

Darstellung und dynamisches Verhalten von Mono-cyclopentadienylarsinen

Peter Jutzi* und Manfred Kuhn

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 20. Dezember 1973

Mono-cyclopentadienylarsine (**3a–e**) werden durch Umsetzung von Cyclopentadienyltrimethylsilan (**1**) oder Cyclopentadienyllithium (**5**) mit den Halogenarsinen **2a–e** dargestellt. Sie sind äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich und thermisch instabil. Es liegen σ -gebundene Cp-Liganden und Moleküle mit fluktuierender Struktur vor. Die Geschwindigkeit der entarteten metallotropen Umlagerungen wird durch die anderen Liganden am Arsenatom beeinflusst.

Preparation and Dynamic Behaviour of Mono-cyclopentadienylarsines

Mono-cyclopentadienylarsines (**3a–e**) are synthesized by the reaction of cyclopentadienyltrimethylsilane (**1**) or cyclopentadienyllithium (**5**) with the halogenoarsines **2a–e**. They are very sensitive against air and moisture and thermally unstable. The cp-ligands are σ -bonded; the molecules have a fluxional structure. The rapidity of the degenerate metallotropic rearrangements is influenced by the other ligands on the arsenic atom.

Die bisher bekannten Vb-element-substituierten Cyclopentadiene haben verschiedenartige Strukturen. Während beim Tri-cyclopentadienylarsin¹⁾ und auch beim Cyclopentadienyldifluorphosphin²⁾ fluktuierende Dienstrukturen gefunden wurden, liegen im schwarzen Tri-cyclopentadienylbismutin¹⁾ π -gebundene Cp-Ringe vor. Beim Tri-cyclopentadienylstibin und auch bei der orangefarbigem Modifikation des Tri-cyclopentadienylbismutins wird ein rascher Wechsel zwischen σ - und π -gebundenen Cp-Liganden diskutiert¹⁾.

Wir berichten über die Synthese von Mono-cyclopentadienylarsinen mit arsenständigen Halogen- und Methylgruppen sowie über den Einfluß dieser Liganden auf das dynamische Verhalten der Cp-Arsine.

Darstellung

Mono-cyclopentadienylarsine haben wir auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Aufgrund der leichten Spaltbarkeit der (Cp)C–Si-Bindung im Cyclopentadienyltrimethylsilan (**1**) und der großen Bildungstendenz von Silicium-Halogen-Bindungen³⁾ führt die Umsetzung von **1** mit den Arsentrihalogeniden **2a–c** schon unter sehr

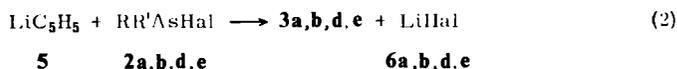
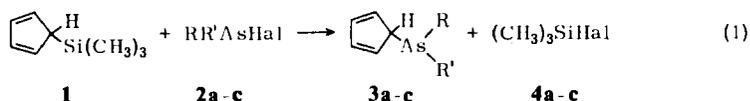
1) B. Deubzer, M. Elian, E. O. Fischer und H. P. Fritz, Chem. Ber. 103, 799 (1970).

2) J. E. Bentham, E. A. V. Ebsworth, H. Moretto und D. W. H. Rankin, Angew. Chem. 84, 683 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 11, 640 (1972).

3) P. Jutzi, M. Kuhn und R. Sauer, unveröffentlicht.

milden Bedingungen zu einem Ligandenaustausch; hierbei entstehen nahezu quantitativ neben den Trimethylhalogensilanen **4a–c** die gewünschten Cyclopentadienyldihalogenarsine **3a–c**. Diese Reaktionen können sehr gut $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden.

Ferner gelingt die Synthese von Mono-cyclopentadienylarsinen nach einem Reaktionsprinzip, das bereits von *Fischer*¹⁾ zur Darstellung der Metall-tricyclopentadienyle des Arsens, Antimons und Wismuts angewandt worden ist: Bei der homogen geführten Umsetzung von Cyclopentadienyllithium (**5**) mit **2a** und **2b** sowie mit Methylchlorarsin (**2d**) und Dimethylchlorarsin (**2e**) in Tetrahydrofuran bei etwa 0°C entstehen die Cyclopentadienylarsine **3a, b, d** und **e**.



| 2,3,4,6 | R | R' | Hal |
|----------------|-----------------|-----------------|-----|
| a | Cl | Cl | Cl |
| b | Br | Br | Br |
| c | F | F | F |
| d | CH ₃ | Cl | Cl |
| e | CH ₃ | CH ₃ | Cl |

Die erstmals dargestellten Mono-cyclopentadienylarsine **3** sind farblose, relativ viskose Flüssigkeiten, die sich in den üblichen aprotischen organischen Solventien gut lösen. Sie erweisen sich als äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Geringste Spuren führen bereits zu Zersetzungsreaktionen, die durch auftretende Dunkelfärbung und zunehmende Viskosität sofort zu erkennen sind. Die Verbindungen sind auch thermisch recht unbeständig, was ihre Handhabung sehr erschwert. Sie polymerisieren bereits bei Raumtemperatur, wobei die Polymerisationsneigung mit zunehmender Halogensubstitution am Arsenatom in der Reihenfolge **3e** < **3d** < **3b** \approx **3a** < **3c** zunimmt. Die destillative Reinigung dieser Substanzen ist deshalb mit Ausbeuteverlusten durch teilweise Zersetzung verbunden. Das nach Gl. (1) dargestellte CpAsF₂ (**3c**) ist bereits so instabil, daß uns seine Reindarstellung (Abtrennung von (CH₃)₃SiF und geringen Mengen Cp₂AsF unter vermindertem Druck) bisher noch nicht gelungen ist. Das Vorliegen von **3c** wird jedoch durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Hinweise und durch das Massenspektrum belegt. Bei -78°C sind die Cp-Arsine **3a–e** über längere Zeit unzersetzt haltbar.

Die Verbindungen **3d** und **3e** können grundsätzlich auch nach Gl. (1) hergestellt werden. Für eine vollständige Umsetzung sind in diesen Fällen allerdings längere Reaktionszeiten und höhere Reaktionstemperaturen erforderlich, was mit erheblichen Ausbeuteverlusten verbunden ist. Zweckmäßigerweise werden deshalb **3a, 3b** und **3c** nach Gl. (1), **3d** und **3e** nach Gl. (2) hergestellt.

Struktur und dynamisches Verhalten

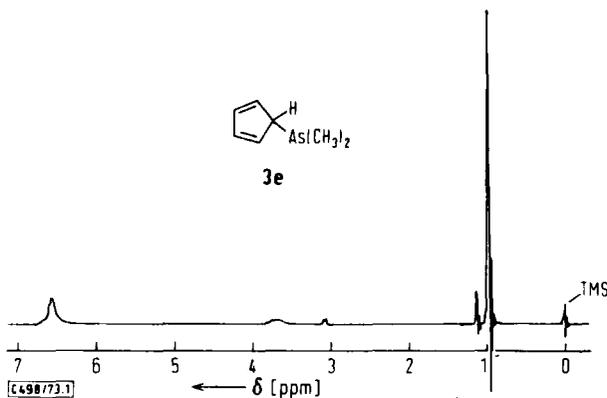
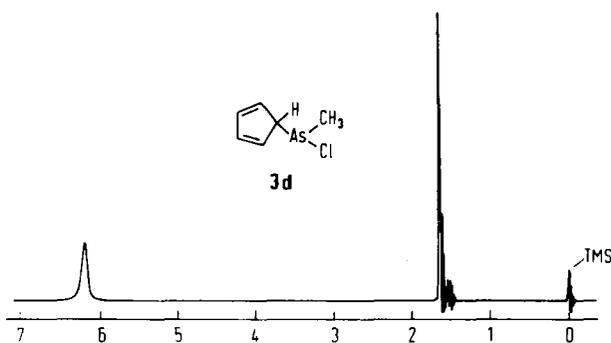
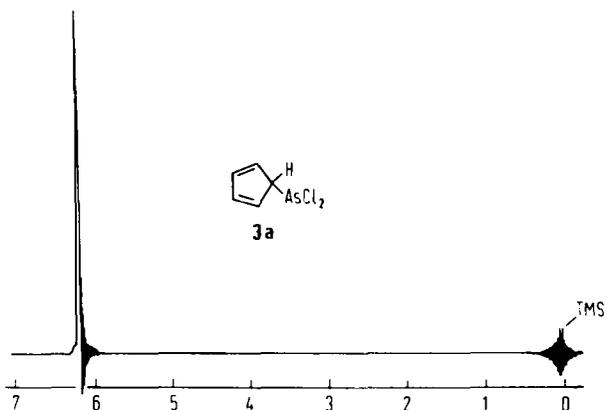
Die unter nahezu gleichen Bedingungen aufgenommenen Massenspektren von **3a**–**e** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie zeigen mit Ausnahme von **3b** die erwarteten Molekülionen und die entsprechenden Isotopenverteilungen, weisen aber auf keinen bevorzugten Fragmentierungsprozeß hin. In wechselnder Reihenfolge werden As–Cp-, As–Hal- und As–CH₃-Bindungen gespalten. Das bei der thermischen Zersetzung von Cp-Arsinen zu beobachtende Arsen tritt in den Massenspektren von **3a**, **3b** und **3c** als As₄-Einheit auf.

Tab. 1. Massenspektren der Verb. **3a**, **b**, **c**, **d** und **e** (Elektronenenergie 70 eV, Elektronenemission 260 bzw. 280 μ A, Elektronenstoßquelle 210°C)

| Verb. | <i>m/e</i> | Ion ⁺ | Intensität (%) | Verb. | <i>m/e</i> | Ion ⁺ | Intensität (%) |
|-----------|-------------------------------|---|----------------|-----------|------------|------------------------------------|----------------|
| 3a | 300 | As ₄ | 1 | 3d | 192 | C ₆ H ₈ AsCl | 19 |
| | 214 | C ₅ H ₅ AsCl ₂ | 2 | | 190 | | 57 |
| | 212 | | 3 | | 177 | C ₅ H ₅ AsCl | 34 |
| | 210 | | 5 | | 175 | | 100 |
| | 177 | C ₅ H ₅ AsCl | 2 | | 155 | C ₆ H ₈ As | 35 |
| | 175 | | 6 | | 127 | CH ₃ AsCl | 16 |
| | 149 | AsCl ₂ | 9 | | 125 | | 43 |
| | 147 | | 100 | | 112 | AsCl | 7 |
| | 145 | | 15 | | 110 | | 20 |
| | 65 | C ₅ H ₅ | 14 | | 65 | C ₅ H ₅ | 14 |
| 3b | 300 | As ₄ | 4 | 3e | 170 | C ₇ H ₁₁ As | 56 |
| | 237 | AsBr ₂ | 5 | | 155 | C ₆ H ₈ As | 100 |
| | 235 | | 10 | | 140 | C ₅ H ₅ As | 22 |
| | 233 | | 5 | | 105 | C ₂ H ₆ As | 14 |
| | 221 | C ₅ H ₅ AsBr | 2 | | | | |
| | 219 | | 2 | | | | |
| | 156 | AsBr | 2 | | | | |
| | 154 | | 2 | | | | |
| 65 | C ₅ H ₅ | 100 | | | | | |
| 3c | 300 | As ₄ | *) | | | | |
| | 178 | C ₅ H ₅ AsF ₂ | | | | | |
| | 113 | AsF ₂ | | | | | |
| | 94 | AsF | | | | | |
| | 65 | C ₅ H ₅ | | | | | |

*) Intensitätsangabe nicht sinnvoll, da **3c** nicht rein vorliegt.

Aus IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 2, Abb.) geht hervor, daß in Verbindungen des Typs **3** die Arsenatome an die Cp-Ringe σ -gebunden sind; es treten hauptsächlich die über den sp³-Kohlenstoff verknüpften Isomeren auf. Die bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren bestätigen die fluktuierende Struktur dieser Verbindungen und zeigen, daß die Geschwindigkeit der hierfür verantwortlichen Metallotropie von den weiteren Substituenten am Arsen merklich beeinflusst wird. Bei **3e** treten die Resonanzen für die Methin- und Methylenprotonen



¹H-NMR-Spektren von 3a, 3d und 3e

noch getrennt und in Form breiter, nicht aufgelöster Signale auf, wie man es für den Fall erwartet, daß die Dimethylarsengruppe relativ langsam über sigmatrope Verschiebungen um den Cp-Ring wandert. Bei 3d erfolgt diese Wanderung bei Raumtemperatur gerade so schnell, daß für alle Cp-Protonen der Koaleszenzpunkt erreicht wird. Noch schneller verläuft die Metallotropie bei 3a und 3b, so daß für alle Cp-

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (60 MHz, gemessen in CCl_4 , δ -Werte in ppm von TMS intern zu niedrigeren Feldstärken) und IR-Daten (C—H-Valenzschwingungsbereich, gemessen in Substanz, 0.025 mm Schichtdicke) von **3a**, **b**, **d** und **e**

| | Methin-H | Methylen-H | As—CH ₃ | $\nu\text{C—H}$ [cm^{-1}] |
|-----------|-------------|-------------|--------------------|---|
| 3a | | 6.23 | | 3115 w, 3096 sh, 3055 s, 2960 ss, 2905 ss |
| 3b | | 6.28 | | 3120 m, 3090 s, 3063 s, 3005 sh, 2973 ss, 2905 ss, 2808 m |
| 3d | | 6.3[5]Koal. | 1.63[3] | 3105 w, 3070 m, 2950 s, 2865 m |
| 3e | 6.57[4]SP*) | 3.8[1]SP*) | 1.13[6] | 3108 m, 3080 s, 2958 s, 2900 sh |

*) SP = Signalschwerpunkt.

Protonen nunmehr ein scharfes Resonanzsignal beobachtet wird. Zunehmende Halogensubstitution senkt somit die Energiebarriere für diese entarteten Umlagerungen. Die in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3d** und **3e** auftretenden Signale mit niedriger Intensität im As—CH₃-Bereich und bei 3.07 ppm in **3e** sind vermutlich auf geringe Anteile von anderen Isomeren zurückzuführen. Diese können durch Prototropievorgänge entstehen, die bei Raumtemperatur noch sehr langsam ablaufen und somit keine magnetische Ausmittelung der Resonanzsignale zur Folge haben.

σ - und π -gebundene Cp-Liganden unterscheiden sich auch sehr deutlich in ihren IR-Spektren^{1,4)}. Im Bereich der C—H-Valenzschwingungen sind nach gruppentheoretischen Auswahlregeln für π -gebundene Cp-Liganden mit lokaler C_{5v} -Symmetrie zwei Schwingungen ($A_1 + E_1$), für σ -gebundene mit lokaler C_5 -Symmetrie fünf Schwingungen ($3A' + 2A''$) zu erwarten. In Tab. 2 sind für die Verb. **3a**, **b**, **d** und **e** die im Bereich um 3000 cm^{-1} auftretenden Absorptionen aufgeführt. Sie bestätigen eindeutig das Vorliegen σ -gebundener Cp-Liganden.

Wir danken Herrn N. Pelz für die Aufnahme von Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Argonatmosphäre durchgeführt. Für die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stand ein Varian T 60 (60 MHz)-Spektrometer, für IR-Spektren ein Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 457 und für Massenspektren ein Gerät SM 1-BH der Firma Varian-MAT zur Verfügung. C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Halogenwerte wurden nach Wurzschnitt-Aufschluß durch anschließende Titration nach Volhard erhalten. Molekül-Massen wurden massenspektrometrisch ermittelt.

Cyclopentadienyldichlorarsin (**3a**), -dibromarsin (**3b**) und -difluorararsin (**3c**) nach Gl. (1), s. Tab. 3: Zu vorgelegtem **2a—c** werden unter Rühren und Eiskühlung äquimolare Mengen an Verb. **1** gegeben. Die Reaktionsmischung wird solange im Kühlschranks aufbewahrt ($\approx 2\text{d}$), bis $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vollständiger Umsatz nachgewiesen werden kann. Anschließend wird **4a—c** i. Ölpumpenvak. bei 0°C abgezogen; der Rückstand wird fraktio-

⁴⁾ A. Davison und P. E. Rakita, Inorg. Chem. **9**, 289 (1970).

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung von 3a-e

| | 1 g (mmol) | C_5H_6 g (mmol) | 2a-d | g (mmol) | Reinausb. nach Dest. g (%) | Sdp. °C/Torr | Summenformel (Mol.-Masse) | Analysen C H Hal |
|-----------|----------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------|-------------------------------|-----------------|--|---|
| 3a | 4.15 (30) | — | AsCl ₃ | 5.44 (30) | 1.6 (25) | 40/0.3 | C ₅ H ₅ AsCl ₂ (210.9) | Ber. 28.47 2.38 33.61 Gef. 27.74 2.65 31.8 |
| 3b | 5.53 (40) | — | AsBr ₃ | 12.60 (40) | 4.8 (40) | 68-71/0.04 | C ₅ H ₅ AsBr ₂ (299.8) | Ber. 20.02 1.68 53.30 Gef. 19.57 1.39 53.1 |
| 3c | 21.40 (156) | — | AsF ₃ | 20.60 (156) | — | Polym. | C ₅ H ₅ AsF ₂ (178.0) | |
| 3d | — | 2.98 (45) | CH ₃ AsCl ₂ | 6.43 (40) | 4.8 (63) | 64/9 | C ₆ H ₉ AsCl (190.5) | Ber. 37.83 4.23 18.61 Gef. 37.36 4.14 17.2 |
| 3e | — | 3.30 (50) | (CH ₃) ₂ AsCl | 7.10 (50) | 6.9 (81) | 61/18 | C ₇ H ₁₁ As (170.1) | Ber. 49.43 6.51 — Gef. 49.07 6.63 — |

niert destilliert, wobei der Destillationskolben jeweils in ein vorgewärmtes Ölbad getaucht wird, um durch schnellere Destillation Ausbeuteverluste infolge von Polymerisation möglichst niedrig zu halten. Verb. **3c** polymerisiert bei Destillationsversuchen (Ölbadtemp. $\approx 30^\circ\text{C}$) vollständig, läßt sich jedoch in der Reaktionslösung spektroskopisch nachweisen.

Cyclopentadienylmethylchlorarsin (3d) und Cyclopentadienyldimethylarsin (3e) nach Gl. (2), s. Tab. 3: Aus Cyclopentadien und der äquivalenten Menge einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung wird in 60 ml THF bei $\approx -60^\circ\text{C}$ eine Lösung von **5** hergestellt. Diese Lösung wird bei 0°C unter Rühren zu einer Mischung von **2d, e** in 20 ml THF getropft. Anschließend werden die Lösungsmittel bei 0°C i. Ölpumpenvak. abgezogen, der verbleibende Rückstand wird fraktioniert destilliert.

[498/73]