

SYNTHESE VON ARSINO-KETENEN AUF DEM INETHER-WEG

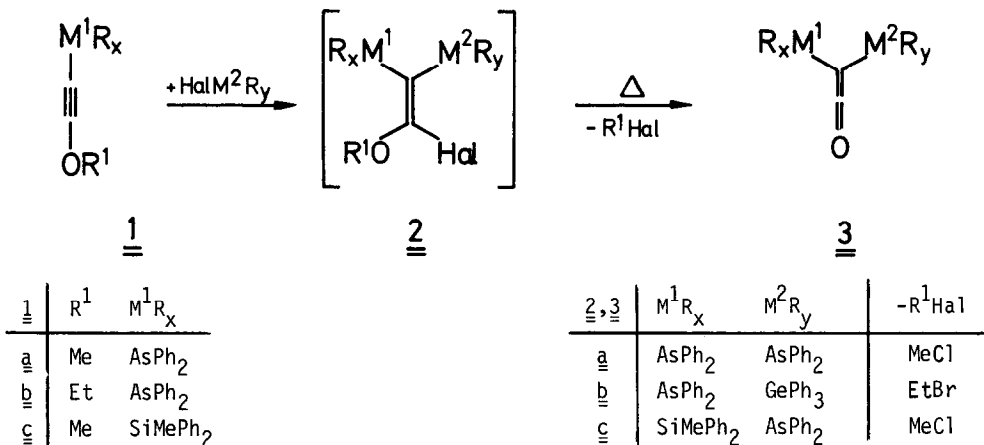
Gerhard Himbert* und Lothar Henn

Fachbereich Chemie der Universität, Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Abstract: The arsino ketenes 3a-c are formed by the reaction of the arsino ynethers 1a and 1b with chlorodiphenylarsine and bromotriphenylgermane and by the reaction of the silylated ynether 1c with chlorodiphenylarsine.

Bisher sind Arsinoketene nur in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen aufgebaut und anschließend nach thermolytischer Ablösung in Substanz isoliert worden ¹⁾.

Wir konnten nun zeigen, daß Arsinoketene auch auf organisch-chemischem Weg darstellbar sind: Erhitzt man die Arsinoinether 1a und 1b ²⁾ mit Chlordiphenylarsin oder mit Bromtriphenylgerman bzw. den silylierten Inether 1c mit Chlordiphenylarsin, entstehen die Arsinoketene 3a-c in guten Ausbeuten. Die Edukte 1a und 1b werden durch Einwirkung einer äquimolaren Menge Chlordiphenylarsin auf die entsprechenden (Stannylethynyl)ether erhalten ²⁾. Es ist bekannt, daß Stannyllgruppen in β -Position von Inethern relativ leicht durch Elektrophile substituierbar sind; dies ermöglicht z.B. einen einfachen Zugang zu den vorher fast unbekanntem (Alkoxyethynyl)ketonen ³⁾.



Für das Auftreten der Additionsprodukte 2 als Zwischenstufen der Umwandlung 1 \rightarrow 3 spricht die Beobachtung, daß bei der Umsetzung des Arsinoinethers 1a mit Chlordiphenylarsin ohne Lösungsmittel bei Raumtemp. nach 4 Tagen die IR-Absorption bei 2188 cm^{-1} verschwindet, ohne daß die entsprechende Bande (2078 cm^{-1}) des Ketens 3a beobachtbar wäre. Erst 4-stündiges Erhitzen des Reaktionsgemisches bei 150°C mit anschließender Kugelrohrdestillation liefert dann das fast analysenreine Bis(diphenylarsino)keten 3a. Additionsprodukte vom Typ 2 werden

bei vielen Umsetzungen von Inethern mit Elementhalogeniden nachgewiesen^{4,5)} und sind bereits auch als Edukte für andere bismetallierte Ketene ($\underline{3}$, $M^1, M^2 = \text{Si, Ge, Sn}$) eingesetzt worden⁶⁾. Bei den Synthesen von $\underline{3b}$ und $\underline{3c}$ werden jeweils beide Reaktionspartner direkt in siedendem Acetonitril (2h bzw. 3.5 h) umgesetzt, so daß eine Beobachtung von Additionsprodukten des Typs $\underline{2}$ nicht möglich ist.

Die Struktur der disubstituierten Ketene $\underline{3}$ ist durch intensive IR-Absorptionen bei etwa 2080 cm^{-1} und zweier Singulets im ^{13}C -NMR-Spektrum bei tiefem ($\delta \approx 170 \text{ ppm}$) und bei sehr hohem Feld [$\delta = (-1.8) - 12.2$] für die beiden Keten-Kohlenstoffatome abgesichert (s.Tab.1). Diese spektroskopischen Daten sind in guter Übereinstimmung mit denen anderer Ketenderivate^{1,6-8)}.

Tabelle 1. Präparative und spektroskopische Daten von $\underline{1}$ und $\underline{3}$

Ausb. [%]	Sdp. a)	IR(Film) [cm^{-1}]	$\underline{1}$ ($^1\text{H-NMR}$); $\underline{3}$ ($^{13}\text{C-NMR}$) [CDCl_3 , δ -Werte]
$\underline{1a}$	97 ^{b)}	Rohöl	2188 vs 3.81 (s; 3H)
$\underline{1b}$	96 ^{b)}	Rohöl	2181 vs 1.28 (t; 3H), 4.10 (q; 2H)
$\underline{1c}$	81 ^{c)}	120°C/0.05 Torr	2185 vs 0.62 (s; 3H), 3.79 (s; 3H)
$\underline{3a}$	78	240°C/0.05 Torr	2076 vs 172.4 ($\underline{C}=0$), 12.2 ($\underline{C}=\text{C}=0$)
$\underline{3b}$	d)	Rohöl ^{d)}	2074 vs 169.3 ($\underline{C}=0$), 4.3 ($\underline{C}=\text{C}=0$)
$\underline{3c}$	96	220°C/0.03 Torr	2083 vs 168.8 ($\underline{C}=0$), -1.8 ($\underline{C}=\text{C}=0$) ^{e)}

a) Kugelrohrdestillation.- b) Hergestellt durch Umsetzung der entsprechenden (Trimethylstannylethynyl)ether mit Chlordiphenylarsin und Behandlung der Reaktionsmischungen mit Pufferlösung vom pH = 7.- c) Hergestellt über Methoxyacetylen mit BuLi und ClSiMePh_2 .- d) Praktisch quantitative Bildung, Zersetzung bei Destillation.- e) -2.2 (q; SiCH_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.70$ (s; 3H, SiMe).

Literatur

- 1) F.R.Kreibl, M.Wolfgruber und W.Sieber, *Angew.Chem.* **95**, 1002(1983); *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* **22**, 1001(1983).- 2) G.Himbert und L.Henn, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 2637.- 3) G.Himbert und L.Henn, *Org.Prep.Proced.Int.* **14**, 189(1982).- 4) M.A.Kazankova, I.G.Trostyanskaya, A.R.Kudinov und I.F.Lutsenko, *Zh.Obshch.Khim.* **49**, 469(1979).- 5) Yu.I.Baukov, G.S.Zaitseva, L.I.Livantsova und I.F.Lutsenko, *Zh.Obshch.Khim.* **49**, 2156(1979).- 6) S.V.Ponomarev, M.B.Erman, S.A.Lebedev, S.Ya.Pechurina und I.F.Lutsenko, *Zh.Obshch.Khim.* **41**, 127(1971).- 7) J.Firl und W.Runge, *Z.Naturforsch.* **29b**, 393 (1974).- 8) Yu.K.Grishin, S.V.Ponomarev und S.A.Lebedev, *Zh.Org.Khim.* **10**, 404 (1974).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, und Herrn J. Fink für die präparative Mitarbeit.

(Received in Germany 9 January 1984)