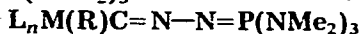


*Journal of Organometallic Chemistry*, 127 (1977) 19–31  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

### XIII \*. REAKTIONEN METALLORGANISCHER DIAZOALKANE MIT $P(NMe_2)_3$ ZU METALLORGANISCHEN PHOSPHAZINEN



PETER KROMMES und JÖRG LORBERTH \*

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

(Eingegangen den 19. Juli 1976)

#### Summary

Staudinger reactions of 20 organometallic diazoalkanes and of their parent compounds  $CH_2N_2$ ,  $HC(N_2)CO_2Et$ ,  $HC(N_2)C(O)Me$  and  $HC(N_2)C(O)Ph$  with a strong basic phosphine  $P(NMe_2)_3$  are described and were classified into five groups 1–5 of different reactivity.

Mono-diazomethanes  $L_nMCHN_2$  (for  $L_nM = Me_3Si-$ ,  $Me_2As-$ ) react to give (*cis*, *trans*) isomers of the corresponding phosphazines  $L_nMC(H)=N-N=P(NMe_2)_3$ ; a stepwise reaction of functional diazogroups in organometallic bis-diazoalkanes, e.g.  $Hg[C(N_2)CO_2Et]_2$ , has been observed.

Different reactivity of organometallic diazoalkanes cannot be rationalized by known spectroscopic data but can be interpreted by steric effects. In analogy to reactions of isoelectronic azides a transition state of the Staudinger reaction is suggested with an attack of the basic phosphine at the electrophilic  $\alpha$ -nitrogen atom and following rearrangement into the  $N_\beta$ -Staudinger adduct.

Trimethylgermaniumdiazomethane,  $Me_3GeCHN_2$ , was obtained as a novel monosubstituted organometallic diazoalkane and is fully characterized.

#### Zusammenfassung

Staudinger Reaktionen von 20 metallorganischen Diazoalkanen sowie von deren organischen Grundkörpern  $CH_2N_2$ ,  $HC(N_2)CO_2Et$ ,  $HC(N_2)C(O)Me$  und  $HC(N_2)C(O)Ph$  mit dem stark basischen Phosphin  $P(NMe_2)_3$  werden beschrieben und in unterschiedliche Reaktionsgruppen 1–5 unterteilt.

Mono-Diazomethane  $L_nMCHN_2$  (für  $L_nM = Me_3Si-$ ,  $Me_2As-$ ) ergeben dabei *cis*-, *trans*-Isomerengemische der entsprechenden Phosphazine  $L_nMC(H)=N-N=$

\* Teil XII s. Lit. 16.

$P(NMe_2)_3$ ; in Organometall-bis-diazoalkanen, z.B.  $Hg[C(N_2)CO_2Et]_2$ , reagieren die Diazofunktionen in abgestufter Reihenfolge.

Das unterschiedliche Reaktionsverhalten metallorganischer Diazoalkane lässt sich nicht mit bekannten spektroskopischen Befunden, sondern durch sterische Effekte deuten; in Analogie zu Reaktionen isoelektronischer Azide schlagen wir als Übergangszustand der Staudinger Reaktion mit Diazoalkanen einen Angriff des basischen Phosphins am elektrophilen  $\alpha$ -Stickstoffatom mit anschließender Umwandlung in das  $N_\beta$ -Staudinger-Addukt vor.

Trimethylgermaniumdiazomethan,  $Me_3GeCHN_2$ , wurde als neues monosubstituiertes metallorganisches Diazomethan dargestellt und charakterisiert.

## I. Einleitung

Diazoalkane sind hochreaktive Grundkörper mit spezifischen Reaktionsmerkmalen; zu diesen zählen u.a. Carbenreaktionen [1–4], 1,3-dipolare Cycloadditionen (Huisgen-Reaktion) [5,6] sowie die Bildung von Phosphazinen (Staudinger Reaktion) [7,8]. Während von metallorganischen Diazoalkanen zum Problem der Carbenbildung [9,10] und der Cycloadditionen [11] neuere Arbeiten bekannt sind, ist die Phosphazinreaktion nur an wenigen Beispielen untersucht worden [12].

Die Umsetzung von Diazoalkanen mit Phosphinen verläuft nach Gl. 1 wobei die Reaktionsgeschwindigkeit im wesentlichen von der Basizität des eingesetzten Phosphins abhängt [13].



Die erhaltenen Phosphazine lassen sich mit  $MeJ$  nach Gl. 2 teilweise zu den reinen Diazoalkanen spalten [8] (Methode zur Reindarstellung empfindlicher Diazoalkane).

TABELLE 1

(+) positiv verl. Rkt.; (–) negativ verl. Rkt.; 0 = nicht untersucht

Metallorg. Rest	$CH_2N_2$	Diazokomponenten		
		$HC(N_2)CO_2Et$	$HC(N_2)C(O)Me$	$HC(N_2)C(O)Ph$
$Me_3Si-$	mono: (+) <i>cis,trans</i> bis: (–)	(–)	0	0
$Me_3Ge-$	mono: (+) <i>cis</i> bis: (–)	(–)	0	0
$Me_3Sn-$	(–)	(–)	0	0
$Me_3Pb-$	(–)	(–)	0	0
$Me_2As-$	mono: (+) <i>cis,trans</i> bis: (–)	(+)	0	0
$Me_2Sb-$	(–)	(+)	0	0
$Me_2Bi-$	0	(–)	0	0
$MeHg-$	(–)	(+)	(+)	(+)
$-Hg-$	0	1X 2X (+) (+)	0	0

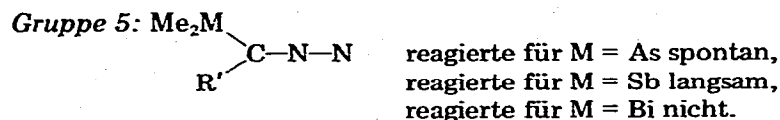
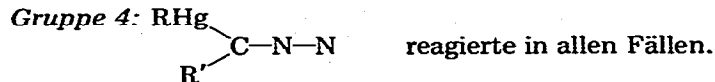
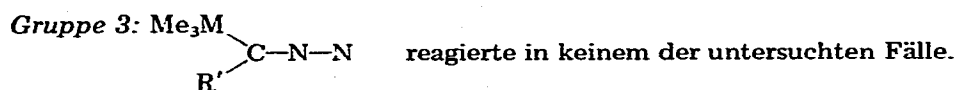
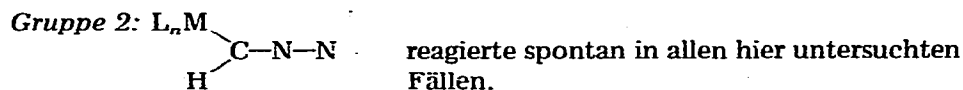
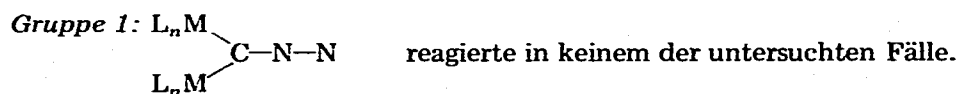


In unseren Untersuchungen wurde  $\text{P(NMe}_2)_3$  als stark basische Phosphinkomponente in Kombination mit 20 metallorganischen Diazoalkanen sowie deren rein organischen Grundkörpern eingesetzt.

## II. Ergebnisse und Diskussion

Während mit diesen rein organischen Diazoalkanen erwartungsgemäss in spontan ablaufenden Reaktionen die gewünschten Phosphazine erhalten wurden, war das Reaktionsverhalten metallorganischer Diazoalkane wesentlich differenzierter (Tabelle 1).

Nach dem Reaktionsverhalten lt. Tabelle 1 teilen wir die untersuchten metallorganischen Diazoalkane in fünf Gruppen ein:

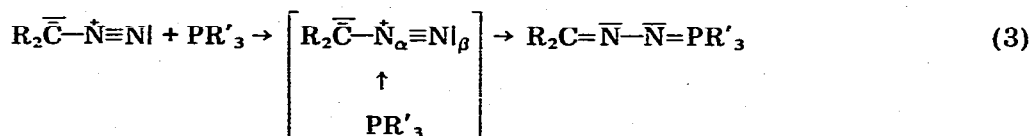


Die mit den bislang vorliegenden spektroskopischen Daten [14–17] (PE, IR, NMR) gemachten Aussagen über Bindungsverhältnisse in metallorganischen Diazoalkanen korrelieren aber nicht mit den oben gezeigten Ergebnissen, hingegen lassen sich durch die Variation der Substituenten am Diazokohlenstoffatom eindeutig sterische Einflüsse aufzeigen: Befinden sich zwei voluminöse Liganden (Gruppe 1 und 3) am  $\alpha$ -C-Atom, so erfolgt keine Reaktion. Bei Anwesenheit wenigstens eines sehr kleinen Substituenten (Gruppe 2 und die vier organischen Grundkörper) erfolgt immer Phosphazinbildung. Zunehmende Grösse des am Diazokohlenstoffatom gebundenen Metallatoms, z.B. innerhalb der VB-Elemente (Gruppe 5) und zunehmende Substituentenzahl am Metallatom in der Reihe  $\text{RM-}$  ( $sp$ -hybridisiertes Hg-Atom)  $<$   $\text{R}_2\text{M-}$  ( $sp^2$ -hybridisiertes As, Sb, Bi-Atom)  $<$   $\text{R}_3\text{M-}$  ( $sp^3$ -hybridisiertes Si, Ge, Sn, Pb-Atom) erschweren die Phosphazinbildung in dieser Reihenfolge (Gruppen  $4 < 5 < 3$ ). Bei einem Reaktionsverlauf über das  $\beta$ -Stickstoffatom des Diazoalkans kann aber auf Grund von Modellbetrachtungen weder im Übergangszustand noch im Endprodukt eine sterische Hinderung statt-

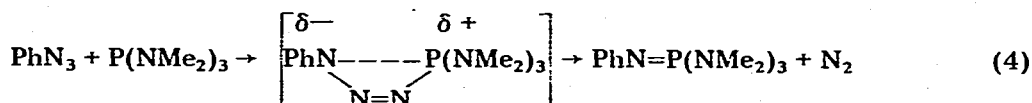
finden, wohl aber wenn man als Zwischenstufe einen Angriff auf das  $\alpha$ -Stickstoffatom postuliert.

### 1. Betrachtungen zum Reaktionsmechanismus der Phosphazinbildung

Die Beobachtungen über den die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhenden Einfluss basischer Phosphine sowie unsere eigenen Aussagen über die Elektronendichteverteilung in metallorganischen Diazoalkanen [17], exemplarisch durchgeführt am Beispiel des  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$  [PE-, IR-, ( $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{15}\text{N}$ -,  $^{119}\text{Sn}$ -) NMR-,  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer-Spektroskopie], die eine Ladungsverteilung nach  $\text{R}_2\bar{\text{C}}-\text{N}\equiv\text{N}|$  belegen, lassen Rückschlüsse auf die Art des Übergangszustandes der Phosphazinbildung zu:

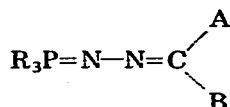


Ähnliche Überlegungen wurden bei Staudinger-Addukten aus den isoelektronischen Aziden  $\text{RN}_3$  mit  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  zur Ordnung des Übergangszustandes vor Umlagerung und Abspaltung von  $\text{N}_2$  vorgestellt [18]:



### 2. Über *cis*, *trans*-isomere Phosphazine

Aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des rein organischen Phosphazins  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$  geht eindeutig hervor, dass um das Bindungsgerüst



keine freie Drehbarkeit besteht [19], s. Fig. 1, 2.

Die Protonen  $\text{H}_a$  bzw.  $\text{H}_b$  besitzen unterschiedliche chemische Verschiebung  $\delta(\text{H}_a)$  7.17 ppm und  $\delta(\text{H}_b)$  6.1 ppm; sie koppeln miteinander mit einer Frequenz von 15 Hz und erfahren in *cis*- bzw. *trans*-Stellung unterschiedliche "long-range"-Kopplung mit dem Phosphoratom:  $^4J(\text{P}, \text{H}_a)$  2.5 Hz;  $^4J(\text{P}, \text{H}_b)$  5.0 Hz [19]. Damit lässt sich die absolute Konfiguration aller Phosphazine  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{R}'$  mit einem Proton am Diazokohlenstoffatom festlegen, z.B.

$\text{R} \cong$	$-\text{C}(\text{O})\text{Me}$	$-\text{CO}_2\text{Et}$	$-\text{C}(\text{O})\text{Ph}$	$-\text{AsMe}_2$	$-\text{GeMe}_3$	$-\text{SiMe}_3$
Position (H)	<i>cis</i>	<i>cis</i>	<i>cis</i>	<i>cis/trans</i>	<i>cis</i>	<i>cis/trans</i>
<i>cis</i> , <i>trans</i>				1 : 1		$\approx 15 : 1$

Für Phosphazine des Typs  $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{R}')\text{M}(\text{CH}_3)_n$  (wobei  $\text{R} \neq \text{H}!$ ) ist eine absolute sterische Zuordnung von  $\text{R}'$  bzw.  $\text{M}(\text{CH}_3)_n$  *cis* oder *trans* zur  $\text{PR}_3$ -Gruppierung nicht möglich. Es entsteht aber immer nur eines der beiden denkbaren Isomeren; diese Aussagen ermöglichen uns die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, in denen für

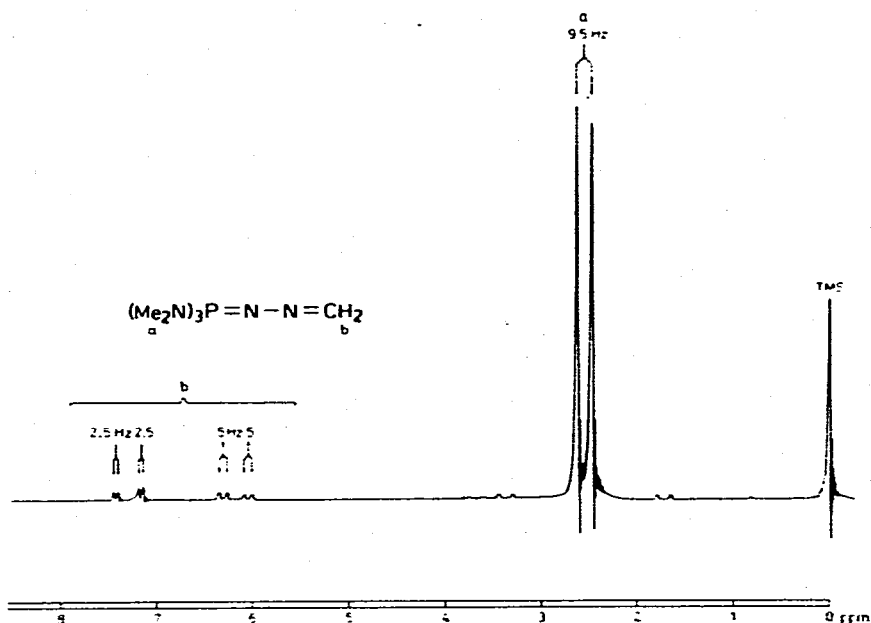


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P=N-N=CH}_2$ .

*cis*- bzw. *trans*-ständige Methyl-Metall-Protonen  $\text{M}(\text{CH}_3)_n$  nur ein einziges Signal erscheint, ganz im Gegensatz zu den beschriebenen Isomergemischen von *cis*, *trans*- $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P=N-N=C(H)SiMe}_3$  und *cis*, *trans*- $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P=N-N=C(H)AsMe}_2$  [12], wo zwei verschiedene Methyl-Metall-Resonanzsignale zu finden sind. Da unterschiedliche Kopplungskonstanten für  $\text{H}_a$  bzw.  $\text{H}_b$  (in Fig. 1 und 2) neben dem bekannten Phänomen der *cis*, *trans*-Kopplung auch durch Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen werden könnten (Fig. 3), wurde in einem Kontrollversuch  $\text{Me}_3\text{P=N-N=CH}_2$  synthetisiert und kernresonanzspektroskopisch vermessen. Da in dieser Verbindung Wasserstoffbrückenbindungseffekte zu vernach-

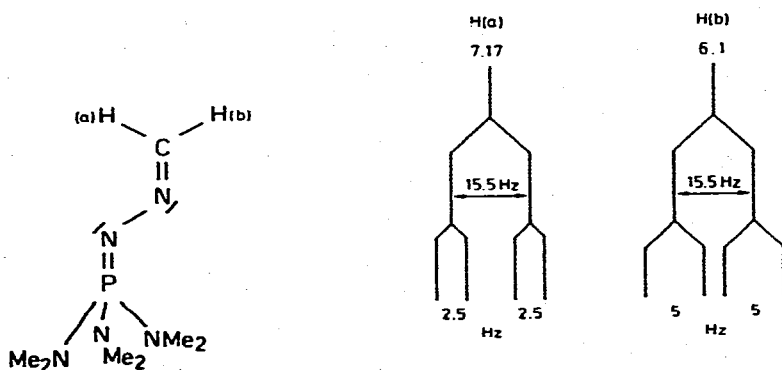


Fig. 2. Aufspaltungsmuster der Methylenprotonen in Phosphazinen.

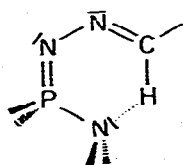
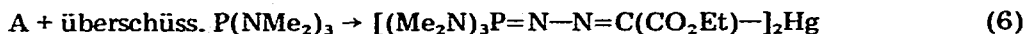
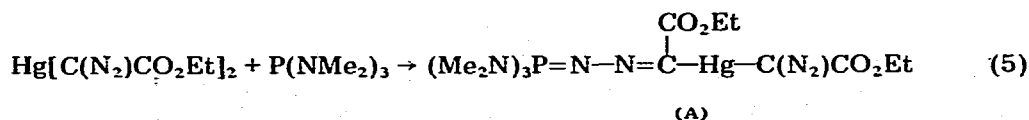


Fig. 3. Modell für eine mögliche Wasserstoffbrückenbindung in Phosphazinen.

lässigen sind, jedoch unterschiedliche Kopplungen  ${}^4J(\text{P}, \text{H}_\alpha) \neq {}^4J(\text{P}, \text{H}_\beta)$  auftreten, finden wir unsere oben gemachten Annahmen bestätigt.

### 3. Stufenweise Phosphazinbildung

Im Quecksilber-bis-(diazooessigester) stehen zwei Diazofunktionen für die Phosphazinbildung zur Verfügung; durch Anwendung stöchiometrischer Mengen  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  gelingt es zum ersten Mal eine Diazofunktion und eine Phosphazingruppierung in einem Molekül zu vereinen. Lässt man dieses 1 : 2 Addukt mit einem weiteren Äquivalent  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  reagieren bzw. setzt man  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$  von vorneherein mit überschüssigem Phosphin um, so erhält man unmittelbar das Quecksilber-bis(phosphazin)addukt:



### 4. Darstellung und Charakterisierung von $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$

Hinweise auf eine mögliche Existenz von  $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$  erhielten wir aus den  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  und  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$  [16]. Ermutigt durch die erfolgreiche Darstellung von  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  [12] synthetisierten wir  $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$  nach Gl. 7.



Aus  $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$  erhält man in glatter Reaktion (Gl. 8) das bereits beschriebene  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$  [20]:



Versuche zur Darstellung gemischter Diazoalkane  $(\text{Me}_3\text{Ge})(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$  bzw.  $(\text{Me}_2\text{As})(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$  in analogen Reaktionen sind zur Zeit im Gange [21].

## III. Experimentelles

### 1. Spektroskopie

Alle aufgeführten Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, IR-, NMR- ( ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^1\text{H}$ ) und Massenspektren vollständig charakterisiert; die dazu erforderlichen

spektroskopischen Ausrüstungen wurden in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [15].

2. *Elementaranalysen* führte die Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, durch.

### 3. *Ausgangsverbindungen*

(a) *Tris(dimethylamino)phosphin*,  $P(NMe_2)_3$ , wurde nach einer modifizierten Vorschrift von Burg et al. [22] dargestellt und durch fraktionierte Destillation gereinigt: Sdp.  $48^\circ C/10$  Torr.

(b) *Metallorganische Diazoalkane* wurden nach folgenden Literaturvorschriften erhalten:  $Me_3SiCHN_2$  [3];  $[Me_3Si]_2CN_2$  [23];  $Me_3SiC(N_2)CO_2Et$  [23];  $Me_3GeC(N_2)CO_2Et$  [20];  $(Me_3Sn)_2CN_2$  [20];  $Me_3SnC(N_2)CO_2Et$  [24];  $(Me_3Pb)_2CN_2$  [20];  $Me_3PbC(N_2)CO_2Et$  [25];  $(Me_2As)_2CN_2$  [15];  $Me_2AsCHN_2$  [12];  $(Me_2Sb)_2CN_2$  [15];  $Me_2SbC(N_2)CO_2Et$  [15];  $Me_2BiC(N_2)CO_2Et$  [15];  $(MeHg)_2CN_2$  [26];  $MeHg(CN_2)CO_2Et$  [26];  $MeHgC(N_2)C(O)Me$  [27];  $MeHgC(N_2)C(O)C_6H_5$  [27];  $Hg[C(N_2)CO_2Et]_2$  [26].

(c)  $Me_3GeNMe_2$ . Abweichend von der Darstellung aus  $Me_3GeBr$  und  $LiNMe_2$  [28], die nur mit 20% Ausbeute abläuft, wird wie folgt verfahren: Zu einem Überschuss von  $HNMe_2$  werden 100 mmol n-BuLi, gelöst in n-Hexan, zugetropft, 0.5 Std. gerührt und anschliessend im Vakuum vollständig zur Trockne gebracht. Das farblose  $LiNMe_2$  wird in ca. 100 ml absol.  $Et_2O$  aufgeschlämmt und unter Eiskühlung 15 g (98 mmol)  $Me_3GeCl$ , gelöst in 20 ml abs.  $Et_2O$ , zugetropft. Dann wird langsam erwärmt und ca. 1 Std. unter heftigem Rühren refluxiert. Es wird im Eisbad abgekühlt, über eine G4-Fritte filtriert und frakt. destilliert: Sdp.  $102-104^\circ C/760$  Torr. Ausbeute an reinem  $Me_3GeNMe_2$ : 11.35 g (71.6% d.Th.).

(d)  $Me_3GeCHN_2$ . Abweichend von einer früheren Vorschrift für die Darstellung von  $(Me_3Ge)_2CN_2$  [20] wurde wie folgt verfahren: Zu 6.11 g (37.8 mmol)  $Me_3GeNMe_2$  wird ein Überschuss an  $CH_2N_2/Et_2O$  kondensiert. Das Gemisch wird auf  $-80^\circ C$  thermostatisiert, das Kühlbad dann entfernt; 7.52 g (37.9 mmol)  $Me_3SnCl$ , gelöst in wenig  $Et_2O$ , werden unter Rühren zugetropft. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und weitere 30 min rühren. Zur Vervollständigung des Niederschlags ( $Me_3SnCl \cdot HNMe_2$ ) werden ca. 1 ml fl.  $HNMe_2$  zugegeben, weitere 5 min gerührt, anschliessend mit einer auf  $-30^\circ C$  gekühlten Fritte filtriert und das Filtrat fraktioniert destilliert:  $Me_3GeCHN_2$  ist eine gelborange Flüssigkeit vom Sdp.  $41^\circ C/2$  Torr. Ausbeute: 2.8 g (46.7% d.Th.) 17.7 mmol. Es bleibt ein orangegelber flüssiger Rückstand, der noch aus einem Gemisch  $Me_3GeCHN_2/(Me_3Ge)_2CN_2$  besteht, zurück.  $^1H-NMR(C_6D_6)$ : s. Tabelle 3;  $^{13}C-NMR(C_6D_6)$ :  $\delta(Ge-^{13}CH_3)$ : 1.55;  $\delta(Ge-^{13}CN_2)$ : 19.77 ppm. IR-Spektrum s. Tabelle 2. Analyse: Gef.: C, 30.30; H, 6.34; Ge, 45.29; N, 17.43.  $C_4H_{10}GeN_2$  ber.: C, 30.27; H, 6.35; Ge, 45.73; N, 17.65%.

(e)  $(Me_3Ge)_2CN_2$ . Zu 3.5 g (21.7 mmol)  $Me_3GeNMe_2$  wurde ein grösser Überschuss  $CH_2N_2/Et_2O$  aufkondensiert; man lässt auf Raumtemperatur erwärmen, gibt 4.3 g (21.7 mmol)  $Me_3SnCl$ , gelöst in 25 ml  $Et_2O$ , langsam über einen Tropftrichter zu. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Std. gerührt und von  $Me_3SnCl \cdot HNMe_2$  abgefrittet. Man lässt die ätherische, rotgefärbte Lösung über Nacht bei  $-26^\circ C$  stehen;  $Et_2O/$ überschüss.  $CH_2N_2$  wird bei Normaldruck abde-

TABELLE 2

IR-SPEKTRUM ( $\text{cm}^{-1}$ ) VON  $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$  (kapillarer Film, CsI-Schreiben)

3283ss	} Kombination	2480s	} Kombination	829m	} $\rho(\text{CH}_3)$
3200s		2400ss		800(Sch)	
3040s	} $\nu(\text{CH}_3)$	2052st	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$	658s	} $\nu(\text{Ge}-\text{C})$
2972m		1410s	$\nu_{\text{sym}}(\text{CH}_3)$	607m	
2909m		1245st	$\delta(\text{CH}_3)$	576m	
		1159s	$\nu_{\text{sym}}(\text{CN}_2)$		

stilliert, der flüssige Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert: Man erhält  $(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$  als hellgelbe Flüssigkeit, Sdp. 48–50°C/1 Torr. Ausbeute: 2.05 g (69% d.Th.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: gef.: C, 30.25; H, 6.53; Ge, 52.38; N, 10.01.  $\text{C}_7\text{H}_{18}\text{Ge}_2\text{N}_2$  ber.: C, 30.53; H, 6.59; Ge, 52.71; N, 10.17%.

#### 4. Phosphazine I–XV

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$  (I). Zu 2.56 g (15.7 mmol)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  wurde bei  $-190^\circ\text{C}$  ein Gemisch  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (Überschuss) aufkondensiert, auf Raumtemperatur erwärmt und anschliessend 1 Std. gerührt. Im HV wurden flüchtige Bestandteile entfernt; es hinterbleiben farblose Kristalle vom Fp.  $11^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 2.96 g (91.9% d.Th.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: gef.: C, 40.93; H, 9.60; N, 33.91; P, 14.91.  $\text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_2\text{P}$  ber.: C, 41.00; H, 9.75; N, 34.14; P, 15.11%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{CO}_2\text{Et}$  (II). Zu 4.36 g (26.7 mmol)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , gelöst in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden bei  $-20^\circ\text{C}$  3.04 g (26.7 mmol)  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  zugetropft; es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im HV bleiben schwach gelblich gefärbte Kristalle zurück; Fp.  $49^\circ\text{C}$ ; Ausbeute: 6.6 g (89.2% d.Th.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 43.44; H, 8.48; N, 25.04; O, —; P, 11.02.  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}$  ber.: C, 43.35; H, 8.66; N, 25.27; O, 11.55; P, 11.17%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{COMe}$  (III). 0.62 g (7.4 mmol) Diazoketon werden in einer grösseren Menge n-Pentan gelöst und bei Raumtemperatur unter Rühren im Überschuss (3 ml)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  zugegeben; das gebildete Phosphazin fällt als ölige Flüssigkeit aus, wird abgetrennt und im HV getrocknet. Die Substanz erstarrt zu hellbraunen Kristallen vom Fp.  $31-32^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 1.73 g (94.6% d.Th.) (7.0 mmol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 43.63; H, 8.76; N, 28.04; O, —; P, 12.45.  $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_5\text{OP}$  ber.: C, 43.75; H, 8.90; N, 28.33; O, 6.48; P, 12.54%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{COC}_6\text{H}_5$  (IV). 0.33 g (2.3 mmol) Diazoketon, gelöst in wenig abs.  $\text{Et}_2\text{O}$ , werden unter Rühren mit einem Überschuss (3 ml)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , ebenfalls gelöst in  $\text{Et}_2\text{O}$ , versetzt. Es erfolgt exotherme Reaktion unter Farbvertiefung. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile bleiben gelbe Kristalle zurück; Rohausbeute: 0.71 g (2.28 mmol) (99% d.Th.). Fp.  $52-54^\circ\text{C}$ ; (Umkrist. aus Toluol/Oktan).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 54.3; H, 8.0; N, 22.2; O, —; P, —.  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{OP}$  ber.: C, 54.39; H, 7.76; N, 22.65; O, 5.18; P, 10.02%.

$\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}_2$  (V). Zu 0.64 g (8.4 mmol)  $\text{PMe}_3$  wird bei  $-190^\circ\text{C}$  ein Über-



schuss  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (trocken) zukondensiert, unter Rühren auf  $-80^\circ\text{C}$  erwärmt, dann allmählich auf  $0^\circ\text{C}$  temperiert. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus; flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Ausbeute 0.95 g, prakt. quantitativ (0.99 g, 100% d.Th.) farbloses Pulver, Fp.  $87-88^\circ\text{C}$ . Die Substanz ist extrem hygroskopisch und luftempfindlich.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 40.44; H, 9.14; N, 23.45; P, 26.11.  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}_2\text{P}$  ber.: C, 40.71; H, 9.32; N, 23.73; P, 26.24%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{AsMe}_2$  (VI). Zu 2.1 g (14.3 mmol)  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  wird bei Raumtemperatur ein Überschuss (3.5 ml)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  zugetropft; das Reaktionsgemisch erwärmt sich, die Farbe schlägt von rotorange nach gelb um. Flüchtige Bestandteile werden im HV abgezogen, es bleibt ein hellgelbes Öl zurück. Ausbeute: 4.1 g (93.7% d.Th.). Spektren: s. Lit. [12] und Tabelle 3 ( $^1\text{H-NMR}$ ). Analyse: Gef.: C, 34.79; H, 8.08; As, 23.89; N, 22.69; P, 10.28.  $\text{C}_9\text{H}_{25}\text{AsN}_5\text{P}$ : C, 34.96; H, 8.09; As, 24.26; N, 22.67; P, 10.02%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{AsMe}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  (VII). 4.9 g (22.5 mmol)  $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  und 3.66 g (22.5 mmol)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  werden in  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und 2 Std. gerührt. Im HV werden alle flüchtigen Komponenten entfernt, der Rückstand wird aus Pentan umkristallisiert: Gelbe Kristalle, Fp.  $42-43^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 6.1 g (71.26% d.Th.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 37.95; H, 7.59; As, 19.46; N, 18.24; O, 8.12; P, 8.03.  $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{AsN}_5\text{O}_2\text{P}$  ber.: C, 37.80; H, 7.67; As, 19.65; N, 18.37; O, 8.39; P, 8.12%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{SbMe}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  (VIII). 3.7 g (14 mmol)  $\text{Me}_2\text{SbC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  und ein Überschuss (5 ml)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  wurden 1 Std. in Pentan refluxiert. Beim abkühlen auf  $-5^\circ\text{C}$  fallen gelbe Kristalle aus, die in einer Siebfritte von öligen Bestandteilen getrennt werden. Die Kristalle werden mehrmals mit sehr kaltem n-Pentan gewaschen. Ausbeute: 3.2 g (7.4 mmol) (53.5% d.Th.). Fp.  $37-39^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 34.45; H, 6.60; N, 16.50; O, 7.17; P, 7.24; Sb, 28.60.  $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PO}_2\text{Sb}$  ber.: C, 33.67; H, 6.78; N, 16.37; O, 7.48; P, 7.24; Sb, 28.46%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{HgMe})\text{CO}_2\text{Et}$  (IX). 1.62 g (4.93 mmol)  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  werden in wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, dann wird ein Überschuss (5 ml)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  zuge tropft. Nach 2 Std. Reaktionszeit werden im HV flüchtige Komponenten abgezogen; es hinterbleibt ein hochviskoses, gelbbraunes Öl, das nach 12 Std. bei  $-25^\circ\text{C}$  zu gelben Kristallen erstarrt. Die Ausbeute ist quantitativ. Fp.  $47^\circ\text{C}$ ; die Substanz lässt sich aus n-Oktan umkristallisieren.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 26.75; H, 5.39; Hg, 40.96; N, 14.06; O, 6.10; P, 6.19.  $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{HgN}_2\text{O}_2\text{P}$  ber.: C, 26.85; H, 5.29; Hg, 40.80; N, 14.24; O, 6.51; P, 6.31%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{HgMe})\text{C}(\text{O})\text{Me}$  (X). 0.51 g (1.7 mmol)  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{Me}$  werden in wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgeschlämmt und unter Rühren mit einem Überschuss an  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  versetzt. Der Niederschlag hat sich nach wenigen Minuten aufgelöst; nach 1 Std. werden flüchtige Reaktionskomponenten im HV abgezogen. Es hinterbleibt ein gelber, kristalliner Feststoff; Rohausbeute: 0.77 g (98.0% d.Th.) (1.68 mmol). Fp. nach Umkristallisation aus n-Oktan/Toluol  $64^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 25.5; H, 5.1; Hg, —; N, 14.9; O, —; P, —.  $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{HgN}_2\text{OP}$  ber.: C, 26.02; H, 5.20; Hg, 43.45; N, 15.16; O, 3.46; P, 6.71%.

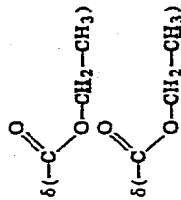
$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{HgMe})\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$  (XI). 0.4 g (1.11 mmol)  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$  werden in 5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgeschlämmt und unter Rühren mit einem Überschuss an  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (3 ml) langsam tropfenweise versetzt; innerhalb weniger Minuten

TABELLE 8

1H-NMR-DATEN DER UNTERSUCHTEN VERBINDUNGEN ( $\delta$  ppm), J(Hz)

s, Singulett; d, Dublett; tr, Triplet; qu, Quartett; m, Multipllett

Verbindungen: Phosphazine

 $\delta(N-CH_3)$   
3J(31P, N-CH<sub>3</sub>) $\delta(N=C-H)$   
(cis)  
4J(31P, N=C-H)  
(cis) $\delta(N=C-H)$   
(trans)  
4J(31P, N=C-H)  
(trans) $\delta(N-CH_3)^a$   
2J(H<sub>B</sub>-CH<sub>3</sub>)

(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P=N-N=CH <sub>2</sub> (I)	2,51d 9,6	7,27/2d 2,5	6,13/2d 6			
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P=N-N=C(H)CO <sub>2</sub> Et (II)	2,45d 9,6	8,07d 2,5			4,17qu 1,04tr	
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P=N-N=C(H)C(O)Me (III)	2,47d 9,6	8,25d 2,5				2,52s
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P=N-N=C(H)C(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (IV)	2,35d 9,6	8,55d 2,5				8,3m/7,23m
Me <sub>3</sub> P=N-N=CH <sub>2</sub> (V)	1,13d <sup>b</sup> 13	7,33/2d 2,5	6,27/2d 3,5			
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P=N-N=C(H)AsMe <sub>2</sub> (VI)	2,50d 9,6	8,43d 2,5	7,37d 6		trans: 1,01s cis : 1,16s	
(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> P=N-N=C(AsMe <sub>2</sub> )CO <sub>2</sub> Et (VII)	2,37d 9				4,12qu 1,08tr	

$(Me_2N)_3P=N-N=C(SbMe_2)CO_2Et$ (VIII)	2.38d 9			1.23s 1.1tr	4.2qu 1.1tr
$(Me_2N)_3P=N-N=C(H_2Me)CO_2Et$ (IX)	2.43d 9.5			1.13 0.4s	4.23qu 1.13tr
$(Me_2N)_3P=N-N=C(H_2Me)C(O)Me$ (X)	2.37d 9.5			0.38s 111	2.5s
$(Me_2N)_3P=N-N=C(H_2Me)C(O)C_6H_5$ (XI)	2.28d 9			0.45s 112	8.2m/7.2m
$(Me_2N)_3P=N-N=C(H_2C(N_2)CO_2Et)$ (XII)	2.38d 9				4.18qu/4.05qu 1.12tr/1.00tr
$[(Me_2N)_3P=N-N=C-i_2H_2]$ (XIII)	2.48d 9.5				4.2qu 1.1tr
$(Me_2N)_3P=N-N=C(H)GeMe_3$ (XIV)	2.55d 9.5	8.35d 2.5		0.38s	
$(Me_2N)_3P=N-N=C(H)SiMe_3$ (XV)	2.60d 9	8.35d 2.5	7.5d 6	cis: 0.39s trans: 0.57s	
Germaniumdiazalkane					
$Me_3GeCHN_2$		2.38s <sup>c</sup>		0.15s	
$(Me_3Ge)_2CN_2$				0.22s	

a M = As, Sb, Hg, Ge, Si. b  $\delta(P-CH_3)$ . 2,  $\gamma(3^1P, CH_3)$ . c  $\delta(GeCHN_2)$ .

löst sich der Niederschlag auf. Nach 1 Std. werden flüchtige Bestandteile entfernt, es bleibt ein gelber Feststoff zurück. Rohausbeute: 0.58 g (99% d.Th.). Nach Umkristallisation aus Toluol/n-Oktan Fp. 72°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 34.3; H, 4.9; Hg, —; N, 13.1; O, —; P, —.  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{HgN}_2\text{OP}$  ber.: C, 34.4; H, 4.97; Hg, 38.30; N, 13.37; O, 3.05; P, 5.91%.

$\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2 \times \text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (XII). Zu einer Aufschlammung von 1.54 g (3.61 mmol)  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  werden unter Rühren 0.588 g (3.61 mmol)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , gelöst in wenig  $\text{Et}_2\text{O}$ , zuge tropft. Der gelbe Feststoff löst sich auf; nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel im HV abgezogen, es bleibt eine ölige Substanz zurück, die nach einigen Minuten auskristallisiert. Ausbeute: 2.13 g (100% d.Th.). Fp. 103°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 28.4; H, 4.6; Hg, 34.00; N, 16.5; O, 10.44; P, 5.29.  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{HgN}_4\text{O}_4\text{P}$  ber.: C, 28.49; H, 4.75; Hg, 34.02; N, 16.62; O, 10.86; P, 5.26%.

$\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2 \times 2 \text{P}(\text{NMe}_2)_3$  (XIII). Zu einer Aufschlammung von 1.12 g (2.63 mmol)  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  werden 0.86 g (5.28 mmol)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , gelöst in wenig  $\text{Et}_2\text{O}$  zuge tropft, der gelbe Niederschlag löst sich schnell auf. Nach HV-Trocknung bleiben 1.95 g (98.5% d.Th.) gelbe Kristalle zurück. Umkristallisation aus n-Oktan/Toluol ergibt einen Fp. 93°C.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 31.77; H, 6.11; Hg, 26.52; N, 18.40; O, 8.14; P, 8.30.  $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{HgN}_{10}\text{O}_4\text{P}_2$  ber.: C, 31.89; H, 6.11; Hg, 26.66; N, 18.60; O, 8.50; P, 8.24%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{GeMe}_3$  (XIV). Zu 0.4 g (2.52 mmol)  $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$  wurde ein Überschuss (5 ml)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  zugegeben und das Reaktionsgemisch 24 Std. bei Raumtemperatur belassen. Im Hochvakuum wurden flüchtige Bestandteile abgezogen; es bleiben farblose Kristalle vom Fp. 22–23°C zurück. Ausbeute: 0.79 g (97.5% d.Th.) (2.46 mmol).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 37.01; H, 8.34; Ge, 22.46; N, 21.66; P, 9.85.  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{GeN}_5\text{P}$  ber.: C, 37.31; H, 8.71; Ge, 22.57; N, 21.77; P, 9.64%.

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{SiMe}_3$  (XV). Zu 4.6 g (40.4 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$  wurde ein Überschuss (5 ml) von  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  zugegeben und ca. 24 Std. bei Raumtemperatur belassen. Im HV wurde überschüssiges  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  abgezogen, es hinterbleibt eine ölige, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit. Ausbeute: 10.5 g ( $\approx 95\%$  d.Th.). Sdp. 85–90°C/0.01 mmHg; Fp.  $\pm -10^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): s. Tabelle 3. Analyse: Gef.: C, 43.12; H, 10.07; N, 25.00; P, 11.01; Si, 10.37.  $\text{C}_{10}\text{H}_{28}\text{N}_5\text{PSi}$  ber.: C, 43.30; H, 10.17; N, 25.25; P, 11.16; Si, 10.12%.

## Dank

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

Gefördert wurden unsere Arbeiten vor allem aber durch Forschungsbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft (für P.K.) und des "VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V." (für J.L.); den genannten Institutionen sei hiermit unser Dank ausgesprochen.

## Literatur

- 1 W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969.
- 2 R.N. Haszeldine, D.L. Scott und A.E. Tipping, *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1974) 1440.

- 3 D. Seyferth, A.W. Dow, H. Menzel und T.C. Flood, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 1080.
- 4 U. Schöllkopf, D. Hoppe, N. Rieber und V. Jacobi, Liebigs Ann. Chem., 730 (1969) 1.
- 5 R. Huisgen, Angew. Chem., 9 (1968) 329.
- 6 R. Grüning, Diplomarbeit, Universität Marburg/L., 1973.
- 7 H. Staudinger und G. Lüscher, Helv. Chim. Acta, 5 (1922) 75.
- 8 H.J. Bestmann, H. Buckschewski und H. Leube, Chem. Ber., 92 (1959) 1345.
- 9 W. Ando, A. Sekiguchi, J. Ogiwara und T. Migita, J.C.S. Chem. Commun., (1975) 145.
- 10 W.A. Herrmann, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 1. W.A. Herrmann, Chem. Ber., 108 (1975) 486.
- 11 R. Grüning, Dissertation, Universität Marburg/L., 1975.
- 12 P. Krommes und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 110 (1976) 195.
- 13 W. Ried und H. Appel, Liebigs Ann. Chem., 679 (1964) 56.
- 14 P. Krommes und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 97 (1975) 59.
- 15 P. Krommes und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 93 (1975) 339.
- 16 P. Krommes und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 120 (1976) 131.
- 17 A. Fadini, P. Krommes und J. Lorberth, unveröffentlichte Ergebnisse 1976; sowie H. Vermeer, P. Krommes und J. Lorberth, Veröffentl. in Vorbereitung.
- 18 H. Goldwhite, P. Gysegem, St. Schow und Ch. Swyke, J. Chem. Soc. Dalton, (1975) 16.
- 19 P. Krommes, Dissertation, Universität Marburg/L., 1975.
- 20 M.F. Lappert, J. Lorberth und J.S. Poland, J. Chem. Soc. A, (1970) 2954.
- 21 E. Glozbach, Diplomarbeit, Universität Marburg/L., 1976.
- 22 A.B. Burg und P.J. Slota jr., J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 1107.
- 23 D. Seyferth und T.C. Flood, J. Organometal. Chem., 29 (1971) C25.
- 24 J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 251.
- 25 R. Grüning und J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 78 (1974) 221.
- 26 J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 27 (1971) 303.
- 27 G. Lange, Diplomarbeit, Universität Marburg/L., 1972.
- 28 J. Mack und C.H. Yoder, Inorg. Chem., 8 (1969) 278.