

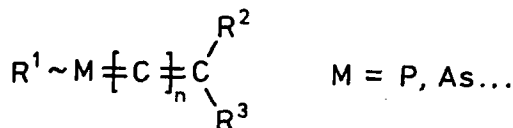
**1-[TRIS-TRIMETHYLSILYL]METHYL-4,4-DIPHENYL-1-ARSABUTATRIEN  
 2,4-DIALLENYL-1,3-DIARSETAN**

G. Märkl, S. Reithinger

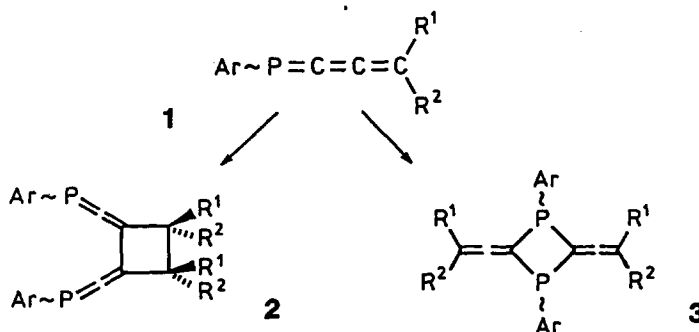
Universität Regensburg, Universitätstr. 31, 8400 Regensburg

**Summary:** The title compound 1-[tris-trimethylsilyl]methyl-4,4-diphenylarsabutatriene is not stable, it dimerizes spontaneously to give the 1,3-diarsetane via a head to tail dimerisation at the AsC-double bond.

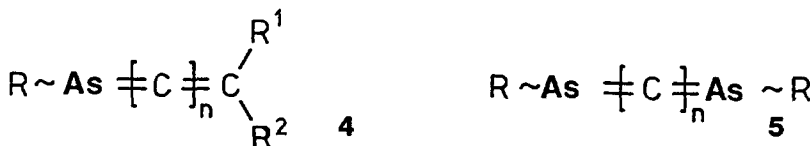
Seit einigen Jahren führen wir Untersuchungen über Heterocumulene mit Heteroatomen der höheren Elemente der 5. Hauptgruppe durch:



Wir berichteten über Phosphaallene [1,2] und über die 1-Phosphabutatriene **1**, die in Abhängigkeit von den Substituenten in 4,4-Stellung in monomerer Form stabil sind ( $R^1 = R^2 = C_6H_5$ ; 4- $CH_3C_6H_4$ ; 4- $(CH_3)_2NC_6H_4$ ;  $C_2H_5$ ; i-Prop,  $C_{10}H_{14}$  (aus Adamantanon) [3] oder zu den 1,2-Bis-(phosphaallenyl)cyclobutanen **2** ( $R^1 = R^2 = H, CH_3, c-C_6H_{10}$ ) [4] bzw. den 1,3-Diphosphetanen **3** ( $R^1 = R^2 = 4-FC_6H_4, 3-CF_3C_6H_4$ ) [5] dimerisieren:



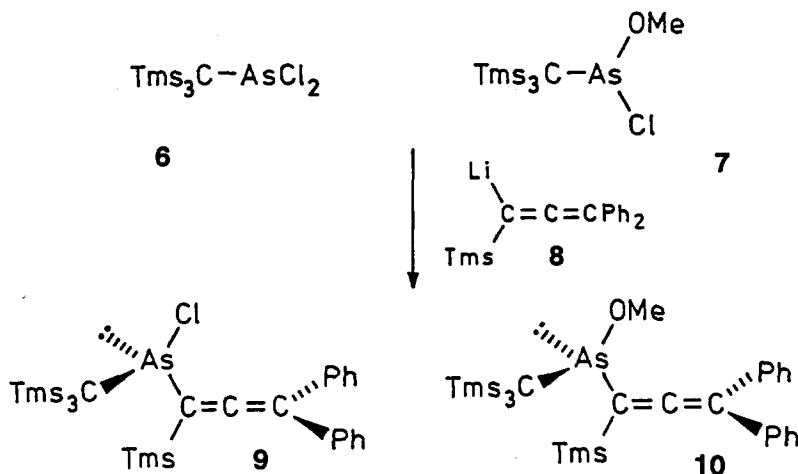
Arsacumulene **4** ebenso wie Diarsacumulene **5** sind unseres Wissens bislang nicht dargestellt worden.



Wir beschreiben hier ein erstes 1-Arsabutatrien, das allerdings nicht stabil ist und spontan zu einem 1,3-Diarsetan analog **3** dimerisiert.

Das aus  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}/n\text{-BuLi}$  und  $\text{AsCl}_3$  zugängliche Edukt [Tris-trimethylsilyl]methyl-dichlorarsan **6** (Schmp. 209-211°C) ist zwar an Luft stabil [6], es kann aber im Gegensatz zur entsprechenden Phosphorverbindung nicht aus siedendem Methanol umkristallisiert werden, unter Austausch eines Halogenatoms entsteht das Methoxy-chlorarsan **7** (Schmp. ab 189°C (Zers.)).

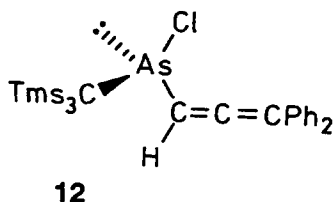
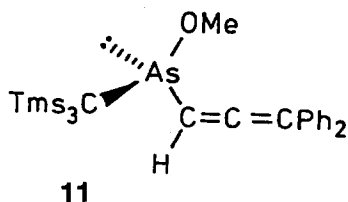
Bei der Umsetzung von **6** bzw. **7** mit dem metallierten Allen **8** [7] bei -78°C in THF erhält man nach der chromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel mit Benzol/PE (50-70°) die tertiären Arsane **9**, **10**:



**9**, Ausb. 51%, Schmp. 101-102,5°, schwach gelbe Kristalle (aus EtOH);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  = 0.27 ppm (s,  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ); 0.37 (s,  $\text{SiMe}_3$ ); **IR** (KBr),  $1890\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{Allen})$ ); **MS** (70 eV),  $m/z$  = 604/606 (1%,  $\text{M}^+$ ); 263 (86,  $[\text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{CSiMe}_3]^+$ ); 248 (62,  $[263-\text{CH}_3]^+$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), C-2 : 100.71 ppm; C-3 : 208.95; C-4 : 104.69;  $\underline{\text{C Tms}_3}$  : 24.11.

**10**, Ausb. 63%, gelbes Öl;  $^1\text{H-NMR}$ , 0.28 (s,  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ); 0.42 (s,  $\text{SiMe}_3$ ); 3.70 (s, OMe); **IR**, 1880 ( $\nu(\text{Allen})$ );  $^{13}\text{C-NMR}$ , C-2 : 100.59; C-3 : 207.66; C-4 : 102.93;  $\underline{\text{C Tms}_3}$  : 22.88.

Das Methoxyarsan **10** kann mit wässriger Natronlauge in Methanol (Reaktionszeit 30 sec) zu **11** desilyliert werden, **9** geht unter den gleichen Reaktionsbedingungen unter  $\text{Cl} \rightarrow \text{OCH}_3$ -Austausch ebenfalls in **11** über. Mit  $\text{NaOH}/\text{EtOH}$  gelingt es aber überraschenderweise, **9** ohne Reaktion an der As-Cl-Bindung zu **12** zu desilylieren:

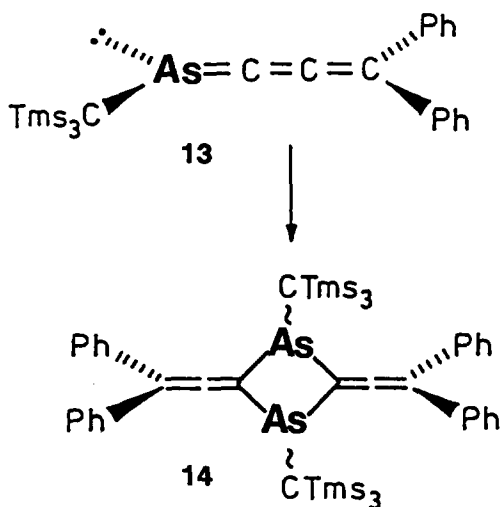


11, Ausb. 82% (aus 10); gelbes Öl;  $^1\text{H-NMR}$ , 0.18 (s,  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ); 6.60 (s, Allen-H); 3.48 (s, OMe);  $\text{IR}$ , 1915 ( $\nu$  (Allen));  $^{13}\text{C-NMR}$ , C-2 : 93.94; C-3 : 207.87; C-4 : 107.92;  $\underline{\text{C}}$  Tms<sub>3</sub> : 18.07; OMe : 55.38;  $\text{UV}$  (n-Hexan),  $\lambda_{\text{max}}$  = 230 (17.600); 260 (13.400); 290 (11.700).

12, Ausb. 34%; gelbes Öl;  $^1\text{H-NMR}$ , 0.27 (s,  $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ ); 6.81 (s, Allen-H);  $\text{IR}$ , 1910 ( $\nu$  (Allen)).

Durch Umsetzung von 11 mit t-BuLi bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF läßt sich das Allen-H metallieren, hieran schließt sich eine spontane Eliminierung von LiOMe an. Aus dem öligen Reaktionsrückstand erhält man durch Chromatographie an Kieselgel (Benzol/PE) ein zitronengelbes, feinkristallines Produkt, Schmp.  $224^\circ\text{C}$  (Zers.), bei dem es sich nach den analytischen und spektroskopischen Daten um ein Dimeres des erwarteten 1-[Tris-trimethylsilyl]methyl-4,4-diphenyl-1-arsabutatriens 13 handelt (Ausb. 47%).

Alle spektroskopischen und analytischen Daten des Dimeren sprechen - auch im Vergleich mit 3 - dafür, daß hier das 2,4-Bisallenyl-1,3-diarsetan 14 vorliegt.



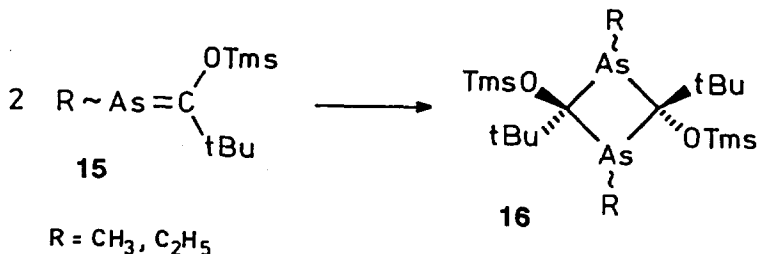
Das Dimere 14 wird auch bei der Dehydrochlorierung von 12 mit DABCO in Ether bei Raumtemperatur (Reaktionszeit 15h) erhalten (Ausb. 16%). Partiell wird 14 auch bei der Chromatographie des

Rohprodukts **10** an Kieselgel mit PE 40-60°C gebildet, auf dem Säulenmaterial kommt es offenbar zur Eliminierung von Me<sub>3</sub>Si-OMe. Nachdem das isolierte Allen **10** auch beim Erhitzen mit [(nBu)<sub>4</sub>N]<sup>⊕</sup>F<sup>⊖</sup> nicht in **13** bzw. **14** übergeht, kann dieser Befund noch nicht interpretiert werden.

**14**, Ausb. 47% (aus **11**) Schmp. 224°C (Zers.), gelbes, feinkristallines Produkt (aus EtOH); <sup>1</sup>H-NMR-NMR, 0.19 (s, C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 7.08-7.13, 7.32-7.45 (m, Phenyl-H); FD-MS (CHCl<sub>3</sub>), m/z = 002 (100, M<sup>+</sup>); <sup>13</sup>C-NMR, C-2 : 100.13; C-3 : 206.93; C-4 : 112.86; C-5 : 16.67; UV (n-Hexan), 212 (sh, 50.000); 235 (65.500); 290 (40.400); 360 (6.100).

Während das Phosphabutatrien **1**, Ar = 2,4,6-Tri(tert-butyl)phenyl, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> kinetisch hinreichend stabilisiert ist, um als Monomeres existent zu sein [1] ist das Arsabutatrien **13** mit dem Tris(trimethylsilyl)-methyl-Rest instabil. Die Dimerisierung zum 1,3-Diarsetan entspricht der Dimerisierung der 4,4-Diaryl-phosphabutatriene **1** mit elektronenziehenden Substituenten in den Arylresten (**1**, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3-CF<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

Offenbar vermag der Tris(trimethylsilyl)methyl-Substituent die As=C-Bindung kinetisch nicht hinreichend zu stabilisieren, über die (2+2)-Dimerisierung kinetisch nicht stabilisierter Arsaalkene **15** unter Kopf-Schwanz-Verknüpfung zu den 1,3-Diarsetanen **16** ist in der Literatur berichtet worden [8]:



- [1] G. Märkl, S. Reithinger, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 463.
- [2] G. Märkl, U. Herold, *ibid.* **29** (1988) 2935.
- [3] G. Märkl, H. Sejpka, S. Dietl, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1020; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1003.
- [4] G. Märkl, P. Kreitmeier, H. Nöth, K. Polborn, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 3939.
- [5] G. Märkl, P. Kreitmeier, H. Nöth, K. Polborn, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 4429.
- [6] C. Couret, J. Esucdie, Y. Mandaule, J.-G. Wolf, H. Ranaivonjatovo, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 2769.
- [7] J. Sejpka, Dissertation Universität Regensburg, 1987.
- [8] G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Chem.* **470** (1980) 144, 157.