

Otto J. Scherer und Walter Janssen

## Rotationsbehinderung um die Arsen- und Antimon-Stickstoff-Bindung

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 16. April 1970)

Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen an Aminoarsinen und Aminostibinen des Typs  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{El-N}[\text{M}(\text{CH}_3)_3]_2$  (El = As, Sb; M = Si, Ge) zeigen, daß **4a**, **4d** und **6c** bei  $35^\circ$  in der *gauche*-Form mit rotationsgehemmter El–N-Bindung vorliegen. Die entsprechenden  $\Delta G^\ddagger$ -Werte betragen für **4a**  $> 23.2$  kcal/Mol, für **4d** 22.8 kcal/Mol und für **6c** 19.6 kcal/Mol. Die Hypothese, daß diese Rotationsbehinderung auf sterische und nicht auf  $(p \rightarrow d)\pi$ -Wechselwirkung zurückzuführen ist, wird durch die Vergleichssubstanzen **6a**, **6b**, **7** und **8** erhärtet. Für **4b**, **4c**, **4e** und **5** geben die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren einen Hinweis darauf, daß **4b**, **4c** und **4e** bei  $35^\circ$  Rotamere unterschiedlicher Population, **5** ausschließlich ein Rotamer bildet.

### Hindered Rotation about the Arsenic and Antimony Nitrogen Bond

Proton n. m. r. of aminoarsines and aminostibines of the type  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{El-N}[\text{M}(\text{CH}_3)_3]_2$  (El = As, Sb; M = Si, Ge) has been measured as a function of temperature. At  $35^\circ$  **4a**, **4d**, and **6c** possess *gauche*-configuration with hindered rotation about the El–N bond. The corresponding  $\Delta G^\ddagger$ -values are  $> 23.2$  kcal/Mol for **4a**, 22.8 kcal/Mol for **4d** and 19.6 kcal/Mol for **6c**. Comparison of **4a**, **4d**, and **6c** with **6a**, **6b**, **7**, and **8** supports the hypothesis that steric interactions and not  $(p \rightarrow d)\pi$ -bonds between the El–N bond cause this hindered rotation. The proton n. m. r. spectra of **4b**, **4c**, **4e**, and **5** give evidence that in the case of **4b**, **4c**, and **4e** rotamers with different population are formed at  $35^\circ$ , whereas in the case of **5** only one rotamer is formed at  $35^\circ$ .

Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{R}^1\text{R}^2\text{El-NR}^3\text{R}^4$  (El = N → Bi) eignen sich sowohl zum Studium von Rotations- als auch Inversionsvorgängen am El–N-Skelett. Besonderes Interesse fanden in diesem Zusammenhang  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen an Hydrazinen<sup>1)</sup>, Aminophosphinen<sup>2)</sup> und Aminoarsinen<sup>2d) \*)</sup>.

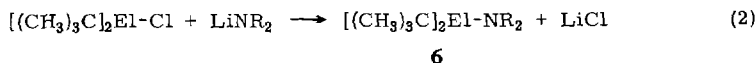
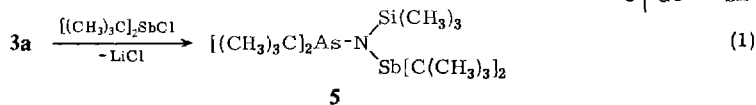
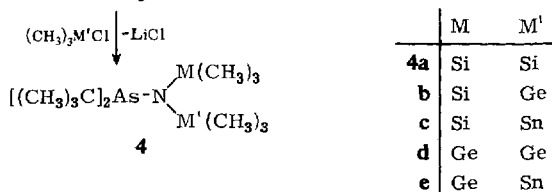
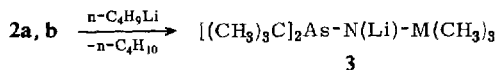
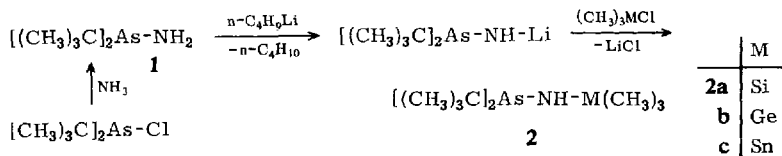
\*) Die Autoren erwähnen ohne Angabe weiterer Details, daß sich  $(\text{CH}_3)_2\text{N-As}(\text{Cl})\text{C}_6\text{H}_5$  bei tiefen Temp. im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ähnlich wie sein Phosphor-Homologes verhält.

1) Z. B. G. J. Bishop, B. J. Price und I. O. Sutherland, Chem. Commun. 1967, 672; J. R. Fletcher und I. O. Sutherland, ebenda 1969, 706; M. J. S. Dewar und B. Jennings, J. Amer. chem. Soc. 91, 3655 (1969); J. E. Anderson, D. L. Griffith und J. D. Roberts, ebenda 91, 6371 (1969); M. J. S. Dewar und W. B. Jennings, Tetrahedron Letters [London] 1970, 339.

2) 2a) M. P. Simmonin, J. J. Basselier und C. Charrier, Bull. Soc. chim. France 9, 3544 (1967); 2b) N. N. Greenwood, B. H. Robinson und B. P. Straughan, J. chem. Soc. [London] A 1968, 230; 2c) D. Imbery und H. Friebolin, Z. Naturforsch. 23b, 759 (1968); 2d) A. H. Cowley, M. J. S. Dewar und W. R. Jackson, J. Amer. chem. Soc. 90, 4185 (1968); 2e) H. Goldwhite und D. G. Rowsell, Chem. Commun. 1969, 713.

## Synthese der Modellsubstanzen 2, 4, 5 und 6

Sie werden gemäß nachfolgendem Schema dargestellt.



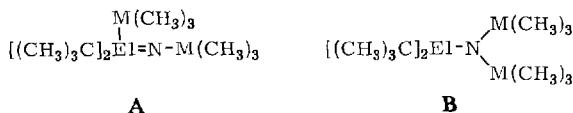
	El	R
<b>6a</b>	As	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	Sb	CH <sub>3</sub>
<b>c</b>	Sb	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si

**2, 4, 5** und **6** können durch Destillation oder Sublimation gereinigt werden. Ihre Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit nimmt beim Übergang von den Arsen- zu den Antimon-Verbindungen zu. Diese Eigenschaften werden zusätzlich durch die Liganden am Stickstoff- und Heteroatom merklich beeinflusst.

### Diskussion der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

#### Modell R<sub>2</sub>El—NR<sub>2</sub>

Zu dieser Substanzklasse gehören die Verbindungen **4a, 4d, 6c** sowie **6a** und **6b**. **4a, 4d** und **6c** weisen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 35° ein R- und zwei R<sup>1</sup>-Signale (R = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, R<sup>1</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>M; M = Si, Ge) auf. In Analogie zu unseren Untersuchungen an homologen Aminophosphinen<sup>3)</sup> deutet dieser Befund darauf hin, daß diese Substanzen möglicherweise als Imin-Isomere A vorliegen.



<sup>3)</sup> O. J. Scherer und G. Schieder, Chem. Ber. **101**, 4184 (1968).

Diese Alternative konnte für **4a**, **4d** und **6c** auf Grund folgender Tatsachen ausgeschlossen werden:

a) im Gegensatz zum Phosphor-Homologen (El = P, M = Si)<sup>3)</sup> lassen sich **4a**, **4d** und **6c** in CCl<sub>4</sub> vermessen, ohne daß Spaltung der hypothetischen El—M-Bindung eintritt.

b) Im Gegensatz zum Phosphor-Homologen kann **4a** sogar aus Methanol umkristallisiert werden; eine Eigenschaft, die nicht mit der in **A** zu fordernden reaktiven As—Si-Bindung<sup>4)</sup> in Einklang zu bringen ist. Die ungewöhnliche Alkoholyse-Stabilität dieser As—N-Bindung dürfte sterisch bedingt sein.

c) Im IR-Spektrum weisen **4a** und **6c** eine antisymmetrische SiN(Si)-Valenzschwingung auf.

d) Für **6c** weist außerdem der Syntheseweg (Gleichung (2)) auf das Vorliegen des Amin-Isomeren **B** hin.

Tab. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Hz) der Verbindungen **2** und **4** (in CCl<sub>4</sub>, TMS interner Standard) sowie **5** und **6** (in Benzol, TMS externer Standard)

Nr.	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{El})$	$\delta\text{CH}_3(\text{M})$	$\delta\text{CH}_3(\text{M}')$	$\delta\text{CH}_3(\text{N})$	$J(^{117,119}\text{Sn}-\text{C}-\text{H})$	Koaleszenz-Temp.*) $T_c$ [°C]	$\Delta\nu$ [Hz]*)	$\Delta G_{T_c}^*$ [kcal/Mol]
<b>2a</b>	-65.0	-4.5						
<b>2b</b>	-63.5	-16.0						
<b>2c</b>	-63.5	-13.5			54.0/56.4			
<b>4a</b>	-75.5	-15.5 -13.0				>152	4.5	>23.2
<b>4b</b>	-73.5**) -72.8	-12.5**) -10.5	-27.2 -24.0**)					
<b>4c</b>	-72.8 -70.0**)	-10.7 -9.0**)	-22.1**) -18.9		51.6/54.0**) 52.4/54.4			
<b>4d</b>	-74.0	-25.3 -22.0				142	3.5	22.8
<b>4e</b>	-71.7 -69.5**)	-22.8 -20.2**)	-19.8**) -16.7		51.2/53.2 49.7/52.6			
<b>5</b>	-54.0 } -51.0 } ***)	+7.0						
<b>6a</b>	-42.0			-140.0				
<b>6b</b>	-44.0			-145.0				
<b>6c</b>	-46.0	+10.0 -13.5				83	3.5	19.6

\*) Gemessen in 1-Chlor-naphthalin.

\*\*\*) Prozentual größerer Anteil.

\*\*\*\*) Welches Signal der (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C(As)- oder (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C(Sb)-Gruppe zugeordnet werden muß, kann nicht zweifelsfrei entschieden werden.

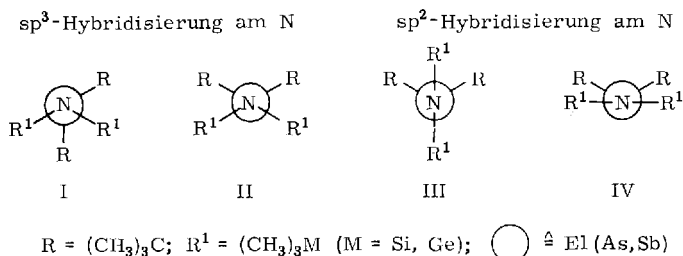
Bei Molekülen der Zusammensetzung **B** können als innermolekulare Bewegungsmöglichkeiten Rotation um die El—N-Bindung sowie Inversion am El- und N-Atom auftreten.

Die Größe einer Inversionsbarriere hängt in erster Linie vom Winkel zwischen Zentralatom und dessen Liganden sowie den dazugehörigen Deformations-Kraftkonstanten ab<sup>5)</sup>. Wenngleich bei unserem Modell **B** diese Größen unbekannt sind, so

4) C. R. Russ und A. G. Mac Diarmid, *Angew. Chem.* **78**, 391 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 418 (1966). E. W. Abel, R. Hönigschmidt-Grossich und S. M. Illingworth, *J. chem. Soc. [London] A* **1968**, 2623.

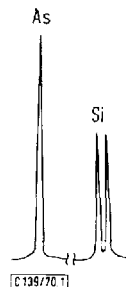
5) Z. B. G. W. Koepl, D. S. Sagatys, G. S. Krishnamurthy und S. I. Miller, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3396 (1967).

kann man in Analogie zu Untersuchungen an Diphosphinen und Diarsinen<sup>6)</sup> annehmen, daß das El-Atom eine wesentlich höhere Inversionsbarriere als das N-Atom aufweist. Werden zur Abschätzung der Winkel am El-Atom die beim  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{PF}_2$  gefundenen Werte<sup>7)</sup> zum Vergleich herangezogen, so sind Größenordnungen um  $90-100^\circ$  zu erwarten. Legt man dem N-Atom eine  $\text{sp}^3$ - oder  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung (entspricht dem Übergangszustand bei der Inversion am  $\text{sp}^3$ -hybridisierten N-Atom) zugrunde, so müssen für **B** folgende *Newman*-Projektionen diskutiert werden:



Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **4a**, **4d** und **6c** weisen bei  $35^\circ$  ein  $(\text{CH}_3)_3\text{C}(\text{El})$ - und zwei  $(\text{CH}_3)_3\text{M}$ -Signale auf (vgl. Abbild. 1).

Abbild. 1  
 $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4a** bei  $35^\circ$  in  $\text{CCl}_4$



Die *Newman*-Projektionen I und II ergeben weder bei gehinderter \*) Rotation oder N-Inversion, noch bei gleichzeitig gehinderter Rotation und N-Inversion das in Abbild. 1 aufgefundene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Anders liegen dagegen die Verhältnisse bei III und IV. Hier ist deutlich zu erkennen, daß nur die *gauche*-Form III (und nicht die *anti*-Form IV) bei gleichzeitig gehinderter Rotation um die As-N- bzw. Sb-N-Bindung sowie Inversion am As- bzw. Sb-Atom dem gefundenen Signalmuster (Abbild. 1) entspricht.

Den einer  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung am Stickstoff entsprechenden Winkel zwischen  $\text{R}^1\text{NR}^1$  halten wir zumindest im Falle der Siliciumverbindungen **4a** und **6c** deshalb für gerechtfertigt, weil Röntgenstrukturanalysen und Elektronenbeugungsaufnahmen an

\*) „gehindert“ bedeutet langsam im Sinne der NMR-Zeitskala.

<sup>6)</sup> J. B. Lambert, G. F. Jackson III und D. C. Mueller, J. Amer. chem. Soc. **90**, 6401 (1968).

<sup>7)</sup> E. D. Morris Jr. und C. E. Nordman, Inorg. Chem. **8**, 1673 (1969).

El–NSi<sub>2</sub>-Systemen<sup>8)</sup> diese Annahme stützen. Obwohl bei der Germaniumverbindung **4d** möglicherweise eine schwächere (p→d)π-Wechselwirkung zwischen Germanium und Stickstoff vorliegt<sup>9)</sup> und dadurch eine geringfügige Abweichung von der sp<sup>2</sup>-Hybridisierung auftritt, so dürfte die N-Pyramide aber so stark abgeflacht sein (in den *Newman*-Projektionen III und IV würde dies eine leichte Abwinkelung von R<sup>1</sup> zur Folge haben), daß die Inversionsbarriere am N-Atom <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar ist.

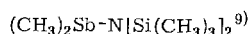
Konzentrationsabhängige NMR-Messungen zeigen, daß für **4d** und **6c** innerhalb der Fehlergrenze von ±3° immer die gleiche Koaleszenztemperatur erreicht wird, was eine intermolekulare (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>M-Gruppenwanderung ausschließt. Die freie Aktivierungsenthalpie (ΔG<sup>‡</sup>) wurde nach der *Eyring*-Gleichung berechnet. Sie beträgt für **4a** >23.2 ± 0.3 kcal/Mol, für **4d** 22.8 ± 0.3 kcal/Mol und für **6c** 19.6 ± 0.3 kcal/Mol. Die Erniedrigung von ΔG<sup>‡</sup> beim Übergang von **4a** zum Aminoarsin **4d** und Aminostibin **6c** sowie die ΔG<sup>‡</sup>-Werte selbst zeigen, daß hier bei erhöhter Temperatur zuerst die Rotationsbarriere um die As–N- bzw. Sb–N-Bindung und nicht die Inversionsbarriere am Arsen- bzw. Antimonatom aufgehoben wird. Bei **4a** käme ΔG<sup>‡</sup> allerdings bei einer Koaleszenztemperatur >200° in den Bereich (>ca. 28 kcal/Mol), wo eine Inversion am Arsen<sup>6)</sup> der Rotation um die As–N-Bindung den Rang ablaufen könnte.

Die Frage, ob die Rotationsbehinderung um die El–N-Bindung (El = P→Sb) auf (p→d)π-Bindungsanteile zwischen der El–N-Bindung, auf die Wechselwirkung der „freien“ Elektronenpaare oder die Raumbeanspruchung der Liganden zurückzuführen ist, wird bei Aminophosphinen unterschiedlich beantwortet<sup>2c–e)</sup>.

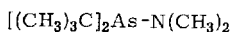
Die Annahme, daß bei **4a**, **4d** und **6c** sterische Gründe für die Rotationsbehinderung ausschlaggebend sind, wird durch folgende Argumente gestützt: 1) beim Übergang von El = P zu As und Sb kommt (p→d)π-Bindungsanteilen zwischen der El–N-Bindung wahrscheinlich geringere Bedeutung zu. 2) Das für diese Bindungsart notwendige „freie“ Elektronenpaar am N-Atom ist durch (p→d)π-Bindung zum Silicium (möglicherweise auch Germanium) bereits weitgehend „verbraucht“. 3) Die Vergleichssubstanzen **6a**, **6b**, **7** und **8**, die sich von **4a** und **6c** dadurch unterscheiden, daß zum einen die El- und N-Liganden durch die sterisch anspruchsloseren CH<sub>3</sub>-Gruppen ersetzt sind, zum anderen bei **6a** und **6b** die Konkurrenzreaktion um das „freie“



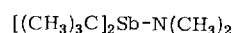
7



8



6a



6b

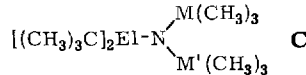
<sup>8)</sup> Z. B. K. Hedberg, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6491 (1955); P. J. Wheatley, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1271; H. Hess, Angew. Chem. **79**, 995 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 975 (1967); A. G. Robiette, G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, B. Beagley, D. W. J. Cruickshank, J. J. Monaghan, B. J. Aylett und I. A. Ellis, Chem. Commun. **1968**, 909; D. C. Bradley, M. B. Hursthouse und P. F. Rodesiler, ebenda **1969**, 14; G. M. Sheldrick und W. S. Sheldrick, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 2279; D. Mootz, A. Zinnius und B. Böttcher, Angew. Chem. **81**, 398 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 378 (1969).

<sup>9)</sup> O. J. Scherer, Angew. Chem. **81**, 871 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 861 (1969).

Elektronenpaar am Stickstoff entfällt, weisen im Temperaturbereich von 35 bis ca.  $-60^\circ$  jeweils ein Signal für die an das El- bzw. N-Atom gebundenen Reste auf. Einschränkung sei erwähnt, daß **7** und **8** in der rotationsstarrten Form IV (was aber aus sterischen Gründen recht unwahrscheinlich ist), **6a** und **6b** in der rotationsgehinderten Form II innerhalb des gemessenen Temperaturbereiches vorliegen könnten.

### Modell $R_2El-NR^2$

Führt man bei **B** am Stickstoffatom zwei verschiedene Heteroatome ein, so erhält man **C**.



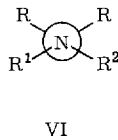
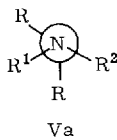
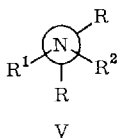
**4b**, **4c** und **4e** weisen im  $^1H$ -NMR-Spektrum jeweils drei Signalpaare (**4b** s. Abbild. 2 und Tab.) auf, deren chemische Verschiebung (nicht aber deren Intensität) durch das Lösungsmittel beeinflusst wird.

Abbild. 2  
 $^1H$ -NMR-Spektrum von **4b** bei  $35^\circ$  in  $CCl_4$  [ $\delta(CH_3)_3C(As)$  spaltet erst beim Spreizen in 2 Signale auf. Das Vorliegen eines Gemisches aus den am N-Atom symmetrisch substituierten Verbindungen **4a** und **4d** konnte eindeutig ausgeschlossen werden]



Legt man dieser Substanzklasse die *Newman*-Projektionen V  $\rightarrow$  VIII zugrunde, so lassen sich jeweils zwei *gauche*- und eine *anti*-Form diskutieren.

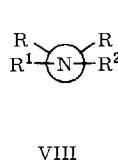
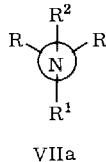
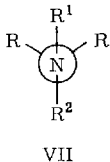
$sp^3$ -Hybridisierung am N



$R = (CH_3)_3C$   
 $R^1 = (CH_3)_3M$  ( $M = Si, Ge$ )  
 $R^2 = (CH_3)_3M'$  ( $M' = Ge, Sn$ ),  
[[ $(CH_3)_3C$ ] $_2$ Sb und H

$\bigcirc \hat{=} El$  (As, Sb)

$sp^2$ -Hybridisierung am N



Anhand der Flächenintegrale ergeben sich für **4b** (Verhältnis ca. 1.2:1), **4c** (ca. 3:1) und **4e** (ca. 2.5:1) unterschiedliche Populationen verschiedener Konformerer.

Nimmt man bei **C** eine Rotationsbehinderung um die  $\text{El}-\text{N}$ -Bindung an (was in Analogie zu **B** gerechtfertigt erscheint), so sollten **4b**, **4c** und **4e** als Gleichgewicht der beiden Rotameren VII und VIIa vorliegen. Eine Antwort auf die Frage nach der überwiegenden Rotamerenform erscheint uns noch zu spekulativ.

Während bei **4b** die Koaleszenztemperatur (in 1-Chlor-naphthalin) oberhalb  $152^\circ$  liegt, tritt bei **4c** und **4e** in dem Temperaturbereich (ca.  $140^\circ$ ), wo ein Zusammenrücken der Signale zu beobachten ist, teilweise Zersetzung ein. Da **4b**, **4c** und **4e** in  $\text{CCl}_4$  vermessen werden können, muß das Vorliegen eines Gemisches der beiden Imin-Isomeren  $\text{R}_2\text{As}[\text{M}'(\text{CH}_3)_3]=\text{N}-\text{M}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{R}_2\text{As}[\text{M}(\text{CH}_3)_3]=\text{N}-\text{M}'(\text{CH}_3)_3$  als unwahrscheinlich angesehen werden.

In den *Newman*-Projektionen  $\text{V} \rightarrow \text{VIII}$  führt der Ersatz von  $\text{R}^2$  durch den  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Sb}$ -Rest bzw. durch das H-Atom zu den Modellen **5** sowie **2a-c**. Alle vier Verbindungen weisen im Temperaturbereich von 35 bis ca.  $-60^\circ$  (und in verschiedenen Lösungsmitteln) jeweils ein Signal für die unterschiedlichen Protonensorten ( $\delta\text{NH}$  nicht angegeben) auf.

Die *Newman*-Projektionen  $\text{V} \rightarrow \text{VIII}$  würden diesem Befund nur dann gerecht, wenn eine ungehinderte Rotation und N-Inversion (letztere entfällt bei  $\text{VII} \rightarrow \text{VIII}$ ) diskutiert wird. Bei einer Rotationsbehinderung um die  $\text{El}-\text{N}$ -Bindung müßten **2a-c** und **5** jeweils ausschließlich ein Rotamerer (der Anteil eines zweiten kann nur unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers liegen) bilden.

Da sich **5** formal von den rotationsgehinderten Verbindungen **4a** und **6c** nur dadurch unterscheidet, daß jeweils eine  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - durch die sterisch anspruchsvollere  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{Sb}$ - bzw.  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{As}$ -Gruppe ersetzt ist, nehmen wir auch hier eine Rotationsbehinderung um die  $\text{El}-\text{N}$ -Bindung an. Weder über die behinderte Bindung ( $\text{As}-\text{N}$  oder  $\text{Sb}-\text{N}$ ) noch über das bevorzugte Rotamere VII oder VIIa können zweifelsfreie Angaben gemacht werden. Eine leichte Abweichung von der  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung am N-Atom ist bei VII oder VIII dann nicht erkennbar, wenn bei der von uns gemessenen tiefsten Temperatur von ca.  $-60^\circ$  die N-Inversion noch zu rasch in bezug auf die NMR-Zeitskala erfolgt.

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt möchten wir für die großzügige Förderung, den Herren Dr. D. Scheutzwow und Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung danken.

## Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei.  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{AsCl}$ <sup>10)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{SbCl}$ <sup>11)</sup> und  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$ <sup>12)</sup> wurden nach der Literatur dargestellt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (in ca. 10proz.  $\text{CCl}_4$ - oder Benzol-Lösung mit internem oder externem Standard) wurden mit einem Varian A 60 (60 MHz)-Spektrometer, ausgerüstet mit einem V-6040 Varian Temperaturregler, aufgenommen. Die mit einer Temperaturkontrolleinheit eingestellte Temperatur der Meßprobe wurde mit Äthylenglykol als Eichsubstanz (bei Koaleszenztemperatur-

<sup>10)</sup> A. Tzschach und W. Deylig, Z. anorg. allg. Chem. **336**, 36 (1965).

<sup>11)</sup> H. Hartmann und G. Kühn, Z. anorg. allg. Chem. **312**, 186 (1961).

<sup>12)</sup> U. Wannagat und H. Niederprüm, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).

Messungen) und mit Eichkurven der Firma Varian bestimmt. Die Tieftemperatur-Spektren wurden in Toluol aufgenommen. Die gefundenen Flächenverhältnisse stimmen mit den berechneten gut überein. Für die IR-Spektren (Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 337) verwendete man ca. 5proz. Benzol-Lösungen. Sämtliche Molekulargewichte wurden kryoskopisch in Benzol bestimmt.

*Amino-di-tert.-butyl-arsin (1)*<sup>13</sup>: 26.95 g (120 mMol)  $[(CH_3)_3C]_2AsCl$  in 50 ccm Äther werden bei ca.  $-60^\circ$  unter starkem Rühren zu ca. 50 ccm über KOH getrocknetem *Ammoniak* getropft. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wird 2 Stdn. bei dieser Temp. gerührt, über eine G3-Fritte filtriert, mit Äther gründlich gewaschen und fraktioniert destilliert. Ausb. 19.45 g (95 mMol = 79%), Sdp.<sub>0,02</sub> 27–28°, Schmp.  $-65^\circ$ .

NMR (ca. 10proz. Benzol-Lösung, TMS als ext. Standard):  $\delta(CH_3)_3C(As)$   $-33.5$  Hz; IR:  $\nu_{NH}$  3410, 3330;  $\delta_{NH_2}$  1560/cm.

$C_8H_{20}AsN$  (205.2) Ber. C 46.83 H 9.82 N 6.82

Gef. C 47.80 H 9.78 N 6.31 Mol.-Gew. 213

*Trimethylsilylamino-di-tert.-butyl-arsin (2a)*<sup>13</sup>: 28.17 g (138 mMol) **1** in 50 ccm Äther werden bei  $0^\circ$  mit 63 ccm (138 mMol) *n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li*-Hexan-Lösung metalliert und ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend tropft man bei Raumtemp. 19.5 ccm (138 mMol)  $(CH_3)_3SiCl$  (+ ca. 10% Überschub) in 20 ccm Äther zu und erwärmt 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach Filtrieren über eine G3-Fritte wird mit Äther gewaschen und fraktioniert destilliert. Ausb. 31.0 g (112 mMol = 81%), Sdp.<sub>0,02</sub> 36–38°, Schmp.  $-6$  bis  $-5^\circ$ .

NMR: Tab.; IR:  $\nu_{NH}$  3475/cm.

$C_{11}H_{28}AsNSi$  (277.3) Ber. C 47.63 H 10.17 N 5.05

Gef. C 47.70 H 9.71 N 5.67 Mol.-Gew. 265

*Trimethylgermylamino-di-tert.-butyl-arsin (2b)*: Wie bei **2a** aus 4.1 g (20 mMol) **1**, 9.15 ccm (20 mMol) *n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li*-Hexan-Lösung und 3.4 g (20 mMol)  $(CH_3)_3GeCl$  (+ ca. 10% Überschub). Ausb. 3.02 g (9.4 mMol = 47%), Sdp.<sub>0,06</sub> 40°, Schmp.  $-15$  bis  $-13^\circ$ .

NMR: Tab.; IR:  $\nu_{NH}$  3390/cm.

$C_{11}H_{28}AsGeN$  (321.8) Ber. C 41.04 H 8.76 N 4.35

Gef. C 42.40 H 8.80 N 4.10 Mol.-Gew. 296

*Trimethylstannylamino-di-tert.-butyl-arsin (2c)*: Wie bei **2a** aus 7.80 g (38 mMol) **1**, 17.9 ccm (38 mMol) *n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li*-Hexan-Lösung und 7.55 g (38 mMol)  $(CH_3)_3SnCl$ . Ausb. 9.0 g (24.5 mMol = 64%), Sdp.<sub>0,01</sub> 54–56°, Schmp. 8–10°.

NMR: Tab.; IR:  $\nu_{NH}$  3390, 3330/cm.

$C_{11}H_{28}AsNSn$  (367.9) Ber. C 35.90 H 7.67 N 3.80

Gef. C 35.40 H 7.46 N 3.51 Mol.-Gew. 342

*[Bis-trimethylsilyl-amino]-di-tert.-butyl-arsin (4a)*: 14.05 g (50.7 mMol) **2a** in 100 ccm THF werden bei  $0^\circ$  mit 23.15 ccm (50.7 mMol) *n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li*-Hexan-Lösung (+ca. 10% Überschub) metalliert und ca. 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Zutropfen von 5.50 g (50.7 mMol)  $(CH_3)_3SiCl$  (+ca. 15% Überschub) in 20 ccm THF wird ca. 18 Stdn. unter Rückfluß erwärmt, die Lösungsmittel werden im Wasserstrahlvak. so weit abgezogen, bis ein weißer, schlammiger Rückstand entsteht, der in 150 ccm Äther aufgenommen wird. Nach dem Filtrieren über eine G3-Fritte wird gründlich mit Äther gewaschen, fraktioniert destilliert, und die Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 14.0 g (40 mMol = 79%), Subl.-Temp.<sub>0,02</sub> 95–105° (Badtemp.), Schmp. 87–89°.

<sup>13</sup> Vorläufige Mittel.: O. J. Scherer und W. Janßen, J. organomet. Chem. **16**, 69 (1969).



NMR: Tab.; IR:  $\nu_{\text{as}}$  SiN(Si) 910/cm.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{AsNSi}_2$  (349.5) Ber. C 48.10 H 10.18 N 4.00

Gef. C 48.00 H 9.55 N 4.27 Mol.-Gew. 332

[*Trimethylsilyl-trimethylgermyl-amino*]-*di-tert.-butyl-arsin* (**4b**): 4.90 g (17.9 mMol) **2a** in 60 ccm Äther werden bei 0° mit 8.5 ccm (17.9 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung (+ ca. 10% Überschub) metalliert und ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Zutropfen von 2.74 g (17.9 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$  (+ ca. 15% Überschub) in 20 ccm Äther kocht man 2 Stdn. unter Rückfluß, filtriert über eine G3-Fritte und destilliert. Ausb. 3.5 g (8.9 mMol = 50%), Subl.-Temp.<sub>0,01</sub> 72–80°, Schmp. 54–58°. — NMR: Tab.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{AsGeNSi}$  (394.1) Ber. C 42.67 H 9.21 N 3.55

Gef. C 40.40 H 9.55 N 3.52 Mol.-Gew. 384

[*Trimethylsilyl-trimethylstannyl-amino*]-*di-tert.-butyl-arsin* (**4c**): Wie bei **4b** aus 4.5 g (16.5 mMol) **2a**, 8.6 ccm (16.5 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung (+ ca. 10% Überschub) und 3.30 g (16.5 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  (+ ca. 20% Überschub). Ausb. 5.15 g (11.7 mMol = 71%), Subl.-Temp.<sub>0,01</sub> 75–85°, Schmp. 65–67°. — NMR: Tab.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{AsNSiSn}$  (440.1) Ber. C 38.20 H 8.24 N 3.18

Gef. C 38.00 H 8.50 N 2.77 Mol.-Gew. 393

[*Bis-trimethylgermyl-amino*]-*di-tert.-butyl-arsin* (**4d**): 5.57 g (17.3 mMol) **2b** in 60 ccm Äther werden bei ca. –50° mit 8.6 ccm (17.3 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung (+ ca. 5% Überschub) metalliert und ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2.65 g (17.3 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{GeCl}$  (+ ca. 10% Überschub) in 20 ccm Äther wird 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt und aufgearbeitet wie bei **4b** beschrieben. Ausb. 3.6 g (8.2 mMol = 47.5%), Subl.-Temp.<sub>0,01</sub> 82–85°, Schmp. 55–58°. — NMR: Tab.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{AsGe}_2\text{N}$  (438.5) Ber. C 38.34 H 8.27 N 3.19

Gef. C 38.15 H 8.66 N 3.15 Mol.-Gew. 427

[*Trimethylgermyl-trimethylstannyl-amino*]-*di-tert.-butyl-arsin* (**4e**): Wie bei **4d** aus 5.46 g (16.95 mMol) **2b**, 8.05 ccm (16.95 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung (+ ca. 10% Überschub) und 3.48 g (16.95 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  (+ ca. 15% Überschub). Ausb. 5.6 g (11.6 mMol = 68.5%), Subl.-Temp.<sub>0,01</sub> 70–75°, Schmp. 57–60°. — NMR: Tab.

$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{AsGeNSn}$  (484.6) Ber. C 34.70 H 7.48 N 2.89

Gef. C 34.80 H 7.13 N 2.68 Mol.-Gew. 494

[*Trimethylsilyl-(di-tert.-butyl-stibino-amino)*]-*di-tert.-butyl-arsin* (**5**): 3.5 g (12.6 mMol) **2a** in 60 ccm Äther werden bei 0° mit 6.0 ccm (12.6 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung (+ ca. 10% Überschub) metalliert und ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend werden 3.53 g (13 mMol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{SbCl}$  in 20 ccm Äther zutropft, 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, der Niederschlag über Nacht absitzen gelassen, über eine G3-Fritte filtriert und das Filtrat i. Wasserstrahlvak. eingengt. Dabei fällt **5** als farbloser Niederschlag an, der mit kaltem Äther gewaschen wird. Ausb. 3.7 g (7.25 mMol = 57%), Schmp. 105–106°. — NMR: Tab.

$\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{AsNSbSi}$  (512.3) Ber. C 44.54 H 8.85 N 2.74

Gef. C 43.30 H 8.69 N 2.91 Mol.-Gew. 545

*Dimethylamino-di-tert.-butyl-arsin* (**6a**): 1.35 g (30 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  in 60 ccm Äther werden bei ca. –40° mit 13.7 ccm (30 mMol) *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ -Hexan-Lösung metalliert und die Suspension ca. 15 Min. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend tropft man 5.66 g (25 mMol)  $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{AsCl}$  in 40 ccm Äther zu, erwärmt einige Stdn. unter Rückfluß, filtriert über eine

G3-Fritte und destilliert. Ausb. 4.65 g (19.9 mMol = 67%), Sdp.<sub>0.04</sub> 44–45°, Schmp. –38 bis –36°. — NMR: Tab.

$C_{10}H_{24}AsN$  (233.3) Ber. C 51.47 H 10.37 N 6.00  
Gef. C 51.00 H 10.17 N 6.40 Mol.-Gew. 227

*Dimethylamino-di-tert.-butyl-stibin (6b)*: Wie bei **6a** aus 2.7 g (60 mMol)  $(CH_3)_2NH$  (+ ca. 20% Überschuß), 27.5 ccm (60 mMol) *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li-Hexan-Lösung und 16.25 g (60 mMol)  $[(CH_3)_3C]_2SbCl$ . Vor der Filtration wird 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 11.1 g (39.1 mMol = 65%), Sdp.<sub>0.3</sub> 25°, Schmp. < –78°. — NMR: Tab.

$C_{10}H_{24}NSb$  (280.1) Ber. C 42.90 H 8.64 N 5.00  
Gef. C 43.00 H 8.70 N 4.62 Mol.-Gew. 276

**6b** ist eine farblose bis leicht gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich am Licht allmählich zersetzt.

*[Bis-trimethylsilyl-amino]-di-tert.-butyl-stibin (6c)*: 5.2 g (32.2 mMol)  $[(CH_3)_3Si]_2NH$  in 70 ccm Äther werden bei 0° mit 15 ccm (33 mMol) *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li-Hexan-Lösung metalliert und ca. 20 Min. bei Raumtemp. gerührt. Anschließend tropft man 9.05 g (33.4 mMol)  $[(CH_3)_3C]_2SbCl$  in 20 ccm Äther zu, rührt über Nacht bei Raumtemp., filtriert über eine G3-Fritte und destilliert. Ausb. 10.5 g (26.5 mMol = 82%), Sdp.<sub>0.5</sub> 73–75° (auf eine Schmp.-Angabe wird verzichtet, da die Verbindung unvollständig durchkristallisiert). — NMR: Tab.; IR:  $\nu_{as}$  SiN(Si) 915/cm.

$C_{14}H_{36}NSbSi_2$  (396.4) Ber. C 42.4 H 9.08 N 3.53  
Gef. C 40.3 H 8.86 N 3.46 Mol.-Gew. 424

[139/70]