

Journal of Organometallic Chemistry, 93 (1975) 191–198
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

METHYLCYCLOPENTADIENYL- UND SILYLCYCLOPENTADIENYL- ARSINE: SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN

PETER JUTZI, FRANZ HERZOG und MANFRED KUHN

Institut für Anorganische Chemie der Universität, D 87 Würzburg, Am Hubland (B.R.D.)

(Eingegangen den 20. Januar 1975)

Summary

Synthesis, properties, ^1H NMR and mass spectra, and the dynamic behaviour of methylcyclopentadienyldimethylarsine (II), methylcyclopentadienylmethylchloroarsine (III), methylcyclopentadienyldichloroarsine (IV), methyl(trimethylsilyl)cyclopentadienyldimethylarsine (VI) and bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyldimethylarsine (VIII) are described. The compounds with a trimethylsilyl-group on the Cp-ring are thermally more stable and less air-sensitive than the compounds with a methyl group on the Cp-ring. Both ligands do not have a marked influence on the rate of the metalotropic rearrangements.

Zusammenfassung

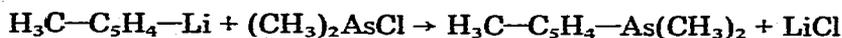
Es werden die Synthese, Eigenschaften, ^1H -NMR- und Massenspektren sowie das dynamische Verhalten von Methylcyclopentadienyldimethylarsin (II), Methylcyclopentadienylmethylchlorarsin (III), Methylcyclopentadienyldichlorarsin (IV), Methyl(trimethylsilyl)cyclopentadienyldimethylarsin (VI) und Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyldimethylarsin (VIII) beschrieben. Die Verbindungen mit Cp-ständiger Trimethylsilylgruppe sind thermisch stabiler und weniger luftempfindlich als diejenigen mit Cp-ständiger Methylgruppe. Beide Liganden haben keinen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der metalotropen Umlagerungen.

Vor kurzem haben wir über die Darstellung und Eigenschaften von Monocyclopentadienylarsinen berichtet [1]. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um Moleküle mit fluktuierender Struktur, ausgelöst durch metallo trope Prozesse der Arsenliganden. Monocyclopentadienylarsine erweisen sich aufgrund ihrer Polymerisationstendenz als thermisch instabil und darüber hinaus als sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Wir berichten hier über die Synthese von neuen Cyclopentadienylarsinen mit Cp-ständigen Methyl- und Trimethylsilyl-

liganden und diskutieren den Einfluss dieser Liganden auf metallotrope Umlagerungen, auf die thermische Stabilität sowie auf die Beständigkeit dieser Verbindungen gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Darstellung

Zur Synthese von Methylcyclopentadienyldimethylarsin (II) und von Methylcyclopentadienylmethylchlorarsin (III) wird Methylcyclopentadienyllithium (I) mit Dimethylchlor- bzw. Methylchlorarsin in Diäthyläther bzw. Tetrahydrofuran/Diäthyläther-Gemischen unter Kühlung umgesetzt. Nach Abziehen der Lösungsmittel bei niedrigen Temperaturen lassen sich II und III durch Vakuumdestillation isolieren:



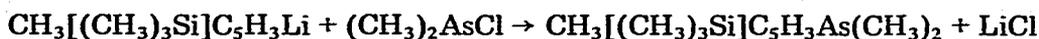
(I)

(II)



(III)

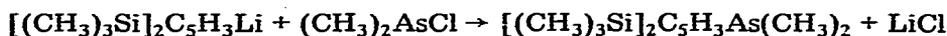
Nach dem gleichen Reaktionsprinzip oder aber auch durch Umsetzung von Methylcyclopentadienyltrimethylsilan mit Arsenrichlorid kann das Methylcyclopentadienyldichlorarsin (IV) in nahezu quantitativer Ausbeute dargestellt werden. Verbindung IV ist jedoch thermisch bereits so instabil, dass sie schon bei -20° zu polymerisieren beginnt. Eine Reindarstellung von IV ist uns bisher noch nicht gelungen. Das Methyl(trimethylsilyl)cyclopentadienyldimethylarsin (VI) lässt sich durch Umsetzung von Methyl(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium (V) mit Dimethylchlorarsin in Diäthyläther darstellen und durch Vakuumdestillation isolieren. Die Lithiumverbindung V wird durch Metallierung von Methylcyclopentadienyltrimethylsilan [2] mit Butyllithium erhalten:



(V)

(VI)

Ganz analog erhält man das Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyldimethylarsin (VIII) durch Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyllithium (VII) [3] mit Dimethylchlorarsin:



(VII)

(VIII)

Eigenschaften

Die Cyclopentadienylarsine II, III, VI und VIII sind hellgelbe bis gelbe Flüssigkeiten, die sich in den üblichen aprotischen organischen Solventien gut lösen. Sie unterscheiden sich in ihrer thermischen Beständigkeit und in ihrer Anfälligkeit gegenüber Atmosphärien. In beiderlei Hinsicht wirkt sich die Einführung einer Methylgruppe am Cyclopentadienylsystem nachteilig, die einer Trimethylsilylgruppe vorteilhaft aus.

Im Vergleich zum Cyclopentadienyldimethylarsin erweisen sich die Verbindungen II und III als noch luftempfindlicher. Bei Luftzutritt zersetzen sie sich sehr schnell, wobei sie sich grün bis braun und schliesslich schwarz verfärben. Wesentlich unempfindlicher ist die zweifach trimethylsilylsubstituierte Verbindung VIII, die sich erst nach längerem Stehen an der Luft zersetzt. Die methyl- und trimethylsilylsubstituierte Verbindung VI nimmt in ihrer Luftempfindlichkeit eine Mittelstellung zwischen II und VIII ein. Auch die thermische Beständigkeit wird durch den Einbau einer Methylgruppe am Cp-Ring reduziert. Im Vergleich zum Cyclopentadienyldimethylarsin polymerisieren die Verbindungen II und III wesentlich leichter. Sie können nur bei -78° über längere Zeit nahezu unzerlegt gelagert werden. Die destillative Isolierung und Reinigung dieser Substanzen ist mit merklichen Ausbeuteverlusten verbunden. Die Polymerisationsneigung steigt auch hier wie bei am Cp-Ring unsubstituierten Cyclopentadienylarsinen [1] mit zunehmender Halogensubstitution am Arsenatom, also beim Übergang von II zu III (und zu IV). Wir hatten bereits bei anderen Cp-Elementverbindungen festgestellt, dass sich die Einführung von Trimethylsilylsubstituenten am Cp-Ring positiv auf die thermische Stabilität auswirkt [3, 4]. Auch Verb. VIII erweist sich als thermisch recht stabil. Sie kann nahezu ohne Ausbeuteverluste destilliert werden und zeigt nach zweimonatigem Aufbewahren bei -10° noch keine Anzeichen für eine beginnende Polymerisation. Verbindung VI nimmt auch hinsichtlich der thermischen Stabilität eine Mittelstellung zwischen II und VIII ein.

Massenspektren

Die Massenspektren von II, III, VI und VIII wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen und sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie bestätigen den monomeren Aufbau der Verbindungen und zeigen neben den Molekülionen die erwarteten Fragmente mit der entsprechenden Isotopenverteilung. Sehr leicht werden die jeweiligen Cp-Silicium- und Cp-Arsen-Bindungen gespalten, während die Methyl-Cp-Einheit als solche erhalten bleibt. Intensitätsstarke Fragmente entstehen des weiteren durch schrittweise Abspaltung von silicium- und arsenständigen Methylgruppen. Das Massenspektrum von VI zeigt einen hohen Anteil an den Hydrolyseprodukten Hexamethyldisiloxan und Trimethylsiloxidimethylarsin.

$^1\text{H-NMR-Spektren}$

Anhand der $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von am Cp-Ring unsubstituierten Cyclopentadienylarsinen haben wir gezeigt, dass es sich bei diesen Verbindungen um Moleküle mit fluktuierender Struktur handelt, wobei die Geschwindigkeit der hierfür verantwortlichen Metallotropie von den weiteren Liganden am Arsenatom entscheidend beeinflusst wird [1]. Auch die bei Raumtemperatur gemessenen $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Verbindungen II, III, VI und VIII (siehe Fig. 1 und Experimentalteil) bestätigen deren dynamisches Verhalten, die genaue Zuordnung einzelner Signale wird jedoch durch die nicht entarteten metallotropen Umlagerungen und das Vorliegen mehrerer Isomere in den meisten Fällen erschwert.

Bei Verbindung II laufen metallotrope Umlagerungen wie beim Cyclopentadienyldimethylarsin [1] im Rahmen der $^1\text{H-NMR-Zeitskala}$ so langsam ab, dass

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN VON II, III, VI UND VIII: ELEKTRONENENERGIE 70eV; ELEKTRONEN-EMISSION 280 μ A, ELEKTRONENSTOSSQUELLE 220°

Verb.	m/e	Ion ⁺	Int. (%)
II	184	C ₈ H ₁₃ As	51
	169	C ₇ H ₁₀ As	100
	154	C ₆ H ₇ As	10
	105	C ₂ H ₆ As	31
	79	C ₆ H ₇	66
III	206/204	C ₇ H ₁₀ AsCl	2/40
	191/189	C ₆ H ₇ AsCl	5/11
	127/125	CH ₃ AsCl	7/19
	112/110	AsCl	2/7
	89	CH ₃ As	12
	80	C ₆ H ₈	54
	79	C ₆ H ₇	100
VI	256	C ₁₁ H ₂₁ AsSi	1
	241	C ₁₀ H ₁₈ AsSi	2
	226	C ₉ H ₁₅ AsSi	1
	211	C ₈ H ₁₂ AsSi	1
	194	C ₅ H ₁₅ AsOSi	14
	179	C ₄ H ₁₂ AsOSi	70
	164	C ₃ H ₉ AsOSi	4
	147	C ₅ H ₁₅ OSi ₂	100
	105	C ₂ H ₆ As	3
	75	As	132
73	C ₃ H ₉ Si	24	
VIII	314	C ₁₃ H ₂₇ AsSi ₂	7
	299	C ₁₂ H ₂₄ AsSi ₂	4
	194	C ₁₀ H ₁₈ Si ₂	30
	179	C ₉ H ₁₅ Si ₂	100
	164	C ₈ H ₁₂ Si ₂	5
	147	C ₅ H ₁₅ OSi ₂	66
	105	C ₂ H ₆ As	6
	75	As	212
73	C ₃ H ₉ Si	6	

die Resonanzsignale für olefinische und allylische Cp-Protonen zwar verbreitert, aber noch getrennt auftreten. Der Ersatz eines Methyl- gegen einen Chlorliganden am Arsenatom bewirkt in Verbindung III eine vergleichsweise schnellere Metallo- tropie, so dass olefinische und allylische Cp-Protonen in Form zweier Multipletts im erwarteten Intensitätsverhältnis von 2/1 bei relativ hohem Feld ausgemittelt zusammenfallen. Die Spektren der Verbindungen VI und VIII zeigen mehrere Multiplettstrukturen im Bereich der Cp-Protonen sowie auch im Bereich der silicium- und arsenständigen Methylprotonen, was für das Vorliegen von Isomergemischen spricht. Die Lage der Multipletts für alle Cp-Protonen bei relativ niedrigem Feld und das Fehlen eines gesonderten Resonanzsignals für allylische Protonen zeigen, dass entsprechende Isomere nur in sehr geringer Kon- zentration anteilig sein können. Das ¹H-NMR-Spektrum der nicht rein dargestellten Verbindung IV zeigt für die Cp-Protonen ein typisches AA'BB'-Spektrum mit Signalschwerpunkten bei δ 6.27 und δ 5.70 ppm und für die Cp-ständige Methyl-

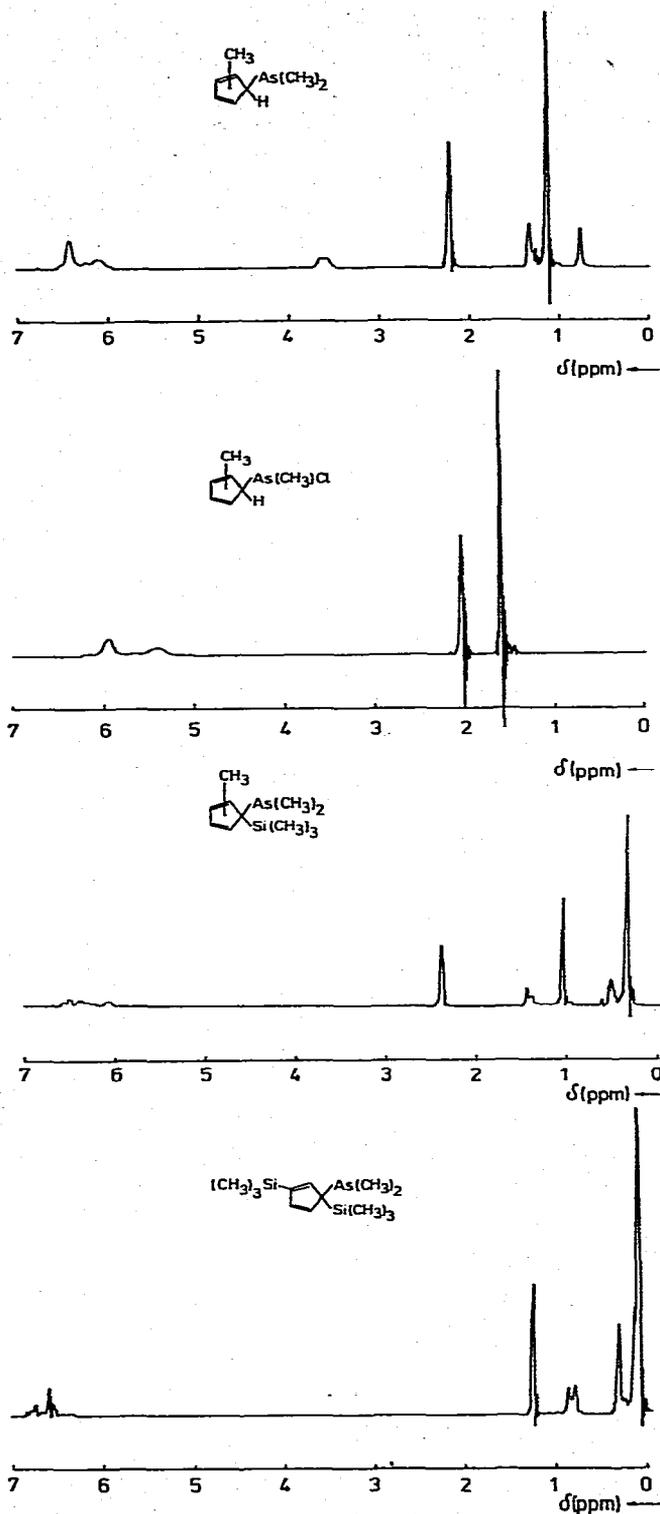
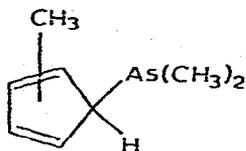


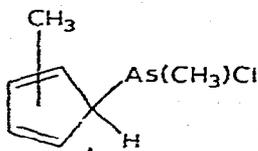
Fig. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (60 MHz) von II, III, VI und VIII.

gruppe ein Signal bei δ 2.08 ppm. Ein solches Aufspaltungsmuster wird für den Fall erwartet, dass eine im Rahmen der $^1\text{H-NMR}$ -Zeitskala sehr schnelle Metallotropie stattfindet [5]. Dies macht wiederum den geschwindigkeitssteigernden Einfluss von Chlorliganden am Arsenatom auf sigmatrope Umlagerungen deutlich.

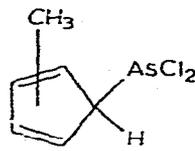
Unter Berücksichtigung sterischer Einflüsse entnehmen wir den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, dass die Verbindungen II, III, IV, VI und VIII hauptsächlich in Form folgender Isomeren vorliegen:



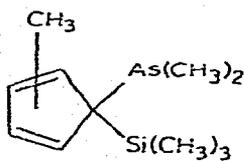
(II)



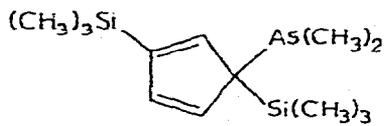
(III)



(IV)



(VI)



(VIII)

Die Geschwindigkeit der metallotropen Umlagerungen wird durch Cp-ständige Methyl- und Trimethylsilylgruppen nicht entscheidend beeinflusst.

Experimentelles

Sämtliche Versuche wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in Argonatmosphäre durchgeführt. Die Probeentnahme für sämtliche Spektren und Analysen wurde in einem eigens gefertigten "Argonkasten" durchgeführt. Zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stand ein Varian T 60 (60 MHz) Spektrometer zur Verfügung. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm (δ -Skala) angegeben. Als interner Standard diente CH_2Cl_2 , die einzelnen Werte wurden auf TMS als Standard umgerechnet. Die relativen Intensitäten der Signale werden in runden Klammern angegeben. Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte an einem Gerät SM1-BH der Firma Varian-MAT. C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Halogenwerte wurden nach Wurzschnitt-aufschluss durch Titration nach Volhard erhalten. Molekulargewichte wurden massenspektrometrisch ermittelt.

Methylcyclopentadienyldimethylarsin (II). 4.05 g (50.0 mMol) Methylcyclopentadien werden in 100 ml Diäthyläther mit der äquivalenten Menge einer Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Anschliessend werden bei -70°C 7.01 g (50.0 mMol) Dimethylchlorarsin, gelöst in 20 ml Diäthyläther, langsam zuge- tropft. Der durch die Metallierung entstandene farblose Niederschlag löst sich dabei auf; gleichzeitig verfärbt sich die Lösung gelblich und ein feiner, kristalliner

Niederschlag von Lithiumchlorid fällt aus. Nach dreitägigem Stehen bei -78°C wird das Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen -70 und -40°C und einem Druck von 1 Torr abgezogen; das ausgefallene Lithiumchlorid wird abgetrennt. Bei der Destillation des inzwischen rotbraunen Rückstandes geht II als gelbe Flüssigkeit über. K.p. $46^{\circ}\text{C}/2$ Torr; Ausbeute: 5.0 g (54%).

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{Cp-H})$ 6.44 und 6.11 ppm (3); $\delta(\text{C}_5\text{-H})$ 3.57 und 3.65 ppm (1); $\delta(\text{CH}_3)$ 2.22 (3); $\delta[\text{As}(\text{CH}_3)_2]$ 0.76, 1.14 und 1.33 ppm (6). (Gef.: C, 52.17; H, 7.22. $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{As}$ ber.: C, 52.18; H, 7.11%; Mol.-Gew. 184.10.)

Methylcyclopentadienylmethylchlorarsin (III). Eine Suspension von Methylcyclopentadienyllithium, hergestellt aus 3.20 g (40.0 mMol) Methylcyclopentadien, in 50 ml Tetrahydrofuran wird zu einer Lösung von 6.17 g (40.0 mMol) Methylchlorarsin in 20 ml Diäthyläther langsam unter Rühren und unter Eiskühlung zugetropft. Nach eintägigem Aufbewahren bei -15°C wird aus der gelben Reaktionslösung nach Abziehen des Lösungsmittels Verb. III als hellgelbe Flüssigkeit abdestilliert.

K.p. $51\text{-}53^{\circ}\text{C}/0.5$ Torr; Ausbeute: 3.5 g (52%). $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{Cp-H})$ 5.43-5.96 ppm (4); $\delta(\text{CH}_3)$ 2.03 ppm (3); $\delta(\text{As-CH}_3)$ 1.60 ppm (3). (Gef.: C, 41.42; H, 5.13; Cl, 17.9. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{AsCl}$ ber.: C, 41.11; H, 4.93; Cl, 17.33%; Mol.-Gew. 204.53.)

Methyl(trimethylsilyl)cyclopentadienyldimethylarsin (VI). 4.56 g (30.0 mMol) Methylcyclopentadienyltrimethylsilan [2] werden in 110 ml Diäthyläther unter Eiskühlung mit Butyllithium metalliert. Zu dieser Lösung werden 4.20 g (30.0 mMol) Dimethylchlorarsin getropft, wobei ein kristalliner Niederschlag von Lithiumchlorid ausfällt. Nach 24-stündigem Rühren bei 0°C wird LiCl abgetrennt, dann zieht man die Lösungsmittel im Vakuum ab. Aus dem Rückstand wird VI als gelbe Flüssigkeit abdestilliert.

K.p. $48\text{-}49^{\circ}\text{C}/0.04$ Torr; Ausbeute: 4.8 g (62%). $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{Cp-H})$ 6.0-6.62 ppm (3); $\delta(\text{CH}_3)$ 2.38 und 2.37 ppm (3); $\delta[\text{As}(\text{CH}_3)_2]$ 1.39 und 1.01 ppm (6); $\delta[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 0.49 und 0.30 ppm (9). (Gef.: C, 51.53; H, 8.13. $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{AsSi}$ ber.: C, 51.55; H, 8.22%; Mol.-Gew. 256.28.)

Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyldimethylarsin (VIII). 8.42 g (40.0 mMol) Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien werden in 100 ml Diäthyläther und 40 ml Tetrahydrofuran mit Butyllithium bei -78°C metalliert [3]. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur 5.61 g (40.0 mMol) Dimethylchlorarsin langsam und unter Rühren zugetropft. Nach Abtrennen des ausgefallenen Lithiumchlorids und Abziehen der Lösungsmittel wird Verb. VIII als hellgelbe Flüssigkeit durch Vakuumdestillation isoliert.

K.p. $64\text{-}65^{\circ}\text{C}/0.04$ Torr; Ausbeute: 10.3 g (82%). $^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{Cp-H})$ 6.76, 6.60 und 6.41 ppm (3); $\delta[\text{As}(\text{CH}_3)_2]$ 1.24, 0.85 und 0.78 ppm (6); $\delta[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ 0.29, 0.12 und 0.08 ppm (18). (Gef.: C, 49.85; H, 8.69. $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{AsSi}$ ber.: C, 49.66; H, 8.65; Mol.-Gew. 314.40.)

Dank

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. Norbert Pelz für die Aufnahme der Massenspektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 P. Jutzi und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 1228.
- 2 A. Davison und P.E. Rakita, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 769.
- 3 P. Jutzi und R. Sauer, *J. Organometal. Chem.*, **50** (1973) C29.
- 4 P. Jutzi, M. Kuhn und F. Herzog, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 J.W. Emsley, J. Feeney und L.H. Sutcliffe, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. **9**, Part 2, Pergamon Press 1973, S. 110, dort weitere Zitate.