

Synthese und Charakterisierung neuer Cyclopentadienylarsen-Verbindungen

P. Jutzi ^{*}, S. Pilotek, B. Neumann, H.-G. Stammler

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld, Germany

Eingegangen 14 Juli 1997

Abstract

The new cyclopentadienylarsanes Cp^xAsR_2 ($\text{Cp}^x = \text{Me}_5\text{C}_5$, $\text{R} = \text{H}$ **1**, Et **2**, ^{*i*}Pr **3**, ^{*t*}Bu **4**; $\text{Cp}^x = \text{Me}_3\text{H}_2\text{C}_5$, $\text{R} = \text{Cl}$ **5**, Et **6**, ^{*i*}Pr **7**) were synthesized via metathesis reactions in satisfactory to good yields. **2–7** were characterized by ¹H- and ¹³C-NMR-spectroscopy, mass spectrometry and CH-analysis. The dihydrido compound **1** is stable at room temperature for a short time only, it decomposes already at -70°C under formation of an As-film. The solid-state structure of **4** as well as temperature dependent ¹H- and ¹³C NMR-spectra indicate steric overcrowding. **4** crystallises in space group $P2_1/c$, $a = 12.021(2) \text{ \AA}$, $b = 9.488(2) \text{ \AA}$, $c = 16.972(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.830(10)^\circ$, $V = 1809.2(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\text{RF} = 0.0483$. Pyrolysis-studies on the cyclopentadienyl(dialkyl)arsanes **2–4**, **6** and **7** show their potential suitability as precursors in the MOCVD- and the MOMBE-process.

Zusammenfassung

Die neuen Cyclopentadienylarsane Cp^xAsR_2 ($\text{Cp}^x = \text{Me}_5\text{C}_5$, $\text{R} = \text{H}$ **1**, Et **2**, ^{*i*}Pr **3**, ^{*t*}Bu **4**; $\text{Cp}^x = \text{Me}_3\text{H}_2\text{C}_5$, $\text{R} = \text{Cl}$ **5**, Et **6**, ^{*i*}Pr **7**) wurden über Ometathesereaktionen in befriedigenden bis guten Ausbeuten synthetisiert. **2–7** wurden durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie CH-Analyse charakterisiert. Die Dihydrido-Verbindung **1** ist kurzzeitig bei Zimmertemperatur stabil, zersetzt sich aber bereits bei -70°C unter Bildung eines Arsenfilms. Die Festkörperstruktur sowie temperaturabhängige ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **4** zeigen Befunde für starke sterische Hinderung. **4** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.021(2) \text{ \AA}$, $b = 9.488(2) \text{ \AA}$, $c = 16.972(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.830(10)^\circ$, $V = 1809.2(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\text{RF} = 0.0483$. Pyrolyse-Studien an den Cyclopentadienyl(dialkyl)arsanen **2–4**, **6** und **7** zeigen deren potentielle Tanglichkeit als Precursor-Moleküle im MOCVD- und MOMBE-Prozeß. © 1998 Elsevier Science S.A.

Keywords: Arsenic; Cyclopentadienyl-ligands; X-Ray analysis; MOCVD

1. Einleitung

Das übliche Quellenmaterial bei der Abscheidung von III/V-Materialien im MOCVD- und MOMBE-Prozeß ist Arsan (AsH_3). Ein großes Problem bei der Verwendung von Arsan liegt sowohl in der hohen ersten Dissoziationsenergie (313 kJ/mol [1]) als auch in der extremen Toxizität begründet. Die Entwicklung alternativer, weniger thermostabiler Arsen-Precursor geringerer Toxizität ist daher von entscheidender Bedeutung. Vor diesem Hintergrund sind bislang vornehmlich

Alkylarsane wie Trimethylarsan, Triethylarsan, Ethylarsan und *tert*-Butylarsan näher untersucht worden [2–4].

Auf der Suche nach geeigneten Arsen-Precursor haben wir frühere Arbeiten [5–10] über Cyclopentadienylarsen-Verbindungen wieder aufgenommen. Cyclopentadienylliganden erweisen sich als gute Fluchtgruppen [11]. So ist die jeweilige Cyclopentadienyl-Element-Bindung leicht homolytisch spaltbar. Durch geeignete Wahl von Cyclopentadienylsystemen und von Cosubstituenten am Arsenatom sollte es daher möglich sein, Precursor für den MOCVD- und den MOMBE-Prozeß maßzuschneidern.

Ein idealer Cosubstituent sollte das Wasserstoffatom sein. Sowohl aufgrund der Molekülmassen als auch der

^{*} Corresponding author.

Molekülstruktur ist zu erwarten, daß Cyclopentadienyl(dihydrido)arsane des Typs Cp^xAsH_2 ausreichend flüchtig und besser zu handhaben sind als AsH_3 . Darüberhinaus könnten As–H-Funktionen bei der Abscheidung von Galliumarsenid das Aufwachsen C-arter Schichten unterstützen [12]. Geeignete Cosubstituenten sollten weiterhin solche Fragmente sein, aus denen durch β -H-Eliminierung in-situ As–H-Funktionen entstehen. So könnte ein Precursor thermisch zunächst intramolekular unter β -H-Eliminierung zum entsprechenden Hydrido–Arsan reagieren, so daß erst im Reaktor die erwünschten As–H-Funktionen vorliegen. Das so entstandene Organoarsan ist dann Quelle für die eigentliche Arsenabscheidung. Dieser elegante Ansatz wurde von Lorberth et al. allgemein formuliert und konnte mit Diethyl-*tert*-butylarsan bereits realisiert werden [13,14].

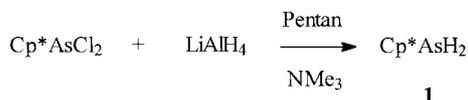
In der vorliegenden Arbeit stellen wir neue Cyclopentadienyl–Arsane der allgemeinen Formel Cp^xAsR_2 ($\text{Cp}^x = \text{Me}_5\text{C}_5$, R = H **1**, Et **2**, *i*Pr **3**, *t*Bu **4**; $\text{Cp}^x = \text{Me}_3\text{H}_2\text{C}_5$, R = Et **6**, *i*Pr **7**) vor, in denen das As–Atom neben einem Pentamethyl- bzw. Trimethylcyclopentadienylliganden Wasserstoffatome bzw. β -H-eliminierungsfähige Cosubstituenten trägt. Des weiteren wird die Synthese und Charakterisierung von Dichlor(1,3,4-trimethylcyclopentadien-1-yl)arsan **5** beschrieben, das als Edukt zur Synthese der Trimethylcyclopentadienylarsane **6** und **7** verwendet wurde.

2. Ergebnisse und Diskussion

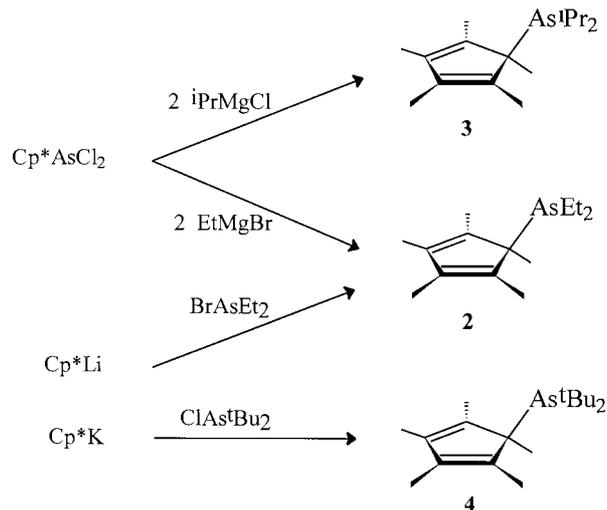
2.1. Synthese und Eigenschaften

Die Synthese von **1** gelingt durch Reduktion von Cp^*AsCl_2 [9,15] mit Lithiumaluminiumhydrid bei -70°C in Diethylether oder *n*-Pentan in Anwesenheit von Trimethyl- oder Triethylamin (Schema 1).

Ohne Zusatz von Amin zur Reaktionsmischung erhält man **1** nur in Spuren. **1** ist eine extrem thermolabile Verbindung, die zwar kurzzeitig bei Zimmertemperatur gehandhabt werden kann, sich aber bereits bei -70°C zersetzt. Dabei entsteht der protonierte Ligand Cp^*H ; zusätzlich scheidet sich Arsen als metallisch glänzender Film auf der Kolbenwand ab. In Lösung können die ^1H - und ^{13}C -NMR-Resonanzen von **1** neben den Resonanzen für Cp^*H eindeutig zugeordnet werden. Eine Probe aus der Reaktionslösung kann bei -70°C von den leichtflüchtigen Komponenten befreit und bei Zimmertemperatur NMR-spektroskopisch vermessen wer-



Schema 1. Synthese von Cp^*AsH_2 (**1**).



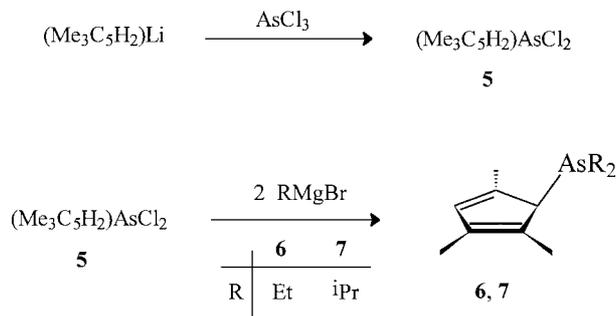
Schema 2. Synthese von **2**, **3** und **4**.

den. Man findet dann im ^1H NMR-Spektrum neben den Resonanzen für **1** die Signale für nur wenig Cp^*H .

Die Labilität von **1** ist hinsichtlich einer Anwendung als Arsenquelle in Abscheidungsprozessen im Prinzip erwünscht. Auch der Zersetzungsweg, durch den stabiles Cp^*H und elementares Arsen gebildet werden, unterstreicht die Verlässlichkeit der Cp^* -Strategie [16–18]. Eine so effektive Zersetzung wurde allerdings erst bei höherer Temperatur erwartet.

Die Cyclopentadienylarsen–Verbindungen **2–7** sind durch Metathesereaktionen gut zugänglich. Die Synthese von **2** und **3** gelingt durch Umsetzung von Cp^*AsCl_2 mit den entsprechenden Grignardreagenzien; zur Synthese von **4** wurde Di-*tert*-butylchlorarsan mit Cp^*K umgesetzt. **2** kann auch durch Umsetzung von Bromdiethylarsan mit Cp^*Li dargestellt werden (Schema 2).

Ausgangssubstanz zur Darstellung trimethylcyclopentadienylsubstituierter Arsane ist 1,2,4-Trimethylcyclopenta(1,3)dien [19]. Durch Umsetzung des entsprechenden Lithium–Salzes mit Arsen trichlorid wird Dichlor(trimethylcyclopentadienyl)arsan (**5**) erhalten. Durch Umsetzung von **5** mit den entsprechenden Grignardreagenzien werden die alkylierten Derivate **6** und **7** dargestellt (Schema 3).



Schema 3. Synthese von **5**, **6** und **7**.

Die Synthesen gelingen in befriedigenden bis guten Ausbeuten. Die neuen Cyclopentadienylarsen-Verbindungen **2**, **3**, **5**, **6** und **7** sind destillierbare Flüssigkeiten; die Siedetemperaturen liegen zwischen $52\text{ }^\circ\text{C} \cdot 3 \times 10^{-1}$ mbar (**6**) und $52\text{ }^\circ\text{C} \cdot 3 \times 10^{-2}$ mbar (**3**). **4** wurde durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei $-70\text{ }^\circ\text{C}$ isoliert und ist ein niedrigschmelzender Feststoff, der bei $41\text{ }^\circ\text{C}/10^{-3}$ mbar destilliert. Damit weisen **2**–**7** ausreichende Flüchtigkeiten für die Anforderungen im MOCVD- und MOMBE-Prozeß auf. Die hier vorgestellten potentiellen Precursor sind bei Zimmertemperatur thermostabil und gut handhabbar. Die Charakterisierung erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CH-Analyse, im Falle von **4** auch durch Röntgenstrukturanalyse.

In den EI-Massenspektren aller Dialkyl(cyclopentadienyl)arsane **2**–**4**, **6** und **7** findet sich unter anderen das Fragment der jeweiligen Cp^xAsH^+ -Spezies. Dieses Fragment ist durch homolytischen Bindungsbruch des einen und β -H-Eliminierung des anderen Cosubstituenten hervorgegangen. Besonders intensive Peaks dieses Fragmentes finden sich in den Trimethylcyclopentadienyl-substituierten Derivaten.

2.2. Struktur im Festkörper und in Lösung

Die Molekülstruktur von **4** ist in Abb. 1 wiedergegeben. Nach unserem Kenntnisstand ist dies die erste Festkörperstruktur einer einfachen Cyclopentadienyl(diorgano)arsen-Verbindung. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **4** aufgeführt; die Tabellen 2 und 3 enthalten weitere Daten zur Strukturanalyse.

Tabelle 1
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und-winkel ($^\circ$) von **4**

As(1)–C(1)	206.8(4)
As(1)–C(15)	202.9(4)
As(1)–C(11)	204.9(4)
C(1)–C(2)	151.3(5)
C(2)–C(3)	134.1(6)
C(3)–C(4)	147.3(6)
C(4)–C(5)	133.2(6)
C(5)–C(1)	150.1(5)
C(15)–As(1)–C(11)	105.6(2)
C(15)–As(1)–C(1)	106.0(2)
C(11)–As(1)–C(1)	110.8(2)
C(2)–C(1)–As(1)	104.4(2)
As(1)–C(1)–C(6)	108.0(3)
As(1)–C(11)–C(14)	110.1(3)
As(1)–C(11)–C(12)	119.4(3)
As(1)–C(15)–C(17)	117.1(3)

Bei den Cyclopentadienylverbindungen des Arsens sind sowohl π - (polyhapto) als auch σ - (monohapto) Strukturen bekannt. So ist in Dichlor(pentamethylcyclopentadienyl)arsan (Cp^*AsCl_2) der Cp-Ligand polyhapto [15] und in Dichlor(tetra-*iso*-propylcyclopentadienyl)arsan monohapto an das Arsenfragment gebunden [20].

Die hier diskutierte Molekülstruktur von **4** zeigt einen eindeutig monohapto-gebundenen Cp-Liganden. Dies spiegelt sich wider in der Bindungslängenalternanz der C–C-Abstände im Cyclopentadiengerüst sowie am fast perfekten Tetraederwinkel von 108° am allylischen Ringkohlenstoffatom. Wesentliches Strukturmerkmal ist die anspruchsvolle sterische Situation am As-Atom. Übliche bindende Abstände zwischen Arsen und Kohlenstoff betragen 198–205 pm. [21]. Sowohl die

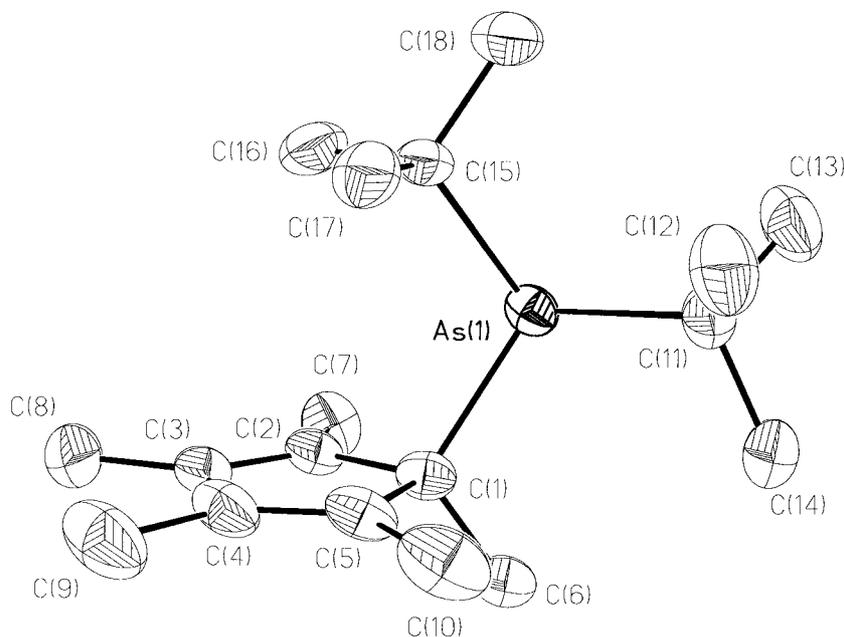


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{Cp}^*\text{As}^t\text{Bu}_2$ (**4**).

Tabelle 2
Experimentelle Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **4**

Summenformel	C ₁₈ H ₃₃ As
Molmasse	324.36 g·mol ⁻¹
Kristallfarbe	farblos
Kristallgröße	0.50×0.30×0.15 mm ³
Dichte ρ	1.191 Mg·m ⁻³
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Zellparameter	a = 1202.1(2) pm; α = 90° b = 948.8(2) pm; β = 110.830 (10)° c = 1697.2(2) pm; γ = 90°
Zellvolumen	1.8092(5) nm ³
Z	4
F(000)	696
Abs.-koeffizient	1.868 mm ⁻¹
Meß-Bereich 2θ	3° bis 55°
gemessene Reflexe	4340
unabh. Reflexe	4148
Anzahl Parameter	183
R _F [I > 2σ(I)] ^a	0.0483
wR _{F²} [I > 2σ(I)] ^b	0.1607

^aR_F = Σ||F₀| - |F_c||/Σ|F₀| für 2831 Reflexe mit I > 2σ(I).

^bwR_{F²} = {Σ[w(F₀² - F_c²)²]/Σ[w(F₀²)²]}^{1/2}; w = 1/{σ²(F₀²) + (0.0382P)² + 1.7497P}; P = (F₀² + 2F_c²)/3 für alle Reflexe.

C(Cp*)-As(1)-Bindung als auch die As-C(^tBu)-Bindungen sind mit 203 bis 207 pm verhältnismäßig lang. Dies kann auf sterische Wechselwirkungen zurückgeführt werden, wie eine genauere Betrachtung der Winkelverhältnisse zeigt. Die Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen C(12) und C(17) verursacht mit einer Aufweitung der Bindungswinkel As(1)-C(11)-C(12) und As(1)-C(15)-C(17) auf 119° bzw. 117° eine deutliche Abweichung vom erwarteten Tetraederwinkel. Ein Vergleich der Bindungswinkel am As-Atom zeigt einen aufgeweiteten C(1)-As(1)-C(11)-Winkel von 111° gegenüber den C(1)-As(1)-C(15)- und C(11)-As(1)-C(15)-Winkeln von 106°. Zudem unterschreitet der C(6)-C(14)-Abstand mit 327 pm die Summe der van der Waals-Radien von Methylgruppen (400 pm [22]). Aus diesen Befunden läßt sich ableiten, daß die sterische Wechselwirkung der *tert*-Butylgruppe mit der allylständigen Methylgruppe des Cp*-Liganden besonders ausgeprägt ist.

Die sterisch anspruchsvolle Situation am As-Atom in **4** schlägt sich auch in den Ergebnissen ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischer Untersuchungen in Lösung nieder. Temperaturabhängige NMR-Messungen (-80 °C bis +60 °C) zeigen, daß die Rotation um die C(Cp*)-As(1)-Bindung eingeschränkt ist. Bei Temperaturen von -40 °C und darunter ist die Rotation vollständig eingefroren. Man erhält NMR-Spektren, die mit der Festkörperstruktur von **4** im Einklang stehen; so sind neben den Resonanzen für das allylische Kohlenstoffatom und die allylständige Methylgruppe die Resonanzen für vier verschiedene vinyllische Cp*(C) und Cp*(CH₃)-Gruppen sowie für zwei inäquivalente *tert*-Butylgruppen zu beobachten. In den Zimmertemperatur

-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren hingegen beobachtet man für die vinyllischen Cp*(C) und Cp*(CH₃)-Gruppen jeweils nur zwei Resonanzen in Übereinstimmung mit einem im Mittel symmetrischen Cp*-Liganden. Die Resonanzen der arsenständigen *tert*-Butyl-Gruppen einerseits und der allylständigen Methylgruppe des Cp*-Liganden andererseits sind allerdings bei Zimmertemperatur nicht aufgelöst. Offenbar ist bei Zimmertemperatur die Rotation um die C(Cp*)-As(1)-Bindung noch eingeschränkt. In den ¹H-NMR-Spektren bei +60 °C beobachtet man durch schnellere Rotation um die C(Cp*)-As(1)-Bindung eine Verringerung der Halbwertsbreite der Resonanz der *tert*-Butylgruppen und die Separation der Resonanz der allylständigen Methylgruppe. Sigmatrope Umlagerungen des Arsenfragmentes sind bis +60 °C nicht zu beobachten. Dieser Befund zeigt das erwartungsgemäß drastisch unterschiedliche Verhalten zum hochdynamischen Cp*AsCl₂ [23].

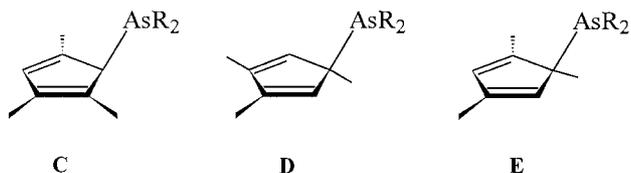
Auch bei den übrigen Cyclopentadienyl (dialkyl)arsanen **2**, **3**, **6** und **7** handelt es sich um Verbindungen mit monohapto-gebundenem Arsenfragment in der allylischen Ringposition und starrer Molekülstruktur bei Zimmertemperatur, wie durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt werden kann.

Für die Trimethylcyclopentadienyl-substituierten Alkylarsane **6** und **7** sind bei vorgegebenem Methyl-Substitutionsmuster am Cp-Liganden und allylisch gebundenem Arsen-Fragment drei verschiedene Isomere möglich (Schema 4).

Tabelle 3
Atomkoordinaten (×10⁴) und isotrope Schwingungsparameter U(eq)^a [Å² × 10³] für **4**

	x	y	z	U(eq)
As(1)	2177(1)	1547(1)	7575(1)	30(1)
C(1)	1385(3)	-360(4)	7645(2)	32(1)
C(2)	1276(3)	-347(4)	8506(2)	33(1)
C(3)	1807(3)	-1497(5)	8936(2)	37(1)
C(4)	2307(4)	-2329(4)	8408(3)	41(1)
C(5)	2063(4)	-1696(4)	7665(3)	38(1)
C(6)	138(4)	-365(5)	6971(3)	44(1)
C(7)	591(4)	750(5)	8772(3)	48(1)
C(8)	1924(4)	-1906(6)	9817(3)	59(1)
C(9)	2986(4)	-3678(5)	8702(4)	62(1)
C(10)	2339(5)	-2228(5)	6921(3)	56(1)
C(11)	2389(4)	1760(5)	6435(2)	41(1)
C(12)	3489(5)	1135(6)	6316(3)	60(1)
C(13)	2412(5)	3378(5)	6334(3)	58(1)
C(14)	1286(4)	1226(5)	5729(3)	58(1)
C(15)	3848(3)	1449(4)	8445(2)	34(1)
C(16)	3714(4)	1535(6)	9309(2)	53(1)
C(17)	4593(4)	151(5)	8422(3)	46(1)
C(18)	4500(4)	2781(5)	8352(3)	46(1)

^aU(eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors definiert.



Schema 4. Mögliche Isomere von $(C_5H_3Me_3)AsR_2$ -Derivaten mit allylisch-gebundenem Arsenfragment.

Die NMR-spektroskopischen Daten zeigen eindeutig, daß **6** und **7** ausschließlich als 2,3,5-Trimethylcyclopentadien-1-yl-Isomer (**C**) anfallen.

Die konformative Stabilität des Arsenzentrums in allen hier beschriebenen Verbindungen hat wesentliche Konsequenzen für die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2**, **3**, **6** und **7**. In den Cp^* -Derivaten **2** und **3** befinden sich außer am Arsenzentrum auch an den Methyl- bzw. Methinkohlenstoffatomen prochirale Zentren. Die Substituenten an diesen Zentren sind magnetisch nicht äquivalent und zeigen bei unterschiedlichen Frequenzen Resonanz. In den Trimethylcyclopentadienyl-substituierten Derivaten **6** und **7** liegt eine kompliziertere stereochemische Situation vor. Wie in **2** und **3** ist auch hier das Arsenatom ein prochirales Zentrum, die Moleküle besitzen jedoch zusätzlich mit dem allylischen Kohlenstoffatom ein Chiralitätszentrum. Daher sind in **6** und **7** zusätzlich die Dialkylsubstituenten diastereotop.

Exemplarisch wurden an **6** temperaturabhängige 1H -NMR-spektroskopische Messungen im Bereich von $+20^\circ C$ bis $+105^\circ C$ durchgeführt. Während bei Zimmertemperatur für die Methylgruppen der Ethyl-Substituenten ein doppeltes pseudo-Triplett beobachtet wird, kollabiert diese Feinstruktur bei einer Temperatur von $+60^\circ C$ in ein breites Singulett. Ab $+80^\circ C$ und darüber wird für diese Protonen nur ein pseudo-Triplett beobachtet. Dieser Befund kann folgendermaßen erklärt werden: Bedingt durch eine schnellere sigmatrope Umlagerung des Arsen-Fragmentes verliert das Molekül das chirale Zentrum und die Ethyl-Substituenten werden äquivalent. Das Signalmuster des $Me_3C_5H_2$ -Liganden ändert sich durch diesen Prozeß ebenfalls. Bei Zimmertemperatur werden je ein Singulett für das vinylische und das allylische Wasserstoffatom sowie für jede der drei Methylgruppen beobachtet. Bei $+105^\circ C$ findet man eine starke Verbreiterung der Resonanzen des allylischen und vinylischen Wasserstoffatoms und nur noch zwei Singuletts im Verhältnis von 1:2 für die Methylgruppen. Aus den vorliegenden Befunden wird eine Koaleszenztemperatur von $+80^\circ C$ für die Wasserstoffatome der Methylsubstituenten am Cyclopentadienyl-Liganden bestimmt; daraus ergibt sich eine Gibbs'sche freie Aktivierungsenthalpie von $73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ für den Prozeß der sigmatropen Umlagerung des $AsEt_2$ -Fragmentes am $Me_3C_5H_2$ -Liganden [24]. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Daten für Cp^*AsMe_2 , für das eine Gibbs'sche freie Ak-

tivierungsenthalpie von $69.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt wurde [7].

^{13}C -NMR-spektroskopische temperaturabhängige Untersuchungen zeigen, daß $(M_3C_5H_2)AsCl_2$ (**5**) analog zu Cp^*AsCl_2 bei Zimmertemperatur eine fluktuierende Struktur besitzt; die sigmatrope Umlagerung des Arsenfragmentes kann ab $-80^\circ C$ partiell eingefroren werden. So werden bei Zimmertemperatur drei Resonanzen im Bereich für vinylische Ringkohlenstoffatome detektiert, jedoch keine Resonanz im Bereich für allylische Ringkohlenstoffatome. Hingegen beobachtet man bei $-80^\circ C$ eine breite Resonanz im Bereich für allylische Ringkohlenstoffatome und nur noch zwei Resonanzen im Bereich für vinylische Ringkohlenstoffatome (siehe Experimenteller Teil). Der Prozeß der sigmatropen Umlagerung hat auch Auswirkungen auf die chemischen Verschiebungen der Methyl-Gruppen am Cp -Liganden. So beobachtet man im Einklang mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen bei $-80^\circ C$ eine stärkere Separation der Methylgruppen-Resonanzen als bei $20^\circ C$ (siehe Experimenteller Teil). Somit liegt **5** im Gegensatz zu den Alkylderivaten **6** und **7** im Grundzustand interessanterweise als Dichlor(1,3,4-trimethylcyclopentadien-1-yl)arsan vor (**D** in Schema 4).

2.3. Abscheidungsexperimente

Die thermische Zersetzung der hier vorgestellten Precursor ist in ersten Experimenten am horizontalen hot-wall-MOCVD-Reaktor untersucht worden. Die Temperatur, bei der Arsenabscheidung festgestellt wurde, wird als Zersetzungstemperatur T_{zers} im Experimentellen Teil aufgeführt. Demnach besitzen **2–4**, **6** und **7** gegenüber Arsan (AsH_3) einige wesentliche Vorteile. Zum einen liegen die Zersetzungstemperaturen alle deutlich unter derjenigen von Arsan; bemerkenswert ist dabei der mit $460^\circ C$ besonders niedrige Wert für **7**. Der Dampfdruck der Precursor erlaubt zum anderen eine sichere Handhabung der Substanzen. Dabei sind die Precursor immer noch flüchtig genug, um im MOCVD-Prozeß Anwendung zu finden.

3. Fazit

Wir haben neue Cyclopentadienylarsane der allgemeinen Formel Cp^xAsR_2 vorgestellt, in denen das As-Atom neben einem Pentamethyl- bzw. Trimethylcyclopentadienylliganden Wasserstoffatome bzw. β -H-eliminierungsfähige Cosubstituenten trägt. Des weiteren wurde die Synthese und Charakterisierung von Dichlor(1,3,4-trimethylcyclopentadien-1-yl)arsan beschrieben, das sich als Edukt zur Synthese von Trimethylcyclopentadienylarsanen bewährt hat. Während sich Cp^*AsH_2 als unerwartet thermolabil er-

weist, sind die Cyclopentadienyl(dialkyl)arsen-Verbindungen vielversprechend für MOCVD- und MOMBE-Anwendungen. Eine Optimierung der Cosubstituenten am Arsenzentrum des Cyclopentadienylarsen-Systems sowie detaillierte MOCVD-Studien sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

4. Experimenteller Teil

Sämtliche Experimente wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argonatmosphäre durchgeführt, die verwendeten Solventien wurden nach üblichen Methoden getrocknet. AsCl_3 wurde von Aldrich Chemicals bezogen, Cp^*H , Cp^*AsCl_2 , $\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_3$ und Et_2AsBr nach Lit. [25,9,19,26] dargestellt.

Kernresonanzspektren (Bruker Avance DRX 500): ^1H NMR (500.1 MHz) int. Ref.: Resonanz undeutlierter Solvens-Anteile, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.8 MHz) int. Ref.: Resonanz des Solvens. p heißt 'pseudo'. Zersetzungstemperaturen T_{zers} am horizontalen hot-wall-MOCVD-Reaktor. Massenspektren: VG Autospec (70 eV, EI). Elementaranalysen: Analytisches Labor der Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld.

4.1. Röntgenstrukturanalyse von Di-tert-butyl(pentamethylcyclopentadienyl)arsan 4

Die experimentellen Daten zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 2 angegeben. In Tabelle 3 sind die Atomkoordinaten und isotropen Schwingungsparameter aufgeführt.

Der Datensatz wurde auf einem Siemens P2(1) Diffraktometer (Wellenlänge 71.073 pm, Graphit-Monochromator) bei einer Temperatur von 173(2) K gesammelt. Es wurde eine semi-empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan-Korrektur) durchgeführt. Die Lösung der Struktur gelang mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SHELXTL Plus, die Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate an F^2 -Werten unter Verwendung des Programms SHELXL-93.¹

4.2. Pentamethylcyclopentadienylarsan 1

Eine Lösung von 290 mg (1.03 mmol) Cp^*AsCl_2 in 10 ml Pentan wird bei -80°C zu einer Suspension von

54.0 mg (1.42 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 25 ml Pentan und 2–3 ml (20–30 mmol) Trimethylamin getropft. Man läßt drei Stunden rühren und filtriert bei -60°C . Ein Teil der Lösung wird bei -70°C vom Lösungsmittel befreit, in Benzol- d_6 aufgenommen und sofort ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Das Spektrum zeigt unumgesetztes Cp^*AsCl_2 und Cp^*AsH_2 im Verhältnis von 1:5. Der restliche Ansatz wird ebenfalls vom Lösungsmittel befreit; flüchtige Bestandteile werden im Hochvakuum ($p < 10^{-2}$ mbar) in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert. Das Kondensat enthält neben Cp^*AsH_2 größere Mengen Cp^*H als Zersetzungsprodukt und zersetzt sich bei -70°C innerhalb von 20 h vollständig. ^1H -NMR (CDCl_3) $\delta = 1.30$ (s, 3H, CH_3), 1.79 (s, 6H, CH_3), 1.87 (s, 6H, CH_3), 2.80 (s, 2H, AsH_2) ppm. ^1H -NMR (C_6D_6) $\delta = 1.25$ (s, 3H, CH_3), 1.72 (s, 6H, CH_3), 1.86 (s, 6H, CH_3), 2.87 (s, 2H, AsH_2) ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6) $\delta = 8.9$, 10.5, 10.7 ($\text{Cp}-\text{CH}_3$), 133.3, 139.7 (vinyl-Cp-C) ppm.

4.3. Diethyl(pentamethylcyclopentadienyl)arsan 2

Variante A: Zu einer Lösung von 980 mg (3.50 mmol) Cp^*AsCl_2 in 20 ml Et_2O werden bei -40°C 2.30 ml (3.2 M, 7.36 mmol) einer EtMgBr -Lösung in Et_2O getropft. Man läßt auf Zimmertemperatur erwärmen und 20 h rühren. Das Solvens wird i.Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml *n*-Hexan extrahiert und vom Unlöslichen filtriert. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält eine blaßgelbe Flüssigkeit. Ausb. 520 mg (55%) 2.

Variante B: Zu einer Lösung von 2.76 g (13.0 mmol) Et_2AsBr in 20 ml THF wird bei -60°C eine Suspension von 1.85 g (13.0 mmol) Cp^*Li (hergestellt durch Reaktion von 1.78 g (13.1 mmol) Cp^*H mit 8.25 ml (1.6 M, 13.2 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan) in 40 ml THF getropft. Man läßt auf Zimmertemperatur erwärmen und 20 h rühren. Das Solvens wird i.Vak. entfernt, der Rückstand i.Vak. kondensiert und das Kondensat fraktioniert destilliert. Man erhält eine blaßgelbe Flüssigkeit. Ausb. 2.49 g (71%) 2, Sdp.: $48^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar. T_{zers} : 510°C . ^1H -NMR (CDCl_3) $\delta = 1.02$ (p-t, $J = 7.5$ Hz, 6H, CH_2CH_3), 1.07–1.17 (m, 4H, $\text{As}-\text{CH}_2$), 1.23 (s, 3H, allyl- CH_3), 1.78, 1.80 (2s, 12H, vinyl- CH_3) ppm. ^{13}C -NMR (CDCl_3) $\delta = 10.8$, 11.6, 15.6 ($\text{Cp}-\text{CH}_3$), 12.2 (AsCH_2CH_3), 16.5 (AsCH_2CH_3), 58.0 (allyl-Cp-C), 133.1, 138.2 (vinyl-Cp-C) ppm. MS m/z (%): 268 (24) [$M^{+\cdot}$], 239 (100) [$M-\text{Et}^+$], 211 (32) [Cp^*AsH^+], 135 (93) [$\text{Cp}^{+\cdot}$]. CH-Analyse: gef.: C, 61.11%; H, 9.45%; ber. f. $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{As}$, $M = 268.28$ g · mol $^{-1}$: C, 62.68%; H, 9.39%.

¹ Weitere Einzelheiten zu der Struktur können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 407807, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Deutschland, angefordert werden.

4.4. Di-iso-propyl(pentamethylcyclopentadienyl)arsan 3

Zu einer Lösung von 560 mg (2.00 mmol) $\text{Cp}^* \text{AsCl}_2$ in 10 ml Et_2O werden bei -40°C 2.00 ml (2.00 M, 4.00 mmol) einer *i*-PrMgCl-Lösung in Et_2O getropft. Man läßt auf Zimmertemperatur erwärmen und 20 h rühren. Das Solvens wird i.Vak. entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und vom Unlöslichen filtriert. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält eine blaßgelbe Flüssigkeit. Ausb. 300 mg (50%) **3**, Sdp.: $52^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-2}$ mbar. T_{Zers} : 510°C , $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 0.99$, 1.14 (2d, $J = 7.2$ Hz, 12H, CHCH_3), 1.25 (s, 3H, allyl- CH_3), 1.60 (p-sept, $J = 7.2$ Hz, 2H, CH), 1.77, 1.81 (2 s, 12H, vinyl- CH_3) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 10.9$, 11.7 (vinyl- CH_3), 18.7 ($-\text{CH} <$), 21.0 (allyl- CH_3), 22.3, 23.0 (CHCH_3), 59.9 (allyl- Cp-C), 133.2, 139.2 (vinyl- Cp-C) ppm. MS m/z (%): 253 (28) [$M^-i\text{Pr}^+$], 211 (29) [$\text{Cp}^* \text{AsH}^+$], 135 (43) [Cp^{*+}]. CH-Analyse: gef.: C, 64.35%; H, 9.94%; ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{As}$, $M = 296.00$ g mol^{-1} : C, 64.85%; H, 9.87%.

4.5. Di-tert-butyl(pentamethylcyclopentadienyl)arsan 4

Zu einer Suspension von 2.29 g (13.2 mmol) $\text{Cp}^* \text{K}$ (hergestellt durch Reaktion von 1.83 g (13.4 mmol) $\text{Cp}^* \text{H}$ und 0.53 g (13.2 mmol) KH in 30 ml THF) in 30 ml Et_2O werden bei -70°C eine Lösung von 2.93 g (13.1 mmol) Chlordi-tert-butylarsan in 10 ml Et_2O getropft. Man läßt auf Zimmertemperatur erwärmen und 20 h rühren. Das Solvens wird i.Vak. entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und vom Unlöslichen filtriert. Zur Kristallisation wird die Lösung bei -70°C aufbewahrt. Man erhält farblose Kristalle. Ausb. 2.52 g (59%) **4**, Smp.: 45°C . T_{Zers} : 500°C , $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6) $\delta = 1.2-1.3$ (breites s, 21H, $^t\text{Bu-CH}_3 + \text{allyl-CH}_3$), 1.73, 2.03 (2s, 12H, vinyl- CH_3) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 60°C) $\delta = 1.23$ (s, 18H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 1.24 (s, 3H, allyl- CH_3), 1.72, 2.00 (2s, 12H, vinyl- CH_3) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -40°C) $\delta = 0.90$ (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 1.12 (s, 3H, allyl- CH_3), 1.33 (s, 9H, $^t\text{Bu-CH}_3$), 1.67, 1.74, 1.84, 1.92 (4s, 12H, vinyl- CH_3) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (C_6D_6) $\delta = 11.4$, 13.4, 22.5 (breit) (Cp-CH_3), 32.2 (breit, $^t\text{Bu-CH}_3$), 37.4 ($^t\text{Bu-CCH}_3$), 63.5 (allyl- Cp-C) 133.6, 141.9 (breit, vinyl- Cp-C) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 60°C) $\delta = 11.3$, 13.3, 22.4 (Cp-CH_3), 32.2 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 37.5 ($^t\text{Bu-CCH}_3$), 63.9 (allyl- Cp-C), 133.9, 141.9 (vinyl- Cp-C) ppm. $^{13}\text{C NMR}$ (CD_2Cl_2 , -40°C) $\delta = 10.9$, 11.1, 11.8, 13.5, 21.8 (Cp-CH_3), 29.7, 32.5 ($^t\text{Bu-CH}_3$), 36.4, 37.0 ($^t\text{Bu-CCH}_3$), 61.7 (allyl- Cp-C), 131.7, 134.1, 140.0, 141.9 ($=\text{C} <$) ppm. MS m/z (%): 322 (3) [$M-1^+$], 267 (9) [$M-^t\text{Bu}^+$], 211 (11) [$\text{Cp}^* \text{AsH}^+$], 189 (4) [As^tBu_2^+], 135 (65) [Cp^{*+}], 57 (100) [$^t\text{Bu}^+$]. CH-Analyse: gef.: C, 66.44%; H, 10.73%; ber. f. $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{As}$, $M = 324.38$ g mol^{-1} : C, 66.65%; H, 10.25%.

4.6. Dichlor(1,3,4-trimethylcyclopentadien-1-yl)arsan 5

Zu einer Lösung von 8.20 g (45.2 mmol) AsCl_3 in 120 ml Et_2O wird bei -80°C eine Suspension von 5.15 g (45.0 mmol) $\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_2\text{Li}$ (hergestellt durch Reaktion von 10.4 g (0.96 mol) $\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_3$ mit 60.1 ml (1.60 M, 0.96 mol) *n*-Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung in 300 ml Et_2O) in 150 ml Et_2O getropft. Man läßt auf Zimmertemperatur erwärmen und 20 h rühren. Die Reaktionsmischung wird eingengt, filtriert und das Solvens i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Man erhält eine blaßgrüne Flüssigkeit. Ausb. 9.51 g (83%) **5**, Sdp.: $56^\circ\text{C}/10^{-1}$ mbar. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 1.99$, 2.00 (2s, 9H, Cp-CH_3), 5.99 (s, 2H, Cp-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2) $\delta = 12.8$, 13.0 (Cp-CH_3), 125.5 ($=\text{CH-}$), 107.3, 135.4 ($> \text{C} =$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -80°C) $\delta = 12.0$ 13.3 (Cp-CH_3), 74.0 (breit, allyl- Cp-C), 127.5 ($=\text{CH-}$), 148.4 (breit, $> \text{C} =$) ppm. MS m/z (%): 252 (21) [$\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_2\text{As}^{35,35}\text{Cl}_2^+$], 217 (40) [$\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_2\text{As}^{35}\text{Cl}^+$], 145 (11) [$\text{As}^{35,35}\text{Cl}_2^+$], 107 (100) [$\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_2^+$]. CH-Analyse: gef.: C, 38.52%; H, 4.559%; ber. f. $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{AsCl}_2$, $M = 253.00$ g mol^{-1} : C, 37.98%, H, 4.383%.

4.7. Diethyl(2,3,5-trimethylcyclopentadien-1-yl)arsan 6

Zu einer Lösung von 2.23 g (8.85 mmol) **5** in 70 ml Et_2O werden bei -40°C , 5.93 ml (3.00 M, 17.8 mmol) einer EtMgBr-Lösung in Et_2O getropft. Man läßt auf Zimmertemperatur erwärmen und 20 h rühren. Das Solvens wird i.Vak. entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und vom Unlöslichen filtriert. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält eine blaßgrüne Flüssigkeit. Ausb. 1.71 g (80%) **6**, Sdp.: $52^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-1}$ mbar. T_{Zers} : 490°C . $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 1.09$ (d p-t, 6H, CH_2CH_3), 1.41-1.35 (m, 4H, AsCH_2), 1.81, 1.90, 2.00 (3s, 9H, vinyl- CH_3), 3.27 (s, 1H, allyl- H), 5.90 (s, 1H, vinyl- H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 11.6$, 11.7, 12.4, 13.6, 14.8, 14.9, 16.4 (Alkyl- C), 55.2 (allyl- $\text{CH} =$), 130.1 (vinyl- $\text{CH} =$), 133.4, 135.1, 142.3 ($=\text{C} <$) ppm. MS m/z (%): 240 (46) [M^+], 211 (100) [$M-\text{Et}^+$], 183 (79) [$\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_2\text{AsH}^+$], 107 (85) [$\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_2^+$]. CH-Analyse: gef.: C, 59.47%; H, 8.54%; ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{As}$, $M = 240.22$ g $\cdot \text{mol}^{-1}$: 60.0%; H, 8.81%.

4.8. Di-iso-propyl(2,3,5-trimethylcyclopentadien-1-yl)arsan 7

Zu einer Lösung von 1.26 g (5.00 mmol) **5** in 20 ml Et_2O wird bei -50°C 5.50 ml (2.00 M, 11.0 mmol) EtMgCl-Lösung in Et_2O getropft. Man läßt auf Zimmertemperatur erwärmen und 20 h rühren. Das Solvens wird i.Vak. entfernt, der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert und vom Unlöslichen filtriert. Das Solvens wird

i.Vak. entfernt und der Rückstand fraktioniert destilliert. Man erhält eine blaßgelbe Flüssigkeit. Ausb. 970 mg (72%) **7**, Sdp.: $64^{\circ}\text{C}/2 \cdot 10^{-1}$ mbar. T_{zers} : 460°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 1.12 - 1.06$ (4d, davon 2 isochron, 12H, $^i\text{Pr-CH}_3$), 1.81, 1.93, 2.04 (3s, 9H, Cp- CH_3), 1.89–1.95 (2p-sept, 2H, $> \text{CH}$), 3.31 (s, 1H, allyl- H), 5.91 (s, 1H, vinyl- H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 16.4, 13.5, 12.6$ (Cp- CH_3), 21.6, 21.7, 21.8, 21.8, 22.1, 22.2 ($^i\text{Pr-CH}_3$), 24.5 (CH $<$), 55.0 (allyl- CH), 130.5 (vinyl- CH), 133.5, 135.6, 143.0 (vinyl= C $<$) ppm. MS m/z (%): 268 (12) [M^+], 225 (57) [$M-^i\text{Pr}^+$], 183 (100) [$\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_2\text{AsH}^+$], 107 (79) [$\text{C}_5\text{Me}_3\text{H}_2^+$]. CH-Analyse: gef.: C, 62.59%; H, 9.54%; ber. f. $\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{As}$, $M = 268.28$ g mol $^{-1}$: 62.68%; H, 9.39%.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Berkowitz, J. Chem. Phys. 89 (1988) 7065.
 [2] G.B. Springfellow, J. Cryst. Growth 105 (1990) 260.
 [3] J. Musolf, M. Weyer, P. Balk, M. Zimmer, H. Hofmann, J. Cryst. Growth 105 (1990) 271.
 [4] R.M. Lum, J.K. Klingert, J. Cryst. Growth 107 (1991) 290.
 [5] P. Jutzi, M. Kuhn, Chem. Ber. 107 (1974) 1228.
 [6] P. Jutzi, M. Kuhn, J. Organomet. Chem. 174 (1979) 57.
 [7] H. Saleske, Dissertation, Würzburg, 1979.
 [8] T. Sultan, P. Abui-Orabi, J. Jutzi, Organomet. Chem. 347 (1988) 307.
 [9] P. Jutzi, H. Saleske, D. Nadler, J. Organomet. Chem. 118 (1976) C8.
 [10] P. Jutzi, U. Meyer, M.M. Olmstead, P.P. Power, Organometallics 9 (1990) 1459.
 [11] P. Jutzi, Comm. Inorg. Chem. 6 (1987) 123.
 [12] G.B. Springfellow, J. Cryst. Growth 105 (1990) 260.
 [13] G. Zimmermann, H. Protzmann, W. Stolz, E.O. Göbel, P. Gimmich, A. Greiling, J. Lorberth, C. Thalmann, K. Rade-mann, J. Cryst. Growth 124 (1992) 136.
 [14] H. Protzmann, F. Höhnsdorf, Z. Spika, W. Stolz, E.O. Göbel, M. Müller, J. Lorberth, J. Cryst. Growth 170 (1997) 155.
 [15] E.V. Avtomonov, K. Megges, S. Wocadlo, J. Lorberth, J. Organomet. Chem. 524 (1996) 253.
 [16] J. Dahlhaus, P. Jutzi, H.J. Frenck, W. Kulisch, Adv. Mater. 5 (1993) 377.
 [17] P. Jutzi, J. Dahlhaus, M. Bangel, J. Organomet. Chem. 460 (1993) C13.
 [18] P. Jutzi, M. Bangel, J. Organomet. Chem. 480 (1994) C18.
 [19] G. Wolf, Dissertation, Universität Bielefeld, 1988.
 [20] Y. Ehleitner, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, R. Boese, Z. Anorg. Allg. Chem. 622 (1996) 923.
 [21] G.O. Doak, L.D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony, and Bismuth, Wiley, New York, 1970.
 [22] L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 2. verbesserte Auflage, VCH Weinheim, 1964.
 [23] P. Jutzi, Chem. Rev. 86 (1988) 983.
 [24] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 4., überarb. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1991.
 [25] F.X. Kohl, P. Jutzi, J. Organomet. Chem. 243 (1983) 119.
 [26] H. Hartmann, G. Nowak, Z. Anorg. Allg. Chem. 290 (1957) 348.