

Journal of Organometallic Chemistry, 110 (1976) 195–200
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

METALLORGANISCHE DIAZOVERBINDUNGEN

IX *. $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$, EIN NEUES METALLORGANISCH MONOSUBSTITUIERTES DIAZOMETHAN

PETER KROMMES und JÖRG LORBERTH *

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

(Eingegangen den 17. November 1975)

Summary

$\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ (I) was obtained in 25% yield by treating $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ in the presence of stoichiometric amounts of Me_3SnCl with a large excess of CH_2N_2 at room temperature. Treatment of I with $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ afforded a 1 : 1 mixture of isomers *cis*-, *trans*-tris(dimethylamino)phosphine(dimethylarsenformaldazine), *cis*-, *trans*- $\text{Me}_2\text{AsCH=N-N=P}(\text{NMe}_2)_3$, which in benzene solution rearranged to the *cis*-isomer. Analogous treatment of $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ with $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ yielded tris(dimethylamino)phosphine-(dimethylarsen carbethoxyformaldazine), $\text{Me}_2\text{As}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C=N-N=P}(\text{NMe}_2)_3$, whereas $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$ did not react under similar conditions.

Zusammenfassung

$\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ (I) wurde durch Reaktion von $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von Me_3SnCl und einem grossen Überschuss CH_2N_2 bei Raumtemperatur in 25% Ausbeute erhalten. Reaktion von I mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ lieferte ein 1 : 1 Isomeren-Gemisch von *cis*- und *trans*-Tris(dimethylamino)phosphin-(dimethylarsen-formaldazin), *cis*- und *trans*- $\text{Me}_2\text{AsCH=N-N=P}(\text{NMe}_2)_3$, das sich in benzolischer Lösung in das *cis*-Isomere umlagerte. Analoge Umsetzungen von $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ und $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$ mit $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ ergaben Tris(dimethylamino)-phosphin-(dimethylarsen, carbäthoxyformaldazin), $\text{Me}_2\text{As}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C=N-N=P}(\text{NMe}_2)_3$, während $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$ unter gleichen Bedingungen nicht reagierte.

* VIII. Mittell. siehe Ref. 1.

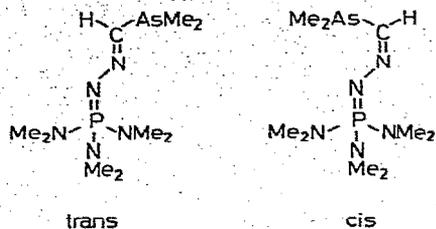
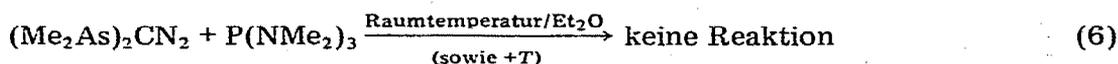
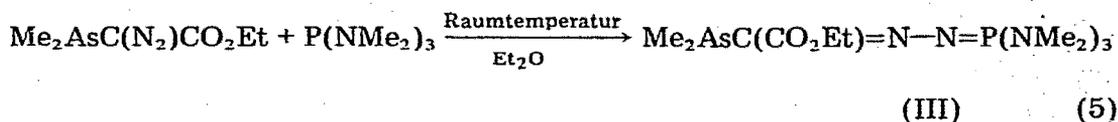


Fig. 1. Strukturen der beiden nach Gl. 4 gebildeten Isomeren.

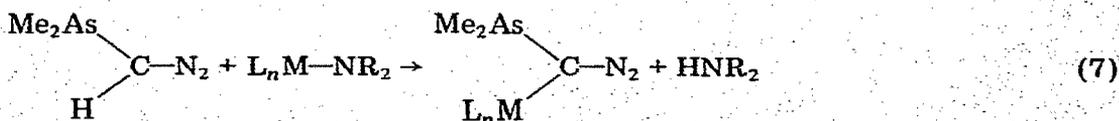


Das nach Gl. 4 gebildete Produkt erweist sich anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als ein 1 : 1 Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren (Fig. 1, Fig. 2, a–c). Durch die unterschiedliche Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}, \text{C}-\text{H})$ ist eine Unterscheidung der beiden Isomeren möglich. Sie beträgt für das *cis*-ständige Proton 2 Hz, für das *trans*-ständige Proton 5 Hz. Die *trans*-Verbindung lagert sich, deutlich sichtbar im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, innerhalb einer Woche fast völlig in das *cis*-Isomere um.

Bei der Umsetzung nach Gl. 5 entsteht nur eines der beiden möglichen Isomeren. Um welches es sich dabei handelt, kann bisher noch nicht mit Sicherheit entschieden werden; weitere Untersuchungen an metallorganischen Phosphazinen, die derzeit im Gange sind, sollen eine Entscheidung ermöglichen.

Das Fortschreiten der Phosphazin-Bildungsreaktion konnte anhand von IR-Spektren der Reaktionsgemische leicht verfolgt werden: Eine rasche Intensitätsabnahme der charakteristischen Absorptionsbande $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ zeigte in Gl. 4, 5 schon nach verhältnismässig kurzer Zeit vollständigen Reaktionsumsatz an, während in Gl. 6 selbst nach längerem Erhitzen keine Veränderungen der IR-Spektren zu beobachten waren und die Ausgangskomponenten unverändert zurückgewonnen werden konnten.

Ersten Untersuchungen zufolge scheint die chemische Reaktivität von $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ sehr viel grösser zu sein als diejenige von $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$; ähnlich wie in den von Lappert et al. [8] untersuchten Reaktionen von $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ mit Metallamiden, die zur Synthese gemischter, zweifach substituierter Diazomethane $(\text{L}_n\text{M})\text{Me}_3\text{SiCN}_2$ führten, könnte I als reaktive Ausgangskomponente für zahlreiche gemischte arsenorganisch-elementorganisch substituierte Diazomethane dienen:



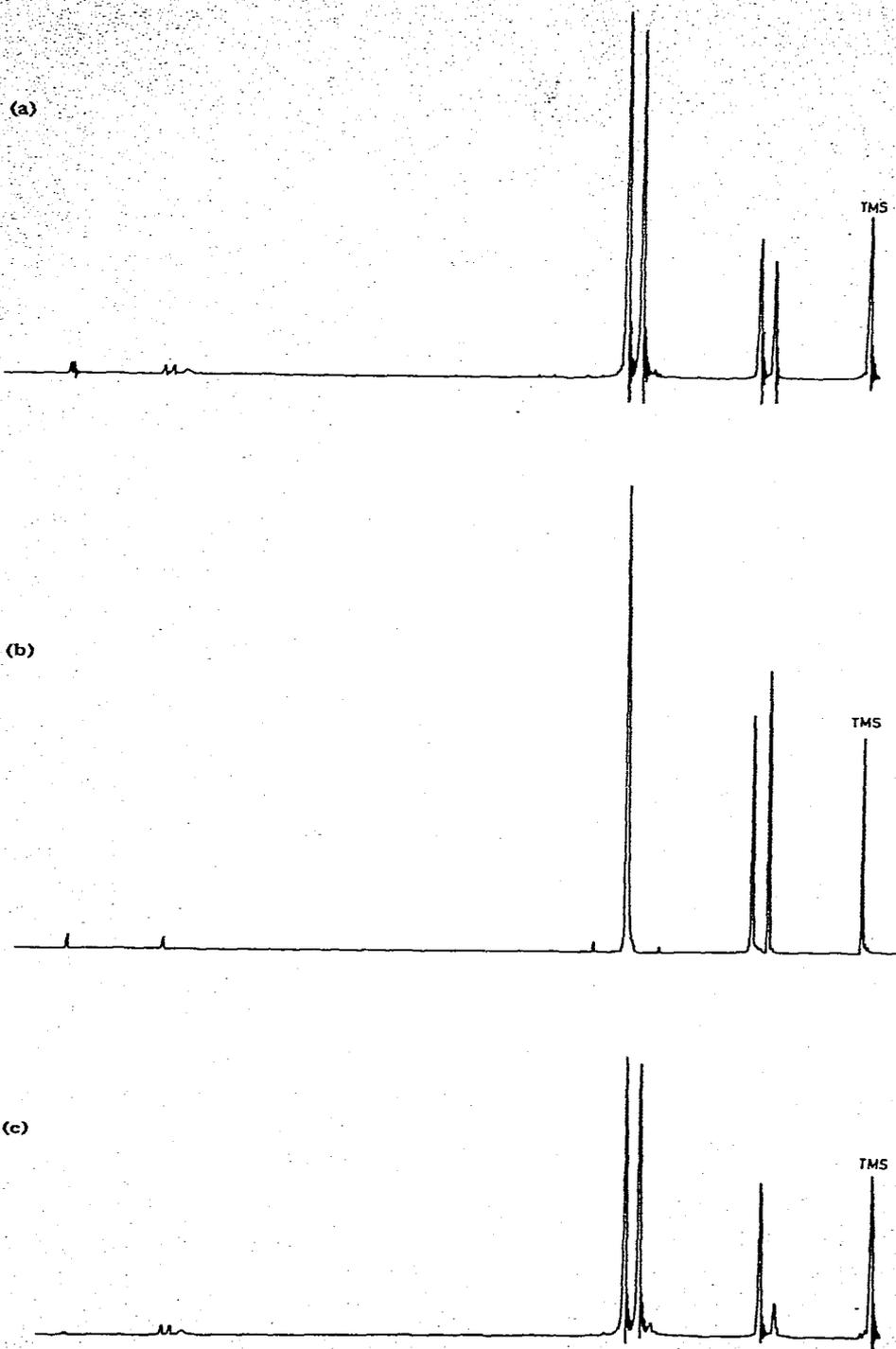


Fig. 2. (a) ^1H -NMR-Spektrum der Mischung (*cis* : *trans* 1 : 1) $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{AsMe}_2$ (II), C_6D_6 , i. TMS; (b) $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, siehe a; (c) Spektrum a nach 3 Tagen.

Experimentelles

Alle aufgeführten Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, IR-, NMR (^{13}C , ^1H)- und Massenspektren vollständig charakterisiert; die dazu erforderlichen spektroskopischen Ausrüstungen wurden in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [1].

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

$\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ (I). Zu einem Gemisch von 3.72 g (25 mmol) $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ /25 ml Et_2O abs./Überschuss CH_2N_2 werden bei Raumtemperatur 4.97 g (25 mmol) Me_3SnCl , gelöst in 20 ml Et_2O , unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch schäumt dabei heftig auf (Vorsicht: Schutzscheiben; Abzug!). Es wird 20 min gerührt, der gebildete Niederschlag von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{HNMe}_2$ mit einer N_2 -Fritte abgetrennt, Et_2O unter vermindertem Druck (150 Torr) abgezogen und anschliessend fraktioniert destilliert. Eine geringe Menge des Vorlaufs besteht aus I und Et_2O ; man erhält $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ als Hauptfraktion, Sdp. $28^\circ\text{C}/2$ Torr, orangefarbenes Öl; Ausbeute 0.9 g (ca. 25%). $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{AsCH}_3)$ 0.78; $\delta(\text{As-CHN}_2)$ 2.88; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta(\text{As}^{13}\text{CH}_3)$ 9.5; $\delta(\text{As}^{13}\text{C}(\text{N}_2))$ 24.1 ppm; IR-Spektrum: $\nu(\text{N}_2\text{C-H})$ 3065; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 2975; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 2905; $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ 2040; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1420; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1255; $\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2)$ 1235; $\rho(\text{CH}_3)$ 892, 846; $\nu_{\text{as,s}}(\text{As-CH}_3)$ 575, 570; $\nu(\text{As-CN}_2)$ 495 cm^{-1} .

(Gef.: C, 25.06; H, 4.75; N, 18.4; As, 50.08. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_2\text{As}$ ber.: C, 24.66; H, 4.79; N, 19.18; As, 51.37%.)

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P=N-N=C(H)AsMe}_2$ (cis : trans 1 : 1) (II). Zu 2.1 g (14.3 mmol) $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ wird bei Raumtemperatur ein Überschuss an $\text{P(NMe}_2)_3$ zugetropft; das Reaktionsgemisch erwärmt sich etwas, die Farbe schlägt von orangerot nach gelb um. Im Hochvakuum werden bei Raumtemperatur alle flüchtigen Bestandteile entfernt, wobei ein hellgelbes Öl hinterbleibt: Ausbeute 4.1 g (94%). $^1\text{H-NMR}$: (a) cis: $\delta(\text{As-CH}_3)$ 1.16; $\delta(\text{PNCH}_3)$ 2.50; $\delta(\text{As-CH=N-})$ 7.37 ppm; $J(^{31}\text{PNCH}_3)$ 9; $J(^{31}\text{P=N-N=CH})$ 5 Hz; (b) trans: $\delta(\text{As-CH}_3)$ 1.01; $\delta(\text{PNCH}_3)$ 2.51; $\delta(\text{As-CH=N-})$ 8.43 ppm; $J(^{31}\text{PNCH}_3)$ 9; $J(^{31}\text{P=N-N=CH})$ 2 Hz.

(Gef.: C, 34.79; H, 8.08; N, 22.69; P, 10.28; As, 23.89. $\text{C}_9\text{H}_{25}\text{N}_5\text{PAs}$ ber.: C, 34.96; H, 8.09; N, 22.67; P, 10.02; As, 24.26%.)

$(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P=N-N=C(CO}_2\text{Et)AsMe}_2$ (III). 4.9 g (22.5 mmol) $\text{Me}_2\text{AsCN}_2\text{CO}_2\text{Et}$ und 3.66 g (22.5 mmol) $\text{P(NMe}_2)_3$ werden in 20 ml abs. Et_2O 12 Std. am Rückfluss gekocht. Anschliessend werden im Hochvakuum flüchtige Bestandteile entfernt, den Rückstand kristallisiert man aus n-Pentan um. Man erhält hellgelbe Nadeln, Fp. $42-43^\circ\text{C}$ (unkorr.). Ausbeute: 6.1 g (71.3%). $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{AsCH}_3)$ 1.5; $\delta(\text{PNCH}_3)$ 2.37; $\delta(\text{OCH}_2\text{C})$ 4.12; $\delta(\text{OCHCH}_3)$ 1.08 ppm; $J(^{31}\text{PNCH}_3)$ 9 Hz.

(Gef.: C, 37.95; H, 7.59; N, 18.24; P, 8.03; O, 8.12; As, 19.46. $\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_2\text{PAs}$ ber.: C, 37.79; H, 7.61; N, 18.37; P, 8.13; O, 8.39; As, 19.68%.)

Dank

Die Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn, durchgeführt. Gefördert wurden unsere Arbeiten durch Forschungsbeihilfen der Deutschen Forschungsgemeinschaft

(für P.K.) und des VCI "Fonds der Chemischen Industrie e.V." (für J.L.); allen Institutionen sei hiermit unser Dank ausgesprochen.

Literatur

- 1 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 59.
- 2 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **92** (1975) 339.
- 3 E. Müller und D. Lüdsteck, *Chem. Ber.*, **87** (1954) 1887.
- 4 M.F. Lappert und J. Lorberth, *Chem. Commun.*, (1967) 836.
- 5 D. Seyferth, A.W. Dow, H. Menzel und T.C. Flood, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90** (1968) 1080.
- 6 J. Lorberth, R. Grüning und P. Krommes, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 7 H. Staudinger und J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **2** (1919) 619.
- 8 M.F. Lappert, J. Lorberth und J.S. Poland, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2954.