

Preliminary communication

3-Arsolene

Wolfdieter A. Schenk* und Eckhard Voss

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, 8700 Würzburg (B.R.D.)

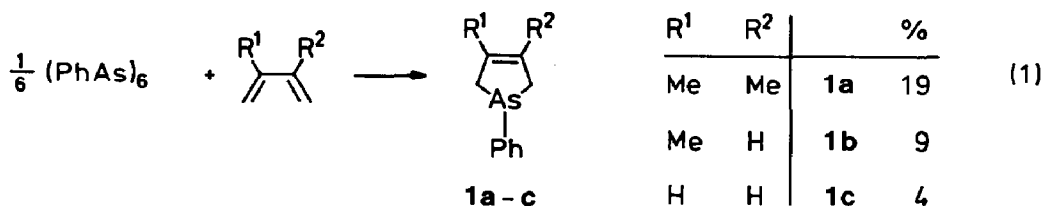
(Eingegangen den 2. März 1990)

Herrn Prof. Dr.Dr.h.c. M. Schmidt zum 65. Geburtstag am 13. 10. 1990 gewidmet.

Abstract

3-Arsolenes, $R^1AsCH_2C(Me)=C(R^2)CH_2$ ($R^1 = Ph, Me, t-Bu, R^2 = H, Me$), are obtained in good yield from chloroarsines, R^1AsCl_2 , and zirconocene diene complexes. They react with methyl iodide at room temperature to give arsonium salts and with $Cr(CO)_5$ THF to form the corresponding chromium complexes.

Heterocyclische Arsine sind seit langem bekannt und gut untersucht. Dies gilt insbesondere für die gesättigten und ungesättigten Fünfringe, Arsolane bzw. Arsole [1]. Über Arsolene findet man dagegen in der Literatur nur eine kurze Notiz: Thiollet und Mathey erhielten 1-Phenyl-3-arsolene in geringen Ausbeuten durch Thermolyse von $(PhAs)_6$ in Gegenwart von 1,3-Dienen (Gl. 1) [2].



Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht geklärt, eine Dissoziation des Polyarsins in Phenylarsiniden und dessen [4 + 1]-Cycloaddition an das Dien erscheinen plausibel. Die Reversibilität der Addition könnte für die niedrigen Ausbeuten verantwortlich sein [2].

Organoarsenverbindungen, die ihr Kohlenstoffskelett in glatt verlaufenden Eliminierungsreaktionen abgeben können, sind interessante Ausgangsmaterialien für OMCVD-Prozesse. Aus diesem Grund haben wir uns erneut mit der Chemie der 3-Arsolene beschäftigt. Erste Versuche, Arsolene aus Alkalimetall-Arseniden wie $PhAsM_2$ ($M = Li, Na$) und *cis*-1,4-Dichlor-2-buten oder aus Butendiyl-Magnesium und Dichlorarsinen $RAsCl_2$ ($R = t-Bu, Ph$) zu erhalten, führten wegen konkur-

Tabelle 1

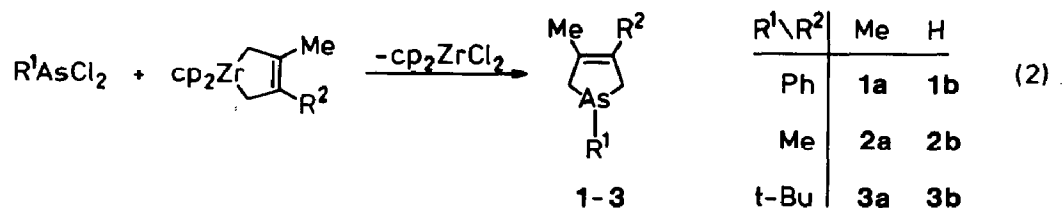
¹H-NMR-Daten der Arsolene 1–3 und deren Umsetzungsprodukte 4–8 (in CDCl₃)

Verbindung	δ (ppm)					
	CH ₂	² J(H–H)	CH	CCH ₃	R ¹	andere Signale
1a	2.76 2.51 ^a	16.7		1.73(s)	7.23(m)	
1b	2.57 (m)		5.68(s)	1.80(s)	7.23(m)	
2a	2.54 2.06 ^a	15.5		1.68(s)	0.90(s)	
2b	2.18(m)		5.51(s)	1.70(s)	0.83(s)	
3a	2.40 2.17 ^a	16.5		1.60(s)	0.93(s)	
3b	2.27(m)		5.60(s)	1.79(s)	1.03(s)	
4a	3.80 3.33 ^a	17.0		1.81(s)	7.58(m)	2.81(s, AsCH ₃)
5a	3.31(s)			1.73(s)	2.50(s)	
5b	3.33(m)		5.72(m)	1.87(s)	2.56(s)	
6a	3.06 3.31 ^a	17.7		1.60(s)	1.33(s)	2.18(s, AsCH ₃)
6b	3.40(m)		5.82(m)	1.95(s)	1.55(s)	2.52(s, AsCH ₃)
7^b	2.29 1.75	16.0		1.22(s)	0.68(s)	
8^c	2.57(s,br)			1.57(s)	1.04(s)	

^a AB-System, siehe Text. ^b C₆D₆. ^c CD₂Cl₂.

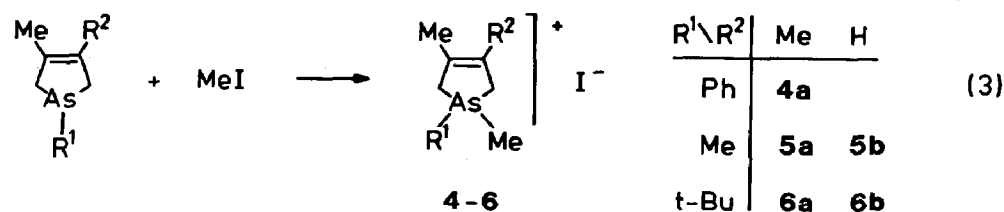
rierender Halogen-Metall-Austauschreaktionen und Redoxprozessen nicht zum Erfolg [3].

Zirconocen-Dien-Komplexe sind ausserordentlich vielseitige Reagenzien, deren Nutzung in der organischen und metallorganischen Synthese in mehreren Übersichtsberichten beschrieben ist [4]. Wir fanden, dass die Phenylarsolene **1a,b** und die analogen alkylsubstituierten Derivate **2a,b** und **3a,b** in guten Ausbeuten aus Zirconocen-Komplexen nach Gl. 2 zugänglich sind [5].

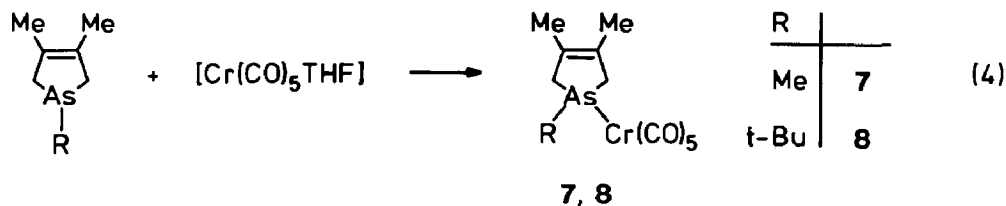


Die Arsolene 1–3 sind farblose destillierbare Flüssigkeiten, die sich bei Luftzutritt sofort unter Schwarzfärbung zersetzen. In den ¹H-NMR-Spektren findet man alle Signale im erwarteten Bereich (Tab. 1). Charakteristisch sind insbesondere die Resonanzen der Ring-Methylengruppen, die wegen der pyramidalen Geometrie des Arsens zu AB-Systemen aufgespalten sind.

Wie für tertiäre Arsine nicht anders zu erwarten, reagieren die Arsolene mit Elektrophilen. So erhält man mit Methyljodid bei Raumtemperatur die Arsoniumsalze 4–6, die als farblose kristalline, luftstabile Substanzen anfallen (Gl. 3).



Unter ebenfalls sehr milden Bedingungen können die Arsolene in Pentacarbonylchrom-Komplexe überführt werden (Gl. 4). **7** und **8** sind gelbe kristalline,



in festem Zustand ebenfalls luftstabile Verbindungen. In den Infrarotspektren findet man statt der erwarteten drei CO-Valenzschwingungsabsorptionen ($2A_1 + E$) nur zwei, weil, wie sehr häufig bei Komplexen dieser Art, die niederfrequente A_1 -Schwingung von der intensiven E -Schwingung überdeckt wird [6].

Die Reaktionen nach Gl. 3 und 4 belegen die Lewisbasizität der Arsolene und zeigen damit, dass dieses Ringsystem den Arsolanen chemisch näher verwandt ist als den Arsolen.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. NMR-Spektren: Jeol PMX 60, IR-Spektren: Perkin-Elmer 283. Ausgangssubstanzen: Zirconocen-Dien-Komplexe [7], PhAsCl_2 [8], MeAsCl_2 [9], t-BuAsCl_2 [10].

1. 3-Arsolene, allgemeine Arbeitsvorschrift

10.0 mmol Zirconocen-Dien-Komplex werden in 30 ml THF bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 10.0 mmol Chlorarsin in 20 ml THF versetzt. Nach 2 h (24 h für **3a,b**) wird die Lösung weitgehend eingeeengt und mit 20 ml Hexan versetzt. Das dabei ausfallende cp_2ZrCl_2 wird abfiltriert und das eingeengte Filtrat mit Petrolether über eine Kieselgelsäule chromatographiert. **2a,b** und **3a,b** können durch Umkondensieren im Hochvakuum weiter gereinigt werden. Ausbeuten 60–70%. Wegen der hohen Luftempfindlichkeit konnten keine Elementaranalysen erhalten werden, die weitere Charakterisierung erfolgte daher über die Methyljodid-Addukte.

2. Alkylierung mit Methyljodid, allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 10.0 mmol Arsolen in 10 ml Ether gibt man 25.0 mmol Methyljodid und lässt zwei Tage bei Raumtemperatur stehen. Das aufgefallene Arsoniumsalz wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Ethanol/Ether umgefällt. Ausbeuten und analytische Daten sind in Tab. 2 zusammengefasst.

3. 1,3,4-Trimethyl-3-arsolen-pentacarbonylchrom (**7**)

Eine Lösung von 0.55 g Cr(CO)_6 (2.50 mmol) in 250 ml THF wird bis zur vollständigen Abspaltung von einem Äquivalent CO bestrahlt (125 W-Quecksilber-Hochdruckbrenner, IR-Kontrolle) und mit 0.43 g **2a** (2.50 mmol) versetzt. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und chromatographiert das zurückbleibende gelbe Öl mit Petrolether über eine Kieselgelsäule. Die gelbe Produktfraktion wird eingeeengt und aus 2 ml Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 0.69 g (76%), blassgelbe

Tabelle 2

Analytische Daten und Ausbeuten der Arsoniumiodide 4–6

Verbindung	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	C(%)		H(%)	
			ber.	gef.	ber.	gef.
4a	65	174	41.52	41.65	4.82	4.85
5a	82	162	30.60	30.69	5.14	5.16
5b	74	159	28.02	28.23	4.70	4.66
6a	88	181	37.10	37.40	6.23	5.95
6b	82	142	35.11	35.44	5.89	6.22

Nadeln, Schmp. 66 °C. IR: (Hexan) $\nu(\text{CO})$ 2058(w), 1943(vs) cm^{-1} . (Gef.: C, 40.18; H, 4.03. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{AsCrO}_5$ ber.: C, 39.58; H, 3.60%).

Auf gleichem Wege erhält man **8** in 88% Ausbeute. Gelbe Kristalle, Schmp. 80 °C. IR: (Hexan) $\nu(\text{CO})$ 2057(w), 1942(vs) cm^{-1} . (Gef.: C, 44.58; H, 4.52. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{AsCrO}_5$ ber.: C, 44.35; H, 4.71%).

Dank. Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 J.L. Wardell, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3, Pergamon, Oxford, 1982, S. 681 ff.
- 2 G. Thiollet und F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, 34 (1979) 3157.
- 3 E. Voss, Diplomarbeit, Universität Würzburg, 1990.
- 4 H. Yasuda und A. Nakamura, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 745; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 723; E. Negishi und T. Takahashi, *Synthesis*, (1988) 1; G. Erker, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 411; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 397.
- 5 Das zu **1a** analoge Phospholen wurde kürzlich ebenfalls auf diesem Wege erhalten: P.J. Fagan und W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2310.
- 6 F.A. Cotton und C.S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 7 J.J. Eisch und R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, Academic Press, New York, 1961, S. 75; E. Negishi, F.E. Cederbaum und T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1987) 2788; G. Erker, J. Wicher, K. Engel und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3300.
- 8 R.L. Barker, *J. Soc. Chem. Ind.*, 68 (1949) 289.
- 9 C.K. Banks, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 927.
- 10 A. Tzschach und W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 36.