

## METALLOORGANISCHE DIAZOVERBINDUNGEN

### VI\*. ORGANISCHE BLEIDIAZOALKANE $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{R}$

RAINER GRÜNING und JÖRG LORBERTH

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, 3550 Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. April 1974)

#### Summary

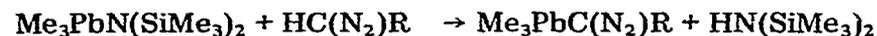
By treating silazane derivatives of lead with aliphatic diazoalkanes the preparation of a series of organometallic lead compounds, derivatives of diazomethane, diazoacetic ester, diazoacetone and diazoacetophenone is reported and characterized by their  $^1\text{H}$  NMR, mass and IR spectra and elemental analyses; the interpretation of the mass spectrum of  $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$  is revised.

#### Zusammenfassung

Durch Reaktion von Silazanderivaten des Bleis mit aliphatischen Diazoverbindungen lassen sich eine Reihe von metallorganischen Bleiverbindungen darstellen: Derivative von Diazomethan, Diazoessigester, Diazoacetone und Diazoacetophenon werden beschrieben und durch  $^1\text{H}$ -NMR-, Massen- und IR-Spektren sowie durch Elementaranalysen charakterisiert; das Massenspektrum von  $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$  wird revidiert.

#### I. Einleitung

Diazoalkane der 4. Hauptgruppe sind bereits in grosser Anzahl dargestellt worden, dabei liegt die Zahl der Verbindungen von Si, Ge oder Sn über der der Bleiverbindungen [1]; dies ist, abgesehen von präparativen Schwierigkeiten, nicht zuletzt durch die grössere Instabilität und Empfindlichkeit der Pb—C-Bindung gegenüber Wasser, Sauerstoff und Licht bedingt. Dennoch wurde über neuere Reaktionen die Darstellung einiger Bleidiazoalkane möglich:



\* Teil V. siehe Lit. 4.

Das Diazomethanderivat  $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$  tritt dabei nur zweifach metallorganisch substituiert auf, ähnlich wie in früheren Arbeiten über metallorganische Diazomethane [2,3]. Organobleidiazookane sind von relativ guter Stabilität [4] und können zu weiteren Reaktionen herangezogen werden; als 1,3-Dipol liess sich Trimethylbleidiazooessigester weiter zur Darstellung von cyclischen Produkten wie Pyrazolen und Pyrazolinen verwenden [5,6].

## II. Massenspektren

Massenspektren wurden bei 15 und 70 eV aufgenommen; wie aus früheren Arbeiten hervorgeht [2,4] werden bei allen Bleidiazookanen eine bzw. drei Methylgruppen bevorzugt abgegeben. Rekombinationen zu peralkylierten Bleiverbindungen werden kaum beobachtet, vielmehr treten als Folgeprodukte von Methylradikalen im Falle des Diazoessigesters und des Diazomethans  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9^+$  etc. im Spektrum auf. Unterhalb der Massenzahl 208(Pb) findet man die für organische Diazookane typischen Fragmente, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Ab  $m/e$  208 treten nur noch metallorganische Fragmente auf, die an dem Isotopenverhältnis  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}/^{208}\text{Pb} = 1/1/2$  gut zu erkennen sind. Es finden sich bei  $m/e$  208, 223, 238 und 253 sehr intensive Peaks, die von den Bruchstücken  $\text{Pb}^+$ ,  $\text{MePb}^+$ ,  $\text{Me}_2\text{Pb}^+$  und  $\text{Me}_3\text{Pb}^+$  herrühren und in allen vier Spektren charakteristisch durch den Abbau von Methylgruppen entstehen. Unterhalb des Molekülpeaks sind Bruchstücke mit der Massenzahldifferenz 15 zu erkennen, dabei werden bevorzugt eine bzw. drei Methylreste abgegeben.

Ein relativ einfach gegliedertes Spektrum des sehr thermolabilen  $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ , mit dem eine früher gegebene Interpretation revidiert wird, ist in Fig. 1 wiedergegeben.

### *Bis(trimethylblei)diazomethan, $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$*

Im Gegensatz zu unseren früheren Arbeiten wird das Auftreten eines Molekülpeaks beobachtet; schrittweiser Abbau von Methylgruppen unter Erhalt der

TABELLE 1  
MASSENSPEKTREN DER BLEIDIAZOALKANE

| $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ | $m/e$ | $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ | $m/e$ | $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COMe}$ | $m/e$ | $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$ | $m/e$ |
|---------------------------------------|-------|---|-------|--|-------|---|-------|
| $\text{CH}_3^+$                       | 15    | $\text{CH}_3^+$   | 15    | $\text{CH}_3^+$                                | 15    | $\text{CH}_3^+$   | 15    |
| $\text{N}_2^+$                        | 28    | $\text{N}_2^+$  | 28    | $\text{N}_2^+$                                 | 28    | $\text{N}_2^+$  | 28    |
| $\text{C}_3\text{H}_5^+$              | 41    | $\text{C}_3\text{H}_5^+$                                | 41    | $\text{COCH}_3^+$                              | 43    | $\text{C}_4\text{H}_9^+$                                  | 50    |
| $\text{C}_4\text{H}_9^+$              | 57    | $\text{OC}_2\text{H}_5^+$                               | 45    | $\text{HCOCH}_3^+$                             | 44    | $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}^+$                        | 69    |
|                                       |       | $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}^+$                      | 69    | $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}^+$             | 69    | $\text{C}_6\text{H}_5^+$                                  | 77    |
|                                       |       | $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}^+$           | 114   | $\text{HC}(\text{N}_2)\text{COMe}^+$           | 84    | $\text{CC}_6\text{H}_5^+$                                 | 89    |
|                                       |       |   |       |  |       | $\text{HCC}_6\text{H}_5^+$                                | 90    |
|                                       |       |   |       |  |       | $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5^+$                       | 92    |
|                                       |       |   |       |  |       | $\text{COC}_6\text{H}_5^+$                                | 105   |
|                                       |       |   |       |  |       | $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CC}_6\text{H}_5^+$            | 130   |
|                                       |       |   |       |  |       | $\text{HC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5^+$           | 146   |
|                                       |       |   |       |  |       | $\text{CH}_3\text{C}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5^+$ | 161   |

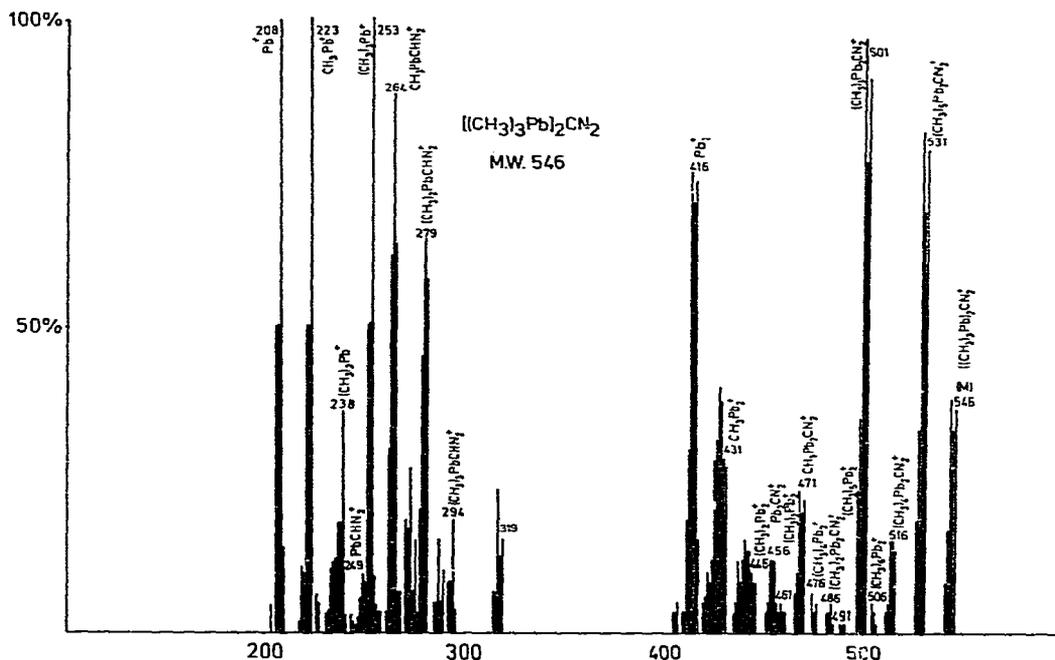


Fig. 1. Massenspektrum von  $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ .

Diazogruppierung liefert stabile Fragmente mit  $\text{Pb}-\text{CN}_2$ -Bindungen:  $m/e$  546, 531, 516, 501, 486, 471, 456. Wie in den Spektren anderer Trimethylblei-diazoalkane (eine Ausnahme bildet nur  $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ ) wird die Bildung und der Abbau von Hexamethyldiplumban beobachtet; jedoch haben die Fragmente  $\text{Me}_{6-n}\text{Pb}_2\text{CN}_2$  gegenüber den Bruchstücken  $\text{Me}_{6-n}\text{Pb}_2$  wesentlich grössere Intensitäten. Diese Tatsache kann man dahingehend interpretieren, dass die Diazogruppierung einen stabilisierenden Einfluss auf das gesamte Blei-Kohlenstoffgerüst hat und dass die  $\text{Me}_{6-n}\text{Pb}_2$ -Fragmente aus thermischen Sekundärreaktionen in der Ionenquelle entstanden sein könnten.

Im Spektrum von  $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$  treten nun interessanterweise auch Ionen von monomerem, bisher nicht in Substanz gefassten  $\text{Me}_3\text{PbCHN}_2$  sowie die durch Methylradikalabspaltung gebildeten Ionen bei  $m/e$  294, 279, 264 und 249 auf.

#### Trimethylblei-diazoacetone, $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COMe}$

Die Verbindung zeigt eine deutliche Abnahme der Stabilität; neben den bereits bekannten Methylbleifragmenten und den verbindungspezifischen Bruchstücken fällt auch hier die Rekombination von Trimethylbleiradikalen auf, die zu einer Serie von Peaks von  $m/e$  506 [ $\text{Me}_6\text{Pb}_2^+$ ] bis zu 416 ( $\text{Pb}_2^+$ ) führt. Der Molekülpeak und die um Methylgruppen verminderten Bruchstücke sind von geringerer Intensität.

#### Trimethylblei-diazoacetophenon, $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$

Hier finden wir ein recht weitgespanntes Massenspektrum: Im Bereich der metallorganischen Fragmente treten neben bekannten Methylbleibruchstücken

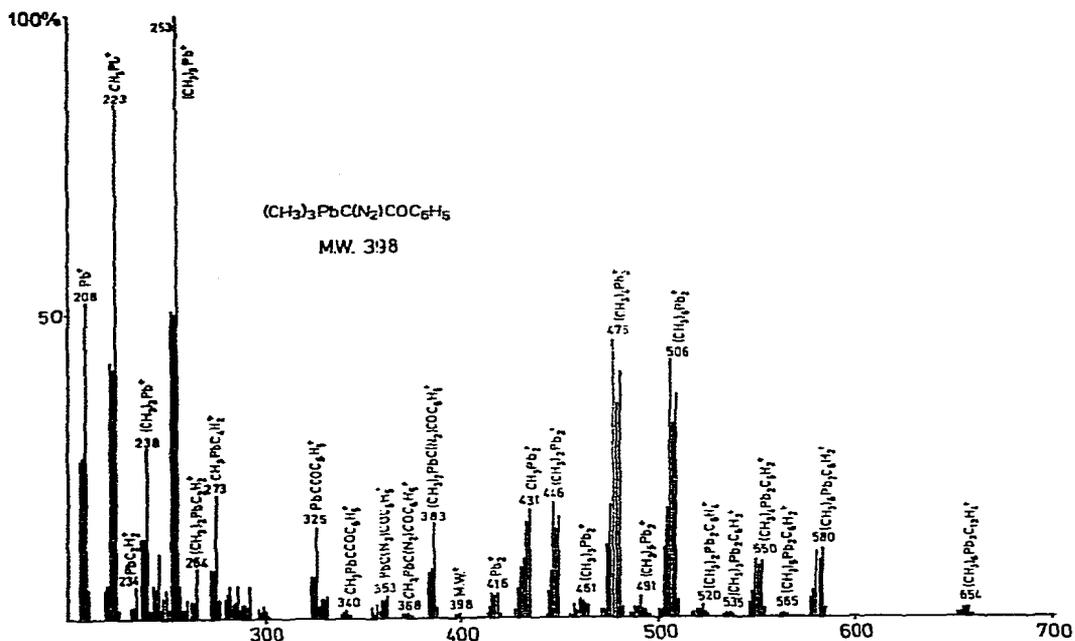
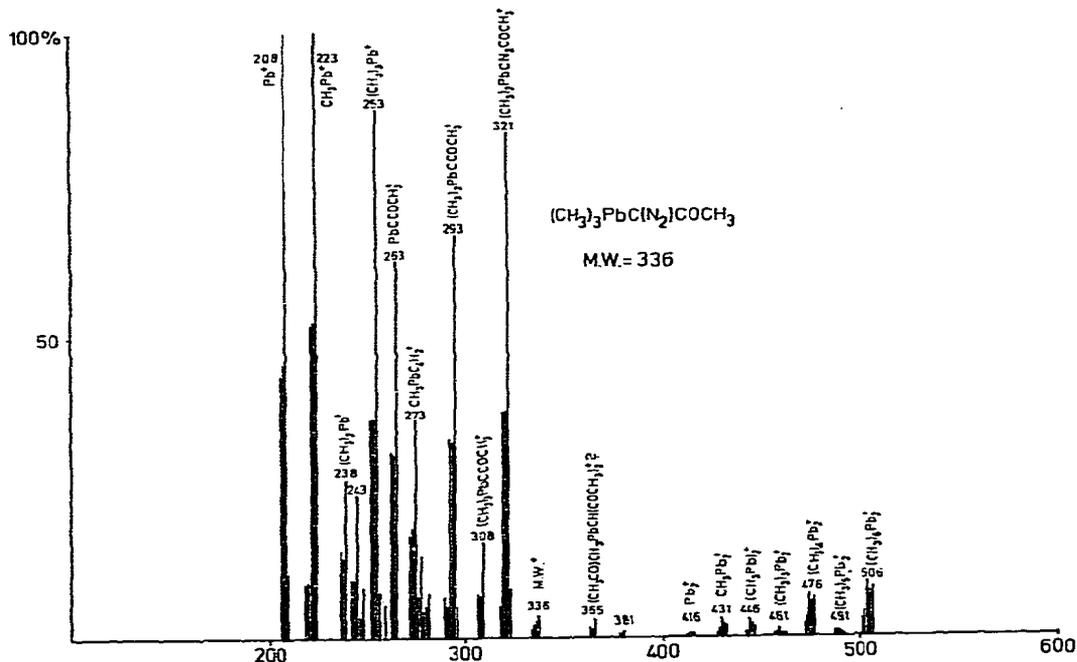


Fig. 2. Massenspektren von  $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COCH}_3$  und  $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$ .

Peaks bei  $m/e$  220 ( $\text{PbC}^+$ ), 234 ( $\text{PbC}_2\text{H}_2^+$ ), 264 ( $\text{Me}_2\text{PbC}_2\text{H}_2^+$ ) und 273 ( $\text{MePbC}_4\text{H}_2^+$ ) auf, die durch Rekombination mit Benzolringfragmenten entstanden sein dürften; die vermutete Rekombination ist oberhalb des Molekülpeaks bei  $m/e$  398 stark ausgeprägt. Es sind Bruchstücke wie  $(\text{Me}_2\text{Pb})_2\text{C}_6\text{H}_2^+$  (550) und  $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{C}_6\text{H}_2^+$

TABELLE 2

IR-DATEN VON DIAZOALKANEN UND ORGANOBLEIDIAZOALKANEN  $X_2X'Pb-Y^a$  (in  $cm^{-1}$ )

|                            | $\nu(CH)$                  | $\nu_{as}(CN_2)$           | $\nu(CO)$ | $\delta(CH_3)$             | $\nu_s(PbX)$ | $\nu_{as}(PbX)$ | $\nu(PbX')$ | $\nu(PbY)$ |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------|----------------------------|--------------|-----------------|-------------|------------|
| $CH_2N_2$                  | 3080 s<br>3250 s           | 2120 s<br>2240 s<br>2300 m |           | 1400 s<br>1440 s           |              |                 |             |            |
| $[(CH_3)_3Pb]_2CN_2$       |                            | 1950                       |           |                            | 480 m        | 450 m           |             | 558 m      |
| $HC(N_2)CO_2Et$            | 2920 m<br>3110 m           | 2110 s                     | 1687 s    | 1400 s<br>1465 m           |              |                 |             |            |
| $(CH_3)_3PbC(N_2)CO_2Et$   |                            | 2050 s                     | 1675 s    | 1370 m<br>1440 w<br>1460 w | 490 m        | 465             | 470 m       | 514 m      |
| $HC(N_2)COCH_3$            | 3090                       | 2105 s                     | 1645 s    | 1425 w<br>1370 s           |              |                 |             |            |
| $(CH_3)_3PbC(N_2)COCH_3$   | 2935                       | 2012 s                     | 1570      | 1388 m<br>1393 m           | 485 (sh)     | 450 m           | 470 s       | 523 w      |
| $HC(N_2)COC_6H_5$          | 3060 s                     | 2100 m                     | 1622 m    | 1360 s<br>1450 s           |              |                 |             |            |
| $(CH_3)_3PbC(N_2)COC_6H_5$ | 2910 m<br>3000 m<br>3040 m | 2020 m                     | 1588      | 1355 s<br>1440 s           | 483 s        | 465 s           | 470 (sh)    | 548 w      |

<sup>a</sup> X resp. Y sind verschiedene C-Atome eines Molekuls  $X_2X'Pb-Y$  mit  $C_g$ -Symmetrie.

(580), aber auch  $(Me_3Pb)_2C_{12}H_6^+$  bei 654, wobei deren Herkunft aus einem Dimeren nicht ausgeschlossen ist, zu finden. Erwähnenswert ist noch bei den um die Massendifferenz 15 unterschiedlichen Fragmenten eine schrittweise Wasserstoffabspaltung, die sich in einer Zunahme von Peaks äussert, die zu einem Hauptfragment gehören (Fig. 2).

### III. Schwingungsspektren und $^1H$ -NMR Spektren

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 und 3 wiedergegeben; IR-Spektren von Diazoalkanen haben starke Absorptionen im Bereich um  $2100\text{ cm}^{-1}$ , die der  $\nu_{as}(CN_2)$  zuzuordnen sind. Durch Ligandeneinflüsse wird ihre Lage in gewissen Grenzen verändert; neben dieser markanten Bande werden bei Diazoalkanen der

TABELLE 3

 $^1H$ -NMR-DATEN VON ORGANOBLEIDIAZOALKANENBezogen auf Locksignal Benzol  $-7.37\text{ ppm}$  und auf TMS-Signal umgerechnet.

|                    | $[Me_3Pb]_2CN_2$   | $Me_3PbC(N_2)CO_2Et$ | $Me_3PbC(N_2)COCH_3$ | $Me_3PbC(N_2)COC_6H_5$ |
|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| $J(^{207}Pb-CH_3)$ | 66 Hz              | 72 Hz                | 70 Hz                | 70 Hz                  |
| $J(OCH_2-CH_3)$    |                    | 7 Hz                 |                      |                        |
| $\delta(Pb-CH_3)$  | $-1.03\text{ ppm}$ | $-0.867\text{ ppm}$  | $-1.2\text{ ppm}$    | $-1.02\text{ ppm}$     |
| $\delta(OCH_2-C)$  |                    | $-4.0\text{ ppm}$    |                      |                        |
| $\delta(OC-CH_3)$  |                    | $-0.967\text{ ppm}$  |                      |                        |
| $\delta(COCH_3)$   |                    |                      | $-2.2\text{ ppm}$    |                        |
| $\delta(COC_6H_5)$ |                    |                      |                      | $-7.1\text{ ppm}$      |

Art  $R_1C(N_2)COR_2$  um  $1700\text{ cm}^{-1}$  intensive Absorptionen der  $\nu(C=O)$  Valenzschwingung gefunden; gegenüber einfachen Ketonen ist sie zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Eine vollständige Zuordnung der bandenreichen Spektren ist nur schwer möglich: C—H-Deformationsschwingungen im Bereich um  $1400\text{ cm}^{-1}$  sowie Blei—Kohlenstoff-Valenzschwingungen um  $500\text{ cm}^{-1}$  werden noch durch komplexe Gerüst- und Deformationsschwingungen ab  $1400\text{ cm}^{-1}$  (fingerprint-Region) überlagert.

Teilweise trat unter den Bedingungen der IR-Spektroskopie Zersetzung ein, was sich durch veränderte Spektren bei mehrmaligem Registrieren bemerkbar machte. Die grosse Empfindlichkeit der Substanzen gegenüber Sauerstoff, Wasser und Wärme schloss eine Aufnahme der Ramanspektren aus.

#### IV. Experimentelles

##### 1. Spektren und Analysen

Spektren und Analysen wurden wie in früher beschriebenen Arbeiten [2] vorgenommen. Die Daten der Elementaranalysen sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

##### 2. Ausgangsverbindungen

Lösungsmittel wurden frisch destilliert über  $LiAlH_4$  eingesetzt; alle Versuche erfolgten entweder im Vakuum oder unter Inertgasatmosphäre. Das für alle Endprodukte verwendete Trimethylbleisilazan wurde nach Vorschrift [7] hergestellt; um eine Steigerung der Ausbeute zu erzielen wurde für Natrium- das Lithium-silazan eingesetzt. Diazomethan erhielten wir über *N*-Nitrosomethylharnstoff, es diente ferner zur Herstellung von Diazoacetophenon (Fp.  $49^\circ$ ) und Diazoacetone, das vor der Umsetzung frisch destilliert wurde (Sdp.  $49^\circ/13\text{ mm Hg}$ ). Diazoessigester wurde von der Firma Merck bezogen.

##### 3. Bis(trimethylblei)diazomethan, $(Me_3Pb)_2CN_2$

6.7 g (16.3 mmol) Trimethylbleisilazan werden in 50 ml wasserfreiem Äther gelöst und ca. 0.1 mol  $CH_2N_2$  zukondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch 1 h gerührt, flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Man erhält ein hellgelbes Öl, das sich bei Abkühlung in einen Feststoff umwandelt: Fp.  $12\text{--}13^\circ$ . Die Verbindung lässt sich nicht destillieren; ein Versuch endete mit explosionsartiger Zersetzung.

##### 4. Trimethylbleidiazoessigester, $Me_3PbC(N_2)CO_2Et$

4.5 g (13.3 mmol) Trimethylbleisilazan werden in 50 ml absol. Äther gelöst. Mit einer Pipette tropft man 1.5 g (13.3 mmol) Diazoessigester zu; nach dem Eintropfen fällt augenblicklich ein gelber Niederschlag aus. Man zieht den Äther sofort im Vakuum ab; es verbleiben gelbe Kristalle, die sich rasch dunkel verfärben. Man wäscht mit wenig Äther mehrmals aus und trocknet im Vakuum: Gelbe bis orangefarbene Kristalle, die unter  $N_2$ -Atmosphäre beständig sind. Fp.  $56\text{--}58^\circ$ ; Sdp.  $62\text{--}67^\circ/3\text{ mm Hg}$ .

##### 5. Trimethylbleidiazoacetone, $Me_3PbC(N_2)COMe$

8.2 g (20 mmol) Trimethylbleisilazan werden in ca. 100 ml absol. Äther

TABELLE 4  
ELEMENTARANALYSEN

| Verbindung  | Analysen gef. (ber.) (%) |                |                |                |                  |
|---|--------------------------|----------------|----------------|----------------|------------------|
|   | C                        | H              | N              | O              | Pb               |
| $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$   | 22.29<br>(23.00)         | 3.29<br>(3.84) | 7.14<br>(7.67) | (8.85)         | 57.12<br>(56.64) |
| $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{CN}_2$                     | 15.24<br>(15.43)         | 3.17<br>(3.31) | 4.96<br>(5.15) |                | 76.34<br>(76.11) |
| $(\text{CH}_3)\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COCH}_3$            | 21.67<br>(21.48)         | 3.69<br>(3.58) | 8.18<br>(8.36) | 5.01<br>(4.77) | 61.93<br>(61.81) |
| $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$ | 33.27<br>(33.25)         | 3.55<br>(3.52) | 7.18<br>(7.05) | 4.31<br>(4.03) | 51.87<br>(52.15) |

auf  $-30^\circ$  vorgekühlt und mit 2 g (20 mmol) in 20 ml absol. Äther gelöstem Diazoacetone tropfenweise versetzt. Man lässt über Nacht bei  $-20^\circ$  stehen, zieht das Lösungsmittel ab und trocknet im Vakuum: Gelbe Kristalle, die an der Luft unter Schwarzfärbung zerfließen. Ein konkreter Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, ab Raumtemperatur findet Zersetzung statt.

#### 6. Trimethylbleidiazacetophenon, $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$

8.2 g (20 mmol) Trimethylbleisilazan werden in ca. 50 ml absol. Äther — gelöst und eine Lösung von 3 g (20 mmol) Diazoacetophenon in 20 ml absol. Äther langsam zugetropft: Es fällt sofort ein rotbrauner Niederschlag aus, der unter Kühlung abgefrittet und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält ein rotbraunes, kristallines Pulver, Zers. Punkt  $110^\circ$ .

#### Dank

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn, durchgeführt. Unterstützung erfuhren unsere Arbeiten durch den VCI "Fonds der Chemischen Industrie e.V.," und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die eine Forschungsbeihilfe (für R.G.) gewährte; ihnen sei hiermit unser Dank ausgesprochen.

#### Literatur

- 1 M.F. Lappert und J.S. Poland, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1971) 397.
- 2 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 303.
- 3 M.F. Lappert, J. Lorberth und J.S. Poland, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2954.
- 4 R. Grüning und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 213.
- 5 A.G. Brook und P.F. Jones, *J. Canad. Chem. Soc.*, 11 (1971) 1.
- 6 R. Grüning, Diplomarbeit, FB Chemie Marburg, 1973.
- 7 O. Scherer und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 490.
- 8 G. Lange, Diplomarbeit, FB Chemie Marburg, 1972.