

Journal of Organometallic Chemistry, 149 (1978) 297–307
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

XV *. BINDUNGSVERHÄLTNISSE UND ELEKTRONENSTRUKTUREN IN METALLORGANISCHEN DIAZOALKANEN: DAS BEISPIEL BIS(TRIMETHYLSTANNYL)DIAZOMETHAN (Me_3Sn)₂CN₂

ALOIS FADINI, EBERHARD GLOZBACH, PETER KROMMES und JÖRG LORBERTH *
Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn (B.R.D.)
 (Eingegangen den 19. Oktober 1977)

Summary

Bis(trimethylstannyl)diazomethane has been investigated by various spectroscopic methods and the results are compared with those for CH_2N_2 and other homologues of the organometal diazoalkane series: tetrahedral coordinated, strongly deshielded tin atoms are detected by ^{119}Sn -Mössbauer spectroscopy; ^1H , ^{13}C , ^{15}N and ^{119}Sn NMR data reveal a regular distribution of enhanced electron density along the CNN-moiety. IR data in combination with exact and approximate mathematical treatment afford calculation of the force constants $f(\text{NN})$ and $f(\text{NC})$; a model of strongly coupled vibrations is supported by decrease of bond order in the NN-bonding and the increase of bond order in the NC-bonding. PE-spectra supply first ionisation potentials and show increasing destabilisation of the π -MO of the CNN-group by substitution of hydrogen vs. organometallic groups at the α -C-atom: according to the series $\text{H} > \text{Si} = \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$ the first *IP* of CH_2N_2 (9.00 eV) decreases to 7.53 eV for $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$.

Zusammenfassung

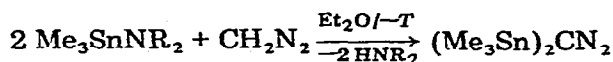
Bis(trimethylstannyl)diazomethan wurde vergleichend zu CH_2N_2 und zu homologen metallorganischen Diazoalkanen mit verschiedenen spektroskopischen Methoden untersucht: die ^{119}Sn -Mössbauerspektren ergeben tetraedrisch koordinierte, stark entschirmte Zinnatome; (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{119}Sn)-NMR-Werte weisen auf eine über die CNN-Gruppierung gleichmässig verteilte erhöhte Ladungsdichte hin. IR-Daten erlauben unter Zuhilfenahme von exakten und von Näherungsverfahren die Berechnung von Kraftkonstanten $f(\text{NN})$ und $f(\text{NC})$; ein Modell stark miteinander gekoppelter Schwingungen wird gestützt durch abnehmen-

* Teil XIV siehe Ref. 20.

den Bindungsgrad in der (NN)-Bindung und Zunahme des Bindungsgrades in der (NC)-Bindung. Die aus Photoelektronenspektren entnommenen Werte für die 1. *IP*'s zeigen zunehmende Destabilisierung des π -MO's der CNN-Gruppe mit Substitution von Wasserstoff gegen Organometallreste am α -C-Atom; das 1. *IP* sinkt von 9.00 eV für CH_2N_2 auf 7.53 eV für $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$, gemäss einer Reihenfolge $\text{H} > \text{Si} = \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$.

Einführung

Bis(trimethylstannyl)diazomethan, $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$, wurde 1967 erstmals synthetisiert; es entsteht in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute durch Amineliminierung aus der Reaktion eines Aminostannans Me_3SnNR_2 mit Diazomethan [1]:



$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ ist eine hellgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 64–67°C/0.1 mmHg mit bemerkenswerten Eigenschaften: im Vergleich zu CH_2N_2 selbst ist die Verbindung thermodynamisch sehr viel stabiler und bei Raumtemperatur in reinem, unverdünntem Zustand bequem handhabbar. Mit Wasser (oder anderen protonenaktiven Substanzen) tritt jedoch spontane und rasch ablaufende Spaltung des Moleküls unter Durchlaufen von Carben- oder Carbenoid-Zwischenstufen ein [2].

Darüberhinaus ist Bis(trimethylstannyl)diazomethan ein ausgezeichnetes 1,3-dipolares Reagens, der 1,3-Dipol schlechthin: Cycloadditionen mit aktivierten Alkinen, z.B. $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$, verlaufen momentan und quantitative unter primärer Ausbildung von iso-Pyrazolen, die sofort in Pyrazole umlagern [3].

Versuche mit einem stark basischen Phosphin, $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, die Verbindung $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ in einer Staudinger-Reaktion zu einem metallorganischen Phosphazin, z.B. $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C}=\text{NN}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$, umzusetzen, führten zu keiner Reaktion; es wurde versucht, diese und ähnliche an anderen metallorganischen Diazoalkanen beobachtete Phänomene mit einem Hinweis auf mögliche sterische Einflüsse der metallorganischen Liganden zu erklären [4].

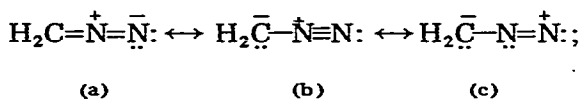
Andererseits reagieren Phosphor(III)-Derivate, z.B. λ -3-Phosphorine oder trimethylsilylsubstituierte Aminophosphor(III)imine $\text{RN}=\text{PNR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}_3\text{Si}$) spontan unter Ausbildung von 1/1-Addukten noch ungeklärter Konstitution, die in protischen Medien Umlagerungen und Sekundärreaktionen erfahren [5].

Die aussergewöhnliche thermodynamische Stabilität sowie chemische Reaktivität von Bis(trimethylstannyl)diazomethan haben uns veranlasst, Bindungsverhältnisse und Elektronenstruktur dieser Verbindung näher zu untersuchen: Im Bindungsgerüst $^1\text{H}-^{13}\text{C}-^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}-^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$ sind alle Atome durch NMR-Parameter zu charakterisieren; mit dem Isotop ^{119}Sn steht durch Interpretation von Mössbauerspektren eine Aussage über die Struktur im festen Zustand zur Verfügung (Isomerieverschiebung ΔI_S sowie Kernquadrupolaufspaltung ΔE^Q). Durch Isotopensubstitution von ^{15}N gegen ^{14}N erhalten wir aus den Schwingungsspektren (IR) eine Aussage über Valenzkraftkonstanten und Bindungsgrad in der CNN-Gruppierung; wengleich diese Werte für sich allein wenig aussagekräftig sind, so geben sie im Vergleich zu homologen Verbindungen doch einen

Trend an. Mit der Aufnahme von He(I)-Photoelektronenspektren einer Reihe metallorganischer und rein organischer Diazoalkane erhalten wir Informationen über Stabilisierung bzw. Destabilisierung des höchsten besetzten Molekülorbitals vom Allyl-Type in der C—N—N-Anordnung, nämlich $E(\text{HOMO}_{\text{Diazoalkan}}) \equiv \psi_{2b_{1g}}$, einem schwach antibindenden Orbital mit π -Charakter.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Beschreibung des Grundzustandes in Diazoalkanen, z.B. CH_2N_2 , werden gewöhnlich nach der VB-Methode folgende Grenzstrukturen formuliert und je nach Aussage einer adäquaten spektroskopischen Methode anteilig gewichtet:



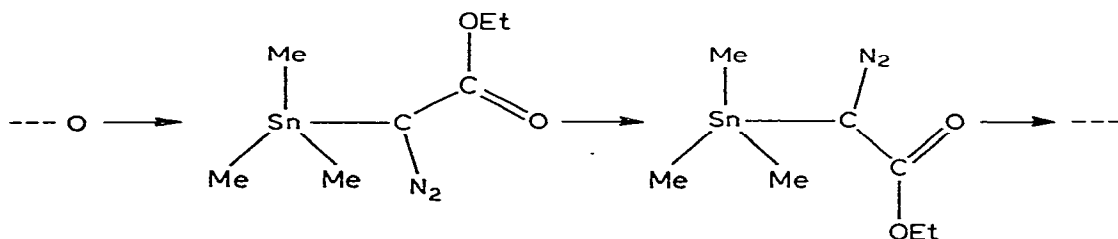
Nach ^{13}C -NMR-Messungen an Diazomethan (in CDCl_3 -Lösung) soll Struktur (b) das grössere Gewicht zukommen [6].

Wir haben $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ und vergleichend dazu weitere metallorganische Diazoalkane verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen unterzogen, um ein detailliertes Bild über Bindungsverhältnisse und Elektronenstrukturen in metallorganischen Diazoalkanen zu erhalten.

1. ^{119}Sn -Mössbauerspektroskopie (Fig. 1 und 2)

$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ und $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ wurden bei -195°C gemessen und folgende Werte erhalten: $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$: $\Delta(I_S)$ 1.26 mm/sec, $\Delta(E^Q)$ 1.0 mm/sec, $\rho (= \Delta(E^Q)/\Delta(I_S))$ 0.794; $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$: $\Delta(I_S)$ 1.26 mm/sec, $\Delta(E^Q)$ 2.36 mm/sec, ρ 1.873.

Wir erhalten für beide Zinnverbindungen identische Isomeriewerschiebungen, jedoch stark unterschiedliche Quadrupolaufspaltungen. Die Zinnatome beider Verbindungen erfahren durch den Einfluss der Diazogruppe offenbar eine Entschirmung des Kerns, die im Fall von $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ durch weitere Substituenten nicht mehr beeinflusst wird. Die Quadrupolaufspaltung liegt bei $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ mit $\Delta(E^Q)$ 1.00 mm/sec an der unteren Grenze der für tetraedrisch konfigurierte Zinnverbindungen gefundenen Skala [7], während $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ mit $\Delta(E^Q)$ 2.36 mm/sec durchaus den üblichen Werten für eine trigonal-bipyramidale Anordnung R_3SnX_2 genügt: diese Vorstellung würde sehr gut mit den bisher beobachteten Effekten in den IR-Spektren von Organozinn-diazoalkanen



übereinstimmen, die eine durch Koordination erniedrigte Carbonylfrequenz $\nu(\text{C}=\text{O})$ aufweisen [8].

(Fortsetzung s. p. 302)

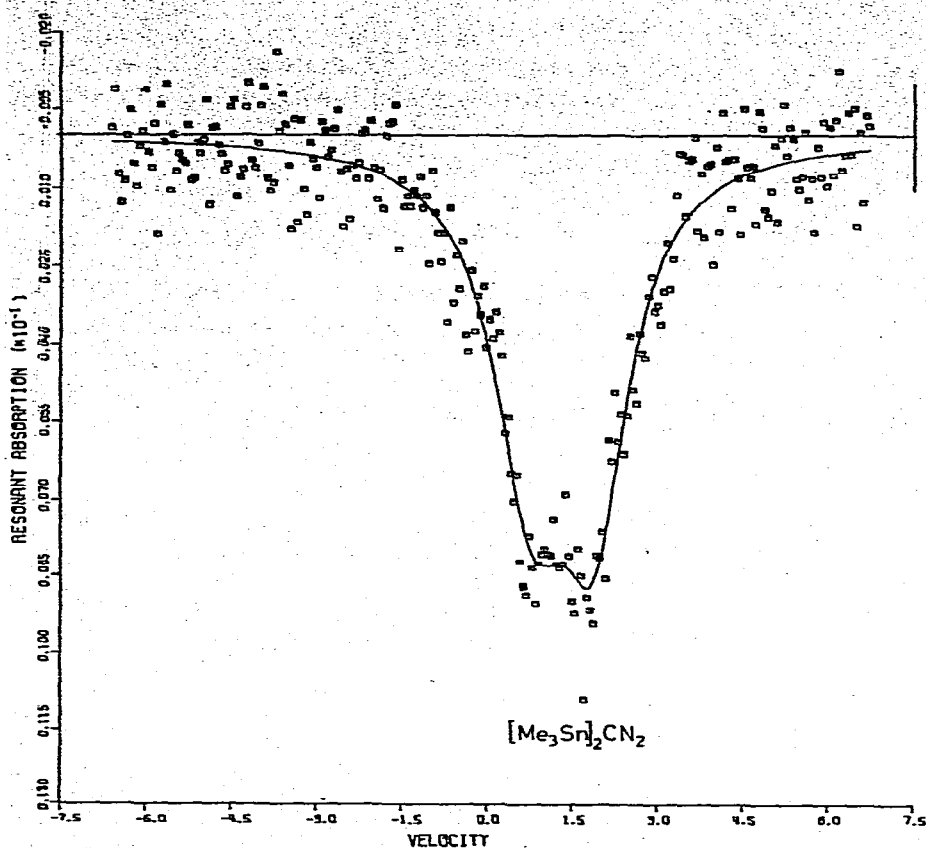
Fig. 1. ^{119}Sn -Mössbauerspektrum von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$.

TABELLE 1

NMR-DATEN VON $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$, $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ UND HOMOLOGEN VERBINDUNGEN

Diazoalkane	$\delta(\text{M}-\underline{\text{CH}}_3)$	$J(\text{M}-\underline{\text{CH}}_3)$	$\delta(\underline{\text{C}}\text{HN}_2)$	$\delta(\text{M}^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_3)$	$J(\text{M}^{13}\underline{\text{C}}\text{H}_3)$
<i>Diazomethane:</i>					
$\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$	0.05	—	2.40	-1.6	62.2
$\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$	0.15	—	2.37	-1.9	—
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$	0.22	—	—	-1.0	—
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$	0.47	^{117}Sn : 54 ^{119}Sn : 57	—	-7.9	^{117}Sn : 348.9 ^{119}Sn : 365.2
$(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$	0.72	68.5	—	1.0	278.5
<i>Diazoessigester:</i>					
$\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	0.1	—	—	4.8	58.4
$\text{Me}_3\text{GeC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	0.2	—	—	-2.1	—
$\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	0.19	^{117}Sn : 57.0 ^{119}Sn : 60.0	—	-8.3	^{117}Sn : 367.5 ^{119}Sn : 385.2
$\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	0.9	70.5	—	3.2	316.3
<i>Org. Grundkörper:</i>					
CH_2N_2	—	—	3.08	—	—
$(\text{Me}_3\text{C})_2\text{CN}_2$	1.0	—	—	$^{13}\text{CH}_3$: 30.7 Me_3^{13}C : 31.2	—
$\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	—	—	4.31	—	—

^a $\delta(^{15}\text{N})$ bezogen auf $^{14}\text{NH}_4^+$ aqu. ^b $\delta(^{119}\text{Sn})$ bezogen auf Me_4Sn .

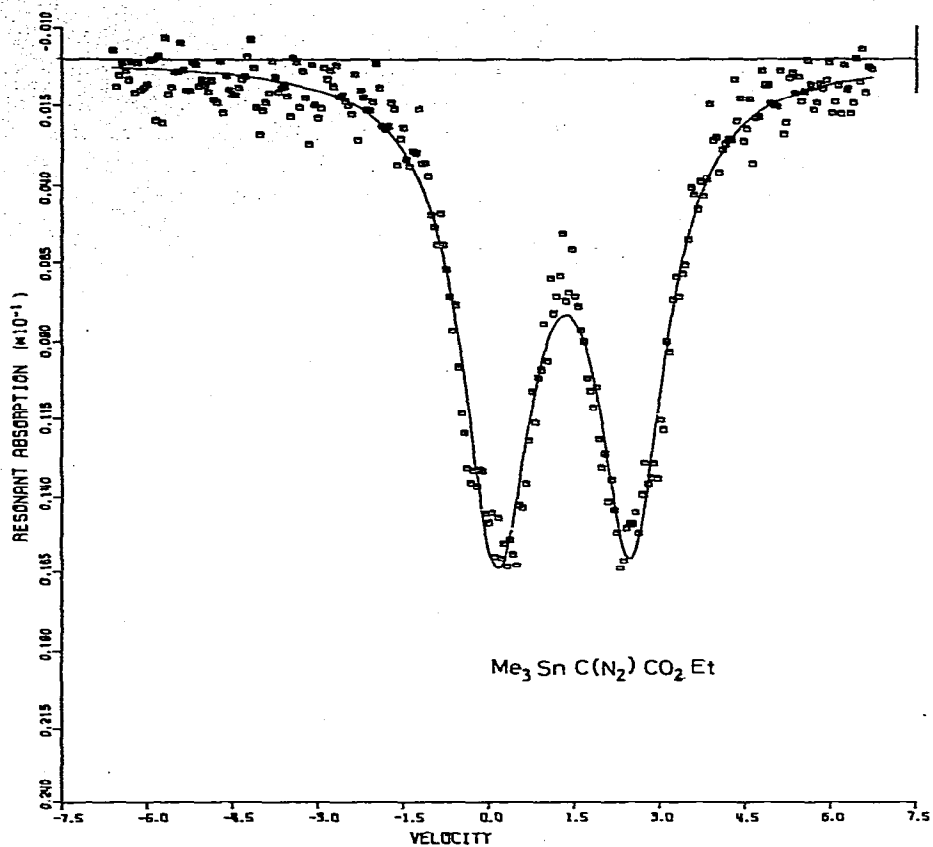
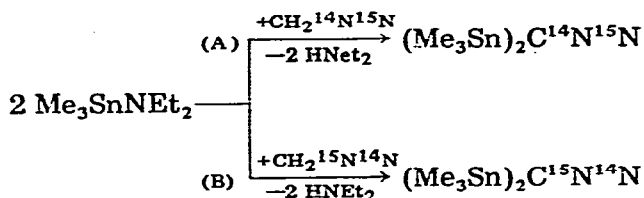


Fig. 2. ^{119}Sn -Mössbauerspektrum von $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$.

$\delta(^{13}\text{C}_{\text{N}_2})$	$J(\text{M}^{13}\text{C}_{\text{N}_2})$	$\delta(\text{C}^{15}\text{N}_{\alpha}\text{N}_{\beta})^a$	$\delta(\text{CN}^{15}\text{N}_{\beta})^a$	$\delta(^{119}\text{Sn})^b$
19.1	—	—	—	—
19.3	—	—	—	—
17.3	—	228.7 ^a	—	—
5.8	$^{117}\text{Sn}: 208.2$ $^{119}\text{Sn}: 217.2$	227.7 ^a	219.0 ^a	37.8 ^b
1.9	228.0	—	—	—
42.9	—	—	—	—
43.7	—	—	—	—
38.4	$^{117}\text{Sn}: 286.5$ $^{119}\text{Sn}: 300.0$	—	—	23.6 ^b
37.8	195.2	—	—	—
23.1	—	369 ^a	265 ^a	—
28.4	—	—	—	—
46.3	—	—	—	—

2. (^1H , ^{13}C , ^{119}Sn , ^{15}N) NMR-Untersuchungen

Bis(trimethylstannyl)diazomethan eignet sich ideal für eine vollständige NMR-Analyse der am Aufbau der Molekel beteiligten Atome: Alle Atome besitzen ein magnetisch aktives Isotop mit genügend grosser Empfindlichkeit und mit ausreichender natürlicher Häufigkeit; nur bei ^{15}N -NMR-Messungen musste mit angereicherterem Material (95% ^{15}N) gearbeitet werden. Die Diazomethan-darstellung geht dementsprechend einmal von $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ bzw. $\text{CH}_3^{15}\text{NH}_3\text{Cl}$ aus und man erhält $\text{CH}_2^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ (A) bzw. $\text{CH}_2^{15}\text{N}^{14}\text{N}$ (B) für weitere Umsetzungen:



In der Tabelle 1 sind die NMR-Daten von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ und homologen Verbindungen wiedergegeben.

(a) ^1H -NMR-Spektren. Die Werte $\delta(\text{M}-\text{CH}_3)$ der Verbindungen $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{CN}_2$ entsprechen dem erwarteten Gang $\text{Si} < \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$ mit relativ geringen Unterschieden der chemischen Verschiebung; die dazugehörigen Kopplungskonstanten $^2J(\text{M}-\text{CH}_3)$ zeigen keine Auffälligkeiten verglichen mit anderen Derivaten Me_3MX . Aus der Reihe der Diazoessigesterverbindungen $\text{Me}_3\text{MC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ fällt der Wert für die Zinnverbindung heraus, vermutlich bedingt durch die vorher erwähnte Pentakoordination am Zinnatom.

(b) ^{13}C -NMR-Spektren. Von den verfügbaren ^{13}C -NMR-Werten interessierte hier vor allem die Lage des Resonanzsignals $\delta(^{13}\text{CN}_2)$ in metallorganischen Diazoalkanen und ihr Vergleich mit denen einiger organischer Grundkörper [9].

In metallorganisch substituierten Diazoderivaten finden wir eine Streubreite dieses Signals von ca. 70 ppm; Extremwerte sind 72 ppm in $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ und 5.8 ppm in $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$. Innerhalb der homologen Serie $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{CN}_2$ und $\text{Me}_3\text{MC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ finden wir zunehmende Abschirmung des Diazokohlenstoffatoms in der Sequenz $\text{Si} = \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$; eine Ausnahme davon bildet lediglich die Bleiverbindung $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$. Die Ursache hierfür kann in der Polarität der Blei-Kohlenstoff(methyl)bindung liegen, eine Erklärung, die auch auf den auffälligen Wert unter den PE-Spektren zutrifft. In Bis(trimethylstannyl)diazomethan finden wir nach unseren Untersuchungen, wenn der Wert für $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ durch neuere Tieftemperaturmessungen nicht infrage gestellt wird, das bisher am stärksten abgeschirmte α -Kohlenstoffatom eines Diazoalkans: Trimethylzinn-Gruppen wirken auch in diesem Fall als die am stärksten elektronenschiebenden Gruppen.

Bis(*t*-butyl)diazomethan, $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{CN}_2$, liegt mit einem Wert von 28.4 ppm für $\delta(^{13}\text{CN}_2)$ deutlich bei tieferem Feld als CH_2N_2 selbst, ein etwas überraschender Befund, den wir gegenwärtig noch nicht interpretieren können. Vielleicht zeigt die Resonanzlage $\delta(^{13}\text{CN}_2)$ des CH_2N_2 -Signals doch eine stärkere Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit als man bisher angenommen hat, so dass der Wert

$\delta(^{13}\text{CN}_2)$ für CH_2N_2 , in CDCl_3 bei $0^\circ\text{C} \equiv 23.1$ ppm u.U. für andere Lösungsmittel. revidiert werden muss.

(c) $^{15}\text{N-NMR-Spektren}$. $^{14}\text{N-NMR-Daten}$ lassen sich ohne grössere Abweichungen mit $^{15}\text{N-NMR-Werten}$ vergleichen; Bezugspunkt für die chemische Verschiebung von Stickstoffatomen ist entweder Anilin oder das hydratisierte Ammoniumkation, $(\text{NH}_4)_{\text{aqu}}^+$.

Das $^{14}\text{N-NMR-Spektren}$ von Diazomethan wurde vermessen und anhand von Erfahrungswerten, vorwiegend erhalten aus Untersuchungen an dreiatomigen Molekülen, z.B. Aziden und N_2O , zugeordnet [10]. Das terminale Stickstoffatom N_β ist weit weniger empfindlich gegen Substituenteneinflüsse als N_α , dem auch eine geringere Abschirmung zukommt.

In CH_2N_2 findet man für $\delta(\text{N}_\alpha)$ 369 ppm, für $\delta(\text{N}_\beta)$ 265 ppm; im Gegensatz zu sonst üblichen Betrachtungsweisen ist der diamagnetische Beitrag zur chemischen Abschirmung hierbei nicht zu vernachlässigen, er besteht vorwiegend aus einem Anteil des Radialterms $\langle r^{-3} \rangle 2p$ [in a.u.], charakteristisch für eine "Ammonium-Struktur" [$\text{C}=\text{N}=\text{N}$] vom Allen-Typ.

In Bis(trimethylstannyl)diazomethan finden wir $\delta(^{15}\text{N}_\alpha)$ bei 227.7 ppm, $\delta(^{15}\text{N}_\beta)$ bei 219.0 ppm; beide Werte der chemischen Verschiebung liegen gegenüber CH_2N_2 deutlich bei höherem Feld, zeigen aber keinen ausgeprägten Unterschied zwischen N_α und N_β . Wir schliessen daraus, dass in $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ die Ladungsdichte durch elektronenschiebende Trimethylstannylgruppen insgesamt erhöht wird, sie aber nicht schwerpunktmässig an einzelnen Atomen lokalisiert sondern über das π -MO der CNN-Gruppe delokalisiert ist.

(d) $^{119}\text{Sn-NMR-Spektren}$. Die Zahl der mitgeteilten $^{119}\text{Sn-NMR-Werte}$ ist inzwischen sehr gross [11], die Diskussion der erhaltenen Werte für $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ ($\delta(^{119}\text{Sn})$ 37.8 ppm) und $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ ($\delta(^{119}\text{Sn})$ 23.6 ppm) wird jedoch durch das Fehlen eines zum Vergleich geeigneten Datenmaterials, z.B. für eine grössere Zahl unterschiedlicher Organozinn-diazoalkane $\text{R}_{4-n}\text{Sn}[\text{C}(\text{N}_2)\text{R}]_n$ erschwert. Als Unsicherheitsfaktor für Interpretationen kommt hinzu, dass die Lage des Resonanzsignals $\delta(^{119}\text{Sn})$ starken Einflüssen von Konzentration, Temperatur und Lösungsmittel unterliegt. Qualitativ lässt sich vielleicht sagen, dass der Einfluss der Diazogruppe etwa dem Einfluss eines mehr oder weniger stark ausgedehnten π -Systems auf $\delta(^{119}\text{Sn})$ gleichkommt, z.B. in $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{CH}=\text{CH}_2$: 35–40 ppm, in $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{C}\equiv\text{CPh}$: 69 ppm oder in $\text{Me}_3\text{Sn}-\text{Ph}$: 30 ppm. Die etwas grössere Abschirmung des Zinnatoms in $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ lässt sich auf die angenommene Pentakoordination zurückführen, ähnliche Erscheinungen wurden bereits an oligomeren Organozinnalkoxiden studiert [12].

3. IR-Untersuchungen

Das Schwingungsspektrum von Diazomethan [13] war lange Zeit Gegenstand kontroverser Ausführungen: frühere Arbeiten von Fletcher et al. [14] wurden durch sorgfältige Isotopeneffektstudien von Pimentel et al. [15] korrigiert.

Eine schwingungsspektroskopische Klärung der Bindungsverhältnisse in der (N–N)- und in der (N–C)-Bindung von Diazoalkanen kann in besonders einfacher Weise durch die Isotopenreduktionsmethode [16] erreicht werden, da hierbei (z.B. im Falle des Diazomethans) über die isotope Verbindung $\text{CH}_2^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ zusätzlich notwendige Daten beschafft werden können. Die exakte Berechnung der Valenzkraftkonstanten $f(\text{NN})$ für das System CH_2N_2 der Symmetriegruppe

C_{2v} erfolgt nach der Formel:

$$f(\text{NN}) = \frac{S_D(\Delta - \Delta')}{\mu(^{14}\text{N}) - \mu(^{15}\text{N})} \text{ [für die Rasse } A_1 \text{]}$$

(wobei Δ = Eigenwertmatrix des Moleküls CH_2N_2 ; Δ' = Eigenwertmatrix des dazu isotopen Moleküls $\text{CH}_2^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ in der Rasse A_1 ; μ = reziproke Massen).

Nach gruppentheoretischen Überlegungen ist die Zahl der Schwingungen in der Rasse A_1 für CH_2N_2 (C_{2v}) auf 4 begrenzt: unter der Annahme, dass die C-H-Frequenz gleich ist und die dem Winkel (HCH) zugeordneten Frequenzen sich nur geringfügig ändern, stellen die den Bindungen (N-N) und (N-C) zugeordneten Frequenzen den entscheidenden Anteil in vorgegebener Gleichung. Rechnungen nach obiger Gleichung führen zu einer Valenzkraftkonstante für die (N-N)-Bindung im Diazomethan von $f(\text{NN})$ 18.29 mdyn/Å, entsprechend der Siebert'schen Bindungsgradformel [17] zu einer Bindungsordnung von $N(\text{NN})$ 2.66. Eine Näherungsrechnung mit dem Molekülteil (CNN) unter Verwendung des Wertes $f(\text{NN})$ führt zu einer Valenzkraftkonstanten $f(\text{NC})$ 6.54 mdyn/Å, entsprechend einem Bindungsgrad $N(\text{NC}) = 1.38$. Die Kopplungskraftkonstante $f(\text{NN}/\text{NC})$ beträgt 1.91 mdyn/Å und zeigt damit eine starke Wechselwirkung zwischen beiden Schwingungen an.

Bis(trimethylstannyl)diazomethan (Punktgruppe C_{2v}) wurde in gleicher Weise mit seinen isopenmarkierten Verbindungen gemessen und gerechnet, siehe Tabelle 2.

Unter Verwendung von $\nu_{\text{as}}(\text{NN})$ und $\nu_{\text{s}}(\text{NC})$ erhält man für die Valenzkraftkonstante $f(\text{NN})$ 16.48 mdyn/Å, entsprechend einem Bindungsgrad von $N(\text{NN}) = 2.43$. Für die NC-Bindung errechnet sich auf dieser Grundlage $f(\text{NC}) = 7.42$ mdyn/Å oder ein Bindungsgrad $N(\text{NC}) = 1.57$. Der Wert für die Kopplungskraftkonstante $f(\text{NN}/\text{NC}) = 1.89$ mdyn/Å ist mit Diazomethan vergleichbar.

TABELLE 2

SCHWINGUNGSFREQUENZEN $\nu_{\text{as}}(\text{NN})$ UND $\nu_{\text{s}}(\text{NC})$ (cm^{-1}), VALENZKRAFTKONSTANTEN $f(\text{NN})$, $f(\text{NC})$ UND KOPPLUNGSKRAFTKONSTANTEN $f(\text{NN}/\text{NC})$ (mdyn/Å) VON DIAZOMETHANEN UND ^{15}N -ISOTOPENMARKIERTEN DERIVATEN

Dialkane	$\nu_{\text{as}}(\text{NN})$	$\nu_{\text{s}}(\text{NC})$	$f(\text{NN})$	$f(\text{NC})$	$f(\text{NN}/\text{NC})$	Bindungsgrad	
						(NN)	(NC)
$\text{CH}_2^{14}\text{N}_2^b$	2097	1136	18.29	6.54	1.91	2.66	1.38
$\text{CH}_2^{14}\text{N}^{15}\text{N}^b$	2075	1112					
$\text{CH}_2^{15}\text{N}^{14}\text{N}^b$	2073	1170					
$\text{Me}_3\text{GeCH}^{14}\text{N}_2^a$	2057	1237	16.93	8.15	1.90	2.49	1.51
$\text{Me}_3\text{GeCH}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^a$	2040	1250					
$\text{Me}_3\text{GeCH}^{15}\text{N}^{14}\text{N}^a$	2025	1239					
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{C}^{14}\text{N}_2^c$	2015	1261	16.61	8.32	1.73	2.35	1.64
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{C}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^b$	2000	1260					
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{C}^{15}\text{N}^{14}\text{N}^a$	1983	1240					
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C}^{14}\text{N}_2^b$	2008	1232	16.48	7.42	1.89	2.43	1.57
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C}^{14}\text{N}^{15}\text{N}^b$	1981	1222					
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C}^{15}\text{N}^{14}\text{N}^b$	1954	1231					

^a Näherungsweise nach dem Verfahren der nächsten Lösung [16b]. ^b Exakte Werte nach dem Isotopenreduktionsverfahren [16a].

Aus den Daten für $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ sowie denen der beiden Germaniumverbindungen $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$ ergibt sich das Bild elektronisch stark miteinander gekoppelter Schwingungen, es muss weitgehend Ladungsausgleich über die CNN-Gruppe herrschen.

4. He(I)-Photoelektronenspektren

Der Einfluss von Substituenten am α -Kohlenstoffatom in Diazoalkanen lässt sich am besten durch Änderungen der Energie des höchsten besetzten π -MO's, das aus p -AO's der CNN-Gruppe gebildet wird, studieren. Das Orbital $\psi_{\text{HOMO}} \equiv 2b_{1g}$ des Diazoalkans ist vom π -Typ und schwach antibindend; die Entfernung eines Elektrons aus diesem MO entspricht dann dem Grundzustand des jeweiligen Molekülkations $[\text{R}^1\text{R}^2\text{CN}_2]^+$.

Die PE-Spektren von CH_2N_2 [18] sowie Diazopropan [19] wurden mitgeteilt und vergleichend zu denen anderer dreiatomiger Moleküle diskutiert. Die Tabelle 3 gibt die 1. IP's (in eV) wieder, die an einer Reihe metallorganischer Diazoalkane, ergänzt durch die organischen Grundkörper $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ und $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{CN}_2$, gemessen wurden. Einige Charakteristika dieser Spektren seien hier hervorgehoben.

TABELLE 3

He(I)-PHOTOELEKTRONENSPEKTREN METALLORGANISCHER DIAZOALKANE $\text{L}_n\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}$,
1. IONISIERUNGSPOTENTIALE (in eV)

IVB Elemente	Diazoessigester:	
	1 $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	8.58
	2 $\text{Me}_3\text{GeC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	8.53
	3 $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	8.31
	4 $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	7.47
	Diazomethane:	
	5 $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$	8.50
	6 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$?
	7 $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$	8.10
	8 $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$	7.80
9 $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$	7.53	
10 $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$	8.65	
VB Elemente	Diazoessigester:	
	11 $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	8.33
	12 $\text{Me}_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	8.17
	13 $\text{Me}_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	7.96
	Diazomethane:	
	14 $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$	7.86
	15 $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$	7.85
16 $(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$	7.68	
17 $(\text{Me}_2\text{Bi})_2\text{CN}_2^a$?	
IIB Elemente	18 $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	9.15
	19 $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$	9.12
	20 $(\text{MeHg})_2\text{CN}_2$	8.04
Organische Derivate	21 $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	9.18
	22 CH_2N_2^b	9.00
	23 $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{CN}_2$	7.47

^a $(\text{Me}_2\text{Bi})_2\text{CN}_2$ war zu instabil für eine Messung [21]. ^b [18].

Während in den Spektren organischer Diazoalkane die 1. Bande immer eine Feinstruktur zeigt und damit Korrelationen zwischen PE-Spektren und IR-Schwingungsfrequenzen erlaubt, fehlt in den Spektren aller bisher untersuchten metallorganischen Diazoalkane jede Aufspaltung oder sie ist nur angedeutet; ausserdem besitzen die Banden niedrigster Ionisierungsenergie oft eine relativ grosse Halbwertsbreite, wiederum im Gegensatz zu CH_2N_2 bzw. $(\text{Me}_3\text{C})_2\text{CN}_2$.

Die weiteren Banden bei höheren Energien zeigen, wie öfter in metallorganischen Verbindungen beobachtet wird, Überlagerungen durch zahlreiche σ -Ionisierungen der metallgebundenen Alkylgruppen; eine Diskussion dieser Bandenzüge dürfte daher recht problematisch werden.

Betrachtet man die Energien der 1. Ionisierungspotentiale, so fällt sofort die Destabilisierung des π -MO's von Diazomethan mit 9.00 eV bis hin zu $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ mit 7.47 eV auf; Substitution durch homologe Gruppen von Organometallresten ergeben die Reihe $\text{Si} = \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$ bzw. $\text{As} < \text{Sb} < \text{Bi}$. Ein aus dieser Reihe eindeutig herausfallender Wert, der nicht durch Zersetzung der Verbindung entsteht und mehrfach mit frischen, gereinigten Substanzen überprüft wurde, ist der Wert für $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ mit 8.56 eV; eine Erklärung bietet sich an durch Anomalien in der Blei-Kohlenstoff(methyl) σ -Bindung, wie sie im PE-Spektrum von Me_4Pb festgestellt wurde.

Schlussfolgerung

Nach Aussagen der Mössbauerspektren liegen in festem $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ tetraedrisch koordinierte, durch die CNN-Gruppe stark entschirmte Zinnatome vor. (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{119}Sn)-NMR-Spektren weisen deutliche Abschirmungseffekte der beobachteten Kerne (insbes. ^{13}C , ^{15}N) mit Verschiebung der Resonanzsignale zu höherem Feld auf: Organometallgruppen geben Ladungsdichte in die CNN-Gruppe ab, wobei diese Ladung ziemlich gleichförmig über die drei Atome verteilt erscheint.

Die IR-Spektren weisen auf eine Zunahme des Bindungsgrades in der CN-Bindung und auf eine Abnahme in der NN-Bindung hin, mithin eine Art Ausgleich der Bindungsstärken. Über die Aussage der Kopplungskraftkonstanten gewinnt man die Vorstellung stark miteinander gekoppelter Schwingungen.

Die PE-Spektren zeigen eine drastische Erniedrigung der 1. Ionisierungspotentiale mit dem Gang der Substitution Me_3M gegen Wasserstoff, wobei ($\text{M} =$) $\text{Si} = \text{Ge} < \text{Sn} < \text{Pb}$; das den drei Atomen der CNN-Gruppe gemeinsame π -Molekülorbital wird zunehmend destabilisiert, das 1. IP sinkt von CH_2N_2 mit 9.00 eV auf 7.53 eV für $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$.

Dank

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn, durchgeführt.

Gefördert wurden unsere Arbeiten vor allem aber durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (für P.K. und E.G.) und durch den VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V. (für J.L.); beiden Institutionen danken wir für grosszügige Forschungsbeihilfen.

^{119}Sn -Mössbauerspektren wurden dankenswerterweise von Herrn Doz. Dr. J.

Pebler, NMR-Spektren von Herrn A. Mbonimana, beide Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, aufgenommen. Herrn Dr. H. Vermeer, Fachbereich Physikalische Chemie, danken wir für die Aufnahme der Photoelektronenspektren. Prof. Dr. H. Bock danken wir für anregende Diskussionsbeiträge.

Literatur

- 1 M.F. Lappert und J. Lorberth, *Chem. Commun.*, (1967) 836.
- 2 M.F. Lappert, J. Lorberth und J.S. Poland, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2954.
- 3 R. Grüning und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 129 (1977) 55.
- 4 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 19.
- 5 J. Lorberth, unveröff. Ergebnisse.
- 6 J. Firl, W. Runge und W. Hartmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 274.
- 7 J.J. Zuckerman, *Adv. Organometal. Chem.*, 9 (1970) 22.
- 8 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 251.
- 9 R. Grüning, P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 167.
- 10 J. Mason und J.G. Vinter, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2522.
- 11 P.J. Smith und L. Smith, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1975) 11.
- 12 A.C. Chapman, A.G. Davies, P.G. Harrison und W. McFarlane, *J. Chem. Soc. C*, (1970) 821.
- 13 B.L. Crawford, W.H. Fletcher und D.A. Ramsey, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 406.
- 14 W.H. Fletcher und T.P. Garrett, *J. Chem. Phys.*, 25 (1956) 50.
- 15 C.B. Moore und G.C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, 40 (1964) 341; *ibid.*, 41 (1964) 3504.
- 16 (a) A. Fadini, *Z. Naturforsch. A*, 24 (1969) 208; A. Fadini, *Molekülkraftkonstanten*, Steinkopff, Darmstadt, 1976, S. 144 f; (b) S. 104.
- 17 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer Verlag, Heidelberg, 1966.
- 18 J. Bastide und J.P. Maier, *Chem. Phys.*, 12 (1976) 177.
- 19 E. Heilbronner und H.D. Martin, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3376.
- 20 E. Glozbach und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 132 (1977) 359.
- 21 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 93 (1975) 339.