

NOTE

ORGANOMETALL-SUBSTITUIERTE DIAZOALKANE. II\*

JÖRG LORBERTH

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. Juli 1968)

Kovalente, organometall-substituierte Diazoalkane waren, sieht man von der Existenz der Verbindungen  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOR}]_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ) ab<sup>2</sup>, bis vor kurzem unbekannt. In der Literatur werden noch Arbeiten über  $\text{Hg}[\text{CHN}_2]_2$ <sup>3</sup> und  $\text{AgC}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$ <sup>4</sup> erwähnt, jedoch wurde in beiden Fällen die Verbindung nicht isoliert; spektroskopische Untersuchungen und Folgereaktionen machten ihre Existenz jedoch sehr wahrscheinlich.

Durch neuere Arbeiten wurde diese Verbindungsklasse nach verschiedenen Methoden<sup>1,5,6</sup> zugänglich, wobei man sich besonders für die mögliche Verwendung als Carben-Quelle interessierte. Auffallend ist die grosse thermodynamische Stabilität

TABELLE I

EIGENSCHAFTEN VON ORGANOSTANNYL-DIAZOESSIGESTERN  $\text{R}_{4-n}\text{Sn}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5]_n$

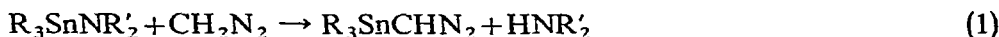
		Sdp. (°C/mm) (Schmp., °C)	Ausb. <sup>a</sup> (%)	$\nu(\text{N}_2)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
(I)	$\text{HC}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$ $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$ hellgelbe Krist.	subl./HV (28–30)	Quant.	2105 2060	1687 1670
(II)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$ hellgelbe Flüss.	90–95/0.1	85	2045	1655
(III)	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$ hellgelbe Flüss.	130–135/0.1	80	2070	1675
(IV)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$ gelbbraune Krist.	(49–51)	Quant.	2068	1670
(V)	$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ hellgelbe Flüss.	135–140/0.1	60–70	2070	1670
(VI)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ hellgelbe Flüss.	140–142/0.1	60	2059	1673
(VII)	$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ hellgelbe Flüss.	145–150/0.1	30–35	2065	1685

<sup>a</sup> Bezogen auf eingesetztes Organozinn-dialkylamid.

\* Für Mitteilung I siehe Ref. 1.

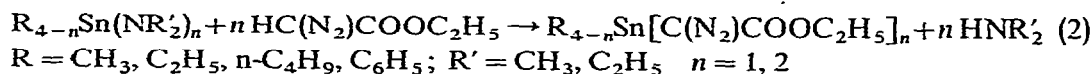
der organometall-substituierten Diazoalkane im Vergleich zu den freien, unsubstituierten Verbindungen; dies spiegelt sich andererseits in etwas verminderter chemischer Reaktivität wider.

Die Umsetzung von Alkyl- bzw. Aryl(dialkylamino)stannanen mit Diazomethan führt nach Gl. (1) zu Organostannyl-diazoalkanen, in denen noch ein Proton am Kohlenstoff gebunden ist:



Uns interessiert nun die Frage, inwieweit sich Diazoalkane der Formel  $R_1CHN_2$  ähnlich verhalten und ob sich durch geeignete Wahl von  $R_1$  eine Substitution des noch am Kohlenstoff verbliebenden Protons erzwingen lässt.

Wählt man für  $R_1$  die Karbonsäure-estergruppe, so gelangt man nach Gl. (2) in glatter Reaktion zu Organostannyl-diazoessigestern:



Nach Gl. (2) erhält man so Organometallverbindungen, die mehr als eine Diazoessigesterguppe im Molekül enthalten. Die in Tabelle 1 aufgeführten Organostannyl-diazoessigester (I)–(VII) sind in aprotischen, wasserfreien Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther, Äther, THF etc. gut löslich. Die schwach-gelb bis gelb-braun gefärbten Verbindungen sind mässig licht- und feuchtigkeitsempfindlich. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen, nach Beckmann in Benzol bei 25° ergaben das einfache Molekulargewicht, d.h. die Organozinn-Verbindungen zeigen hier keine ausgeprägte Assoziation zu Koordinationspolymeren. Das an (I) bestimmte mittlere elektrische Dipolmoment (WTW-Dipolmeter, Typ DM 01, 20 ccm Messzelle) beträgt 2.2 Debye, ein relativ niedriger Wert, der eine innermolekulare Koordination anzeigt:

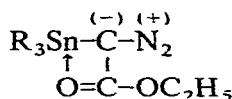


TABELLE 2

<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER ORGANOSTANNYL-DIAZOESSIGESTERN (I)–(VII)<sup>a</sup>

Verbindung	$\delta(CH_3Sn)$	$\delta(OC-CH_3)$	$\delta(OCH_2)$	$J(^{117}Sn-CH_3)$ $J(^{119}Sn-CH_3)$	$J(OCH_2-CH_3)$
HC(N <sub>2</sub> )COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>b</sup>		-0.98	-3.99		7.0
(I)	-0.19	-0.99	-4.01	57.0, 60.0	7.0
(V)	-0.51	-1.03	-4.01	63.5, 67.0	7.0
(II)	-1.17	-1.02	-4.02	80.5, 84.5	7.0
(VI)	-1.24	-1.01	-4.02	103.5, 108.0	7.0
(III)	<sup>c</sup>	-1.07	-4.03	<sup>c</sup>	7.0
(VII)	<sup>c</sup>	-1.01	-4.02	<sup>c</sup>	7.0
(IV)	<sup>d</sup>	-1.06	-4.07		7.0

<sup>a</sup> Aufgenommen mit einem HA-100 Varian-NMR-Spektrometer bei Raumtemp. an 5-proz. Lsg. in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si als int. Standard;  $\delta$  in ppm;  $J$  in Hz <sup>b</sup>  $\delta(CN_2H)$  -4.31 ppm. <sup>c</sup> Nicht aufgelöstes Multipllett/oder im Multipllett liegend. <sup>d</sup>  $\delta(o-H)$  -7.56 ppm;  $\delta(m,p-H)$  -7.37 ppm.

Die IR-Spektren der Verbindungen (I)–(VII) zeigen gegenüber Diazoessigestern bedeutende Verschiebungen von  $\nu(\text{N}_2)$  und  $\nu(\text{CO})$  zu niederen Wellenzahlen; vergleicht man die Verbindungstypen  $\text{R}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5$  und  $\text{R}_2\text{Sn}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOC}_2\text{H}_5]_2$ , so findet man in letzteren eine Erhöhung von  $\nu(\text{N}_2)$  und  $\nu(\text{CO})$ , entsprechend einer Abschwächung der Koordination von  $\text{Sn} \leftarrow \text{O}=\text{C}$ .

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der aufgeführten Verbindungen weichen nur unwesentlich von denen anderer Alkylstannane<sup>7</sup> ab und erlauben vorerst ebensowenig wie die IR-Daten Aussagen über Art und Umfang möglicher *d*-Orbital-Effekte.

#### PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Sämtliche Arbeiten müssen in geschlossenem System unter einer Atmosphäre von Reinststickstoff oder Argon durchgeführt werden. Als Lösungsmittel eignen sich wasserfreie, mit Inertgas gesättigte aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder Äther.

Da für die Verbindungen (I)–(VII) analoge Reaktionsbedingungen gewählt wurden, seien diese am Beispiel der Darstellung von (I) hier angeführt. Trimethylzinn-dimethylamid (8.5 g, 41 mMol) wird in 20 ml absol. Äther gelöst und bei Raumtemperatur und unter Rühren mit 5 g (44 mMol) Diazoessigsäure-äthylester tropfenweise versetzt. Die Reaktion setzt augenblicklich unter Wärmetönung ein, die Amin-Entwicklung ist *ca.* 10 min nach Zugabe des Esters beendet. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bei Raumtemperatur im Vakuum hinterbleiben hellgelbe Kristalle vom Schmp. 28–30°, die sich im Hochvakuum unzersetzt sublimieren lassen. Die Ausbeute beträgt 11.0 g und ist praktisch quantitativ.

#### DANK

Herrn Professor H. NÖTH bin ich für stete Förderung und Diskussion zu Dank verpflichtet.

#### LITERATUR

- 1 M. F. LAPPERT UND J. LORBERTH, *Chem. Commun.* (1967) 836.
- 2 E. BUCHNER, *Ber.*, 28 (1895) 215.
- 3 A. N. WRIGHT, K. A. W. KRAMER UND G. STEEL, *Nature*, 197 (1963) 903.
- 4 U. SCHÖLLKOPF UND N. RIEBER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 238; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 261.
- 5 U. SCHÖLLKOPF UND N. RIEBER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 884.
- 6 D. SEYFERTH, A. W. DOW, H. MENZEL UND T. C. FLOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1080.
- 7 J. LORBERTH UND H. VAHRENKAMP, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 111.

*J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 251–253