

End-on-Stickstoffinsertion einer Diazoverbindung in eine Ge^{II}-H-Bindung und eine vergleichbare Reaktion mit Azodicarbonsäurediethylester**

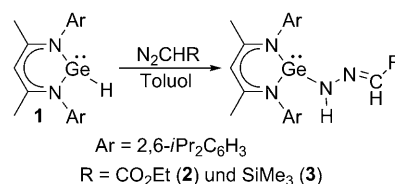
Anukul Jana, Sakya S. Sen, Herbert W. Roesky,* Carola Schulzke, Sudipta Dutta und Swapan K. Pati

Professor Martin Jansen zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Reaktion von Diazoalkanen mit Übergangsmetallen hat eine lange Tradition für die Cyclopropanierung von Olefinen.^[1] Darüber hinaus spielen Metall-Carben-Komplexe eine wichtige Rolle bei der Olefinmetathese,^[2] der C-H-Aktivierung^[3] und der Synthese reaktiver Ylide.^[4] In all diesen Fällen wechselwirkt das Diazoalkan mit dem Metallzentrum, wodurch sich ein Metall-Diazoalkan-Komplex bildet oder aus dem Diazoalkan Distickstoff unter Bildung des Metall-Carben-Komplexes freigesetzt wird. Dagegen ist die Reaktion von Diazoalkanen mit Hauptgruppenmetallen kaum bekannt.^[5]

Vor kurzem hatten wir bereits über die Synthese des Germanium(II)-hydrids [LGeH] (**1**; L = [HC{(CMe)(2,6-*i*Pr₂C₆H₃N)}₂]) und seine Reaktionen mit Verbindungen, die C-C- und C-O-Mehrfachbindungen enthalten, berichtet^[6] und wollten nun seine Reaktivität mit einem Diazoalkan untersuchen. Über einige Reaktionen von Metallhydriden mit Diazoalkanen wurde bereits berichtet.^[7] Wir erwarteten, dass bei dieser Reaktion eine der folgenden Verbindungen entstehen würde: [LGe(H)NNCHR], [LGeNNCH₂R], [LGe(H)CHR] oder [LGeCH₂R]. Zu unserer Überraschung bildeten sich jedoch andere Produkte: Wurde **1** mit Ethyldiazoacetat oder Trimethylsilyldiazomethan umgesetzt, entstanden in hoher Ausbeute die ersten stabilen Germanium(II)-substituierten Hydrazonderivate [LGeN(H)NCHR] [R = CO₂Et (**2**), SiMe₃ (**3**); Schema 1]. Die Reaktion verlief über die zuvor unbekannte End-on-Insertion des Diazoalkans in die Ge-H-Bindung.

Die Eliminierung von Distickstoff mit nachfolgender Insertion oder oxidativer Addition ist gut bekannt. Dement-



Schema 1. Synthese von **2** und **3**.

sprechend plausibel ist die End-on-Insertion von N₂CHR in die Ge-H-Bindung durch eine einleitende Wechselwirkung zwischen dem Germaniumzentrum und dem endständigen Stickstoffatom der Diazogruppe mit nachfolgendem Wasserstofftransfer vom Germaniumzentrum zum Stickstoffatom. Dieser Reaktionstyp ist unseres Wissens neuartig. (Allerdings hatten wir bereits 2005 über die erste End-on-Azidininsertion in eine Al-C-Bindung eines Aluminacyclopropens und die Bildung von Aluminaazacyclobuten berichtet.^[8])

2 und **3** wurden durch spektroskopisch, analytisch und röntgenkristallographisch eindeutig charakterisiert. Die ¹H-NMR-Spektren von **2** und **3** zeigen Singulettverschiebungen zu höherem Feld (δ = 7.25 und 6.37 ppm), die dem NH-Proton zugeordnet werden können. Außerdem findet man für **2** und **3** Singulettssignale (δ = 6.62, 4.91 ppm und δ = 6.44, 4.96 ppm) des Imins und der γ -CH-Protonen. Im IR-Spektrum sieht man für **2** Banden bei 3188, 2700 und 1641 cm⁻¹, die versuchsweise den N-H-, C-H- und C=O-Streckschwingungen zugeordnet werden.

2 und **3** sind in Benzol, THF, *n*-Hexan und *n*-Pentan löslich und zersetzen sich nicht an der Luft. Im festen Zustand sind **2** und **3** gelbe Festkörper. **2** kristallisiert innerhalb eines Tages aus einer gesättigten Toluollösung bei Raumtemperatur in der tetragonalen Raumgruppe *P*4₂/*ncm* als Monomer in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 1).^[9] **3** hat eine SiMe₃-Gruppe und zeigt ein Singulett im ²⁹Si-NMR-Spektrum (δ = 6.28 ppm). **3** kristallisiert bei Raumtemperatur aus einer gesättigten Hexanlösung nach zwei Tagen in der monoklinen Raumgruppe *C*2/*m* als Monomer in der asymmetrischen Einheit (Abbildung 2).^[9]

Um die elektronische Struktur und die Bindungseigenschaften von **2** und **3** besser zu verstehen, führten wir Ab-initio-DFT-Rechnungen durch.^[10] Für die Bestimmung des Austausch- und Korrelationsanteils wurde vom Hybridfunktional B3LYP^[11] Gebrauch gemacht; in allen Rechnungen wurde der Basissatz LANL2DZ^[12] verwendet. Ausgehend

[*] A. Jana, S. S. Sen, Prof. Dr. H. W. Roesky, Prof. Dr. C. Schulzke
Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3373
E-Mail: hroesky@gwdg.de

S. Dutta, Prof. Dr. S. K. Pati
Theoretical Science Unit, JNCASR
Bangalore, 560064 (Indien)

[**] Diese Arbeit wurde finanziell von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. S.D. dankt dem CSIR für ein Forschungsstipendium. S.K.P. dankt dem CSIR und dem DST (indische Regierung) für finanzielle Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Einzelheiten der Synthesen und physikalische Daten) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900617> zu finden.

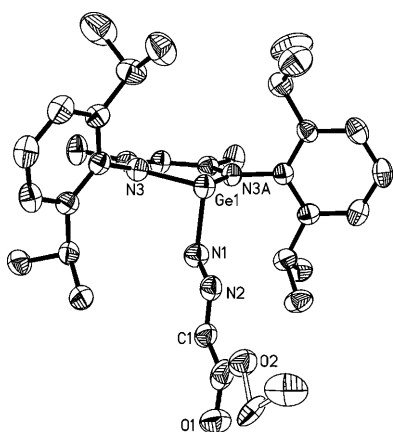


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. H-Atome sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge1–N1 1.915(7), N1–N2 1.344(10), N2–C1 1.273(10), Ge1–N3 2.015(5), Ge1–N3A 2.015(5); Ge1–N1–N2 117.0(6), N1–N2–C1 118.7(7), N3–Ge1–N3A 94.2(2).

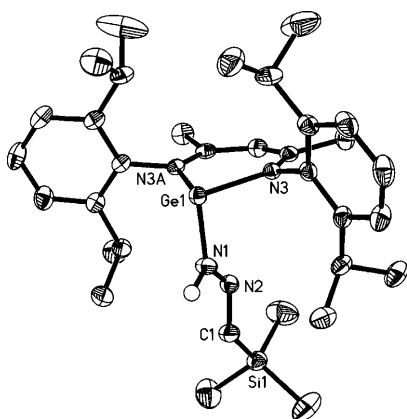


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3**. Thermische Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit. H-Atome sind mit Ausnahme von N1H weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge1–N1 1.878(3), N1–N2 1.351(4), N2–C1 1.303(4), Ge1–N3 1.9913(17), Ge1–N3A 1.9913(17); Ge1–N1–N2 130.6(2), N1–N2–C1 117.4(3), N3–Ge1–N3A 90.41(10).

von den röntgenographisch bestimmten Strukturen **1–3** wurden die experimentell nicht zugänglichen Positionen der Wasserstoffatome berechnet. Wir minimierten außerdem die Energien der Vorstufen (N_2CHR ; $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, SiMe_3) und berechneten die Schwingungsenergien, um die global energieminierten Strukturen zu bestätigen.

Unsere Untersuchungen zeigen eine starke energetische Stabilisierung für **2** (–0.894 eV) und **3** (–1.30 eV). Die Stabilisierungsenergie wurde berechnet als $E_{\text{Stab.}}(\mathbf{2/3}) = E(\mathbf{2/3}) - E(\mathbf{1}) - E(\text{N}_2\text{CHR})$, mit $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ und SiMe_3 . Um einen Einblick in das Ladungsdichteprofil und in Bindungsaspekte zu bekommen, führten wir Rechnungen für natürliche Atomorbitale (NAO) und Wiberg-Bindungsordnungen durch. Die Mulliken-Ladungsanalyse zeigt bei **2** und **3** eine drastische Elektronendichteverchiebung vom Germaniumzentrum zum Stickstoffatom des Diazoliganden (siehe Hintergrundinformationen). Bei näherer Betrachtung der Atomorbitale

ergibt sich, dass die Elektronendichte vom Germanium-p- und Wasserstoff-s-Orbital zum p-Orbital des koordinierenden Stickstoffatoms der Diazogruppe verschoben wird (siehe Hintergrundinformationen). Ähnliche Beobachtungen wurden bei den HOMOs von **1–3** und deren Ausgangsverbindungen gemacht: In Abbildung 3 sieht man, dass in **1–3** die

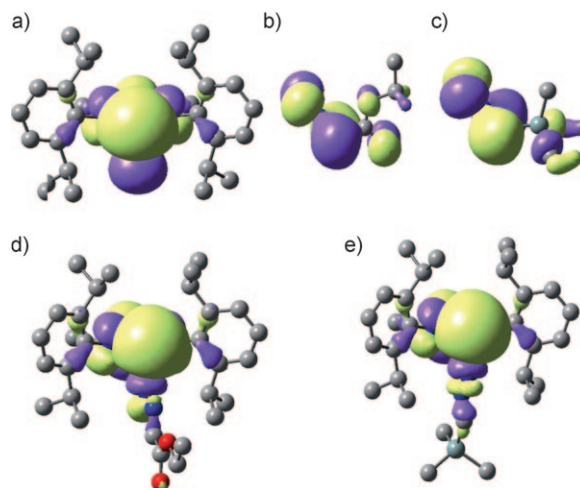
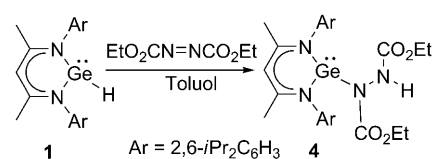


Abbildung 3. Die HOMOs von a) **1**, b) $\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{Et}$, c) $\text{N}_2\text{CHSiMe}_3$, d) **2** und e) **3**.

Hybridorbitale des Germaniumzentrums fast immer einen ausgeprägten s-Charakter aufweisen. Außerdem wird deutlich, dass die Stabilität von **2** und **3** durch die Elektronendichteverchiebung von der N–N-Bindung des Diazalkans (N–N-Bindungsordnung: 2.4 bei $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$, 2.3 bei $\text{R} = \text{SiMe}_3$) zur Ge–N-Bindung bedingt wird (siehe Werte der Bindungsordnung in den Hintergrundinformationen). Konsequenterweise weicht die N–N-Bindung von ihrem Dreifachbindungscharakter ab, und die ursprünglich lineare Struktur von N_2CHR wird in **2** und **3** in eine planare Zickzackstruktur überführt. Die Struktur von **1** in kristalliner Form ist um ca. 0.4 eV stabiler als die Strukturen von **2** und **3**, ähnlich wie es bei anderen stabilen heteronuclearen Ringen gefunden wurde.^[13] Diese Beobachtungen zeigen klar, dass – obwohl die Ringstruktur in **1** durch die Bindung destabilisiert wird – die Bildung einer Ge–N-Bindung über eine End-on-Insertion des Diazalkans zu stabilen, Ge-substituierten Hydrazonderivaten **2** und **3** führt. Die Ähnlichkeit der elektronischen Strukturen und der Bindungsmerkmale in **2** und **3** lässt darauf schließen, dass der Rest R im Diazalkan nur unwesentlich zur Stabilisierung beiträgt, da er nicht an einer Konjugation beteiligt ist.

Wir setzten **1** auch mit Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) um (Schema 2). Dabei erfolgt bei Raumtemperatur



Schema 2. Synthese von **4**.

sehr schnell eine oxidative Addition, und es entsteht **4** in hoher Ausbeute. **4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, mit einem Monomer in der asymmetrischen Einheit. Einkristalle wurden nach drei Tagen aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei -32°C gewonnen (Abbildung 4).^[9] Das Germaniumatom ist verzerrt tetraedrisch ko-

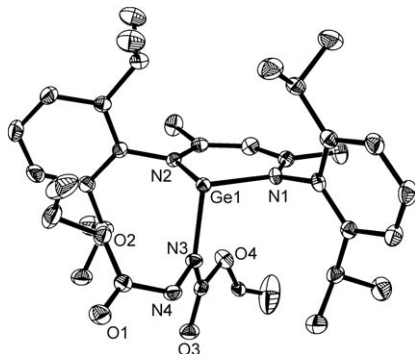


Abbildung 4. Molekülstruktur von **4**. Thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit. H-Atome sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Ge1–N1 2.009(2), Ge1–N3 1.990(2), N3–N4 1.418(14); N1–Ge1–N2 90.94(9), N1–Ge1–N3 98.93(9).

ordiniert, mit einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar. Im IR-Spektrum sieht man Banden bei 3245 und 1752 cm^{-1} , die den N–H- und C=O-Streckschwingungen versuchsweise zugeordnet werden.

Eingegangen am 2. Februar 2009
Online veröffentlicht am 7. Mai 2009

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Diazoverbindungen · Insertionen · Germanium

- [1] a) M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 911–935; b) G. Du, B. Andrioletti, E. Rose, L. K. Woo, *Organometallics*

- 2002**, 21, 4490–4495; c) W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1120–1125; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1088–1093; d) D. Marcoux, A. B. Charette, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 10309–10312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 10155–10158.
- [2] a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18–29; b) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832–3844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3748–3759; c) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3845–3850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760–3765.
- [3] H. M. L. Davies, E. G. Antoulakis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 47–55, zit. Lit.
- [4] D. M. Hodgson, F. Y. T. M. Pierard, P. A. Stuppel, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, 30, 50–61.
- [5] J.-P. Barnier, L. Blanco, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 67–71.
- [6] a) L. W. Pineda, V. Jancik, K. Starke, R. B. Oswald, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 2664–2667; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2602–2605; b) A. Jana, D. Ghoshal, H. W. Roesky, I. Objartel, G. Schwab, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1288–1293.
- [7] E. Y. Tsui, P. Müller, J. P. Sadighi, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 9069–9072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8937–8940.
- [8] H. Zhu, J. Chai, H. Fan, H. W. Roesky, C. He, V. Jancik, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, W. A. Merrill, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5220–5223; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5090–5093.
- [9] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122. b) CCDC 713788 (**2**), 713789 (**3**) und 710236 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [10] Gaussian03 (Revision C.02): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [11] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789; b) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200–206; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [12] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270–283; b) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284–298; c) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- [13] a) A. Datta, S. S. Mallajosyula, S. K. Pati, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 213–221; b) A. Rehaman, A. Datta, S. S. Mallajosyula, S. K. Pati, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, 2, 30–36.