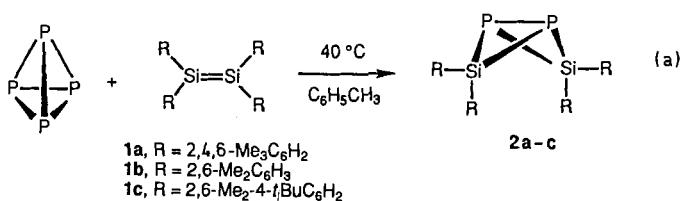


Reaktion von Tetramesityldisilen mit As₄: Synthese und Struktur eines neuartigen tricyclischen Arsen-Silicium-Ringsystems**

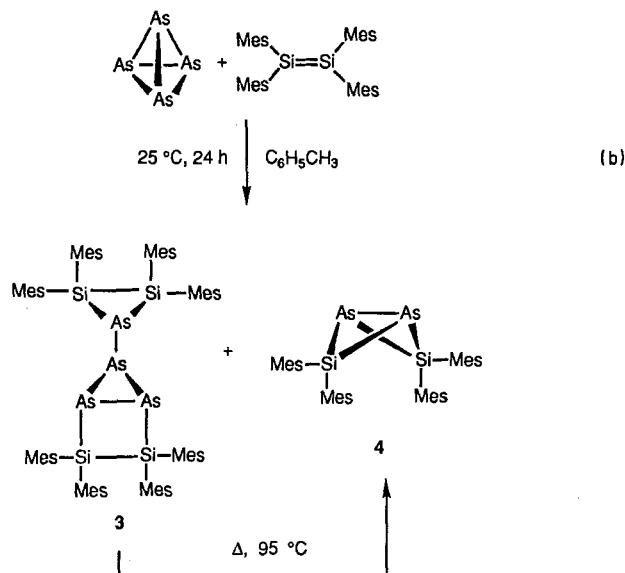
Von Robin P. Tan, Nadia M. Comerlato, Douglas R. Powell und Robert West*

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Tetramesityldisilen, Mes₂Si=SiMes₂, **1a** (Mes = 2,4,6-Tri-methylphenyl), und andere Disilene bilden mit vielen organischen Reagentien und anorganischen Elementen neuartige heterocyclische Verbindungen^[1, 2]. In letzter Zeit haben wir uns mit Reaktionen von Disilenen mit Elementen der 5. Hauptgruppe beschäftigt. Werden Disilene mit weißem Phosphor (P₄) umgesetzt, so entstehen interessante Verbindungen mit Butterfly-Strukturen wie die 1,3-Diphospha-2,4-disilacyclobutane^[3] **2a–c** [Gl. (a)]. Wir berichten nun über die Ergebnisse der Reaktion von Disilien **1a** mit Arsen (As₄).



Tetramesityldisilen reagiert mit As₄ in Toluol hauptsächlich zu einem Gemisch aus 5-(2,2,3,3-Tetramesityl-1-arsa-2,3-disilacyclopropyl)-2,2,3,3-tetramesityl-1,4,5-triarsa-2,3-disilabicyclo[2.1.0]pentan **3** und 2,2,4,4-Tetramesityl-1,3-diarsa-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan **4** [Gl. (b)]. Beide Verbin-



dungen wurden durch ¹H- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert, Verbindung **3** darüber hinaus durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[4]. Der tricyclische Aufbau von **3** ist

recht bemerkenswert (Abb. 1), denn in diesem Molekül sind folgende Struktureinheiten vereinigt: 1. das erste 1,2-Diarsadisiletan As₂Si₂, 2. das erste „offene“ Cyclotriarsan, das nicht Teil eines Clusters ist und 3. das erste Arsadisiliran AsSi₂. Diese Reaktion ist nach unserem Wissen auch die erste Synthese einer Silicium-Arsen-Verbindung, die von elementarem Arsen ausgeht.

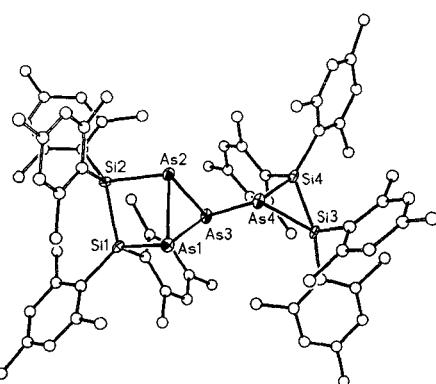


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** (50% Wahrscheinlichkeit für die thermischen Schwingungsellipsoide von As und Si; Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgesuchte Bindungsängen [pm] und -winkel [°]: As1-As2 245.6(3), As2-As3 245.0(3), As1-As3 246.3(3), As3-As4 245.6(3), As1-Si1 245.6(6), As2-Si2 239.2(5), As4-Si3 240.4(6), As4-Si4 240.1(6), Si1-Si2 241.7(7), Si3-Si4 231.5(7); As1-As2-As3 60.3(1), As1-As3-As2 60.0(1), As4-Si4-Si3 61.3(2), As4-Si3-Si4 61.1(2), As1-Si1-Si2 85.2(2), As2-Si2-Si1 90.3(2), As1-As2-Si2 85.7(1), As2-As1-Si1 87.9(1). Diederwinkel zwischen Ebenen: As1,Si1,Si2-As1,As2,Si2 34.6; As1,As2,Si2-As1,As2,As3 112.5; As1,As2,As3-As4,Si3,Si4 149.7.

Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von **3** zeigt zwei Resonanzsignale bei δ = -6.6 und -64.0. Das Signal bei δ = -64.0 kann den Siliciumatomen im AsSi₂-Dreiring zugeordnet werden, denn auch andere Disilacyclopropane treten in diesem Bereich in Resonanz^[2]. Das zweite Produkt dieser Reaktion, **4**, ist analog zum 1,3-Diphospha-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan **2a** aufgebaut, das bei der Umsetzung von Tetramesityldisilen mit P₄ erhalten wird^[3]. Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** ist dem der entsprechenden Phosphorverbindung sehr ähnlich. Das Spektrum zeigt insgesamt sechs Signale, die zwei Gruppen chemisch nichtäquivalenter *exo*- und *endo*-Mesitylgruppen zuzuordnen sind. Das ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum von **4** weist erwartungsgemäß ein Singulett bei δ = -35.1 auf.

Diarsadisilacyclobutan **4** kann ebenfalls aus **3** erhalten werden, wenn dieses in Toluol auf ca. 95 °C erhitzt wird. Die Umwandlung von **3** zu **4** ist jedoch recht langsam, denn ungefähr 80 % von **3** reagieren innerhalb von 30 Tagen zu **4** ab^[5].

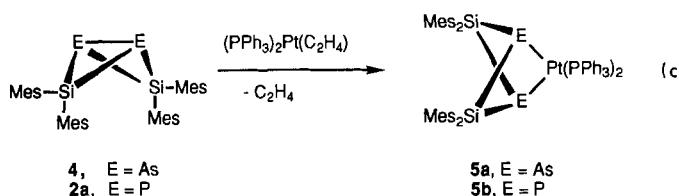
Der Cyclotriarsanring ist, wie bereits erwähnt, ein ungewöhnliches Strukturmerkmal in **3**. Andere kovalente Hauptgruppenverbindungen mit Cyclotriarsanringen sind polycyclische clusterartige Moleküle, beispielsweise das Triarsatricycloheptan As₃C₅H₉^[8] oder die drei Heptaarsane As₃(MMe₃)₃ (M = Si, Ge, Sn)^[9] mit Nortricyclenstruktur, über die von Schnerring et al. berichteteten.

Die Verbindungen **3** und **4** können analog den phosphorhaltigen Bicyclobutanen **2a–c** an Übergangsmetalle – entweder als Liganden oder durch Insertion in die E-E-Bindung (E = As, P) – gebunden werden. In einem ersten Versuch zur Erforschung der Eigenschaften dieser As-Si-Verbindungen wurde **4** mit Ethenbis(triphenylphosphan)platin versetzt, wobei das Addukt [Mes₄Si₂As₂Pt(PPh₃)₂] gebildet wurde [Gl. (c)]. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit der Asteranstruktur **5a** überein und sind völlig analog zur entsprechenden Verbindung **5b**, die

[*] Prof. Dr. R. West, Dr. R. P. Tan, N. M. Comerlato, Dr. D. R. Powell
Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison
Madison, WI 53706 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation gefördert.
N. M. C. dankt dem Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Technológico, Brasilien, für ein Stipendium.

aus dem Phosphorbicyclobutan **2a** entsteht^[10]. Die Triphenylphosphangruppen von **5a** ergeben ein Singulett ($\delta = 19.5$) mit Platin-Satelliten im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum; die $^1\text{J}_{\text{P},\text{Pt}}$ -Kopplungskonstante beträgt 2655 Hz. Diese Werte ähneln denen der P-Si-Verbindung **5b** ($\delta = 22.5$, $^1\text{J}_{\text{P},\text{Pt}} = 2523$ Hz).



Experimentelles

3: In einem Handschuhkasten wurde Tetramesityldisilien (400 mg, 0.93 mmol) zu einer Lösung von As_4 im Überschuss in Toluol [11] gegeben, wobei diese sich sofort orange färbte. Die Mischung wurde 24 h stehen gelassen und anschließend Toluol im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol aufgenommen, und die Lösung vom Überschuss an Arsen (schwarzer Niederschlag) abdekantiert. Das Lösungsmittel wurde nochmals abgezogen und ein oranger Rückstand erhalten, der sich aus **3** und **4** im Verhältnis 3:1 zusammensetzt (^1H -NMR-spektroskopisch ermittelt). Zum Rückstand wurden ca. 10 mL Hexan gegeben und die resultierende Aufschlammung einige Minuten gerührt. Mit einer Glasfritte wurde der leicht gelbe Feststoff abgetrennt und nochmals mit Hexan gewaschen. Dieser Feststoff wurde als **3** identifiziert (200 mg, 32%): $\text{Fp} = 282-284^\circ\text{C}$ (Zers.); ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.99-2.63$ (m, 72 H, o-CH_3 , p-CH_3), 6.58, 6.61, 6.65, 6.82 (16 H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$); $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (INEPT, 99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -6.6$, -64.0; MS (FD), m/z ber. für $^{12}\text{C}_{72}^{1}\text{H}_{88}^{28}\text{Si}_4^{75}\text{As}_4$: 1364.283, gef. 1364.3. Korrekte Elementaranalyse. Die orangefarbene Mutterlauge enthielt **4** und geringe Mengen an Nebenprodukten.

4: **3** (150 mg, 0.11 mmol) wurde mit 30 mL Toluol in eine dickwandige Glasampulle eingeschmolzen und 30 Tage auf 95°C erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel gegen eine geringe Menge Hexan ausgetauscht wurde, konnten ca. 20 mg **3** durch Filtration abgetrennt werden. Aus der Mutterlauge wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels **4** als orangefarbener Feststoff erhalten (126 mg, 85%): ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.01$ (s, 6 H, p-CH_3), 2.05 (s, 6 H, p-CH_3), 2.43 (s, 12 H, o-CH_3), 2.77 (s, 12 H, o-CH_3), 6.35 (s, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 6.68 (s, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$); $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (INEPT, 99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -35.1$; MS (30 eV), m/z (relative Intensität) 682 (M^+ , 94.3), 487 ($M^+\text{-Mes-As} + 1$, 6.3), exakt berechnet für $^{12}\text{C}_{36}^{1}\text{H}_{44}^{28}\text{Si}_2^{75}\text{As}_2$: 682.1413, gef. 682.1420. Korrekte Elementaranalyse.

5a: Eine Lösung von **4** (26 mg, 0.038 mmol) in 5 mL Toluol wird mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (28.4 mg, 0.038 mmol) bei Raumtemperatur versetzt, wobei sie sich braun färbt. Die Mischung wird ca. 15 h gerührt, danach wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und ein brauner Feststoff (**5a**) erhalten (23.8 mg, 45%): ^1H -NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 2.02$ (s, 6 H, p-CH_3), 2.21 (s, 6 H, p-CH_3), 2.63 (br.s, 24 H, o-CH_3), 6.33 (s, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 6.76 (s, 4 H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$), 6.80-6.90 (m, 18 H, PPPh_3), 7.25-7.38 (m, 12 H, PPPh_3); $^{29}\text{Si}\{\text{H}\}$ -NMR (INEPT, 99.4 MHz, C_6D_6): $\delta = -42.7$ (s, $^2\text{J}_{\text{Si-Pt}} = 116$ Hz); $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz): $\delta = 19.5$ (s, PPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P-Pt}} = 2655$ Hz). MS (FAB, 3:1-Mischung aus Dithiothreitol und Dithioerythritol) berechnete maximale Masse des m/z -Signals für $\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{Si}_2\text{P}_2\text{As}_2\text{Pt}$ 1402.29, gef. 1401.3 ($M - \text{H}$)⁺.

Eingegangen am 16. Mai 1992 [Z 5354]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 143076-87-3; **3**, 143076-88-4; **4**⁺, 143076-89-5; **5a**, 143076-90-8; As_4 , 36275-68-0; $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$, 12120-15-9.

- [1] R. West, G. R. Gillette, H. B. Yokelson, *Phosphorous, Sulfur and Silicon* **1989**, *41*, 3; R. West, *Novel Silicon Ring Compounds from Disilenes in The Chemistry of Inorganic Ring Systems* (Hrsg.: M. Steudel), Elsevier, Amsterdam, **1992**, Kap. 4, S. 35-50.
- [2] R. P. Tan, G. R. Gillette, D. R. Powell, R. West, *Organometallics* **1991**, *10*, 546.
- [3] M. Drieß, A. D. Fanta, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1087; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1038; A. D. Fanta, R. P. Tan, N. M. Comerlato, M. Drieß, D. R. Powell, R. West, *Inorg. Chim. Acta*, in Druck. Ähnliche Verbindungen wurden auf einer anderen Route hergestellt: M. Drieß, H. Pritzkow, M. Reisgy, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 193 B.
- [4] Röntgenstrukturanalyse von **3** ($\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{As}_4\text{Si}_4$): $M_r = 1365.5$; gelbe Prismen; $(0.1 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3)$; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 20.480(4)$, $b = 10.413(2)$, $c = 32.181(6)$ Å, $\beta = 101.03(3)^\circ$; $V = 6736(2)$ Å³; $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.346 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{CuK}\alpha) = 3.322 \text{ mm}^{-1}$; 6297 unabhängige Reflexe gemessen ($2\theta_{\text{max}} = 100^\circ$), 4357 Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ wurden zur Verfeinerung verwendet (362 Variable); Lösung mit Direkten Methoden; As-

und Si-Atome wurden anisotrop, C-Atome isotrop verfeinert, die H-Atompositionen wurden berechnet und mit einem Riding-Modell verfeinert. $R = 0.104$ ($R_w = 0.101$, $\omega^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0006 F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56479, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [5] Während diese Arbeit entstand, wurde von Drieß et al. (*Angew. Chem.* **1992**, *104*, 449; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 460) ein 1,3-Diarsa-2,4-disilabicyclo[1.1.0]butan aus einem 1,3-Diarsadisiletan hergestellt. Die einzigen anderen bekannten Cyclosilafarsane sind die achtgliedrige Ringverbindung $(\text{Me}_2\text{SiAsMe})_4$ [6] und $(\text{Me}_2\text{Si})_6\text{As}_4$ mit adamantanartiger Struktur [7].
- [6] E. W. Abel, J. Crow, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *28*, 337.
- [7] W. Höhne, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 789.
- [8] G. Thiele, G. Zoubek, H. A. Lindner, J. Ellermann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 135.
- [9] W. Höhne, J. Wolf, H. G. von Schnerring, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *43*, 219.
- [10] A. D. Fanta, M. Drieß, D. R. Powell, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7806.
- [11] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77. Geringfügige Variante: Das metallische Arsen wurde nicht bei 550 °C, sondern bei 450 °C sublimiert, da Pyrexglas verwendet wurde. Außerdem wurde Toluol anstatt Xylool als Lösungsmittel verwendet.

Chelatstabilisierung eines monomeren Lithiumtellurolates**

Von Heinz Gornitzka, Susanne Besser, Regine Herbst-Irmer, Ulrike Kilimann und Frank T. Edelmann*

Metallkomplexe mit Alkoholat- (RO^-) und Thiolatliganden (RS^-) sind gut untersucht^[1-3], solche mit Selenolat- und Tellurolatliganden (RSe^- bzw. RTe^-) sind hingegen nur vereinzelt bekannt^[4-6]. Sie sind als Vorstufen für Metallchalkogenide von Interesse^[7, 8], und auch als Reagentien in der organischen Synthese spielen sie eine immer größere Rolle^[4-6, 9-11]. In beiden Fällen dienen Alkalimetallchalkogenolate als Zwischenprodukte. Natriumtellurolate sind beispielsweise durch Reduktion der entsprechenden Ditelluride mit Natriummangan oder Natrium in flüssigem Ammoniak zugänglich^[12]. Sie können sowohl zu Übergangsmetalltelluroaten^[13] als auch zu Verbindungen mit Te-C-Bindungen umgesetzt werden^[9-11]. Über die Strukturchemie von Alkalimetalltelluroaten ist nur wenig bekannt: Lediglich $[\text{Li}(\text{thf})_3][2,4,6-i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}]^{[14]}$ sowie $[\text{Na}(\text{tmeda})][2,4,6-\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}]$ und $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})][2,4,6-i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}]^{[15]}$ wurden strukturell charakterisiert. In allen drei Fällen ermöglichen sperrige Substituenten eine kinetische Stabilisierung der Alkalimetalltellurolate. Wir fanden nun, daß die Stabilität von Alkalimetallchalkogenolaten auch durch Chelatisierung drastisch erhöht werden kann. Durch den Einbau einer Li-E-Einheit (E = S, Se, Te) in ein sechsgliedriges Chelatsystem sind kristalline Lithiumchalkogenolate auch im Falle der höheren Homologen leicht zugänglich.

Als Ausgangsverbindung diente 2-(Dimethylaminomethyl)ferrocenyllithium **1**, das durch Metallierung von (Dimethylaminomethyl)ferrocen^[16] mit *n*-Butyllithium gut zugänglich ist^[17]. In THF-Lösung reagiert **1** mit elementarem Schwefel, Selen oder Tellur rasch unter Einschub eines Chalkogenatoms in die Lithium-Kohlenstoff-Bindung. Aus den so erhaltenen Lösungen lassen sich mit hoher Ausbeute die kristallinen Lithiumchalkogenolate **2-4** isolieren. Die gelb-

[*] Priv.-Doz. Dr. F. T. Edelmann, Dipl.-Chem. H. Gornitzka, Dipl.-Chem. S. Besser, Dr. R. Herbst-Irmer, Dipl.-Chem. U. Kilimann Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.