

Cyclische Kupfer- und Silber-Komplexe eines Arsen-ylids

Hubert Schmidbaur* und Wolfgang Richter

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 4. Februar 1975

Durch die Reaktion von Trimethylarsonium-methylid mit Kupfer(I)-chlorid und (Trimethylarasin)silber(I)-chlorid im Molverhältnis 2:1 wurden unter Umylidierung und Abspaltung von Tetramethylarsonium-chlorid die neuen Heterocyklen des dimeren Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-[dimethylarsonium-bis(methylids)] erhalten (1 und 2). Diese Verbindungen enthalten die ungewöhnlich stabilen As-CH₂-Cu- und As-CH₂-Ag-Struktureinheiten, die u. a. durch ^{107,109}Ag-C-¹H-Kopplungen direkt nachweisbar sind.

Cyclic Copper and Silver Complexes of an Arsenic Ylide

The copper and silver dimethylarsonium bis(methylide) dimers have been obtained as novel heterocycles by reaction between trimethylarsonium methylide and CuCl or (CH₃)₃AsAgCl in a 2:1 molar ratio. In this transylidation process tetramethylarsonium chloride is formed as the by-product. The title compounds contain As-CH₂-Cu and As-CH₂-Ag units of unusual stability, which can be identified, for instance, by ^{107,109}Ag-C-¹H coupling.

Die Chemie der Arsen-ylide ist im Gegensatz zu der der Phosphor-ylide noch sehr wenig studiert worden, und die bisher bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse sind nur von geringer Bedeutung für die organische Synthese. Koordinationsverbindungen oder andere anorganische Derivate fehlen fast gänzlich^{1,2)}.

Zahlreiche Arbeiten aus mehreren Laboratorien haben in letzter Zeit aber gezeigt, daß Phosphor-ylide mit den meisten Metallen verschiedene Typen von Komplexen zu bilden vermögen, deren metallorganische Strukturelemente sogar von ungewöhnlicher Stabilität sind³⁾. In solchen Koordinationsverbindungen können die Ylide sowohl als einzähnige als auch als brückenständig oder chelatisierend zweizähnige Liganden auftreten⁴⁾.

In Fortführung dieser Untersuchungen wurde jetzt erstmals das Trimethylmethylenarosan⁵⁾ hinsichtlich seiner komplexbildenden Eigenschaften überprüft. Dieses einfachste Arsen-ylid ist erst vor wenigen Jahren in reiner Form dargestellt worden⁵⁾ und wurde seither nur wenig weiter studiert⁶⁻⁸⁾. Um günstige Voraussetzungen zu gewähr-

¹⁾ Nomenklatur-Alternative: Trimethylarsonium-methylid.

²⁾ A. W. Johnson, Ylid Chemistry, Academic Press, New York 1966.

³⁾ G. O. Doak und L. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Interscience, New York 1972.

⁴⁾ H. Schmidbaur, Accounts Chem. Res. 8, 62 (1975).

⁵⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und M. Heimann, Chem. Ber. 107, 3697 (1974), dort frühere Literatur.

⁶⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Inorg. Chem. 7, 168 (1968).

⁷⁾ H. Schmidbaur und W. Richter, Angew. Chem. 87, 204 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 183 (1975).

⁸⁾ K. A. Ostoja Starzewski, W. Richter und H. Schmidbaur, unveröffentl. photoelektronenspekt. Untersuchungen, Chem. Ber., im Druck.

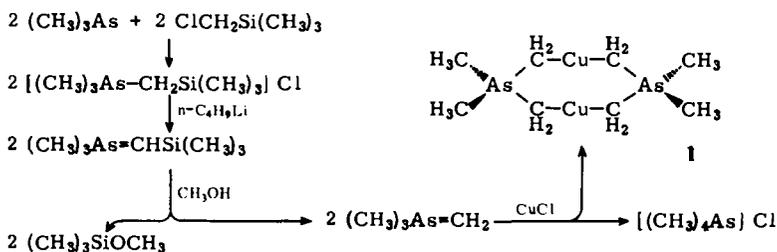
⁹⁾ H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler, Chem. Ber. 108, 2649 (1975), vorstehend.

leisten, lag es nahe, zunächst die d^{10} -konfigurierten Ionen der Münzmetalle, Cu^I , Ag^I und Au^I , zu wählen. Es zeigte sich, daß mit den beiden erstgenannten in der Tat Produkte erhalten werden können, die den mit Phosphor-yliden hergestellten Komplexen weitgehend entsprechen.

Dimeres Kupfer(I)-[dimethylarsonium-bis(methylid)] (1)

Zur Darstellung eines Kupfer(I)-Komplexes des Trimethylarsonium-methylids ist es zwar möglich, von diesem Ylid in freier Form auszugehen und es mit einem Kupfer(I)-Salz umzusetzen. Da jedoch das freie Ylid wesentlich weniger beständig und schwerer zu handhaben ist als seine silylierte Vorstufe⁵⁾, ist es von Vorteil, das aus letzterer gewonnene Ylid sofort *in situ* weiterreagieren zu lassen.

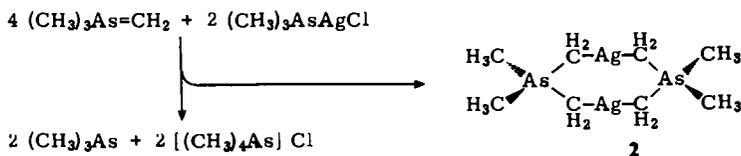
Es wurde deshalb das aus Trimethyl(trimethylsilylmethylen)arsoran und Methanol bei tiefen Temperaturen dargestellte entsilylierte Ylid in der erhaltenen Lösung mit wasserfreiem Kupfer(I)-chlorid versetzt. Unter Beibehaltung der Kühlung trat im Laufe von 24 Stunden Reaktion ein, die bei einem Ansatz im Molverhältnis 2:1 in guten Ausbeuten unter Umylidierung und Abspaltung von Tetramethylarsonium-chlorid zum gewünschten Heterocyclus führte:



1 kann aus Toluol in der Kälte als farbloses kristallines Material erhalten werden, das bis ca. 98°C thermisch stabil ist, von Luft und Feuchtigkeit aber praktisch momentan unter Verfärbung zersetzt wird.

Dimeres Silber-[dimethylarsonium-bis(methylid)] (2)

Die Synthese der analogen Silberverbindung gelingt nach dem gleichen Verfahren, jedoch geht man dabei besser vom Trimethylarsin-Komplex des Silberchlorids aus. Im Zuge der Reaktion wird das Trialkylarsin aus seinem Komplex entbunden. Da Trialkylphosphine mit Arsen-yliden unter Alkylenübertragung reagieren⁵⁾, kann im übrigen nicht mit gleichem Erfolg auch mit Phosphinkomplexen des Silbers gearbeitet werden.



2 kann wie **1** aus Toluol (nach Ätherzusatz) als farblose kristalline Substanz erhalten werden, die aber sowohl thermisch als auch chemisch wesentlich beständiger ist. So kann

es mit nur geringer Zersetzung i. Vak. bei 150°C sublimiert werden und ist nur wenig luftempfindlich. Seine Löslichkeit ist deutlich geringer als die von **1**.

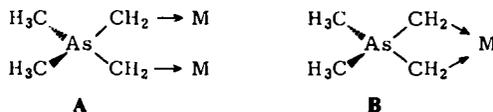
Spektren und Struktur der Verbindungen

Die *Massenspektren* von **1** und **2** zeigen beide mit hoher Intensität das Molekül-Ion der Dimeren in den für zwei Metalle erwarteten Isotopenverteilungsmustern. Sie entsprechen damit denen der analogen Phosphorverbindungen, die das gleiche Erscheinungsbild ergeben hatten⁴⁾.

Eine ähnlich weitgehende Übereinstimmung ergibt sich bei den *Infrarotspektren*, die erst im langwelligen Bereich deutlich differieren, wo die Metall-Kohlenstoff-Schwingungen wegen der Massenunterschiede der Metalle stärker voneinander abweichen. Der Vergleich mit den Spektren der Phosphor-ylide läßt darüber hinaus vor allem im Bereich der Methyl-Deformations-, -Pendel- und -Streckschwingungen die Konsequenzen der P/As-Substitution erkennen. An einer Strukturanalogie ist wegen der Ähnlichkeit der Spektren aber nicht zu zweifeln.

Die ¹H-NMR-Spektren beweisen für die benzolischen und toluolischen Lösungen von **1** die Strukturäquivalenz aller Methylen- bzw. Methylwasserstoffatome, für die nur je ein scharfes Singulett registriert wird. Das Spektrum der Silberverbindung zeigt die ¹H-Resonanz der CH₂-Gruppen als verbreitertes 1:1-Dublett. Diese Aufspaltung erklärt sich aus der Spin-Spin-Kopplung der Wasserstoffatome mit den Silberisotopen ¹⁰⁷Ag und ¹⁰⁹Ag (je *s* = 1/2 und je ca. 50proz. Häufigkeit), die bei der analogen Phosphor-ylid-Verbindung erstmals beobachtet worden ist⁹⁾. Die Signalverbreiterung ist die Folge der nicht ganz übereinstimmenden Kernmomente der Silberisotope (*J/J'* sollte 1.04 sein) und der Erweiterung des Spinsystems durch geringe weiterreichende Kopplungen. Das Spektrum ist im Bereich von -40 bis +40°C temperaturunabhängig. Bei noch tieferen Temperaturen ist die Löslichkeit von **2** in Toluol schon sehr stark verringert.

Die analytischen und spektroskopischen Daten lassen keinen Zweifel daran, daß in beiden Arsen-ylid-Komplexen strukturelle Gegebenheiten vorliegen wie bei den zugehörigen Phosphor-ylid-Komplexen, von denen die Kupferverbindung auch bereits einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen worden ist¹⁰⁾. Damit ist nachgewiesen, daß Dimethylarsonium-bis(methylyd)-Einheiten als Brückenligand zwischen Metallatomen fungieren können (A). Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob auch die Chelatfunktion (B) beobachtet werden kann:



Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*. Den Herren *M. Barth* und *K. Wagner* danken wir für die Ausführung der Elementaranalysen.

⁴⁾ Trotz dreimaliger Bestimmung keine besseren Werte.

⁹⁾ *H. Schmidbaur, J. Adlkofer und W. Buchner*, *Angew. Chem.* **85**, 448 (1973); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **12**, 415 (1973).

¹⁰⁾ *G. Nardin, L. Randaccio und F. Zangrando*, *J. Organomet. Chem.* **74**, C 23 (1974).

Experimenteller Teil

Dimeres Kupfer(1)-[dimethylarsonium-bis(methylid)] (1): Zu einer Lösung von 5.47 g Trimethyl(trimethylsilylmethylen)arsoran¹¹⁾ in 30 ml reinstem Toluol wird bei -30°C unter Rühren langsam die Lösung von 0.83 g wasserfreiem Methanol in 15 ml Toluol gegeben (je 26.5 mmol). Das Reaktionsgefäß soll gegen Licht und durch leichten Stickstoffüberdruck gegen das Eindringen von Luft geschützt sein. Nach 20 min kann portionsweise aus einer Einwurfbirne 1.5 g reines CuCl zugeführt werden (15.2 mmol, geringer Überschuß). Dabei läßt man unter Rühren die Temp. auf 0°C steigen. Nach einer Reaktionszeit von 1 d wird abfiltriert und der Niederschlag von $[(\text{CH}_3)_4\text{As}]\text{Cl}$ (IR) mit Toluol nachgewaschen. Beim Einengen des Filtrats i. Vak. und Kühlen auf -78°C kristallisiert das Produkt. Es wird kalt filtriert, mit Petroläther ($40-60^{\circ}\text{C}$) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.4 g (54%); Zers.-Temp. 98°C ; nicht ohne Zersetzung sublimierbar.

MS (70 eV): $m/e = 394 \text{ M}^+$ (Cu^{63} , Cu^{65}), 349 ($\text{M}^+ - 3\text{CH}_3$). — $^1\text{H-NMR}$ (in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$, TMS int., 35°C): $\delta\text{H}_3\text{C}$ 1.02 ppm, s, 3H; CH_2 0.75, s, 2H. — IR (Nujol): νCuC_2 532 und 486 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{As}_2\text{Cu}_2$ (393.2) Ber. C 24.44 H 5.13 Gef. C 25.90*¹⁾ H 5.29

Dimeres Silber(1)-[dimethylarsonium-bis(methylid)] (2): Wie für 1 beschrieben wird eine Lösung von 25 mmol $(\text{CH}_3)_3\text{As}=\text{CH}_2$ in 20 ml Toluol bereitet und diese unter Kühlung auf -30°C mit einer Lösung von 2.6 g (Trimethylarsin)silber(1)-chlorid¹²⁾ (9.9 mmol) in 20 ml Toluol versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls wie bei 1, doch wird zur leichteren Kristallisation dem Toluol am Schluß etwas Diäthyläther zugesetzt. Ausb. 1.55 g (72%). Zers.-Temp. $\approx 180^{\circ}\text{C}$, Subl. $150^{\circ}\text{C}/0.1 \text{ Torr}$. In benzolischer und toluolischer Lösung zersetzlich. Nach einigen Stunden wird ein Silberspiegel beobachtet.

MS (70 eV): $m/e = 482 \text{ M}^+$ (Ag^{107} , Ag^{109}), 467 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$). — $^1\text{H-NMR}$ (in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, TMS int., 35°C): δCH_3 1.12, s, 3H; CH_2 0.73, d, 2H; $J(\text{HC Ag})$ 8.3 Hz. (Das Dublett ist verbreitert.) — IR (Nujol): νAgC_2 490 und 455 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Ag}_2\text{As}_2$ (481.8) Ber. C 19.94 H 4.18 Gef. C 19.99 H 3.71

¹¹⁾ N. E. Miller, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965).

¹²⁾ H. Schmidbaur, J. Adlkofer und K. Schwirten, Chem. Ber. 105, 3382 (1972). Der Arsinkomplex wurde wie der dort angegebene Phosphinkomplex hergestellt.