

METALLORGANISCHE DIAZOVERBINDUNGEN

XI *. 1,3-DIPOLARE CYCLOADDITIONEN METALLORGANISCHER DIAZOALKANE $L_nMC(N_2)R$ MIT ACETYLENDICARBONSÄURE-DIMETHYLESTER

RAINER GRÜNING und JÖRG LORBERTH *

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

(Eingegangen den 8. September 1976)

Summary

A systematic study of 1,3-dipolar cycloaddition reactions of organometallic diazoalkanes $L_nMC(N_2)R$ with $MeO_2CC\equiv CCO_2Me$ was carried out ($L_nM = Me_3Sn, Me_3Pb, Me_2As, Me_2Sb, Me_2Bi, MeHg, [HgC(N_2)CO_2Et], [HgC(N_2)C(O)Me]$; $R = L_nM, CO_2Et, C(O)Me, C(O)Phe$); mercury bis(diazoalkanes) $Hg[C(N_2)R]_2$ [$R = CO_2Et, C(O)Me$] yield in these reactions mercury bispyrazoles. No reaction was observed with organoarsenic diazoalkanes Me_2AsCHN_2 , $(Me_2As)_2CN_2$ and $Me_2AsC(N_2)CO_2Et$, presumably due to steric effects.

$(MeHg)_2CN_2$ and 2 mol of acetylenedicarboxylic ester lead, via intramolecular Diels–Alder addition, to an organometallic substituted diazanorbornadiene. The obtained pyrazoles were characterized by IR/Raman, 1H NMR and mass spectra.

Zusammenfassung

Eine systematische Untersuchung 1,3-dipolarer Cycloadditionsreaktionen von metallorganischen Diazoverbindungen $L_nMC(N_2)R$ mit $MeO_2CC\equiv CCO_2Me$ wurde durchgeführt ($L_nM = Me_3Sn, Me_3Pb, Me_2As, Me_2Sb, Me_2Bi, MeHg, [HgC(N_2)CO_2Et], [HgC(N_2)C(O)Me]$; $R = L_nM, CO_2Et, C(O)Me, C(O)Phe$); Quecksilberbis(diazoalkane) $Hg[C(N_2)R]_2$ ($R = CO_2Et, C(O)Me$) ergeben bei diesen Reaktionen Quecksilberdipyrazole. Mit arsenorganischen Diazoalkanen Me_2AsCHN_2 , $(Me_2As)_2CN_2$ und $Me_2AsC(N_2)CO_2Et$ wurde keine Reaktion beobachtet, wahrscheinlich spielen sterische Einflüsse hier eine Rolle.

Die Umsetzung von $(MeHg)_2CN_2$ mit 2 mol Acetylendicarbonsäuredimethylester führte über eine intramolekulare Diels–Alder-Reaktion zu einem metallorganisch substituierten Diazanorbornadien. Die erhaltenen Pyrazole wurden durch IR/Raman-, 1H -NMR- und Massenspektren charakterisiert.

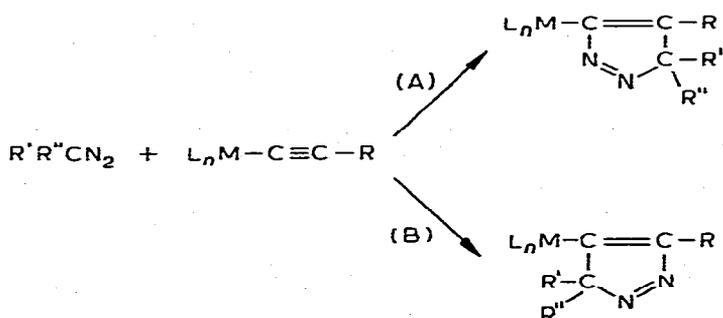
* Teil X s. Lit. 24.

Einführung

Die Bildung metallorganisch substituierter Heterocyclen, z.B. Pyrazolen, ist von präparativem Interesse: bedingt durch die leichte Spaltbarkeit von Metall-Kohlenstoff- bzw. Metall-Stickstoffverbindungen unter milden Bedingungen gelingt es, die freien heterocyclischen Grundkörper zu erhalten. Erste Beispiele zu diesem Reaktionsprinzip wurden mit der Synthese der ausserordentlich reaktiven 1,3-Dipole $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ [1] sowie $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ [1,2] und ihren Umsetzungen mit ausgewählten Dipolarophilen mitgeteilt [3].

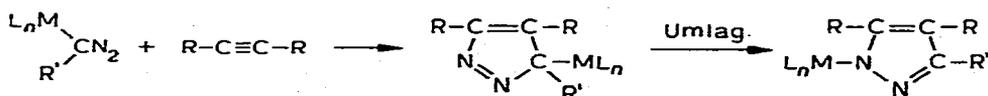
Als Verfahren zur Darstellung metallorganischer Heterocyclen bietet sich eine 1,3-dipolare Cycloaddition (Huisgen Reaktion) metallorganischer oder rein organischer Diazoalkane mit ebenfalls metallorganisch substituierten oder rein organischen Dipolarophilen an (a oder b hierunter).

(a) Organisches Diazoalkan + metallorg. subst. Dipolarophil



Guillerm et al. [4] gelang nach diesem Prinzip die Darstellung einer Reihe von Pyrazolen aus metallorganisch monosubstituierten Acetylenen der Elemente Ge, Sn, Pb, As und Schwefel mit dem 1,3-Dipol Diazomethan; Möglichkeiten der Isomerenbildung wurden diskutiert und ausschliesslich die Entstehung von Pyrazolen des Typs A nachgewiesen.

(b) metallorg. subst. Diazoalkan + org. Dipolarophil



Organosilylsubstituierte Pyrazole aus mono-metallorganisch substituierten Diazoalkanen wurden beschrieben und Silylgruppenwanderungen und Umlagerungsreaktionen von Δ^1 zu Δ^2 Pyrazolen mitgeteilt [5-7]. Wir haben in einer ersten Mitteilung über den Reaktionstyp (b) unter Verwendung einer konstanten 1,3-Dipolfunktion, $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$, und Variation des Dipolarophils berichtet [8,9]. Die Umsetzungen zeichneten sich durch hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und -enthalpien aus; primär erhaltene iso-Pyrazole lagern sich leicht um zu isomeren Pyrazolen.

Im folgenden werden systematische Untersuchungen über 1,3-dipolare Cycloadditionen metallorganischer Diazoalkane von Hauptgruppenelementen mit

Acetylendicarbonsäuredimethylester als konstant gehaltener Dipolarophilkomponente mitgeteilt [10].

Ergebnisse und Diskussion

(a) 1,3-Cycloadditionen monofunktionaler Diazoalkane mit $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$

Mit Ausnahme arsenorganischer Diazoalkane erhielten wir für alle hier eingesetzten Diazoverbindungen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester die entsprechenden Cyclisierungsprodukte (Pyrazole A); der Reaktionsablauf wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie verfolgt sowie in den Endprodukten das Verschwinden der charakteristischen Diazobande $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ im IR-Spektrum kontrolliert.

Allgemein wurde in den untersuchten Pyrazolen die Wanderung eines am Diazokohlenstoff gebundenen Restes an ein Stickstoffatom festgestellt, sigmatrope Wanderungseffekte, wie sie vorab nur mit Organosilylgruppen studiert wurden [6]. Besonders einfach liess sich dieser Befund an den Umsetzungen mit Bis-(organometall)diazoalkanen zeigen: in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren treten deutlich verschiedene chemische Verschiebungen $\delta(\text{M}-\text{CH}_3)$ sowie unterschiedliche Kopplungen $^2J(\text{M}-\text{CH}_3)$ auf, die wir anhand unseres Erfahrungsmaterials zuordneten. Beispiele hierfür sind in Fig. 1 und 2 die Spektren der Organozinn- bzw. Organoquecksilberpyrazole; die vollständigen $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Versuche, ein all(metallorganisch) substituiertes Pyrazol, z.B. 2-(*N*-Trimethylstannyl)-3,4,5-tris(trimethylstannyl)pyrazol, zu erhalten, schlugen fehl: Gründe hierfür sind in der Wahl der Acetylenkomponente zu suchen.

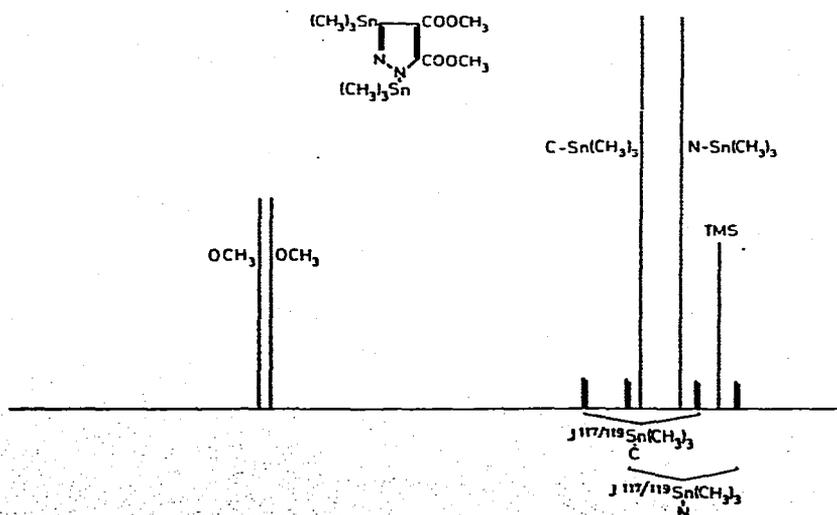
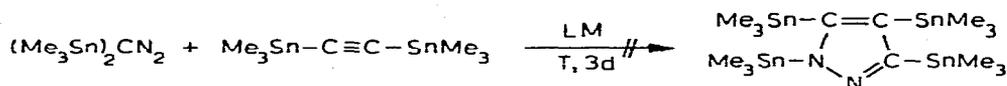


Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Cyclisierungsprodukts aus $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ und $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me} \rightarrow$ Pyrazol.

TABELLE 1

¹H-NMR-DATEN (δ , ppm) 1,3-DIPLARER CYCLOADDITIONSPRODUKTE VON DIAZOALKANEN DER ELEMENTEZINN, BLEI, QUECKSILBER, ANTIMON UND WISMUT MIT ACETYLENDICARBONSAURENIMETHYLESTER

| Diazokomponente des Pyrazols | $\delta(R_1)$ | $\delta(R_2)$ | $\delta(R_3)$ | $\delta(R_4)$ | $\delta(R_5)$ | $\delta(R_6)$ | $J(R_1 - ^mM_1)$ (Hz) | $J(R_1 - ^mM_2)$ (Hz) | $\Delta\delta(R_2 - R_3)$ (Hz) |
|----------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| $[(CH_3)_3Sn]_2CN_2$ | 0,36 | 3,01 | 3,82 | | | 0,70 | 55/58 | 55/58 | 6 |
| $(CH_3)_3SnC(N_2)CO_2Et$ | 0,71 | 3,88 | 3,86 | 4,28 | 1,33 | | 56/59 | | 1 |
| $(CH_3)_3SnC(N_2)COCH_3$ | 0,72 | 3,92 | 3,89 | 2,57 | | | 56/59 | | 3 |
| $(CH_3)_3SnC(N_2)COC_6H_5$ | 0,70 | 3,88 | 3,80 | 7,65 | | | 57/59 | | 4 |
| $[(CH_3)_3Pb]_2CN_2$ | 1,02 | 3,90 | 3,82 | | | 1,53 | 69 | 69 | 6 |
| $(CH_3)_3PbC(N_2)CO_2Et$ | 1,50 | 3,94 | 3,91 | 4,34 | 1,36 | | 69 | 68 | 2 |
| $(CH_3)_3PbC(N_2)COCH_3$ | 1,58 | 3,93 | 3,88 | 2,58 | | | 71 | | 3 |
| $(CH_3)_3PbC(N_2)COC_6H_5$ | 1,53 | 3,85 | 3,77 | 7,65 | | | 69 | | 5 |
| $[(CH_3)_3Hg]_2CN_2$ | 0,58 | 3,90 | 3,85 | | | 0,82 | 197 | 131 | 5 |
| $CH_3HgC(N_2)CO_2Et$ | 1,20 | 3,93 | 3,93 | 4,38 | 1,43 | | 202 | | 0 |
| $CH_3HgC(N_2)COCH_3$ | 1,21 | 3,91 | 3,90 | 2,55 | | | 202 | | 0,5 |
| $CH_3HgC(N_2)COC_6H_5$ | 1,08 | 3,87 | 3,68 | 7,53 | | | 203 | | 11 |
| $[(CH_3)_3Hg]_2CN_2 + (2X)-OEC-$ | 0,66 | 3,93/ 3,86 | 3,86/ 3,78 | | | 0,78 | 147 | 147 | 9 |
| $Hg[C(N_2)CO_2Et]_2$ | | 3,85 | 3,80 | 4,26 | 1,26 | | | | 4 |
| $Hg[C(N_2)COCH_3]_2$ | | 3,90 | 3,85 | 2,46 | | | | | 3 |
| $[(CH_3)_2Sb]_2CN_2$ | 1,03 | 3,90 | 3,82 | | | 1,37 | | | 5,5 |
| $(CH_3)_2SbC(N_2)CO_2Et$ | 1,4 | 3,92 | 3,92 | 4,38 | 1,37 | | | | 0,5 |
| $(CH_3)_2BiC(N_2)CO_2Et$ | 1,58 | 3,90 | 3,86 | 4,33 | 1,33 | | | | 2 |

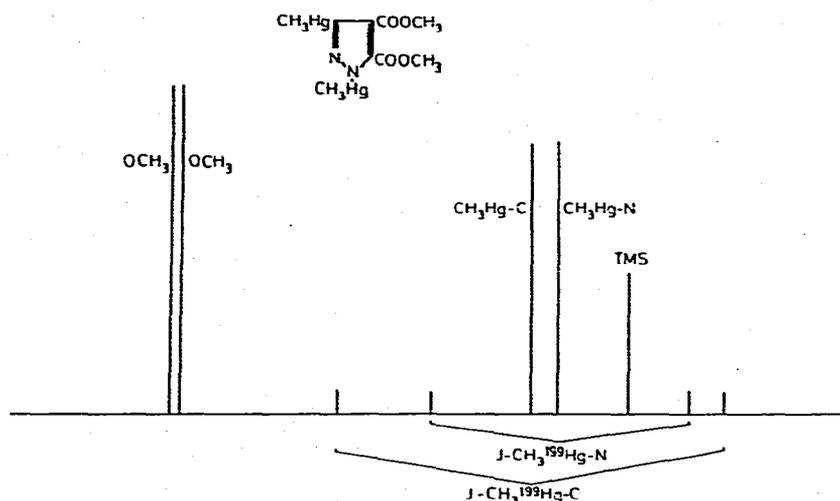


Fig. 2. ^1H -NMR Spektrum des Cyclisierungsprodukts aus $(\text{MeHg})_2\text{CN}_2$ und $\text{MeO}_2\text{CC}=\text{CCO}_2\text{Me}$ — Pyrazol.

1,3-Dipolare Cycloadditionen sind inzwischen Gegenstand ausführlicher theoretischer Untersuchungen geworden [11], mit denen u.a. auch das Problem der Regiospezifität gelöst werden konnte [12,13]. Die nach den Woodward-Hoffmann Regeln symmetrieerlaubten Wechselwirkungen der Orbitale eines Dipols mit denen eines Dipolarophils werden in drei Kategorien klassifiziert, wobei für die Kombination Diazoalkan/Dipolarophil von den theoretischen Möglichkeiten die $\text{HOMO}_{\text{Dipol}}-\text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$ -Wechselwirkung wohl am häufigsten vertreten ist.

Symmetrie-Energie Korrelationsdiagramme und Störungs-Wechselwirkungsdiagramme wurden empirisch erstellt [11]; nach der Grenzorbitalmethode von Fukui [14] ist die Additionsrichtung abhängig von der relativen Größe der Orbitalkoeffizienten $\text{HOMO}_{\text{Dipol}}$ bzw. $\text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}}$. Substituenteneinflüsse machen sich gleichsinnig auf die Energielagen beider Grenzorbitale bemerkbar: Elektronendonatoren erhöhen $E(\text{HOMO}_{\text{Dipol}})$ und $E(\text{LUMO}_{\text{Dipolarophil}})$, Elektronenakzeptoren erniedrigen beide Orbitalenergien.

Unsere Ergebnisse lassen sich unter den gegebenen Argumenten gut interpretieren: im allgemeinen sind metallorganische Diazoalkane stärker nucleophil als die organischen Grundkörper selbst, die Elektronendichte am α -C-Atom ist erhöht (belegt z.B. durch ^{13}C -NMR Daten [15]), eine günstige Voraussetzung für das Ablaufen einer konzertierten, nicht notwendigerweise synchrone Cycloaddition [16]. Wir finden für die Mehrzahl der untersuchten Fälle spontane, sehr rasch und quantitativ ablaufende Reaktionen, die sich einer kinetischen Untersuchung entziehen. Diese erhöhte Reaktivität lässt sich über den Einfluss elektronenschiebender Alkylmetallgruppen erklären; die Energie des $\psi_{\text{HOMO}} \equiv 2b_{1(\pi)}\text{MO}$'s ist gegenüber den reinen organischen Grundkörpern bedeutend erhöht, wie wir, mit den üblichen Einschränkungen, aus den PE-Spektren entnehmen können [17] (Tabelle 2).

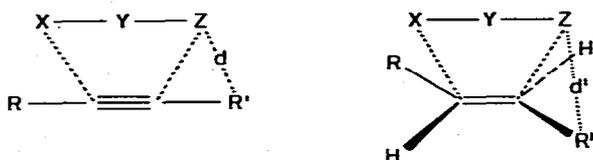
Weder die ^{13}C -NMR Daten noch die Orbitalenergien $E\psi_{\text{HOMO}}(\text{Dipol})$ können

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^{13}\text{CN}_2)$ ppm UND 1. IP AUSGEWAHLTEN DIAZOALKANE

| Diazokomponent | Chem. Verschiebung | 1P ψ HOMO (Dipol) (eV) |
|---|--------------------|-----------------------------|
| CH_2N_2 | 23.1 | 9.00 |
| $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ | 46.3 | 9.17 |
| $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ | 24.1 | 7.86 |
| $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$ | 24.7 | 7.85 |
| $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ | 45.7 | 8.33 |
| $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ | 5.8 | 7.53 |

zur Erklärung des anomalen Reaktionsverhaltens arsenorganischer Diazoalkane in Cycloadditionen mit $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ herangezogen werden. Da alle Näherungsmethoden zur Problemlösung über die π -Elektronensysteme des Dipols und Dipolarophils sterische Effekte vernachlässigen, diese aber von Bastide et al. [13] ausdrücklich für Reaktionen des Diazomethans mit Alkenen und Alkinen diskutiert werden, nehmen wir für unseren Fall sterische Wechselwirkungen der nachfolgend beschriebenen Art an:

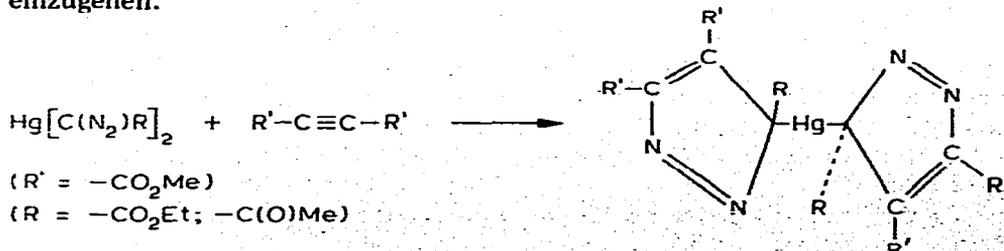


Demnach sind Alkine im Gegensatz zu Alkenen wesentlich stärker sterischen Einflüssen der Endgruppen eines Dipols ausgesetzt, so dass Arsen-Diazoalkane, bei denen noch das "lone pair" des Arsenatoms zu berücksichtigen ist, innerhalb der Gruppe der untersuchten Verbindungen die ungünstigsten Voraussetzungen für die Ausbildung eines Übergangskomplexes (Dipol-Dipolarophil) mitbringen.

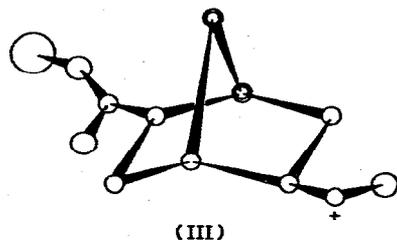
Eine plausible Erklärung für das Misslingen einer Cycloaddition aus $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ und $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnMe}_3$ wäre die herabgesetzte Reaktivität des Acetylens: Trimethylzinngruppen, als starke Elektronendonatoren, erhöhen $E\psi_{\text{LUMO}}$ (Dipolarophil) und erschweren so eine Wechselwirkung beider Grenzorbitale. $E\psi_{\text{LUMO}}$ (Dipolarophil) ist zwar über die Elektronenaffinität zugänglich, für $\text{Me}_3\text{SnC}\equiv\text{CSnMe}_3$ jedoch nicht bekannt, so dass eine quantitative Abschätzung von ΔE nicht möglich ist.

(b) 1,3-Cycloadditionen bifunktionaler Diazoalkane mit $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$

Quecksilber-bis(diazoalkane) des Typs $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{R}]_2$ für $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ bzw. $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ eröffneten uns einen präparativen Weg zu Metall-bis(pyrazolen); analog einer grossen Zahl bekannter Quecksilberaryle und -alkyle erscheinen diese Derivate geeignet, Alkylierungsreaktionen unter Übertragung eines Pyrazolrestes einzugehen:



stück bei m/e 136, einem metallfreien bicyclischen System III zurückverfolgt.



(Fortsetzung s. S. 66)

TABELLE 3

ANALYSEDATEN VON CYCLOADDITIONSPRODUKTEN METALLORGANISCHER DIAZOALKANE DER ELEMENTE Sn, Pb, Hg, Sb UND Bi MIT MeO₂CC=CCO₂Me

| Rkt. No. (vgl. Tab. 4) | Eingesetzte Diazokomponente | Bruttoformel Pyrazol | Analyse: Gef. (ber.) (%) | | | |
|---------------------------|---|---|--------------------------|------------------|----------------|----------------|
| | | | M | C | H | N |
| 1 | (Me ₃ Sn) ₂ CN ₂ | C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₄ Sn ₂ | 46.8 (46.55) | 30.49 (30.58) | 4.65 (4.71) | 5.55 (5.49) |
| 2 | Me ₃ SnC(N ₂)CO ₂ Et | C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₆ Sn | 28.67 (28.40) | 37.13 (37.23) | 4.71 (4.77) | 6.78 (6.68) |
| 3 | Me ₃ SnC(N ₂)COMe | C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₅ Sn | 30.67 (30.54) | 37.20 (37.05) | 4.67 (4.63) | 7.25 (7.20) |
| 4 | Me ₃ SnC(N ₂)COC ₆ H ₅ | C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₅ Sn | 26.23 (26.34) | 45.57 (45.26) | 4.48 (4.44) | 6.38 (6.21) |
| 5 | (Me ₃ Pb) ₂ CN ₂ | C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O ₄ Pb ₂ | 60.12 (60.35) | 22.92 (22.74) | 3.58 (3.50) | 4.21 (4.08) |
| 6 | Me ₃ PbC(N ₂)CO ₂ Et | C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₆ Pb | 40.60 (40.74) | 30.93 (30.71) | 4.02 (3.94) | 5.63 (5.51) |
| 7 | Me ₃ PbC(N ₂)COMe | C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₅ Pb | 43.10 (43.42) | 30.21 (30.18) | 3.76 (3.77) | 5.74 (5.87) |
| 8 | Me ₃ PbC(N ₂)COC ₆ H ₅ | C ₁₇ H ₂₀ N ₂ O ₅ Pb | 38.54 (38.40) | 37.76 (37.85) | 3.59 (3.71) | 5.14 (5.19) |
| 9 | (MeHg) ₂ CN ₂ | C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₄ Hg ₂ | 65.19 (65.43) | 17.82 (17.61) | 1.87 (1.96) | 4.63 (4.57) |
| 9a | (MeHg) ₂ CN ₂ (2X) | C ₁₅ H ₁₈ N ₂ O ₈ Hg ₂ | 53.05 (53.11) | 23.21 (23.84) | 2.21 (2.38) | 3.91 (3.71) |
| 10 | MeHgC(N ₂)CO ₂ Et | C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₆ Hg | 42.38 (42.67) | 28.05 (28.03) | 2.99 (2.97) | 5.75 (5.95) |
| 11 | MeHgC(N ₂)COMe | C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O ₅ Hg | 45.40 (45.53) | 27.62 (27.21) | 2.65 (2.72) | 6.49 (6.35) |
| 12 | MeHgC(N ₂)COC ₆ H ₅ | C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O ₅ Hg | 40.1 (39.96) | 35.86 (35.78) | 2.51 (2.78) | 5.74 (5.57) |
| 13 | Hg[C(N ₂)CO ₂ Et] ₂ | C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₁₂ Hg | 28.40 (28.23) | 34.21 (33.77) | 3.36 (3.10) | 7.57 (7.88) |
| 14 | Hg[C(N ₂)COMe] ₂ | C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O ₁₀ Hg | 30.56 (30.83) | 33.70 (33.20) | 2.56 (2.77) | 6.86 (8.61) |
| 17 | (Me ₂ Sb) ₂ CN ₂ | C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₄ Sb ₂ | 49.63 (50.21) | 28.36 (27.16) | 3.61 (3.70) | 6.39 (5.76) |
| 18 | Me ₂ SbC(N ₂)CO ₂ Et | C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₆ Sb | 30.15 (29.93) | 35.34 (35.40) | 4.00 (4.18) | 6.43 (6.88) |
| 20 | Me ₂ BiC(N ₂)CO ₂ Et | C ₁₂ H ₁₇ N ₂ O ₆ Bi | 41.98 (42.31) | 29.52 (29.15) | 3.19 (3.44) | 5.82 (5.67) |

TABELLE 4

METALLORGANISCHE PYRAZOLE BZW. ISOPYRAZOLE DER METALLE ZINN, BLEI, QUECKSILBER, ARSEN, ANTIMON UND WISMUT: REAKTIONSBEDINGUNGEN UND EIGENSCHAFTEN

| Rkt. No. | Diazokomponente | Acetylendicarbon-säure(methyl)ester | Reaktionszeit | Ausb. (%) | Eigenschaften | Schmelztp. |
|----------|---|--|---|-----------|---|---|
| 1 | $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}]_2\text{CN}_2$ 3,03 g = 8,2 mmol in 20 ml abs. Et_2O | 1,17 g = 8,2 mmol in 2 ml abs. Et_2O | wenige Sek. nach Eintropfen Kristallisation | 94 | seidig weisse Krist. luftstabil unl. i. Et_2O , leicht ll. i. CHCl_3 | Fp ₁ 182°C nach Erst. Fp ₂ 50°C |
| 2 | $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ 4,15 g = 15 mmol in 25 ml abs. Et_2O | 2,13 g = 15 mmol in 2 ml abs. Et_2O | Auskrystal. nach ca. 1 h | 84 | weisse Kristalle aromat. Geruch, luftstabil, unl. lösli. i. Et_2O leicht ll. i. CHCl_3 . | Fp ₁ 175°C n. Erstarren bei ca. 180°C Fp ₂ 201°C ab 270°C Zers. |
| 3 | $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$ 3,13 g = 11,4 mmol in 20 ml abs. Et_2O | 1,05 g = 11,4 mmol in 2 ml abs. Et_2O | Auskrystal. nach ca. 2-4 h | 52 | weisse Kristalle n. aromat. Ge- ruch, luftstabil, i. Et_2O unlösli., ll. in CHCl_3 . | Fp ₁ 146°C n. Erstarren Fp ₂ 117°C ab 220°C Zers. |
| 4 | $(\text{CH}_3)_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$ 4,64 g = 15,1 mmol in 25 ml abs. Et_2O | 2,13 g = 15,1 mmol in 2 ml abs. Et_2O | 3 Tage | 74 | gelblich-weisse Kristalle n. aromat. Geruch, unl. in Et_2O ll. i. CHCl_3 . | Fp ₁ 158°C n. Erstarren Fp ₂ 65°C |
| 5 | $[(\text{CH}_3)_3\text{Pb}]_2\text{CN}_2$ 2,9 g = 5,3 mmol in ca. 20 ml abs. Et_2O | 0,75 g = 5,3 mmol in 2 ml abs. Et_2O | wenige Sek. n. Ende d. Zutropfens schlagartiges Auskrist. | quant. | weisse, seidig glänz. Kristalle, federbüschelför- mig ab Fp ₂ ; i. Et_2O unlösli., ll. in CHCl_3 | Fp ₁ 128°C erneutes Auskrist. ab 130°C Fp ₂ 280°C m. Zers. |
| 6 | $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 3,5 g = 9,6 mmol in 25 ml abs. Et_2O | 1,36 g = 9,6 mmol in 2 ml abs. Et_2O | Kristallisation nach ca. 1 h | 87 | weisse luftbeständ. Kristalle n. arom. Geruch, in Et_2O unlösli., ll. in CHCl_3 | Fp ₁ 102°C erneutes Kristall. ab 165°C, Fp ₂ 225°C m. Zers. |

TABELLE 4 (Fortsetzung)

| Rkt. No. | Diazokomponente | Acetylenedicarbon- säuredimethylester | Reaktionszeit | Ausb. (%) | Eigenschaften | Schmelzp. |
|----------|---|--|-----------------|--------------|--|--|
| 7 | $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COCH}_3$ 1,61 g = 4,8 mmol in 20 ml Et_2O | 0,68 g = 4,8 mmol in 2 ml abs. Et_2O | ca. 24 h | 66,4 | gelb-bräunliche Kristalle, aromatischer Geruch, luftbest., unl. i. Et_2O ; ll. i. CHCl_3 | Fp ₁ 146°C n. Erstarren erneuter Fp ₂ 128°C ab 255°C Zers. |
| 8 | $(\text{CH}_3)_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$ 1,36 g = 3,4 mmol in 20 ml Et_2O | 0,49 g = 3,4 mmol in ca. 2 ml Et_2O | ca. 24 h | 53,9 | roter Krist., luftbeständig, unlös- l. i. Et_2O , ll. i. CHCl_3 | Fp ₁ 152°C n. Erstarren erneuter Fp ₂ 67°C ab 230°C Zers. |
| 9 | $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{CN}_2$ (a) 1,43 g = 3 mmol i. 20 ml Et_2O aufgeschl. (b) 1,03 g = 2,2 mmol in 30 ml Et_2O aufgeschl. | 0,43 g = 3 mmol in 2 ml abs. Et_2O 0,62 g = 4,4 mmol in 3 ml abs. Et_2O | 1 h 24 h | 80 73 | weisses, kristall. Pulver; luftstabil in Et_2O unlös., ll. i. CHCl_3 farbl. Kristalle; luftstabil, in Et_2O unlös., ll. i. CHCl_3 | Fp ₁ 155–156°C Fp ₂ 127°C ab 215°C Zers. Fp ₁ 158–162°C nach Auskrist. Fp ₂ 128–132°C ab 210°C Zers. |
| 10 | $\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 1,45 g = 4,4 mmol in 20 ml Et_2O aufgeschl. | 0,63 g = 4,4 mmol in 2 ml abs. Et_2O | 1 h | 87,6 | weisse Krist., luftbeständig, in Et_2O unlös., ll. i. CHCl_3 | Fp ₁ 121°C, kein Auskrist. b. Erstarren o. Abk. feststell- bar |
| 11 | $\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{COCH}_3$ 1,67 g = 5,3 mmol in 50 ml Et_2O aufgeschl. | 0,743 g = 5,3 mmol in 2 ml Et_2O | 4 h | 84 | weisse krist., Nadeln, in Äther unl., lösl. in CHCl_3 , luftstab. | Fp ₁ 135–136°C Auskrist. b. 138°C Fp ₂ 145°C Nach Abk. Fp ₃ 60°C |
| 12 | $\text{CH}_3\text{HgC}(\text{N}_2)\text{COC}_6\text{H}_5$ 1,44 g = 4 mmol in 50 ml abs. Et_2O | 0,57 g = 4 mmol in 2 ml abs. Et_2O | 3 d | 91 | weisses krist., Pulver, i. Et_2O unlös., ll. in CHCl_3 , luftbest. | Fp ₁ 138°C Nach Ab- kühlen erneute Kristall. Fp ₂ 59°C |

| | | | | | | |
|----|---|---|----------------------|------|---|---|
| 13 | $\text{H}_5\text{I}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 1,8 g = 4,2 mmol i. 50 ml abs. Et_2O | 1,2 g = 8,4 mmol in 5 ml Et_2O | 3 h | 82 | erst farb. Öl, unl. i. Et_2O ; nach Waschen weisse Krist., ll. i. CHCl_3 | Fp ₁ 123°C n. Erstarren Fp ₂ 110°C, bis 210°C (Zers.) |
| 14 | $\text{H}_5\text{I}(\text{N}_2)\text{COCH}_3\text{I}_2$ 1,0 g = 2,7 mmol i. 40 ml Et_2O auf- geschl. | 0,8 g = 5,4 mmol | 4 d | 76 | weissl.-gelbe Krist., licht- u. luftbest., unl. i. Et_2O ; ll. i. CHCl_3 | Fp ₁ 147°C kein Auskrist., n. Schmelzen |
| 15 | $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{CN}_2$ 1,2 g = 4,9 mmol in abs. Et_2O | 0,68 g = 4,8 mmol ca. 2 ml abs. Et_2O | 3 d u. Rückfluss | | keine Reaktion | |
| 16 | $(\text{CH}_3)_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ 1,46 g = 6,7 mmol i. ca. 25 ml abs. Et_2O | 0,95 g = 6,7 mmol i. ca. 2 ml abs. Et_2O | 3 d u. Rückfluss | | keine Reaktion | |
| 17 | $[(\text{CH}_3)_2\text{Sb}]_2\text{CN}_2$ 2,22 g = 6,5 mmol i. ca. 25 ml abs. Et_2O | 0,92 g = 6,5 mmol i. ca. 2 ml abs. Et_2O | bei -60°C 24 h | | erst viskoses Öl, dann Krist., lösli. i. Et_2O , licht- u. luftbest. | Fp ₁ 85°C ern. Krist., 155°C Zers. ab 230°C |
| 18 | $(\text{CH}_3)_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 1 g = 3,8 mmol i. ca. 20 ml abs. Et_2O | 0,54 g = 3,8 mmol in ca. 2 ml abs. Et_2O | 3 d bei Raumtemp. | 43 | weissgelbe Krist., unl. i. Et_2O , ll. in CHCl_3 , licht- u. luftbeständig. | Fp 103°C m. Umlager. bis 112°C |
| 19 | $[(\text{CH}_3)_2\text{Bi}]_2\text{CN}_2$ 1,2 g = 2,3 mmol in abs. Et_2O | 0,33 g = 2,3 mmol ca. 2 ml abs. Et_2O | bei -60°C | | Zersetzung bei Raumtemperatur | |
| 20 | $(\text{CH}_3)_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 0,95 g = 2,7 mmol ca. 25 ml abs. Et_2O | 0,38 g = 2,7 mmol ca. 2 ml abs. Et_2O | 3 h bei Raumtemp. | 93,2 | weisse Kristalle unl. i. Et_2O , ll. i. CHCl_3 , licht- u. luftbest. | Fp ₁ 96-98°C n. Erstarren Fp ₂ 210°C (Zers.) |

Experimentelles

1. Spektren

Die hier angewandten spektroskopischen Methoden wurden in früheren Arbeiten beschrieben [9].

2. Analysen

Elementaranalysen wurden im Fachbereich Chemie und von der Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, durchgeführt (Tabelle 3). Eine ausführliche Diskussion der Massenspektren aller dargestellten Verbindungen findet sich in Lit. [10].

3. Ausgangsmaterialien

Lösungsmittel wurden frisch über LiAlH_4 destilliert und unter Inertgas in Reaktionen eingesetzt. Metallorganische Diazoalkane wurden nach folgenden Literaturvorschriften erhalten: $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ [1], $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [18], $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{Me}$ [10], $\text{Me}_3\text{SnC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{Phe}$ [10], $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ [19], $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [19], $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{Me}$ [20], $\text{Me}_3\text{PbC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{Phe}$ [20], $(\text{MeHg})_2\text{CN}_2$ [19], $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [19], $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{Me}$ [21], $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{Phe}$ [21], $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ [19], $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{Me}]_2$ [21], $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$ [22], $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ [23], $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [22], $(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$ [22], $\text{Me}_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [22], $(\text{Me}_2\text{Bi})_2\text{CN}_2$ [22], $\text{Me}_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ [22].

4. Reaktionen

Reaktionsmengen und -bedingungen für die einzelnen Cyclisierungen finden sich in Tabelle 4. Die Aufarbeitung der Ansätze wurde exemplarisch in einer früheren Arbeit beschrieben [9].

Dank

Vorliegende Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Unterstützung fanden unsere Arbeiten durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft mit einer Forschungsbeihilfe (für R.G.) sowie durch den VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V. (für J.L.); beiden Institutionen sei hiermit unser Dank ausgesprochen.

Literatur

- 1 M.F. Lappert und J. Lorberth, *Chem. Commun.*, (1967) 836.
- 2 D. Seyferth, A.W. Dow, H. Menzel und T.C. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1080.
- 3 M.F. Lappert und J.S. Poland, *Chem. Commun.*, (1969) 156.
- 4 G. Guillermin, A.L. Honore, L. Veniarce, G. Pourcelot und J. Benaim, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2739.
- 5 K.D. Kaufmann und K. Rühlmann, *Z. Chem.*, 7 (1968) 262.
- 6 A.G. Brook und P.F. Jones, *Can. J. Chem.*, 49 (1971) 1841.
- 7 A.R. Bassindale und A.G. Brook, *Can. J. Chem.*, 52 (1974) 3474.
- 8 R. Grüning, Diplomarbeit, Universität Marburg/Lahn, 1973.
- 9 R. Grüning und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 213.
- 10 R. Grüning, Dissertation, Universität Marburg/Lahn, 1975.
- 11 R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.*, 40 (1974) 569.
- 12 K.N. Houk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8953; K.N. Houk, J. Sims, R.E. Duke Jr, R.W. Strozier

- und J.K. George, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 7287; K.N. Houk, J. Sims, C.R. Watts und L.J. Luskus, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 7301.
- 13 J. Bastide, N. El Ghandour und O. Henri-Rousseau, *Tetrahedron Lett.*, (1972) 4225; J. Bastide, N. El Ghandour und O. Henri-Rousseau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2290; J. Bastide und O. Henri-Rousseau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1973) 2294.
- 14 K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **15** (1970) 1.
- 15 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 16 T. Minato, S. Yamabe, S. Inagaki, H. Fujimoto und K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **47** (1974) 1619.
- 17 H. Vermeer, P. Krommes und J. Lorberth, vorläufige Ergebnisse.
- 18 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **15** (1968) 251.
- 19 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) 303; M.F. Lappert, J. Lorberth und J.S. Poland, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2954.
- 20 R. Grüning und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **78** (1974) 221.
- 21 J. Lorberth, F. Schmock und G. Lange, *J. Organometal. Chem.*, **54** (1973) 23.
- 22 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 59.
- 23 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **110** (1976) 195.
- 24 R. Grüning, P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **128** (1977) 167.