

METALLORGANISCHE DIAZOVERBINDUNGEN

VIII*. REAKTIONEN VON ARSEN- UND ANTIMONAMIDEN MIT DIAZOESSIGSÄUREÄTHYLESTER

PETER KROMMES und JÖRG LORBERTH*

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

(Eingegangen den 19. März 1975)

Summary

The preparation and properties of the organoarsenic diazoalkanes $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{-AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (I), $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (II) and $\text{MeAs}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ (III), synthesized from the reaction of $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ or $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)_2$ with $\text{HC}(\text{N}_2)\text{-CO}_2\text{Et}$ are described; IR, ^1H NMR and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ PFT spectra of compounds I-III are reported and discussed.

Control experiments at room temperature of treatment of $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ with $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ lead in a smooth reaction to antimony alcoholate, $\text{Sb}(\text{OEt})_3$, and $\text{CH}_3\text{CONMe}_2$, whereas $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ did not react; from these results a reaction scheme for analogous, but complex experiments of $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ and $\text{MeSb}(\text{NMe}_2)_2$ with $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ is derived.

Zusammenfassung

Darstellung und Eigenschaften arsenorganischer Diazoalkane $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{-AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (I), $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (II) sowie $\text{MeAs}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ (III), synthetisiert aus $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ bzw. $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$, werden beschrieben; die IR-, ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ PFT-Spektren der Verbindungen I-III werden mitgeteilt und diskutiert. Kontrollversuche von $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ führten in glatter Reaktion bei Raumtemperatur zu Antimonäthylat $\text{Sb}(\text{OEt})_3$ und $\text{CH}_3\text{CONMe}_2$ während $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ nicht reagierte; aus diesem Ergebnis wird ein Reaktionsverlauf für analoge, aber komplex ablaufende Umsetzungen von $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{MeSb}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ abgeleitet.

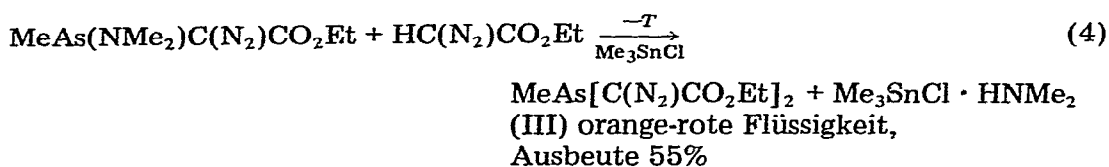
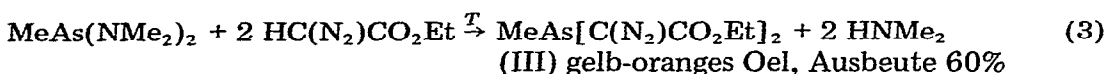
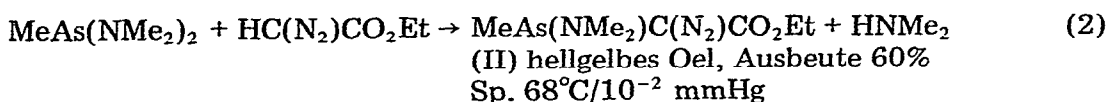
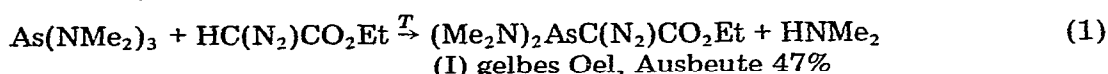
* Teil VII. siehe Lit. 1.

I. Einleitung

Unsere Untersuchungen über metallorganische Diazoalkane der V. Hauptgruppe führten zu einer homologen Reihe von Verbindungen des Typs $\text{Me}_2\text{-MC(N}_2\text{)R}$ ($\text{M} = \text{As, Sb, Bi}$; $\text{R} = \text{Me}_2\text{M, CO}_2\text{Et}$) die deutliche Abstufungen der thermodynamischen Stabilität und der chemischen Reaktivität, z.B. in 1,3-dipolaren Cycloadditionen, erkennen liessen [1]. Wichtige Hinweise auf den ausgeprägt nukleophilen Charakter des quartären Diazo-Kohlenstoffatoms in den beschriebenen metallorg. Diazoalkanen ergaben sich aus spektroskopischen Daten, insbesondere aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ PFT-Spektren. In Fortführung und Ergänzung dieser Arbeiten berichten wir im folgenden über Umsetzungen von Arsen- und Antimonamiden $\text{M(NMe}_2\text{)}_3$ bzw. $\text{MeM(NMe}_2\text{)}_2$ ($\text{M} = \text{As, Sb}$) mit Diazoessigester, von denen wir uns Aufschlüsse über unterschiedliche chemische Eigenschaften arsenorganischer Diazoalkane und über den bei Antimonamiden abweichenden Reaktionsverlauf erhofften.

II. Darstellung und Eigenschaften arsenorganischer Diazoalkane

Die arsenorganischen Diazoalkane I-III entstehen in guten Ausbeuten durch Umsetzungen entsprechender Arsenamide mit stöchiometrischen Mengen Diazoessigester (Gl. 1-4).



Man erhält nach Gl. 1-4 gelbe Flüssigkeiten die unter Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre gehandhabt werden müssen; sie sind unbegrenzt mischbar mit aprotischen organischen Lösungsmitteln, z.B. Benzol, Toluol. Nur Verbindung II liess sich unter grossen Ausbeuteverlusten destillieren, in allen anderen Fällen trat Zersetzung ein, so dass schon bei der Darstellung durch geeignete Reaktionsführung (siehe Experimentelles) eine möglichst hohe Reinheit erzielt werden musste, da durch Destillation keine weitere Reinigung mehr möglich war.

III. Spektroskopische Untersuchungen

In Tabelle 1 sind die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Daten der arsenorganischen Diazoalkane I-III und einiger Vergleichssubstanzen aufgeführt: Die Werte der

TABELLE 1

NMR-DATEN DER ARSENORGANISCHEN DIAZOALKANE I-III^a

Verbindungen	$\delta(\text{As}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{OCH}_2)$	$\delta(\text{OCCH}_2)$	$\delta(\text{As}^{13}\text{CH}_3)$	$\delta(^{13}\text{C}(\text{N}_2))$	$\delta(\text{N}^{13}\text{CH}_3)$	$\delta(\text{O}^{13}\text{CH}_2)$	$\delta(\text{OC}^{13}\text{CH}_2)$	$\delta(^{13}\text{C}=\text{O})$
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (I)	—	2,52	4,13	1,17	—	38,45	40,13	60,6	14,50	167,1
$\text{MeAs}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]\text{NMe}_2$ (II)	1,02	2,50	4,15	1,17	9,75	46,46	42,42	60,73	14,59	166,73
$\text{MeAs}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ (III)	0,92	—	4,0	0,97	6,84	27,28	—	61,22	14,46	166,0
$\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$	—	—	4,10	1,15	—	46,3	—	61,1	14,7	167,1
$\text{As}(\text{NMe}_2)_3$	—	2,57	—	—	—	—	39,58	—	—	—
$\text{MeAs}(\text{NMe}_2)_2$	1,0	2,66	—	—	12,45	—	42,07	—	—	—
$\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$	0,9	2,47	—	—	10,07	—	41,82	—	—	—

^a Bezogen auf TMS als int. Standard; Angaben in ppm.

chemischen Verschiebung in den Protonenresonanzspektren unterscheiden sich dabei nur geringfügig von denen eingesetzter Ausgangsverbindungen, d.h. es liegen keine ungewöhnlichen elektronischen oder andere Effekte vor.

Hingegen weisen die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ PFT-Spektren deutliche Unterschiede im Hinblick auf die Lage des ^{13}C -Resonanz-Signals des quartären Diazo-Kohlenstoffatoms auf; beziehen wir kürzlich mitgeteilte Werte für $\delta(^{13}\text{C}(\text{N}_2))$ (ppm [1,2] mit ein, so ergeben sich folgende Abstufungen: $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$, 46.46; $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$, 46.3; $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$, 45.7; $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$, 38.45; $\text{MeAs}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$, 27.28 ppm.

In den aufgeführten Verbindungen bleibt jeweils ein Substituent, die Carbäthoxygruppe CO_2Et , konstant; somit lassen sich unterschiedliche Resonanzabsorptionen $\delta(^{13}\text{C}(\text{N}_2))$ nur mit einem Einfluss des arsenorganischen Liganden auf die elektronische Abschirmung des quartären C-Atoms erklären. Alle bisher bekannten Spektren metallorganisch substituierter Diazoessigester $\text{L}_n\text{MC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ werden charakterisiert durch relativ intensitätsarme, etwas verbreiterte Signale für beide quartäre C-Atome, $^{13}\text{CN}_2$ und $^{13}\text{C=O}$; dies ist durch die wahrscheinlich grossen Relaxationszeiten t_1 für diese Kerne bedingt, die zur Zeit experimentell bestimmt werden sollen und die weitere Hinweise über die Bindungsverhältnisse des Metallatoms zum Diazokohlenstoffatom geben können.

Tabelle 2 zeigt eine Übersicht der wichtigsten IR-Absorptionen arsenorganischer Diazoalkane: Aus dem Bereich der Ligandenschwingungen werden nur charakteristische Absorptionen $\nu(\text{CN}_2)$ und $\nu(\text{CO})$ herausgestellt; die Gerüstschwingungen mit Arsen—Kohlenstoff- und Arsen—Stickstoffvalenzschwingungen werden im Bereich 600 bis 500 cm^{-1} erwartet; wird dabei, wie in früheren Arbeiten [1], die Deformationsschwingung der Diazogruppe als nahezu lagekonstant bei ca. 740 cm^{-1} angenommen, so sollten sich in diesem Bereich eindeutige Zuordnungen treffen lassen.

Für Ligandenschwingungen finden wir $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ im Bereich von $2065\text{--}2080\text{ cm}^{-1}$; die Bande besitzt eine relativ grosse Halbwertsbreite, so dass die Toleranz $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ beträgt; die Werte stehen in guter Übereinstimmung mit denen zahlreicher weiterer metallorganischer Diazoessigester die wir bereits beschrieben haben. Charakteristisch ist ferner noch eine breite, unstrukturierte $\nu(\text{C=O})$ sowie $\nu_s(\text{CN}_2)$ von mittlerer Intensität. Der Zusammenhang von $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ und $\nu_s(\text{CN}_2)$ wird offensichtlich durch die Kombination $\nu_{\text{as}} + \nu_s(\text{CN}_2)$ bei ca. 3340 cm^{-1} .

TABELLE 2

IR-DATEN DER ARSENORGANISCHEN DIAZOALKANE I-III (cm^{-1})^a

Verbindungen	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu_s(\text{CN}_2)$	$\delta(\text{CN}_2)$	$\nu(\text{As—CH}_3)$	$\nu(\text{As—N})$	$\nu(\text{As—C}(\text{N}_2))$
$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (I)	2085	1685(br)	1250	745	—	568	500
$\text{MeAs}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (II)	2065	1680(br)	1245(sh)	738	588	565	505
$\text{MeAs}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ (III)	2080	1680(br)	1255(sh)	740	580	—	505

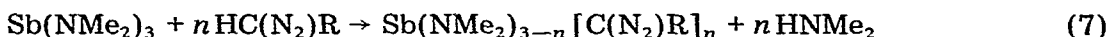
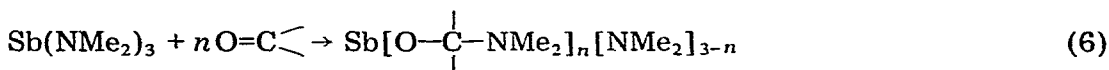
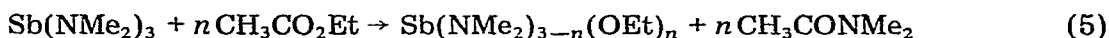
^a (br), breit; (sh), Schulter.

Von den Gerüstschwingungen lassen sich $\nu(\text{As}-\text{CH}_3)$ bei $580-588\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{As}-\text{N})$ bei $555-565\text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{As}-\text{CN}_2)$ von $500-505\text{ cm}^{-1}$ zuordnen; betrachten wir die Diazogruppe als ein System konjugierter Bindungen, ähnlich einem Cyclopentadienyl- oder Phenylrest, so wird verständlich, dass die Valenzschwingung $\nu(\text{As}-\text{CN}_2)$ bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen zu finden ist verglichen mit einer Metall-Kohlenstoffvalenzschwingung $\nu(\text{As}-\text{CH}_3)$.

IV. Zur Reaktion von $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ bzw. $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ mit $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ und $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$

$\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ reagierte bei Raumtemperatur mit $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ einmal unter explosionsartiger Zersetzung, ein anderes Mal unter Bildung eines untrennbaren Substanzgemisches, während sich $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ bei Raumtemperatur überhaupt nicht sondern erst bei längerem Erhitzen auf 70° unter Substitution einer Dimethylaminogruppe zu $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ umsetzte. Wir versuchten durch Kontrollexperimente mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ diesem unterschiedlichen Reaktionsverhalten auf die Spur zu kommen.

Im Fall des $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ tritt dabei vollständiger Austausch der Dimethylaminogruppen nach Gl. 5 gegen Äthoxyreste ein [3]; da Sb-N-Derivate auch Reaktionen mit H-C-aciden Verbindungen sowie mit Carbonylfunktionen [4] eingehen, waren alle Möglichkeiten einer Reaktion (Gl. 5-7) mit $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ für $n = 1-3$ denkbar.



Da alle Reaktionen spontan bei Raumtemperatur sowie bei tiefen Temperaturen ablaufen, war die Entstehung eines komplex zusammengesetzten und nicht trennbaren Substanzgemisches unvermeidbar; ganz analoge Überlegungen gelten für die ebenfalls durchgeführte Reaktion von $\text{MeSb}(\text{NMe}_2)_2$ mit Diazoessigester.

V. Experimentelles

IR-Spektren wurden im Bereich von $250-4000\text{ cm}^{-1}$ mit PE-Geräten vom Typ 457 registriert; dabei wurde mit CsJ-Scheiben gearbeitet. Aufnahmen von Raman-Spektren waren nicht möglich: im Laser-Strahl des Spektrometers erfolgte Zersetzung der Verbindungen.

^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ PFT-Spektren wurden mit Varian-Geräten vom Typ XL 100 und CFT 20 erhalten; die Messungen erfolgten in Toluol- d_8 mit TMS als Standard.

Ausgangsverbindungen und Analysen. Diazoessigsäureäthylester ist ein Handelsprodukt der Fa. Schuchardt-Merck AG; die Verbindung wurde vor dem Einsatz zu Reaktionen im Vakuum destilliert und spektroskopisch (IR, ^1H -NMR) auf Reinheit geprüft.

Arsenamide $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ [5] und $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)_2$ [5] sowie Antimonamide $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ [6] und $\text{MeSb}(\text{NMe}_2)_2$ [7] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt und durch frakt. Destillation gereinigt. Die Verbindungen müssen unter Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt werden.

Elementaranalysen wurden von der Fa. A. Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, ausgeführt.

$(\text{Me}_2\text{N})_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (I). 5.92 g (28.7 mmol) $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ und 3.26 g (28.7 mmol) $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ werden in n-Hexan 15 h am Rückfluss erhitzt; die noch heisse Lösung wird von einigen Tropfen einer roten, öligen Substanz dekantiert. Beim Abkühlen fällt ein hellgelber Feststoff in geringer Ausbeute an, der abgefrittet wurde. Das klare Filtrat wird im Vakuum eingeeengt, es bleiben 3.65 g eines gelben Öls zurück. Die Verbindung lässt sich nicht ohne Zersetzung im Vakuum durch Destillation reinigen. Die Ausbeute beträgt 3.7 g, das sind 47% der Theorie. Analyse: Gef.: C, 33.48; H, 5.32; As, 23.44; N, 17.34 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{AsN}_4\text{O}_2$. ber.: C, 34.79; H, 6.16; As, 27.15; N, 20.30%.

$\text{MeAs}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (II). 6.61 g (37.2 mmol) $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)_2$ und 4.20 g (37.2 mmol) $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ werden zusammen mit 10 ml absol. Et_2O 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man durch frakt. Destillation ein goldgelbes Öl, Sdp, $68^\circ\text{C}/10^{-1}$ mmHg. Die Ausbeute beträgt 5.47 g, das sind 60% der Theorie. Analyse: Gef.: C, 32.15; H, 5.15; As, 28.38; N, 15.75. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{AsN}_3\text{O}_2$ ber.: C, 34.02; H, 5.67; As, 30.34; N, 17.01%.

Verbindungen I und II sind so extrem sauerstoffempfindlich, dass exakt reproduzierbare Elementaranalysen nicht erhältlich waren.

$\text{MeAs}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ (III). Methode A: 2.79 g (18.7 mmol) $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)_2$ und 4.47 g (39.2 mmol) $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ werden in absol. n-Hexan bei 50°C einige Stunden gerührt; dabei entweicht langsam Dimethylamin aus dem Reaktionsgemisch. Es wird auf -80°C gekühlt; dabei bilden sich zwei Phasen: eine hellgelbe Lösung (n-Hexan/Überschuss $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$) und ein rötlich gefärbtes Öl, das zu gelben Kristallen erstarrt. Man dekantiert und wäscht den Feststoff bei -80°C mit wenig n-Hexan. Bei Raumtemperatur hinterbleibt ein viskoses, gelbrotes Öl, das sich nicht ohne Zersetzung destillieren lässt. Ausbeute: 2.9 g; 60% d. Th. Analyse: Gef.: C, 34.13; H, 4.30; As, 23.49; N, 17.56; O, 20.46. $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{AsN}_4\text{O}_4$ ber.: C, 34.19; H, 4.11; As, 23.71; N, 17.73; O, 20.36%.

$\text{MeAs}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$ (III). Methode B: 2.8 g (11.9 mmol) $\text{MeAs}(\text{NMe}_2)\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ (II) und 1.29 g (11.3 mmol) $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ werden in 20 ml abs. Et_2O gelöst und unter Kühlung 2.26 g (11.3 mmol) Me_3SnCl , gelöst in 5 ml Et_2O , zugetropft. Da bei Raumtemperatur keine Reaktion erfolgte, wurde noch ca. 1 ml $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ zugegeben und 10 h am Rückfluss erhitzt. Anschliessend wird HNMe_2 zukondensiert, um restliches Me_3SnCl auszufällen. Man filtriert vom Niederschlag der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{HNMe}_2$ ab und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum. Es hinterbleiben 1.97 g gelbes Öl, das sind 55% der Theorie. Spektroskopische Daten und Analyse zeigen Identität mit dem in Methode A dargestellten $\text{MeAs}[\text{C}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}]_2$.

$\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ mit $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$. 1. Ansatz: Zu 4.04 g (15.3 mmol) $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ in 3 ml Et_2O werden unter Kühlung auf -190°C 1.97 g (17.5 mmol) $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ zugegeben; beim Auftauen auf ca. -50°C färbte sich das Reaktionsgemisch rotbraun; man lässt 24 h bei -20°C stehen und zieht das Lösungs-

mittel im Hochvakuum ab. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur fängt die Substanz an zu gasen und explodiert schliesslich heftig.

2. *Ansatz*: 1.73 g (6.83 mmol) $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ werden in 10 ml Et_2O bei -79°C vorgelegt und 0.76 g (6.7 mmol) $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ unter Rühren langsam zugetropft. Man lässt 12 h bei -70°C stehen, dabei bildet sich ein gelber, feinkristalliner Niederschlag. Unter geeigneten Schutzmassnahmen (siehe beim 1. Ansatz) wird Diäthyläther bei -70°C im Vakuum abkondensiert; man erhält ein gelbes, schmieriges Öl mit feinverteiltem Feststoff, das nach längerer Zeit bei -80°C zu gelben Kristallen erstarrt. Ein ^1H -NMR-Spektrum, aufgenommen in Benzol bei Raumtemp. bzw. Toluol- d_8 bei -60°C zeigt das Vorliegen eines Substanzgemisches an. Eine Trennung des Gemisches bzw. die Isolierung eines definierten Produkts gelang trotz zahlreicher Versuche nicht.

$\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$. 6.3 g (24.8 mmol) $\text{Sb}(\text{NMe}_2)_3$ und 8.8 g (100 mmol) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ werden in 15 ml Et_2O gelöst und 6 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Lösungsmittel und Überschuss an $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ werden bei 50 mmHg und Raumtemperatur abkondensiert und der flüssige Rückstand der frakt. Destillation unterworfen. Man erhält 5.67 g (89% der Theorie) $\text{Sb}(\text{OEt})_3$, farblose Flüssigkeit, Sdp. $118^\circ\text{C}/30$ mmHg und 8.18 g (94% der Theorie) $\text{CH}_3\text{CONMe}_2$, farblose Flüssigkeit, Sdp. $165^\circ\text{C}/760$ mmHg. Die Verbindungen wurden anhand ihrer physikalischen Daten (Sdp., IR- und ^1H -NMR-Spektren) identifiziert.

$\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ und CH_3COEt . In einem analogen Versuch wurde festgestellt, das $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ nicht mit $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$ bei Raumtemperatur oder längerem Erhitzen auf 70°C reagierte.

$\text{MeSb}(\text{NMe}_2)_2$ mit $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$. 1.2 g (5.3 mmol) $\text{MeSb}(\text{NMe}_2)_2$ und 0.61 g (5.3 mmol) $\text{HC}(\text{N}_2)\text{CO}_2\text{Et}$ werden bei -196°C in 5 ml Et_2O zusammengegeben und anschliessend 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht ein hellbrauner Niederschlag und eine braun gefärbte Lösung; ^1H -NMR-Spektren zeigen das Vorliegen mehrerer Substitutionsprodukte an, die durch Destillation oder Kristallisation nicht zu trennen waren.

Dank

Die Untersuchungen wurden aus 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.), sowie durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die eine Forschungsbeihilfe (für P.K.) gewährte; ihnen sei hiermit unser Dank ausgesprochen.

Literatur

- 1 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, **93** (1975) 339.
- 2 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 3 A. Kiennemann, G. Levy, F. Schue und Ch. Tanielian, *J. Organometal. Chem.*, **35** (1972) 143.
- 4 A. Kiennemann und R. Kieffer, *J. Organometal. Chem.*, **60** (1973) 255.
- 5 K. Mödritzer, *Chem. Ber.*, **92** (1959) 2637.
- 6 K. Mödritzer, *Inorg. Chem.*, **3** (1964) 609.
- 7 O.J. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, **6** (1966) 259.
- 8 H.A. Meinema und J.G. Noltes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **6** (1970) 241.