

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE III*. DIAZOALKANE MIT GERMANIUM, BLEI UND DEN IIB-ELEMENTEN ZINK, CADMIUM UND QUECKSILBER ALS SUBSTITUENTEN

JÖRG LORBERTH

Institut für Anorganische Chemie der Philipps-Universität Marburg (Lahn), Gutenbergstr. 18 (Deutschland)
(Eingegangen den 5. Oktober 1970)

SUMMARY

The preparation and the properties of organometallic diazoalkanes, obtained via the reaction of diazoalkanes with organometallic amino derivatives, are reported: $\text{Me}_3\text{MC}(\text{R}')\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Pb}$; $\text{R}'=\text{Me}_3\text{M}, \text{CO}_2\text{Et}$), $\text{RHgC}(\text{R}')\text{N}_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}'=\text{RHg}, \text{CO}_2\text{Et}$), $\text{M}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ and $[\text{MCN}_2]_n$, where $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$. The structures of these compounds are discussed on the basis of their IR, ^1H NMR and mass spectra.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung und die Eigenschaften metallorganischer Diazoalkane, zugänglich gemacht durch die Umsetzung von metallorganischen Aminen mit Diazoalkanen, werden für folgende Verbindungen beschrieben: $\text{Me}_3\text{MC}(\text{R}')\text{N}_2$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Pb}$; $\text{R}'=\text{Me}_3\text{M}, \text{CO}_2\text{Et}$), $\text{RHgC}(\text{R}')\text{N}_2$ ($\text{R}=\text{Me}, \text{Et}$; $\text{R}'=\text{RHg}, \text{CO}_2\text{Et}$), $\text{M}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ und $[\text{MCN}_2]_n$ für $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cd}$ und Hg . Die Strukturen der erhaltenen Verbindungen werden anhand ihrer IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren diskutiert.

A. EINLEITUNG

Abgesehen von der grossen Zahl organischer aliphatischer Diazoverbindungen, die am α -Kohlenstoffatom, benachbart zur Diazogruppierung, organische Liganden besitzen, existiert nur eine begrenzte Anzahl von Verbindungen mit metallorganischen Substituenten, über die zusammenfassend in einem aktuellen Artikel berichtet wird¹. Metallorganische Diazoalkane besitzen als charakteristische Liganden die CN_2^- -Gruppe, als metallische Komponente wurden Lithium, Natrium, Silicium, Germanium, Zinn, Silber und Quecksilber, zum Teil in Form ihrer metallorganischen Derivate, an die Diazogruppe gebunden.

Bei metallorganischen Diazoalkanen ist hervorzuheben: (a) ihre beachtliche thermodynamische Stabilität, die in erklärbarer Weise vom metallorganischen

* Für II. Mitteilung siehe Ref. 7.

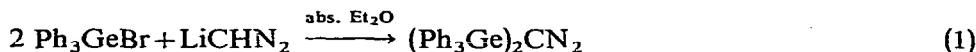
Substituenten abhängt und damit variiert werden kann, (b) ihre erhöhte chemische Reaktivität in 1,3-dipolaren Additionsreaktionen mit Dipolarophilen und in Substitutionsreaktionen, bei denen der CN_2^- -Ligand auf andere metallorganische Gruppen übertragen wird, (c) ihre hervorragende Eignung zur Erzeugung kurzlebiger, reaktiver Zwischenstufen, z.B. metallorganischer Carbene bzw. Carbenoide oder sogar von Carbynen, Vertretern des formal einbindigen Kohlenstoffs.

Die CN_2^- -Gruppe ist isoelektronisch zum Azid-Anion N_3^- , die Molekülspektroskopie metallorganischer Diazoalkane sollte daher viele Ähnlichkeiten mit der metallorganischer Azide aufweisen, eine Hypothese, die wir im wesentlichen bestätigen konnten. Nach der Beschäftigung mit metallorganischen Aziden²—einer erstaunlich beständigen und chemisch wenig attraktiven Verbindungsklasse—wandte sich unser Interesse metallorganischen Diazoalkanen zu, von denen wir uns letztlich noch die Lösung der Fragen zur Existenz stabiler und leicht nachweisbarer Derivate des "Isodiazomethans" versprochen.

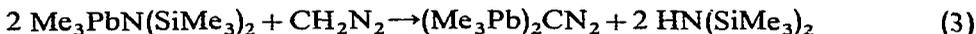
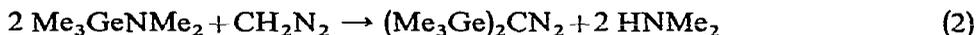
B. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Organogermanium- und Organobleidiazalkane

Von den Elementen der 4. Hauptgruppe des Periodensystems waren Diazoalkane von Silizium und Zinn^{1,3-5} beschrieben; das erste Germaniumderivat konnte vor kurzem über die Lithiumsalz-Methode erhalten werden⁶:



Zur Vervollständigung einer Reihe von Trimethylmetall-Derivaten $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{CN}_2$ und um zu vergleichenden Aussagen über die Diazoalkane der 4. Hauptgruppe zu kommen, wandten wir zur Synthese der noch fehlenden Vertreter die Amin-Eliminierungsmethode an, die sich schon zur Darstellung entsprechender Zinnverbindungen bewährt hatte^{3,7}:



Aminogermane sind im allgemeinen etwas reaktionsträger als die homologen Zinn- und Bleiverbindungen, daher erforderten die Umsetzungen mit Pseudosäuren wie Diazomethan und Diazoessigsäureäthylester etwas rigorosere Reaktionsbedingungen. Mit Ausnahme der Silylverbindung $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$, die eine Sonderstellung einnimmt^{3,5}, existieren von den Elementen der IVB-Gruppe nur zweifach metallorganisch substituierte Diazomethane, deren thermodynamische Stabilität vom Silizium zu Blei hin abnimmt, was mit der geringeren Bindungsenergie in der Metall-Kohlenstoffbindung in Zusammenhang zu bringen ist.

Die chemischen Verschiebungen der metallgebundenen Alkylgruppen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen (s. experimenteller Teil) gleichen etwa denen entsprechender Organometallazide⁸, eine Analogie, die aufgrund der Isosterie-Beziehung CN_2^- und N_3^- zu erwarten war.

Bei Betrachtung der IR-Spektren innerhalb der Reihe $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{CN}_2$ für $\text{M} = \text{Silizium bis Blei}$ lässt sich die elektronenschiebende Wirkung der Trimethyl-

metallgruppe deutlich am Gang der IR-Frequenz $\nu(\text{CN}_2)$ verfolgen, die den induktiven Einfluss des metallorganischen Liganden klar abgestuft wiedergibt. Der organische Ligand am Metallatom ist dabei ohne Einfluss, wie wir am Beispiel einer Reihe von analogen Trialkyl- und Triarylzinnverbindungen zeigen konnten⁶, hingegen macht sich die Einführung einer anderen homologen $\text{Me}_3\text{M}'$ -Gruppe deutlich bemerkbar:

TABELLE 1

IR-DATEN METALLORGANISCHER DIAZOALKANE $(\text{R}_3\text{M})_2\text{CN}_2$

| Diazoalkan | $\nu(\text{CN}_2)$ (cm^{-1}) |
|--|---|
| <i>Organozinnerivate</i> $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ | |
| $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ | 2000 |
| $(\text{Et}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ | 2000 |
| $(n\text{-Bu}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ | 2000 |
| $(\text{Ph}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ | 2000 |
| $(\text{Me}_3\text{Sn})(\text{Me}_3\text{Si})\text{CN}_2$ | 2022 |
| <i>IVB-Metallderivate</i> $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{CN}_2$ | |
| $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ | 2070 |
| $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$ | 2050 |
| $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ | 2000 |
| $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ | 1950 |

Vertreter von organometallsubstituierten Diazoalkanen des Typs $\text{R}_3\text{MC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ waren für die Elemente Silizium und Zinn bereits bekannt^{4,7}; wir vervollständigten die Reihe für die IVB-Elemente durch folgende Umsetzungen:



Schöllkopf und Mitarbeitern⁹ gelang kürzlich der Nachweis für das intermediäre Auftreten des relativ instabilen Lithium-diazoessigsäureesters nach folgender Reaktionsführung:



M = Si und Sn

Es gelang uns nicht, die in Gl. (5) erhaltene Verbindung $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ auf dem eben beschriebenen Reaktionsweg zu erhalten, obwohl bei sehr schonenden Bedingungen ("Trapp-Gemisch" von -100° , langsames Erwärmen auf Raumtemperatur über Stunden) gearbeitet wurde:



Die Gruppe der metallorganisch substituierten Diazoessigsäureester zählt seit ihrer Entdeckung durch Buchner¹⁰ im Jahre 1895 zu den wohlbekanntesten Verbin-

TABELLE 2

IR-DATEN METALLORGANISCHER DIAZOALKANE R-C(N₂)CO₂Et UND VERWANDTER VERBINDUNGEN

| Substituent R | Lit. | $\nu(\text{CN}_2)$ (cm ⁻¹) | $\nu(\text{C=O})$ (cm ⁻¹) |
|---|-------|--|---------------------------------------|
| H | | 2105 | 1687 |
| Alkyl ^a | | 2080 | 1685 |
| Me ₃ Si | 4 | 2090 | 1685 |
| Me ₃ Ge | | 2078 | 1685 |
| Me ₃ Sn | 7 | 2060 | 1670 |
| Me ₃ Pb | | 2050 | 1675 |
| MeHg | | 2060 | 1640 |
| EtHg | | 2060 | 1640 |
| EtO ₂ C(N ₂)C-Hg | | 2070 | 1640 |
| Ag ^b | 4 | { 2040 2140 | { ? ? |
| J | 4, 11 | 2080 | 1680 |

^a Für Ph₃C-C(N₂)CO₂Et wurde $\nu(\text{CN}_2)$ mit 2095 cm⁻¹ mitgeteilt⁴. ^b In Lösung.

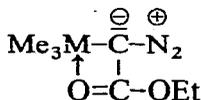
dungen; mit vorliegenden Ergebnissen konnte auch hier die homologe Reihe für die IVB-Elemente Me₃MC(N₂)CO₂Et vervollständigt und abgeschlossen werden. In Tabelle 2 werden Regelmässigkeiten zweier charakteristischer IR-Frequenzen dieser Verbindungen, $\nu(\text{CN}_2)$ und $\nu(\text{C=O})$ aufgezeigt.

Aus den IR-Daten der Serie Me₃MC(N₂)CO₂Et für M=C, Si, Ge, Sn und Pb und denen anderer metallorganischer Diazoalkane, die in diesem Zusammenhang von Interesse sind, sowie aus den bereits mitgeteilten Daten einer homologen Reihe von Stannyldiazoessigestern⁷ kann man schliessen, dass merkbare Änderungen von $\nu(\text{CN}_2)$ eher mit gleichsinnigen Veränderungen der effektiven Masse des metallorganischen Substituenten korrelieren als mit nur schwer abwägbaren induktiven und/oder mesomeren Effekten. Ein Beitrag von Resonanzhybridformen folgender Art:



wurde dabei in die Debatte gebracht^{4,12}, allerdings ohne dass für diese Annahme zwingende Gründe zu finden sind. Ein Beitrag solcher Grenzformen sollte sich in einer entsprechenden Verschiebung der Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zu höheren Wellenzahlen im IR-Spektrum der Verbindung dokumentieren.

Die Verschiebungen der Carbonylfrequenz $\nu(\text{C=O})$, die man aus der Tabelle 2 entnehmen kann, finden jedoch eine plausible Erklärung durch die Annahme einer intramolekularen Koordination der Carbonylgruppe zum Metallatom:



Betrachtet man $\nu(\text{C=O})$ von HC(N₂)CO₂Et und seinen Substitutionsprodukten mit Halogen-, Alkyl-, Trimethylsilyl- und Trimethylgermylresten, so beobachtet man

nur einen ganz schwachen Einfluss auf $\nu(\text{C}=\text{O})$. Die homologen Zinn- und Bleiverbindungen dagegen sowie die Quecksilberderivate, die bekanntlich ihre Koordinationszahlen am Metallatom über ihre formalen Wertigkeiten hinaus erhöhen können, zeigen charakteristische Verschiebungen von $\nu(\text{C}=\text{O})$ zu niederen Wellenzahlen.

Eine Untersuchung über Lage und Zahl der Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen, die sich im Fall der Bleiverbindung alle im Bereich von $400\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ befinden, sollte ebenfalls Aufschluss über die lokale Symmetrie am Metallatom geben. Man hat hier im wesentlichen zwei vereinfachte Modelle in Betracht zu ziehen: ein Molekül mit der Symmetrie C_{3v} oder eines mit der erniedrigten Symmetrie C_s , denen nach Fig. 1 folgende Valenzschwingungen in den zugehörigen Rassen zugeordnet werden können (X bzw. Y sollen im Modell nichtgleichwertige C-Atome symbolisieren):

$X_3\text{Pb}-Y$ mit C_{3v} -Symmetrie

$X_2X'\text{Pb}-Y$ mit C_s -Symmetrie

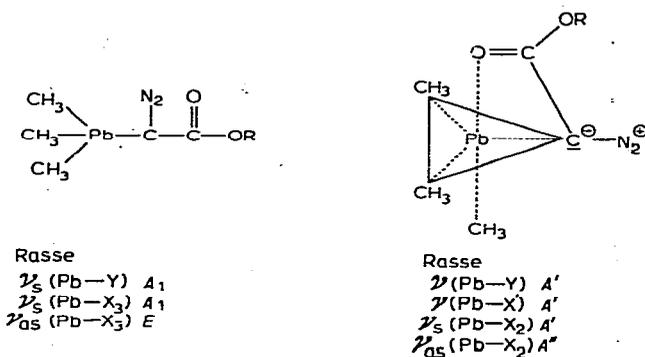


Fig. 1. Molekülmodelle und Symmetrien für $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$.

Ein Vergleich der IR-Spektren des Diazoessigsäureesters mit $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ in Fig. 2 zeigt im erwarteten Bereich vier gut erkennbare Absorptionsbanden (von denen die Bandenzüge bei 470 cm^{-1} und 490 cm^{-1} auch im Festkörper-Raman-Spektrum der Verbindung zu finden sind), die wir, wie folgt, nach der Definition in Fig. 1 zuordnen:

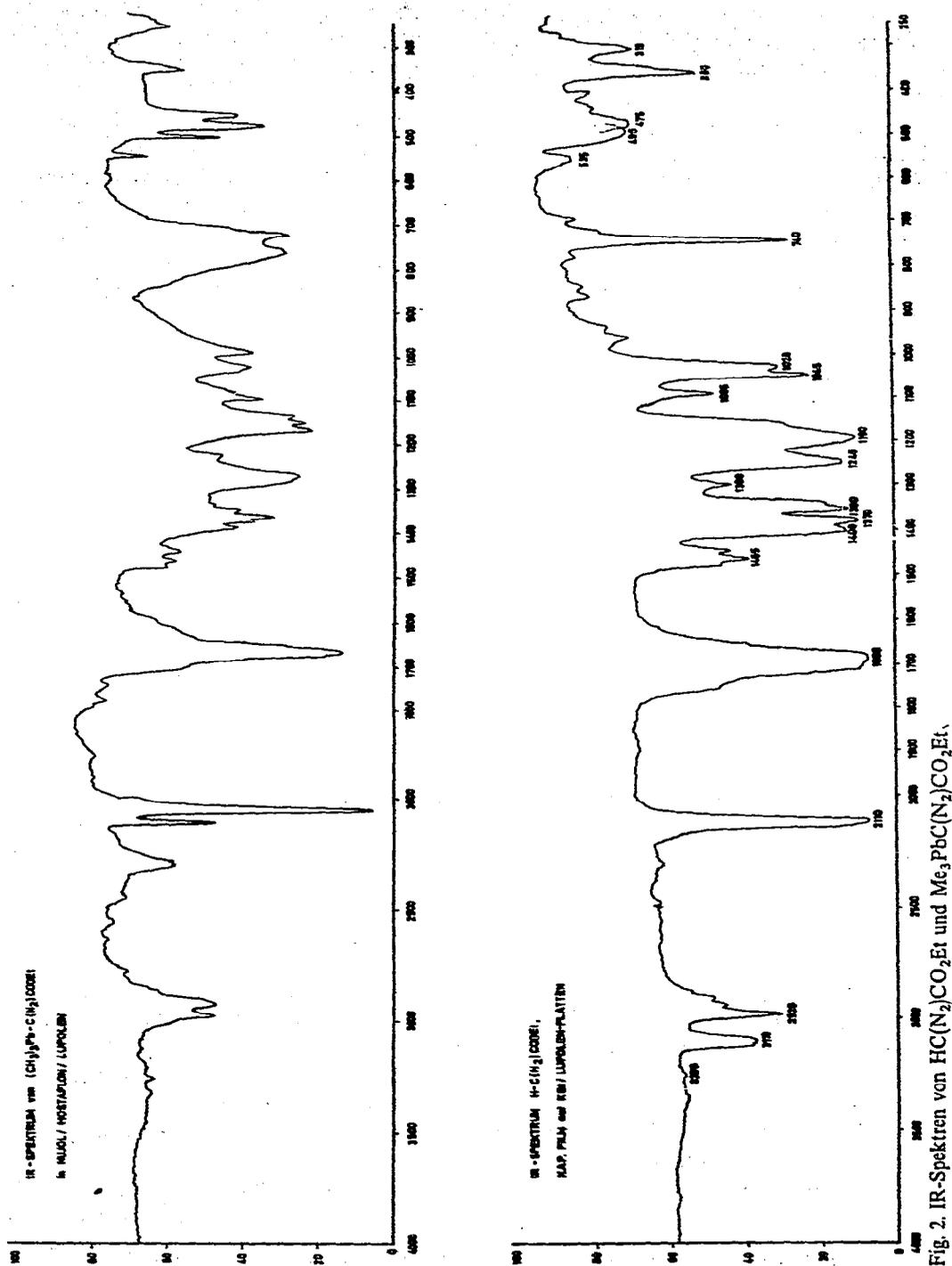
$\nu(\text{Pb}-Y)$ 514 cm^{-1} ; $\nu(\text{Pb}-X')$ 470 cm^{-1} ; $\nu_s(\text{Pb}-X_2)$ 490 cm^{-1} ; und $\nu_{as}(\text{Pb}-X_2)$ 465 cm^{-1} .

Die erniedrigte Symmetrie C_s konnte also bestätigt werden. Das Vorliegen einer kovalenten Pb-O-Valenzschwingung kann nach dem vorliegenden Tatsachenmaterial über Blei-Sauerstoffverbindungen mit aller Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden¹³. Die im IR-Spektrum von Diazoessigsäureäthylester beobachtete C-N-Valenzschwingung bei 1245 cm^{-1} ist im metallorganisch substituierten Produkt bei der höheren Wellenzahl 1285 cm^{-1} zu finden, obwohl uns diese Zuordnung noch nicht endgültig gesichert erscheint.

Nimmt man nun alle vier Hinweise (a) die langwellige Verschiebung von

(Fortsetzung S. 311)

* Diese Betrachtung bezieht sich auf die lokale Symmetrie am Bleiatom.

Fig. 2. IR-Spektren von $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ und $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$.



M. W. 366

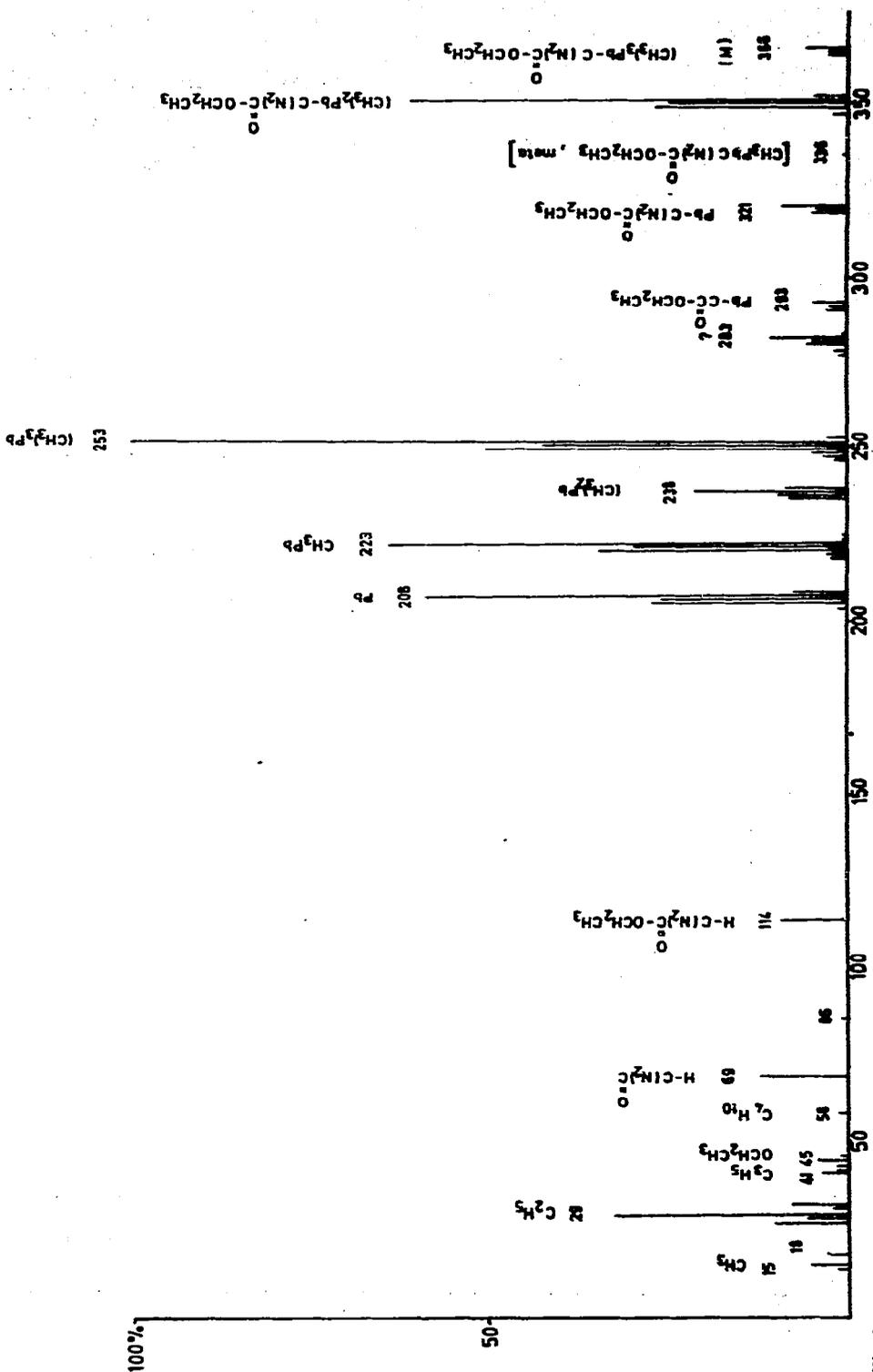
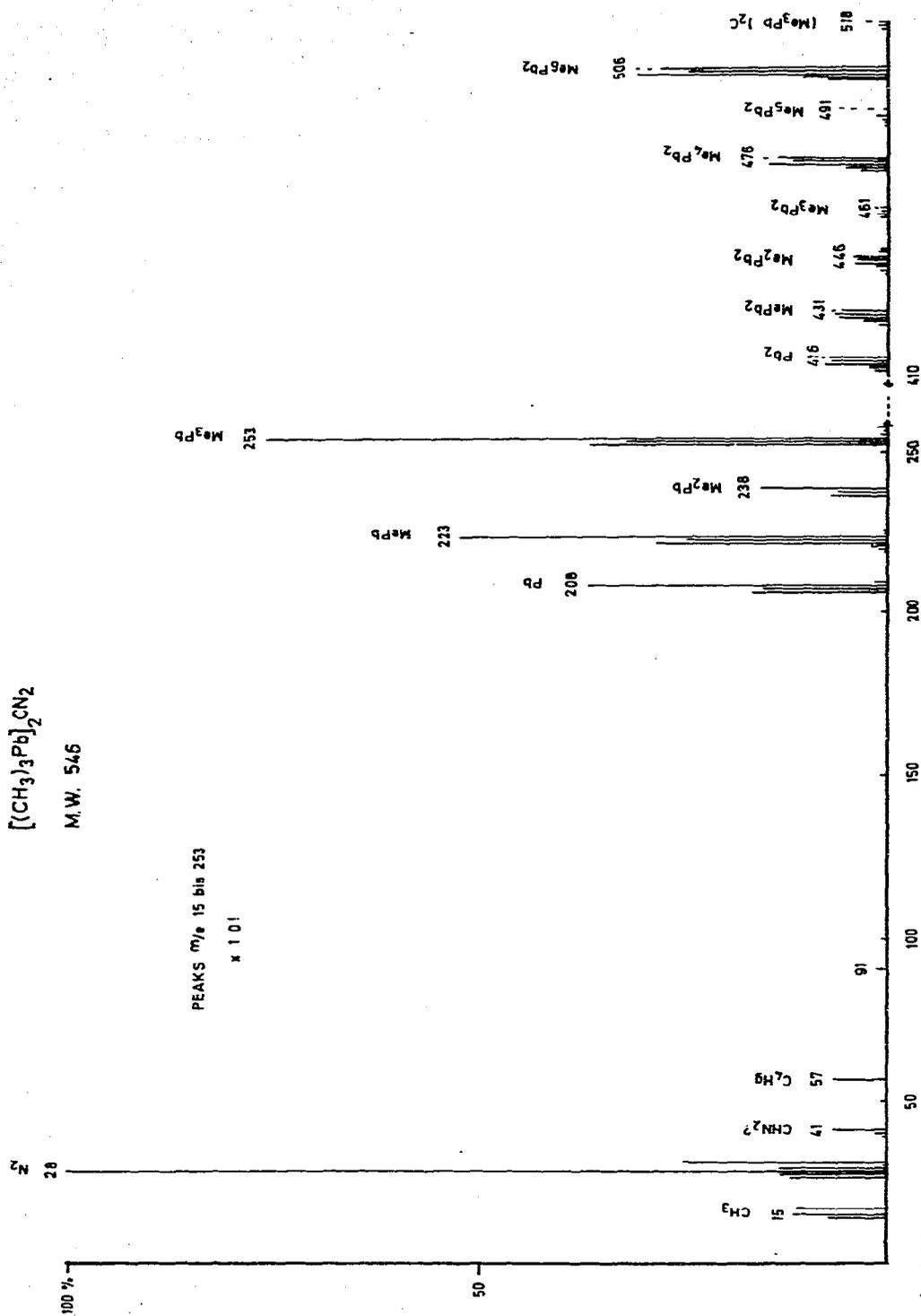


Fig. 3. Massenspektrum von Me₃PbC(N₂)CO₂Et.

Fig. 4. Massenspektrum von $(Me_3Pb)_2CN_2$.

$\nu(\text{CN}_2)$, (b) die ebenfalls langwellige Frequenzverschiebung von $\nu(\text{C=O})$, (c) die kurzwellige Verschiebung von $\nu(\text{C-N})$ und (d) das Auftreten von vier Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen zu einem Argument zusammen, so erscheint das Modell der fünffach koordinierten Organometallverbindung mit lokaler C_5 -Symmetrie genügend gesichert, zumal mechanische Kopplungseinflüsse über das schwere Bleiatom hinweg nicht zu erwarten sind.

Massenspektren. Das Massenspektrum von $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$, gemessen bei 70 eV, weist das Molekülion bei m/e 366 (für ^{208}Pb) auf und zeigt das in Fig. 3 erkennbare Fragmentierungsspektrum (nur Häufigkeiten grösser als 3% des Basispeaks).

Anhand des Spektrums in Fig. 3 ist ein leichter, schrittweiser Abbau von an das Bleiatom gebundenen Methylgruppen zu beobachten, die vermutlich als Methylradikale abgespalten, in der Ionenquelle rekombiniert und ionisiert werden, sodass sie schliesslich als CH-Fragmente bei niederen Massenzahlen erscheinen. Im Gegensatz zu Methyl-Quecksilberderivaten, bei denen nach unseren Befunden oft im Massenspektrometer auch die Dimethylquecksilberverbindung entsteht, ist hier keine permethylierte Metallverbindung zu finden: Tetramethylblei scheint unter den angegebenen Bedingungen zu labil zu sein und wird nicht als Ion beobachtet. Die Diazogruppierung weist eine erstaunliche Stabilität auf, Stickstoff bleibt auch bei höheren Massenbruchstücken im Molekülfragment erhalten. Das Massenspektrum von $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ ist in Fig. 4 wiedergegeben:

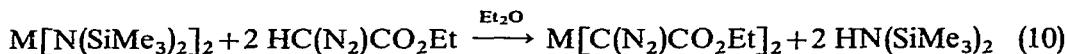
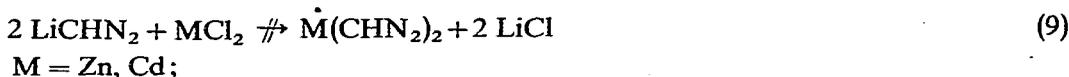
Erwartungsgemäss zeigt die sehr thermolabile Verbindung nicht den Molekülpeak bei m/e 546 (für ^{208}Pb); das erste Bruchstück-Ion erscheint bei 518 und ist $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{C}$ zuzuordnen. Durch Abspaltung von Kohlenstoff und weitere Eliminierung von Methylradikalen erklärt sich das übrige Spektrum:

Me_6Pb_2 (506), Me_5Pb_2 (491), Me_4Pb_2 (476), Me_3Pb_2 (461), Me_2Pb_2 (446), MePb_2 (431), Pb_2 (416), Me_3Pb (253), Me_2Pb (238), MePb (223), Pb (208), C_4H_9 (57), C_2H_5 (29), N_2 (28) Basispeak, CH_3 (15).

Über chemische Reaktionen von metallorganischen Diazoalkanen der IVB-Elemente soll zu gegebener Zeit berichtet werden.

2. Zink- und Cadmium-Diazoalkane

Bis auf einen missglückten Versuch von H. E. Gunning *et al.*¹⁴ [Gl. (9)] fehlen hier in der Literatur Hinweise auf die mögliche Existenz entsprechender Metallderivate von Diazoalkanen:



Lässt man jedoch Diazoessigsäureäthylester auf die sehr reaktionsfähigen Aminoverbindungen von Zink und Cadmium einwirken [Gl. (10)], so erhält man

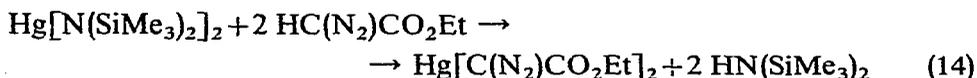
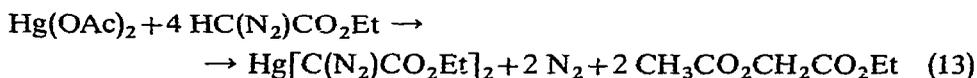
rotbraune Lösungen der Bis(diazoessigsäureäthylester)-derivate dieser Metalle, die bei etwa -30° einige Zeit stabil sind, bei Raumtemperatur jedoch langsam Stickstoff abspalten. Entfernt man das Lösungsmittel, so bleiben rotbraune Öle zurück, die sich unter kontinuierlicher N_2 -Abspaltung zersetzen und gelegentlich im Vakuum gemässigt verpuffen. Darin weisen sie grosse Ähnlichkeit mit dem bereits beschriebenen Silberdiazoessigester bzw. Joddiazoessigester⁴ auf, die sich ebenfalls nicht in Substanz isolieren lassen.

Die IR-Spektren der beiden Derivate sind nahezu identisch und zeigen Absorptionen für die Diazogruppe $\nu(CN_2)$ bei 2060 cm^{-1} und für die Carbonylfunktion $\nu(C=O)$ bei 1690 cm^{-1} . Lösungen der beiden Verbindungen reagieren augenblicklich und exotherm mit zwei Äquivalenten Acetylendicarbonsäureester zu stabilen, kristallinen Addukten, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Die Isolierung der Reinsubstanzen Zink- bzw. Cadmium-bis(diazoessigester) soll mit geeigneten Methoden weiterhin verfolgt werden. Nach Gl. (11) resultiert aus der Umsetzung von Diazomethan mit Zink-bis(trimethylsilylamin) als hellgelber, amorpher Festkörper Zink-diazomethyl, eine Substanz, die in den üblichen aprotischen organischen Lösungsmitteln unlöslich und die nach unseren Erfahrungen (im Gegensatz zur homologen Cadmiumverbindung) nicht explosiv ist. Aus den IR-Spektren der Verbindung, die starke Absorptionsbanden bei 2160 und 2045 cm^{-1} aufweisen, lässt sich eine höhere Koordinationszahl für das Zinkatom herleiten, die vermutlich über Zink-Stickstoffbindungen ausgebildet wird. Auf dieses Problem wird noch im Zusammenhang bei der Besprechung anderer Zink-Stickstoffverbindungen z.B. Zinkazide näher eingegangen.

Cadmium-diazomethyl, das analog nach Gl. (11) erhalten wird, zeigt ähnliche Eigenschaften hinsichtlich der Löslichkeit; darüber hinaus wird der Umgang mit dieser Verbindung durch ihre heimtückische Explosivität erschwert. Beim Trocknen lösungsmittelfeuchter Niederschläge treten des öfteren ohne ersichtlichen äusseren Einfluss brisante Explosionen auf. Wir empfehlen äusserste Vorsichts- und Schutzmassnahmen auch bei der Handhabung kleiner Substanzmengen. Die IR-Spektren der Verbindung (in Nujol) zeigen starke Absorptionen bei 2150 , 2060 und 1990 cm^{-1} . Auch hier steht eine komplette Spektrenanalyse unter Einschluss der Raman-spektren noch aus.

3. Quecksilber-diazoalkane

Die bereits erwähnte Verbindung Quecksilber-bis(diazoessigester) ist als Stammverbindung aller metallorganischen Diazoalkane zu betrachten; sie wird nach Arbeiten von Buchner¹⁰ [Gl. (12)], Wright *et al.*¹⁵ [Gl. (13)] nun auf einem weiteren Syntheseweg [Gl. (14)] zugänglich:



Nach [Gl. (14)] erhält man die Verbindung in vorzüglicher Reinheit und quantitativer

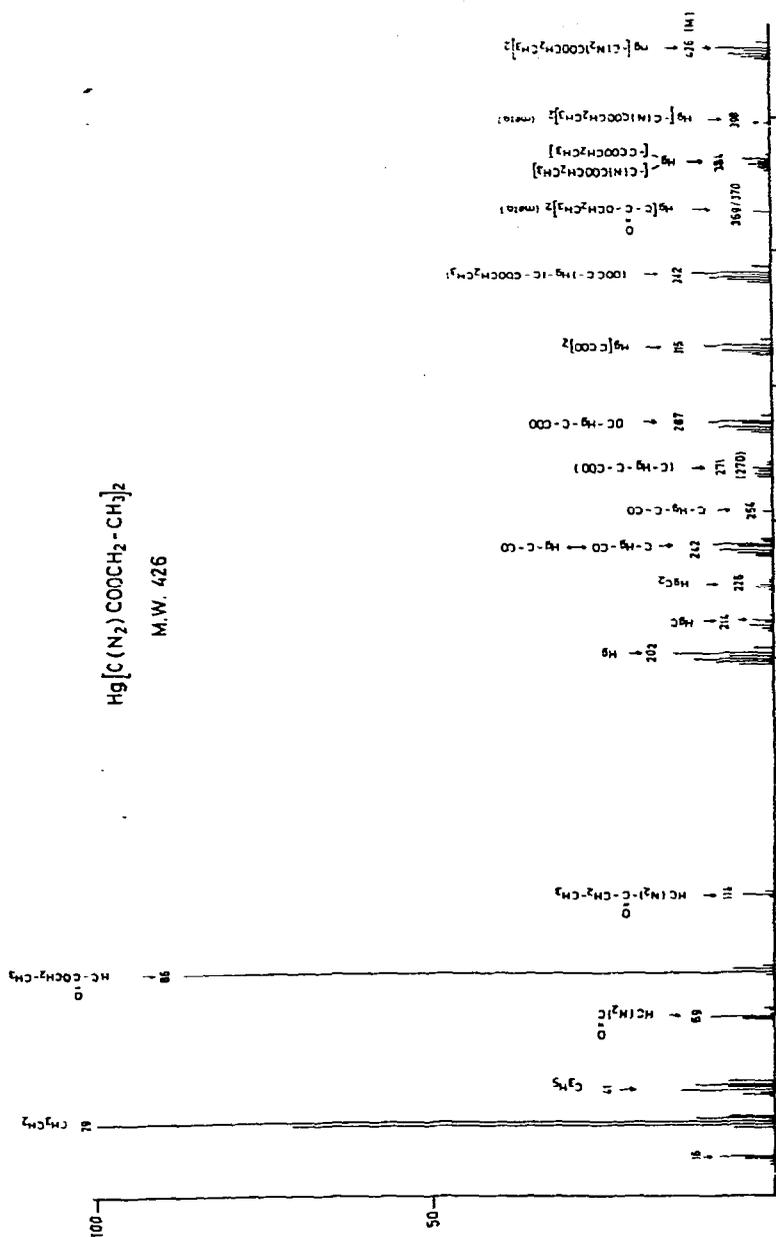
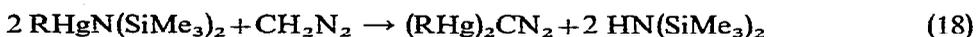
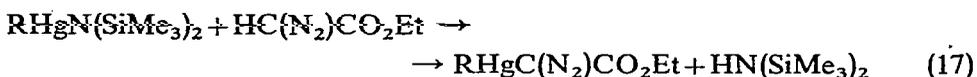
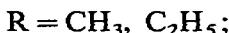


Fig. 5. Massenspektrum von Quecksilber-bis(diazoacetat) und versuchsweise Zuordnung der Bruchstücke.

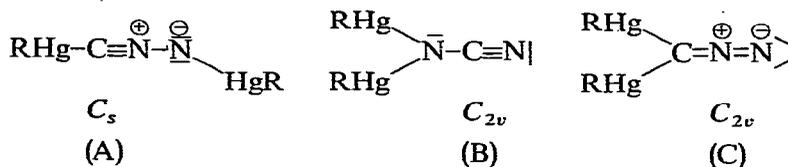
Ausbeute in Form lichtempfindlicher, hellgelber Kristalle vom Schmp. 100°. Das Massenspektrum wurde bei 70 eV aufgenommen und eine versuchsweise Zuordnung der zahlreichen Bruchstücke in Fig. 5 getroffen.

Alkylquecksilber-amine, eine Verbindungsklasse, die uns nach Gl. (15) und (16) erstmals zugänglich war¹⁶, stellen ein vorzügliches Ausgangsmaterial zur Darstellung neuartiger Quecksilber-diazoalkane dar:



Alkylquecksilber-diazoessigester $\text{RHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ sind hellgelb gefärbte, im Hochvakuum destillierbare Flüssigkeiten, die sich unter Lichtabschluss und bei Temperaturen um -20° einige Wochen unzersetzt aufbewahren lassen. Sie stellen nach unseren Erfahrungen keine Gefahrenquelle für spontane Explosionen dar.

Bis(alkylquecksilber)diazomethane $(\text{RHg})_2\text{CN}_2$ fallen in quantitativer Ausbeute als hellgelbe Kristalle an, die auf Schlag- oder Wärmeeinwirkung, manchmal auch bei Berührung mit einem scharfkantigen Spatel, heftig detonieren und daher mit grosser Vorsicht zu behandeln sind. Sie unterscheiden sich damit auffallend von den sehr stabilen isosteren Alkylquecksilberaziden RHgN_3 ⁸. Beide Verbindungstypen, $\text{RHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ und $(\text{RHg})_2\text{CN}_2$, lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol oder Äther, so dass ¹H-NMR-Spektren problemlos waren. Zur Frage der hypothetisch möglichen isomeren Formen metallorganisch substituierter Nitrilimine (A) (nach E. Müller "Isodiazomethane") oder des "Knallamins" (B) im Vergleich zu substituierten Diazomethanen (C) gaben die Massenspektren von $(\text{MeHg})_2\text{CN}_2$ bzw. $(\text{EtHg})_2\text{CN}_2$ in Fig. 6 und Fig. 7 sowie das IR-Spektrum von



$(\text{MeHg})_2\text{CN}_2$ Auskunft. Das Molekülion $(\text{RHg})_2\text{CN}_2^+$ erleidet beim Elektronenstoss einen Fragmentierungsprozess, bei dem die Bruchstücksanalyse nur mit der Annahme einer Diazonium-Struktur befriedigend durchgeführt werden kann. Diese Folgerung ergibt sich unmittelbar aus der Ansicht der Spektren in Fig. 6 und 7 und bedarf keiner näheren Erläuterung.

Das IR-Spektrum in Fig. 8 wird folgendermassen interpretiert: Bei Annahme von C_{2v} -Symmetrie für das Gerüst (C) ergeben sich insgesamt 15 Grundschnwingungen, von denen 14 IR-aktiv und 1 Raman aktiv sind; ähnliches würde auch für das

(Fortsetzung S. 318)

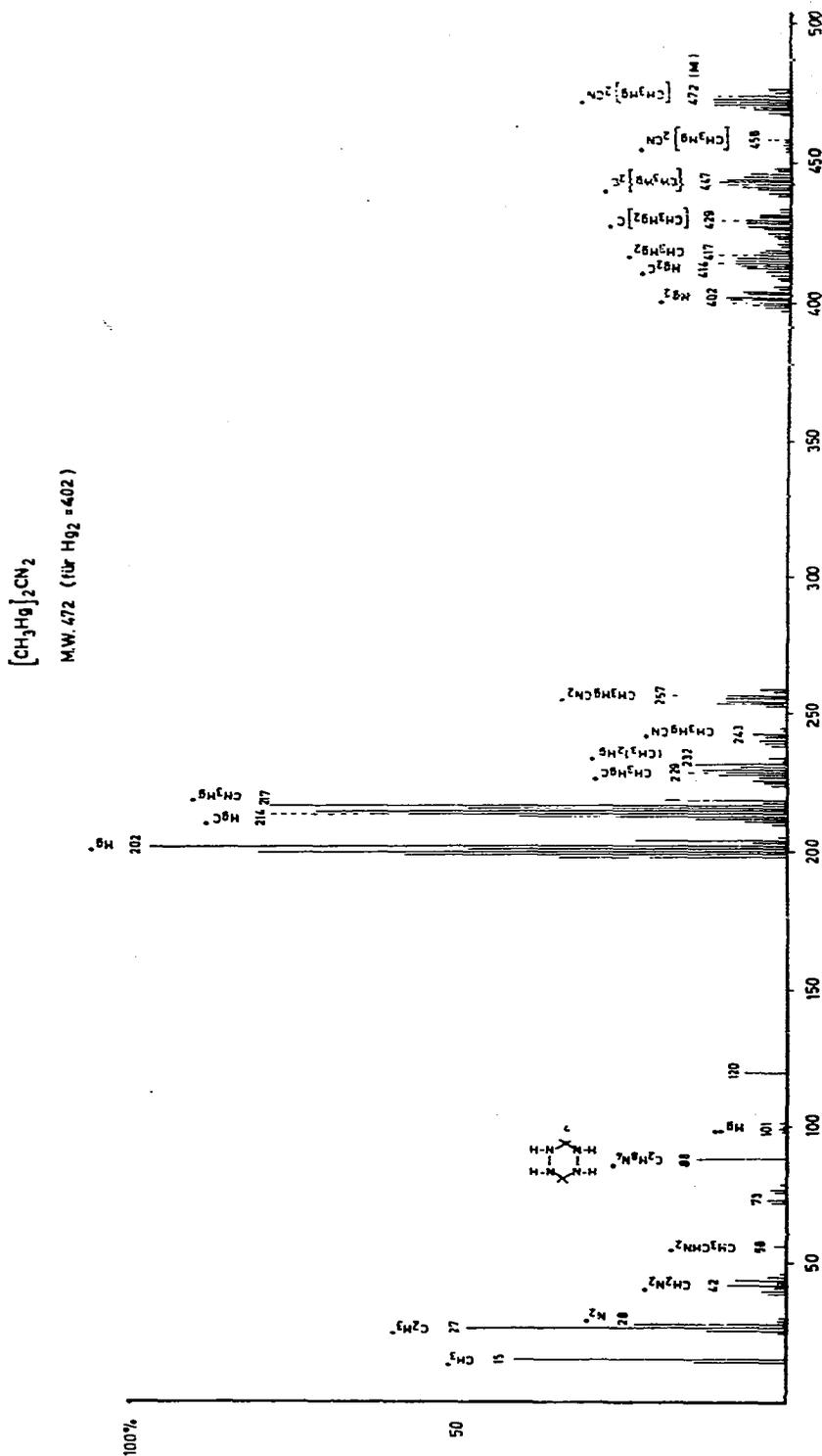
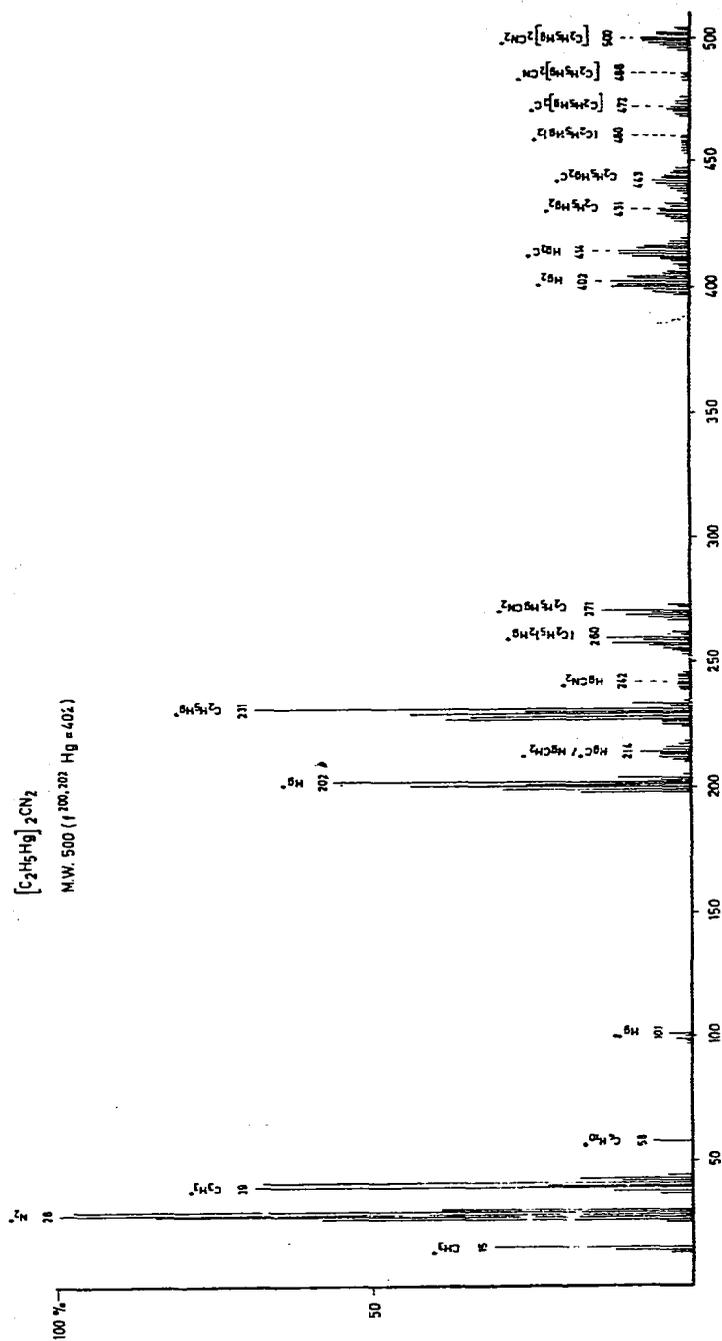
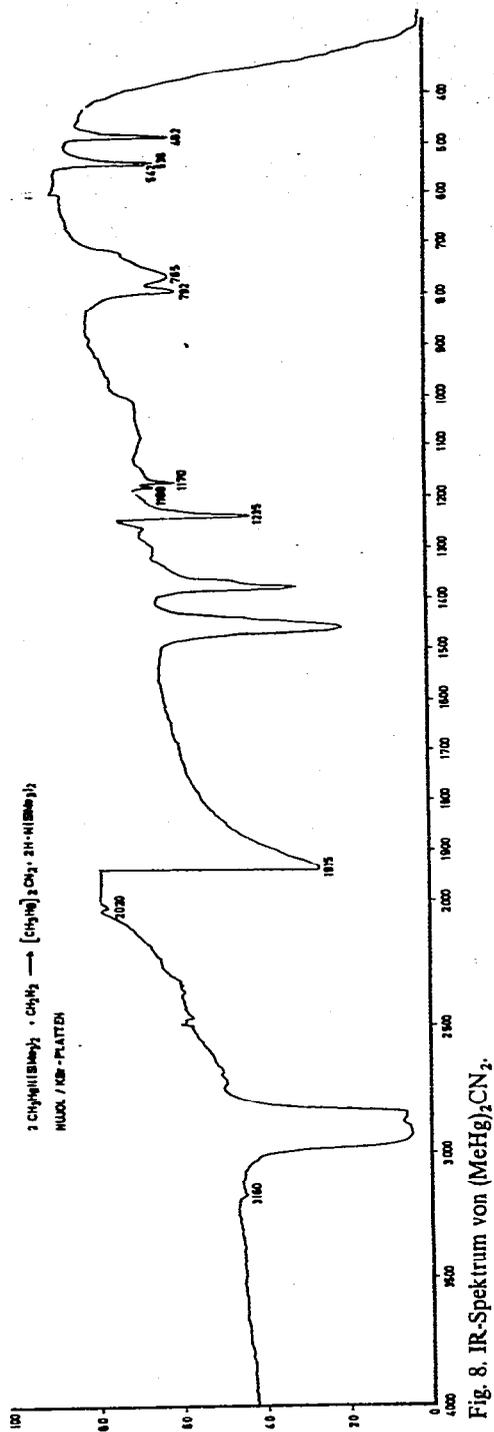
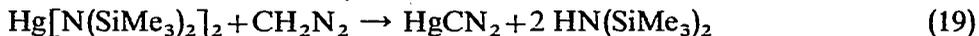


Fig. 6. Massenspektrum von $(\text{MeHg})_2\text{CN}_2$.

Fig. 7. Massenspektrum von $(\text{EtHg})_2\text{CN}_2$



HgCN_2 reproduzieren, auch erhielten wir ein vermutlich identisches Produkt nach Gl. (19):



Die aus obigem Schema und aus Gl. (19) erhaltenen Verbindungen sind sich in ihren makrophysikalischen Eigenschaften sehr ähnlich: Die hellgelben, mikrokristallinen Pulver sind in den herkömmlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; in trockenem Zustand sind sie ausserordentlich delikats zu handhaben, da sie sich schon bei geringer Berührung brisant zersetzen. Auch die seit längerer Zeit bekannten und schwingungsspektroskopisch untersuchten Azide $\text{Hg}(\text{N}_3)_2$ und $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ ²⁰ zeigen eine gefährliche Explosivität, so dass hier die Isosteriebeziehung zwischen CN_2^{2-} -Ligand und N_3^- -Anion sehr weitreichend erscheint.

Die IR-Spektren der von Wright (I) und von uns (II) erhaltenen Verbindungen HgCN_2 sind sich weitgehend ähnlich wie eine Gegenüberstellung in Tabelle 3 zeigt.

TABELLE 3

IR-DATEN VON HgCN_2 , ERHALTEN NACH VERSCHIEDENEN DARSTELLUNGSMETHODEN (I) UND (II)

| Verb. (I) | Verb. (II) |
|-----------|------------|
| 1955 s | 1960 s |
| 1695 m | |
| 1410 schw | |
| 1280 m | 1260 m |
| 1200 m | 1100 m |
| | 1020 schw |
| 965 schw | 800 m |
| 860 sschw | 760 m |
| | 615 m |
| 475 sschw | 475 m |

Eine endgültige Aussage über mögliche Strukturen der Verbindung HgCN_2 kann erst nach Vorliegen vollständiger schwingungsspektroskopischer Informationen (Lösungsspektrum, Raman-Effekt) getroffen werden. Man kann jedoch als vorläufigen Vorschlag annehmen, dass HgCN_2 in einer Anordnung vorliegt, bei der Schichten von Hg-Atomen durch Schichten von CN_2^{2-} -Gruppen alternierend überdeckt werden (Fig. 9).

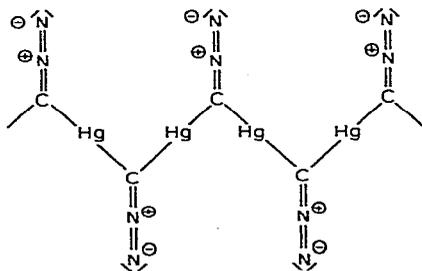
Fig. 9. Strukturvorschlag für Diazomethylquecksilber HgCN_2 .

TABELLE 4

IR-DATEN VON QUECKSILBER-DIAZOALKANEN

| | $\nu(\text{CN}_2) \text{ cm}^{-1}$ | $\nu(\text{C=O}) \text{ cm}^{-1}$ |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ | 2070 | 1640 |
| $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ | 2060 | 1640 |
| $\text{EtHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ | 2060 | 1640 |
| $(\text{MeHg})_2\text{CN}_2$ | 1935 | |
| $(\text{EtHg})_2\text{CN}_2$ | 1935 | |
| " $\text{Hg}(\text{CHN}_2)_2$ " | 2105 | |
| HgCN_2 | 1955 | |

Eine ähnliche Struktur wurde für das ebenfalls hochexplosive Silberketenid²¹ $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}$, das ein Schichtengitter mit starken, kovalenten Metall Kohlenstoffbindungen aufweist, sowie für das Silberfulminat AgCNO ²⁶ vorgeschlagen.

Abschliessend gibt die Tabelle 4 noch einen Überblick über die charakteristischen IR-Frequenzen $\nu(\text{CN}_2)$ bzw. $\nu(\text{C=O})$ der in dieser Arbeit erwähnten Quecksilber-Diazoalkane. An Stelle einer erneuten Interpretation darf auf die im Vorstehenden vorgebrachten Argumente Bezug genommen werden.

Über die Chemie metallorganischer Diazoalkane wird nach Abschluss der in Angriff genommenen Arbeiten berichtet werden.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

(a). Spektren

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

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

Kernresonanzspektren wurden mit den Geräten HA 100 und T 60 der Fa. Varian, Palo Alto, erhalten. Als Standard diente in allen Fällen 1% int. TMS. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ in ppm bezieht sich auf das TMS-Signal, wobei zu niedrigeren Feldstärken negative Werte angegeben werden.

Die Vermessung von Massenspektren empfindlicher Verbindungen wurde mit einem gekühlten, direkten Probeneinlass-System an einem Atlas-CH 4 Gerät der Fa. Varian Mat, Bremen, bei 70 eV und einer Ionenquellentemperatur von ca. 50° durchgeführt.

(b). Analysen

C, H, N-Analysen führte die Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, durch. Metallanalysen erfolgten durch geeigneten Aufschluss der Verbindung und komplexometrische Titration mittels Titriplex III. Bei volumetrischen Stickstoffbestimmungen wurde die Diazoverbindung mit Brom/ CCl_4 oder HCl/Äther zersetzt

und die freigesetzte Gasmenge mit einer Gasbürette oder einer Töplerapparatur bestimmt.

(c). *Ausgangsmaterialien*

Lösungsmittel wurden absolut wasserfrei und frisch von LiAlH_4 destilliert verwendet. Alle Handhabungen erfolgten entweder im Vakuum oder in Inertgasatmosphäre.

$\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ ^{22,23} und $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ ²⁴ wurden nach bekannten Vorschriften hergestellt. Als Ergänzung sei noch erwähnt, dass $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ in ganz reiner Form bereits bei Raumtemperatur zu farblosen Kristallen vom Schmp. 33–35° erstarrt. Die Verbindungen $\text{M}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ für $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ und Hg wurden nach der Methode von Bürger *et al.*²⁵ erhalten, $\text{MeHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{EtHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden nach den von uns¹⁶ beschriebenen Verfahren hergestellt. Alle Verbindungen wurden spektroskopisch auf Reinheit geprüft.

Diazomethan erhielten wir nach bewährten Standardvorschriften aus *N*-Nitrosomethylharnstoff durch alkalische Hydrolyse mit 20%-KOH in ätherischer Phase; durch 20-stündiges Trocknen der Ätherlösung über festem KOH bei –18° und anschließende Hochvakuum-Kondensation erhielten wir wasserfreie, hochkonzentrierte Diazomethanlösungen, deren Gehalt wir durch Titration mit 0.1 *N* Benzoesäure bestimmten.

Diazoessigsäureäthylester ist ein Handelsprodukt der EGA-Chemie und wurde spektroskopisch auf Reinheit untersucht.

Lithium-diazoessigsäureäthylester wurde nach einer Vorschrift von Schöllkopf *et al.*⁹ in "Trapp"-Mischung (THF/Äther/Pentan) hergestellt und die auf –80° gekühlte Lösung für Umsetzungen verwendet.

(d). *Darstellung metallorganischer Diazoalkane*

1. (Me_3Ge)₂CN₂ (I). 8 g (49.5 mmol) $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ wurden in eine Lösung von 4.0 g (ca. 0.1 Mol) CH_2N_2 in 100 ml abs. Äther zugetropft und das Gemisch 3 Stdn. am Rückfluss (Trockeneis-Tri-Kühler) gekocht. Fraktionierte Destillation ergab 3.9 g einer hellgelben Flüssigkeit, Sdp. 45–47°/100 mm. Ausbeute: 58% d.Th.

¹H-NMR-Spektrum: $\delta(\text{CH}_3\text{Ge}) - 0.15$ ppm; IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 2050 cm^{-1} .

2. $\text{Me}_3\text{GeC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (II). 7.5 g (46 mmol) $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ wurden ohne Lösungsmittel mit 8 ml (8 g, 70 mmol) $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ bei 80° 2 Stdn. gerührt, dabei wurde das entstehende Dimethylamin abdestilliert. Fraktionierung ergab 5.0 g hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 85°/10 mm. Ausbeute: 50% d.Th.

¹H-NMR-Spektrum: $\delta(\text{CH}_3\text{Ge}) - 0.2$ ppm, $\delta(\text{OCH}_2\text{C}) - 3.99$ ppm, $\delta(\text{OCCH}_3) - 1.05$ ppm. IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 2078 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1685 cm^{-1} .

3. (Me_3Pb)₂CN₂ (III). 6.7 g (16.3 mmol) $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden in 50 ml abs. Äther gelöst und ca. 0.1 Mol CH_2N_2 zukondensiert. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 1 Std. gerührt und flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt. Es blieb ein hellgelbes Öl zurück, das sich nach kurzer Zeit am Licht in einen braunen Festkörper umwandelte.

¹H-NMR-Spektrum der gelben Verbindung (in Benzol): $\delta(\text{PbCH}_3) - 0.72$ ppm, $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 137.0 Hz. IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 1950 cm^{-1} .

Ein Versuch zur Destillation oder Umkristallisation der Verbindung scheiterte

bisher an der Instabilität von $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$.

4. $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (IV). 5.4 g (13.1 mmol) $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden in wenig abs. Äther gelöst, mit 1.5 g (13.1 mmol) $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ versetzt, 1 Std. gerührt und dann das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert. Es resultierte eine gelbe Flüssigkeit, Sdp. 62–67°/3 mm, die zu gelben Kristallen erstarrte, Schmp. 56–58°. Die Verbindung ist etwas licht- und hydrolyseempfindlich.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $\delta(\text{PbCH}_3)$ –0.90 ppm, $\delta(\text{OCH}_2\text{C})$ –4.05 ppm, $\delta(\text{OCCH}_3)$ –1.00 ppm, $J(^{207}\text{Pb}-\text{CH}_3)$ 70.5 Hz, $J(\text{OCH}_2-\text{CH}_3)$ 7.0 Hz, $J[\text{H}-^{13}\text{C}(\text{Pb})]$ 122 Hz. IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 2050 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1675 cm^{-1} .

5. ZnCN_2 (V). 3.2 g (8.3 mmol) $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ wurden in 20 ml abs. Äther gelöst und ein Überschuss an CH_2N_2 (ca. 0.1 Mol) aufkondensiert. Bei –40° fällt ein feinkristallines, hellgelbes Pulver aus, das abgesaugt wird. Ausbeute: 0.85 g, das ist praktisch quantitativ. Schmp. 90° (Zersetzung). Die Verbindung ist in allen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; sie wurde mehrfach auf Schlag- und Hitzeempfindlichkeit getestet und erwies sich nach unseren Erfahrungen als nichtexplosiv.

IR-Spektrum: Starke Absorptionen bei 2160, 2045 und 1580 cm^{-1} .

6. CdCN_2 (VI). Die beiden ersten Ansätze zu dieser Verbindung explodierten brisant ohne ersichtlichen Grund beim Trocknen der Verbindung im Hochvakuum. 2.8 g (6.5 mmol) $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, gelöst in 50 ml abs. Äther, ergaben nach Reaktion mit überschüss. Diazomethan einen feinkristallinen, hellgelben Niederschlag. Ausbeute durch Differenzwägung im Reaktionskolben: 1.0 g, d.h. quantitativ. Ein definierter Schmelzpunkt oder Zersetzungspunkt konnte nicht bestimmt werden.

IR-Spektrum: Starke Absorptionen bei 2150, 2060 und 1990 cm^{-1} .

7. $\text{Zn}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ (VII). 3.4 g (8.8 mmol) $\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ werden mit 50 ml abs. Äther verdünnt, auf –35° gekühlt und ein Überschuss (4.5 g) an Diazoessigsäureäthylester langsam zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur werden Lösungsmittel, Silazan und überschüss. Diazoester im Vakuum entfernt. Es hinterließ ein rotbraunes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (in Benzol): $\delta(\text{OCH}_2\text{C})$ –3.99 ppm, $\delta(\text{OCCH}_3)$ –0.99 ppm. IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 2060 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690 cm^{-1} .

Bei versuchter HV-Destillation trat Zersetzung ein.

8. $\text{Cd}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ (VIII). 4.8 g (11.1 mmol) $\text{Cd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ wurden analog zu Darst. 7 mit überschüss. Diazoester versetzt und wie oben weiterbehandelt. Es resultierte ein dunkelgelb gefärbtes Öl, das sich weder zur Kristallisation bringen noch destillieren liess.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (in Benzol): $\delta(\text{OCH}_2\text{C})$ –3.99 ppm, $\delta(\text{OCCH}_3)$ –0.99 ppm, IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 2060 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1690 cm^{-1} .

9. $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ (IX). 13.2 g (25.2 mmol) $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$, in 20 ml abs. Äther, werden mit 5.0 g (51 mmol) Diazoester bei –20° versetzt. Nach 30 Min werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt, es bleiben hellgelbe Kristalle zurück, Schmp. 100–102°, Lit. Schmp. 105°. Ausbeute: 10.5 g, d.h. quantitativ.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $\delta(\text{OCH}_2\text{C})$ –4.08 ppm, $\delta(\text{OCCH}_3)$ –1.08 ppm. IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 2070 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1640 cm^{-1} .

10. $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (X). 18.5 g (49.4 mmol) $\text{MeHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden mit 50 ml abs. Äther verdünnt und bei Raumtemperatur mit der stöchiometrischen Menge Diazoester, 5.6 g (50 mmol), versetzt. Nach 30 Min werden flüchtige Bestandteile im

Vakuum abkondensiert und fraktioniert destilliert. Man erhält eine hellgelbe Flüssigkriy, Sdp. 110–112°/1 mm. Ausbeute: 12.1 g, d.s. 75% d.Th.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (in Benzol): $\delta(\text{HgCH}_3) - 0.28$ ppm, $\delta(\text{OCH}_2\text{C}) - 4.06$ ppm, $\delta(\text{OCCH}_3) - 1.05$ ppm, $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH}_3)$ 153 Hz, $J(\text{OCH}_2-\text{CH}_3)$ 7.0 Hz, $J[\text{H}-^{13}\text{C}(\text{Pb})]$ 134 Hz. IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 2060 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1640 cm^{-1} .

Die Verbindung ist bei -18° und unter Lichtausschluss einige Wochen unzer- setzt haltbar.

11. *EtHgC(N₂)CO₂Et (XI)*. 20.3 g (52.2 mmol) $\text{EtHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden analog zu Darst. 10 mit Diazoester umgesetzt. Man erhält durch frakt. Destillation ein gelbes Öl, Sdp, 125–130°/1 mm. Ausbeute: 10.7 g, d.s. 60% d.Th.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (in Benzol): $\delta(\text{HgCH}_2\text{C}) - 1.13$ ppm, $\delta(\text{HgCCH}_3) - 1.13$ ppm, $\delta(\text{OCH}_2\text{C}) - 4.06$ ppm, $\delta(\text{OCCH}_3) - 1.06$ ppm, $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH}_2)$ 157 Hz, $J(^{199}\text{Hg}-\text{C}-\text{CH}_3)$ 204 Hz, $J(\text{OCH}_2-\text{CH}_3)$ 7.0 Hz. IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 2060 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1640 cm^{-1} .

Die Verbindung ist weniger beständig als das in Darst. 10 beschriebene Methylderivat, nach einer Woche scheidet sich metallisches Hg ab.

12. *(MeHg)₂CN₂ (XII)*. 5.5 g (14.7 mmol) $\text{MeHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ werden auf -178° gekühlt und ca. 0.1 Mol abs. ätherische CH_2N_2 -Lösung im Vakuum aufkondensiert. Bei -40° fällt ein hellgelber, kristalliner Niederschlag aus. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, es bleiben gelbe Kristalle vom Schmp. 98–100° zurück. Ausbeute: 3.4 g, d.h. quantitativ. Die Verbindung ist unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur relativ beständig, explodiert jedoch bei raschem Erwärmen oder bei Schlageinwirkung mittels Hammer, so dass auf jeden Fall Vorsicht beim Umgang mit dieser Verbindung geboten ist. Sie ist etwas löslich in Benzol oder Toluol, wenig in Äther; mit Halogenkohlenwasserstoffen wie CCl_4 oder HCCl_3 tritt rasch Zersetzung ein.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $\delta(\text{HgCH}_3) - 0.25$ ppm, $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH}_3)$ 139 Hz. IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 1935 cm^{-1} .

13. *(EtHg)₂CN₂ (XIII)*. 4.7 g (12.1 mmol) $\text{EtHgN}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden analog zu Darst. 12 mit ätherischer Diazomethanlösung umgesetzt. Man erhielt feine, hellgelbe Kristalle vom Schmp. 110–112°, unter Zersetzung. Ausbeute: 3.0 g, d.h. praktisch quantitativ. Die Verbindung zeigt gleiche Eigenschaften bezüglich der Löslichkeit und Explosivität wie das Methylderivat, sie ist jedoch bei Raumtemperatur weniger stabil und zerfällt bereits nach einigen Tagen unter Metallabscheidung.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: $\delta(\text{HgCH}_2\text{C}) - 1.23$ ppm, $\delta(\text{HgCH}_3) - 1.21$ ppm, $J(^{199}\text{Hg}-\text{CH}_2\text{C})$ 136 Hz, $J(^{199}\text{Hg}-\text{C}-\text{CH}_3)$ 192 Hz. IR-Spektrum: $\nu(\text{CN}_2)$ 1935 cm^{-1} .

14. *HgCN₂¹⁵ (XIV)*. 5 g (15.7 mmol) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ wurden portionsweise zu einer gekühlten, abs. ätherischen Lösung von CH_2N_2 (ca. 0.1 Mol) gegeben, das Reaktionsgefäß mit Aluminiumfolie gegen Lichteinwirkung geschützt und das Reaktionsgemisch 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anfangs bildete sich ein grau-grüner Niederschlag aus, der allmählich eine gelblich-grüne Farbe annahm. Das trockene Reaktionsprodukt ist ausserordentlich explosiv bei Wärme- und Schlageinwirkung, es zersetzt sich am Tageslicht innerhalb weniger Stunden. Die Isolierung eines Produkts $\text{Hg}(\text{CHN}_2)_2$ aus der ätherischen Phase konnte nicht reproduziert werden.

Das IR-Spektrum der Verbindung ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

15. *HgCN₂ (XV)* Zu 3.0 g (5.8 mmol) $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ wurden im Vakuum ca. 0.1 Mol CH_2N_2 in 50 ml abs. Äther zukondensiert und langsam von -178° auf

Raumtemperatur erwärmt. Schon bei tiefen Temperaturen fiel ein hellgelber, mikrokristalliner Niederschlag aus, der in trockenem Zustand bei Berührung explodierte und ebenfalls unter Lichteinwirkung innerhalb weniger Stunden sich zersetzte.

TABELLE 5
ANALYSEN DATEN VON DIAZOALKANEN (I)–(XV)^a

| Verbindung | % C | | % H | | % N | | Volumetrisch |
|--|-------|-------|------|------|-------|-------|--------------|
| | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | |
| (I) (Me ₃ Ge) ₂ CN ₂ | 30.50 | 31.06 | 6.55 | 6.21 | 10.15 | 9.82 | |
| (II) Me ₃ GeC(N ₂)CO ₂ Et | 36.40 | 35.78 | 6.06 | 6.10 | 12.10 | 10.55 | |
| (III) (Me ₃ Pb) ₂ CN ₂ ^b | 15.45 | | 3.32 | | 5.15 | | 4.7 |
| (IV) Me ₃ PbC(N ₂)CO ₂ Et | 23.00 | 22.29 | 3.84 | 3.29 | 7.67 | 7.14 | 6.9 |
| (V) [ZnCN ₂] _n | 11.38 | 12.53 | | 1.44 | 26.55 | 22.20 | 18.3 |
| (VI) [CdCN ₂] _n ^b | 7.82 | | | | 18.30 | | 17.1 |
| (IX) Hg[C(N ₂)CO ₂ Et] ₂ | 22.44 | 22.25 | 2.34 | 2.29 | 13.10 | 12.97 | |
| (X) MeHgC(N ₂)CO ₂ Et | 15.17 | 15.13 | 2.53 | 2.46 | 8.85 | 8.03 | |
| (XI) EtHgC(N ₂)CO ₂ Et | 21.00 | 20.71 | 2.92 | 2.79 | 8.16 | 7.86 | |
| (XII) (MeHg) ₂ CN ₂ | 7.64 | 6.49 | 1.27 | 0.94 | 5.94 | 5.32 | 4.9 |
| (XIII) (EtHg) ₂ CN ₂ | 12.05 | 10.53 | 2.02 | 1.11 | 5.62 | 4.23 | 4.3 |
| (XIV) [HgCN ₂] _n ^b | 4.88 | | | | 11.40 | | 9.8 |
| (XV) [HgCN ₂] _n ^b | 4.88 | | | | 11.40 | | 10.7 |

^a Die in Darst. 7 und 8 erhaltenen Verbindungen wurden nur in Lösungen erhalten und nicht elementaranalytisch untersucht. Volumetrische Stickstoffbestimmungen durch Zersetzung der Verbindungen ergaben stets zu niedrige Werte. ^b Verbindungen (III), (VI), (XIV) und (XV) waren für eine Elementaranalyse zu labil.

Die Verbindung ist in allen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, sie reagiert mit Halogenkohlenwasserstoffen.

Das IR-Spektrum ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

DANK

Die in vorliegendem Bericht mitgeteilten Versuche wurden aus Mitteln des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Herrn Dr. R. Schmitt gilt mein Dank für die Aufnahme von Ramanspektren; Herr F. Schmock verdient für seine unerschrockene experimentelle Mitarbeit besondere Erwähnung. Nicht zuletzt gilt mein besonderer Dank auch Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke für anregende fachliche Diskussion.

LITERATUR

- 1 M. F. LAPPERT UND J. S. POLAND, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1971), im Druck.
- 2 J. LORBERTH, H. KRAPP UND H. NÖTH, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3511.
- 3 M. F. LAPPERT UND J. LORBERTH, *Chem. Commun.*, (1967) 836.
- 4 U. SCHÖLLKOPF UND N. RIEBER, *Angew. Chemie*, 79 (1967) 238 und 906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 261 und 884; *Chem. Ber.*, 102 (1969) 488.
- 5 D. SEYFERTH, A. W. DOW, H. MENZEL UND T. C. FLOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1080.
- 6 M. F. LAPPERT, J. LORBERTH UND J. S. POLAND, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2954.

- 7 J. LORBERTH, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 251.
- 8 K. DEHNICKE UND D. SEYBOLD, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 227.
- 9 U. SCHÖLLKOPF UND H. FRASNELLI, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 291.
- 10 E. BUCHNER, *Ber.*, 28 (1895) 215, 218.
- 11 F. GERHART, U. SCHÖLLKOPF UND H. SCHUMACHER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 50; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 74; U. SCHÖLLKOPF, F. GERHART, M. REETZ UND H. SCHUMACHER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 716 (1968) 204.
- 12 E. FAHR, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 638 (1960) 1.
- 13 E. AMBERGER UND R. HÖNIGSCHMID-GROSSICH, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 3795.
- 14 T. DOMINH, O. P. STRAUZ UND H. E. GUNNING, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 5237.
- 15 A. N. WRIGHT, K. A. KRAMER UND G. STEELE, *Nature*, 199 (1963) 903.
- 16 J. LORBERTH UND F. WELLER, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 17 W. THIEL, F. WELLER, J. LORBERTH UND K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 18 E. MÜLLER UND D. LUDSTECK, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 1887; E. MÜLLER UND W. RUNDEL, *Chem. Ber.*, 88 (1955) 917.
- 19 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *Z. Naturforsch. B*, 20 (1965) 1009.
- 20 D. SEYBOLD UND K. DEHNICKE, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 361 (1968) 277.
- 21 E. T. BLUES, D. BRYCE-SMITH, H. HIRSCH UND M. J. SIMONS, *Chem. Commun.*, (1970) 699.
- 22 I. SCHUMANN-RÜDISCH UND H. BLASS, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 1105.
- 23 J. MACK UND C. H. YODER, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 278.
- 24 O. J. SCHERER UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 490.
- 25 H. BÜRGER, W. SAWODNY UND U. WANNAGAT, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 113.
- 26 D. BRITTON UND J. D. DUNITZ, *Acta Cryst.*, 19 (1965) 662.

J. Organometal. Chem., 27 (1971) 303–325