

METALLORGANISCHE DIAZOALKANE

XIV *. SYNTHESE VON ARSENDIAZOALKANEN $\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$

EBERHARD GLOZBACH und JORG LORBERTH *

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

(Eingegangen den 15 November 1976)

Summary

Reactions of $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{H}$ with metal amides $\text{L}_n\text{MNR}^1\text{R}^2$ of Group IVB and VB elements ($\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Ge}$, Me_3Sn , Me_2Sb , $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Pb}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$, $\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_2\text{Bi}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$) give mixed organometallic diazomethanes $\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$, $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ yields explosive $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{AsMe}_2]_2$. Chemical reactivities and thermodynamic stabilities of the new heterodiazomethanes resemble much the parent bis(metalorganic)diazomethanes of the heavy metal, IR and NMR data reveal additive contributions of both Me_2As - and L_nM -groups the heavy metal effect is reflected in $\nu_{\text{as s}}(\text{CN}_2)$ and $\delta(^{13}\text{CN}_2)$

Zusammenfassung

Reaktionen von $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{H}$ mit Metallamiden $\text{L}_n\text{MNR}^1\text{R}^2$ der IVB- und VB-Elemente [$\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Ge}$, Me_3Sn , Me_2Sb , $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_3\text{Pb}$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{SiMe}_3$; $\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_2\text{Bi}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{SiMe}_3$) ergeben gemischte metallorganische Diazoalkane $\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$; $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ liefert explosives $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{AsMe}_2]_2$. Die chemische Reaktivität und thermodynamische Stabilität der neuen Heterodiazoalkane ähnelt stark derjenigen der Bis(organometall)diazomethane der schweren Metalle, IR- und NMR-Daten zeigen additive Beiträge sowohl der Me_2As - als auch der L_nM -Gruppen der Schwermetall-Effekt wird durch $\nu_{\text{as s}}(\text{CN}_2)$ und $\delta(^{13}\text{CN}_2)$ widerspiegelt

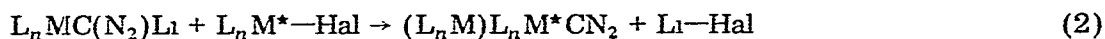
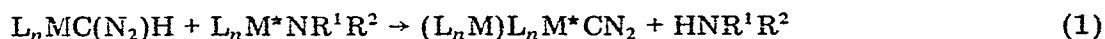
Einführung

Die Darstellung und spektroskopische Untersuchung metallorganischer Diazoalkane der Zusammensetzung $\text{L}_n\text{MC}(\text{N}_2)\text{H}$, $\text{L}_n\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}$ sowie $(\text{L}_n\text{M})_2\text{C}(\text{N}_2)$ wurde in jüngerer Zeit von uns ausführlich beschrieben; die Verbindungsklassen

* Teil XIII siehe Ref [2]

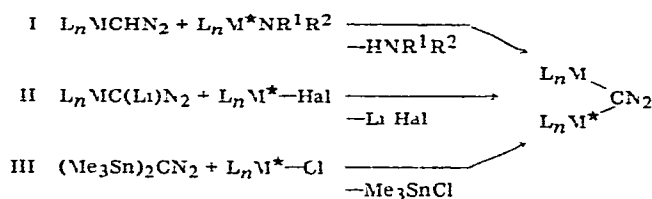
stellen ideale Ausgangsmaterialien zur Synthese metallorganisch substituierter Heterocyclen durch die Huisgen-Reaktion dar [1], in Staudinger-Reaktionen mit tertiären Phosphinen erhält man metallorganisch substituierte Phosphazine des Typs $L_nM(R)C=N-N=PR'_3$ [2] Zahlreiche Beispiele sind bekannt, in denen metallorganische Diazoalkane als Quellen zur Erzeugung kurzlebiger reaktiver Teilchen dienen: Carbene, abgefangen in Form ihrer Cyclopropanderivate [3], oder Carbine, nachgewiesen z B durch Abfangreaktionen mit metallorganischen Komplexverbindungen [4], sind mögliche Folgeprodukte von Thermolyse- bzw Photolysereaktionen

Wir untersuchen gegenwärtig Wege zur Darstellung und zum Nachweis metallorganischer Carbene $[(L_nM)_2C]$ bzw $[(L_nM)CR]$, um die Palette unserer Ausgangsverbindungen zu bereichern und um den Einfluss von Substituenten auf die



Bindungsverhältnisse in Diazoalkanen zu studieren, haben wir nach Gl 1–3 die Synthese gemischt metallorganisch substituierter Diazoalkane unternommen, Einzelheiten dieses Programms finden sich im Reaktionsschema 1.

SCHEMA 1 Reaktionsschema $(L_nM)(L_nM^*)CN_2$



$L_nM^* = Me_3Si \quad R^1 = R^2 = Me \quad L_nM^* = Me_3Ge \quad R^1 = R^2 = Me \quad L_nM^* = Me_3Sn \quad R^1 = R^2 = Me \quad Et, L_nM^* = Me_3Pb \quad R^1 = R^2 = SiMe_3 \quad L_nM^* = Me_2As \quad R^1 = R^2 = Me \quad L_nM^* = Me_2Sb \quad R^1 = R^2 = Me \quad L_nM^* = Me_2Bi$
 $R^1 = Me \quad R^2 = SiMe_3$
 $Hal = Cl, Br$

$L_nMCHN_2 \quad Me_3SiCHN_2 \quad Me_3GeCHN_2 \quad Me_2AsCHN_2$
 $L_nMC(L_1)N_2 \quad Me_3SiC(L_1)N_2 \quad Me_3GeC(L_1)N_2 \quad Me_2AsC(L_1)N_2$

Die vorliegenden Untersuchungen beschäftigen sich mit Reaktionen des von uns erstmals beschriebenen Dimethylarsendiazomethans $Me_2AsC(N_2)H$ mit repräsentativen Organometallamiden der IVB- und VB-Elemente

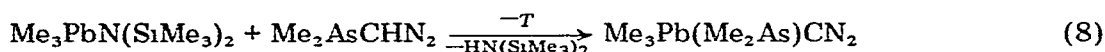
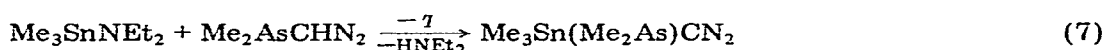
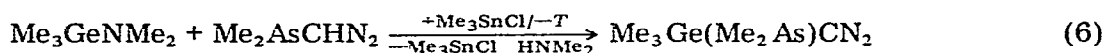
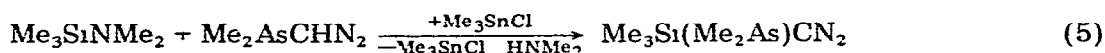
Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionswege (Gl 1,2) wurden erstmals zur Darstellung von $Me_3Sn(Me_3Si)CN_2$ [5] sowie von $(Me_3Si)_2CN_2$ [6] benutzt, Spaltungsreaktionen von Bis-(trialkylstannyl)diazomethanen mit Organometallhalogeniden nach Gl 3 sind durch eigene Voruntersuchungen belegt [7] Demnach sollten gemischt metall-

organisch substituierte Diazoalkane ausreichend stabil sein, insbesondere gegenüber einer Disproportionierung in Lösung



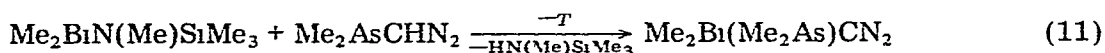
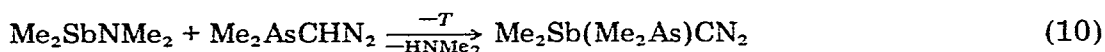
Von den IV B-Elementen sind sämtliche Derivate $(Me_3M)_2CN_2$ ($M = Si, Ge, Sn, Pb$) sowie einige Monodiazomethane Me_3MCHN_2 ($M = Si, Ge$) bekannt, Umsetzungen von $Me_2AsC(N_2)H$ mit entsprechenden Metallamiden führten, mit Ausnahme von Me_3SiNMe_2 , in glatter Reaktion zu neuen Arsendiazoalkanen $Me_2As(L_nM)CN_2$.



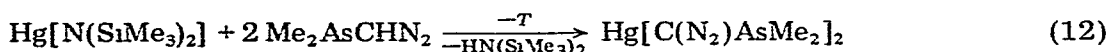
Trimethylsilyldimethylamid allein reagiert selbst nach tagelanger Reaktionszeit nicht mit Me_2AsCHN_2 . Bei Zugabe von Me_3SnCl/Et_2O fällt sofort ein Niederschlag aus, dieser Niederschlag entsteht jedoch auch ohne die Anwesenheit von Arsendiazoalkan durch Lewisäure-Basenreaktion von Me_3SiNMe_2 mit Me_3SnCl , hier führt wahrscheinlich nur eine komplementär geführte Reaktion zum Ziel



Derivate der VB-Elemente findet man unter den α -Heterodiazoalkanen für $(Me_2M)_2CN_2$ ($M = As, Sb, Bi$) sowie Monodiazoalkane $R_2P(=O)CHN_2$ ($R = Ph, Et, O$) und das von uns kürzlich beschriebene Me_2AsCHN_2 [8,9]. Setzt man dieses mit den ebenfalls gut beschriebenen Organometallamiden aus der gleichen Hauptgruppe um, so gelangt man zu gemischten metallorganischen Diazoalkanen $Me_2-M(Me_2As)CN_2$ (Gl. 10,11)



Quecksilber-bis(diazoalkane), $Hg[C(N_2)R]_2$, zählen zu den ältesten bekannten Heterodiazoalkanen [10]; sie sind ausnahmslos lichtempfindlich und zersetzen sich dabei unter Metallabscheidung. Auch explosive Derivate sind bekannt, z. B. das zu $Hg(N_3)_2$ isostere $[HgCN_2]_n$ [11]. Wir erhielten schwerlosliches, ebenfalls explosives $Hg[C(N_2)AsMe_2]_2$ nach Gl. 12 in fast quantitativer Reaktion



Die IR-Spektren (Tabelle 1) der neu erhaltenen Verbindungen zeigen deutliche Abhängigkeiten der Valenzschwingungen $\nu_{as}(CN_2)$ von den am α -Kohlenstoff-

TABELLE 1

IR-DATEN GEMISCHT SUBSTITUIERTER ARSENDIAZOALKANE $\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$, ANGABE IN WELLENZAHLEN (cm^{-1})

Verbindungen ^a	Lit	$\nu_{\text{as,s}}(\text{CH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2)$
$(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$	8	2970 2905	2010	1418 1410	1255	1222
$\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CN}_2$		2985 2920	2020	1420 1410	1265 1245	1230
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$	2	2972 2909	2052	1410	1245	1159
$\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$		2990 2970 2920	2000	1420	1265	1230
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$		2975 2920	2000	1420 1410	1265	1240
$\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{Pb})\text{CN}_2$		2970 2920	1985	1420	1260	1230
$(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$		3010 2970 2930	1965	1410		1245
$\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_2\text{Sb})\text{CN}_2$		2985 2910	1990	1410	1260	1230
$(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$	8	2985 2908	1985	1403	1208	1225
$\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{AsMe}_2]_2$		2920 2860	1980	1450 1410	1260	1248 1238

^a $[\text{Me}_2\text{Bi}]_2\text{CN}_2$ und $\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_2\text{Bi})\text{CN}_2$ waren selbst bei tiefen Temperaturen und unter Schutzgas für eine IR-Aufnahme zu instabil [8]

atom gebundenen metallorganischen Resten als Faustregel zur Ermittlung für $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ in Derivaten $\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2$ gilt das arithmetische Mittel aus $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$ für $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$ und $(\text{L}_n\text{M})_2\text{CN}_2$. Gleiches gilt für $\nu_{\text{s}}(\text{CN}_2)$, die symmetrische Valenzschwingung lässt sich problemlos über die Zerlegung der Kombinationschwingung ($\nu_{\text{as}} + \nu_{\text{s}}$) CN_2 ermitteln. Die Metall-Kohlenstoffvalenzschwingungen sind in fast allen Fällen deutlich abgegrenzt und eindeutig zuzuordnen, auf die Problematik der Zuordnung von $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{C}_3)$ in Derivaten der VB-Elemente As, Sb und Bi wird hingewiesen [12].

Die NMR-Spektren in Tabelle 2 sind insbesondere im Hinblick auf die Lage des $^{13}\text{C}(\text{N}_2)$ -Resonanzsignals von Diazoalkanen [13] interessant. In guter Näherung erhält man durch additive Beiträge sowohl von Me_2As - als auch von L_nM -Gruppen $\delta(^{13}\text{CN}_2)$ als arithmetischen Mittelwert: $\delta(^{13}\text{CN}_2)[\text{Me}_2\text{As}(\text{L}_n\text{M})\text{CN}_2] \approx 1/2\{\delta(^{13}\text{CN}_2)(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2 + \delta(^{13}\text{CN}_2)(\text{L}_n\text{M})_2\text{CN}_2\}$. Damit ist aber noch in keiner Weise geklärt, welche Einzeleffekte zum Ausmass der chemischen Abschirmung beitragen und in welcher Richtung, Hochfeld- oder Tieffeldverschiebung, sie wirken.

$\rho(\text{CH}_3)$	$\rho(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CN}_2)$	$\nu_{\text{as}}(\text{As}-\text{C})$	$\nu(\text{As}-\text{CN}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{As}-\text{C})$	$\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{C})$	$\nu_{\text{s}}(\text{M}-\text{C})$
892	840	733	575	545	495		
875	805						
900	850	765	590	580	510	615	510
880	830						
	829	763				607	576
	800						
900							
850	840	740	585	570	520	540	500
	800						
870	800	765				540	500
850	785	765	580	565	510	485	460/ 400
850	780	760				485	460
900	830	755	585	580	520	495	485
885	810						
	820	750				515	515
	770						
	830	735	587	575	510	?	?
	810						

Experimentelles

1. *Spektren* IR-Spektren wurden mit Perkin—Elmer Geraten PE 457 und 477 aufgenommen, KBr und CsJ fanden dabei als Plattenmaterial Verwendung NMR-Spektren (^1H , ^{13}C) wurden mit Spektrometern T 60, CFT 20 und XL 100 (für Tieftemperaturmessungen) der Fa. Varian erhalten

2 *Analysen* Elementaranalysen führten die Fa. A Bernhardt, Elbach über Engelskirchen, sowie die Analytische Abteilung des FB Chemie, Philipps-Universität Marburg, durch.

3 *Ausgangssubstanzen* wurden nach folgenden Literaturvorschriften dargestellt. $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ [9], $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ [2], $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ [14]; $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ [15], $\text{Me}_2\text{SbNMe}_2$ [16], $\text{Me}_2\text{BiN}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ [17]; $\text{Hg}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [18], $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ erhielten wir durch Aminolyse von Me_3SiCl mit HNMe_2 im Überschuss und Reinigung durch fraktionierte Destillation. Sdp. $84\ 5^\circ\text{C}/760\text{ mmHg}$.

4 $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2 + \text{Me}_3\text{SiNMe}_2$. 1.3 g $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ (8.9 mmol) und 2 ml $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ werden in 10 ml Et_2O gelöst und bei Raumtemperatur 1.77 g Me_3SnCl , gelöst in Et_2O , zugegeben. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der sich nach ca. 5 min unter Bildung eines braunlich gefärbten, schwammigen Produktes unter starker Gasentwicklung auflöste. Aus dem Zersetzungsprodukt konnte

TABELLE 2

 ^1H NMR- UND $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -PFT- ^{51}V KTRFN-GEMISCHT-SUBSTITUIERTER ARSINDIAZOALKANE $\text{Me}_2\text{As}(\text{I}_n\text{M})\text{CN}_2$, δ (ppm), J (Hz)

Verbindungen	$\delta(\text{As}-\text{C}^1\text{H})$	$\delta(\text{M}-\text{C}^1\text{H})$	$\delta(\text{As}-^{13}\text{CH}_3)$	$\delta(\text{M}-^{13}\text{CH}_3)$	$\delta(^{13}\text{CN}_2)$	$J(\text{M}-^{13}\text{CH}_3)$	$J(\text{M}-^{13}\text{CN}_2)$	lit.
$(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$	0 87	—	9 9	—	24 75	—	—	13
$\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CN}_2$	0 8	0 25	9 2	-1 2	20 6	—	—	—
$(\text{Me}_3\text{Ge})_2\text{CN}_2$	—	0 15	—	-1 0	17 3	—	—	13
$\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$	0 95	0 15	9 9	-8 2	15 5	—	—	—
$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$	—	0 47	—	-7 9	5 8	^{117}Sn , 348 9 ^{119}Sn , 365 2	^{117}Sn 208 2 ^{119}Sn , 217 2	13
$\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{Pb})\text{CN}_2$	0 87	0 68	10 4	1 7	13 8	201 6	—	—
$(\text{Me}_3\text{Pb})_2\text{CN}_2$	—	0 72	—	1 0	1 9	279 7	228 0	13
$\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_2\text{Sb})\text{CN}_2$	0 12	0 63	10 3	-0 6	11 7	—	—	—
$(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{CN}_2$	—	0 67	—	0 71	-1 17	—	—	13
$\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_2\text{Bi})\text{CN}_2$	0 80	0 71	α	α	α	—	—	—
$(\text{Me}_2\text{Bi})_2\text{CN}_2$	—	1 00	—	α	α	—	—	13

 α Eine ^{13}C NMR-Aufnahme war wegen zu grosser Instabilität der Verbindung nicht möglich

keine einheitliche Substanz gewonnen werden.

5 $\text{Me}_3\text{Ge}(\text{Me}_2\text{As})\text{CN}_2$ 1.75 g (11.98 mmol) $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ werden mit 10 ml abs. Et_2O verdünnt und 1.8 ml $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ (Überschuss) zugegeben. Unter kräftigem Rühren wird eine Lösung von 2.5 g $\text{Me}_3\text{SnCl}/\text{Et}_2\text{O}$ zugetropft, es erfolgt sofort Ausfällung von $\text{Me}_3\text{SnCl} \cdot \text{HNMe}_2$. Nach 10 min Reaktionsdauer wird überschüssiges Me_3SnCl mit gekühltem HNMe_2 ausgefällt, vom Niederschlag unter N_2 -Atmosphäre abgefrittet, die erhaltene Lösung im Vakuum zur Hälfte eingengt und fraktioniert destilliert. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit vom Sdp $38\text{--}40^\circ\text{C}/0.1$ Torr. *Ausbeute* 1.45 g (ca. 46.6% d. Theorie) (Gef.: C, 27.50, H, 5.66; N, 10.53; As, 28.37, Ge, 27.40. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{AsGe}$ ber.: C, 27.43, H, 5.76, N, 10.66; As, 28.52, Ge, 27.63%). *IR/NMR-Daten* siehe Tabellen 1, 2.

6 $\text{Me}_3\text{Sn}(\text{Me}_2\text{As})\text{CN}_2$ 1.25 g (8.56 mmol) $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$, gelöst in 10 ml absol. Et_2O , werden vorgelegt und auf -196°C gekühlt, nach Zugabe von 1.5 ml $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ lässt man langsam unter Rühren erwärmen. Anschliessend wird noch 15 min bei Raumtemperatur gerührt, alle flüchtigen Bestandteile werden im HV abgezogen: Es bleibt ein gelblich gefärbtes Öl zurück, das bei ca. -30°C auskristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus *n*-Oktan erhält man ein hellgelbes Diazomethanderivat vom Fp $-23\text{--}25^\circ\text{C}$. *Ausbeute* 1.7 g (64.4% d. Theorie). (Gef.: C, 23.44; H, 4.94, N, 9.16, Sn, 38.44, As, 24.07. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{AsSn}$ ber.: C, 23.34, H, 4.90, N, 9.07, Sn, 38.43, As, 24.26%). *IR/NMR-Daten* siehe Tabellen 1, 2.

7. $\text{Me}_3\text{Pb}(\text{Me}_2\text{As})\text{CN}_2$ 1.5 g $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ (10.27 mmol) werden in 10 ml absol. Et_2O gelöst und auf -196°C abgekühlt. Nach Zugabe von 2 ml $\text{Me}_3\text{PbN}(\text{SiMe}_3)_2$ lässt man langsam erwärmen und ca. 15 min bei Raumtemperatur rühren. Nach Abziehen flüchtiger Bestandteile im Vakuum bei 0°C fällt ein gelber Feststoff aus, durch Umkristallisation aus *n*-Oktan erhält man gelbe Kristalle vom Fp $18\text{--}20^\circ\text{C}$. *Ausbeute* 2 g (49% d. Theorie) (Gef.: C, 18.22, H, 3.94, N, 6.75, Pb, 52.28, As, 18.63. $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_2\text{AsPb}$ ber.: C, 18.14; H, 3.81, N, 7.05, Pb, 52.15, As, 18.85%). *IR/NMR-Daten* siehe Tabellen 1, 2.

8 $\text{Me}_2\text{Sb}(\text{Me}_2\text{As})\text{CN}_2$ 1.46 g $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ (10.0 mmol) werden mit 20 ml absol. Et_2O versetzt und auf -196°C abgekühlt. Nach Zugabe von 1.6 ml $\text{Me}_2\text{SbNMe}_2$ wird langsam erwärmt und anschliessend 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Flüchtige Bestandteile werden im Vakuum entfernt, zurück bleiben gelbe Kristalle vom Fp -15°C . *Ausbeute* 1.8 g (60.6% d. Theorie) (Gef.: C, 20.44, H, 4.15, N, 9.24; Sb, 40.75, As, 24.95. $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{AsSb}$ ber.: C, 20.23, H, 4.07; N, 9.44, Sb, 41.02; As, 25.24%). *IR/NMR-Daten* siehe Tabellen 1, 2.

9. $\text{Me}_2\text{Bi}(\text{Me}_2\text{As})\text{CN}_2$ Zu 1.45 g $\text{Me}_2\text{BiN}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ (4.25 mmol), gelöst in 20 ml absol. Et_2O , werden 1.1 g $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ (7.5 mmol) im Überschuss bei -196°C zugegeben. Nach Auftauen auf ca. -100°C hält man das Reaktionsgemisch 10 min bei dieser Temperatur, anschliessend lässt man kurzfristig auf 0°C erwärmen und kühlt sofort wieder auf -60°C . Nach 1 Std. Rühren bei dieser Temperatur werden Et_2O und flüchtige Bestandteile durch mehrstündiges Pumpen im HV abgezogen, zurück bleibt ein orangefarbener Feststoff, der extrem licht- und temperaturempfindlich ist. Bei ca. -30°C wird die Substanz flüssig, zwischen -20 und -10°C tritt bereits langsame Zersetzung ein. Die Aufnahme eines IR-Spektrums war nicht möglich; auch konnten keine Elementaranalysen der labilen Verbindung durchgeführt werden. $^1\text{H-NMR-Daten}$ siehe Tabelle 2.

10 $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{AsMe}_2]_2$ 1.35 g (9.25 mmol) $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ werden in 40 ml

absol. Et₂O gelöst und bei -78°C 2.4 g (4.63 mmol) Hg[N(SiMe₃)₂]₂, gelöst in Et₂O, zugegeben. Man lässt langsam auf -50°C erwärmen und rührt ca. 15 min; dabei fällt ein schmutzgelber Niederschlag aus. Zur Vervollständigung der Reaktion wird unter Rühren bis auf 0°C erwärmt und über eine N₂-Fritte abfiltriert. Die Substanz ist unlöslich in Toluol, Benzol, Et₂O, man wäscht mehrmals mit absol. Et₂O und trocknet im HV. *Ausbeute* 1.6 g (80% d. Theorie) Fp 165°C (Zers.) (Gef.: C, 14.76, H, 2.53, N, 11.20; As, 30.58, Hg, 40.79. C₆H₁₂N₄As₂Hg ber.: C, 14.70; H, 2.45, N, 11.42, As, 30.54, Hg, 40.89%). *IR-Daten* siehe Tabelle 1

Dank

Die vorliegenden Untersuchungen wurden aus Mitteln des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn durchgeführt. Unterstützung fanden unsere Arbeiten vor allem aber durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (für E.G.) und den VCI, Fonds der Chemischen Industrie e.V. (für J.L.), allen genannten Institutionen sei hiermit unser Dank für die grosszügige Förderung ausgesprochen, Herrn Dr. P. Krommes danken wir für anregende Diskussionen.

Literatur

- 1 R. Gruning und J. Lorberth *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) 213
- 2 P. Krommes und J. Lorberth *J. Organometal. Chem.*, **127** (1977) 19
- 3 U. Schöllkopf, D. Hoppe, N. Rieber und V. Jacobi, *Liebigs Ann. Chem.*, **730** (1969) 1; U. Schöllkopf und N. Rieber *Angew. Chem.* **79** (1967) 906; *Angew. Chem. Int. Edit.* **6** (1967) 884
- 4 W. A. Herrmann *J. Organometal. Chem.*, **97** (1975) 1; *Chem. Ber.*, **108** (1975) 486.
- 5 V. F. Lappert, J. Lorberth und J. S. Poland, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2954
- 6 D. Seyferth und T. C. Flood, *J. Organometal. Chem.* **29** (1971) C25
- 7 J. Lorberth, unveröffentlichte Ergebnisse
- 8 P. Krommes und J. Lorberth *J. Organometal. Chem.* **93** (1975) 339
- 9 P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.* **110** (1976) 195
- 10 E. Buchner *Ber.*, **28** (1895) 215, 218
- 11 J. Lorberth *J. Organometal. Chem.*, **27** (1971) 303
- 12 E. Maslowsky Jr. *J. Organometal. Chem.* **70** (1974) 153
- 13 R. Gruning, P. Krommes und J. Lorberth, *J. Organometal. Chem.* **128** (1977) 167
- 14 J. Lorberth *J. Organometal. Chem.*, **16** (1969) 235
- 15 O. J. Scherer und M. Schmidt *J. Organometal. Chem.* **1** (1964) 490
- 16 J. Koketsu, M. Okawara und Y. Isnu, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **44** (1971) 1155
- 17 O. J. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt *J. Organometal. Chem.* **6** (1966) 259
- 18 H. Burger, W. Sawodny und U. Wannagat, *J. Organometal. Chem.* **3** (1965) 113