

Einschiebung von Alkenen und Alkinen in die As–H-Bindungen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_2$

Lutz-R. Frank, Ibrahim Jibril, Laszlo Zsolnai

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität Konstanz, Postfach 5560,
 D-5560 Konstanz (B.R.D.)*

und Gottfried Huttner*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 21. April 1987)

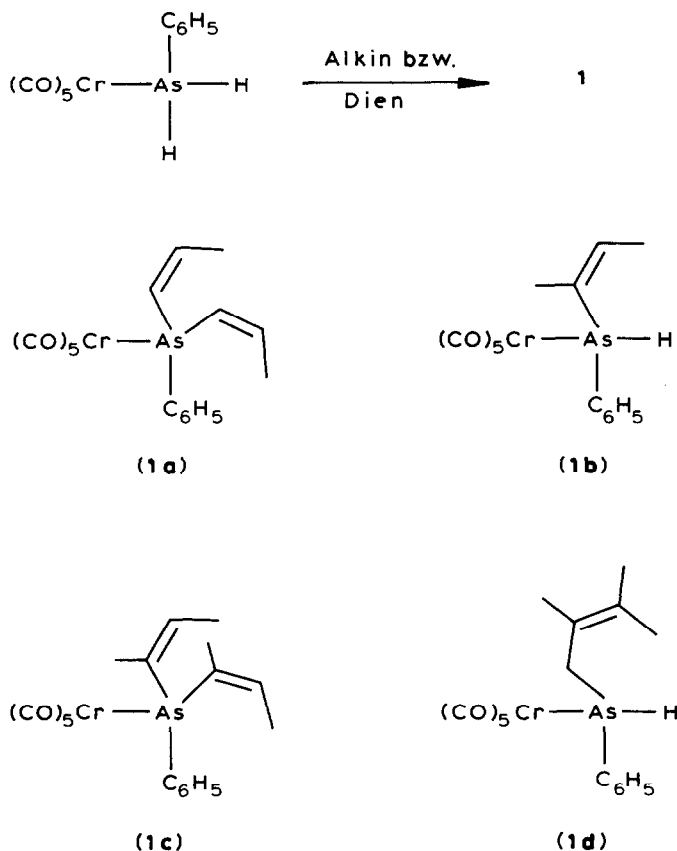
Abstract

The compound $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_2$ reacts with alkynes and alkenes under insertion into the As–H bonds to give $\text{Cr}(\text{CO})_5$ derivatives of vinyl or allyl substituted arsanes (1), respectively. Depending on the steric demand of the alkynes used, either one or both of the As–H functions will react. Evidence for the radical-type mechanism is the formation of CCl_3 -substituted arsane derivatives (2) in the reaction of $(\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H})_2$ and CCl_4 .

Zusammenfassung

Die Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_2$ reagiert mit Alkinen und Alkenen unter Insertion in die As–H-Bindungen zu $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Derivaten vinyl- bzw. allyl-substituierter Arsane (1). Je nach sterischem Anspruch der eingesetzten Alkine reagieren entweder eine oder beide As–H-Funktionen der Verbindung $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_2$. Für das Vorliegen eines radikalischen Reaktionsmechanismus in diesen Reaktionen spricht die Bildung eines CCl_3 -substituierten Arsan-derivates (2) aus $(\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H})_2$ und CCl_4 .

Diarsan-Komplexe lassen sich mit Dienen in Gegenwart von Pt/C zu Produkten umsetzen, welche als Diels–Alder-Addukte der Diene an intermediär gebildete Diarsen-Komplexe aufgefasst werden können [1,2]. Die strenge Stereospezifität solcher Reaktionen spricht für ihre Deutung als synchrone $[4 + 2]$ -Cycloadditionen [1,2]. Diese Deutung wird weiter durch die Beobachtung gestützt, dass stabile Diphosphen-Komplexe ein analoges Reaktionsverhalten zeigen [3]. Insgesamt lässt sich jedoch durch diese Ergebnisse nicht ausschließen, dass der Cyclisierungsprozess auch über radikalische Intermediate asynchron ablaufen könnte. Wir berichten hier



über Einschleibungsreaktionen von Alkinen bzw. Alkenen in die As-H-Bindungen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, die vermutlich radikalisch ablaufen [4] und die Vermutung stützen, dass die im System $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)-(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCr}(\text{CO})_5/\text{Pt}/\text{C}/\text{Dien}$ ablaufenden Cyclisierungsreaktion [1,2] stufenweise vor sich gehen könnten.

Analog zur Einschleibung von Alkinen in die P-H-Bindungen von $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ [5] reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ mit Alkinen unter Insertion in die As-H-Bindungen. Sterisch anspruchsvolle Alkine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$) reagieren nur mit einer der beiden As-H-Bindungen (**1b**), weniger sterisch gehinderte Alkine ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$) insertieren unter den gleichen Bedingungen in beide As-H-Bindungen (**1a**, **1c**). Dimethylbutadien reagiert mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ unter 1,4-Addition zu **1d**; nur eine der beiden As-H-Bindungen ist hierbei reaktiv.

Mit dem unsymmetrischen Alkin $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ erfolgt die Insertion streng regioselektiv: das CH-Ende des Alkins wird an das Arsen gebunden. ^1H -NMR-Spektren (Experimenteller Teil) belegen zusätzlich die Stereoselektivität dieser Einschleibungsreaktion. Die Einschleibung erfolgt formal als *trans*-Addition von Wasserstoff und Arsen an die Dreifachbindung des Alkins. Das stereochemische Ergebnis entspricht damit dem, das für die Einschleibung von Alkinen in die P-H-Bindung komplex-gebundener Phosphane belegt ist [5].

Ebenso wie $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ addiert $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ an beide As-H-Bindungen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (**1c**). Das für **1c** beobachtete ^1H -NMR-Spektrum (Experi-

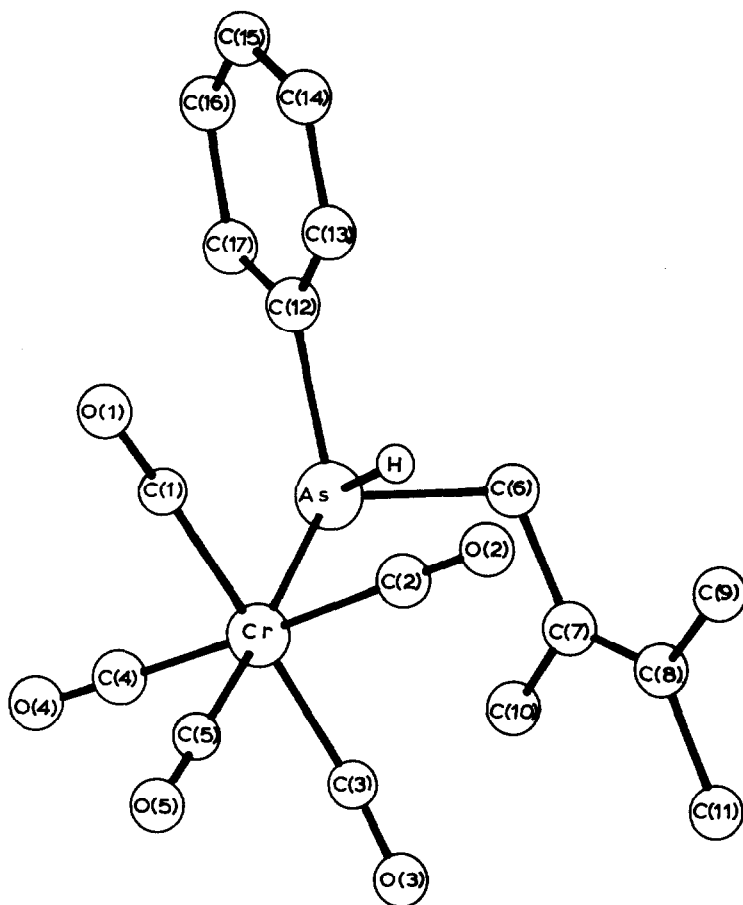


Fig. 1. Die Struktur von **1d**.

menteller Teil) lässt die Aussage zu, dass auch diese Reaktion stereoselektiv verläuft. In Analogie zu der für **1a** belegten *trans*-Addition von As und H an die Dreifachbindung nehmen wir an, dass in **1c** die Methylgruppen zueinander *E*-ständig sind.

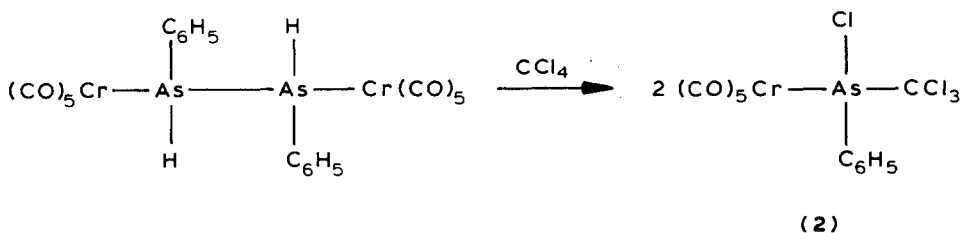
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ reagiert nur mit einer der beiden As–H-Bindungen zu **1b**. Den stereochemisch einheitlichen Verlauf dieser Insertion belegt auch hier das ^1H -NMR-Spektrum (Experimenteller Teil). Auf die *E*-Stellung der Phenylreste in **1b** wird in Analogie zu den Beobachtungen an **1a** und zur experimentell belegten Stereochemie der Insertion von $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5$ in die P–H-Bindung von $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH}_2$ [5] geschlossen.

Dimethylbutadien reagiert mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2$ zum Additionsprodukt **1d**. Die zweite As–H-Gruppierung reagiert hierbei nicht; dieses Ergebnis wird auch durch Zusatz von Pt/C nicht verändert. Cyclisierungen unter formaler [1 + 4]-Cycloaddition wird auch unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Die Struktur von **1d** ist ausser durch spektroskopische und analytische Daten (Experimenteller Teil) auch durch eine Strukturanalyse belegt (Fig. 1 [6*]).

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Als Mechanismus für die Bildung von **1d** kann man die Addition eines Radikals $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}^\cdot$ an das Dien annehmen, die durch die Stabilisierung des Radikalzentrums durch das primär entstehende Allylradikal begünstigt ist. H-Abstraktion aus einem anderen Molekül $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_2$ ergibt dann **1d** und $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}^\cdot$ als Kettenträger.

Einem radikalischen Reaktionsverlauf dürfte auch die Bildung von **2** aus $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AsH}-\text{HAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_5$ und CCl_4 entsprechen.



Analoge Reaktionsweisen von anderen Verbindungen mit As-As bzw. P-P-Bindungen sind bekannt [7]. **2** ist als potentielles Reagenz für den Aufbau von Clustern mit Isonitrilhomologen $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-As-C}$ -Baueinheiten interessant. In seinem massenspektroskopischen Fragmentierungsmuster treten die Fragmentionen $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As-CCl}^+$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AsC}^+$ mit hoher Intensität auf (Experimenteller Teil).

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie benutzte Kieselgel (Korngrösse 0.06–0.2 mm der Fa. Merck) wurde bei Raumtemperatur im Hochvakuum (10^{-2} mbar) entgast und mit N_2 beladen. Massenspektren: Varian MAT-112S/312 (Direkteinlass-System; Datensystem SS 200); IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten (w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark, vw = sehr schwach, sh = Schulter, b = breit); ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP-80 FT und HX-90 FT (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton- d_6 2.04 ppm, CDCl_3 7.24 ppm rel. TMS; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett).

Darstellung der Verbindungen 1

2 g $(\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PhAsH})_2$ (12 mmol) werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 6 mmol des Liganden (Art und Menge vgl. Tab. 1)) versetzt. Nach 12 h Rühren bei einer Badtemperatur von 45°C wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wird auf 5 g Kieselgel aufgezogen und über eine Kieselgelsäule (30×1.5 cm / -25°C) chromatographiert. Man erhält mit n-Pentan eine blassgelbe Zone, aus der durch Umkristallisation aus n-Pentan die Verbindungen **1** analysenrein erhalten werden. Ausbeuten, analytische und spektroskopische Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Darstellung der Verbindung 2

Eine Lösung von 0.31 g (0.45 mmol) $(\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PhAsH})_2$ in 35 ml CCl_4 wird 24 h bei 30°C gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 3 g Kieselgel versetzt und am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Durch Chromatographie über eine

Tabelle 1

Darstellung und analytische Daten der Verbindungen 1

Verbindung	L g (mmol)	Ausbeute ^a (g) (%)	Schmp. ^b (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))	
					C	H
1a	HC≡CPh 0.61 (6.0)	0.67 (25)	47	C ₂₇ H ₁₉ AsCrO ₅ (550.34)	59.21 (58.92)	3.61 (3.48)
1b	PhC≡CPh 1.06 (6.0)	1.09 (35)	26	C ₂₅ H ₁₇ AsCrO ₅ (424.32)	56.80 (57.27)	3.30 (3.27)
1c	MeC≡CMe 0.32 (6.0)	0.63 (26)	27	C ₁₉ H ₁₉ AsCrO ₅ (454.27)	50.37 (50.24)	3.64 (4.22)
1d	C ₆ H ₁₀ 0.70 (6.0)	1.4 (65)	27–28	C ₁₇ H ₁₇ AsCrO ₅ (428.23)	47.26 (47.68)	4.02 (4.00)

^a Bezogen auf eingesetzten Ligand. ^b Unkorrigierter Wert.

Kieselgelsäule (30 × 1.5 cm/–25 °C) eluiert man mit n-Pentan/Toluen (5/1) eine gelbe Fraktion. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Pentan erhält man die Verbindung 2 in Form gelber, nadelförmiger Kristalle.

Ausb. 95 mg, 21% (bez. auf Diarsankomplex). Schmp. 78 °C. Gef.: C, 29.32; H,

Tabelle 2

IR-, ¹H-NMR- und MS-Daten der Verbindungen 1

Verbin- dung	IR (n-Pentan) (ν(CO) (cm ⁻¹))	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	MS <i>m/e</i> (<i>I_r</i>) ^a
1a	2066m, 1980sh, 1945vs	7.1–7.7 (m, 15H) 7.5 (d, 2H, <i>J</i> (HH) 12.3 Hz) 6.3 (d, 2H, <i>J</i> (HH) 12.3 Hz)	<i>M</i> ⁺ 550(1), <i>M</i> ⁺ – 3CO 466(2), <i>M</i> ⁺ – 5CO 410(18) <i>M</i> ⁺ – 5CO – L 308(2), <i>M</i> ⁺ – 5CO – 2L 206 (68), AsL ⁺ 177(100), PhAs ⁺ 152(40)
1b	2078w, 2071s, 1987sh, 1953vs,b	7.1–7.7 (m, 15H) 7.0–7.2 (s, 1H) 5.45 (s, 1H)	<i>M</i> ⁺ 524(5), <i>M</i> ⁺ – CO – <i>M</i> ⁺ – 5CO 496(1)–384(45), <i>M</i> ⁺ – 5CO – Cr 322(5), PhAs ⁺ 152(15), Cr ⁺ 52(100)
1c	2075vw, 2070m, 1987sh, 1947vs,b	7.3–7.5 (m, 5H) 7.0–7.3 (m, 2H) 1.75 (d, 6H, ³ <i>J</i> 8 Hz) 1.65 (d, 6H, ⁴ <i>J</i> 1 Hz)	<i>M</i> ⁺ 454(1), <i>M</i> ⁺ – L 399(1), <i>M</i> ⁺ – 2L 346(10), <i>M</i> ⁺ – 2L – 2CO 290(10), <i>M</i> ⁺ – 2L – 4CO 234(20), <i>M</i> ⁺ – 2L – 5CO 206(50), PhAs ⁺ 152(60), Cr ⁺ 52(100)
1d	2065s, 1984w, 1943vs	7.4–7.6 (m, 5H) 4.5 (m, 1H) 2.9 (m, 2H) 1.6 (s, 6H)	<i>M</i> ⁺ 428(10), <i>M</i> ⁺ – CO – <i>M</i> ⁺ – 5CO 400(1)– 288(60), CrAsPh ⁺ 204(40), L ⁺ 83(10), Cr ⁺ 52(100)

^a Jeweiliger "Ligand", siehe Tabelle 1.

1.27 $C_{12}H_5AsCl_4CrO_5$ (498) ber.: C, 28.92; H, 1.00%. IR (n-Pentan): 2078s, 2004w, 1963vs. 1H -NMR (Aceton- d_6): 7.5–8.2 (m). MS (m/e (I_r)): M^+ 498(8), $M^+ - 4CO$ 386(2), $CrAsPhClCCl_3^+$ 358(12), $CrAsPhCCl_3^+$ 232(4), $AsPhCCl_3^+$ 271(46), $AsPhCCl_2^+$ 235(3), $AsPhCCl^+$ 199(100), $AsPhC^+$ 164(36), $AsPh^+$ 152(15).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die gewährte finanzielle Unterstützung. Für die Aufnahme von Massenspektren sind wir Hr. Dr. K. Knoll und Hr. B. Pilz dankbar. Fr. M. Glas danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 G. Huttner und I. Jibril, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 740.
- 2 L.-R. Frank, I. Jibril, L. Zsolnai, K. Evertz und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 3 (a) G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 53; (b) G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 309.
- 4 (a) A.H. Cowley und R.A. Kemp, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 367; (b) G.M. Kosolapoff und L. Maier, *Organic Phosphorus Compounds*; Vol. 1; Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972 (und dort zit. Lit.).
- 5 G. Huttner, H.-D. Müller, P. Friedrich und U. Kölle, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 1254.
- 6 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52406, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. Messbedingungen: Syntex P3-Diffraktometer, Mo- K_α , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega$ 1°, $1.8 < \dot{\omega} < 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; $2^\circ < 2\theta < 43^\circ$. Strukturlösung SHELXTL (G.M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1984). **1d**: $C_{17}H_{17}AsCrO_5$; Molmasse 428.23; Raumgruppe $P\bar{1}(2)$; a 726.6(2), b 777.4(5), c 1743.0(2) pm; α 100.8(1), β 92.5(1), γ 71.1(1)°; V 914.7(1) $\times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 2$; d_{ber} 1.55 g cm^{-3} ; μ -Mo- K_α 25.7 cm^{-1} ; T 243 K; 2130 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); $R_1 = 0.060$, $R_2 = 0.069$.
- 7 (a) M.A.A. Berg und H.C. Clark; *Can. J. Chem.*, 39 (1961) 564; (b) W.R. Cullen und N.K. Hota, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 1123.