

Reaktive Arsen-Heterocyclen

III *. 3-Arsolene: Synthese und Reaktionen am Arsen **

Wolfdieter A. Schenk und Eckhard Voß

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Juni 1993)

Abstract

3-Arsolene $R-\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}_2$ ($R = \text{Ph, Me, } ^t\text{Bu, Cl, R}' = \text{H, Me}$) are readily obtained from zirconocene-butadiene complexes and RAsCl_2 . Alkylation with methyl iodide gives arsonium salts $[\text{R}(\text{Me})\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}_2]\text{I}$ ($R = \text{Ph, Me, } ^t\text{Bu, R}' = \text{H, Me}$), treatment with sulphur gives sulphides $\text{R}(\text{S})\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2$ ($R = \text{Me, } ^t\text{Bu}$), while oxidation with Br_2 or SO_2Cl_2 results in ring cleavage. From chloroarsolene $\text{Cl}-\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2$ substitution products $\text{R}-\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2$ ($R = \text{I, H, SPh, OMe, NMe}_2$) as well as coupling products with As-As, As-O-As, and As-S-As units were synthesized. In addition, a number of arsolene complexes with the metals chromium, molybdenum, tungsten, and ruthenium is described.

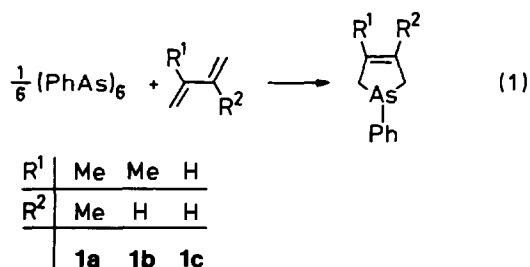
Zusammenfassung

3-Arsolene $R-\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}_2$ ($R = \text{Ph, Me, } ^t\text{Bu, Cl, R}' = \text{H, Me}$) sind leicht aus Zirconocen-Butadien-Komplexen und RAsCl_2 zu erhalten. Alkylierung mit Methyljodid ergibt die Arsonium-Salze $[\text{R}(\text{Me})\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{R}')-\text{CH}_2]\text{I}$ ($R = \text{Ph, Me, } ^t\text{Bu, R}' = \text{H, Me}$), Behandlung mit Schwefel ergibt die Sulfide $\text{R}(\text{S})\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2$ ($R = \text{Me, } ^t\text{Bu}$), während Oxidation mit Br_2 oder SO_2Cl_2 zu Ringspaltung führt. Aus dem Chlorarsolen $\text{Cl}-\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2$ wurden Substitutionsprodukte $\text{R}-\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{CH}_2$ ($R = \text{I, H, SPh, OMe, NMe}_2$) sowie Kupplungsprodukte mit As-As-, As-O-As- und As-S-As-Einheiten synthetisiert. Darüberhinaus wird eine Anzahl von Arsolen-Komplexen mit den Metallen Chrom, Molybdän, Wolfram und Ruthenium beschrieben.

Key words: Arsolene; Zirconocene; Group 6; Ruthenium; Phosphorus

1. Einleitung

Cycloreversions- und Cycloadditionsreaktionen spielen sowohl bei der Erzeugung hochreaktiver Teilchen als auch bei ihrem Nachweis und ihrer synthetischen Nutzung eine herausragende Rolle [2]. Eine Notiz über die Bildung der 3-Arsolene **1** nach Gl. (1) [3] lenkte

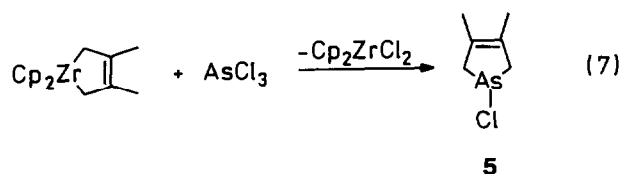


unsere Aufmerksamkeit auf die Frage, ob sich aus diesen Verbindungen in einer [4 + 1]-Cycloreversionsreaktion Arsinidenteilchen freisetzen und beispielsweise auf andere Diene oder auf Übergangsmetallkomplexe übertragen lassen. Eine kurze Mitteilung

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

* II. Mitteilung siehe Lit. 1.

** Herrn Prof. Dr. O.J. Scherer zum 60. Geburtstag am 25. Dezember 1993 gewidmet.



dem Zirkoniumkomplex unterdrückt werden, indem man eine Lösung des Zirkonium-Reagenz in THF bei -30°C langsam zu einem großen Überschuß AsCl_3 gibt. Die so erhaltenen 3-Arsolene sind farblose, im Vakuum destillierbare Flüssigkeiten, die sich bei Luftzutritt sofort unter Schwarzfärbung zersetzen. Die elementaranalytische Charakterisierung mußte daher über luftstabile Derivate erfolgen (siehe unten).

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Arsolene **1**, **3** und **4** sowie des Diarsenins **2** entsprechen völlig der Erwartung (Tabelle 1). Charakteristisch ist die durch die Inversionsstabilität des Arsens hervorgerufene Nichtäquivalenz der dem Arsen benachbarten Methy-

lenprotonen. Diese sind im ^1H -NMR-Spektrum als gut aufgelöstes AB-System zu erkennen. Halogenarsane dagegen unterliegen einer raschen pyramidalen Inversion [11], daher findet sich bei **5** nur noch ein Singulett für die beiden CH_2 -Gruppen. Die Resonanz der Methylen-Kohlenstoffatome tritt im ^{13}C -NMR-Spektrum bei ungefähr 35 ppm auf, lediglich im Chlorarsolen **5** erscheint sie wie erwartet zu tieferem Feld verschoben.

2.2. Additions- und Substitutionsreaktionen am Arsenatom

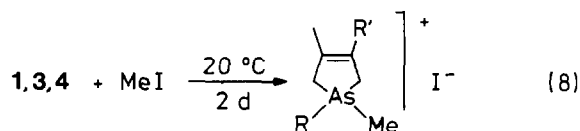
Wie für tertiäre Arsane üblich, lassen sich auch die Arsolene mit Methyljodid recht glatt alkylieren. In Diethylether erhält man nach 2 Tagen bei Raumtemperatur die farblosen kristallinen und luftstabilen Arsoniumsalze **6–8** (Gl. (8)). Die Reaktion der Alkylarsolene **3a**, **4a** mit Schwefel zu den Arsolensulfiden **9**, **10** erforderte drastische Bedingungen (Gl. (9)), **1a** konnte

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

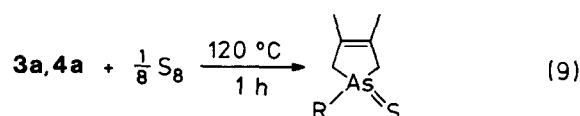
Verbindung	^1H -NMR (CDCl_3)					^{13}C -NMR (CDCl_3) ^a				
	CH_2		$^2J(\text{H-H})$	CH	CH_3	CH_2	C(ol)	CH_3	AsR	
1a	2.46	2.72	15.5		1.74	39.8	130.8	17.7		
1b	2.48	2.73	16.0	5.68	1.87	33.5	140.5	19.3		
	2.54	2.77	16.4			37.8	125.3			
1c	2.48	2.66	15.2	5.89		34.1	131.1			
2	2.70(m)			5.88(m)		22.6	127.9			
3a	2.10	2.56	15.3		1.65	38.5	130.0	17.8	8.9	
3b	1.94	2.42	15.5	5.50	1.70	36.6	139.9	19.4	9.0	
						32.2	124.7			
4a	2.08	2.30	16.0		1.47	34.6	130.7	17.6	27.9	27.3
4b	2.17	2.36	15.0	5.60	1.80	32.5	140.3	19.2	28.2	27.3
						28.1	125.4			
5	2.93				1.75	48.0	129.8	17.3		
6	3.34	3.81	17.0		1.76	37.5	128.3	16.9	11.2	
						7.5–8.0(m)				
7a	3.30				1.73	37.1	128.1	16.8	12.1	
7b	3.30			5.70	1.85	35.4	137.4	19.5	12.3	
						32.3	121.1			
8a	3.05	3.31	17.0		1.80	32.1	128.0	16.6	5.4	
						2.17			37.6	25.7
8b	3.26	3.61	17.0	5.80	1.95	31.0	137.7	19.7	6.4	
						28.1	121.4		38.4	26.1
9	2.70				1.53	44.0	127.7	16.5	18.5	
10	2.53	2.84	17.0		1.70	39.4	128.4	16.8	39.1	24.7
						1.15				
11	3.23				1.75	42.9	130.8	17.4		
12	2.34				1.63	30.1	132.3	17.5		
13	2.50	2.70	17.0		1.68	35.5	131.5	17.7		
14	2.67				1.40	44.4	130.5	17.5		
15	2.80(br)				1.55	42.7	130.6	17.4		
16	2.55(br)				1.65	45.1	130.2	17.5	55.6	
17	2.55(br)				1.68	47.4	129.9	17.3		
18	2.35				1.60	37.6	130.3	17.2	41.8	

^a ^{13}C -Signale der Phenylgruppen nicht aufgelistet.

^b Ungefähr 2.4 ppm, verdeckt von den CH_2 -Signalen.

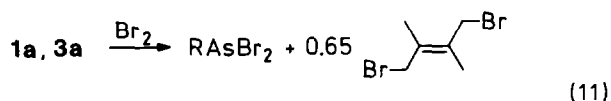
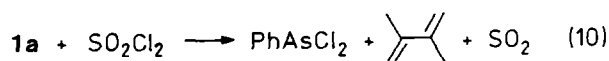


R \ R	Ph	Me	t-Bu
Me	6	7a	8a
H		7b	8b



R	Me	t-Bu
	9	10

auch bei noch höherer Temperatur nicht mehr vollständig umgesetzt werden. **10** ist ein gelbes Öl, **9** ein farblos kristalliner Festkörper. Versuche, die Arsolene **1a** und **3a** mit Sulfurylchlorid oder Brom zu halogenieren, führten nicht zum erwarteten Oxidationsprodukt, sondern zu RAsX_2 und 2,3-Dimethylbutadien (Gl. (10)) bzw. 1,4-Dibrom-2,3-dimethyl-2-buten (Gl. (11)). Damit wird deutlich, daß eine [4 + 1]-Cycloaddition von Organodichlorarsanen an Diene in

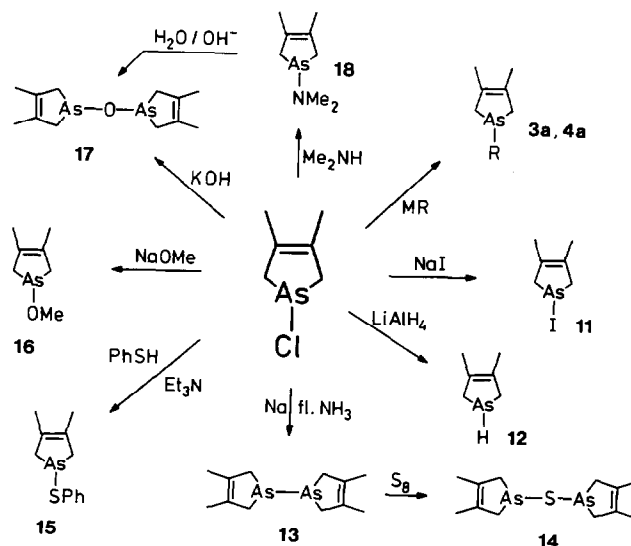


R = Me, Ph

Analogie zur McCormack-Reaktion (Gl. (2)) thermodynamisch unmöglich ist.

Die NMR-spektroskopischen Daten der Arsolonium-Salze und Arsolensulfide sind ebenfalls in Tabelle 1 enthalten. Die Quartärisierung des Arsens führt wie erwartet zu einer Tieffeldverschiebung der Signale der dem Arsen benachbarten Gruppen, ansonsten ergeben sich keinerlei bemerkenswerte Besonderheiten.

Im Hinblick auf Substitutionsreaktionen besonders interessant ist das Chlorarsolen **5**. Die in Schema 1 zusammengefaßten Reaktionen schließen an etablierte Methoden der Organoarsenchemie an [9]. Durch Umsetzung mit Methylolithium bzw. Tertiärbutylmagnesiumchlorid erhält man **3a** und **4a**. Dieser Weg zu 1-Alkylarsolenen kann dann Vorteile bieten, wenn die Edukte RAsCl_2 schlecht zugänglich sind. Halogen-austausch mit Natriumiodid in Aceton bei Raumtemperatur führt zum Iodarsolen **11**, einem sehr luftempfindlichen gelben Öl, das sich bei Raumtemperatur



Schema 1.

langsam zersetzt. Reduktion mit LiAlH_4 ergibt das sekundäre Arsolene **12** als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die von Luftsauerstoff sofort zu einem farblosen Festkörper oxidiert wird. Charakteristisch für **12** ist vor allem die As-H-Valenzschwingung bei 2070 cm^{-1} . Reduktion von **5** mit Natrium in flüssigem Ammoniak ergibt das Diarsolen **13**. Dies ist ein farblos Feststoff, der bei Luftzutritt binnen weniger Sekunden zu einem Öl zerfließt. Im Massenspektrum von **13** beobachtet man neben dem Molekülpeak und der um eine Methylgruppe ärmeren Einheit noch die durch sukzessive Abspaltung zweier Butadien-Einheiten entstehenden Bruchstücke. Den Basispeak bildet jedoch die durch Spaltung der As-As-Bindung entstehende monomere Einheit. Auch bei der Oxidation mit Schwefel, die unter milden Bedingungen zum Diarsolensulfid **14** führt, erweist sich wie erwartet [9c] die As-As-Bindung als reaktivste Stelle des Moleküls. Die Umsetzung von **5** mit Thiophenol in Gegenwart einer Hilfsbase ergibt das Phenylthioarsolen **15**, der Austausch von Cl gegen OMe erfordert dagegen den Einsatz des stärker basischen Natriumalkoholats. **15** und **16** sind wiederum farblose Öle, die durch Destillation gut in reiner Form zu erhalten sind, wegen ihrer Luftempfindlichkeit jedoch nur spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Hydrolyse von **5** mit KOH in Ethanol/Wasser ergibt das Diarsolenyloxid **17**, ein farbloses, zähflüssiges Öl. Eine unabhängige Synthese für **17** bietet die Hydrolyse des Aminoarsolens **18**, das seinerseits durch Aminolyse von **5** gut zugänglich ist.

Hilfreich für die spektroskopische Charakterisierung der Substitutionsprodukte ist vor allem die Tieffeldver-

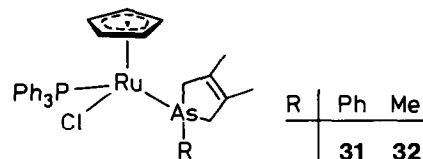
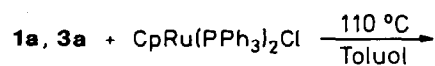
TABELLE 3. ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Arsolen-Komplexe (ohne Signale der Phosphanliganden)

Verbindung	¹ H-NMR			¹³ C-NMR							
	CH ₂		CH ₃	AsR	CH ₂	CH ₃	C(ol)	AsR	weitere Signale		
19 ^a	2.95 ^b		1.70	7.2–7.7	41.9	17.1	129.7	138.2	130.0	216.8	222.3 (CO)
								129.9	129.0		
20 ^c	1.75	2.29 ^d	1.22	0.68	40.9	17.3	129.9	12.6		217.4	223.1 (CO)
21 ^c	2.27	2.42 ^d	1.34	0.83	37.7	16.7	130.0	34.7	25.8	218.1	222.8 (CO)
22 ^a	2.77 ^b		1.70	1.10	38.8	17.0	130.0	33.9	26.1	197.2	199.9 (CO)
23 ^a	3.00 ^b		1.40	7.2–7.6	45.3	16.6	129.7	135.5	130.9	215.6	221.7 (CO)
								129.1	128.9		
24 ^c	2.10 ^b		1.35	^f	41.4	17.5	^f	^f		220.8 ^g	222.4 ^h (CO)
25 ^a	1.52	2.24 ^d	1.35	0.20	40.1	17.3	129.4	10.7		ⁱ	
26 ^c	2.24	2.62 ^d	1.80	1.17	40.4	17.4	129.3	12.0		ⁱ	
27 ^a	1.63	2.22 ^d	1.43	0.35	39.8	17.0	129.3	10.5		211.5 ^k	214.0 ^l (CO)
28 ^a	1.80 ^b		1.30	0.90	37.3	17.4	129.9	34.6	26.3	ⁱ	
29 ^a	1.67	2.18 ^d	1.30	^f	51.5	16.6	128.8			219.6 ^m	221.3 ⁿ (CO)
31 ^{a,o}	2.0–3.0		1.45	^f	41.7 ^p	17.4	^f	^f		76.7 ^p	(Cp)
					34.8	17.2					
32 ^{a,q}	1.8–2.8		1.53	1.00	39.8 ^r	17.3	^f	11.8 ^r		76.3 ^p	(Cp)
					37.9	17.2					
33 ^{e,s}	2.60 ^b		1.35	^f	42.4	17.0	129.8	^f		84.4	(Cp)
34 ^{a,t}	2.60 ^b		1.30	^f	40.5	19.2	139.3	^f		84.2	(Cp)
					36.7		123.7				
35 ^{a,u}	2.40	2.48 ^d	1.55	^v	36.0	16.8	130.9			84.2	(Cp)

^a CDCl₃, ^b AB-System nicht aufgelöst. ^c C₆D₆, ^d ²J(H–H) = 16 Hz. ^e CD₂Cl₂, ^f Durch Signale des Phosphanliganden verdeckt. ^g t, 9 Hz. ^h dd, 29 Hz, 10 Hz. ⁱ CO-Signale zu schwach. ^k t, 7 Hz. ^l dd, 28 Hz, 7 Hz. ^m dd, 28 Hz, 10 Hz. ⁿ t, 8 Hz. ^o 4.20 (s, Cp). ^p d, 2 Hz. ^q 4.25 (s, Cp). ^r d, 1 Hz. ^s 4.30 (s, Cp). ^t 4.35 (s, Cp), 5.25 (m, =CH). ^u 4.50 (s, Cp). ^v AsH-Signal von CH₂-Signalen verdeckt.

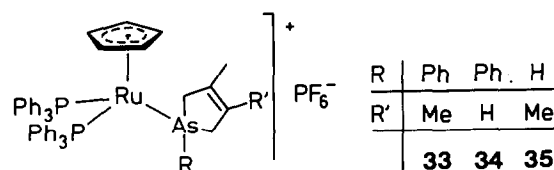
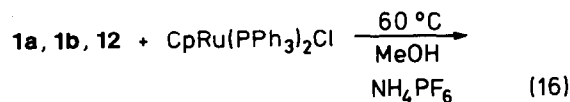
am Molybdänatom ist spektroskopisch eindeutig zu belegen. Die Aufspaltung des PBU₃-Signals im ³¹P-NMR-Spektrum zu einem Dublett von Dubletts mit zwei sehr unterschiedlichen Kopplungskonstanten zeigt, daß dieser Ligand sich in *trans*-Stellung zu einem der beiden Phosphoratom des Chelatphosphans befindet. Die Kopplung zwischen den beiden P-Atomen des Chelatphosphans ist sehr klein, da die beiden Beiträge ²J(P–M–P) und ³J(P–C–C–P) entgegengesetztes Vorzeichen besitzen und sich gegenseitig aufheben [16]. Die *cis*-Stellung der beiden CO-Liganden geht schließlich wiederum aus dem Infrarotspektrum hervor.

Die Ligandensubstitution an CpRu(PPh₃)₂Cl läßt sich durch die Polarität des verwendeten Lösungsmittels steuern [17]. Dementsprechend erhält man in unpolaren Solventien die chiralen Neutralkomplexe **31** und **32** (Gl. (15)), in polarem Medium entstehen dage-



(15)

gen die ionischen Verbindungen **33–35** (Gl. (16)). **31**



und **32** sind orangefarbene kristalline Produkte, die sich gut in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen lösen. Die Salze **33–35** lösen sich nur noch in stark polaren Solventien wie Dichlormethan, Chloroform oder Aceton. Die Chiralität von **31** und **32** wird an deren ¹³C-NMR-Spektren sichtbar (Tabelle 3), die für die diastereotopen CH₃- und CH₂-Gruppen des Arsolenrings getrennte Signale aufweisen. Das Auftreten kleiner Kopplungen ³J(P–C) ist ein zusätzlicher Beleg für die in Gl. (15) gezeigte Konstitution der Produkte. Auch Komplex **34** ist chiral, diesmal bedingt durch die unsymmetrische Substitution des Arsolenrings. Dies führt zu diastereotopen Phosphorkernen, deren Verschiebungsdifferenz im ³¹P-NMR-Spektrum aber sehr klein ist.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß 3-Arsolene gut zugänglich sind und sich in ihrem chemi-

schen Verhalten eng an offenkettige bzw. gesättigte ringförmige Arsane anschließen. In der leicht verlaufenden oxidativen Spaltung offenbart sich eine erhöhte Reaktivität der As-C-Bindung, die wir in weiteren Untersuchungen gezielt nutzen wollen.

3. Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Inertgas durchgeführt. Kieselgel (0.06–0.20 mm) wurde im Vakuum ausgeheizt und unter Stickstoff aufbewahrt. NMR-Spektren: JEOL PMX 60 (^1H), JEOL FX 90 Q (^{13}C , ^{31}P), chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS bzw. 85% H_3PO_4 . IR-Spektren: Perkin-Elmer 283, Bruker IFS 25. Folgende Ausgangssubstanzen wurden nach Literaturangaben erhalten: PhAsCl_2 [18a], MeAsCl_2 [18b], $^t\text{BuAsCl}_2$ [18c], $\text{MgC}_4\text{H}_6 \cdot 2\text{THF}$ [19], $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{Dien})$ -Komplexe [19,20], $\text{M}(\text{CO})_2\text{NCMe}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) [21], $\text{M}(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{NCMe}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [22], $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{dppm})\text{NCMe}$ [23], $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})(\text{PBU}_3)\text{NCMe}$ [24], $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$ [25].

3.1. 1,2-Diphenyl-1,2,3,6-tetrahydro-1,2-diarsenin (2)

Zu einer Lösung von 2.76 g Natrium (120 mmol) in 200 ml flüssigem Ammoniak tropft man eine Lösung von 6.70 g PhAsCl_2 (30 mmol) in 30 ml Ether. Die tiefrote Lösung wird bei -70°C mit einer Lösung von 3.75 g *cis*-1,4-Dichlor-2-buten (30 mmol) in 20 ml Ether versetzt. Aus der nunmehr farblosen Reaktionsmischung läßt man das Ammoniak verdampfen, filtriert die ausgefallenen Salze ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Man nimmt das zurückbleibende Öl in wenig Petrolether auf, filtriert und kühlt auf -70°C ab. Dabei fällt ein farbloser Niederschlag aus, der rasch über eine gekühlte Fritte abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird. Das sehr luftempfindliche Produkt schmilzt unterhalb Raumtemperatur. Ausbeute 2.35 g (44%), farbloses Öl.

3.2. Spaltung von 2 mit Iod

Eine Lösung von 2.0 g **2** (5.6 mmol) in 20 ml Ether wurde tropfenweise mit einer Lösung von 1.42 g Iod (5.6 mmol) in 20 ml Ether versetzt. Eine nach 2 h entnommene Probe zeigte im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) ein Multiplett bei 5.4 ppm und ein AB-System bei 2.93/3.13 ppm ($J(\text{AB}) = 10$ Hz), die im Verlauf mehrerer Stunden zugunsten der Signale von **1c** abnahmen. Nach 24 h wurde von einem gelben Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Petrolether über Kieselgel chromatographiert. Die erste, farblose Fraktion wurde NMR-spektroskopisch als **1c** identifiziert, die

zweite, schwach gelbe, durch IR- und DC-Vergleich als PhAsI_2 .

3.3. 1-Phenyl-3-arsolen (1c)

Zu einer Lösung von 4.0 g PhAsCl_2 (18.0 mmol) in 50 ml t Butylmethylether gibt man bei 0°C langsam eine Suspension von 4.0 g $\text{MgC}_4\text{H}_6 \cdot 2\text{THF}$ (18.0 mmol) in 50 ml t Butylmethylether. Man läßt 24 h bei 20°C rühren, filtriert, und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Es verbleibt ein gelbes Öl, das mit Petrolether über Kieselgel chromatographiert wird. Aus der ersten Fraktion (DC-Kontrolle) erhält man das Produkt durch Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum. Ausbeute 0.32 g (9%), farbloses, sehr luftempfindliches Öl.

3.4. 3-Arsolene 1, 3, 4 aus Butendiyl-Zirkonocen-Komplexen

10.0 mmol Butendiyl-Zirkonocen-Komplex werden in 30 ml Hexan bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 10.0 mmol Chlorarsin in 20 ml Hexan versetzt. Nach 2 h (24 h für **4a,b**) wird das ausgefallene Cp_2ZrCl_2 abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem Rückstand erhält man die Arsolene durch Kugelrohrdestillation bei 0.1 mbar in Ausbeuten von 70–80%.

3.5. 1-Chlor-3,4-dimethyl-3-arsolen (5)

Eine Lösung von 18.1 g AsCl_3 (100 mmol) in 100 ml Hexan wird bei -15°C tropfenweise mit einer Lösung von 6.10 g 2,3-Dimethylbutendiylzirkonocen (20 mmol) in 50 ml THF versetzt. Man läßt 1 h bei 20°C rühren, filtriert ab und engt auf 50 ml ein. Auf Zusatz von 10 ml Dioxan und Kühlen auf -20°C fällt die Hauptmenge des überschüssigen AsCl_3 als Dioxan-Addukt aus. Man filtriert ab, engt ein und unterwirft den Rückstand einer Kugelrohrdestillation bei 0.1 mbar, wobei restliches AsCl_3 in die Kühlfalle der Vakuumanlage kondensiert. Ausbeute 1.22 g (32%), farbloses Öl.

3.6. Alkylierung von 1, 3, 4

Zu einer Lösung von 10.0 mmol Arsolene in 10 ml Ether gibt man 25.0 mmol Methyljodid und läßt 2 d bei Raumtemperatur stehen. Das ausgefallene Arsoniumsalz wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und aus Ethanol/Ether umgefällt.

6: Ausbeute 2.44 g (65%), farblose Kristalle, Schmp. 174°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 41.65; H, 4.85. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{AsI}$ ber.: C, 41.52; H, 4.82%.

7a: Ausbeute 2.57 g (82%), farblose Kristalle, Schmp. 162°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 30.69; H, 5.16. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{AsI}$ ber.: C, 30.16; H, 5.14%.

7b: Ausbeute 2.22 g (74%), farblose Kristalle, Schmp. 159°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 28.23; H, 4.66. $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{AsI}$ ber.: C, 28.02; H, 4.70%.

8a: Ausbeute 3.13 g (88%), farblose Kristalle, Schmp. 181°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 37.40; H, 5.95. C₁₁H₂₂AsI ber.: C, 37.10; H, 6.23%.

8b: Ausbeute 2.80 g (82%), farblose Kristalle, Schmp. 142°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 35.44; H, 6.22. C₁₀H₂₀AsI ber.: C, 35.11; H, 5.89%.

3.7. Schwefelung von 3a, 4a

2.5 mmol Arsolen werden in 3 ml Toluol gelöst und zusammen mit 0.11 g Schwefel (3.5 mmol) 1 h in einem Druckschlenkrohr auf 120°C erhitzt. Man bringt anschließend das Gemisch auf eine Kieselgelsäule (2 cm Ø × 50 cm) und eluiert das Produkt mit Aceton.

9: Ausbeute 93 mg (18%), farblose Kristalle, Schmp. 107°C. Anal. Gef.: C, 40.86; H, 6.52. C₇H₁₅AsS ber.: C, 41.18; H, 6.42%.

10: Ausbeute 390 mg (63%), gelbes Öl.

3.8. Reaktion von 1a mit Sulfurylchlorid

Eine Lösung von 0.23 g 1a (1.0 mmol) in 5 ml Benzol wurde bei ungefähr 5°C mit einer Lösung von 0.14 g SO₂Cl₂ (1.0 mmol) versetzt. Ein sofort aufgenommenes ¹H-NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen von noch unumgesetztem 1a Peaks bei 1.93, 5.00 und 5.10 ppm, die von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien herrühren (identifiziert durch Zusatz einer authentischen Probe).

3.9. Bromierung von 1a, 3a

Eine Lösung von 3.0 mmol Arsolen in 20 ml Chloroform wurde bei -15°C tropfenweise mit 30 ml einer 0.2 M Lösung von Br₂ in Chloroform versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das zurückbleibende Öl in einer Kugelrohrapparatur bei 1 mbar fraktionierend destilliert. Neben PhAsBr₂ (schwerer flüchtige Komponente, ¹H-NMR (CH₂Cl₂): 7.3–8.1 (m)) bzw. MeAsBr₂ (leichter flüchtige Komponente, ¹H-NMR (CHCl₃): 2.60 (s)) wurde ein 2:1-Gemisch von *trans*- und *cis*-1,4-Dibrom-2,3-dimethylbutadien erhalten, das durch NMR-Vergleich mit einer authentischen Probe [26] identifiziert wurde (*trans*: ¹H-NMR (CH₂Cl₂): 3.93 (s, CH₂Br); 1.76 (s, CH₃); *cis*: ¹H-NMR (CH₂Cl₂): 4.00 (s, CH₂Br); 1.73 (s, CH₃)).

3.10. Umsetzung von 5 mit MeLi bzw. ^tBuMgCl

Eine Lösung von 0.50 g 5 (2.6 mmol) in 20 ml Diethylether wird bei -70°C mit einer äquimolaren Menge des Metallreagenz in 10 ml Diethylether versetzt. Man läßt noch 2 h bei 20°C rühren, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und reinigt das Produkt durch Umkondensieren bei 0.01 mbar in eine gekühlte Vorlage.

3a: Ausbeute 0.30 g (68%), farbloses Öl.

4a: Ausbeute 0.41 g (73%), farbloses Öl.

3.11. 1-Iod-3,4-dimethyl-3-arsolen (11)

Zu einer Lösung von 0.60 g 5 (3.1 mmol) in 30 ml Aceton gibt man 0.50 g NaI (3.3 mmol) und läßt 1 h bei 20°C rühren. Dann engt man auf 2 ml ein, gibt 20 ml Hexan zu, filtriert die Salze ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, wobei spektroskopisch reines 11 zurückbleibt. Ausbeute 0.58 g (66%), gelbliches Öl.

3.12. 3,4-Dimethyl-3-arsolen (12)

Zu einer Suspension von 0.27 g LiAlH₄ (7.0 mmol) in 40 ml Diethylether tropft man bei 0°C eine Lösung von 0.96 g 5 (5.0 mmol) in 20 ml Diethylether und läßt 30 min rühren. Anschließend wird vorsichtig mit 20 ml Wasser hydrolysiert, die Etherphase abgetrennt, mit CaCl₂ getrocknet und das Produkt durch Umkondensieren in eine gekühlte Vorlage isoliert. Ausbeute 0.55 g (70%), farblose, sehr luftempfindliche Flüssigkeit.

3.13. 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,1'-bis(3-arsolenyl) (13)

Zu einer Lösung von 35 mg Natrium (1.5 mmol) in 100 ml flüssigem Ammoniak wird bei -70°C eine Lösung von 0.29 g 5 (1.5 mmol) in 30 ml Diethylether getropft. Anschließend läßt man auf Raumtemperatur erwärmen, extrahiert den Rückstand mit 20 ml Petroläther und chromatographiert über Kieselgel. Ausbeute 0.16 g (68%), farbloser Feststoff. MS (70 eV): 314 (29%, M⁺); 299 (40%, M⁺-CH₃); 232 (4%, M⁺-C₆H₁₀); 157 (100%, C₆H₁₀As); 150 (5%, As₂⁺).

3.14. 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,1'-bis(3-arsolenyl)sulfid (14)

Eine Lösung von 50 mg 13 (0.16 mmol) in 10 ml Benzol wird mit 5.1 mg Schwefel (0.16 mmol) versetzt und 24 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt das Produkt in spektroskopisch reiner Form zurück. Ausbeute 50 mg (90%), farbloses Öl.

3.15. 1-Phenylthio-3,4-dimethyl-3-arsolen (15)

Zu einer Lösung von 0.14 g Thiophenol (1.30 mmol) und 0.13 g Triethylamin (1.30 mmol) in 30 ml Diethylether tropft man eine Lösung von 0.25 g 5 (1.30 mmol) in 10 ml Diethylether. Nach 2 h bei 20°C filtriert man ab, engt die Lösung ein und chromatographiert mit Petroläther über Kieselgel. Ausbeute 0.24 g (70%), farbloses Öl.

3.16. 1-Methoxy-3,4-dimethyl-3-arsolen (16)

Man löst 85 mg Natrium (3.7 mmol) in 30 ml Methanol und gibt dazu 0.71 g 5 (3.7 mmol), gelöst in 10 ml Methanol. Man läßt 30 min bei 20°C rühren, zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand mit 20 ml Pentan. Der Extrakt wird im Vakuum eingeeengt

und das Produkt durch Umkondensieren bei 0.01 mbar in eine gekühlte Vorlage gereinigt. Ausbeute 0.45 g (65%), farbloses Öl.

3.17. 3,3',4,4'-Tetramethyl-1,1'-bis(3-arsolenyl)oxid (17)

Eine Lösung von 0.50 g **5** (2.6 mmol) und 0.50 g KOH (8.9 mmol) in 15 ml Ethanol und 3 ml Wasser wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird die Mischung im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit 10 ml Diethylether extrahiert. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und unterwirft den Rückstand einer Kugelrohrdestillation bei 0.01 mbar. Ausbeute 0.34 g (80%), farbloses Öl.

3.18. 1-Dimethylamino-3,4-dimethyl-3-arsolen (18)

Eine Lösung von 0.45 Dimethylamin (10.0 mmol) in 30 ml Diethylether wird bei 0°C mit einer Lösung von 0.50 g **5** (2.6 mmol) in 10 ml Diethylether versetzt und 2 h gerührt. Man filtriert ab, entfernt Lösungsmittel und überschüssiges Amin im Vakuum und kondensiert das Produkt bei 0.01 mbar in eine gekühlte Vorlage. Ausbeute 0.44 g (85%), farbloses Öl.

3.19. Hydrolyse von 18

Eine Lösung von 0.44 g **18** (2.2 mmol) in 10 ml Diethylether wird mit 1 ml Natronlauge (20%) versetzt und 30 min gerührt. Man trennt die Etherphase ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum, dabei bleibt spektroskopisch reines **17** zurück. Ausbeute 0.33 g (91%), farbloses Öl, laut ¹H- und ¹³C-NMR identisch mit dem durch Hydrolyse von **5** gewonnenen Produkt.

3.20. Arsolen-pentacarbonylchrom- und -wolfram-Komplexe 19–23

Eine Lösung von 2.0 mmol M(CO)₅NCMe und 2.0 mmol Arsolen in 20 ml Ethanol wird 10 min unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert über Celite ab, engt auf 2 ml ein und kühlt auf –20°C ab. Die ausgefallenen Kristalle werden abfiltriert, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

19: Ausbeute 0.56 g (66%), farblose Kristalle, Schmp. 84°C. Anal. Gef.: C, 48.27; H, 3.56. C₁₇H₁₅AsCrO₅ ber.: C, 47.91; H, 3.55%.

20: Ausbeute 0.55 g (76%), gelbe Kristalle, Schmp. 66°C. Anal. Gef.: C, 40.18; H, 4.03. C₁₂H₁₃AsCrO₅ ber.: C, 39.58; H, 3.60%.

21: Ausbeute 0.71 g (88%), grünlich-gelbe Kristalle, Schmp. 80°C. Anal. Gef.: C, 44.58; H, 4.52. C₁₅H₁₉AsCrO₅ ber.: C, 44.35, H, 4.71%. MS (70 eV) 406 (16%, M⁺); 378 (2%, M⁺–CO); 350 (6%, M⁺–2 CO); 322 (11%, M⁺–3 CO); 294 (26%, M⁺–4 CO); 266 (100%, M⁺–5 CO); 210 (57%, M⁺–5 CO–Me₂C=CH₂); 157 (40%, C₆H₁₀As).

22: Ausbeute 0.78 g (73%), gelbe Kristalle, Schmp. 77°C. Anal. Gef.: C, 33.34; H, 3.46. C₁₅H₁₉AsO₅W ber.: C, 33.48; H, 3.56%.

23: Ausbeute 0.62 g (68%), gelbe Kristalle, Schmp. 48°C. Anal. Gef.: C, 44.47; H, 3.34. C₁₇H₁₅AsCrO₅S ber.: C, 44.56; H, 3.30%.

3.21. Arsolen-tricarbonylmolybdän- und -wolfram-Komplexe 24–29

Eine Lösung von 1.0 mmol M(CO)₃ (P–P) NCMe und 1.0 mmol Arsolen in 30 ml Dichlormethan wird 24 h bei 20°C stehen gelassen. Anschließend wird über Celite filtriert, das Filtrat auf 5 ml eingeeengt und das Produkt mit 20 ml Petrolether gefällt. Zur weiteren Reinigung wird aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert.

24: Ausbeute 0.50 g (61%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 90°C. Anal. Gef.: C, 60.39; H, 4.80. C₄₁H₃₉AsMoO₃P₂ ber.: C, 60.60; H, 4.84%.

25: Ausbeute 0.58 g (77%), blaßgelbes Kristallpulver, Schmp. 175°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 57.37; H, 4.94. C₃₆H₃₇AsMoO₃P₂ ber.: C, 57.61; H, 4.97%.

26: Ausbeute 0.49 g (66%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 186°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 57.35; H, 4.97. C₃₅H₃₅AsMoO₃P₂ ber.: C, 57.08; H, 4.79%.

27: Ausbeute 0.32 g (38%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 89°C. Anal. Gef.: C, 51.26; H, 4.57. C₃₆H₃₇AsO₃P₂W ber.: C, 51.57; H, 4.45%.

28: Ausbeute 0.63 g (80%), blaßgelbe Kristalle, Schmp. 170°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 58.86; H, 5.15. C₃₉H₄₃AsMoO₃P₂ ber.: C, 59.10; H, 5.47%.

29: Ausbeute 0.42 g (57%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 153°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 57.24; H, 4.85. C₃₅H₃₅AsMoO₃P₂ ber.: C, 57.08; H, 4.79%.

3.22. 1,3,4-Trimethyl-3-arsolen-tributylphosphan-dicarbonyl-1,2-bis(diphenylphosphino)ethan-molybdän (30)

Zu einer Suspension von 1.60 g Mo(CO)₂(dppe) (PBU₃) NCMe (2.0 mmol) in 40 ml Acetonitril gibt man 0.34 g (2.0 mmol) **3a** und läßt 2 h bei 50°C rühren. Danach wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das zurückbleibende gelbe Öl in 50 ml warmem Petrolether gelöst. Man filtriert, engt auf 5 ml ein, setzt 20 ml Ethanol zu und kühlt auf –20°C ab. Das dabei ausfallende Produkt wird abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.44 g (78%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 57°C. Anal. Gef.: C, 61.28; H, 6.77. C₄₇H₆₄AsMoO₂P₃ ber.: C, 61.04; H, 6.98%.

3.23. Arsolen-chloro-cyclopentadienyl-triphenylphosphan-ruthenium-Komplexe 31, 32

Eine Lösung von 0.39 g CpRu(PPh₃)₂Cl (0.54 mmol) in 50 ml Toluol wird mit 1.0 mmol Arsolen versetzt

und 20 h unter Rückfluß erhitzt. Man engt im Vakuum zur Trockne ein und gibt den in Dichlormethan gelösten Rückstand auf eine Kieselgelsäule. Mit Dichlormethan wird zunächst das Triphenylphosphan eluiert und danach mit Aceton das Produkt, das aus Ethanol umkristallisiert wird.

31: Ausbeute 0.26 g (70%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 125°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 60.36; H, 5.03. $C_{35}H_{35}AsClPRu$ ber.: C, 60.22; H, 5.05%.

32: Ausbeute 0.16 g (46%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 150°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 56.93; H, 5.18. $C_{30}H_{33}AsClPRu$ ber.: C, 56.65; H, 5.23%.

3.24. Arsolen-cyclopentadienyl-bis(triphenylphosphan)ruthenium-hexafluorophosphat-Komplexe 33–35

Eine Lösung von 0.49 g $CpRu(PPh_3)_2Cl$ (0.68 mmol) und 0.11 g NH_4PF_6 (0.68 mmol) in 50 ml Methanol wird mit 0.68 mmol Arsolen versetzt und 2 h bei 60°C gerührt. Man filtriert ab, engt auf 5 ml ein und kühlt auf $-20^\circ C$, dabei kristallisiert das Produkt aus. Zur weiteren Reinigung wird aus Ethanol umkristallisiert.

33: Ausbeute 0.63 g (87%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 190°C. Anal. Gef.: C, 59.59; H, 4.69. $C_{53}H_{50}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 59.50; H, 4.71%.

34: Ausbeute 0.62 g (86%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 145°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 58.95; H, 4.88. $C_{52}H_{48}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 59.15; H, 4.58%.

35: Ausbeute 0.40 g (59%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 130°C (Zers.). Anal. Gef.: C, 56.66; H, 4.83. $C_{47}H_{46}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 56.80; H, 4.67%.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert. Den Firmen BASF AG und Degussa AG danken wir für wertvolle Chemikalien-spenden.

Literatur

- W.A. Schenk und M. Stubbe, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) C4.
- D.L. Boger und S.M. Weinreb, *Hetero-Diels – Alder Methodology in Organic Synthesis*, Academic Press, NY, 1987.
- G. Thiollot und F. Mathey, *Tetrahedron Lett.*, 34 (1979) 3157.
- F.G. Mann, *The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, and Antimony*, 2. Aufl., Wiley, NY, 1970, S. 359.
- M.E. O'Neill und K. Wade, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. I, Pergamon, Oxford, 1982, S. 1.
- A.J. Ashe III, S. Mahmoud, C. Elschenbroich und M. Wünsch, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 249; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 229.
- U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroth, R. Schröer und H.F. Grützmaier, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 1381.
- I. Jibril, L.R. Frank, L. Zsolnai, K. Evertz und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 393 (1990) 213; G. Huttner und I. Jibril, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 709; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 740.
- (a) S. Samaan, in H. Kropf (Hrsg.), *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. XIII/8, Thieme, Stuttgart, 1978, (a) S. 33; (b) S. 253; (c) S. 272; (d) A. Schulze, S. Samaan und L. Horner, *Phosphorus*, 5 (1975) 265.
- (a) W.A. Schenk und E. Voß, *J. Organomet. Chem.*, 396 (1990) C8; (b) Das zu **1a** analoge Phospholen wurde ebenfalls auf diesem Wege erhalten: P.J. Fagan und W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2310.
- T.V. Zykova, G.Kh. Kamai, B.D. Chernokal'skii, R.A. Salakhtudinov und B.E. Abalonin, *Zh. Obshch. Khim.*, 41 (1971) 1508.
- (a) T. Birchall und W.L. Jolly, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2177; (b) W.R. Cullen und W.R. Leeder, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 2137.
- C.A. McAuliffe, *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic, and Antimony Ligands*, Macmillan, London, 1973.
- (a) W.A. Schenk, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 101; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 98; (b) W.A. Schenk, U. Karl, M.R. Horn und S. Müssig, *Z. Naturforsch., Teil B*, 45 (1990) 239.
- W. Buchner und W.A. Schenk, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 132, und dort zitierte Literatur.
- (a) S.O. Grim, R.C. Barth, J.D. Mitchell und J. del Gaudio, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1776; (b) G.T. Andrews, I.J. Colquhoun und W. McFarlane, *Polyhedron*, 2 (1983) 783.
- S.G. Davies, J.P. McNally und A.J. Smallridge, *Adv. Organomet. Chem.*, 30 (1990) 1.
- (a) R.L. Barker, *J. Soc. Chem. Ind.*, 68 (1949) 289; (b) C.K. Banks, J.F. Morgan, R.L. Clark, E.B. Hatlelid, F.H. Kahler, H.W. Paxton, E.J. Cagoe, R.J. Andres, B. Elpern, R.F. Coles, J. Lawhead und C.S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 927; (c) A. Tzschach und W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 336 (1965) 36.
- H. Yasuda, Y. Kajihara, K. Mashima, K. Nagasuna, K. Lee und A. Nakamura, *Organometallics*, 1 (1982) 388.
- (a) J.J. Eisch und R.B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, Academic Press, NY, 1961, S. 75; (b) E. Negishi, F.E. Cederbaum und T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1987) 2788; (c) G. Erker, J. Wicher, K. Engel und C. Krüger, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3300.
- W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 253.
- W.A. Schenk und F.E. Baumann, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) 261.
- W.A. Schenk und G.H.J. Hilpert, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1623.
- H. tom Dieck und H. Friedel, *J. Organomet. Chem.*, 14 (1968) 375.
- M.I. Bruce, C. Hameister, A.G. Swincer und R.C. Wallis, *Inorg. Synth.*, 21 (1982) 78.
- E.Z. Said und A.E. Tipping, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1972) 1399.