

## METALLORGANISCHE DIAZOVERBINDUNGEN

### VII\*. DIAZOALKANE $\text{Me}_2\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}$ DER VB-ELEMENTE ARSEN, ANTIMON UND WISMUT

PETER KROMMES und JÖRG LORBERTH

*Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, 3550 Marburg/Lahn, Lahnberge (Deutschland)*

(Eingegangen den 28. Januar 1975)

#### Summary

Dimethylmetaldiazocompounds  $\text{Me}_2\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ ;  $\text{Me}_2\text{M}$ ), have been prepared from the corresponding metal amides  $\text{Me}_2\text{MNR}^1\text{R}^2$ ; they were characterized by elemental analyses, IR and NMR spectroscopy. The carbon atom in organometallic diazoalkanes of antimony and bismuth is more nucleophilic than that in organic diazoalkanes as proved by  $^{13}\text{C}$  NMR spectra.

Attempts to obtain  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  failed; the formation of bis(dialkylmetaly) diazomethanes  $(\text{R}_2\text{M})_2\text{CN}_2$  seems to be favoured in all cases.

#### Zusammenfassung

Dimethylmetall-diazoverbindungen  $\text{Me}_2\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}$  ( $\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{Me}_2\text{M}$ ), wurden aus den entsprechenden Metallamiden  $\text{Me}_2\text{NMR}^1\text{R}^2$  dargestellt; sie wurden durch Elementaranalysen, IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das Kohlenstoffatom in metallorganischen Diazoalkanen von Antimon und Wismut ist nucleophiler als in organischen Diazoalkanen wie durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gezeigt werden konnte.

Versuche,  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  zu erhalten, schlugen fehl; die Bildung von Bis(dialkylmetaly)diazomethanen  $(\text{R}_2\text{M})_2\text{CN}_2$  scheint in allen Fällen begünstigt zu sein.

#### I. Einleitung

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die Stabilität und Reaktivität metallorganischer Diazoalkane von Hauptgruppenelementen [1-8] beschäftigten

\* Teil VI, siehe Lit. 8.

wir uns mit der Darstellung und Untersuchung von Diazoverbindungen der VB-Elemente [9]: In dieser Gruppe sind nur Phosphor-Verbindungen des Typs  $RR'P(O)CHN_2$  [10] und  $(CH_3O)_2P(O)C(N_2)R$  [11] beschrieben. Im Fall von Organoantimonverbindungen boten sich prinzipiell Möglichkeiten für die Darstellung dreiwertiger und fünfwertiger Derivate dieses Elements an; ferner sollte durch Untersuchungen gezeigt werden, ob neben den bislang bekannten Monosubstitutionsprodukten des Diazomethans,  $LiCHN_2$ ,  $Me_3SiCHN_2$  und den erwähnten Phosphorverbindungen noch weitere Vertreter  $Me_2MCHN_2$  isolierbar sind.

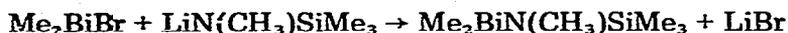
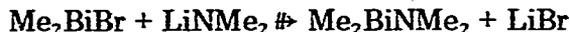
## II. Ergebnisse und Diskussion

Diazoalkane der VB-Elemente sollten, parallel zur abnehmenden Bindungsstärke in der jeweiligen Metall-Kohlenstoffbindung, eine abgestufte thermodynamische Stabilität besitzen, wobei Wismutdiazoalkane die am wenigsten stabile Verbindungsklasse darstellen würden.

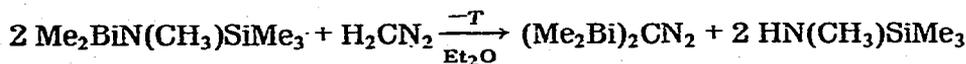
### (a) Wismutdiazoalkane

Da es nicht gelang, ein  $Me_2BiNMe_2$  als Ausgangssubstanz für die Umsetzung mit Diazoalkanen zu erhalten, setzten wir das gleichermassen geeignete  $Me_2BiN(CH_3)SiMe_3$  [12] ein, das wir auch zur Synthese von  $Me_2BiCp$  [13] genutzt hatten:

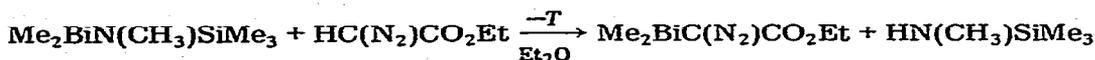
#### SCHEMA 1



#### SCHEMA 2



(I)



(II)

Die Wismutdiazoalkane I und II sind bei tiefen Temperaturen hellgelbe bzw. orange Festkörper (siehe Tabelle 1). I zersetzt sich bereits ab Raumtemperatur, II oberhalb 40°C. Diese Thermolabilität machte besonders die Aufnahme von Spektren schwierig.

Beide Verbindungen sind nicht explosiv (auf Schlag), verpuffen aber in der Flamme: diese Beobachtung gilt für alle hier beschriebenen Diazoalkane  $Me_2MC(N_2)R$  der VB-Elemente.

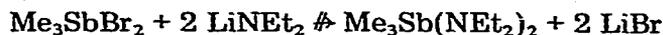
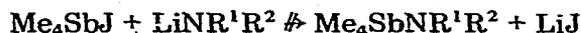
### (b) Antimondiazoalkane

An Ausgangsverbindungen des dreiwertigen Antimons boten sich

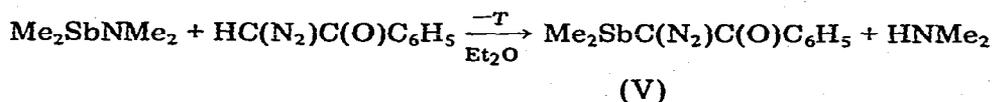
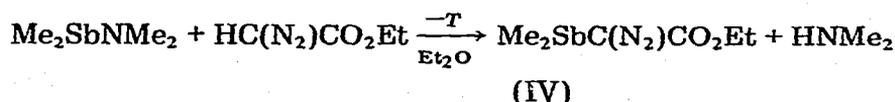
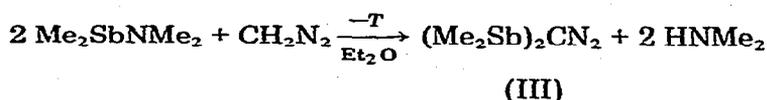
$\text{Me}_2\text{SbNMe}_2$  und  $\text{Me}_2\text{SbN}(\text{SiMe}_3)_2$  an, letzteres erwies sich jedoch für Umsetzungen mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  und  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  als nicht genügend reaktiv.

Versuche zur Darstellung von Amidinen des fünfwertigen Antimons hatten keinen Erfolg:

## SCHEMA 3



## SCHEMA 4

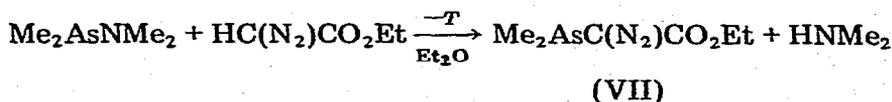
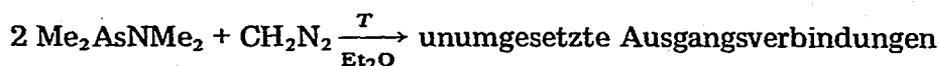


Antimondiazoalkane besitzen, abgesehen von V, bereits eine beachtliche Thermostabilität (siehe Tabelle 1) und lassen sich unter den üblichen Laborbedingungen unter Schutzgas handhaben.

*(c) Arsendiazoalkane*

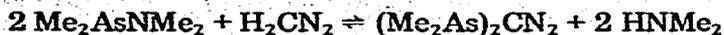
Protolysereaktionen an Aminoarsinen sind bekannte und gut untersuchte Reaktionen; Umsetzungen von  $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$  mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  und  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  verliefen jedoch mit unterschiedlichem Ergebnis.

## SCHEMA 5

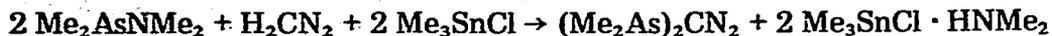


In der Annahme, dass der Fehlschlag nach Schema 5 auf das Vorliegen eines Gleichgewichts nach Schema 6 zurückzuführen sei, wurde die Umsetzung in Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  durchgeführt, wobei sich stabiles, unlösliches  $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{HNMe}_2$  und das gewünschte Bis(dimethylarsin)diazomethan bildeten.

## SCHEMA 6



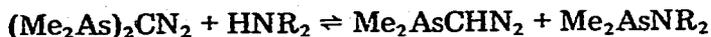
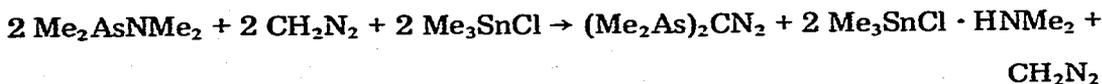
(VI)



(VI)

Eine Abwandlung dieser Reaktion im Hinblick auf die Darstellung eines Monosubstitutionsproduktes  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  nach Schema 7 ergab nur  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  als einziges unter diesen Bedingungen stabiles Endprodukt.

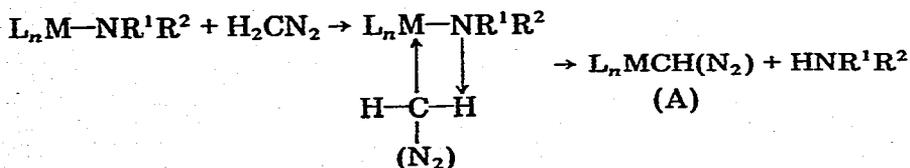
## SCHEMA 7



Ein Versuch, die postulierte Gleichgewichtslage nach Schema 6 zur Darstellung von  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  auszunutzen, ergab keinen Hinweis auf eine Umsetzung; damit kann die Gleichgewichtshypothese fallengelassen werden.

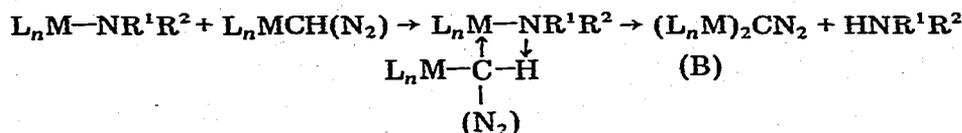
Dieses Ergebnis steht in voller Übereinstimmung mit den bisher beschriebenen metallorganischen Diazoalkanen wie sie aus Umsetzungen von Metallamiden mit Diazoalkanen erhalten wurden: Die wahrscheinlichste Annahme für den Reaktionsablauf ist ein nucleophiler Angriff des Diazokohlenstoffatoms am Metallatom unter Ausbildung eines cyclischen Übergangszustandes; in einer weiteren (nicht notwendigerweise synchron ablaufenden) Reaktion wird Amin eliminiert.

## SCHEMA 8



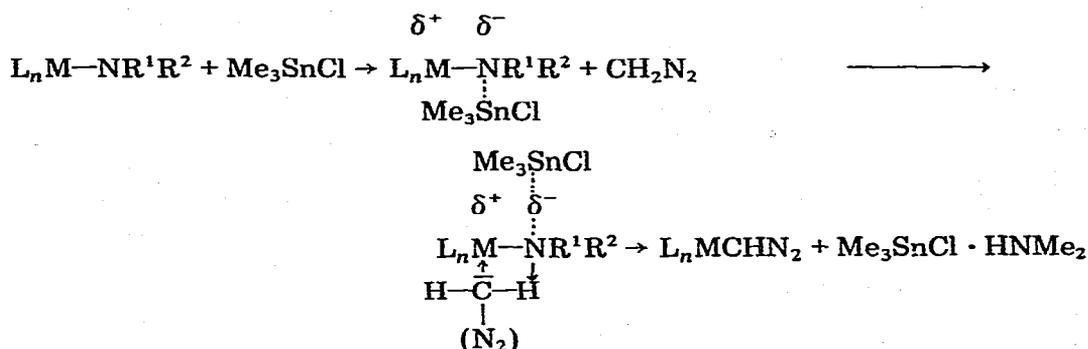
Das Monosubstitutionsprodukt A ist ein stärkeres Nucleophil als Diazomethan selbst (siehe  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten in Tabelle 2):  $\text{L}_n\text{MCH}(\text{N}_2)$  wird anstelle von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  bevorzugt an einem nächsten Metallatom angreifen, z.B. nach Schema 9, so dass die Bildung von Bis(organometall)diazoalkanen (B) zwanglos damit erklärt werden kann.

## SCHEMA 9



Welche Rolle das als "Katalysator" in Schema 6 eingesetzte  $Me_3SnCl$  spielt lässt sich nicht eindeutig festlegen; wir schlagen vor, dass nach einem synergetischen Prinzip das Metallatom, nach unseren Vorstellungen der Angriffspunkt des nucleophilen Diazoalkans, stärker elektrophil wird und die Metall-Stickstoffbindung dadurch gelockert wird:

## SCHEMA 10



(Fortsetzung s. S. 346)

## TABELLE 1

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN VON DIAZOALKANEN  $Me_2MC(N_2)R$  DER V. HAUPTGRUPPE

Verbindungen	Farbe, Stabilität, Löslichkeit	Kp (°C/Torr) (Fp. °C)
$(Me_2Bi)_2CN_2$ (I)	oranger Feststoff; sehr luftempfindlich, Zers. b. RT, lösl. DMSO, $Et_2O$	Zers. bei RT
$Me_2BiC(N_2)CO_2Et$ (II)	gelber Feststoff; Zers. ab 35°C, lösl. in Benzol, $Et_2O$ , Toluol	(35)
$(Me_2Sb)_2CN_2$ (III)	gelbes Öl; sehr luftempf.; lösl. in $Et_2O$ , Benzol, Toluol	(7)
$Me_2SbC(N_2)CO_2Et$ (IV)	orangenes Öl, langs. Zersetzung; lösl. in org. Lösungsmitteln	67/0.1
$(Me_2As)_2CN_2$ (VI)	gelb-rötliches Öl; wenig empfindlich, lösl. in org. Lösungsmitteln	39/0.01 (-28)
$Me_2AsC(N_2)CO_2Et$ (VII)	gelb-rötliches Öl; relativ luftstabil; lösl. in org. Lösungsmitteln	40/0.01 (-35)

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR-}$  UND  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -PFT-NMR-SPEKTREN VON DIAZOALKANEN  $\text{Me}_2\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}$  DER VB-ELEMENTE

Verbindungen	$\delta(\text{M}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{OCH}_2-\text{O})$	$\delta(\text{OC}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{M}-^{13}\text{CH}_3)$	$\delta(^{13}\text{CN}_2)$	$\delta(^{13}\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{O}^{13}\text{CH}_2-\text{O})$	$\delta(\text{OC}-^{13}\text{CH}_3)$
$(\text{Me}_2\text{Bi})_2\text{CN}_2$ <sup>a, b</sup>	1.00	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$	0.87	—	—	0.71	-1.17	—	—	—
$(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$	0.87	—	—	0.91	24.75	—	—	—
$\text{Me}_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	0.92	4.07	1.0	11.93	26.3	186.0	61.54	15.6
$\text{Me}_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	0.84	4.06	1.03	0.5	34.31	188.55	61.13	16.08
$\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	1.05	4.11	1.17	0.32	45.7	186.0	77.3	14.5
$\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	—	4.10	1.15	—	46.3	187.1	61.1	14.7

<sup>a</sup>  $\delta(^{13}\text{CN}_2)$  für  $\text{CH}_2\text{N}_2$  beträgt 28.1 ppm. <sup>b</sup>  $^{13}\text{C-NMR}$ -Aufnahme wegen zu grosser Instabilität nicht möglich.

TABELLE 3

 IR-DATEN VON DIAZOALKANEN  $\text{Me}_2\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}$  UND VON VERGLEICHUNGSVERBINDUNGEN VON ELEMENTEN DER V. HAUPTGRUPPE ( $\text{M} = \text{As, Sb, Bi}$ )

Verbindungen <sup>a</sup>	$\nu_{\text{As}}(\text{CN}_2)$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_3(\text{CN}_2)$	$\delta_{\text{As}}(\text{CH}_3)$	$\delta_3(\text{CH}_3)$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\nu_3(\text{MC})$	$\nu_{\text{As}}(\text{MC})$	$\nu_2(\text{CH})$	$\nu_{\text{As}}(\text{CH})$	$\delta(\text{CN}_2)$
$\text{As}(\text{CH}_3)_3$				1250	880	568	583					
$(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$				1398	1261	904	833	580	580	2908	3000	
				1427								
$(\text{CH}_3)_2\text{AsN}_3$				1412	1255	895	832	580	580	2910	2990	
$(\text{CH}_3)_2\text{AsC}_3\text{H}_5$				1415	1255	890	840	572	580	2900	3000	
$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$				1200	810	513	513					
$(\text{CH}_3)_2\text{SbC}_3\text{H}_5$				1376	1196	814	733	507	507	2895	2970	
$[(\text{CH}_3)_2\text{Sb}]_2\text{CH}_2$				808								
$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$				1160	780	460	460					

(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BiN <sub>3</sub>	1188	807	748	471	471	2915	3000
	1156						
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BiC <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	1145	810	735	450	450	2900	2985
	1135						
CH <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	1400					3080	3250
	2110						
HC(N <sub>2</sub> )/COEt	1400						744
	1465						
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> AsC(N <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub> Et	1365	895	845	575	578	2907	2975
	1415						
	1395						
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As] <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	1418	892	840	572	575	2905	2970
	1410	875					
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SbC(N <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub> Et	1395	825	770	519	519	2910	2985
	1370						
	?						
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sb] <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	1208	820	770	515	515	2908	2985
	1403						
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> BiC(N <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub> Et	1295	805	745	460	460	Nujol	Nujol
	1672						
							735

<sup>a</sup> [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Bi]<sub>2</sub>CN<sub>2</sub> war für eine IR-Aufnahme selbst bei tiefen Temperaturen und unter Schutzgas zu instabil.

### III. Spektroskopische Untersuchungen

#### (a) Kernresonanzspektren

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der hier beschriebenen metallorganischen Diazoalkane  $(\text{CH}_3)_2\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}$  bieten insofern keine Besonderheiten als die chemischen Verschiebungen  $\delta(\text{C}-^1\text{H})$  sowohl für die metallgebundenen Methylgruppen als auch für die Methylen- und Methylgruppen der Diazoessigesterliganden im Erwartungsbereich für  $\text{Me}_2\text{MX}$ -Verbindungen mit Metall-Kohlenstoffbindungen liegen und damit deutlich abgegrenzt sind z.B. gegen entsprechende Halogenderivate.

Aussagekräftiger sind hier die  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ PFT-Spektren\* dieser Verbindungen: Hierbei war die Lage des  $(^{13}\text{CN}_2)$ -Resonanzsignals der Diazokomponente von besonderem Interesse, da die magnetische Abschirmung dieses Kohlenstoffatoms in Korrelation mit den mehr oder weniger stark ausgeprägten nucleophilen Eigenschaften des Diazoalkans steht.

Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale  $\delta(\text{M}-^{13}\text{CH}_3)$  für metallgebundene Methylgruppen liegen bei hohem Feld, etwas niedriger oder etwas höher als die Bezugssubstanz TMS; grössere Abweichungen von bereits bekannten Werten für Organometallderivate der V. Hauptgruppe sind nicht festzustellen [14]. Gleiches gilt für  $\delta(^{13}\text{CH}_2-\text{C})$  und  $\delta(\text{C}-^{13}\text{CH}_3)$  der Diazoessigesterliganden: geringfügige Differenzen der chemischen Verschiebung können durch Konzentrations-, Lösungsmittel- und/oder Temperatureffekte hervorgerufen werden.

Hingegen finden wir sowohl für  $(\text{Me}_2\text{M})_2\text{CN}_2$  (mit Ausnahme von  $(\text{Me}_2\text{Bi})_2\text{CN}_2$ , das sich bedingt durch seine Instabilität einer Messung entzieht) als auch für die Reihe  $\text{Me}_2\text{MC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  eine zunehmende Hochfeldverschiebung von  $\delta(^{13}\text{CN}_2)$  für  $\text{Bi} > \text{Sb} > \text{As}$ :  $\text{H}_2\text{CN}_2$ , 23.1 ppm;  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ , 46.3 ppm;  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$ , 24.75 ppm;  $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ , 45.7 ppm;  $(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$ , -1.17 ppm;  $\text{Me}_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ , 34.31 ppm;  $\text{Me}_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ , 26.3 ppm.

Aus den Daten dieser Aufstellung wird auch das unterschiedliche Reaktionsverhalten der hier beschriebenen Diazoalkane ersichtlich: mit Ausnahme von  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  und  $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  gehen diese Verbindungen spontane 1,3-dipolare Cycloadditionen mit  $\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$  ein [15].

Extreme Werte für  $\delta(^{13}\text{CN}_2)$  finden wir in Derivaten  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$  mit 5.88 ppm und  $(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$  mit 2.3 ppm: diese Beispiele zählen mit zu den Verbindungen mit stärksten nucleophilen Eigenschaften am  $\alpha$ -C-Atom, wie z.B. in Keten  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$  mit 2.5 ppm [16]. Sie werden darin nur noch von metallorganischen Keteniden  $(\text{L}_n\text{M})_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  übertroffen [17].

#### (b) IR-Spektren

Die Schwingungsspektren von Verbindungen der VB-Elemente Arsen, Antimon und Wismut wurden kürzlich in einem Übersichtsartikel referiert [18]; daraus geht hervor, dass für die Übergänge von homologen Verbindungen des Arsens über Antimon zu denen des Wismuts in vielen Bereichen der Schwingungsspektren nahezu lineare Abhängigkeiten von Frequenzverschiebungen bestehen, die im einzelnen näher diskutiert werden.

\* PFT = pulse Fourier transform.

In Diazoalkanen finden sich die Schwingungen  $\nu_{as}(\text{CN}_2)$  der Diazogruppierung etwa bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$ ; Substitution am  $\alpha$ -C-Atom mit metallorganischen Resten  $\text{Me}_2\text{M}$  (für  $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) führt zu einer Frequenzerniedrigung um ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Effekt ist abhängig von der Masse des Substituenten und zeigt dann für die unterschiedlichen Metalle nur noch geringe Differenzierungen. Die IR-Absorption  $\nu(\text{C}=\text{O})$  in metallorganischen Diazoessigestern verändert sich für die hier beschriebenen Derivate kaum gegenüber  $\nu(\text{C}=\text{O})$  in  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ ; eine inter- oder intramolekulare Koordination über Carbonylgruppen ist auszuschließen.

Die Deformationsschwingungen  $\delta(\text{CH}_3)$  und die Rocking-Schwingungen  $\rho(\text{CH}_3)$  metallgebundener Methylgruppen weisen beim Übergang von Arsen nach Wismut deutliche Verschiebungen zu niedrigeren Wellenzahlen auf; man findet charakteristische Unterschiede von  $50\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ . Im gleichen Wellenzahlenbereich liegt auch die Deformationsschwingung der Diazogruppe  $\delta(\text{CN}_2)$ , sie ist aber relativ lagekonstant bei ca.  $740 \text{ cm}^{-1}$ .

Metall-Kohlenstoffvalenzschwingungen  $\nu_{as}/\nu_s(\text{MC}_2)$  erscheinen in klar voneinander abgegrenzten Bereichen für Arsen knapp unter  $600 \text{ cm}^{-1}$ , für Antimon bei ca.  $500 \text{ cm}^{-1}$  und für Wismut bei ca.  $460 \text{ cm}^{-1}$ . Im Falle der Antimon- und Wismutverbindungen treten  $\nu_{as}(\text{MC}_2)$  und  $\nu_s(\text{MC}_2)$  nur als eine einzige (entartete) Schwingung auf [18], während für Arsen noch eine geringfügige Aufspaltung zu beobachten ist. In diesem Bereich erscheinen noch Gerüstschwingungen des Diazoessigesters, so dass eine gesicherte Zuordnung der intensitätschwächeren Metall-Diazokohlenstoff-Valenzschwingungen nicht möglich ist.

#### IV. Experimentelles

##### 1. Spektren und Analysen

NMR-Spektren wurden mit Geräten T60, XL-100 und CT20 der Fa. Varian aufgenommen; IR-Spektren wurden mit Perkin-Elmer-Spektrometern PE 457 und PE 225 registriert. Elementaranalysen führte die Firma A. Bernhardt, 5251 Elbach über Engelskirchen, durch. Die analytischen Daten der Verbindungen I-IV, VI und VII sind in der Tabelle 4 zusammengefasst, V war zu instabil für eine Elementaranalyse.

##### 2. Ausgangsverbindungen

Die in Reaktionen eingesetzten Lösungsmittel waren über  $\text{LiAlH}_4$  frisch destilliert; alle Versuche erfolgten in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem, getrocknetem Stickstoff.  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  ist eine Handelsprodukt der Fa. Merck AG, Darmstadt; die Verbindung wurde vor Gebrauch im Vakuum destilliert und spektroskopisch (IR und  $^1\text{H-NMR}$ ) auf Reinheit geprüft. Diazomethan erhielten wir als ätherische Lösung durch die Hydrolyse von *N*-Nitrosomethylharnstoff mit 40% wässriger KOH. Der Gehalt an  $\text{CH}_2\text{N}_2$  wurde durch Titration, mit 0.1 *N* Benzoesäure bestimmt. Metallamide  $(\text{CH}_3)_2\text{MNR}^1\text{R}^2$  wurden nach bekannten Literaturvorschriften hergestellt.

$(\text{CH}_3)_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  [19],  $(\text{CH}_3)_2\text{SbN}(\text{CH}_3)_2$  [20],  $(\text{CH}_3)_2\text{SbN}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$  [21] und  $(\text{CH}_3)_2\text{BiN}(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  [12]. Es konnten durchwegs die Literatursubstanzen erzielt werden; die Substanzen sind anhand ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Siedepunkte leicht zu identifizieren.

TABELLE 4

ANALYSENDATEN VON DIAZOALKANEN  $\text{Me}_2\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}$  DER VB-ELEMENTE

Verbindungen <sup>a</sup>	Analysen gef. (ber.) (%)				
	C	H	N	O	M
$[(\text{CH}_3)_2\text{Bi}]_2\text{CN}_2$ (I)	11.40 (11.58)	2.43 (2.32)	5.23 (5.40)	—	80.88 (80.70)
$(\text{CH}_3)_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (II)	20.62 (20.45)	3.21 (3.13)	7.90 (7.95)	8.91 (9.09)	59.07 (59.38)
$[(\text{CH}_3)_2\text{Sb}]_2\text{CN}_2$ (III)	17.27 (17.47)	3.54 (3.49)	7.29 (8.15)	—	70.55 (70.89)
$(\text{CH}_3)_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (IV)	27.04 (27.20)	4.30 (4.15)	10.36 (10.57)	11.78 (12.09)	46.29 (45.99)
$[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{CN}_2$ (VI)	24.05 (24.00)	4.80 (4.80)	11.32 (11.20)	—	59.66 (60.00)
$(\text{CH}_3)_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (VII)	33.11 (33.03)	5.11 (5.05)	12.76 (12.84)	14.72 (14.68)	34.34 (34.40)

<sup>a</sup>  $(\text{CH}_3)_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$  war zu instabil für Elementaranalysen.

3.  $(\text{Me}_2\text{Bi})_2\text{CN}_2$  (I)

Ansatz: 1.41 g (4.13 mmol)  $\text{Me}_2\text{BiN}(\text{CH}_3)\text{SiMe}_3$ , Diazomethan im Überschuss.

Bei  $-190^\circ\text{C}$  wurde im Vakuum ein Überschuss von  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}$  auf das vorgelegte Wismutamid aufkondensiert. Unter Rühren liess man auf  $-80^\circ\text{C}$  erwärmen, dabei trat ein plötzlicher Farbwechsel von gelb nach gelbrot ein. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile im Hochvakuum bei  $-80^\circ\text{C}$  blieb ein oranger Feststoff zurück; die Ausbeute war quantitativ.

Bis(dimethylwismut)diazomethan zersetzt sich bei Raumtemperatur auch in einer Stickstoffatmosphäre sehr schnell unter Schwarzfärbung; ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden. Die Substanz ist nicht sublimierbar; sie ist nicht schlagempfindlich, verpufft aber in der Flamme.  $(\text{Me}_2\text{Bi})_2\text{CN}_2$  ist in Toluol, DMSO und  $\text{Et}_2\text{O}$  löslich, jedoch tritt in Lösung schnelle Zersetzung ein.

4.  $\text{Me}_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  (II)

Ansatz: 2.18 g (6.38 mmol)  $\text{Me}_2\text{BiN}(\text{CH}_3)\text{SiMe}_3$ , 0.73 g (6.38 mmol)  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ .

Das Wismutamid wurde in wenig absol. Äther gelöst und Diazoessigester, gelöst in ca. 5 ml Äther, bei  $-80^\circ\text{C}$  zugetropft; sofort fiel ein gelber Feststoff aus. Man liess 1 h rühren, zog alle flüchtigen Bestandteile bei  $-80^\circ\text{C}$  im Hochvakuum ab. Die Ausbeute ist quantitativ.

$\text{Me}_2\text{BiC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  ist ein luftempfindlicher, gelber Feststoff, Fp.  $35^\circ\text{C}$ . Aufbewahrung bei Raumtemperatur über längere Zeit führt zur Zersetzung unter Dunkelfärbung. Die Substanz explodiert weder auf Schlag noch in der Flamme; sie ist löslich in kaltem Toluol und Benzol.

5.  $(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$  (III)

Ansatz: 2.43 g (12.43 mmol)  $\text{Me}_2\text{SbNMe}_2$ , Diazomethan im Überschuss.

Zum vorgelegten Antimonamid wurde bei  $-190^\circ\text{C}$  im Vakuum Diazomethan/

$\text{Et}_2\text{O}$  zukondensiert; anschliessend wurde 12 h bei  $-80^\circ\text{C}$  gerührt, dabei fielen gelbe Kristalle aus. Nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten bei  $-20^\circ\text{C}$  blieben gelbe Kristalle vom Fp.  $7^\circ\text{C}$  zurück. Die Ausbeute war quantitativ.

$(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$ , bei Raumtemperatur ein gelbes Öl, ist nicht explosiv, verpufft aber in der Flamme. An der Luft zersetzt sich die Verbindung rasch, unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre bei Raumtemperatur nur langsam. Kurzwegsublimation im Hochvakuum unter schonenden Bedingungen ist möglich, die Ausbeuten sind dann jedoch gering: Spektren und Analysen zeigen, dass diese Reinigungsoperation nicht erforderlich ist.

#### 6. $\text{Me}_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (IV)

Weder Diazomethan noch Diazoessigester reagieren mit  $\text{Me}_2\text{SbN}(\text{SiMe}_3)_2$ ; deshalb wurde für beide Umsetzungen das reaktivere Dimethylantimondimethylamid eingesetzt:

Ansatz: 1.24 g (6.31 mmol)  $\text{Me}_2\text{SbNMe}_2$ , 5.72 g (6.31 mmol)  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ .

Zum vorgelegten Antimonamid wurden bei  $-80^\circ\text{C}$  Diazoessigester, gelöst in 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , zugetropft. Es wurde auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt und bei dieser Temperatur 2 Tage gerührt, dann das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert: Kp.  $67^\circ\text{C}/0.1$  mm Hg, Ausbeute: 1.19 g (71% d. Theorie)  $\text{Me}_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  ist ein orangefarbenes Öl; die Verbindung ist nicht explosiv.

#### 7. $\text{Me}_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ (V)

Ansatz: 3.21 g (16.4 mmol)  $\text{Me}_2\text{SbNMe}_2$ , 2.40 g (16.4 mmol)  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ .

Diazoacetophenon wurde zusammen mit wenig absol.  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-190^\circ\text{C}$  vorgelegt und Antimonamid im Vakuum aufkondensiert. Unter Rühren wurde auf  $-80^\circ\text{C}$  erwärmt, nach 30 min entfernte man flüchtige Anteile bei dieser Temperatur. Es hinterblieb eine schwach rötlich gefärbte Substanz, die sich bei weiterem Aufwärmen rasch zersetzte. Die Aufnahme von Spektren und die Durchführung von Elementaranalysen waren nicht möglich.

#### 8. $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$ (VI)

1. Ansatz: 4.63 g (31.1 mmol)  $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ , Diazomethan im Überschuss. Arsinamid wurde bei  $-190^\circ\text{C}$  vorgelegt und Diazomethan/ $\text{Et}_2\text{O}$  im Überschuss zukondensiert. Anschliessend wurde mehrere Stunden bei  $-20^\circ\text{C}$  und schliesslich bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Nach Aufarbeitung wurden nur unumgesetzte Ausgangsverbindungen isoliert.

In einem weiteren Ansatz wurde Dimethylarsindimethylamid in einer Spezialapparatur mit  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}$  unter Rückfluss behandelt. Es erfolgte keine Reaktion.

2. Ansatz: 3.20 g (21.5 mmol)  $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ , 4.28 g (21.5 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , Diazomethan in Überschuss.

Zum Arsinamid wurde bei  $-190^\circ\text{C}$  ein Überschuss Diazomethan in Äther zukondensiert; es wurde auf  $-20^\circ\text{C}$  erwärmt und unter Rühren  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , gelöst in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  zugetropft. Sofort begann ein weisser Niederschlag auszufallen. Nach beendeter Zugabe wurde bei Raumtemperatur 2 h gerührt, der Niederschlag abgefrittet, überschüssiges Diazomethan und Äther abgezogen und der

Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhielt ein rötlich-gelbes Öl (bzw. gelbe Kristalle) vom Kp.  $39^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mm Hg (Fp.  $-28^{\circ}\text{C}$ ), die Ausbeute betrug 2.08 g (77.5%).

Bis(dimethylarsin)diazomethan ist ein rötlich gefärbtes Öl von unangenehmem Geruch; die Verbindung ist mässig luftempfindlich und weder bei Schlageinwirkung noch in der Flammenhitze explosiv.

#### 9. $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (VII)

Ansatz: 3.26 g (21.8 mmol)  $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ , 2.48 g (21.8 mmol)  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ .

Das Arsinamid wurde in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und der Diazoessigester bei  $0^{\circ}\text{C}$  zuge tropft. Anschliessend wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt, man zog flüchtige Anteile im Vakuum ab und destillierte den Rückstand: Kp.  $40^{\circ}\text{C}/10^{-2}$  mm Hg, (Fp.  $-35^{\circ}\text{C}$ ), die Ausbeute betrug 3.92 g (82.5%).

Dimethylarsindiazoessigester ist ein gelb-rötliches, relativ luftbeständiges Öl von durchdringendem, fruchtigen Geruch. Die Substanz ist nicht explosiv.

#### 10. Versuche zur Darstellung von $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$

1. Ansatz: 2.97 g (19.94 mmol)  $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ , 3.98 g (19.95 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , 50 ml 0.4 mol  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}$  Lösung (20 mmol).

Die Reaktion wurde wie unter 8. beschrieben durchgeführt. Als Reaktionsprodukt konnte nur Bis(dimethylarsin)diazomethan gefunden werden; durch Titration mit Benzoesäure wurden 42% des eingesetzten  $\text{CH}_2\text{N}_2$  erfasst.

2. Ansatz: 0.71 g (2.84 mmol)  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$ , 0.21 g (2.84 mmol)  $\text{HNet}_2$ .  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  wurde vorgelegt und bei  $-80^{\circ}\text{C}$  das Amin, gelöst in wenig Äther, zupipettiert; anschliessend wurde mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass keine Reaktion eingetreten war; die Ausgangskomponenten konnten quantitativ zurückgewonnen werden.

Ein weiterer Ansatz von  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  mit einem grossen Überschuss an Dimethylamin ergab ebenfalls keine Reaktion.

#### Dank

Die Untersuchungen wurden mit Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn, durchgeführt.

Unsere Arbeiten wurden unterstützt durch den VCI "Fonds der Chemischen Industrie e. V." (für J.L.) und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die eine Forschungsbeihilfe gewährte (für P.K.); ihnen sei hiermit unser Dank ausgesprochen.

#### Literatur

- 1 M.F. Lappert und J.S. Poland, *Advan. Organometal. Chem.*, 9 (1971) 397.
- 2 M.F. Lappert und J. Lorberth, *Chem. Commun.*, (1967) 836.
- 3 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 15 (1968) 251.
- 4 M.F. Lappert, J. Lorberth und J.S. Poland, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2954.
- 5 J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) 303.
- 6 J. Lorberth, F. Schmock und G. Lange, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 23.
- 7 R. Grüning und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 69 (1974) 213.
- 8 R. Grüning und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, 78 (1974) 221.

- 9 P. Krommes, Dissertation, FB Chemie Marburg, 1975.
- 10 N. Kreutzkamp, E. Schmidt-Samoa und K. Herberg, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1138; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, 4 (1965) 1078.
- 11 D. Seyferth, P. Hilbert und R.S. Marmor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 4811.
- 12 O.J. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 259.
- 13 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 14 B.E. Mann, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 135.
- 15 R. Grüning, Dissertation, FB Chemie Marburg, 1975.
- 16 J. Firl und W. Runge, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 671.
- 17 Yu. K. Grishin, S.V. Ponomarev und S.A. Lebedev, *Zh. Org. Khim.*, 10 (1974) 404.
- 18 E. Maslowsky, Jr., *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 153.
- 19 K. Mödritzer, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 2637.
- 20 J. Koketsu, M. Okamura und Y. Ishii, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 44 (1971) 1155.
- 21 O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 871.