

JOM 23511PC

Preliminary Communication

Reaktive Arsen-Heterocyklen

II *. 3-Arsolene als Arsiniden-Quelle

Wolfdieter A. Schenk und Michael Stubbe

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland,
W-8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 14. Dezember 1992)

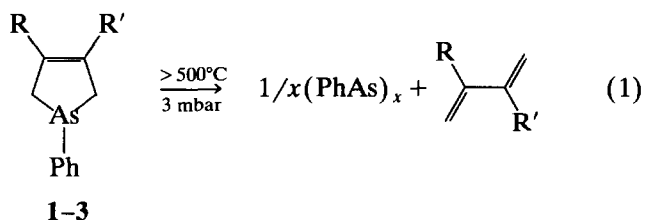
Abstract

Gas phase pyrolysis (500–600°C, 1 s) of 1-phenyl-3-arsolene, 1-phenyl-3-methyl-3-arsolene, and 1-phenyl-3,4-dimethyl-3-arsolene gives polymeric (PhAs)_x and its corresponding diene. Upon increasing the temperature, further decomposition to elemental arsenic and a mixture of aromatic hydrocarbons can be observed. If the pyrolysis is carried out with a large excess of butadiene or dimethylbutadiene, significant amounts of phenylarsinidene transfer products are formed.

Reaktive Zwischenstufen lassen sich oft besonders glatt durch thermisch oder photochemisch induzierte Cycloeliminierungsreaktionen erzeugen [2]. Beispiele aus der elementarorganischen Chemie sind die Abspaltung von Silaethenen und Disilenen aus Sila- bzw. Disilabicyclo[2.2.2]octadienen [3] oder die Erzeugung von Germylenen, Stannylene [4] oder Metall-kooordinierten Phosphinidenen [5] aus den in 7-Stellung entsprechend abgewandelten Norbornadienen. Schwefelmonoxid läßt sich leicht durch [2 + 1]-Cycloreversion aus Thiiran-1-oxid freisetzen oder auf Übergangsmetallkomplexe übertragen [6]. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen interessierte uns die Frage, ob auch Arsinidene auf einem ähnlichen Weg erzeugt werden können, beispielsweise durch [4 + 1]-Cycloreversion von 3-Arsolenen. Ein kürzlich erschienener Bericht von Gaspar *et al.* über die photochemische Freisetzung von Phosphinidenen aus 3-Phospholenen [7] veranlaßt uns, unsere eigenen Ergebnisse auf diesem Gebiet mitzuteilen.

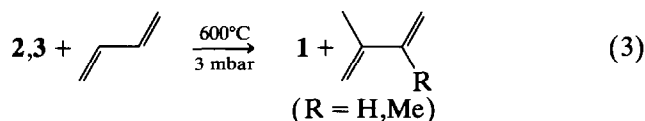
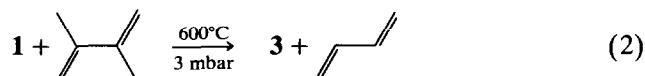
Wir haben die Arsolene 1–3 zunächst unter

Strömungsbedingungen bei vermindertem Druck einer Gasphasenpyrolyse ausgesetzt (Gl. (1)). Ab ca. 500°C beobachtet man Zersetzung zu Dien und einem farblos-



R,R'	H,H	H,Me	Me,Me
	1	2	3

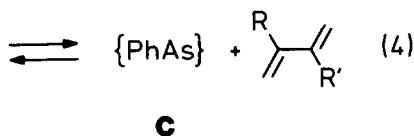
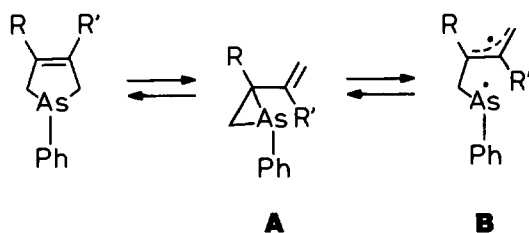
sen schwerlöslichen Feststoff, vermutlich ein Gemisch polymerer Phenylarsane. Oberhalb 600°C findet eine weitergehende Zersetzung zu Benzol und höheren Aromaten statt, begleitet von der Abscheidung eines Arsenspiegels am Ende des Pyrolyserohres. Führt man die Pyrolyse in Gegenwart eines Überschusses eines weiteren Diens durch, so findet man neben unumgesetztem Edukt in vergleichbarer Menge auch das erwartete Arsiniden-Übertragungsprodukt (Gln. (2), (3)).



Mechanistisch gesehen sind diese Versuche am ehesten mit dem Auftreten von freiem Phenylarsiniden in der Gasphase zu deuten. Da dieses Teilchen, ebenso wie das analoge Nitren [8] und Phosphiniden [9] einen Triplett-Grundzustand besitzen dürfte, muß seine Abspaltung, ähnlich wie die Freisetzung von Triplett-SO aus Thiiran-1-oxid [10], über mehrere Stufen verlaufen. In Analogie zur Addition von Silylenen, Germylenen [11,12], Mesitylphosphiniden [7] oder Schwefelmonoxid [10,13] an Diene und unter Berücksichtigung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität ist ein Ablauf nach Gl. (4) wahrscheinlich. Wenn nicht das Arsiniden C, sondern das Arsiran A oder das Diradikal B die PhAs-übertragende Zwischenstufe wäre, dann müßten – entgegen unseren bisherigen Befunden –

Correspondence to: Prof. Dr. W.A. Schenk.

* I. Mitteilung siehe Lit. 1.



bevorzugt höhermolekulare arsenorganische Verbindungen gebildet werden.

1. Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker AMX 400 (^1H , ^{13}C), chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS. 1-Phenyl-3-arsolene (**1**) [14], 1-Phenyl-3-methyl-3-arsolene (**2**) [1] und 1-Phenyl-3,4-dimethyl-3-arsolene (**3**) [1] wurden nach Literaturangaben erhalten.

1.1. Pyrolyseversuche

Ein mit einem Nadelventil regelbarer Stickstoffstrom wurde durch ein mit einer kugelförmigen Erweiterung versehenes Rohr geleitet und dort mit dem zu pyrolysierenden Arsolen beladen. Daran schloß sich ein 30 cm langes Quarzrohr von 3 cm Durchmesser an, das mit einem elektrischen Ofen erwärmt werden konnte. Das Pyrolysat wurde unmittelbar hinter dem Ofen in einer Kühlfalle bei -190°C ausgefroren. In der gesamten Anlage wurde ein dynamisches Vakuum von ca. 3 mbar aufrechterhalten. Bei dem verwendeten Stickstoffstrom von 10–30 ml min^{-1} (bei 1 bar) betrug die Kontaktzeit im Pyrolyserohr ca. 1 s. Üblicherweise wurden pro Versuch ca. 0.35 mmol Arsolen in 10–20 min pyrolysiert.

Ab 500°C wurde die Abscheidung geringer Mengen eines farblosen, in den gängigen Lösungsmitteln schwerlöslichen Feststoffs beobachtet, bei dem es sich nach Aussage des Infrarotspektrums um ein Gemisch polymerer Phenylarsane $(\text{PhAs})_x$ handeln dürfte. NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C) ließ sich dann im Kondensat neben unzersetztem Arsolen auch das abgespaltene Dien nachweisen. Ab ca. 600°C trat zusätzlich ein schwarzer, metallisch glänzender Belag auf, begleitet von der Bildung von Benzol und höheren

TABELLE 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Arsolene 1–3

Verbindung	^1H -NMR ^a			^{13}C -NMR ^a		
	CH_2		CH	CH_2	$\text{C}(\text{ol})$	CH_3
1	2.62	2.79 ^b	6.02	34.0	131.0	
2	2.48	2.73 ^c	5.68	33.5	140.5	19.3
	2.54	2.77 ^d				
3	2.46	2.72 ^e	1.74	39.8	130.8	17.7

^a CDCl_3 , ^b $^2J(\text{H-H})$ 15.3 Hz, ^c $^2J(\text{H-H})$ 16.0 Hz, ^d $^2J(\text{H-H})$ 16.4 Hz, ^e $^2J(\text{H-H})$ 15.5 Hz.

aromatischen Kohlenwasserstoffen, die nicht näher identifiziert wurden.

In einem weiteren Experiment wurde **1** (73 mg, 0.35 mmol) bei 600°C pyrolysiert, wobei dem Stickstoffstrom ein Überschuß Dimethylbutadien (2.2 g, 27 mmol) beigemischt wurde. Das Kondensat wurde in Dichlormethan gelöst, über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und im Vakuum trockengezogen. Der Rückstand wurde in CDCl_3 aufgenommen, mit 2.3 mg Ferrocen (0.012 mmol) als internem Standard versetzt und NMR-spektroskopisch (Tab. 1) analysiert. Neben 13 mg **1** (0.063 mmol, 18% der eingesetzten Menge) wurden 7.3 mg **3** (0.031 mmol, 11% bez. auf umgesetztes **1**) nachgewiesen. Bei der ebenso durchgeführten Pyrolyse von **2** (82 mg, 0.37 mmol) in Gegenwart von Butadien (4.0 g, 74 mmol) wurden neben unumgesetztem **2** (13.5 mg, 16.5% der eingesetzten Menge) 2.95 mg **1** (0.014 mmol, 4.6% bez. auf umgesetztes **2**) gefunden. Pyrolyse von **3** (73 mg, 0.31 mmol) in Gegenwart von Butadien (5.0 g, 93 mmol) ergab schließlich neben unumgesetztem **3** (14.0 mg, 15%) 4.81 mg **1** (0.023 mmol, 13.1% bez. auf umgesetztes **3**).

Dank

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

Literatur

- W. A. Schenk und E. Voß, *J. Organomet. Chem.*, 396 (1990) C8.
- H. Kwart und K. King, *Chem. Rev.*, 68 (1968) 415; J. C. Ripoll, A. Rouessac und F. Rouessac, *Tetrahedron*, 34 (1978) 19; D. L. Boger und S. M. Weinreb, *Hetero-Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, 1987.
- G. Raabe und J. Michl, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 419.
- W. P. Neumann, *Chem. Rev.*, 91 (1991) 311.
- F. Mathey, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 285; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 275; F. Mathey, in M. Regitz und O. J. Scherer (Hrsg.), *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*, Thieme, Stuttgart, 1990, S. 33.
- W. A. Schenk, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 101; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 98.
- X. Li, D. Lei, M. Y. Chiang und P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 8526.

- 8 R. S. Berry, in W. Lwowski (Hrsg.), *Nitrenes*, Wiley, New York, 1970, S. 13; W. Lwowski, in R. A. Moss und M. Jones (Hrsg.), *Reactive Intermediates*, Vol. III, Wiley, New York, 1985, S. 305.
- 9 A. H. Cowley, F. Gabbai, R. Schluter und D. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, *114* (1992) 3142.
- 10 W. A. Schenk und S. Müssig, in H. Werner, A. G. Griesbeck, W. Adam, G. Bringmann und W. Kiefer (Hrsg.), *Selective Reactions of Metal-Activated Molecules*, Vieweg, Braunschweig, 1992, S. 203; W. A. Schenk und S. Müssig, *Chemiedozententagung Heidelberg*, 1992, Ref. A7; W. A. Schenk und S. Müssig, *GIT Fachz. Lab.*, *36* (1992) 724.
- 11 D. Lei, R. J. Hwang und P. P. Gaspar, *J. Organomet. Chem.*, *271* (1984) 1; D. Lei und P. P. Gaspar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1149.
- 12 K. L. Bobbitt, V. M. Maloney und P. P. Gaspar, *Organometallics*, *10* (1991) 2772; D. Lei und P. P. Gaspar, *Polyhedron*, *10* (1991) 1221.
- 13 P. Chao und D. M. Lemal, *J. Am. Chem. Soc.*, *95* (1973) 920; D. M. Lemal und P. Chao, *J. Am. Chem. Soc.*, *95* (1973) 922.
- 14 G. Thiollot und F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, *34* (1978) 3157.