

*Journal of Organometallic Chemistry*, 166 (1979) 175—178  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ORGANOARSENVERBINDUNGEN

### XXXVII\*. PHENYL-[2,2-DIMETHYL-1-(*N*-PHENYL-TRIMETHYLSILYLAMINO)PROPYLIDEN]ARSIN; EIN DERIVAT MIT ISOLIERTER As=C-BINDUNG

J. HEINICKE und A. TZSCHACH\*

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität, 402 Halle (S) (D.D.R.)*

(Eingegangen den 11. August 1978)

#### Summary

Reactions of phenylbis(trimethylsilyl)arsine with pivaloyl imidechlorides yield iminoacylsilylarsines, which rearrange to the *N*-silylated As=C-isomers according to a temperature dependent equilibrium. Spectroscopic data are given.

#### Zusammenfassung

Umsetzungen von Phenylbis(trimethylsilyl)arsin mit Pivaloylimidchloriden ergeben Iminoacylsilylarsine. Entsprechend einem temperaturabhängigen Gleichgewicht lagern sich diese zu den *N*-silylierten As=C-Isomeren um. Spektroskopische Daten werden angegeben.

---

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über 1*H*- und 3*H*-1,3-Benzazarsole [2] studierten wir das Reaktionsverhalten von Alkaliarsiden [1] und Arsinen gegenüber Imidchloriden. Phenyl-bis(trimethylsilyl)arsin reagiert beim längeren Stehen mit Imidchloriden im Molverhältnis 1/1 unter Freisetzung von Trimethylchlorsilan. Während mit *N*-Methyl- bzw. *N*-Phenylbenzimidchlorid Gemische resultieren, die noch weiterer Untersuchung bedürfen, verläuft die Umsetzung mit *N*-Arylpivaloylimidchloriden einheitlich und liefert in guten Ausbeuten gemäss Gl. 1 die Produkte A und B. Ein Studium des zeitlichen Ablaufes der Reaktion mittels <sup>1</sup>H-NMR nach 2, 4 und 6 Stdn. Reaktionsdauer bei Raumtemperatur zeigte, dass zunächst das Substitutionsprodukt A entsteht, das sich langsam in B umlagert. Die beobachteten Molverhältnisse von I (A)/I (B) betragen 1.5, 0.86 und 0.67 (Gleichgewichtsmolverhältnisse s. Tab. 1).

\* XXXVI. Mitteilung s. Lit. [1].



turgruppe) erscheint die As=C-Valenzschwingung bei  $1164\text{ cm}^{-1}$  (IR  $1160\text{ cm}^{-1}$ ) und  $\text{PhAs}=\text{C}(\text{t-Bu})\text{OSiMe}_3$ , das wir in Analogie zur Arbeit von Becker und Gutekunst [5] aus  $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$  und Pivaloylchlorid ohne Lösungsmittel (stark exotherme Reaktion) in 84%iger Ausbeute synthetisierten, zeigt diese Bande bei  $1232\text{ cm}^{-1}$ . Die Differenz von ca.  $60\text{ cm}^{-1}$  zwischen As=C-N- und As=C-O-Strukturgruppe weist auf eine schwächere As=C-Bindung in den As=C-N-Spezies hin, die als Ursache für die relativ geringe thermische Stabilität der 1*H*-1,3-Benzazarsole und die bei  $\text{PhAs}=\text{C}(\text{t-Bu})\text{OSiMe}_3$  nicht beobachtete thermisch induzierte Umlagerung von B zu A angesehen werden kann. Der letztgenannte Prozess zeigt ferner, dass die Stabilität der As=C-Bindung durch die thermisch bedingte Bindungsaufweitung stärker beeinträchtigt wird als die der C=N-Bindung.

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von I und II erscheinen im *t*-Butyl- und im Trimethylsilylbereich je zwei Signale mit temperaturabhängigem Intensitätsverhältnis. Im Phenylbereich von I wird bei relativ hohem Feld (6.44 ppm) ein Dublett (mit Feinaufspaltung durch *m*- und *p*-Kopplung) gefunden, das wir in Analogie zu dem 6.26 ppm-Signal von  $\text{PhEtAsC}(\text{t-Bu})=\text{NPh}$  [1] den *o*-ständigen =NPh-Protonen von I (A) zuordnen und das integralmäßig den schwächeren *t*-Butyl- bzw. Trimethylsilylsignalen zugehört. Die für I (B) zu erwartende C-N-Rotationsbarriere wird infolge der Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares des Stickstoffs mit *N*-Phenyl- und *N*-Silylgruppe soweit abgesenkt, dass bei Temperaturerniedrigung auf  $-50^\circ\text{C}$  noch keine Aufspaltung der  $\text{CH}_3$ -Signale beobachtet wird. (Ab  $-30^\circ\text{C}$  ist eine Verbreiterung sowie eine Tieffeldverschiebung des *t*-Butylsignals von I (A) zu beobachten. Bei  $-50^\circ\text{C}$  verschwindet dieses Signal unter dem von I (B), ohne dass vorher eine Aufspaltung erkennbar wäre. Die anderen  $\text{CH}_3$ -Signale von I zeigen keine Veränderungen). Im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von I finden sich zwei Signale bei 5.40 (As-Si) und 1.50 (N-Si) ppm, deren Integralverhältnis die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nachweist. Ein  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Vergleichsspektrum von  $\text{PhMeAsSiMe}_3$  (4.5 ppm) unterstützt die Signalzuordnung für I (B). Bei I (A) ist die Aussage problematisch, da  $\text{Me}_3\text{Si-N}$ -Derivate bei ca. 1–10 ppm absorbieren und die Silylamidsignale mehr im Tieffeldbereich liegen [6–8]. Aus dem Auftreten der C=N-Bande im IR, den chemischen Verschiebungen der *t*-Butylsignale im  $^1\text{H-NMR}$  (vgl. [1,2]) sowie der Existenz von jeweils nur einem Isomeren bei den  $\text{RE}=\text{C}(\text{t-Bu})\text{OSiMe}_3$ -Derivaten (E = P, As) [3–5] bzw. bei dem gegenwärtig von Issleib et al. untersuchten  $\text{PhP}=\text{C}(\text{t-Bu})\text{NPhSiMe}_3$  [9] schliessen wir jedoch auf die Iminosilylarsin-Struktur von I (A) und das Vorliegen nur eines Isomeren von I (B). Modellbetrachtungen lassen das *Z*-Isomere mit Phenyl- und *t*-Butylgruppen in *trans*-Stellung als das sterisch begünstigte Isomere erscheinen, wobei allerdings das freie Elektronenpaar des Stickstoffs aus der As=C- $\pi$ -Bindungsebene herausgedreht sein muss.

## Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt.

0.02 Mol  $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$  werden mit 0.02 Mol des Imidchlorids versetzt und 4 Wochen bei Raumtemperatur stehengelassen oder 20 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird fraktioniert.

I: Gelbes, in dicker Schicht grünlich-braunes Öl vom Kp.  $130\text{--}135^\circ\text{C}/0.15$

Torr, aus dem bei längerem Stehen I (B) auskristallisiert (infolge der Gleichgewichtsumlagerung grosser Schmelzbereich von 52–64°C). Ausbeute 70% d.Th., As: gef.: 20.0; ber.: 19.5%. <sup>1</sup>H-NMR (in Benzol bei 34°C) (δ, ppm): A: t-Bu 1.25, Me<sub>3</sub>Si 0.18; B: t-Bu 1.36, Me<sub>3</sub>Si 0.10; in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>: Ph 6.4–7.2 ppm.

II: Gelbes, in dicker Schicht grünlich-braunes Öl vom Kp. 140–145°C/0.05 Torr. Ausbeute 50% d. Th., As: gef.: 19.4; ber.: 18.8%. <sup>1</sup>H-NMR (in Benzol bei 34°C) (δ, ppm): A: t-Bu 1.24, Me<sub>3</sub>Si 0.16, Me(Ar) 2.10; B: t-Bu 1.36, Me<sub>3</sub>Si 0.10, Me(Ar) 2.16. Molverhältnis II (A)/II (B) 0.24.

## Dank

Für Aufnahme und Diskussion der <sup>29</sup>Si-NMR-, <sup>1</sup>H-NMR- und Raman-Spektren danken wir Herrn Dr. G. Engelhardt (AdW der D.D.R., Berlin) sowie Doz. Dr. A. Zschunke, Dipl.-Phys. C. Mügge und Dr. A. Kolbe von der hiesigen Sektion.

## Literatur

- 1 J. Heinicke und A. Tzschach, Z. Chem., im Druck.
- 2 J. Heinicke und A. Tzschach, J. Organometal. Chem., 154 (1978) 1.
- 3 G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., 423 (1976) 242.
- 4 G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem., 430 (1977) 66.
- 5 G. Becker und G. Gutekunst, Angew. Chem., 89 (1977) 477.
- 6 H. Jancke, G. Engelhardt, M. Mägi und E. Lippmaa, Z. Chem., 13 (1973) 436.
- 7 H. Jancke, G. Engelhardt, S. Wagner, W. Dimens, G. Herzog, E. Thieme und K. Rühlmann, J. Organometal. Chem., 134 (1977) 21.
- 8 B. Heinz, H.C. Marsmann und U. Niemann, Z. Naturforsch. B, 32 (1977) 163.
- 9 K. Issleib, H. Schmidt und H. Meyer, J. Organometal. Chem., 160 (1978) 47.