254 ppm hinzu, dann kann man im Diazomethan eine bereits ausgeprägte, vorgebildete Stickstoffmolekel postulieren.

Experimenteller Teil

1. NMR-Spektren:

¹⁵N-NMR-Spektren wurden mit einem XL 100 Spektrometer der Firma VARIAN von in Deuterotoluol gelösten Proben bei -10°C mit externem ¹⁹F-Lock erhalten. Verwendet wurden sog. "cylindrical small volume sample bulbs" der Fa. Wilmad Glass Co., Buena, U.S.A., zur Messung kleiner Substanzmengen. Die hier angegebenen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte sind bezogen auf reines Anilin [¹⁵N] als Standard.

2. Ausgangsmaterialien:

95% -¹⁵N-markiertes Material ($\text{Na}^{15}\text{NO}_2$, $\text{CH}_3^{15}\text{NH}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^{15}\text{NH}_2$) wurde von der Rohstoffeinfuhr-GmbH, Düsseldorf, bezogen. Metallorganische Diazoalkane wurden nach eigenen Vorschriften erhalten und im Mikromassstab gereinigt.

Dank

Die Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philippsuniversität Marburg/Lahn durchgeführt. Einen wesentlichen Beitrag zur Durchführung leistete die A.-v.-Haeuser-Stiftung, Marburg, mit der Beschaffung teuren ¹⁵N-Isotopen-Ausgangsmaterials.

Gefördert wurden diese Arbeiten auch durch Forschungsbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft (für E.G. und P.K.) sowie durch den VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V.; allen genannten Institutionen gilt unser Dank für grosszügige Unterstützung.

Literatur

- 1 H. Staudinger und G. Lüscher, *Helv. Chim. Acta*, **5** (1922) 75.
- 2 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **127** (1977) 19.
- 3 H. Goldwhite, P. Gysegem, St. Schow und Ch. Swyke, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 16.
- 4 P. Krommes, Dissertation, Universität Marburg/Lahn, 1975.
- 5 A. Fadini, E. Glozbach, P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **149** (1978) 297.
- 6 U. Schöllkopf und H. Scholz, *Synthesis*, (1976) 271.
- 7 T.A. Albright und W.J. Freeman, *Org. Magn. Res.*, **9** (1977) 75.
- 8 R.L. Lichter, P.R. Srinivasan, A.B. Smith, R.K. Dieter, C.T. Denny und J.M. Schulman, *Chem. Commun.*, (1977) 366.
- 9 J. Mason und J.G. Vinter, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2522.
- 10 W. Runge und J. Firl, *Z. Naturforsch. B*, **31** (1976) 1515.
- 11 J. Firl, W. Runge und W. Hartmann, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 274.
- 12 J. Müller, Habilitationsschrift, Universität Marburg/Lahn, 1978.
- 13 J.E. Bercaw, E. Rosenberg und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **96** (1974) 612.
- 14 R.O. Duthaler, H.G. Förster und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100** (1978) 4974.
- 15 M. Birkhahn, R. Hohlfeld, W. Massa, R. Schmidt und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **192** (1980) 47.