

Zur Reaktivität von Isocyanaten mit Tris(dimethylamino)arsin

The Reactivity of Isocyanates with Tris(dimethylamino)arsine

HERBERT W. ROESKY und GEORG SIDIROPOULOS

Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität Frankfurt/Main

(Z. Naturforsch. **32b**, 628–630 [1977]; eingegangen am 7. Februar 1977)

Cyclic S–N-Compounds, Isocyanates, Insertion Reactions

As[N(CH₃)₂]₃ reacts with the following isocyanates: FSO₂NCO, *n*-C₄F₉SO₂NCO, SO₂(NCO)₂ and (CH₃)₃SiNCO. The products which result from reaction of FSO₂NCO and *n*-C₄F₉SO₂NCO are the acyclic tri- and bisubstituted arsines

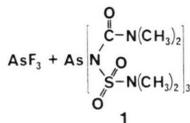


In contrast, SO₂(NCO)₂ and (CH₃)₃SiNCO form eight- and four-membered ring compounds, where the skeleton consists of the atoms As₂S₂N₄ (**3**) and As₂N₂ (**4**). The new compounds were characterized by NMR and mass spectra.

Bei Reaktionen von Isocyanaten mit dreifachkoordinierten Phosphorverbindungen konnten wir zeigen, daß die Reaktivität des Isocyanats durch Koordination eines Phosphins erheblich verändert werden kann^{1,2}. So entsteht aus FSO₂NCO und P[N(CH₃)₂]₃ ein stabiles Betain, das aus Wasser umkristallisiert werden kann, ohne sich dabei zu zersetzen.

Da sich Phosphine und Arsine in Wittig-Reaktionen^{3,4} verschieden verhalten, wollten wir prüfen, wie As[N(CH₃)₂]₃ im Vergleich zu P[N(CH₃)₂]₃ mit Isocyanaten reagiert. Es war bekannt, daß mit Isocyanaten Einschiebungsreaktionen an Arsen-Stickstoff-Bindungen erfolgen^{5,6}.

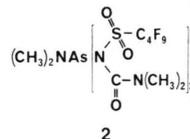
Wir ließen FSO₂NCO mit As[N(CH₃)₂]₃ im Molverhältnis 3:2 reagieren und erhielten unter Bildung von AsF₃ in hohen Ausbeuten **1**.



Ein zwitterionisches Anlagerungsprodukt, wie bei der entsprechenden Umsetzung mit Phosphin, konnte nicht beobachtet werden.

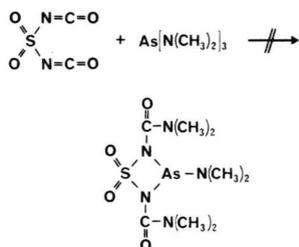
Man kann den Reaktionsverlauf so deuten, daß zunächst das Isocyanat in die As–N-Bindung eingeschoben wird, und dann der Austausch des Fluoratoms gegen einen Dimethylaminoest erfolgt.

Bisher war nur bekannt, daß am As[N(CH₃)₂]₃ alle As–N-Bindungen in Reaktion treten^{5,6}. Stark elektronenziehende Substituenten jedoch setzen am Arsenatom die Elektronendichte herab, was zu verminderter Reaktivität der verbleibenden As–N-Bindungen führen sollte. Wird C₄F₉SO₂NCO mit As[N(CH₃)₂]₃ im Molverhältnis 1:1 umgesetzt, so läßt sich die stark hygroskopische Verbindung **2** isolieren, in der noch eine (CH₃)₂N–As-Gruppierung erhalten ist.



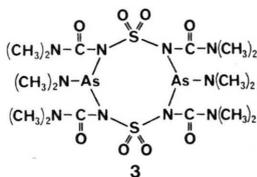
Die Reaktionsfreudigkeit des Aminoarsins veranlaßte uns, diese Verbindung für Cyclisierungsreaktionen einzusetzen. Läßt man Sulfuryldiisocyanat im Molverhältnis 1:1 mit As[N(CH₃)₂]₃ reagieren, so bildet sich nicht der erwartete Vierring

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. W. ROESKY, Anorganisch-Chemisches Institut I der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt 50.



sondern es entsteht der Achtring **3**. Sein Ringgerüst kann man sich vom $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_4$ abgeleitet⁷ vorstellen, bei dem zwei Schwefelatome durch Arsenatome ersetzt worden sind.

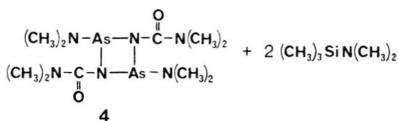
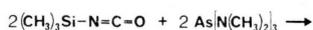
Der Achtring



konnte durch das Massenspektrum wahrscheinlich gemacht werden. Man findet als größtes Ion bei $m/e = 710$ den Molekülpeak mit einer relativen Intensität von zwei Prozent.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden 2 Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 beobachtet. Das Signal bei niederen Feldstärken $\delta = -3,01$ ppm wird den Methylprotonen der $(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})$ -Gruppe zugeordnet, während die Protonen der Dimethylaminogruppen am Arsen bei $\delta = -2,80$ ppm auftreten.

Ebenfalls zu einem cyclischen Produkt führt die Umsetzung des Aminoarsins mit Trimethylsilylisocyanat.



Vier und sechsgliedrige As-N-Ringe sind zwar schon bekannt^{8,9}, jedoch lassen sich nach unserer Methode diese Verbindungen besonders einfach herstellen.

Die Ausbeute beträgt nach dem Umkristallisieren über 60%. Der Reaktionsablauf kann so gedeutet werden, daß als einleitender Schritt die Einschlebung des Trimethylsilylisocyanats in eine As-N-Bindung erfolgt. Unter Eliminierung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}(\text{CH}_3)_2$

lagern sich zwei $(\text{CH}_3)_2\text{NAsNC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Moleküle

zum Vierring zusammen. Die Bildung eines sechsgliedrigen As-N-Ringes können wir hierbei ausschließen, weil im Massenspektrum das höchste Ion bei $m/e = 366$ dem Vierring minus einer Dimethylamino-Gruppe entspricht. Höhere Ionen werden nicht beobachtet. Der Vierring entsteht auch bei der Umsetzung von $\text{Si}(\text{NCO})_4$ und $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ im Molekülverhältnis von 1:4.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit in Inertgas-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel werden nach gängigen Methoden getrocknet.

Massenspektren: Atlas CH-7, 70 eV - $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian 100 MHz, TMS als externer Standard.

$\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ wurde nach Literaturangaben¹⁰ hergestellt.

Tris(N-dimethylaminosulfonyl-dimethylcarbamoyl-amino)arsin (1)

In einem 250 ml Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern, werden 50 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Aus den Tropftrichtern läßt man 8,3 g (0,04 Mol) $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ und 7,5 g (0,06 Mol) FSO_2NCO gleichzeitig unter Rühren tropfen.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen. Es bleibt ein zähflüssiges hellgelbes Produkt zurück, das in 50 ml CH_3CN aufgenommen und 2 h am Rückfluß gekocht wird. Beim Einengen der Acetonitrillösung entstehen farblose Kristalle vom Schmp. $147-150^\circ\text{C}$. Läßt man die Edukte im Molverhältnis 1:1 reagieren, so wird ebenfalls hauptsächlich **1** gebildet. Ausbeute 6,9 g (26%).

IR (Nujol) $\text{C}=\text{O}$ 1656 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2} = -3,05$ ppm,
 $\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})} = -2,69$ ppm.

$\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{AsN}_9\text{O}_9\text{S}_3$ (657,01)

Ber. C 27,39 H 5,47 As 11,41 N 19,17 S 14,61,
Gef. C 27,3 H 5,4 As 11,4 N 19,5 S 14,8.

Bis(N-perfluorobutylsulfonyl-dimethylcarbamoyl-amino)dimethylaminoarsin (2)

Zu 26,0 g (0,08 Mol) $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NCO}$ in 100 ml CH_2Cl_2 werden bei Raumtemperatur unter Rühren 8,3 g (0,04 Mol) $\text{As}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ getropft. Die Reaktionslösung wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine hellgelbe zähflüssige Masse zurück. Nach dem Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 erhält man eine hydrolyseempfindliche weiße Substanz vom Schmp. 185 bis 187°C . Ausbeute 18,4 g (53%).

IR (Nujol) $\text{C}=\text{O}$ 1600 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$: $\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})} = -3,08$ ppm,
 $\delta_{(\text{CH}_3)_2\text{NAs}} = -2,83$ ppm.

$C_{16}H_{18}AsF_{18}N_5O_6S_2$ (857,02)

Ber. C 22,40 H 2,10 As 8,75 F 39,90 N 8,16 S 7,46,
Gef. C 22,5 H 2,2 As 8,8 F 38,7 N 7,9 S 7,6.

2.4.6.8-Tetra(dimethylcarbamoyl)-3.7-dimethyl-amino-cyclotetraazadiarsindithia-1.1.5.5-tetroxid (3)

In einem 250 ml Dreihalskolben läßt man zu 100 ml CH_2Cl_2 aus zwei Tropftrichtern 7,4 g (0,05 Mol) $SO_2(NCO)_2$ und 10,4 g (0,05 Mol) $As[N(CH_3)_2]_3$ unter Rühren bei 0 °C tropfen. Zur Vervollständigung der Reaktion wird über Nacht gerührt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Schmp. 142–144 °C. Ausbeute: 9,8 g (55%).

IR (Nujol) $C=O$ 1605 cm^{-1} .

1H -NMR: $\delta_{(CH_3)_2NC(O)} = -3,01$ ppm,
 $\delta_{(CH_3)_2NAs} = -2,80$ ppm.

$C_{16}H_{36}As_2N_{10}O_8S_2$ (710,50)

Ber. C 27,04 H 5,07 As 19,71 N 9,01 S 21,12,
Gef. C 26,6 H 5,6 As 19,2 N 9,0 S 20,9.

2.4-Dimethylamino-1.3-dimethylcarbamoylcyclo-diarsazan (4)

In einem 250 ml Dreihalskolben werden 100 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und aus zwei Tropftrichtern werden 4,6 g (0,04 Mol) $(CH_3)_3SiNCO$ und 8,3 g (0,04 Mol) $As[N(CH_3)_2]_3$ gleichzeitig zugetropft. Anschließend kocht man 6 h lang am Rückfluß. Nach dem Abziehen des CH_3CN bleibt ein kristalliner Feststoff zurück, der aus CH_3CN umkristallisiert wird. Schmp. 120–122 °C. Ausbeute: 5,4 g (66%). 4 entsteht auch bei der Reaktion von $Si(NCO)_4$ und $As[N(CH_3)_2]_3$, wenn die Verbindungen unter gleichen Bedingungen im Molverhältnis 1:4 umgesetzt werden.

IR (Nujol): $C=O$ 1600 cm^{-1} .

1H -NMR: $\delta_{(CH_3)_2NC(O)} = -2,88$ ppm,
 $\delta_{(CH_3)_2NAs} = -2,82$ ppm.

$C_{10}H_{24}As_2N_6O_2$ (409,94)

Ber. C 29,26 H 5,85 As 36,58 N 20,48,
Gef. C 28,8 H 5,9 As 36,0 N 19,9.

Für die großzügige Förderung der Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

¹ H. W. ROESKY und G. SIDIROPOULOS, *Angew. Chem.* **88**, 759 [1976].

² H. W. ROESKY und G. SIDIROPOULOS, *Chem. Ber.*, im Druck.

³ G. WITTIG und G. GEISSLER, *Liebigs Ann. Chem.* **580**, 44 [1953].

⁴ G. WITTIG und U. SCHÖLLKOPF, *Chem. Ber.* **87**, 1318 [1954].

⁵ G. OERTEL, H. MALZ und H. HOLTSCHMIDT, *Chem. Ber.* **97**, 891 [1964].

⁶ H. VETTER und H. NÖTH, *Z. Naturforsch.* **19b**, 167 [1972].

⁷ H. W. ROESKY und O. PETERSEN, *Angew. Chem.* **84**, 946 [1972].

⁸ F. KOBER, *Chemiker-Ztg.* **100**, 313 [1976].

⁹ I. HAIDUC, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*. Wiley, New York 1970.

¹⁰ K. MOEDRITZER, *Chem. Ber.* **92**, 2637 [1959].