

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

XVIII *. UEBER DEN MECHANISMUS DER PHOSPHAZINBILDUNG METALLORGANISCHER DIAZOMETHANE: ¹⁵N-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN ISOTOPENMARKIERTEN DIAZOMETHANEN

EBERHARD GLOZBACH, PETER KROMMES und JÖRG LORBERTH *

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

(Eingegangen den 16. Oktober 1979)

Summary

Organometallic monodiazomethanes L_nMCHN_2 and bis(organometal)diazomethanes $(L_nM)_2CN_2$ have been partially and fully labelled with 95% enriched ¹⁵N isotopic material. ¹³C and ¹⁵N{¹H} NMR spectra reveal strong shielding not only of the α-carbon atoms but also high-field shifts of both ¹⁵N_α, ¹⁵N_β-nitrogen atoms compared to the parent CH₂N₂. As expected from similar studies with isoelectronic azides, ¹⁵N_α-resonances are only slightly and ¹⁵N_β-resonances are remarkably high-field shifted: $\Delta(\delta(N_\beta) - \delta(N_\alpha))$ drops from 80 ppm for Me₂AsCHN₂ to only 2.9 ppm for (Me₃Pb)₂CN₂. In contrast to earlier suggestions, the mechanism of phosphazin formation from organometallic diazoalkanes with phosphines is not dominated by steric but rather by electronic effects; a pronounced polarity in the CNN-group, expressed by $\Delta(\delta(N_\beta) - \delta(N_\alpha))$ being 50–60 ppm at a minimum, seems to be essential feature for this reaction.

Zusammenfassung

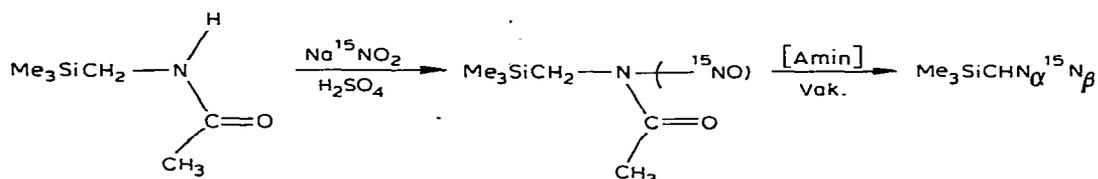
Organometallische Monodiazomethane L_nMCHN_2 und Bis(organylmethyl)diazomethane $(L_nM)_2CN_2$ wurden partiell und vollständig mit 95% angereichertertem ¹⁵N-Isotopenmaterial markiert. ¹³C und ¹⁵N{¹H} NMR-Spektren zeigen nicht nur eine starke Abschirmung der α-Kohlenstoffatome, sondern auch Hochfeldverschiebungen sowohl der ¹⁵N_α- als auch der ¹⁵N_β-Stickstoffatome, verglichen mit der Stammsubstanz CH₂N₂. Wie man aus Studien an isoelektronischen

* Teil XVII siehe Ref. 15.

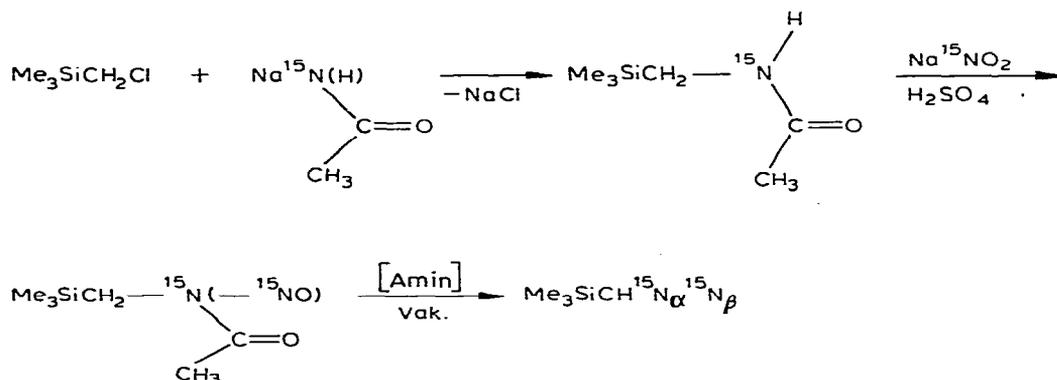
Ergebnisse und Diskussion

Die Synthesen ^{15}N -isotopenmarkierter metallorganischer Diazomethane folgten bewährten Standardvorschriften, die wegen der geringen Substanzmengen allerdings in jedem einzelnen Fall optimiert wurden.

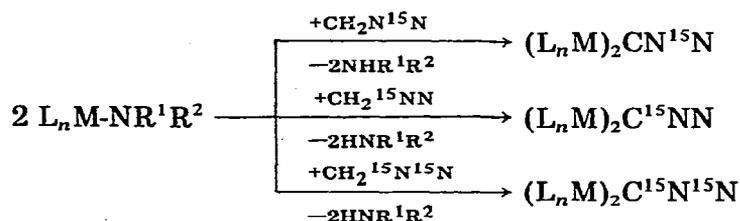
$\text{Me}_3\text{SiCHN}_\alpha^{15}\text{N}_\beta$ wird durch Nitrosierung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{N}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ und anschließende Spaltung mit β -Phenylethylamin erhalten [6]:



Vollständig markiertes Silyldiazomethan erhält man aus ^{15}N -markiertem Acetamid und $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$:



Die übrigen metallorganischen Diazomethane werden aus teilweise bzw. vollständig ^{15}N -markiertem Diazomethan mit $\text{CH}_3^{15}\text{NH}_3\text{Cl}$ und $\text{Na}^{15}\text{NO}_2$ als Ausgangssubstanzen gewonnen:



($\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Ge}, \text{Me}_3\text{Sn}, \text{Me}_2\text{As}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Pb}$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$)

Um die Zuordnung der ^{15}N -NMR-Signale eindeutig zu sichern [7,8], wurden einfach- und doppeltmarkierte Derivate eines jeden metallorganischen Diazomethans vermessen. Bedingt durch die langen Messzeiten der Methode konnten

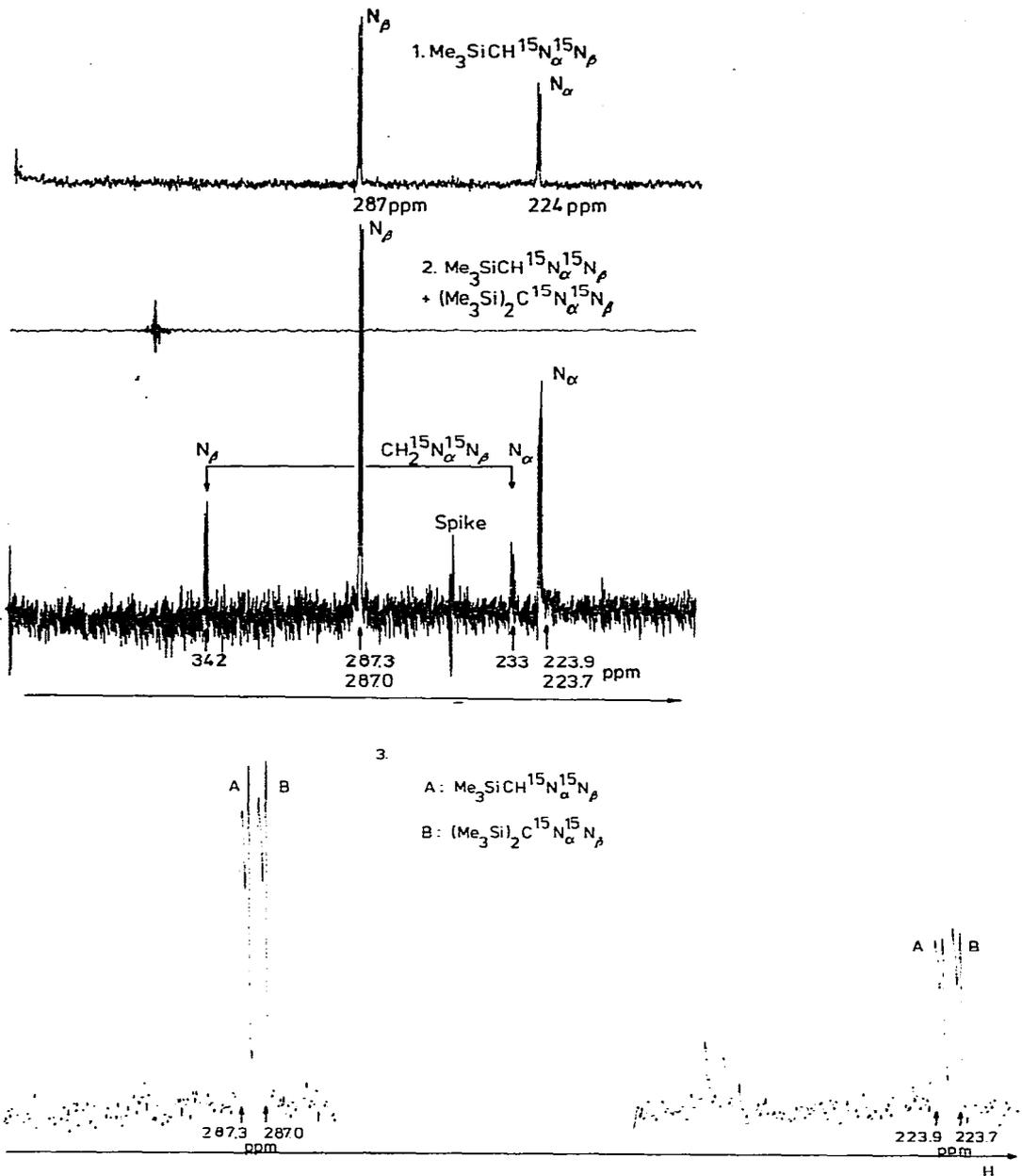


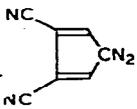
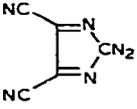
Fig. 1. 1. ^{15}N -NMR-Spektrum von $\text{Me}_3\text{SiCH}^{15}\text{N}_\alpha^{15}\text{N}_\beta$; 2. dieselbe Probe, nach 48 h Spektrenlaufzeit; 3. Spektrum nach 48 h gedehnt.

wir noch eine interessante Entdeckung machen: auch das bisher unter allen Bedingungen als stabil betrachtete Trimethylsilylmonodiazomethan $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ unterliegt einer Symmetrisierungsreaktion, so dass wir eine Reihenfolge abnehmender kinetischer Stabilitäten $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2 > \text{Me}_2\text{AsCHN}_2 \gg \text{Me}_3\text{GeCHN}_2$ erhalten:



TABELLE 1

^{13}C , ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ -NMR DATEN ORGANISCHER UND METALLORGANISCHER DIAZOVERBINDUNGEN. CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN $\delta(^{13}\text{C})$ IN ppm GEGEN Me_4Si , $\delta(^{15}\text{N})$ IN ppm GEGEN ANILIN; ANGABEN VON KOPPLUNGSKONSTANTEN IN Hz

	Lit.	$\delta(^{13}\text{C}_\alpha(\text{N}_2))$	$\delta(\text{N}_\alpha)$	$\delta(\text{N}_\beta)$	$\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha))$	$^1J(\text{NN})$
$\text{Me}_3\text{SiC}(\text{H})\text{N}_2$	diese Arbeit	18.4	223.9	287.3	63.4	7.1
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$	diese Arbeit	16.7	223.7	287.0	63.3	7.1
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$	diese Arbeit	17.3	215	—	—	—
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ ^a	diese Arbeit	5.8	208	217	9	8.0
$(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ ^b	diese Arbeit	1.9	219	221.9	2.9	8.0
$\text{Me}_2\text{AsC}(\text{H})\text{N}_2$	diese Arbeit	24.1	225	306	81	7.4
$(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$	diese Arbeit	24.7	219	273	54	8
N_2	9	—	254	—	—	—
CH_2N_2	10	23.1	231	335	104	—
Ph_2CN_2	14	63.2	251	386	135	—
$\text{EtO}_2\text{CC}(\text{H})\text{N}_2$	8	45.8	242	356	114	5.6
	14	92.6	174	279	105	—
	14	112.2	175	261	86	—

^a $\delta(^{119}\text{Sn})$: 37.8 ppm (gegen Me_4Sn); $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CN}_2)$: 217 Hz; $^1J(^{119}\text{Sn}^{13}\text{CH}_3)$: 365 Hz [5], ^b $\delta(^{207}\text{Pb})$: 114 ppm (gegen Me_4Pb); $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{CN}_2)$: 228 Hz; $^1J(^{207}\text{Pb}^{13}\text{CH}_3)$: 279 Hz [5].

Im Fall des $\text{Me}_3\text{SiCH}^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ traten nach 48 Std. Spektrenlaufzeit zusätzliche Signale auf, die dem $\text{CH}_2^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ [9,10] bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}^{15}\text{N}^{15}\text{N}$ zugeordnet werden konnten (s. Fig. 1). Die ^{13}C , ^{15}N $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Werte der von uns untersuchten metallorganischen Diazomethane sind in der Tabelle 1 aufgeführt: gegenüber CH_2N_2 mit 23.0 ppm [11] erfahren die C_α -Diazokohlenstoffatome eine Hochfeldverschiebung, die im Extremfall für $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ bei 1.9 ppm liegt. Nach unseren Vorstellungen bleibt die Elektronendichte aber nicht am α -C-Atom lokalisiert, sondern ist über das gesamte π -MO der CNN-Gruppierung ausge dehnt, so dass sowohl die $\delta(^{15}\text{N}_\alpha)$ -Werte (in geringerem Masse) als auch die $\delta(^{15}\text{N}_\beta)$ -Werte in stärkerem Masse davon betroffen sind. Diesen Effekt der gegenseitigen Annäherung der Werte $\delta(^{15}\text{N}_\beta)$ und $\delta(^{15}\text{N}_\gamma)$ findet man auch in den isoelektronischen Aziden $\text{RN}_\alpha\text{N}_\beta\text{N}_\gamma$; durch geeignete Substituenten werden N_α und N_γ , kaum aber N_β beeinflusst; im Extremfall tritt "Inversion" ein, d.h. die chemische Verschiebung für das $^{15}\text{N}_\beta$ -Stickstoffatom wird grösser als die für

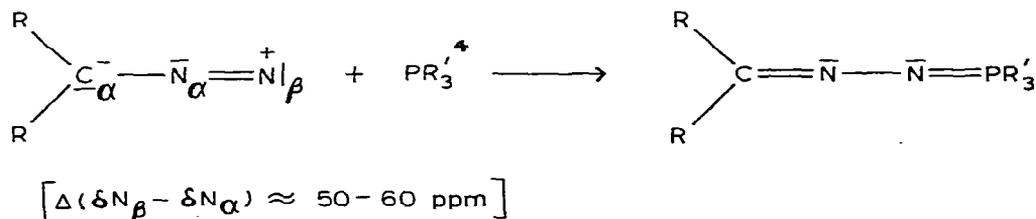
das $^{15}\text{N}_\gamma$ -Stickstoffatom: ausgedrückt in Resonanzformeln würde das eine Bevorzugung der Resonanzstruktur B bedeuten [12].



Eine ähnliche "Inversion" von $^{15}\text{N}_\alpha$ und $^{15}\text{N}_\beta$ beobachten wir an einigen metallorganischen Diazomethanen: die Unterschiede der chemischen Verschiebungen $\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha))$ werden von $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ über $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ immer geringer um bei $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ mit 9 ppm bzw. $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$ mit 2.9 ppm fast ganz zu verschwinden; wir interpretieren diesen Befund mit einer Aufhebung der Polarität in der CNN-Gruppe zugunsten eines vollständigen Ladungsausgleichs über das π -MO der drei Atome $\text{C}_\alpha - \text{N}_\alpha - \text{N}_\beta$.

Hier greift nun erneut die Diskussion um den Mechanismus der Phosphazinbildung ein: in früheren Arbeiten glaubten wir eine sterische Beeinflussung durch den metallorganischen Liganden feststellen zu können [2]. Aus Plausibilitätsgründen schien es uns angebracht, den nukleophilen Angriff eines Phosphins am N_α -Stickstoffatom anzunehmen, da an Modellen gezeigt werden konnte, dass im Falle einer Reaktion am N_β -Stickstoffatom das sterische Argument hin-fällig wird.

Mit den jetzt vorliegenden Untersuchungen können wir dieses Postulat verlassen und eindeutig einen elektronischen Effekt als Ursache für die unterschiedlichen Reaktivitäten metallorganischer Diazoalkane mit Phosphinen feststellen: Phosphazinbildung tritt nur ein, wenn der Unterschied der chemischen Verschiebungen $\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha))$ gross genug ist, um eine deutliche Polarität in der Diazogruppierung anzuzeigen. Wir nehmen dabei an, dass die absoluten Werte für die chemischen Verschiebungen der einzelnen Stickstoffatome ziemlich unerheblich sind und nur der Unterschied einen gewissen Minimalbetrag nicht unterschreiten darf, den wir nach unserer Erfahrung bei $\Delta(\delta(\text{N}_\beta) - \delta(\text{N}_\alpha)) \approx 50-60$ ppm ansetzen:



Die Grösse der Kopplungskonstante $^1J(^{15}\text{N}_\alpha ^{15}\text{N}_\beta)$ beträgt für Diazoessigester 5.6 (bzw. 5.1) Hz, für die von uns untersuchten Diazomethane streuen die Werte von 7.1 Hz für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$ bis 8.0 Hz für $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$ und $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$; sie stimmen recht gut mit dem für einen "edge-on" gebundenen Stickstoff-Titankomplex überein (7 ± 2 Hz) [13]. Vergleicht man diese Kopplungskonstanten und nimmt noch den Wert der chemischen Verschiebung für die N_2 -Molekel mit 254 ppm hinzu, dann kann man im Diazomethan eine bereits ausgeprägte, vorgebildete Stickstoffmolekel postulieren.

Experimenteller Teil

1. NMR-Spektren:

¹⁵N-NMR-Spektren wurden mit einem XL 100 Spektrometer der Firma VARIAN von in Deuterotoluol gelösten Proben bei -10°C mit externem ¹⁹F-Lock erhalten. Verwendet wurden sog. "cylindrical small volume sample bulbs" der Fa. Wilmad Glass Co., Buena, U.S.A., zur Messung kleiner Substanzmengen. Die hier angegebenen $\delta^{15}\text{N}$ -Werte sind bezogen auf reines Anilin [¹⁵N] als Standard.

2. Ausgangsmaterialien:

95% -¹⁵N-markiertes Material ($\text{Na}^{15}\text{NO}_2$, $\text{CH}_3^{15}\text{NH}_3\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})^{15}\text{NH}_2$) wurde von der Rohstoffeinfuhr-GmbH, Düsseldorf, bezogen. Metallorganische Diazoalkane wurden nach eigenen Vorschriften erhalten und im Mikromassstab gereinigt.

Dank

Die Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philippsuniversität Marburg/Lahn durchgeführt. Einen wesentlichen Beitrag zur Durchführung leistete die A.-v.-Haeuser-Stiftung, Marburg, mit der Beschaffung teuren ¹⁵N-Isotopen-Ausgangsmaterials.

Gefördert wurden diese Arbeiten auch durch Forschungsbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft (für E.G. und P.K.) sowie durch den VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V.; allen genannten Institutionen gilt unser Dank für grosszügige Unterstützung.

Literatur

- 1 H. Staudinger und G. Lüscher, *Helv. Chim. Acta*, 5 (1922) 75.
- 2 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 127 (1977) 19.
- 3 H. Goldwhite, P. Gysegem, St. Schow und Ch. Swyke, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 16.
- 4 P. Krommes, Dissertation, Universität Marburg/Lahn, 1975.
- 5 A. Fadini, E. Glozbach, P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 297.
- 6 U. Schöllkopf und H. Scholz, *Synthesis*, (1976) 271.
- 7 T.A. Albright und W.J. Freeman, *Org. Magn. Res.*, 9 (1977) 75.
- 8 R.L. Lichter, P.R. Srinivasan, A.B. Smith, R.K. Dieter, C.T. Denny und J.M. Schulman, *Chem. Commun.*, (1977) 366.
- 9 J. Mason und J.G. Vinter, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2522.
- 10 W. Runge und J. Firl, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1515.
- 11 J. Firl, W. Runge und W. Hartmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 274.
- 12 J. Müller, Habilitationsschrift, Universität Marburg/Lahn, 1978.
- 13 J.E. Bercaw, E. Rosenberg und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 612.
- 14 R.O. Duthaler, H.G. Förster und J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 4974.
- 15 M. Birkhahn, R. Hohlfeld, W. Massa, R. Schmidt und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 192 (1980) 47.