

ORGANOARSEN-VERBINDUNGEN XVI*. (*o*-LITHIOBENZYL)DIORGANOARSINE UND DEREN REAKTIVES VERHALTEN

A. TZSCHACH UND H. NINDEL

Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle/Saale (DDR)

(Eingegangen dem 16. März 1970)

SUMMARY

The reaction of (*o*-bromobenzyl)magnesium bromide with dialkyl- or diarylchloroarsines yields (*o*-bromobenzyl)diorganoarsines which can be converted to the corresponding (*o*-lithiobenzyl)diorganoarsines by metal-halogen exchange with butyllithium. (*o*-Lithiobenzyl)diorganoarsines react with CO₂ affording (*o*-carboxylbenzyl)diorganoarsines and with anhydrous CrCl₃ to yield tris[ω -(dimethylarsino)-*o*-tolyl]chromium(III), which is a remarkably air-stable red crystalline solid. The structure of this chromium compound is verified by magnetic measurements and spectroscopic investigations.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus (*o*-Brombenzyl)magnesium-bromid und Dialkyl- bzw. Diarylchlorarsinen resultieren (*o*-Brombenzyl)diorganoarsine, die mit Butyllithium im Sinne einer Metall-Halogen-Austauschreaktion die entsprechenden (*o*-Lithiobenzyl)diorganoarsine liefern. Letztere reagieren mit CO₂ zu (*o*-Carboxybenzyl)diorganoarsinen, und durch Wechselwirkung mit wasserfreiem CrCl₃ wird das Tris[ω -(dimethylarsino)-*o*-tolyl]chrom(III) erhalten. Tris[ω -(dimethylarsino)-*o*-tolyl]chrom(III) ist als granatrote kristalline Verbindung isolierbar und bemerkenswerterweise gegenüber Atmosphärien weitgehend stabil. Die Struktur der Verbindung wird durch magnetische Messungen und spektroskopische Untersuchungen bewiesen.

EINLEITUNG

Während metallorganische Innerkomplexe mit aminofunktionellen Donatoratomen vielfach bearbeitet wurden², sind entsprechende Untersuchungen mit Phosphino- und Arsinoderivaten nahezu unbekannt. Dabei sind gerade letztere auf Grund der höheren Nucleophilie und der zusätzlichen Elektronen-Akzeptorwirkung (*d*-Orbitale) der Phosphino- bzw. der Arsinogruppierungen von besonderem

* Für XV. Mitteilung siehe Ref. 1.

Interesse. Im Anschluss an unsere Arbeiten über arsinofunktionelle Grignardverbindungen², soll über eine weitere Klasse arsinofunktioneller Verbindungen berichtet werden.

ERGEBNISSE

(*o*-Brombenzyl)diorganoarsine (I)–(V) sind über die Reaktionsfolge *o*-Toluidin → *o*-Bromtoluol → *o*-Brombenzyl-bromid³ → (*o*-Brombenzyl)magnesiumbromid⁴ gemäss Gl. (1) leicht zugänglich (s. Tabelle 1). Die Umsetzungen verlaufen

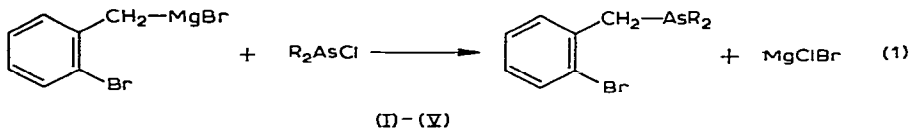


TABELLE 1

EINZELDATEN DER (*o*-BROMBENZYL)DIORGANOARSINE, *o*-BrC₆H₄CH₂AsR₂

Nr.	R	Sdp. (°C/mm)	Ausbeute (%)	Analysendaten, gef. (ber.) (%)			
				C	H	As	Br
(I)	CH ₃	74/0.1	73	39.2 (39.3)	4.38 (4.40)	27.3 (27.2)	28.9 (29.1)
(II)	C ₂ H ₅	120–122/1–2	84	43.1 (43.6)	4.95 (5.32)	24.6 (24.7)	26.1 (26.4)
(III)	n-C ₄ H ₉	150/2–3	62	50.4 (50.2)	6.14 (6.73)	20.8 (20.9)	22.0 (22.3)
(IV)	c-C ₆ H ₁₁	170/0.5	67	55.1 (55.5)	6.39 (6.86)	18.6 (18.3)	19.7 (19.4)
(V)	C ₆ H ₅	180–182/0.8	65	57.0 (57.2)	4.15 (4.04)	18.7 (18.8)	19.6 (20.0)

bereits in Äther und nach Zersetzen der Reaktionslösung mit wässrigem Ammoniumchlorid lassen sich aus der ätherischen Phase (I)–(V) als destillierbare schwach gelbe Flüssigkeiten in Ausbeuten von 60–80% isolieren. (I)–(V) sind gegenüber Luft und Feuchtigkeit weitgehend stabil und in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Benzol gut löslich. Auch bei höheren Temperaturen (100°) werden im Gegensatz zu den entsprechenden (*ω*-Bromalkyl)diorganoarsinen⁵ keine Quartärisierungsreaktionen beobachtet.

Versuche, (I)–(V) durch Umsetzung des *o*-Brombenzyl-bromids mit Lithiumorganoarsiden, LiAsR₂, darzustellen, verliefen ergebnislos. Nach destillativer Aufarbeitung der Reaktionslösungen wurden, offensichtlich als Ergebnis einer Metall-Halogen-Austauschreaktion⁵, die entsprechenden Biarsine, R₂As–AsR₂, und harzige Reaktionsprodukte erhalten.

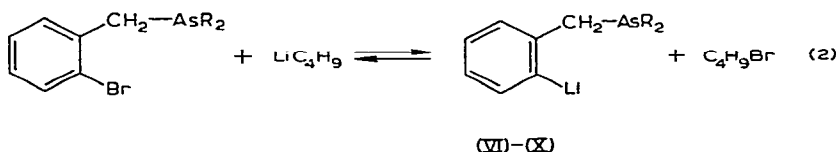
Zur Darstellung der (*o*-Lithiobenzyl)diorganoarsine (VI)–(X) erwies sich die Wechselwirkung von (I)–(V) mit Butyllithium in Benzol bzw. Äther besonders geeignet. Eine direkte Metallierung mit metallischem Lithium war dagegen weniger

TABELLE 2

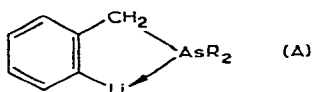
EINZELDATEN DER *o*-(LITHIOBENZYL)DIORGANOARSINE, $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{AsR}_2$

Nr.	R	Ausbeute (%)	Analysendaten (%)			
			As		Li	
			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
(VI)	CH ₃	72	37.2	37.1	3.60	3.45
(VII)	n-C ₄ H ₉	70	26.4	26.2	2.50	2.42
(VIII)	c-C ₆ H ₁₁	55	22.4	22.2	2.15	2.05
(IX)	C ₆ H ₅	31	22.8	23.0	2.35	2.13

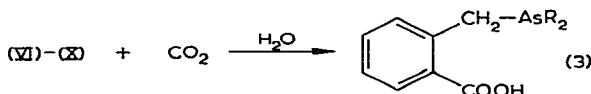
erfolgreich. Nach Gl. (2) resultieren in benzolischer Lösung (VI)–(IX) als feinkristalline, schwach gelbe Verbindungen (s. Tabelle 2).



(II) liefert bei der Umsetzung gemäss Gl. (2) nur eine gelborange Lösung, aus der nach teilweisem Abdestillieren des Lösungsmittels kein kristallines Produkt isolierbar war. Die Bildung des (*o*-Lithiobenzyl)diäthylarsins (X) beweisen aber die weiteren Umsetzungen. (VI)–(X) sind extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich und in Äther, THF sowie Dioxan gut löslich. Die unterschiedlichen Ausbeuten der Verbindungen sind einesteils auf verschiedene Löslichkeit in Benzol zurückzuführen und zum anderen durch unterschiedliche Lage des Gleichgewichts (Gl. 2) zu erklären. Inwieweit (VI)–(X) als Innerkomplex-Verbindungen gemäss Struktur (A) vorliegen, muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.



Erwartungsgemäss reagieren (VI)–(X) mit CO₂ gemäss Gl. (3) unter Bildung der entsprechenden *o*-Carboxybenzyl-diorganoarsine (XI)–(XV), die als farblose bis schwach gelbe Kristalle oder im Falle von (XV) als hochviskoses destillierbares Öl



isoliert werden (s. Tabelle 3). (XI)–(XV) sind luftbeständig und in Alkohol, Äther sowie Benzol gut löslich. In Wasser und aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind die Verbindungen schwer löslich.

Besonderes Interesse beansprucht die Wechselwirkung der (*o*-Lithiobenzyl)-diorganoarsine mit Metallhalogeniden. So reagiert (VI) mit CrCl₃ nach Gl. (4) in

TABELLE 3

EINZELDATEN DER *o*-(CARBOXYBENZYL)DIORGANOARSINE, *o*-HOOC₆H₄CH₂AsR₂

Nr.	R	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	Analysendaten, gef. (ber.) (%)		
				C	H	As
(XI)	CH ₃	75–76	67	50.3 (50.0)	5.65 (5.45)	31.0 (31.2)
(XII)	C ₄ H ₉	94–96	77	59.5 (59.3)	7.60 (7.77)	23.3 (23.1)
(XIII)	C ₆ H ₁₁	150	55	63.2 (63.8)	7.28 (7.77)	19.2 (19.9)
(XIV)	C ₆ H ₅	145–148	64	65.5 (65.9)	5.01 (4.70)	20.2 (20.6)
(XV)	C ₂ H ₅	^a	51	53.9 (53.7)	6.08 (6.40)	27.8 (27.9)

^a Sdp. 155°/2–3 mm.

Äther bei Zimmertemperatur im Verlaufe von 24 Stdn. zu einer intensiv roten Lösung, aus der nach Abdestillieren des Äthers und nach Zusatz von Benzol das Tris[*ω*-(dimethylarsino)-*o*-tolyl]chrom(III) (XVI) in orangeroten Kristallen anfällt.

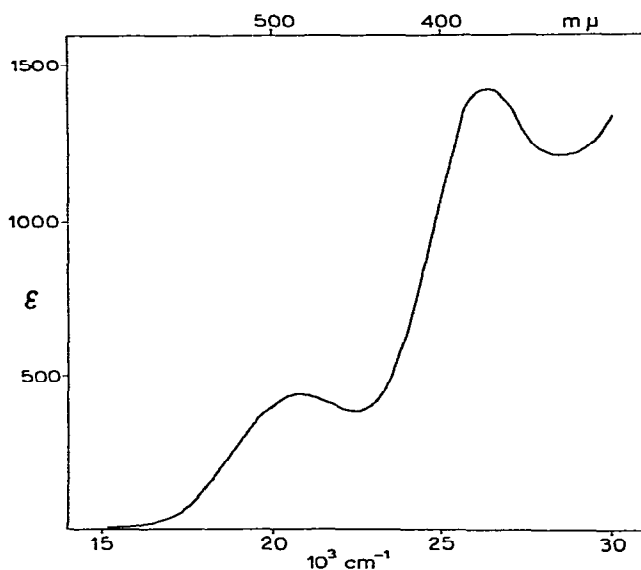
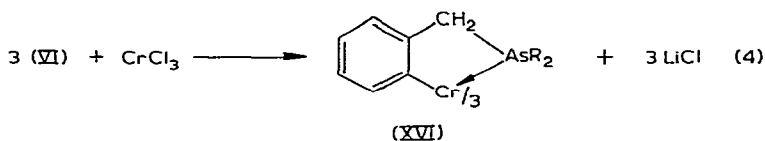


Fig. 1. Absorptionsspektrum von (XVI) in Benzol.

TABELLE 4

MAXIMA DER BEOBACHTETEN ELEKTRONENÜBERGÄNGE VON (XVI)

ν_{\max} (in 1000 cm^{-1})	$\log \epsilon_{\max}$	Zuordnung
20.83	2.64	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$
26.18	3.15	${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$

TABELLE 5

LIGANDENFELDPARAMETER VON (XVI) UND $\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{CH}_3)_6] \cdot 3 \text{ Dioxan}^{10}$

Verbindung	Dq (cm^{-1})	B_{35} (cm^{-1})	β_{35}
(XVI)	2083	488	0.53
$\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{CH}_3)_6]$	2080	524	0.57

(XVI) ist in Äther, Dioxan und Benzol löslich und bemerkenswerterweise im Gegensatz zu analogen Verbindungen wie beispielsweise Tris[ω -(diäthylamino)-*o*-tolyl]-chrom(III)⁶ oder auch Lithium-hexaphenylchromat(III)⁷ gegenüber Luft und Feuchtigkeit weitgehend stabil.

Magnetische Messungen liefern für das feste (XVI) bei 23° einen für Komplexe mit d^3 -Konfiguration zu erwartenden Paramagnetismus von μ_{eff} 3.80 B.M. (χ_g $8.89 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$). Wie aus dem Absorptionsspektrum (Fig. 1, Tabelle 4) hervorgeht, ist bei Raumtemperatur keine oder nur geringe Abweichung von der Oktaedersymmetrie anzunehmen, so dass eine Klassifizierung nach der Oktaedergruppe gerechtfertigt ist. Aus der langwelligsten spinerlaubten Bande ergibt sich unmittelbar der Ligandenfeldparameter $10 Dq$ zu 20830 cm^{-1} . Die starke Absorptionsbande bei 26280 cm^{-1} scheint trotz der hohen Intensität dem Ligandenfeldübergang ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ zu entsprechen, da auch andere Arsin- und Phosphinkomplexe⁸ ähnliche Extinktionskoeffizienten zeigen. Im Falle des d^3 -Systems⁹ erhält man aus den ersten beiden spinerlaubten Übergängen den Racah-Parameter B_{35} zu 488 cm^{-1} . Als Zahlenwert für das nephelauxetische Verhältnis resultiert β_{35} 0.53.

Der sehr niedrige β_{35} -Wert von (XVI) deutet auf weitgehend kovalente Bindungsverhältnisse hin, wobei unter Umständen einer Delokalisierung der d -Elektronen des Metalls in Richtung der Liganden eine entscheidende Bedeutung zukommt. Ein Vergleich der Ligandenfeldparameter von (XVI) und $\text{Li}_3[\text{Cr}(\text{CH}_3)_6] \cdot 3 \text{ Dioxan}^{10}$ (Tabelle 5) lässt erkennen, dass die Dq - und B -Werte beider Komplexe sehr ähnlich sind. Nach der Regel der "mittleren Umgebung"¹¹ sollte danach die As-Cr-Bindung hinsichtlich der Kovalenzbindungsanteile denen der Cr-C-Bindung entsprechen, was auf Grund des Atomradius des Arsenatoms bemerkenswert erscheint.

EXPERIMENTELLES

Alle Operationen werden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die experimentelle Technik ist in der Literatur beschrieben¹². Die spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem Beckman-DK-2 A-Spektrometer durchgeführt.

o-Brombenzyl-diorganoarsine (I)-(V)

Eine aus 0.14 Mol Magnesium und 0.12 Mol *o*-Brombenzyl-bromid in Äther bereitete Grignardlösung wird unter Kühlung (Eiswasser) mit 0.1 Mol R_2AsCl umgesetzt. Anschliessend wird noch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsansatz mit 10%iger NH_4Cl -Lösung zersetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und anschliessend destilliert (Einzeldaten s. Tabelle 1).

(o-Lithiobenzyl)diorganoarsine (VI)–(X)

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Gasableitungsrohr werden 50 mMol (I)–(V) in 20–30 ml Benzol gelöst und unter Kühlung (Wasser) langsam mit 50 mMol Butyllithium, gelöst in Benzol, umgesetzt. Im Verlaufe der Reaktion fallen (VI)–(IX) als schwach gelbe feinkristalline Niederschläge aus. Anschliessend werden 50–100 ml Petroläther zugefügt, der Niederschlag wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet (Einzeldaten s. Tabelle 2).

(o-Carboxybenzyl)diorganoarsine (XI)–(XV)

In einem 250 ml Dreihalskolben werden 30 mMol (VI)–(X) in Äther gelöst und über einen Krümmer auf feinzerstossenes festes CO₂ gegossen. Die gelbe Lösung verfärbt sich kurzzeitig nach Dunkelrot und wird dann farblos. Nach beendeter Umsetzung wird die Lösung mit 4%iger NaOH versetzt (etwas mehr als die theoretische Menge) und die wässrige Phase abgetrennt. Nach Zusatz von verd. H₂SO₄ fallen die freien Säuren aus. Sie können zur weiteren Reinigung mehrmals umgefällt werden (Einzeldaten s. Tabelle 3).

Tris[ω-(dimethylarsino)-o-tolyl]chrom(III) (XVI)

In einem Zweihalskolben werden 12 mMol (VI) in 100 ml Äther gelöst und langsam mit 4 mMol sublimiertem CrCl₃ umgesetzt. Anschliessend wird 24 Stdn. gerührt, der Äther abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Benzol aufgenommen. Die Suspension wird auf 50° erhitzt, vom LiCl abfiltriert und teilweise eingengt. Nach kurzer Zeit fällt (XVI) in Form granatroter Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig Äther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Es resultieren 2.2 g (87% d.Th.). (XVI) zersetzt sich erst oberhalb 350° unter Schwarzfärbung. (Gef.: C, 50.9; H, 5.69; As, 35.3; Cr, 8.16. C₂₇H₃₆AsCr ber.: C, 51.3; H, 5.73; As, 35.1; Cr, 8.00%.)

DANK

Wir danken Herrn Dr. H. Hartung von der hiesigen Sektion für die Ausführung der magnetischen Messungen.

LITERATUR

- 1 A. TZSCHACH UND H. NINDEL, *Z. Chem.*, im Druck.
- 2 M. DUB, *Organometallic Compounds*, Bd. 1, Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1966.
- 3 J. KENNER UND J. WILSON, *J. Chem. Soc.*, (1927) 1110.
- 4 F. G. MANN UND J. T. MILLAR, *J. Chem. Soc.*, (1951) 2205.
- 5 A. TZSCHACH UND W. LANGE, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1360.
- 6 G. BÄHR UND H. ZOHN, *Angew. Chem.*, 75 (1963) 94.
- 7 F. HEIN UND R. WEISS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 295 (1958) 1451.
- 8 J. V. HOWELL, L. M. VENANZI UND D. C. GOODALL, *J. Chem. Soc.*, (1967) 395.
- 9 C. K. JØRGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford, 1962; A. B. P. LEVER, *J. Chem. Educ.*, 45 (1968) 711.
- 10 G. MARX, Dissertation, Univ. Jena, 1967.
- 11 H. L. SCHLÄFER UND G. GLIEMANN, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Leipzig, 1967.
- 12 G. THOMAS, *Chem-Ztg.*, *Chem. App.*, 85 (1961) 567.