

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

IV*. ORGANOQUECKSILBER-DIAZOKETONE

JÖRG LORBERTH, FRITJOF SCHMOCK und GERHARD LANGE

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, 3550 Marburg/Lahn, Lahnberge (BRD)
(Eingegangen den 25. September 1972)

SUMMARY

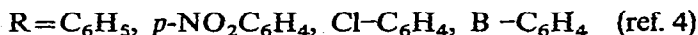
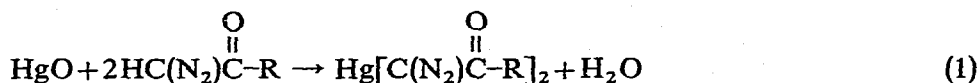
The preparations of organomercury diazoketones $\text{RHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{R}'$ and of $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{R}']_2$, with $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$, are described and the spectroscopic properties of the derivatives are reported on the basis of their IR/Raman, ^1H NMR and mass spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

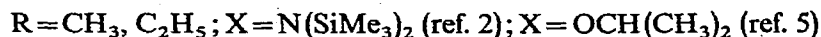
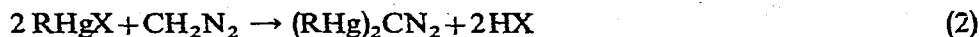
Die Darstellung von Organoquecksilber-Diazoketonen $\text{RHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{R}'$ und von $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{R}']_2$ für $\text{R}=\text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}'=\text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ wird beschrieben und die spektroskopischen Eigenschaften der Derivate anhand ihrer IR/Raman-, ^1H -NMR- und Massenspektren werden mitgeteilt.

Metallorganische Diazoalkane $\text{L}_n\text{M}-\text{C}(\text{N}_2)-\text{R}'$ sind stabile, reaktive Zwischenprodukte für metallorganische Synthesen; ihr chemisches Potential wird in neueren Veröffentlichungen^{1,2} ausführlich diskutiert und an Beispielen beschrieben.

Unter den aufgeführten Diazoalkan-Liganden sind Diazoketone noch spärlich vertreten; nach ersten Versuchen sind sie als metallorganische Derivate aus Umsetzungen erhältlich, wie sie Buchner³ zur Darstellung von Quecksilber-bis(diazoessig)estern $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{R}]_2$ anwandte:



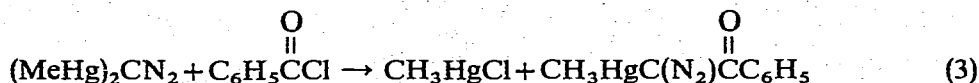
Als weiteres Reaktionsprinzip zu ihrer Darstellung bietet sich die Umsetzung starker metallorganischer Basen mit aciden Diazoalkanen an:



Aus den nach Gl. (2) erhaltenen Bis(organoquecksilber)diazomethanen erhielten

* Teil III. siehe Lit. Zitat 2.

R. Scheffold *et al.*⁵ durch Umsetzung mit Benzoylchlorid ein Methylquecksilberdiazoketonderivat:



Dabei wird nur eine Organometallgruppe in das Diazoketonderivat überführt, die andere fällt in Form des Halogenids an. Nach der von uns benützten Darstellungsmethode für metallorganische Diazoalkane aus einem metallorganischen Amin und einem protonenaktiven Diazoalkan konnten wir nach Gl. (4) folgende Diazoketone erhalten:

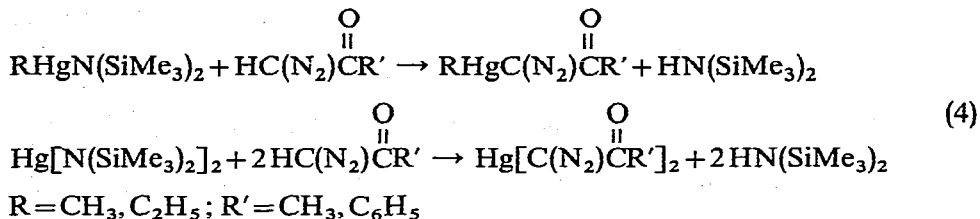


TABELLE 1

Verbindung	Fp. (°C)	Ausbeute (%)	Eigenschaften
(I) $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	88–91	95	Hellg. Kristalle
(II) $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CC}_6\text{H}_5$	97–100	90	Hellg. Kristalle
(III) $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3]_2$	108–110	quant.	Gelbe Krist., Zers. (hv)
(IV) $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CC}_6\text{H}_5]_2$	120–122	quant.	Gelbe, stabile Krist.

Die in Tabelle 1 aufgeführten Organoquecksilber-Diazoketone (I)–(IV) sind hellgelb gefärbte, kristalline Substanzen, die sich bei längerer Lichteinwirkung—insbesondere in Lösung—rasch zersetzen; sie sind nach unseren Erfahrungen nicht explosiv. Äthylquecksilberderivate erhält man als recht labile, gelb bis orange gefärbte Öle, die sich weder zur Kristallisation bringen lassen noch unzersetzt destillierbar sind. Ihre Instabilität passt gut zum allgemeinen Bild von Äthylquecksilberverbindungen $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgX}$, die sich unter Spaltung der Hg–C-Bindung und Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzen. Die eindeutige Identifizierung der Verbindungen (I)–(IV) gelingt (neben den exakten Elementaranalysen, siehe Exp. Teil) mittels spektroskopischer Methoden:

(a) Massenspektrometrie

Die elektronenstoss-induzierte Ionisation der Verbindungen im Massenspek-

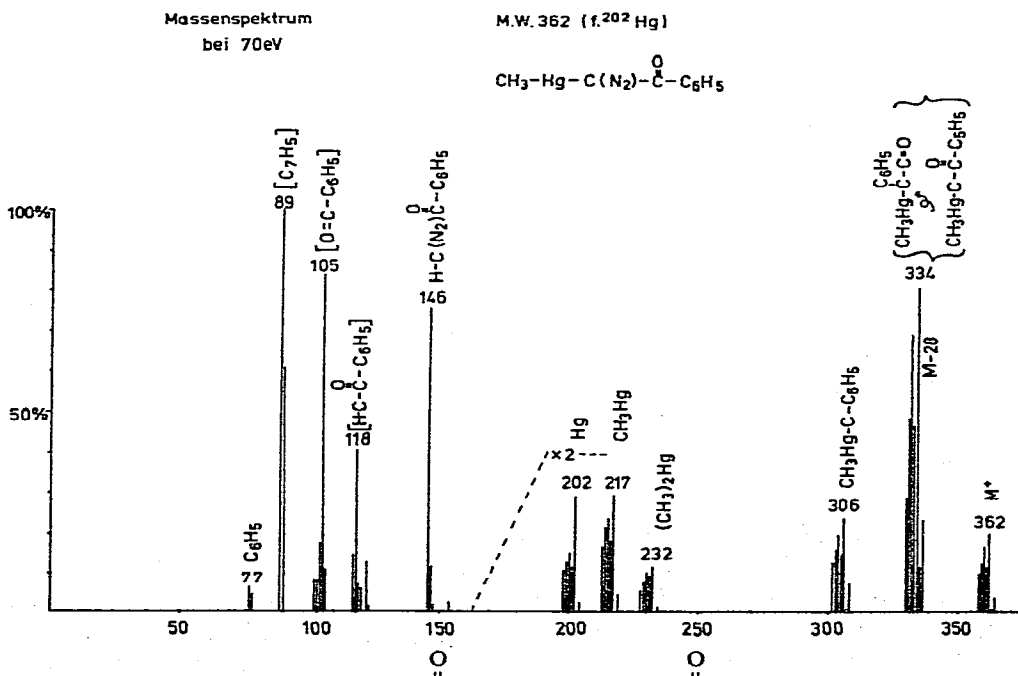
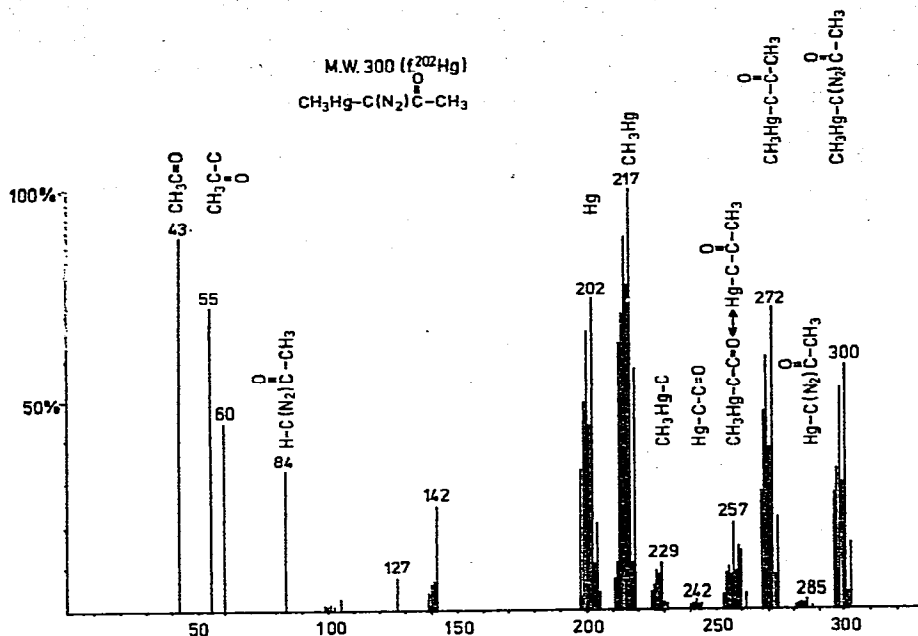


Fig. 1. Massenspektren von $\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{CCH}_3$ und $\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{CC}_6\text{H}_5$.

trometer wurde sowohl bei niedrigeren Energien (15 eV) als auch bei hohen Energien (70 eV) vorgenommen, um der thermischen Labilität der Derivate gerecht zu werden. In den Fig. 1 und 2 sind die normierten Massenspektren von Alkylquecksilber-diazo-ketonen und Quecksilber-bis-diazo-ketonen wiedergegeben:

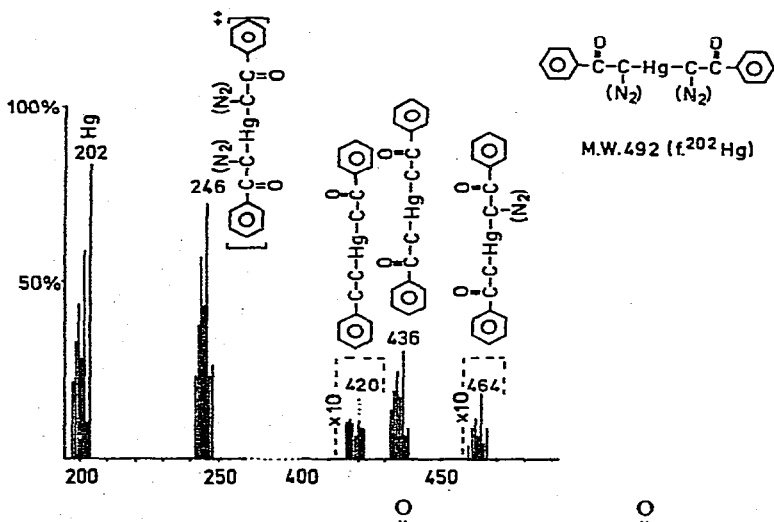
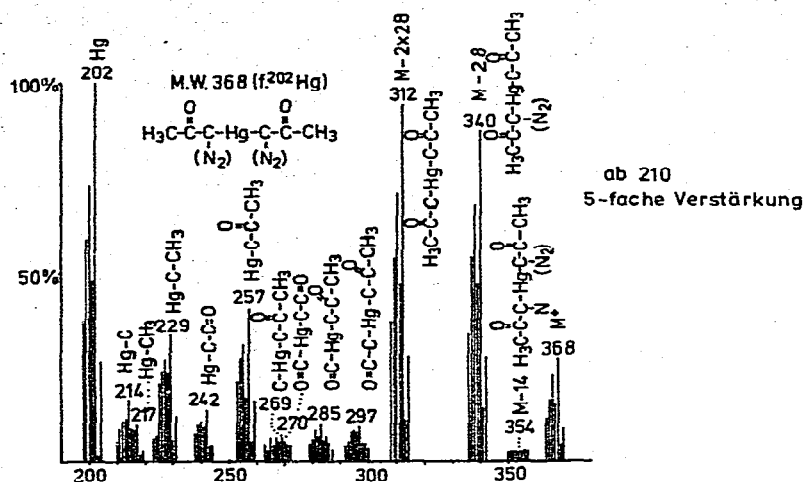
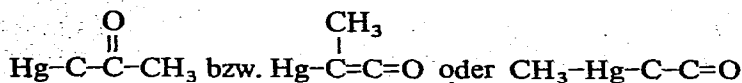


Fig. 2. Massenspektren von $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2$ und $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CC}_6\text{H}_5]_2$.

Verbindung I, $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, zeigt einen sehr intensiven Molekülpeak (MZ 300), wie er in den bekannten Spektren anderer metallorganischer Diazoalkane² kaum beobachtet wird. $(M-15)^+$ ist hingegen intensitätsarm, diese Beobachtung lässt sich mit dem grössten Peak im Spektrum, $(\text{MeHg})^+$ bei MZ 217 in Einklang bringen. Die Abspaltung von N_2 führt zu einem Signal $(M-28)^+$, aus dem durch weitere Fragmentierung unter Abgang einer Methylgruppe Signale für MZ 257 entstehen:



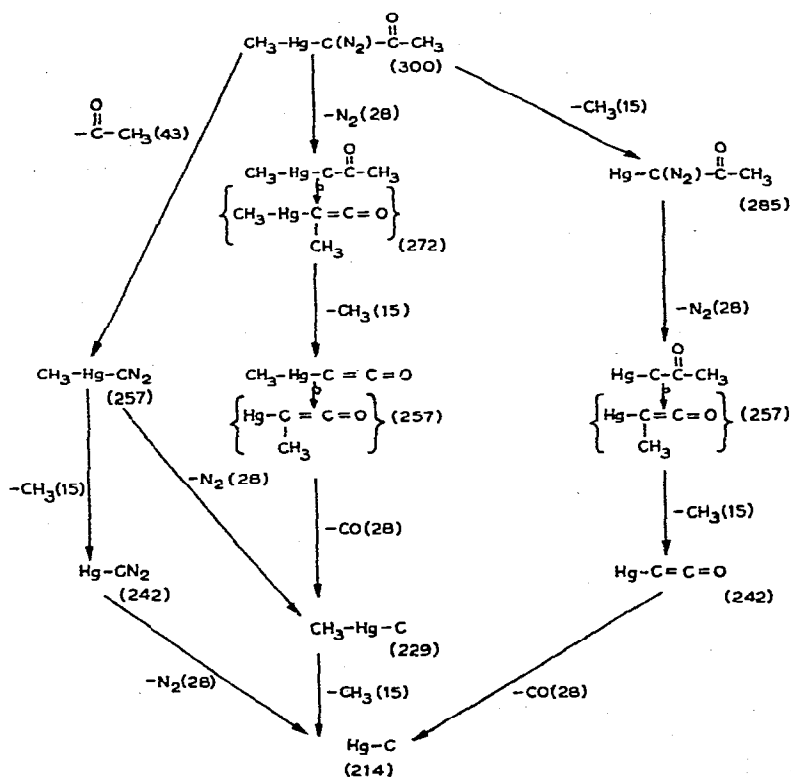
Das Fragment $(\text{MeHgC})^+$ mit der MZ 229 wurde erstmals in den Massenspektren metallorganischer Diazoalkane $(\text{RHg})_2\text{CN}_2$ nachgewiesen und diente zur Beweisführung für dessen Struktur.

Die Peaks bei den MZ 257 und 242 lassen sich auch noch auf eine andere denkbare Fragmentierung zurückführen: Zieht man nämlich aus den Grenzstrukturen für Diazoalkane die 1,3-dipolare Form bevorzugt zur Diskussion heran, so wird deutlich, dass eventuell auch ein Fragment $(\text{MeHgCN}_2)^+$ mit der MZ 257 neben den oben aufgeführten Möglichkeiten entstehen kann. Dieses Bruchstück wird z.B. im Massenspektrum von $(\text{MeHg})_2\text{CN}_2$ gefunden.



Durch Verlust von CH_3 bzw. N_2 entstehen daraus $(\text{HgCN}_2)^+$ und $(\text{CH}_3\text{HgC})^+$. Ein Hochauflösungsspektrum dieser Verbindung dürfte eine Entscheidung zu diesen Alternativen bringen.

Fragmentierungsschema:



Verbindung II, $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$, zeigt eine geringere Fragmentierung: Im Massenspektrum $m/e > 200$ findet sich als intensivster Peak $(M - 28)^+$, formal $\text{MeHg}-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$; hier erfolgt wahrscheinlich eine sofortige Wolff-Umlagerung¹⁰ zu $\text{MeHg}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{O}$. Diese Annahme wird durch das Auftreten eines Bruchstücks $\text{MeHg}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$ gestützt. Ein mögliches Signal für $(\text{MeHgC})^+$ bei m/e 229, das meist nur mit geringer Intensität auftritt, konnte nicht eindeutig bestimmt werden, da in diesem Bereich auch $(\text{Me}_2\text{Hg})^+$ mit der MZ 232 auftritt. Für den Diazoalkan-Liganden liegt das auch aus Verb. I für Diazo-aceton ersichtliche Abbauschema vor.

Verbindung III, $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2$, zeigt neben dem Molekülpeak als einzige der hier beschriebenen Substanzen ein Fragment $(M - 14)^+$, wie es auch in $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{CN}_2$ gefunden wurde und wie es auch in Organoquecksilber-aziden auftritt; dieses Fragment kann durch Stickstoffabspaltung $(M - \text{N})$ entstehen, denkbar wäre auch bei Metallorganylanen die Bildung eines Metallhydrids unter Eliminierung von CH_2 . Durch Abspaltung einer Molekel N_2 entstehen die Bruchstücke $(M - 28)^+$ und $(M - 2 \times 28)^+$. Ein im Spektrum von Verbindung I eventuell verdeckter Peak für $(\text{Hg}-\text{C})^+$ mit der MZ 214 wird hier eindeutig beobachtet; er kann aus $\text{Hg}-\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{Hg}-\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ oder auch aus einem Fragment HgCN_2 entstehen.

Verbindung IV, $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]_2$, zeichnet sich durch das einfachste Spektrum der hier beschriebenen Verbindungen aus: Der Molekülpeak fehlt; zwischen m/e 464 und m/e 202 werden nur die Gruppen $(M - 28)^+$, $(M - 2 \times 28)^+$ und überraschend $(M)^+$ beobachtet.

(b) ¹H-NMR-Spektren der Organoquecksilber-diazoketone

Die Verbindungen I-IV ergeben relativ einfache Protonenresonanzspektren (Tabelle 2): In Derivaten $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{R}'$ treten die Signale der metallgebundenen Alkylgruppe als Singulett auf, begleitet von Satellitensignalen, die durch die Spin-Spin-Kopplung $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH})$ verursacht werden. Bei $\text{EtHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (siehe Fig. 3), einer Verbindung, die bisher nur spektroskopisch identifiziert werden konnte, tritt im ¹H-NMR-Spektrum das für Äthylmetallverbindungen charakteristische Multiplett auf, jedoch sind Satelliten-Triplett und -Quartett klar voneinander zu unterscheiden, und ermöglichen dadurch eine Bestimmung der chemischen Verschiebung von Methyl- und Methylenprotonen. Die Protonensignale der Diazoketonliganden treten in annähernd gleichen Bereichen auf wie beim freien Liganden, sie sind nur geringfügig nach höherem Feld verschoben; eine Kopplung $J(^{199}\text{HgCCCH})$ wird nicht beobachtet.

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (in ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (in Hz) DER VERBINDUNGEN I-IV UND VON $\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{R}'$

Verbindung	$\delta(\text{Hg}-\text{CH}), (\text{HgCCH})$	$\delta(-\text{C}(\text{O})\text{CH})$	$J(^{199}\text{HgCH}), (\text{HgCCH})$
I $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	-0.25	-2.2	155
II $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	-0.22	-7.13	155
III $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2$	—	-2.21	—
IV $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]_2$	—	-7.19	—
$\text{EtHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	-1.42(-1.33)	-2.10	156 (205)
$\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	—	-2.06	—
$\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	—	-7.53	—

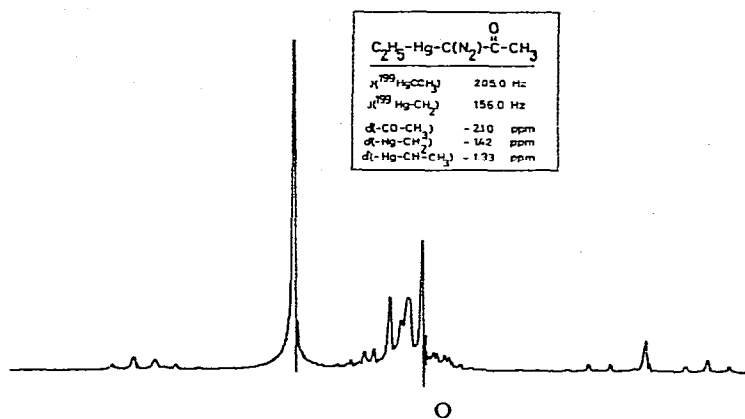


Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum von $\text{EtHgC}(\text{N}_2)\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CH}_3$.

Die Grösse der chemischen Verschiebung kann nur vergleichend zu der anderer einfacher Organoquecksilberderivate RHgX diskutiert werden (siehe Tabelle 3); sie ist mit -0.22 ppm bis -0.28 ppm in einem Grössenordnungsbereich, wie er auch für andere Quecksilberdiazalkane² gefunden wird. Die chemische Verschiebung $\delta(\text{Hg}-\text{CH})$ scheint daher unabhängig zu sein vom Substituenten R' am α -C-Atom eines Diazalkans, massgebend ist das Vorhandensein einer Diazo-Gruppe.

Die in Tabelle 3 aufgeführten Kopplungskonstanten J (Hz) für Derivate RHgX weisen eine ziemliche Streubreite auf, von ca. 200 Hz bis zu ca. 140 Hz; diese Differenz wird oft mit einer unterschiedlichen Hybridisierung am Quecksilberatom in Zusammenhang gebracht bzw. soll sich die Polarität in der $\text{MeHg}-\text{X}$ -Bindung darin ausdrücken⁶.

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (ppm) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN J (Hz) EINIGER EINFACHER QUECKSILBERDERIVATE RHgX

Verbindung	$\delta(\text{Hg}-\text{CH})$	$J(^{199}\text{Hg}-\text{CH})$
CH_3HgCl	$-0,04$	205
CH_3HgN_3	$-0,06$	198
CH_3HgSCN	± 0	198
$(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{O}$	$-0,50$	158
$\text{CH}_3\text{HgN}(\text{SiMe}_3)_2$	$-0,35$	157
$\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$-0,25$	155
$\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	$-0,22$	155
$\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	$-0,28$	153
$(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{N}$	$-0,57$	146
$(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{CN}_2$	$-0,25$	139

(c) Schwingungsspektren

Die IR-Spektren aliphatischer Diazalkane besitzen als Charakteristikum eine intensive $\nu(\text{CN}_2)$ -Absorptionsbande im Bereich von 2195 – 2150 cm^{-1} , deren Lage durch Ligandeneinflüsse verändert werden kann. In den freien Diazocarbonyl-

verbindungen $\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ und $\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ wird $\nu(\text{CN}_2)$ bei 2105 bzw. 2100 cm^{-1} gefunden, vergleichbar auch dem Wert für Diazoessigsäureäthylester $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ mit 2105 cm^{-1} . Die Absorptionsbanden für die zweite funktionelle Gruppe in der Molekel, die Carbonylgruppe, ist gegenüber einfachen Ketonen, in denen sie bei ca. 1700 cm^{-1} zu finden ist, durch den Einfluss der Diazoniumgruppierung nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben: $\nu(\text{C}=\text{O})$ in $\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ bei

TABELLE 4

Verbindung	$\nu(\text{CN}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
I $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	2050 (2048 Ra) ^a	1575 (1585 Ra)
II $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	2060	1580
III $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]_2$	2050	1610
IV $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]_2$	2055	1585
$\text{EtHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	2050	1585
$\text{EtHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	2055	1580
$\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	2105 (2110 Ra)	1645 (1642 Ra)
$\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	2100	1622

^a Ra = Raman-Effekt.

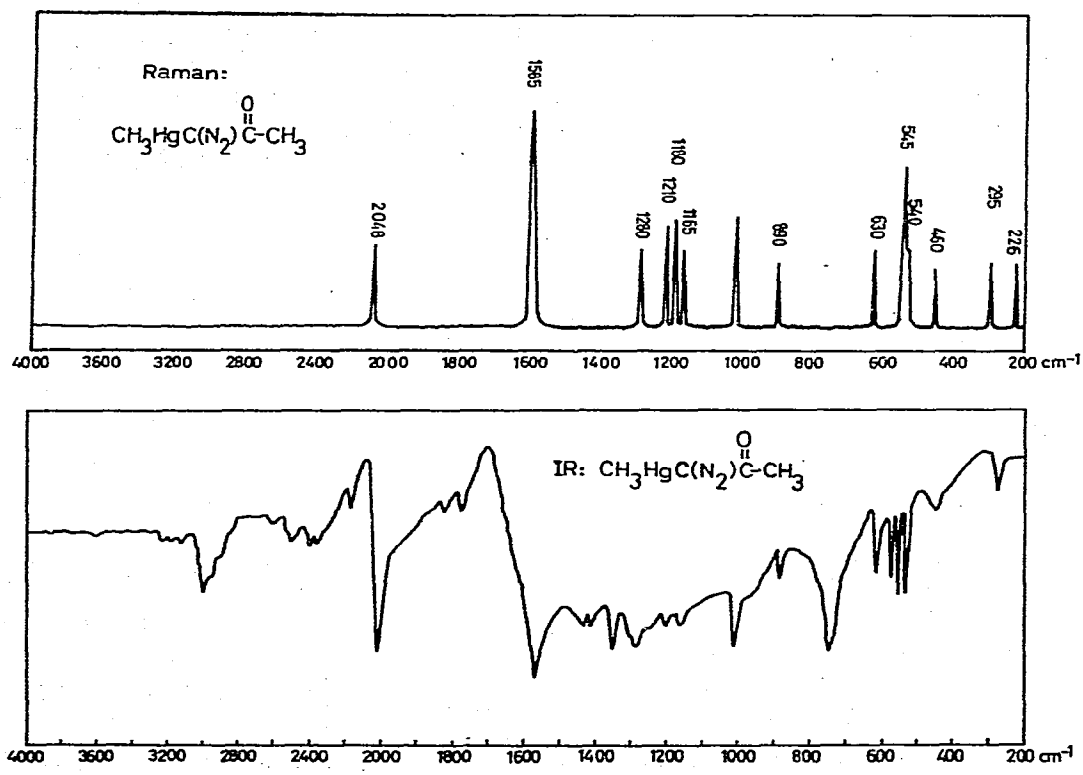


Fig. 4. IR- und Ramanspektrum von $\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$.

1645 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ in $\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ bei 1622 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ in $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ bei 1687 cm^{-1} .

In metallorganischen Diazocarbonylverbindungen erfahren die Frequenzen für beide funktionellen Gruppen eine Verschiebung nach niedrigeren Wellenzahlen, wie Tabelle 4 ausweist (IR-Spektren in Nujol, CsJ-Platten).

Die Aufnahme von Raman-Spektren der Verbindungen I-IV gestaltete sich ausserordentlich problematisch, da sich ausser Verb. I alle Derivate im Laserstrahl des Raman-Spektrometers zersetzten. Für $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ wurde versuchsweise eine Zuordnung des Schwingungsspektrums vorgenommen: Die Verbindung besitzt kein Symmetrieelement, sie ist demnach in die Symmetriegruppe C_1 einzuordnen, in der alle Schwingungen sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum (mit gewissen erlaubten Frequenzverschiebungen) zu finden sein sollten. Leider ist das Raman-Spektrum von Verb. I von geringer Qualität, bedingt durch die leichte Zersetzlichkeit der Verbindung; immerhin zeigen grössere Bereiche der beiden Spektren (Fig. 4) identische Absorptionen. Generell ist zu sagen, dass die Intensität der Ramanlinien gegenüber der des IR-Spektrums um ca. 50% reduziert ist, so dass im Bereich 3200-1600 cm^{-1} kaum noch ein Vergleich möglich ist.

TABELLE 5

IR- UND RAMAN-SPEKTRUM VON $\text{CH}_3\text{-Hg-C}\begin{matrix} \text{N}_2 \\ | \\ \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{matrix}\text{-CH}_3$

<i>IR</i> ^a	<i>Zuordnung</i>	<i>Raman</i>
2990 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
2960 schw	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
2910 schw	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	
2590 schw	$2 \times \delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
2480 schw		
2390 m	$2 \times \delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	
2170 m		
2018 sst	$\nu_{\text{as}}(\text{CNN})$	2048 m
1820 schw		
1770 m	$2 \times 882 (1764)$	
1570 st	$\nu(\text{C}=\text{O})$	1585 st
1350 m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	
1282 m	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), 2 \times \delta(\text{CNN})$	1285 m
1200 schw	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3), \nu(\text{C}-\text{C})$	1210 m
		1180 m
1164 m	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3), \nu(\text{C}-\text{C})$	1165 m
1011 sst	$\nu_{\text{s}}(\text{CNN})$	1015 m
882 m	$\rho(\text{CH}_3)$	890 schw
745 sst	$\rho(\text{CH}_3)$	
617 st	$\delta(\text{CNN})$	630 m
575 st	$\nu(\text{Hg}-\text{C})$	545 st
537 schw	$\nu(\text{Hg}-\text{C})$	540 m
530 st	$\nu(\text{Hg}-\text{C})$	
447 schw	$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	460 schw
279 m	$\delta(\text{C}-\text{Hg}-\text{C})$	295 schw
	$\delta(\text{C}-\text{Hg}-\text{C})$	226 schw

^a Intensitäten: schw, schwach; m, mittel; st, stark; sst, sehr stark.

In Tabelle 5 sind die gefundenen Frequenzen gegenübergestellt und entsprechende Zuordnungen getroffen: $\nu_{as}(\text{CNN})$, $\nu_s(\text{CNN})$ sowie $\nu(\text{C}=\text{O})$ sind die auffallendsten Absorptionen bei jeweils 2018, 1011 und 1558 cm^{-1} . Auch im Bereich der CH-Deformationsschwingungen herrscht Übereinstimmung der Bandenlagen; der uns hauptsächlich interessierende Bereich liegt jedoch bei $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, in dem CNN-Deformationen und Hg-C-Valenzschwingungen zu erwarten sind. Ab 450 cm^{-1} erscheinen dann Gerüstdeformationen, deren Zuordnung ohnehin problematisch ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. *Spektren.* IR-Spektren wurden auf Perkin-Elmer Geräten PE 457 und PE 225 aufgenommen, wobei für den langwelligen Bereich CsJ-Scheiben Verwendung fanden. Flüssigkeiten wurden als kapillarer Film zwischen den Platten, Festsubstanzen als Verreibungen in Nujol oder Hostafon, manchmal auch als Pressling in wasserfreiem KBr oder CsJ vermessen.

Die Registrierung von Raman-Spektren erfolgte mit einem Gerät der Fa. Coderg, Paris-Clichy, Typ PH 1; als Anregung dienten Laser der Fa. Spectra Physics, Typ 125 und 141.

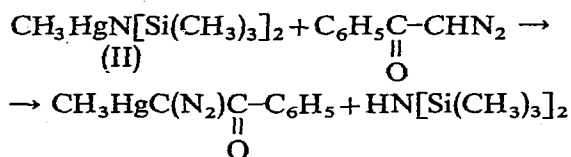
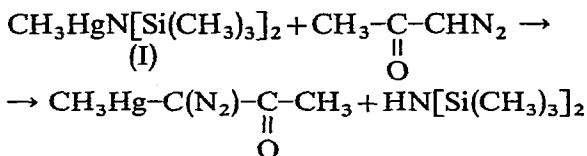
Kernresonanzspektren wurden mit den Geräten HA 100 und T 60 der Firma Varian, Palo Alto, erhalten. Als Standard diente in allen Fällen 1% int. TMS. Angaben der chemischen Verschiebungen δ in ppm beziehen sich auf das TMS-Signal, wobei nach niedrigeren Feldstärken negative Werte angegeben werden; Kopplungskonstanten J werden in Hz aufgeführt.

Massenspektren empfindlicher Verbindungen wurden über ein gekühltes, direktes Probeneinlass-System mit einem Atlas-CH 4 Gerät der Firma Varian Mat GmbH, Bremen, bzw. mit einem Varian Master 711 (mit SS 100) bei 15 und 70 eV und einer Ionenquellentemperatur von ca. 50° erhalten.

2. *Analysen.* C, H, und N-Analysen sowie Metallbestimmungen führte die Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, BRD, durch.

3. *Ausgangsmaterialien.* Lösungsmittel wurden absolut wasserfrei und frisch von LiAlH_4 destilliert verwendet. Alle Handhabungen erfolgten entweder *in vacuo* oder unter Inertgasatmosphäre. Diazoacetone und ω -Diazoacetophenone wurden aus Diazomethan und Acetylchlorid bzw. Benzoylchlorid⁷ in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten; ihre Reinheit wurde mittels der Kernresonanzspektren geprüft. $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ wurde nach der Methode von H. Bürger *et al.* erhalten⁸; $\text{MeHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{EtHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden nach eigenen Verfahren⁹ hergestellt und spektroskopisch auf Reinheit geprüft.

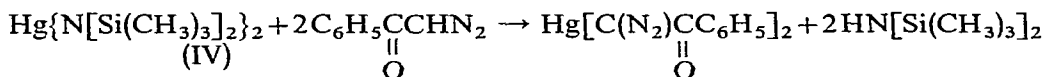
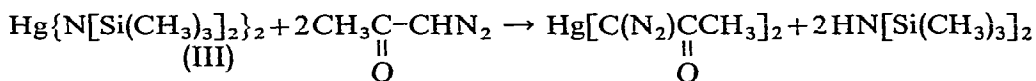
4. *Methylquecksilber-diazoacetone und Methylquecksilber-diazoacetophenone.*



1.82 g (4.85 mmol) Methylquecksilber-hexamethyldisilazan werden in ca. 30 ml absolutem Äther gelöst; unter ständigen Rühren gibt man in Stickstoffatmosphäre 0.408 g (4.85 mmol) Diazoacetone, ebenfalls in etwas absol. Äther gelöst, hinzu. Nach einigen Sekunden fällt ein gelber Niederschlag aus. Man lässt noch etwa 2 Stunden rühren, zieht dann den Äther im Hochvakuum ab. Das trockene Produkt kann aus wenig Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden: Hierbei erhält man schön ausgebildete gelbe Nadelchen, Fp. 88–91°. Die Verbindung erweist sich als beachtlich stabil gegen Licht und Luft. Die Rohausbeute ist quantitativ; Reinausbeute nach Umkrist. 95% d.Th.

Methylquecksilber-diazoacetophenon erhält man nach analogem Verfahren: Es wurden 1.74 g (4.64 mmol) Methylquecksilber-hexamethyldisilazan und 0.677 (4.64 mmol) Diazoacetophenon umgesetzt. Auch hier ist die Rohausbeute quantitativ, nach Umkrist. erhält man hellgelbe Nadelbüschel, Fp. 97–100°. Die Reinausbeute liegt im Mittel bei über 90% d. Th. Die analytische Daten der Verbindungen (I) und (II) sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

5. *Quecksilber-bis(diazoacetone) und Quecksilber-bis(diazoacetophenon)*. 1.294 g (2.49 mmol) Quecksilber-bis(hexamethyldisilazan) werden in 30 ml absol. Äther



gelöst. Unter Rühren gibt man 0.420 g (5.0 mmol) Diazoacetone hinzu. Nach kurzer Zeit fällt ein hellgelber, voluminöser Niederschlag aus, der sich bald in eine hellbraune Phase umwandelt, die bei weiterem Rühren wieder verschwindet. Nach ungefähr einer Stunde entsteht ein hellgelbes, feinkristallines Produkt, Fp. 108–110° (Zers.). Die Ausbeute ist quantitativ. Umkristallisation empfiehlt sich nicht, da sich Quecksilber-bis(diazoacetone) in heißen Lösungsmitteln sehr leicht unter Metallabscheidung zersetzt.

Quecksilber-bis(diazoacetophenon) wird analog dargestellt; 2.68 g (5.14 mmol) Quecksilber-bis(hexamethyldisilazan) und 1.50 g (10.30 mmol) Diazoacetophenon werden zur Reaktion gebracht. Aus der Lösung fällt ein hellgelbes, feinkrist. Produkt in quantitativer Ausbeute aus, Fp. 120–122° (Zers.). Aus den oben genannten Gründen empfiehlt es sich, auch hier keine Umkrist. durchzuführen. Für analytische Daten der Verbindungen III und IV siehe Tabelle 6.

TABELLE 6

ANALYTISCHE DATEN Gef. (ber.)

C(%)	H(%)	N(%)	Hg(%)
I 16.28 (16.10)	2.2 (2.0)	9.15 (9.35)	66.93 (67.00)
II 30.04 (30.00)	2.4 (2.2)	7.71 (7.75)	55.41 (55.60)
III 19.47 (19.60)	1.79 (1.64)	15.03 (15.25)	54.42 (54.80)
IV 39.00 (39.00)	2.07 (2.04)	11.18 (11.40)	40.89 (41.00)

DANK

Die mitgeteilten Experimente wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Unterstützung fanden unsere Arbeiten durch die Schering AG, Werk Bergkamen (für F.S. und G.L.) sowie durch den Verband der Chemischen Industrie (Fonds) (für J.L.); allen sei hiermit herzlich gedankt.

LITERATUR

- 1 M. F. Lappert und J. S. Poland, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1970) 397.
- 2 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 303.
- 3 E. Buchner, *Ber.*, 28 (1895) 215, 218.
- 4 H. D. Hartzler, E. I. Du Pont De Nemours Co., private Mitteilung.
- 5 J. Loeliger, B. T. Kilbourn und R. Scheffold, Veröff. in Vorbereitung.
- 6 K. Dehnicke und D. Seybold, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 227.
- 7 F. Arndt und J. Amende, *Ber.*, 61 (1928) 1122.
- 8 H. Bürger, W. Sawodny und U. Wannagat, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 113.
- 9 J. Lorberth und F. Weller, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 145.
- 10 K.-P. Zeller, H. Meier und Eu. Müller, *Liebigs Ann. Chem.*, 749 (1971) 178.