

Darstellung und Eigenschaften einiger einfacher Alkylen- und Imino-arsorane

Wolfgang Richter, Yoshihisa Yamamoto und Hubert Schmidbaur*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München.

Arcisstr. 21, D-8000 München

Eingegangen am 1. Juli 1976

Triethylmethylenarsoran (**1**) wurde durch Entsilylierung einer Trimethylsilyl-Vorstufe (**1b**) und durch Dehydrohalogenierung von Triethylmethylenarsoniumsalz mit NaNH_2 dargestellt. Bei der letzten Reaktion (die entsprechend auch für $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{CH}_2$ anwendbar ist) entsteht unter Methanentwicklung auch Triethyl(imino)arsoran (**2**). Aus Tetramethylenarsoniumsalzen und NaNH_2 wird ausschließlich $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{NH}$ erhalten. Diese Verbindungen sind am Stickstoffatom leicht metallier- und silylierbar. Triethylethylidenarsoran konnte nicht isoliert werden, wohl aber sein Trimethylsilyl-Derivat (**3b**). Von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{CH}_2$ (**4**) wurden stabile Komplexe mit CuCl und AgCl dargestellt.

Synthesis and Reactions of Some Simple Alkyene and Imino Arsoran

Triethylmethylenarsorane (**1**) has been prepared through desilylation of a trimethylsilyl precursor and through dehydrohalogenation of triethylmethylenarsonium salts by NaNH_2 . In the latter reaction (which is also applicable for $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{CH}_2$), triethyl(imino)arsorane (**2**) is also formed with generation of methane. From tetramethylenarsonium salts and NaNH_2 , $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{NH}$ is generated exclusively. These compounds are easily metallated at nitrogen and converted into their silyl derivatives. Triethylethylidenarsorane could not be isolated, but its trimethylsilyl compound **3b** was readily obtained. Stable complexes with CuCl and AgCl were prepared from $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{CH}_2$ (**4**).

Gemessen an der Fülle des Materials, das in der Literatur über Alkylen- und Iminophosphorane $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}'_2$ bzw. $\text{R}_3\text{P}=\text{NR}'$ angesammelt ist („Phosphinalkylene, Phosphinimine, Phosphorylide“), ist unsere Kenntnis von analogen Arsenverbindungen vom Typ $\text{R}_3\text{As}=\text{CR}'_2$ bzw. $\text{R}_3\text{As}=\text{NR}'$ außerordentlich spärlich. Einschlägige Übersichtsartikel benötigen hierfür nur wenige Seiten^{1–3)}.

Von den einfachen Grundgliedern der beiden homologen Reihen wurden bisher lediglich $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ ⁴⁾ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{CH}_2$ ⁵⁾ sowie $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{NH}$ ^{6a)} und

¹⁾ G. O. Doak und L. D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Wiley, New York 1970.

²⁾ M. Dub, Organometallic Compounds, Vol. III, Springer-Verlag, Berlin 1968.

³⁾ A. W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York 1966.

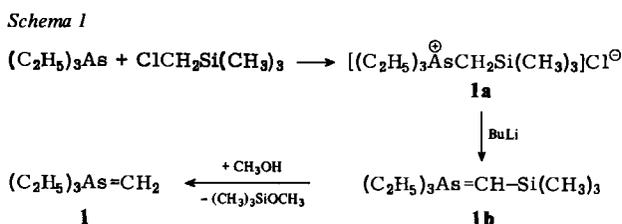
⁴⁾ ^{4a)} H. Schmidbaur und W. Tronich, Inorg. Chem. 7, 168 (1968). – ^{4b)} H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler, Chem. Ber. 108, 2649 (1975). – ^{4c)} K. A. Ostojca-Starzewski, W. Richter und H. Schmidbaur, ebenda 109, 473 (1976). – ^{4d)} H. Schmidbaur und W. Richter, ebenda 108, 2656 (1975). – ^{4e)} H. Schmidbaur und W. Richter, Angew. Chem. 87, 204 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 183 (1975).

(C₆H₅CH₂)₃As=NH^{6b)} beschrieben. In Fortführung unserer Untersuchungen^{4,5)}, die vor allem die Bereitstellung von Arsenyliden als Komplexliganden für metallorganische Verbindungen⁷⁾ zum Ziele hatten, berichten wir hier im Detail über die Charakterisierung einiger weiterer Arsen-ylide, für die es nunmehr einfache Syntheseverfahren gibt.

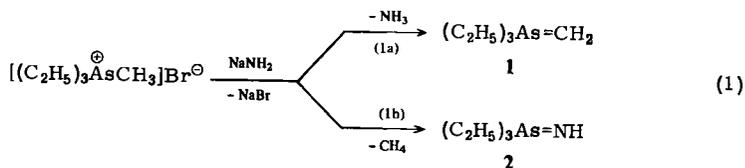
I. Synthesen

1. Methylen-triethyl- und -triphenylarsoran

Trimethylmethylenarsoran, (CH₃)₃As=CH₂, ist nur über die Entsilylierung^{4a)} einer silylierten Vorstufe⁸⁾ zugänglich. Dieses Verfahren ist, wie jetzt überprüft wurde, auch für das Ethyl-Homologe anwendbar. Dazu wird nach Schema 1 aus dem Arsoniumsalz **1a** das silylierte Ylid **1b** erhalten und dieses mit Methanol in das silylfreie Produkt **1** umgewandelt:



Dieses Verfahren ist trotz brauchbarer Ausbeuten unbequem und sollte durch eine direktere Methode ersetzt werden. Schon Versuche zur Darstellung von (CH₃)₃As=CH₂ durch Dehydrohalogenierung von Tetramethylarsoniumsalzen mit Natriumamid hatten jedoch nicht das erwartete Produkt ergeben, sondern nur zu (CH₃)₃As=NH geführt (s. u.). Überraschend lieferte dagegen die analoge Reaktion nach Gl. (1a) brauchbare Ausbeuten an **1**. Allerdings entsteht auch hier als Nebenprodukt die Iminoverbindung **2**:



Nach Gl. (1a) wird wie in der Phosphorreihe⁹⁾ nur **1**, nicht aber sein Isomeres CH₃(C₂H₅)₂As=CHCH₃ gebildet, da der induktive Effekt des Methylsubstituenten das ylidische Carbanion stark destabilisiert^{7a)}.

⁵⁾ ^{5a)} Y. Yamamoto und H. Schmidbaur, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 668. – ^{5b)} D. Seyferth und M. Cohen, J. Inorg. Nucl. Chem. **20**, 73 (1961). – ^{5c)} S. O. Grim und D. Seyferth, Chem. Ind. (London) **1959**, 849. – ^{5d)} M. C. Henry und G. Wittig, J. Am. Chem. Soc. **82**, 563 (1960).

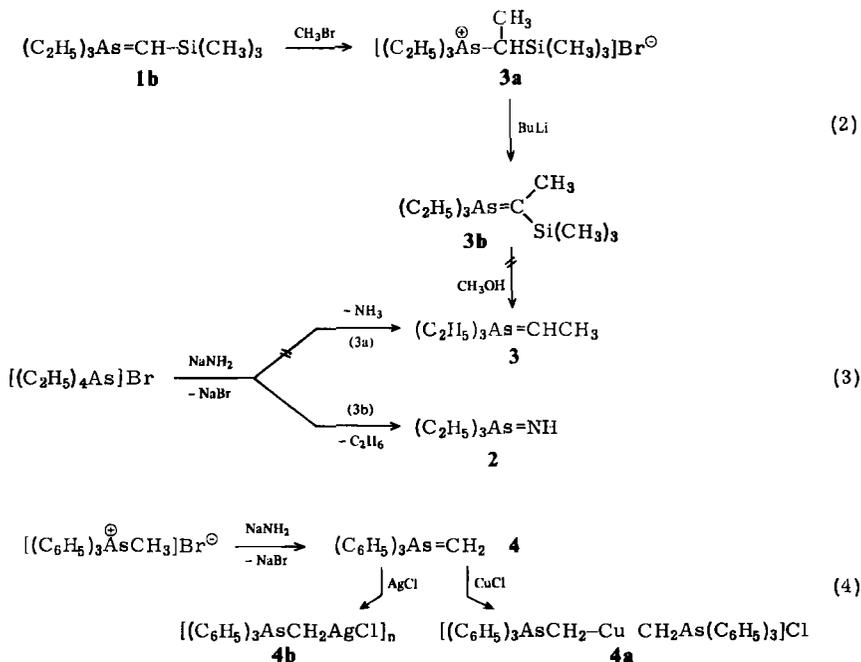
⁶⁾ ^{6a)} R. Appel und D. Wagner, Angew. Chem. **72**, 209 (1960). – ^{6b)} B. Ross und W. Marzi, Chem. Ber. **108**, 1518 (1975).

⁷⁾ ^{7a)} H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975). – ^{7b)} H. Schmidbaur, Adv. Organomet. Chem. **14**, 205 (1976).

⁸⁾ N. E. Miller, Inorg. Chem. **4**, 1458 (1965).

⁹⁾ ^{9a)} H. Schmidbaur und W. Tronich, Chem. Ber. **101**, 595 (1968). – ^{9b)} R. Köster, M. A. Grassberger und D. Simic, Liebigs Ann. Chem. **739**, 211 (1970).

Versuche zur Darstellung des *Triethylethylidenarsorans* (**3**) sind bisher gescheitert. Zwar konnte aus **1b** durch Methylierung über das Arsoniumsalz **3a** das silylierte Ylid **3b** erhalten werden, doch lieferte dessen Entsilylierung nicht das gesuchte Ylid, sondern nur Zerfallsprodukte. Aus Tetraethylarsonium-bromid und NaNH_2 entsteht (unter Ethanentwicklung) nur **2** aber kein **3** (Gl. (3)):



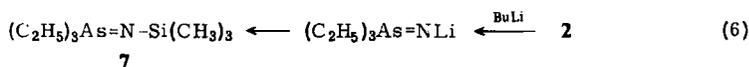
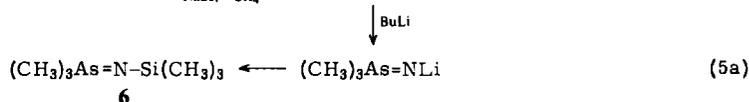
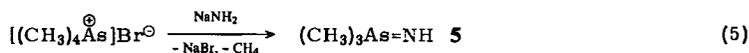
Die Reindarstellung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}=\text{CH}_2$ (**4**) nach der NaNH_2 -Methode wurde bereits in der vorläufigen Mitteilung angegeben⁵⁾. Es ist bemerkenswert, daß diese Synthese nur bei genauer Einhaltung bestimmter, empirisch gefundener Bedingungen gelingt. **4** ist thermolabil und nur begrenzt lagerfähig. Es bildet unter schonenden Bedingungen Komplexe mit Kupfer(I)- und Silber(I)-chlorid, von denen Phosphoranaloge vor kurzem bereits beschrieben worden sind¹⁰⁾.

2. (Imino)trimethyl- und -triethylarsoran

Im vorstehenden Absatz wurde erwähnt, daß bei Versuchen zur Darstellung der *Alkylarsorane* **1** und **3** aus dem Arsoniumsalz mit NaNH_2 jeweils ausschließlich oder teilweise die *Iminoarsorane* entstehen. Die Umsetzung nach Gl. (5) verläuft besonders glatt und liefert **5** in guten Ausbeuten.

5 ist am Stickstoffatom metallierbar und kann auf diese Weise in das Silylderivat **6** übergeführt werden. Das gleiche gelingt mit **2** (zu **7**). Die analogen Phosphorverbindungen

¹⁰⁾ ^{10a)} Y. Yamamoto und H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **96**, 133; **97**, 479 (1975). — ^{10b)} H. Schmidbaur, J. Adlkofer und M. Heimann, *Chem. Ber.* **107**, 3697 (1974).



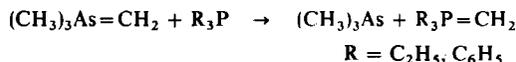
sind bekannt¹¹⁾. Sie sind jedoch besser aus Silylazid und Phosphin erhältlich. Diese Reaktion versagt mit Arsinen¹²⁾.

II. Eigenschaften und spektroskopische Daten

1. Alkylenarsorane

Im Gegensatz zum leicht zersetzlichen $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ ^{4a)} ist das Ethylhomologe **1** eine beachtlich stabile farblose Flüssigkeit, die i. Vak. unzersetzt destillierbar ist. Die Substanz ist außerordentlich reaktiv und gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit hochempfindlich. Gleiches gilt für die Silylverbindungen **1b** und **3b**.

4 ist bei Raumtemperatur eine gelbe, kristalline Verbindung, die leicht unter Bildung von Ethylen und Polymethylen sowie Triphenylarsin zerfällt. Diese Reaktionsprodukte deuten an, daß das Ylid als Carbengenerator fungieren kann. In der Tat konnte gezeigt werden, daß auch $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ ein Carben CH_2 auf Triorganophosphine zu übertragen vermag:



Umgekehrt ist aus Arbeiten von *Cadogan* et al. bekannt, daß Triorganoarsine als *Nitren-fänger* fungieren können¹³⁾, was das komplementäre Verhalten von CH_2^- - und NH -Derivaten verdeutlicht.

Die *NMR-Spektren* der Verbindungen **1**, **1b**, **3b** und **4** bestätigen die vorgeschlagene Konstitution. Von besonderer Bedeutung sind die ¹³C-NMR-Spektren von **1** und **4**, die in den protonengekoppelten Aufnahmen die Bestimmung der Kopplungskonstanten ¹J(HC) erlauben. Wie beim $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ wurden für die $\text{As}=\text{CH}_2$ -Gruppe Werte von nur 135 ± 1 Hz gefunden. Dieser Betrag deutet für diese Gruppierung erneut^{4b, 5a)} tetraedrisch konfigurierte C-Atome an, und die starke Abschirmung von H- und C-Kernen entspricht der Carbanion-Natur dieser Funktion^{4a, c)}. Die übrigen NMR-Parameter der Ylide und der Synthesestufen gibt der Experimenterteil.

In den *IR-Spektren* der Ylide kann der $\text{As}=\text{CH}_2$ -Gruppe eine starke und breite Bande bei ca. 900 cm^{-1} zugeordnet werden. Die entsprechende Absorption der Phosphor-ylide¹¹⁾ liegt bei ca. 1000 cm^{-1} .

¹¹⁾ ^{11a)} *H. Schmidbaur* und *W. Wolfsberger*, Chem. Ber. **100**, 1000 (1967). – ^{11b)} *H. Schmidbaur* und *G. Jonas*, ebenda **100**, 1120 (1967). – ^{11c)} **101**, 1271 (1968). – ^{11d)} *L. Birkofer*, *A. Ritter* und *S. M. Kim*, ebenda **96**, 2750 und 3099 (1963). – ^{11e)} *L. Birkofer* und *S. M. Kim*, ebenda **97**, 2100 (1964).

¹²⁾ *H. Schmidbaur* und *W. Wolfsberger*, unveröffentlichte Versuche.

¹³⁾ *J. I. G. Cadogan* und *J. Gosney*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1974**, 460 und 466.

2. Iminoarsorane

5 und **2** sind farblose, kristallisierbare Substanzen, die mit Feuchtigkeit sofort Ammoniak entwickeln. Im Vakuum sublimier- bzw. destillierbar, sind sie auch in organischen Lösungsmitteln gut löslich. **5** zeigt im *Massenspektrum* das Molekül-Ion mit großer Intensität.

Die ¹H-NMR-Spektren weisen die erwarteten Signalmuster auf, die leicht zuzuordnen sind. Dies trifft auch hier für die Vorstufen und Derivate zu. Die NH-Signale von **5** und **2** sind als breite Absorptionen bei hohem Feld zu beobachten, woran sich ein hoher Beitrag der dipolaren Grenzstruktur zum Grundzustand erkennen läßt:

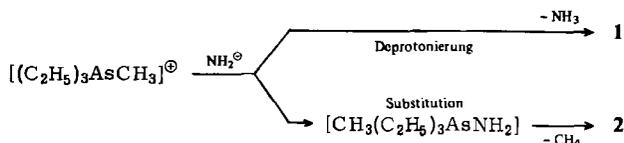


Nach Maßgabe der IR-Spektren liegen in den Iminoarsoranen aber sowohl freie als auch wasserstoffbrücken-gebundene NH-Gruppen vor, denn neben einer scharfen Bande bei 3290 cm⁻¹ tritt auch eine breite Absorption bei 3200 cm⁻¹ auf. Daraus ist auf eine gewisse intermolekulare Assoziation über H-Brücken zu schließen, die bei hoher negativer Ladung am Stickstoffatom auch zu erwarten ist.

Diese Assoziation muß nicht auf Dimere beschränkt sein und kann auch cyclische Verbände erzeugen.

III. Diskussion der Ergebnisse

Auffallendstes Resultat dieser Arbeiten war die Reaktionsverzweigung bei der Umsetzung von Arsoniums Salzen mit NaNH₂, z. B. nach Gl. (1). Es liegt nahe, eine Konkurrenz zwischen der Deprotonierung des Arsonium-Kations einerseits und der Bildung der Zwischenstufe eines Tetraalkyl(amino)arsorans andererseits anzunehmen. Letztere zerfällt erst beim Erwärmen unter Alkan-Eliminierung zum Produkt. Gezielte Versuche zum Nachweis dieser Zwischenstufe sind fehlgeschlagen.



Es sei jedoch daran erinnert, daß sowohl ein Alkoxytetraalkylarsoran¹⁴⁾ (CH₃)₄AsOCH₃ und -stiboran¹⁴⁾ (CH₃)₄SbOCH₃ als auch Pentaalkylarsorane¹⁵⁾ und -stiborane¹⁶⁾ bekannt sind. Die zugehörigen Aminoverbindungen scheinen dagegen wegen ihrer geringeren Stabilität nur schwer zugänglich zu sein, da Folgereaktionen hier unausweichlich sind.

Unsere Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*. Herrn Doz. Dr. F. H. Köhler danken wir für die Anfertigung der ¹³C-NMR-Spektren, den Herren G. Barth und K. Wagner für die Ausführung der analytischen Bestimmungen.

¹⁴⁾ H. Schmidbaur, J. Weidlein und K.-H. Mitschke, Chem. Ber. **102**, 4136 (1969).

¹⁵⁾ K.-H. Mitschke und H. Schmidbaur, Chem. Ber. **106**, 3645 (1973).

¹⁶⁾ G. Wittig und K. Torrsell, Acta Chim. Scand. **7**, 1293 (1955).

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt und getrocknet.

Triethylmethylenarsoran (1)

a) *Durch Entsilylierung*: 11.50 g Triethylarsin (70.9 mmol) und 9.81 g Chlormethyltrimethylsilan (80.0 mmol) werden im abgeschmolzenen Rohr 8 d auf 130°C erhitzt und anschließend flüchtige Anteile i. Vak. entfernt. Es verbleiben 16.07 g (79%) *Triethyl(trimethylsilylmethyl)arsonium-chlorid* (1a).

¹H-NMR (in CDCl₃ bei 35°C, TMS int.): δCH₃C 1.38, t, 9H, *J*(HCCH) 8.7 Hz; δCH₂C 2.73, q, 6H; δCH₂Si 1.85, s, 2H; δCH₃Si 0.24 ppm, s, 9H. — IR (Nujol): ν(AsC) 850 cm⁻¹, st.

Die volle Menge dieses Produkts (56.4 mmol) wird in 50 ml Ether suspendiert und bei -20°C unter Rühren mit der *n*-Hexanlösung eines Äquivalents *n*-Butyllithium versetzt. Nach 1stdg. Weiterführen bei 20°C wird aus dem Reaktionsgemisch das Solvens bei 0.1 Torr abgezogen und aus dem Rückstand bei ca. 80°C/10⁻³ Torr das Ylid ausgetrieben. Nach Redestillation Triethyl(trimethylsilylmethylen)arsoran (1b) bei Sdp. 48°C/0.001 Torr. Ausb. 13.25 g (87%).

¹H-NMR (in C₆D₆ bei 35°C, TMS int.): δCH₃C 0.95, t, 9H, *J*(HCCH) 6.7 Hz; δCH₂ 1.32, q, 6H; δCH -0.7, s, 1H; δCH₃Si 0.28 ppm, s, 9H. — IR (flüssig): ν(As=C) 902 cm⁻¹, sst, br.

C₁₀H₂₅AsSi (248.3) Ber. C 48.37 H 10.15 Gef. C 48.35 H 10.02

2.18 g 1b (8.78 mmol) werden in 5 ml Ether gelöst und bei -10°C langsam mit 0.28 g Methanol (8.78 mmol) versetzt. Nach 30 min läßt man auftauen und destilliert i. Vak. 1.34 g 1 (86%), Sdp. 37°C/0.001 Torr, Schmp. 0°C.

¹H-NMR (wie bei 1b): δCH₃C 1.00, t, 9H, *J*(HCCH) ca. 7 Hz; δCH₂C 1.28, q, 6H; δCH₂=As 0.0 ppm, s, 2H. — ¹³C-NMR (rel. C₆D₆, umgerechnet auf TMS, Δδ = 128 ppm): δCH₃ 7.6, q, *J*(HC) 127.0 Hz; δCH₂C 19.3, t, *J*(HC) 133.1 Hz; δCH₂=As -8.4 ppm, t, *J*(HC) 134.1 Hz. — IR (flüssig): ν(As=C) 885 cm⁻¹, sst, br.

C₇H₁₇As (176.2) Ber. C 47.73 H 9.73 Gef. C 47.62 H 9.65

b) *Triethylmethylen- (1) und Triethyl(imino)arsoran (2) aus Triethylmethyларsonium-bromid*: Aus 8.05 g (C₂H₅)₃As (49.6 mmol) und 5.70 g CH₃Br (60.6 mmol) wurden nach 2 d bei 40°C im Bombenrohr 11.22 g [CH₃(C₂H₅)₃As]Br erhalten (88%). — ¹H-NMR (wie bei 1a): δCH₃C 1.43, t, 9H, *J*(HCCH) 8.8 Hz; δCH₂ 2.83, q, 6H; δCH₃ 2.16 ppm, s, 3H.

Die volle Menge dieses Produkts (43.6 mmol) wird mit 1.85 g Natriumamid (47.4 mmol) in 40 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 1 d bei 25°C gerührt. Es entstehen Ammoniak und Methan. Anschließend wird abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingengt und 1 abdestilliert. Ausb. 2.30 g (30%). — Nebenprodukt der Reaktion ist 2, das beim weiteren Erhitzen auf 100°C unter 0.001 Torr übergeht. Redestillation ergibt 2.8 g (36%), Sdp. 54°C/0.001 Torr, Schmp. 10°C.

¹H-NMR von 2 (wie bei 1b): δCH₃ 1.05, t, 9H, *J*(HCCH) 6.7 Hz; δCH₂ 1.48, q, 6H; δNH -0.56 ppm, s, br, 1H. — IR (flüssig): ν(As=N) 1030, sst; ν(NH) 3290, m, und 3200, m, br.

C₆H₁₆AsN (177.1) Ber. C 40.69 H 9.11 N 7.91 Gef. C 40.47 H 9.01 N 7.65

Versuche zur Darstellung von Triethylethylidenarsoran (3)

a) *Durch Entsilylierung*: 10 g CH₃Br werden bei -50°C in einen Kolben einkondensiert und mit 50 ml Ether verdünnt (105 mmol). Dazu werden bei dieser Temperatur unter Rühren langsam 7.48 g 1b (30.1 mmol) in 20 ml Ether gegeben. Nach dem Auftauen wird 5 h gerührt, flüchtige Anteile abgezogen und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Ausb. 7.91 g (76%) *Triethyl(1-trimethylsilylethyl)arsonium-bromid* (3a).

$^1\text{H-NMR}$ (wie bei **1a**): $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2$ 1.48, t, 9H, $J(\text{HCCH})$ 8.3 Hz; δCH_2 2.78, q, 6H; $\delta\text{CH}_3\text{CH}$ 1.50, d, 3H; δCH 2.58, q, 1H, $J(\text{HCCH})$ 8.8; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.29 ppm, s, 9H. — IR (Nujol): $\nu(\text{AsC})$ 845 cm^{-1} , st.

Die gesamte Menge dieses Salzes (23.0 mmol) wird, wie für **1b** beschrieben, mit *n*-Butyllithium in Triethyl(*l*-trimethylsilylethyliden)arsoran (**3b**) umgewandelt. Ausb. 4.66 g (77%), Sdp. 57°C/0.001 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (wie bei **1b**): $\delta\text{CH}_3\text{CH}_2$ 0.93, t, 9H, $J(\text{HCCH})$ 6.8 Hz; δCH_2 1.40, q, 6H; $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 2.00, s, 3H; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.28 ppm, s, 9H. — IR (flüssig): $\nu(\text{As}=\text{C})$ 875 cm^{-1} , sst.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{AsSi}$ (262.4) Ber. C 50.36 H 10.37 Gef. C 50.28 H 10.21

Versuche zur Entsilylierung von **3b** sind fehlgeschlagen. Die Experimente wurden analog dem Verfahren zur Synthese von **1** aus **1b** ausgeführt.

b) Triethyl(imino)arsoran (**2**) aus Tetraethylarsonium-bromid: Aus 13.08 g $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$ (85.1 mmol) und 14.59 g Ethylbromid (133.8 mmol) werden in 8 d bei 70°C im Bombenrohr 20.04 g $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Br}$ (87%) erhalten. 11.0 g dieses Salzes (40.6 mmol) ergeben mit 1.55 g NaNH_2 , wie bei **1** beschrieben, 4.71 g **2** (66%), Sdp. 54°C/0.001 Torr, Schmp. 10°C. Bei dieser Reaktion entsteht Ethan.

Methyltriphenylarsonan (**4**)

Nach Michaelis¹⁷⁾ wurde aus Triphenylarsin über zwei Stufen Methyltriphenylarsoniumbromid dargestellt, Schmp. 195°C, Lit. 194–195°C.

$^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , TMS int., 35°C): δCH_3 3.3, s, 3H; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 8.0 ppm, s, 15H. — $^{13}\text{C-NMR}$ (in CDCl_3 , TMS/ CDCl_3 i., 35°C): δCH_3 8.8, q, $J(\text{HC})$ 142.0 Hz; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 120.7 (C-1), 131.2 (p), 129.8 (m) und 133.1 ppm (o). — 6.33 g dieses Salzes (15.8 mmol) werden bei 20°C in 30 ml Tetrahydrofuran suspendiert und 0.53 g Natriumamid (13.6 mmol) zugegeben. Beim Rühren des Reaktionsgemisches tritt eine gelbe Farbe auf^{5b)}. Nach 1 h wird filtriert, das Filtrat unter Rühren i. Vak. eingeeengt und der Rückstand aus Diethylether bei tiefer Temperatur kristallisiert. Ausb. 2.25 g (51%); gelbe, bei 20°C nicht lagerfähige Kristalle, Schmp. 74°C.

$^1\text{H-NMR}$ (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS int., 20°C): δCH_2 0.93, s, 2H. $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 7.15–7.18 ppm, m, 15H. — $^{13}\text{C-NMR}$ (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, –20°C): δCH_2 1.6, t, $J(\text{HC})$ 136.7 Hz; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 135.4 (C-1), 132.0 (o), 128.9 (m) und 130.5 ppm (p).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{As}$ (320.3) Ber. C 71.26 H 5.35 Gef. C 70.16 H 5.36

Derivate: Aus einer kleinen Probe **4** und überschüssigem Methylbromid entsteht in Ether beim Stehenlassen ein Niederschlag von Ethyltriphenylarsonium-bromid, Schmp. 199°C. Eine Vergleichsprobe, aus Triphenylarsin und Ethylbromid bereitet, hatte Schmp. 199–200°C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{BrAs}$ (415.2) Ber. C 57.85 H 4.86 Gef. C 57.81 H 4.91

[Bis(triphenylarsoniummethylid)kupfer]-chlorid (**4a**): Aus 6.25 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsCH}_2]\text{Br}$ (13.62 mmol) und 0.68 g NaNH_2 (17.42 mmol) wurde in 45 ml THF, wie oben beschrieben, eine Lösung von **4** hergestellt und das Filtrat ohne Isolierung des Ylids direkt bei –15°C mit 0.41 g Kupfer(I)-chlorid (4.14 mmol) versetzt. Nach 30 min Rühren bei –15°C wurde erneut filtriert, mit THF bei 0°C gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.14 g (86%), gelbes Pulver, das sich an Luft grün verfärbt. Zers.-Temp. 87°C.

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{As}_2\text{ClCu}$ (739.6) Ber. C 61.72 H 4.63 Gef.^{a)} C 60.62 H 5.20

^{a)} Substanz ist sehr zersetzlich und nicht lagerfähig.

¹⁷⁾ A. Michaelis, Liebigs Ann. Chem. **321**, 141 (1902).

Triphenylarsoniummethylen-silberchlorid (**4b**): 0.8 g reines **4** (2.5 mmol) und 0.34 g AgCl (2.37 mmol) wurden in 50 ml THF bei -20°C für 30 min unter Rühren zur Reaktion gebracht, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit (alle Operationen bei 0°C). Nach Waschen mit vorgekühltem Ether und Trocknen i. Vak. Ausb. 0.88 g (76%), farbloses Pulver, Zers.-Temp. 64°C , luft- und lichtempfindlich.

$^1\text{H-NMR}$ (in CD_2Cl_2 , TMS i, -70°C): δCH_2 1.44, d, 2H, $J(\text{HCAG})$ 13.5 Hz; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 7.3 bis 7.8 ppm, m, 15 H. — $^{13}\text{C-NMR}$ (wie $^1\text{H-NMR}$): δCH_2 5.0, d, $J(\text{CAG})$ 167 Hz; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ 127.3 (C-1), 131.2 (o), 129.0 (m) und 131.2 ppm (p).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{AgAsCl}$ (463.6) Ber. C 49.23 H 3.70 Gef. C 49.72 H 3.99

Eine 2:1-Verbindung von **4** mit Silberchlorid war nicht rein darstellbar. Die Produkte entsprechender Ansätze zeigten stark schwankende Analysenwerte.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösungen (wie für **4b** aufgenommen) wies jedoch ein CH_2 -Signal mit der diagnostischen Proton-Silber-Kopplung(!)¹⁰⁾ bei δ 1.30 mit $J(\text{HCAG}) = 9.6$ Hz auf. Diese Parameter sind klar von denen von **4b** verschieden. Eine Isolierung gelang nicht.

(*Imino*)trimethylarsoran (**5**): Auf 8.19 g Tetramethylarsonium-bromid (38.10 mmol) werden bei -50°C ca. 30 ml trockenes Ammoniak kondensiert. Anschließend gibt man portionsweise 1.55 g NaNH_2 (Überschuß) zu und läßt 1 h bei -50°C rühren, bevor man das Lösungsmittel durch Auftauen vertreibt. Der Rückstand wird auf ca. 80°C erhitzt, wobei eine heftige Gasentwicklung einsetzt. Anschließend wird sublimiert. Ausb. 3.55 g (69%), Subl.-Temp. $60-70^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr, Zers.-Temp. 92°C .

$^1\text{H-NMR}$ (in C_6D_6 , int. TMS, 35°C): δCH_3 0.98, s, 9H; δNH 0.15 ppm, s, br, 1 H. — IR (Nujol): $\nu(\text{As}=\text{N})$ 925 cm^{-1} . — MS (70 eV): m/e 135 (M^+); 134 ($\text{M}^+ - \text{H}$); 120 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$); 119 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, H), 105 ($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$).

$\text{C}_3\text{H}_{10}\text{AsN}$ (135.0) Ber. C 26.68 H 7.46 Gef. C 26.89 H 7.27

Trimethyl(trimethylsilylimino)arsoran (**6**): 2.55 g **5** (18.8 mmol) in 10 ml Ether werden mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in *n*-Hexan versetzt. Nach 1 h Rühren wird ein weiteres Äquivalent Chlortrimethylsilan (2.05 g) zugegeben (in 10 ml Ether) und 2 h bei 25°C weitergerührt. Anschließend wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand bei 0.001 Torr auf 90°C erhitzt. Dabei destilliert **6** ab. Ausb. 2.33 g (60%), Sdp. $47^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr (Redestillation), Schmp. 12°C .

$^1\text{H-NMR}$ (wie bei **5**): $\delta\text{CH}_3\text{As}$ 0.53, s, 1 H; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.16 ppm, s, 1 H. — IR (flüssig): $\nu(\text{As}=\text{N}-\text{Si})$ 1120 cm^{-1} .

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{AsNSi}$ (207.2) Ber. C 34.78 H 8.76 N 6.76 Gef. C 35.31 H 8.82 N 6.63

Triethyl(trimethylsilylimino)arsoran (**7**) entsteht analog aus 3.39 g **2** (19.1 mmol) und 2.08 g $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Ausb. 3.90 g (82%), Sdp. $65^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr, Schmp. -16°C .

$^1\text{H-NMR}$ (wie bei **5**): $\delta\text{CH}_3\text{C}$ 0.99, t, 9H, $J(\text{HCCH})$ 6.7 Hz; δCH_2 1.43, q, 6H; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 0.18 ppm, s, 9H. — IR (flüssig): $\nu(\text{As}=\text{N}-\text{Si})$ 1087 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{24}\text{AsNSi}$ (249.3) Ber. C 43.36 H 9.70 N 5.62 Gef. C 43.71 H 9.82 N 5.11

Carben-Übertragungsreaktionen

a) Auf Triphenylphosphin: 1.87 g $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ (13.9 mmol) werden in 10 ml Benzol mit 7.82 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ (29.8 mmol) 3 h zum Sieden erhitzt. Die Lösung zeigt sehr bald die gelbe Farbe des Phosphor-ylids, und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt das Dublett der CH_2 -Gruppe, $J(\text{HCP}) = 7.5$ Hz, auf¹⁸⁾. Die Ausb. wird durch Quartärsalzbildung mit etherischem HCl bestimmt: 1.79 g

¹⁸⁾ H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Vornberger, Chem. Ber. **105**, 1084 (1972).

(41%). Kristallines $[(C_6H_5)_3PCH_3]Cl$ aus Ether/Ethanol (1:1), Schmp. 219 – 220°C, Lit. 221°C¹⁹⁾. ¹H-NMR- und IR-Vergleich mit authentischer Probe.

b) *Auf Triethylphosphin*: Die gleiche Menge des Arsen-ylids ergibt mit 3.52 g $(C_2H_5)_3P$ (29.82 mmol) unter gleichen Bedingungen eine Reaktionslösung, aus der beim Sdp. 35°C/0.1 Torr das gebildete $(C_2H_5)_3P=CH_2$ herausdestillierbar ist (¹H-NMR-Vergleich: $J(H_2C=P)$ 7.2 Hz)⁹⁾. Mit etherischem HCl werden 1.24 g $[(C_2H_5)_3PCH_3]Cl$ gefällt, Ausb. 53%. – ¹H-NMR-Vergleich mit authentischer Probe und über $\{^{31}P\}$ -Entkopplung.

¹⁹⁾ P. Chopard, J. Org. Chem. 31, 107 (1966).