

## Synthese und Struktur eines cyclischen achtgliedrigen Diarsans

William S. Sheldrick<sup>a</sup>, Hamid Zamankhan<sup>b</sup> und Herbert W. Roesky<sup>b\*</sup>

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH<sup>a</sup>,  
D-3300 Braunschweig-Stöckheim, und  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Frankfurt/M.<sup>b</sup>,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/M. 50

Eingegangen am 19. März 1980

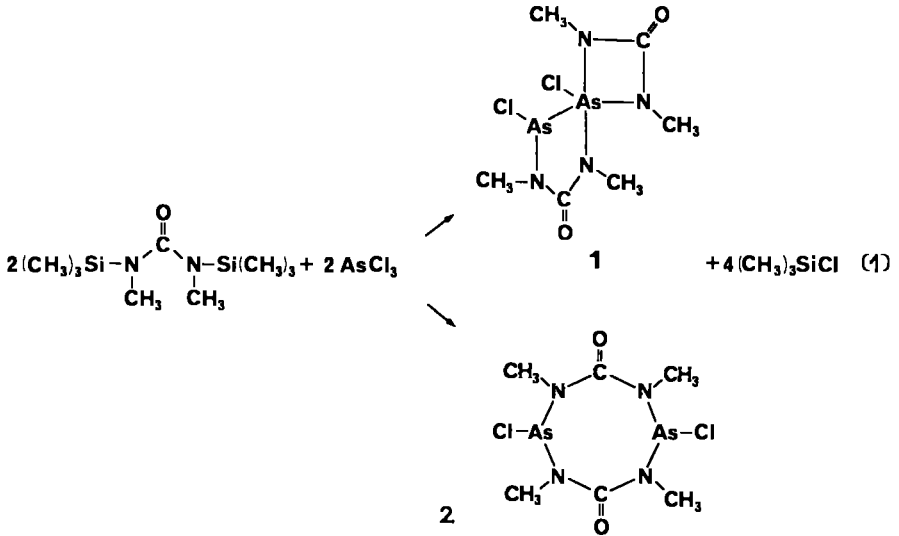
Bei der Umsetzung von *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoff mit Arsentrichlorid entsteht der Heterocyclus **2**. Die Struktur wurde durch eine Röntgenanalyse belegt. Der achtgliedrige Ring hat eine Wannenkongformation. Transannulare Wechselwirkungen werden zwischen den Arsen- und Stickstoffatomen beobachtet. Der intramolekulare As...As-Abstand beträgt 325.6 (1) pm. Die Pyrolyse von **2** führt zum sechsgliedrigen Heterocyclus **3**.

### Synthesis and Structure of a Cyclic Eight-membered Diarsane

The reaction of *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)urea with arsenic trichloride results in the formation of a heterocycle **2**. The structure was established by X-ray analysis. The eight-membered ring has a boat conformation. Transannular interactions were observed between the arsenic and nitrogen atoms. The intramolecular As...As distance is 325.6 (1) pm. The pyrolysis of **2** yields the six-membered heterocycle **3**.

Bei der Reaktion von Phosphanen mit silylierten Harnstoffen haben wir die Bildung von  $\lambda^3\text{P} - \lambda^5\text{P}$ -Bindungen beobachtet<sup>1,2</sup>. Das Phosphoratom mit der Koordinationszahl 5 befindet sich dabei im spirocyclischen Zentrum eines vier- und fünfgliedrigen Ringes. Überträgt man diese Reaktion auf die homologen Arsenverbindungen, so wäre der in (1) angegebene Reaktionsverlauf denkbar.

In Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag **1** ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Methylenchlorid. Man findet bei Raumtemperatur zwei Resonanzsignale ( $\delta = 3.22, 3.42$ ) für die Methylprotonen im Intensitätsverhältnis 1:1. Temperaturabhängige NMR-Messungen in Acetonitril zeigten, daß sich die Verbindung hierbei zersetzt. Verschiedene Konformere von **2** können nicht ausgeschlossen werden. Bei der osmometrischen Molmassebestimmung in Chloroform erhält man 400, dies entspricht der geforderten Molmasse. Massenspektroskopische Untersuchungen ergeben dagegen keinen Hinweis auf **1** oder **2**. Als Ion mit der höchsten Masse wird für  $m/e = 196$  die halbe Molekülmasse gefunden. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen der homologen Phosphorverbindungen. Es wäre jedoch denkbar, daß sich **1** oder **2** zersetzt und der viergliedrige Ring in die Gasphase übergeht. Einen Anhaltspunkt für eine As-As-Bindung konnten wir aufgrund massenspektroskopischer Untersuchungen nicht erhalten.



Im Gegensatz dazu ist das IR-Spektrum sowohl mit dem Konstitutionsvorschlag 1 als auch mit 2 vereinbar. Im Bereich der CO-Valenzschwingungen findet man zwei Absorptionen bei  $1730$  und  $1680 \text{ cm}^{-1}$ . Vergleichsweise werden in den homologen Phosphorverbindungen<sup>2)</sup> für die viergliedrigen Ringe die Absorptionen zwischen  $1780$  und  $1748 \text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit der Substituenten gefunden. Für den viergliedrigen arsenhaltigen Ring in 1 würde man danach aber eine bei höheren Wellenzahlen auftretende CO-Valenzschwingung vermuten. Der achtgliedrige Ring 2 mit nicht äquivalenten CO-Gruppen wäre ebenfalls denkbar.

### Beschreibung der Molekülstruktur

Nach der Röntgenstrukturanalyse hat das hier erhaltene Produkt die Konstitution des achtgliedrigen Ringes 2, der in Abb. 1 dargestellt ist. In Tab. 1 sind die Bindungslängen und -winkel angegeben. Der achtgliedrige Ring nimmt dabei eine Wann-

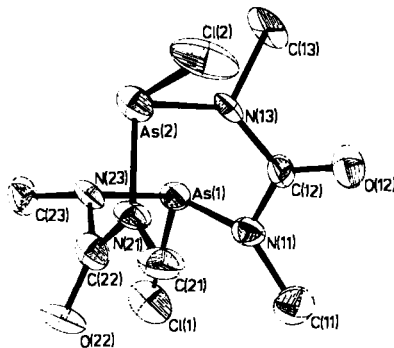


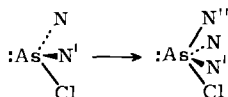
Abb. 1. ORTEP-Plot von 2

Konformation ein. Die Abstände von der Kleinsten-Quadrat-Ebene durch As(1), N(13), As(2), N(23) betragen: As(1) 2.3, N(11) – 154.4, C(12) – 127.2, N(13) – 2.3, As(2) 2.4, N(21) – 158.3, C(22) – 129.5, N(23) – 2.4 pm.

Tab. 1. Bindungslängen (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) in **2** mit Standardabweichungen

(a) Bindungslängen (pm)			
Cl(1) – As(1)	226.1(2)	N(11) – As(1)	183.9(6)
N(13) ... As(1)	246.7(5)	As(2) ... As(1)	325.6(1)
N(23) – As(1)	192.6(5)	C(11) – N(11)	147.4(11)
C(12) – N(11)	137.1(9)	O(12) – C(12)	120.9(9)
N(13) – C(12)	142.2(9)	C(13) – N(13)	148.8(9)
As(2) – N(13)	190.0(5)	Cl(2) – As(2)	231.7(3)
N(21) – As(2)	185.5(5)	N(23) ... As(2)	231.5(5)
C(21) – N(21)	146.9(10)	C(22) – N(21)	136.3(8)
O(22) – C(22)	121.6(8)	N(23) – C(22)	141.3(8)
C(23) – N(23)	148.1(10)		
(b) Bindungswinkel ( $^{\circ}$ )			
N(11) – As(1) – Cl(1)	95.6(2)	N(13) ... As(1) – Cl(1)	154.7(2)
N(13) ... As(1) – N(23)	79.9(2)	N(23) – As(1) – Cl(1)	95.4(2)
N(23) – As(1) – N(11)	97.0(2)	C(11) – N(11) – As(1)	129.7(5)
C(12) – N(11) – As(1)	108.9(5)	C(12) – N(11) – C(11)	118.0(6)
O(12) – C(12) – N(11)	128.1(7)	N(13) – C(12) – N(11)	107.0(6)
N(13) – C(12) – O(12)	124.7(6)	C(12) – N(13) ... As(1)	80.1(4)
C(13) – N(13) ... As(1)	134.4(5)	C(13) – N(13) – C(12)	114.3(6)
As(2) – N(13) ... As(1)	95.5(2)	As(2) – N(13) – C(12)	118.5(4)
As(2) – N(13) – C(13)	111.5(5)	N(21) – As(2) – N(13)	100.5(2)
Cl(2) – As(2) – N(13)	95.0(2)	N(21) – As(2) – Cl(2)	91.1(2)
N(23) ... As(2) – N(13)	84.5(2)	N(23) ... As(2) – Cl(2)	153.4(2)
N(23) ... As(2) – N(21)	63.0(2)	C(21) – N(21) – As(2)	132.8(5)
C(22) – N(21) – As(2)	105.4(4)	C(22) – N(21) – C(21)	121.6(6)
O(22) – C(22) – N(21)	128.1(6)	N(23) – C(22) – N(21)	105.7(5)
N(23) – C(22) – O(22)	126.2(6)	C(22) – N(23) – As(1)	117.4(4)
C(22) – N(23) ... As(2)	83.8(3)	C(23) – N(23) ... As(2)	128.8(4)
C(23) – N(23) – As(1)	110.7(4)	C(23) – N(23) – C(22)	114.2(5)
N(13) ... As(1) – N(11)	60.8(2)		

Transannulare Wechselwirkungen werden zwischen As(1) und N(13) und As(2) und N(23) beobachtet. Überraschend ist hierbei die Tatsache, daß die beiden As...N-Abstände nicht äquivalent sind. So ist As(1)...N(13) mit 246.7(5) um 15.2 pm länger als As(2)...N(23). Dieser sehr signifikante Unterschied wirkt sich auch auf die Koordinationsgeometrien der beiden Arsenatome aus. Durch die transannularen Wechselwirkungen werden die pyramidalen Geometrien an den Arsenatomen in Richtung einer pseudo-trigonal-bipyramidalen Geometrie verzerrt.

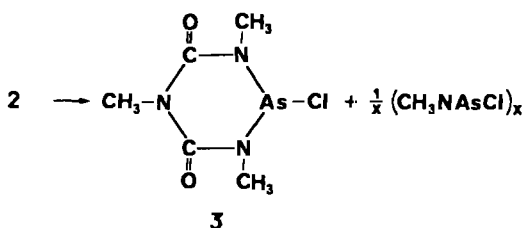


Als Folge dieser Verzerrung sollen die beiden Winkel N – As – Cl und N' – As – Cl sich in Richtung auf  $90^{\circ}$  verkleinern, der N – As – N'-Winkel dagegen sich in Richtung auf  $120^{\circ}$  vergrößern. Tatsächlich ist die Verzerrung bei As(2) weiter fortgeschritten als bei As(1), wie ein Vergleich der Bindungswinkel verdeutlicht: N(13) – As(2) – Cl(2)  $95.0(2)$ , N(21) – As(2) – Cl(2)  $91.1(2)$ , N(21) – As(2) – N(13)  $100.5(2)$ , N(23) – As(1) – Cl(1)  $95.4(2)$ , N(11) – As(1) – Cl(1)  $95.6(2)$ , N(11) – As(1) – N(23)  $97.0(2)^{\circ}$ .

Die Koordinationsgeometrie an N(11) und N(21) unterscheiden sich auch von denen an N(23) und N(13). Bei den ersten beiden Stickstoffen ist die Koordination fast trigonal, bei den letzten beiden Stickstoffen dagegen pyramidal. Die Summen der Bindungswinkel betragen 356.6 bzw. 359.8° bei N(11) und N(21), dagegen 344.3 bzw. 342.3° bei N(13) und N(23). Gleichzeitig zeigen die endocyclischen N–As- und N–C-Bindungen von N(11) und N(21) signifikant mehr Doppelbindungscharakter als die von N(13) und N(23). So sind die durchschnittlichen endocyclischen N–As- und N–C-Bindungen von N(11) und N(21) 184.7 bzw. 136.7 pm, während die von N(13) und N(23) 191.3 und 141.8 pm betragen. Der transannulare As...As-Abstand beträgt 325.6(1) pm.

Aufgrund der im festen Zustand gefundenen Wann-Konformation nehmen wir an, daß auch in Lösung bei Raumtemperatur diese Konformation vorliegt. Daraus ergeben sich unmittelbar die beiden nicht äquivalenten Methylgruppen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die relativ gute kinetische Stabilität dieser Konformation hängt wahrscheinlich mit den starken transannularen Wechselwirkungen zusammen.

Erhitzt man **2** im Vakuum auf 110°C oder unter Normaldruck auf 140–150°C, so sublimiert ein kristalliner Festkörper **3** ab.



**3** konnte bereits auf anderem Wege hergestellt werden<sup>3)</sup>. Im Gegensatz zu entsprechenden Phosphorverbindungen, die unter Pyrolysebedingungen Carbodiimid abspalten<sup>2)</sup>, beobachtet man hier eine Ringkontraktion.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Hoechst AG* für großzügige Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsbedingungen und eingesetzte Meßgeräte sind unter Lit.<sup>1)</sup> zitiert.

*2,6-Dichlortetrahydro-1,3,5,7-tetramethyl-1,3,5,7,2,6-tetraazadiarsocin-4,8(3H,7H)-dion (2)*: Zu 20 g (86 mmol) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-bis(trimethylsilyl)harnstoff in 300 ml Methylenchlorid läßt man die Lösung von 15.6 g (86 mmol) AsCl<sub>3</sub> in 50 ml Methylenchlorid tropfen. Die Reaktion ist leicht exotherm. Man läßt 2 h unter Rühren stehen. Danach wird das Lösungsmittel und entstandenes Chlortrimethylsilan i. Ölpumpenvak. abgezogen. Es bleibt ein farbloses, kristallines, äußerst hydrolyseempfindliches Produkt zurück, das sich aus ca. 80 ml Methylenchlorid umkristallisieren läßt. Ausb. 15 g (89%), Schmp. 113°C. – IR (Nujol): 2910 sst, 2850 sst, 1730 st, 1680 sst, 1450 st, 1430 s, 1415 s, 1400 m, 1380 m, 1300 sst, 1200 s, 1180 m, 1135 st, 990 s, 980 m, 910 s, 890 st, 790 st, 720 cm<sup>-1</sup> s. – <sup>1</sup>H-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 3.22, 3.42. – MS: *m/e* = 196 (M/2, 30%), 161 (As(NCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 5), 139 (AsClNCH<sub>3</sub>, 45), 110 (AsCl, 25), 104 (AsNCH<sub>3</sub>, 100).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (392.9) Ber. C 18.32 H 3.05 Cl 18.06 N 14.25  
Gef. C 18.5 H 3.1 Cl 18.0 N 14.3

*2-Chlordihydro-1,3,5-trimethyl-1,3,5,2-triazarsenin-4,6(3H,5H)-dion (3)*: 10 mmol **2** werden i. Ölpumpenvak. auf 110 °C erhitzt, dabei sublimiert **3** an einen gekühlten Sublimationsfinger. Ausb. 90%. IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und MS-Spektren stimmen mit den Angaben nach Lit.<sup>3)</sup> überein.

**Röntgenstrukturanalyse**: **2** kristallisiert orthorhombisch *Pbca* mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten  $a = 1043.5(2)$ ,  $b = 1329.4(3)$ ,  $c = 1872.5(3)$  pm,  $Z = 8$ ,  $M = 392.9$ ,  $D_{\text{ber}} = 2.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Die Intensitätsdaten von 1812 symmetrieunabhängigen Reflexen [ $F \geq 3.0 \sigma(F)$ ,  $3.5 \leq 2\theta \leq 135.0^\circ$ ] wurden auf einem Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer in  $\theta$ - $2\theta$ -Betrieb gemessen (Cu-K $\alpha$ , Graphitmonochromator). Eine empirische Absorptionskorrektur wurde angebracht, wobei die Kristalldimensionen  $0.82 \times 0.09 \times 0.10$  mm betragen. Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst (SHELX, G. M. Sheldrick) und zu  $R = 0.055$ ,  $R_w = 0.051$  verfeinert. Hierbei waren die Gewichte durch die Gleichung  $w = 2.1352 (\sigma^2(F_o) + 0.0002 F_o^2)^{-1}$  gegeben. Unter der Bedingung  $d(\text{C}-\text{H}) = 108 \pm 2$  pm wurden die Wasserstoffatome frei mit gemeinsamen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Die Nichtwasserstoffatome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die Lageparameter und Temperaturfaktoren sind aus Tab. 2–4 zu entnehmen. Die Strukturfaktorliste ist auf Wunsch bei den Autoren (WSS) abrufbar.

Tab. 2. Lageparameter der Atome in **2** mit Standardabweichungen

	x/a	y/b	z/c
AS(1)	0.1328( 1)	0.3213( 1)	3.8407( 0)
CL(1)	0.1193( 3)	0.4340( 1)	0.9308( 1)
N(11)	-0.0395( 6)	0.2925( 4)	0.8388( 3)
C(11)	-0.1489( 8)	0.3505( 7)	0.8662( 5)
C(12)	-0.0622( 7)	0.2259( 5)	0.7835( 4)
O(12)	0.8391( 5)	0.2124( 4)	0.7511( 3)
N(13)	0.0569( 6)	0.1796( 4)	0.7668( 3)
C(13)	0.0716( 9)	0.1514( 7)	0.6903( 4)
AS(2)	0.1195( 1)	0.0772( 1)	0.8284( 0)
CL(2)	-0.0251( 3)	-0.0438( 2)	0.7903( 1)
N(21)	0.0225( 6)	0.1019( 4)	0.9095( 3)
C(21)	-0.0975( 9)	0.0587( 6)	0.9367( 4)
C(22)	0.0904( 7)	0.1709( 5)	0.9478( 3)
O(22)	0.0757( 5)	0.1955( 4)	1.0098( 2)
N(23)	0.1831( 5)	0.2099( 4)	0.9002( 3)
C(23)	0.3098( 8)	0.2288( 6)	0.9331( 4)

Tab. 3. Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **2** gemäß der Form:  
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}lhc^*a^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$ 

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
AS(1)	50( 0)	28( 0)	37( 0)	6( 0)	-2( 0)	-2( 0)
CL(1)	99( 2)	35( 1)	61( 1)	-13( 1)	-8( 1)	6( 1)
N(11)	48( 4)	44( 3)	31( 3)	3( 3)	4( 3)	7( 3)
C(11)	46( 6)	57( 5)	67( 6)	4( 4)	10( 4)	12( 4)
C(12)	43( 4)	42( 4)	35( 4)	4( 3)	-6( 3)	-5( 3)
O(12)	43( 3)	77( 4)	53( 3)	-1( 3)	-11( 3)	-6( 3)
N(13)	49( 4)	49( 4)	18( 2)	-3( 2)	1( 3)	2( 3)
C(13)	63( 6)	85( 7)	18( 3)	-9( 4)	6( 3)	10( 5)
AS(2)	57( 1)	31( 0)	34( 0)	-4( 0)	-1( 0)	5( 0)
CL(2)	120( 2)	59( 1)	60( 1)	-28( 1)	10( 1)	-38( 1)
N(21)	59( 4)	29( 3)	27( 3)	2( 2)	-1( 3)	-12( 3)
C(21)	60( 6)	49( 5)	47( 4)	10( 3)	3( 4)	-7( 4)
C(22)	41( 4)	27( 3)	35( 3)	2( 3)	-2( 3)	6( 3)
O(22)	72( 4)	57( 3)	20( 2)	-6( 2)	11( 2)	-5( 3)
N(23)	42( 3)	30( 3)	26( 3)	-3( 2)	-4( 2)	-4( 3)
C(23)	48( 5)	46( 5)	49( 4)	1( 4)	-12( 4)	-10( 4)

Tab. 4. Lageparameter der Wasserstoffatome ( $\times 10^4$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ )

H(111)	-0,1301(81)	0,4296(21)	0,8704(45)	86(12)
H(112)	-0,2361(48)	0,3637(66)	0,8371(39)	86(12)
H(113)	-0,2154(65)	0,2971(46)	0,8878(40)	86(12)
H(131)	0,1641(41)	0,1164(60)	0,6853(45)	86(12)
H(132)	-0,0002(59)	0,0990(49)	0,6720(42)	86(12)
H(133)	0,0315(77)	0,2144(40)	0,6617(38)	86(12)
H(211)	-0,1800(49)	0,0854(57)	0,9076(38)	79(11)
H(212)	-0,1149(78)	-0,0107(25)	0,9216(42)	79(11)
H(213)	-0,0996(74)	0,0575(55)	0,9942(12)	79(11)
H(231)	0,3780(59)	0,2712(50)	0,9020(37)	79(11)
H(232)	0,2962(74)	0,2799(45)	0,9767(27)	79(11)
H(233)	0,3463(73)	0,1588(33)	0,9529(42)	79(11)

## Literatur

- 1) H. W. Roesky, K. Ambrosius und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. 112, 1365 (1979).
- 2) H. W. Roesky, K. Ambrosius, M. Banek und W. S. Sheldrick, Chem. Ber. 113, 1847 (1980).
- 3) H. W. Roesky und G. Sidiropoulos, Z. Naturforsch., Teil B 33, 756 (1978).

[88/80]