

*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  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  with a large excess of  $\text{CH}_2\text{N}_2$  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*- $\text{Me}_2\text{AsCH}=\text{N}-\text{N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , 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),  $\text{Me}_2\text{As}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , whereas  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  did not react under similar conditions.

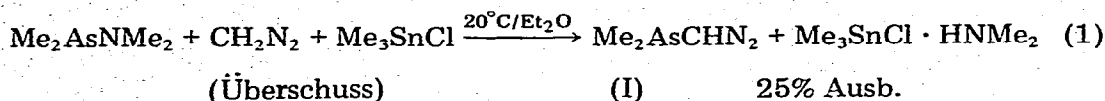
#### Zusammenfassung

$\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  (I) wurde durch Reaktion von  $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$  in Gegenwart stöchiometrischer Mengen von  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  und einem grossen Überschuss  $\text{CH}_2\text{N}_2$  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*- $\text{Me}_2\text{AsCH}=\text{N}-\text{N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , 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),  $\text{Me}_2\text{As}(\text{CO}_2\text{Et})\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ , während  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  unter gleichen Bedingungen nicht reagierte.

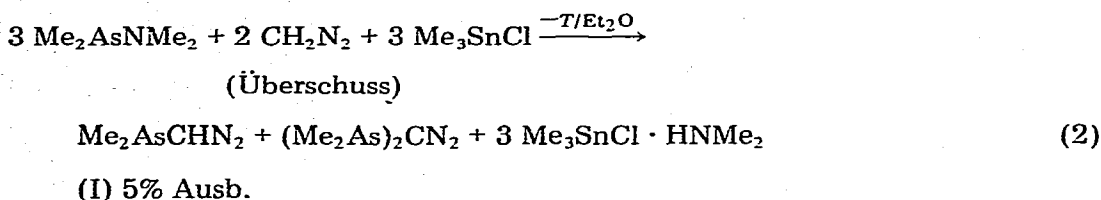
\* VIII. Mittell. siehe Ref. 1.

## Diskussion und Ergebnisse

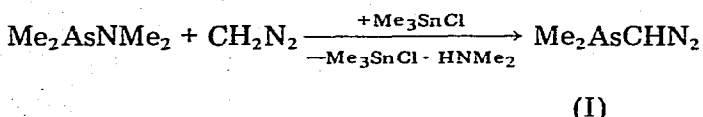
Reaktionen von Arsenamiden mit Diazoalkanen, z.B.  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  [1] und  $\text{CH}_2\text{N}_2$  [2], wurden von uns kürzlich beschrieben und eine Reihe neuer arsenorganischer Diazoalkane vorgestellt; durch Modifizierung der Reaktionsbedingungen gelang es nunmehr die wenigen bekannten Beispiele für metallorganisch mono-substituierte Diazomethane,  $\text{LiCHN}_2$  [3] bzw.  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$  [4,5], um ein weiteres Glied zu ergänzen:



I erhält man auch nach der von uns gegebenen Vorschrift für  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  [2] in ca. 5–10% Ausbeute in einer Tieftemperaturreaktion:

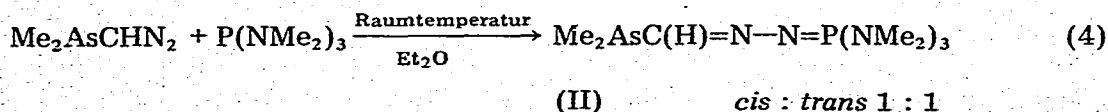


Die Existenz und beachtliche thermodynamische Stabilität von I lässt seine Formulierung als Zwischenprodukt in Gl. 3 zu:



Nach Kenntnis der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [6]  $\delta(^{13}\text{CN}_2)$  von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  (23.1 ppm),  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  (24.1 ppm) und  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  (24.75 ppm) ist die Bildung und Stabilität von I keineswegs überraschend: Die beschriebenen arsenorganischen Diazoalkane unterscheiden sich kaum in ihren Elektronendichten am  $\alpha$ -C-Atom der Diazogruppe, sie besitzen demnach vergleichbare nucleophile Eigenschaften wie Diazomethan selbst, so dass unsere Hypothese zum Reaktionsmechanismus — der zur Bildung zweifach metallorganisch substituierter Diazomethane  $(\text{L}_n\text{M})_2\text{CN}_2$  führt [2] — eine weitere experimentelle Stütze erfährt.

Diazoverbindungen reagieren mit tertiären Phosphinen zu Phosphazinen [7]; mit  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$  und  $(\text{Me}_2\text{As})\text{CN}_2$  erhielten wir dabei überraschende Ergebnisse:



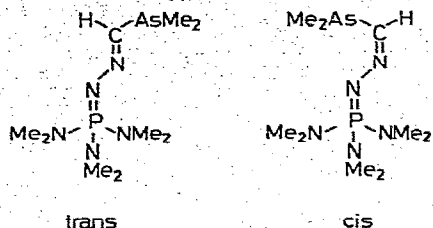
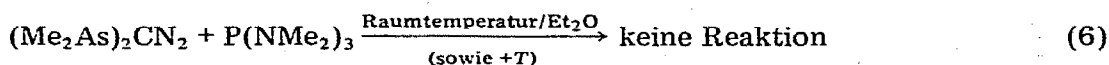
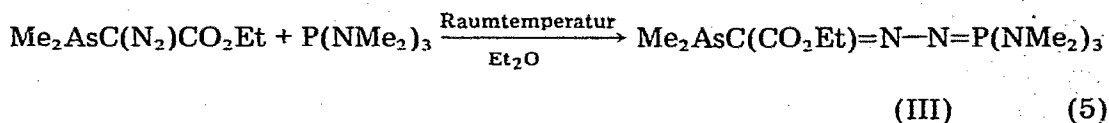


Fig. 1. Strukturen der beiden nach Gl. 4 gebildeten Isomeren.

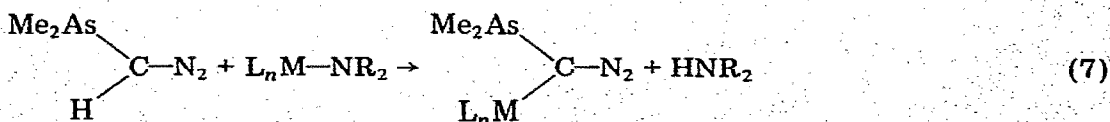


Das nach Gl. 4 gebildete Produkt erweist sich anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums als ein 1 : 1 Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren (Fig. 1, Fig. 2, a–c). Durch die unterschiedliche Kopplungskonstante  $J(^{31}\text{P}, \text{C}-\text{H})$  ist eine Unterscheidung der beiden Isomeren möglich. 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:



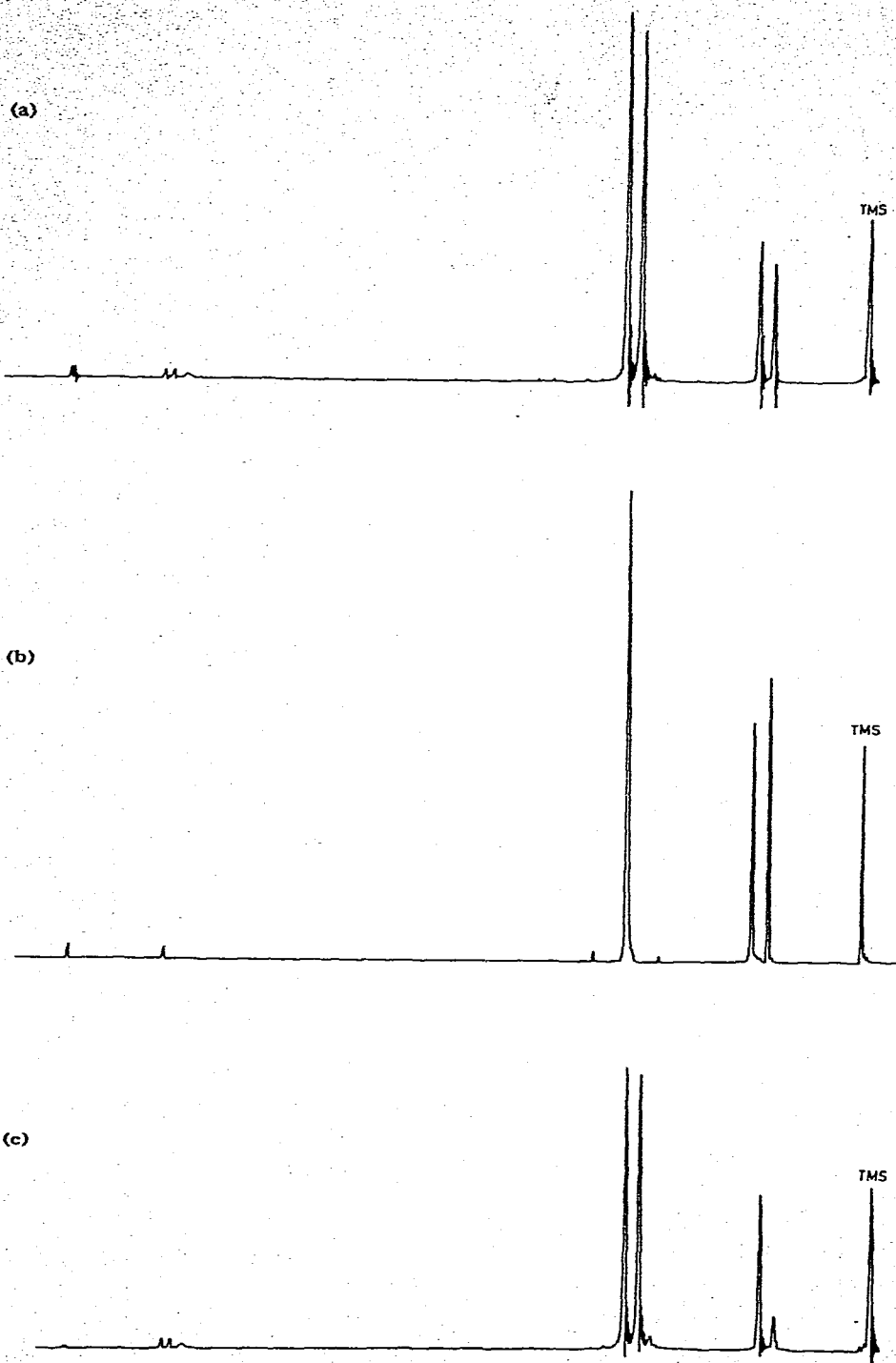


Fig. 2. (a)  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Mischung (*cis* : *trans* 1 : 1)  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{H})\text{AsMe}_2$  (II),  $\text{C}_6\text{D}_6$ , i. TMS; (b)  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum, siehe a; (c) Spektrum a nach 3 Tagen.

## Experimentelles

Alle aufgeführten Verbindungen wurden durch Elementaranalysen, IR-, NMR ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ )- 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  $\text{Et}_2\text{O}$  abs./Überschuss  $\text{CH}_2\text{N}_2$  werden bei Raumtemperatur 4.97 g (25 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , gelöst in 20 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , 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  $\text{N}_2$ -Fritte abgetrennt,  $\text{Et}_2\text{O}$  unter vermindertem Druck (150 Torr) abgezogen und anschliessend fraktioniert destilliert. Eine geringe Menge des Vorlaufs besteht aus I und  $\text{Et}_2\text{O}$ ; 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;  $\nu(\text{As-CN}_2)$   $495\text{ cm}^{-1}$ .

(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  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  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)  $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$  werden in 20 ml abs.  $\text{Et}_2\text{O}$  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.