

METALLORGANISCHE NITRONSÄUREESTER DER ELEMENTE ZINN, BLEI UND QUECKSILBER

JÖRG LORBERTH und GERHARD LANGE

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

(Eingegangen den 9. Oktober 1972)

SUMMARY

The reaction of organometallic amines with α -nitroalkanes yields organometallic esters of nitronic acids of the types $R_3M-ON(O)CR_1R_2$ (with $R=Me, Et$; $M=Sn, Pb$; $R_1, R_2=H, Me$) and $RHg-ON(O)CR_1R_2$. The derivatives described are metastable intermediates in the reaction of organometallic bases with acidic α -nitroalkanes; 1H NMR and mass spectra indicate—in contrast to current opinion—bonding of the organometallic moiety by an oxygen atom to the nitronate ligand.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktion metallorganischer Amine mit α -Nitroalkanen führt zu metallorganisch substituierten Nitronsäureestern der Typen $R_3M-ON(O)CR_1R_2$ (mit $R=Me, Et$; $M=Sn, Pb$; $R_1, R_2=H, Me$) und $RHg-ON(O)CR_1R_2$. Die beschriebenen Derivate sind metastabile Zwischenstufen in der Reaktion metallorganischer Basen mit aciden α -Nitroalkanen; 1H -NMR- und Massenspektren ergeben—im Gegensatz zur bisherigen Auffassung—Hinweise auf eine Bindung des Organometallrestes an den Nitronatliganden über ein Sauerstoffatom.

EINLEITUNG

Versucht man Organometall-oxide, -hydroxide, -amide und Übergangsmetall-Phosphin-Komplexe mit Nitroalkanen, die eine gewisse Acidität besitzen, umzusetzen, so erhält man statt Substitutionsprodukten zu Nitroalkylderivaten unter Knüpfung einer Metall-Kohlenstoffbindung in guten Ausbeuten Organometallfulminate.

Die vermeintliche Darstellung einer Nitromethyl-quecksilberverbindung durch Petukhov¹ nach (1)



wurde von Kashutina und Okhlobystin nachgearbeitet²; die Autoren konnten beweisen, dass auch in diesem Fall Fulminat gebildet wird:



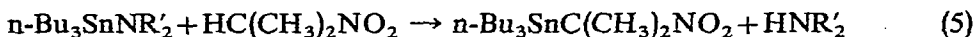
Setzt man Bis(methylquecksilber)oxid mit Nitromethan um, so führt die Reaktion—in strikter Analogie zur Darstellung von $\text{Hg}(\text{CNO})_2$ aus Hg^{2+} und Nitromethan nach Nef³ und Wöhler⁴—zu Methylquecksilber-fulminat:



Nach einem von W. Beck *et al.*⁵ beschriebenen Verfahren lassen sich auch Übergangsmetallkomplexe in dieses Reaktionsschema miteinbeziehen:

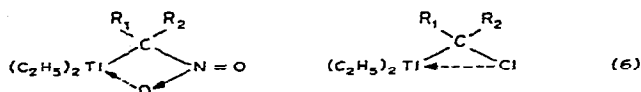


Eigene Versuche, in denen stark basische Aminoverbindungen des Zinns mit Nitroalkanen als protonenaktiven Komponenten umgesetzt wurden⁶, führten nur im Fall des 2-Nitropropane zum Erfolg:

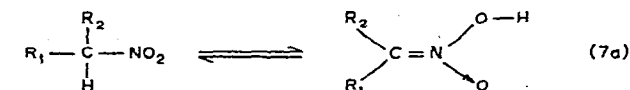


Eine analoge Reaktion von Aminostannanen mit Nitromethan konnte von Jones und Lappert⁷ nicht aufgeklärt werden.

Bregadze *et al.*⁸ berichteten über die Darstellung von Dimethylthallium- α -nitroalkylderivaten, wobei die Autoren nach dem "Konzept der innermolekularen Koordination"⁹ annehmen, dass eine Chelatstruktur vorliegt:



α -Nitroalkane sind befähigt, an zwei Positionen in der Molekel Reaktionen einzugehen: einmal Substitution am α -C-Atom, zum anderen durch Reaktion der aci-Nitroform zu Nitronsäure-derivaten, z.B.



(L_n = Summe der org. Liganden am Metallatom)

Die einfachen organischen Derivate der Nitronsäureester sind sehr instabile Verbindungen¹⁰ mit Existenznachweiszeiten von wenigen Minuten bis zu einigen Tagen; hingegen sind die am α -C-Atom substituierten Nitroalkanderivate stabil. Mit Ausnahme eines Zinnderivats (5) und einiger Alkylthalliumderivate⁸ gelang es bisher nicht, stabile Zwischenprodukte bei der Reaktion metallorganischer Basen mit Nitroalkanen zu isolieren und deren Strukturen zu beweisen, die sich im Prinzip aus (7a) zu den in (7b) gezeigten Möglichkeiten ableiten lassen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Versuche, stabile Organometall-nitroalkanderivate als Zwischenstufen zu erhalten, sollten durch folgende Einflüsse begünstigt werden: (a) Variation des

metallgebundenen Alkylrestes kann sowohl sterische als auch induktive Einflüsse des Organometallrestes L_nM verändern; (b) aus der Abwandlung des Metallatoms M folgen unterschiedliche thermodynamische Stabilitäten für die Metall-Kohlenstoffbindung—gleiches gilt für eine irgendwie geartete Bindung Metall-Ligand; (c) mit der Variation der Nitroalkankomponente kommen wiederum unterschiedliche induktive und sterische Effekte in die Diskussion. Der Ersatz von Protonen gegen Methylgruppen wirkt einer möglichen Eliminierung von H_2O (z.B. im Fall von CH_3NO_2) entgegen. Bekanntlich steigt die Acidität der Nitroalkane von Nitromethan zu 2-Nitropropan an¹¹, so dass die Reaktion als Nitronsäure in dieser Reihenfolge begünstigt sein sollte.

Diese Gesichtspunkte wurden hauptsächlich bei der Auslegung der Versuchsreihe nach (8) berücksichtigt:



$L = Me, Et$; $M = Sn, Pb, Hg$; $R' = Me, Et, SiMe_3$;

n (für Sn, Pb) 1–4; n (für Hg) 1

$R_1 = R_2 = H$ (CH_3NO_2); $R_1 = H$; $R_2 = CH_3$ ($CH_3CH_2NO_2$);

$R_1 = R_2 = CH_3$ [$(CH_3)_2CHNO_2$].

In Tabelle 1 werden die nach (8) erhaltenen Derivate mit einigen ihrer Eigen-

TABELLE 1

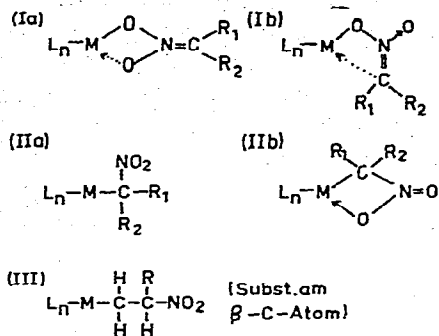
ÜBERSICHT ÜBER DIE REAKTIONSPRODUKTE EINIGER α -NITROALKANE MIT METHYL (BZW. ÄTHYL) ZINNAMIDEN BZW. METHYL (ÄTHYL) BLEI- UND QUECKSILBERSILAZANEN

Alle Substanzen lassen sich einige Zeit unzersetzt bei -70° unter Lichtausschluss aufbewahren. (+) Fixpunkte der Quecksilber-nitronate konnten nicht bestimmt werden, da bei Lichteinwirkung und Erwärmung sofort Zersetzung eintrat. Massenzahlen sind auf das häufigst vorkommende Isotop bezogen.

Verbindungen	Mol. Gew.	Massen- zahl	Fp. ($^\circ C$)	Beobachtungen
(I) $(CH_3)_3Pb-ON(O)=CH_2$	312.2	313	94 (Z)	Farbl. Kristalle, langs. Zers.
(II) $(CH_3)_3Pb-ON(O)=CHCH_3$	326.2	327	62	Gelbliche Kristalle, langs. Zers.
(III) $(CH_3)_3Pb-ON(O)=C(CH_3)_2$	340.2	341	150–153 (Z)	Farbl. Krist., stabil bei RT
(IV) $(C_2H_5)_3Pb-ON(O)=CH_2$	354.2	355	45 (Z)	Farbl., an Luft zerfließende Krist.
(V) $(C_2H_5)_3Pb-ON(O)=CHCH_3$	368.2	369	74	Farbl., stabile Kristalle
(VI) $(C_2H_5)_3Pb-ON(O)=C(CH_3)_2$	382.2	383	10–15; Kp. 45° (Z)	Gelbgrünes Öl, erstarrt bei $10-15^\circ$, Bei Dest. starke Zersetzung
(VII) $(CH_3)_3Sn-ON(O)=CH_2$	223.7	225	103	Farblose Kristalle
(VIII) $(CH_3)_3Sn-ON(O)=CHCH_3$	237.7	239	75–76	Farbl., stabile Kristalle
(IX) $(CH_3)_3Sn-ON(O)=C(CH_3)_2$	251.7	253	115–117	Farbl., stabile Kristalle
(X) $(C_2H_5)_3Sn-ON(O)=CH_2$	265.7	267	44	Farbl. Kristalle, rasche Zers.
(XI) $(C_2H_5)_3Sn-ON(O)=CHCH_3$	279.7	281	52–54	Farbl., stabile Kristalle
(XII) $(C_2H_5)_3Sn-ON(O)=C(CH_3)_2$	293.7	295	45–50/HV	Farbl. Flüss., erstarrt bei $10-15^\circ C$
(XIII) $CH_3Hg-ON(O)=CH_2$	275.6	277	(+)	Farbl. Kristalle, nach längerem Trocknen hellgelb
(XIV) $CH_3Hg-ON(O)=CHCH_3$	289.6	291	(+)	Farbl. bis grünlich gefärbte Krist.
(XV) $CH_3Hg-ON(O)=C(CH_3)_2$	303.6	305	(+)	Farbl. Kristalle, rasche Zers.
(XVI) $C_2H_5Hg-ON(O)=CH_2$	289.6	291	(+)	Farbl. Kristalle, einige Stdn. stabil
(XVII) $C_2H_5Hg-ON(O)=CHCH_3$	303.6	305	(+)	Farbl. Krist., Zers. zu grünem Öl
(XVIII) $C_2H_5Hg-ON(O)=C(CH_3)_2$	317.6	319	(+)	Farbl. Flüss., erstarrt unter $0^\circ C$

schaften beschrieben, Elementaranalysen (siehe Tab. 4) bestätigen die Bruttozusammensetzung.

Für die erwarteten Produkte lassen sich die Strukturformeln (I)–(III) ableiten:



Die Entscheidung darüber, welches Strukturmodell zutrifft, soll mit Hilfe verschiedener physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden getroffen werden, u.a. mit der 1H -NMR- und Massenspektroskopie.

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

In der Fig. 1 (A–E) werden am Beispiel eines an verschiedenen Positionen substituierten Nitroalkans—günstigerweise Nitroäthan—Erwartungsspektren für die verschiedenen Möglichkeiten gezeigt; diese sind identisch mit den Strukturvorschlägen I–III. Es werden nur die relativen Lagen der Protonenresonanzsignale zueinander wiedergeben, um die Veränderung der Spektren in Abhängigkeit von der Struktur aufzuzeigen.

Tabelle 2 gibt die gefundenen Werte für die chemischen Verschiebungen der metallgebundenen Alkylgruppen, der Nitroalkanliganden sowie die Multiplizität der Signale wieder zusammen mit den Spin–Spin-Kopplungskonstanten magnetisch aktiver Kerne (Metallatom) mit Alkylgruppen.

Vergleicht man die 1H -NMR-Spektren der beschriebenen Organometallnitronate mit den in der Fig. 1 (A–E) gezeigten Erwartungsspektren, insbesondere im Hinblick auf die Multiplizität der Protonensignale, so kommt ausschliesslich Vorschlag D, entsprechend Strukturmodell I, in Frage. Hierauf soll noch näher eingegangen werden, wobei die für Zinn angestellten Überlegungen sinngemäss auch auf das Blei zu übertragen sind; die in Lösung instabilen Quecksilberderivate ergaben zu spärliche Information, um hier ausreichend mitdiskutiert zu werden.

Chemische Verschiebung metallgebundener Alkylgruppen

Die chemische Verschiebung der Protonen einer Alkylgruppe in Organometallverbindungen z.B. des Typs R_3SnX ist eine Funktion des Substituenten X; mögliche Ursachen dieser Abhängigkeit von verschiedenen physikalischen Parametern sind bekannt und in der Literatur^{12–14} diskutiert. Nachstehende Tabelle 3 zeigt charakteristische Werte der chemischen Verschiebung $\delta(SnCH_3)$ für eine Auswahl von Substituenten X unterschiedlicher Elektronegativität (nach Allred–Rochow).

Werte der chemischen Verschiebung für Organometallnitronate fallen auf engstem Raum mit denen anderer Organozinn-Sauerstoffderivate, z.B. Me_3Sn-

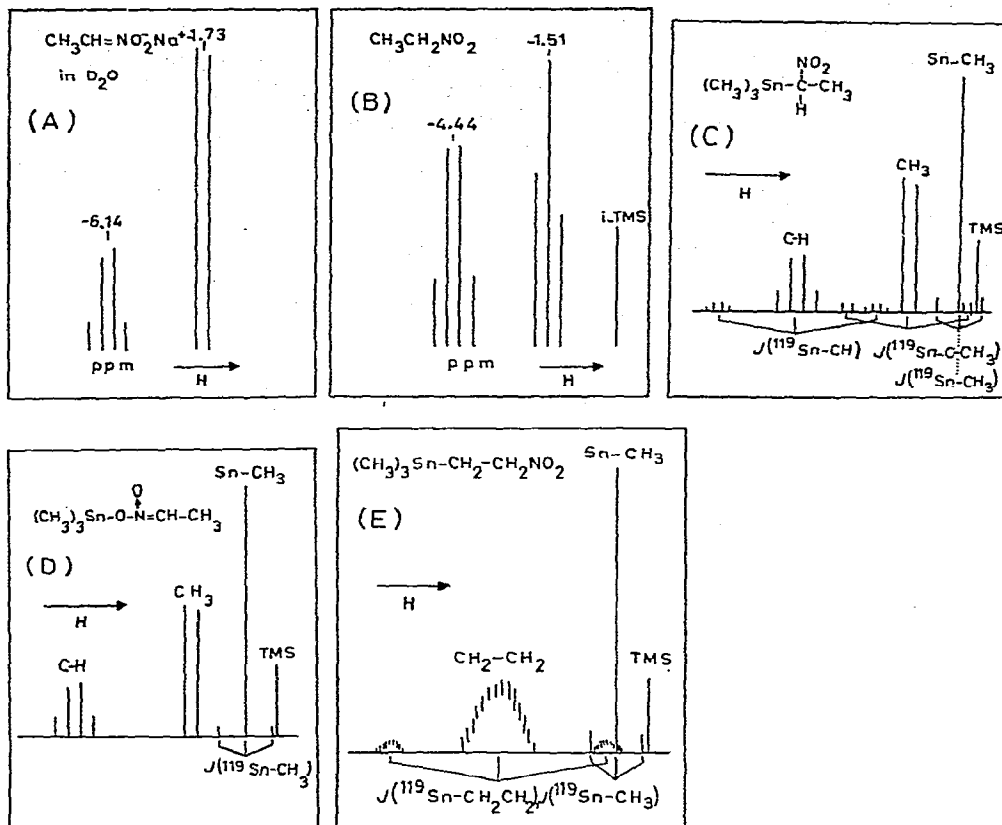


Fig. 1. A: ^1H -NMR-Spektrum von Natriumäthylnitronat.
 B: Spektrum des zur Darstellung verwendeten Nitroäthans.
 C: Erwartungsspektrum von Trimethyl-(α -nitro)äthylstannans.
 D: Erwartungsspektrum des Trimethylzinn-äthylnitronats.
 E: Erwartungsspektrum des Trimethyl-(ω -nitro)äthylstannans.

$\text{OMe}^{15,16}$ zusammen, während die Werte für einen über Kohlenstoff gebundenen Liganden in einem anderen Bereich liegen.

Chemische Verschiebung der Protonensignale von Nitronatliganden

Eine Diskussion lässt sich erst durchführen, wenn die ^1H -NMR-Werte der freien Nitronsäuren bzw. der Alkalimetall-nitronate bekannt sind:

Natrium-nitronate, gemessen in D_2O			
δ (ppm)	$\text{Na}^+ \text{CH}_2\text{NO}_2^-$	$\text{Na}^+ \text{CH}_3\text{CHNO}_2^-$	$\text{Na}^+ (\text{CH}_3)_2\text{CNO}_2^-$
	-5.83 ppm (S)	-6.14 ppm (Qu)	-1.90 (S)
		-1.73 ppm (D)	

Mit Ausnahme der Verbindung $(\text{CH}_3)_3\text{PbON}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ —die Ursache hierfür ist noch nicht geklärt—erhält man gute Übereinstimmung der Werte der

TABELLE 2

¹H-NMR-DATEN VON ALKYLMETALLNITRONATEN: CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (in ppm) RELATIV ZU INT. TMS, WOBEI NACH NIEDRIGEREM FELD NEGATIVE WERTE ANGEZEIGT SIND. KOPPLUNGSKONSTANTEN J WERDEN IN Hz AUFGEFÜHRT

Verbindungen	$^a\delta(MCH)$ ($\delta(MCCH)$)	$J(MCH)$ ($J(MCCH)$)	$\delta(N=CH_2)$	$\delta(N=CHCH_3)$ ($\delta(N=CHCH_3)$)	$\delta(N=C(CH_3)_2)$
(I) $(CH_3)_3Pb-ON(O)CH_2$	-1.3(+) S ^b	84	-5.5 S		
(II) $(CH_3)_3Pb-ON(O)CHCH_3$	-1.3 ^c S	84		-1.73 D (-5.7) Q	
(III) $(CH_3)_3Pb-ON(O)C(CH_3)_2$	-0.7 ^c S	84			-1.3 S
(IV) $(C_2H_5)_3Pb-ON(O)CH_2$	-1.85 ^c Q -1.67 T	56 176	-5.4 S		
(V) $(C_2H_5)_3Pb-ON(O)CHCH_3$	-1.9 ^c Q -1.73 T	56 176		-1.9 D (-5.73) Q	
(VI) $(C_2H_5)_3Pb-ON(O)C(CH_3)_2$	-1.87 ^c Q -1.7 T	56 169			-1.95 S
(VII) $(CH_3)_3Sn-ON(O)CH_2$	-0.36 ^c S	56	-5.58 S		
(VIII) $(CH_3)_3Sn-ON(O)CHCH_3$	-0.36 ^c S	56		-1.83 D (-5.96) Q	
(IX) $(CH_3)_3Sn-ON(O)C(CH_3)_2$	-0.36 ^c S	56			-1.93 S
(X) $(C_2H_5)_3Sn-ON(O)CH_2$	-1.3 ^c M (-1.3) M	? (92)	-5.54 S		
(XI) $(C_2H_5)_3Sn-ON(O)CHCH_3$	-1.23 ^c Q (-1.25) T	? (89)		-1.9 D (-6.01) Q	
(XII) $(C_2H_5)_3Sn-ON(O)C(CH_3)_2$	-1.22 ^c Q (-1.25) T	? (92)			-1.92 S
(XV) $CH_3Hg-ON(O)C(CH_3)_2$	-0.92 ^c S	220			-1.98 S
(XVIII) $C_2H_5Hg-ON(O)C(CH_3)_2$	-1.8 ^c Q (-1.36) T	218 (289)			-1.95 S

^a M = ²⁰⁷Pb, ¹¹⁹Sn, ¹⁹⁹Hg. ^b Multiplizitäten: S, Singulett; D, Dublett; T, Triplett; Q, Quadruplett; M, Multiplett. (+) Lösungsmittel DMSO *d*₆. ^c Lösungsmittel: CCl₄.

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(SnCH_3)$ UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $J(SnCH_3)$ IN Me_3SnX MIT VARIATION VON X

Element	F	O	N	Cl	Br	C	J	-ON(O)CR ₁ R ₂
E_N	4.10	3.50	3.07	2.83	2.74	2.50	2.21	
$\delta(SnCH_3)$	-0.45	-0.36	-0.19	-0.61	-0.73	-0.07	-0.88	-0.36
$J(SnCH_3)$	69	56.7	55	58.1	57.8	54	57.2	56

chemischen Verschiebung von Organometall-nitronaten der Elemente Zinn, Blei und Quecksilber mit denen der Alkalimetall-nitronate, deren Strukturen eindeutig als Salze von Nitronsäuren geklärt sind¹⁷⁻¹⁹.

Ein Einfluss der Liganden R, R₁, R₂ sowohl am Metallatom als auch am Nitronatliganden auf die chemische Verschiebung ist nicht zu beobachten: Einflüsse über 3 bzw. 4 Atome hinweg, wie sie in Derivaten L_nM-ON(O)CR₁R₂ postuliert

werden könnten, sollten sich nicht mehr bemerkbar machen. Dies gilt besonders für die im Anschluss zu besprechenden Kopplungskonstanten.

Spin-Spin-Kopplungskonstanten

In Einklang mit vorhergehenden Überlegungen lässt sich auch keine Spin-Kopplung eines magnetisch aktiven Metallatoms mit den Protonen der Nitronatliganden beobachten; auch Tieftemperaturspektren in CH_2Cl_2 bis zu -40°C brachten keine abweichenden Resultate. Die Werte $J(^{119}\text{SnCH}_3)$ mit 56 Hz sind konstant für alle als Substituenten verwendeten Nitroalkane und nahezu identisch mit Kopplungswerten für Organozinn-alkoxide: $J(^{119}\text{SnCH}_3)$ (in Me_3SnOMe), 56.7 Hz¹⁶.

Beide Parameter der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie, chemische Verschiebung und Spin-Kopplungskonstante, weisen ausschliesslich auf eine Bindung des Organometallrestes über ein Sauerstoffatom an den Nitronatliganden hin (Strukturvorschlag I).

Massenspektroskopische Untersuchungen

Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse wird an anderer Stelle²⁰ geführt, es soll hier nur kurz auf die Messungen an den drei Verbindungsklassen der Organozinn-, Organoblei- und Organoquecksilbernitronate eingegangen werden. Die Zuordnung der Bruchstücke erfolgte durch Spektrenvergleich mit verwandten Organometallverbindungen; Analysen von Nitroalkanen lieferten ebenso wichtige Hinweise auf die Zusammensetzung der Nitronsäurederivate²¹ wie Interpretationen der Natrium-nitronatspektren.

(a) Massenspektren der Organozinn-nitronate $R_3\text{SnON(O)CR}_1R_2$

Für zinnorganische Verbindungen ist das Erscheinen eines Molekülpeaks nicht charakteristisch: $(\text{M-H})^+$ - und $(\text{M-Alkyl})^+$ -Ionen treten häufig als Einheiten mit der grössten Massenzahl auf; die Intensität der $(\text{M-Alkyl})^+$ -Ionen ist dabei meist grösser als die von $(\text{M-H})^+$ -Gruppen. Für eine Strukturaufklärung interessieren besonders die Bruchstücke, die das Metallatom und den Nitroalkanliganden enthalten. Für den Bereich $m/e = 15-100$ soll im wesentlichen ein den reinen Nitroalkan- bzw. Nitronatspektren analoges Fragmentierungsmuster vorliegen.

Das Spektrum von $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{NCH}_2$ zeigt von m/e 10-61 eine von Nitromethan unterschiedliche relative Intensitätsverteilung vergleichbarer Massenzahlen bzw. Peaks. Das Fehlen von MZ 46 für $(\text{NO}_2)^+$ und MZ 30 für $(\text{NO})^+$ deutet auf eine festgebundene Nitrogruppe hin.

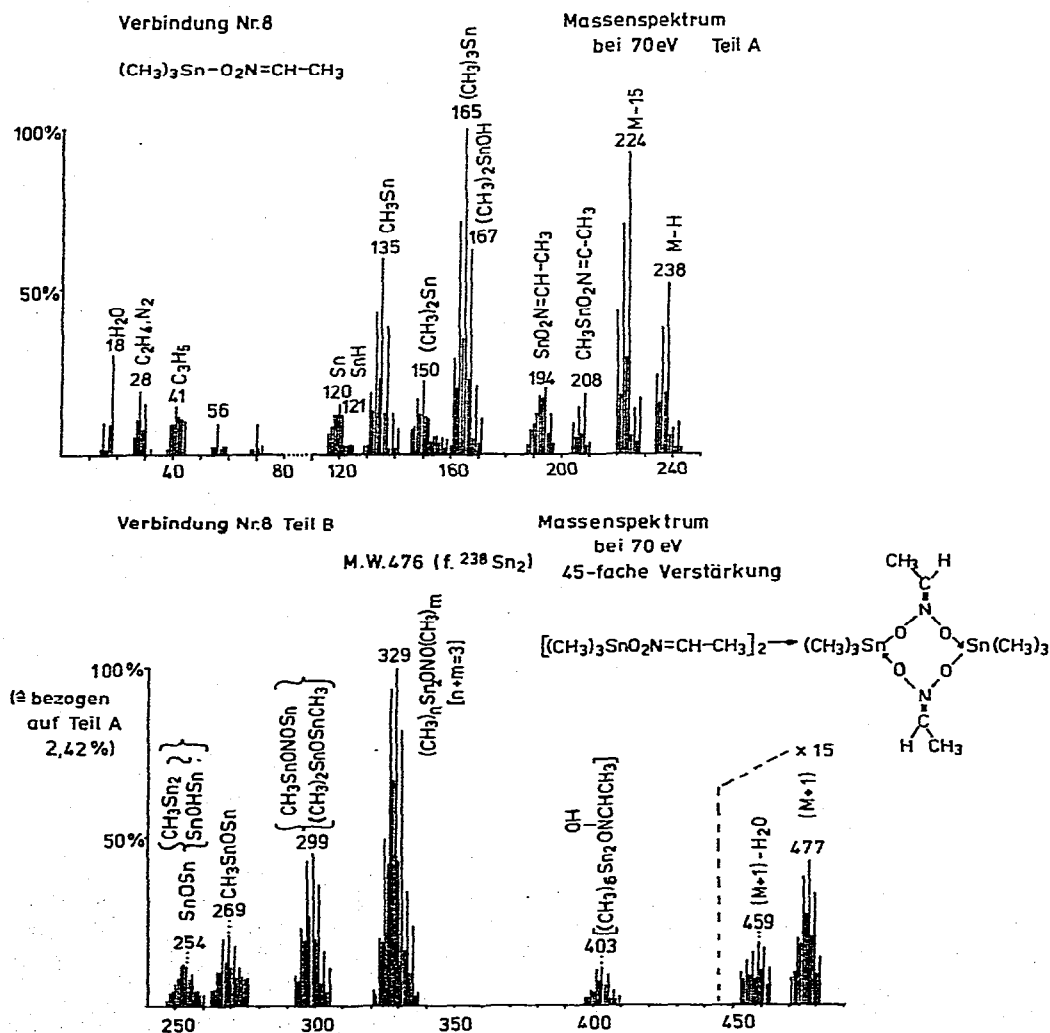
Betrachtet man die bei sehr grossem Ionenstrom und hohem Dampfdruck in der Ionenquelle aufgezeichneten Spektren, so erkennt man Sn_2^+ -Muster bis zu $\text{MZ} > 329$ (bezogen auf ^{118,120}Sn). Es sei an dieser Stelle vermerkt, dass auch bei anderen, eindeutig charakterisierten Zinnverbindungen, z.B. Me_3SnCl , noch weit über das Molekülion hinaus höhere Massenzahlen erscheinen, deren Zuordnung noch aussteht; dieses Auftreten höherer als dem Molekülion entsprechender Massenzahlen ist bei methylierten Zinnverbindungen signifikant²², wird jedoch in Äthylzinnderivaten seltener beobachtet.

Ein Vergleich der Spektren von $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{NCH}_2$ mit $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ zeigt grosse Ähnlichkeiten auf: sie sind bis auf m/e 210 und 224 geradezu identisch,

was man nur mit Methylradikal-Molekülonen-Reaktionen erklären kann.

Wie auch aus anderen Spektren von Organometall-propan-2-nitronaten ersichtlich wird, stellt die Gruppe $-\text{ON}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ eine Einheit grosser Stabilität in Verbindung mit einem Metallatom dar; dies kann als Hinweis auf Metall-Sauerstoffbindungen gewertet werden, da im reinen 2-Nitropropan kein Molekülon gefunden wird, bei Annahme einer Struktur nach II sollten grosse NO_2 -Peaks (MZ 46) bzw. $(M-46)^+$ Peaks erscheinen; dies wird jedoch in keinem der Spektren beobachtet.

Das Spektrum von $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{NCHCH}_3$ unterscheidet sich von allen übrigen durch das deutliche Auftreten eines M_2^+ -Molekülonen, das bei grösster elektronischer Signalverstärkung registriert wird. Im Bereich von m/e 420-480 lässt sich eine Zuordnung mit einer Unsicherheit von ± 1 Masseneinheit vornehmen, die grösste



Massenzahl im Spektrum in Fig. 2B kann demnach 478, 477 oder 476 sein (für $^{118,120}\text{Sn}_2$), d.h. entspricht $(M_2 + 1)^+$ bzw. M_2^+ . Die Bruchstücke 477–459 oder 459–403 werden durch das Erscheinen von m/e 18 bzw. 56 bestätigt. In Organozinnverbindungen $\text{R}_3\text{SnON}=\text{CR}'$, *O*-Trialkylstannyloximen, z.B. in $\text{Me}_3\text{SnON}=\text{C}_6\text{H}_{10}$, für das ebenfalls eine dimere Struktur vorgeschlagen wird²³, erscheint ein Molekülpeak, aber in dem für zwei Zinnatome charakteristischen Massenbereich erscheinen acht Gruppensignale, von denen zwei durch exakte Massenbestimmung festgelegt wurden: $\text{Me}_3\text{SnOSnMe}_3^+$, m/e 329; $\text{Me}_2\text{SnOSnMe}_3^+$, m/e 299. Beide Peaks finden sich auch in den Spektren (Fig. 2B) von $(\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{NCHCH}_3)_2$. Obwohl sich wegen der Analogie der gefundenen (ganzen) Massenzahlen eine gleichartige Zuordnung anbietet, möchten wir unseren im Spektrum erwähnten Alternativvorschlag mit Brücken zwischen den Zinnatomen, $(\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{NCHCH}_3)_2$ aufrecht erhalten. Die nunmehr nur *ein* Zinnatom enthaltenden Fragmente der MZ 238 $(\text{M}-\text{H})^+$, MZ 208 $(\text{MeSnO}_2\text{NCCH}_3)^+$ und 194 $(\text{SnO}_2\text{NCHCH}_3)^+$ legen weiterhin die Annahme einer Struktur I nahe, da für langkettige Nitroalkane ein $(\text{M}-46)^+ = (\text{M}-\text{NO}_2)^+$ -Peak anstelle des Molekülions erscheint²¹.

Unter den Organozinn-nitronaten zeigt $\text{Me}_3\text{SnO}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ als einziges Derivat einen Molekülpeak, zudem resultiert ein sehr einfaches Abbaumuster: neben $(\text{Me}_{1-3}\text{Sn})^+$ Ionen erscheinen nur noch 4 Isotopengruppen mit einem Zinnmuster.

Äthylzinn-nitronate fragmentieren ähnlich wie die eben beschriebenen Methylzinnverbindungen; hierbei wird häufig auch Hydridbildung festgestellt, z.B. $(\text{Et}_2\text{SnH})^+$ etc.

(b) Massenspektren der Organoblei-nitronate $\text{R}_3\text{PbO}_2\text{NCR}_1\text{R}_2$

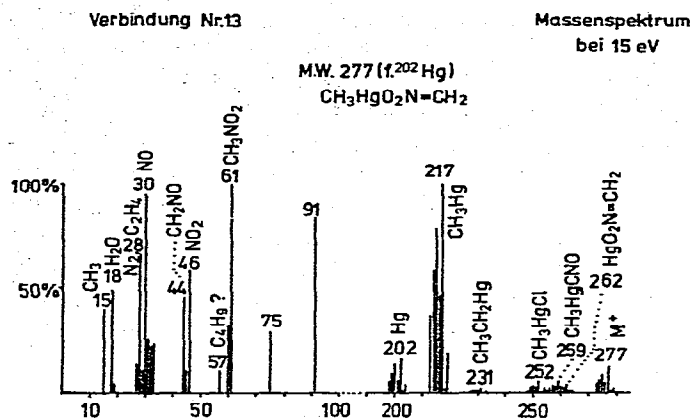
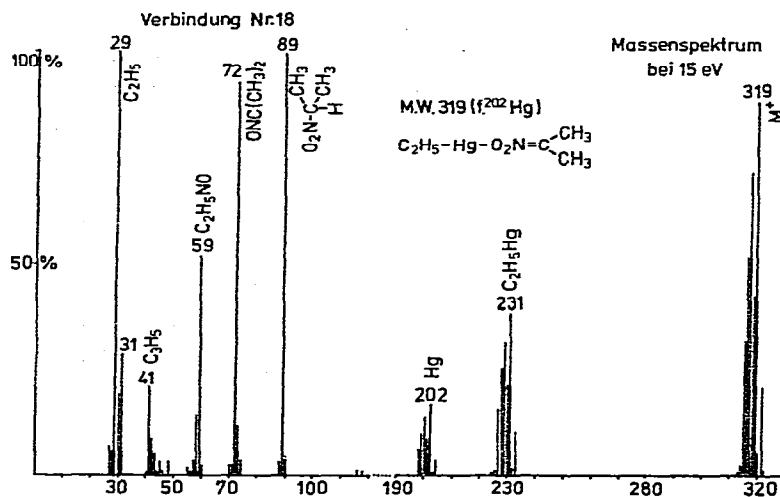
In fast allen Spektren findet man einen Molekülpeak, im Gegensatz zu den Spektren der Zinnverbindungen fehlen Bruchstücke, die aus Umlagerungs- und Aufbaureaktionen entstehen können. Der Abbau von Methylgruppen bzw. die Abstraktion von Protonen aus den Nitroalkanliganden oder den Alkylgruppen ist in Organobleiderivaten vergleichsweise unbedeutend.

(c) Massenspektren der Organoquecksilber-nitronate $\text{RHgO}_2\text{NCR}_1\text{R}_2$

Sie stellten die unbeständigste Verbindungsklasse in unseren Untersuchungen dar: umso überraschender war das Auftreten intensitätsstarker Molekülpeaks in ihren Massenspektren, z.B. von $\text{MeHgO}_2\text{NCH}_2$ (siehe Fig. 3). Den Erwartungen hingegen entsprach das Auftreten von Organoquecksilber-fulminat; die Bruchstücke $(\text{MeHgCNO})^+$ und $(\text{EtHgCNO})^+$ sind als intensitätsschwache Signale eindeutig nachweisbar, nur die Verbindung $\text{EtHgO}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ macht davon eine Ausnahme und stellt gleichzeitig ein ausserordentlich vereinfachtes Bild der Fragmentierung vor (Fig. 4).

Ein weiteres Eingehen auf die Spektren erscheint nach den Ausführungen über Zinn- und Bleinitronate nicht mehr erforderlich.

Insgesamt lassen sich in den hier beschriebenen Organometall-nitronatspektren wegen des Fehlens von Übergangssignalen (metastable peaks) keine eindeutigen Fragmentierungsschemata aufstellen, jedoch erlaubt die Bruchstückanalyse, gekoppelt mit Betrachtungen über die relative Intensität der Ionen, den Schluss, dass in Organometall-nitroalkanderivaten das Metallatom über ein Sauerstoffatom an einen Nitronatliganden gebunden ist.

Fig. 3. Massenspektrum von $\text{MeHgO}_2\text{NCH}_2$.Fig. 4. Massenspektrum von $\text{EtHgO}_2\text{NC}(\text{CH}_3)_2$.

EXPERIMENTELLER TEIL

(a) Spektren

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 Verschiebung δ (in ppm) beziehen sich auf das TMS-Signal, wobei zu niedrigeren Feldstärken negative Werte angegeben werden; Kopplungskonstanten werden in Hz angeführt.

Massenspektroskopische Untersuchungen wurden mit einem gekühlten, direkten Probeneinlasssystem an den Geräten Atlas CH4 bzw. Master 711 der Firma Varian MAT, Bremen, bei Ionisierungsenergien von 15 und 70 eV durchgeführt. Die Registrierung und Auswertung der Spektren erfolgte mit einem Varian Spectro-System 100.

TABELLE 4

ANALYSENDATEN DER ORGANOMETALL-NITRONATE (I)-(XVIII) (siehe Tabelle 1)

Verbindungen	H gef. (ber.) (%)	C gef. (ber.) (%)	N gef. (ber.) (%)	O gef. (ber.) (%)	M gef. (ber.) (%)
(I) $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{ON}(\text{O})=\text{CH}_2$	3.6 (3.5)	15.5 (15.4)	4.3 (4.5)	10.1 (10.2)	65.7 (66.4)
(II) $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{ON}(\text{O})=\text{CHCH}_3$	3.8 (4.0)	18.1 (18.4)	4.1 (4.3)	10.0 (9.8)	63.0 (63.5)
(III) $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}-\text{ON}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	4.6 (4.4)	21.2 (21.2)	4.2 (4.1)	9.3 (9.4)	60.4 (61.0)
(IV) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}-\text{ON}(\text{O})=\text{CH}_2$	4.7 (4.8)	23.7 (23.7)	3.7 (3.9)	8.7 (9.0)	57.7 (58.5)
(V) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}-\text{ON}(\text{O})=\text{CHCH}_3$	5.0 (5.1)	25.9 (26.0)	4.0 (3.8)	8.5 (8.7)	55.7 (56.3)
(VI) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Pb}-\text{ON}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	5.5 (5.5)	28.0 (28.2)	3.5 (3.6)	8.3 (8.4)	53.8 (54.2)
(VII) $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{ON}(\text{O})=\text{CH}_2$	5.1 (4.9)	21.7 (21.4)	6.1 (6.2)	13.9 (14.3)	53.4 (54.1)
(VIII) $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{ON}(\text{O})=\text{CHCH}_3$	5.7 (5.5)	25.0 (25.2)	5.7 (5.9)	13.2 (13.5)	50.3 (50.0)
(IX) $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{ON}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	5.8 (6.0)	28.4 (28.6)	5.7 (5.5)	12.3 (12.7)	47.4 (47.2)
(X) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{ON}(\text{O})=\text{CH}_2$	6.5 (6.4)	31.4 (31.6)	5.1 (5.2)	11.7 (12.0)	44.9 (44.7)
(XI) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{ON}(\text{O})=\text{CHCH}_3$	6.6 (6.7)	33.8 (33.9)	4.7 (4.9)	11.0 (11.3)	43.0 (42.0)
(XII) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{ON}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	7.2 (7.2)	36.9 (36.8)	4.9 (4.8)	10.7 (10.9)	40.5 (40.4)
(XIII) $\text{CH}_3\text{Hg}-\text{ON}(\text{O})=\text{CH}_2$	1.8 (1.8)	8.8 (8.7)	4.9 (5.1)	11.4 (11.6)	72.6 (72.7)
(XIV) $\text{CH}_3\text{Hg}-\text{ON}(\text{O})=\text{CHCH}_3$	2.3 (2.4)	12.2 (12.4)	4.7 (4.8)	10.7 (11.0)	69.6 (69.3)
(XV) $\text{CH}_3\text{Hg}-\text{ON}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	2.8 (3.0)	15.6 (15.8)	4.5 (4.6)	10.3 (10.5)	65.9 (66.0)
(XVI) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}-\text{ON}(\text{O})=\text{CH}_2$	2.3 (2.4)	12.1 (12.4)	4.7 (4.8)	10.8 (11.0)	69.6 (69.3)
(XVII) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}-\text{ON}(\text{O})=\text{CHCH}_3$	3.0 (3.0)	15.6 (15.8)	4.3 (4.6)	10.3 (10.5)	66.4 (66.0)
(XVIII) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}-\text{ON}(\text{O})=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	3.5 (3.5)	18.8 (19.1)	4.2 (4.4)	9.8 (10.1)	63.4 (63.2)

(b) Analysen

C-, H-, N-, O- und Metallanalysen führte die Firma A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, durch.

(c) Ausgangsmaterialien

Lösungsmittel wurden absolut wasserfrei und frisch von LiAlH_4 destilliert verwendet; Trialkylzinn-amine²⁴ $\text{R}_3\text{SnNR}'_2$ und Alkylquecksilber-amine²⁵ wurden nach Literaturvorschriften erhalten; $\text{Et}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde analog nach einer Vorschrift für $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ ²⁶ dargestellt: man erhält in 83% Ausbeute eine farblose, am Licht wenig beständige und mit Feuchtigkeit leicht hydrolysierbare Flüssigkeit vom Sdp._{0,1} 94.5–96°C. Die Verbindung konnte durch Analyse, ¹H-NMR- und Massenspektrum identifiziert werden.

(d) Darstellung von Organometall-nitronaten des Zinns, Bleis und Quecksilbers

Auf eine detaillierte Wiedergabe von Versuchsvorschriften für alle 18 Verbindungen soll hier verzichtet werden, da sich die experimentellen Bedingungen im wesentlichen gleichen; am Beispiel der Darstellung von Methylquecksilber-methylnitronat (XIII) soll das Verfahren kenntlich gemacht werden.

In einen sorgfältig getrockneten und mit Stickstoff gespülten 100 ml-Kolben, versehen mit Magnetührer und Tropftrichter, gibt man bei Stickstoffgegenstrom 10 ml Nitromethan p.a.; mit einem Methanol-Trockeneis-Bad wird auf -70°C gekühlt, danach gibt man 2 ml Methylquecksilbersilazan in einem Schwung zu. Nach wenigen Minuten fällt ein farbloser Niederschlag aus; man lässt langsam auf ca. 10° bis Raumtemperatur erwärmen und entfernt das gebildete Hexamethyl-

disilazan und überschüssiges Nitromethan im Hochvakuum. Es hinterbleiben farblose, schön ausgebildete Kristalle, die sich jedoch manchmal am Licht während des Trocknens schwach gelblich verfärben.

Die Substanz ist in Äther und Benzol löslich; in Lösung tritt jedoch nach wenigen Minuten schlagartig eine Umwandlung des Nitronats in das bekannte Methylquecksilberfulminat ein: dieses fällt kristallin aus und kann mit den üblichen analytischen und spektroskopischen Methoden nachgewiesen werden. Die gleiche Umwandlung erleidet Methylquecksilber-nitromethanid in Festsubstanz zwischen den CsJ-Platten im Strahlengang eines IR-Spektrometers; dieser Vorgang kann zeitabhängig verfolgt werden.

DANK

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn durchgeführt. Frau E. Müller, Herrn K. Kunkel und Herrn F. Schmock danken wir für ihre Mitarbeit; die Arbeiten wurden zusätzlich finanziell unterstützt durch den VCI "Fonds der Chemischen Industrie e.V." (für J.L.) und durch die Schering AG, Werk Bergkamen (für G.L.), denen hiermit unser Dank ausgesprochen wird.

LITERATUR

- 1 G. G. Petukhov, *Sb. Stat. Obshch. Khim.*, 11 (1953) 939.
- 2 M. V. Kashutina und O. Yu. Okhlobystin, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 5.
- 3 I. U. Nef, *Liebigs Ann. Chem.*, 280 (1894) 264, 334.
- 4 L. Wöhler, *Chem. Ber.*, 38 (1905) 1351; 43 (1910) 754.
- 5 W. Beck, K. Schorpp und F. Kern, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 43.
- 6 J. Lorberth, Dissertation, Universität München, 1965.
- 7 K. Jones und M. F. Lappert, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 295.
- 8 V. I. Bregadze, T. I. Ivanova, L. A. Leiters, L. V. Okhlobystina und O. Yu. Okhlobystin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 7 (1971) 1505.
- 9 A. K. Prokofev, V. I. Bregadze u. O. Yu. Okhlobystin, *Russ. Chem. Rev.*, 39 (1970) 196.
- 10 N. Kornblum und R. A. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 2681.
- 11 R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1959.
- 12 L. Verdonck und G. P. van der Kelen, *Z. Elektrochem.*, 69 (1965) 478.
- 13 J. Lorberth und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 111.
- 14 H. Spiesecke und W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, 35 (1961) 722, 731.
- 15 J. Lorberth und M.-R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.
- 16 E. Amberger, M.-R. Kula und J. Lorberth, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 145.
- 17 Z. Buczkowski und T. Urbanski, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 1187.
- 18 N. Jonathan, *J. Mol. Spectrosc.*, 7 (1961) 105.
- 19 H. Feuer, C. Savides und C. N. R. Rao, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 431.
- 20 G. Lange, Dissertation, Universität Marburg/Lahn, 1972.
- 21 R. T. Aptin, M. Fischer, D. Becher, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 (1965) 4888.
- 22 G. Lange und J. Lorberth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 23 P. G. Harrison und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 175.
- 24 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 235.
- 25 J. Lorberth und F. Weller, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 145.
- 26 O. J. Scherer und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 490.