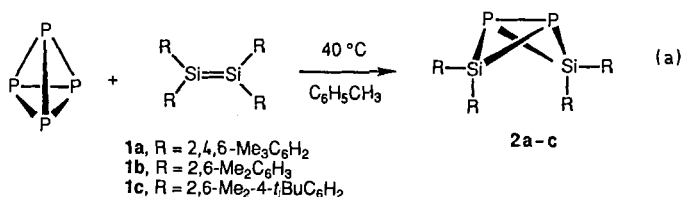


# **Reaktion von Tetramesityldisilen mit As<sub>4</sub>: Synthese und Struktur eines neuartigen tricyclischen Arsen-Silicium-Ringsystems\*\***

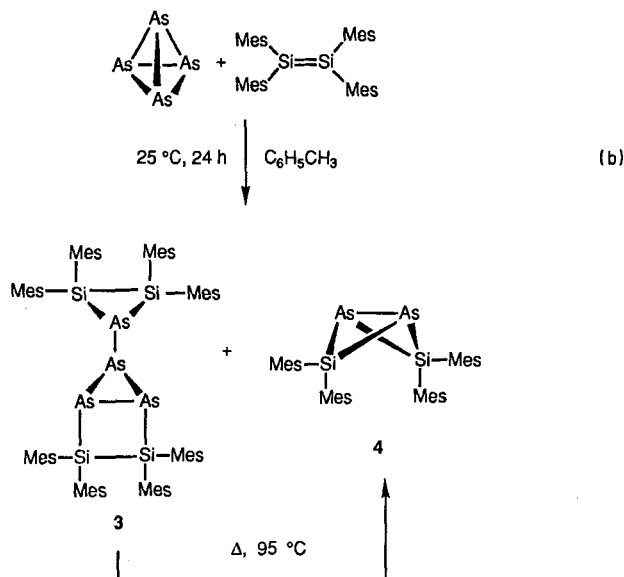
Von Robin P. Tan, Nadia M. Comerlato, Douglas R. Powell  
und Robert West\*

Professor Ulrich Wannagat zum 70. Geburtstag gewidmet

Tetramesityldisilen, Mes<sub>2</sub>Si=SiMes<sub>2</sub> **1a** (Mes = 2,4,6-Tri-  
methylphenyl), und andere Disilene bilden mit vielen organi-  
schen Reagentien und anorganischen Elementen neuartige  
heterocyclische Verbindungen<sup>[1, 2]</sup>. In letzter Zeit haben wir  
uns mit Reaktionen von Disilenen mit Elementen der 5.  
Hauptgruppe beschäftigt. Werden Disilene mit weißem  
Phosphor (P<sub>4</sub>) umgesetzt, so entstehen interessante Verbindungen  
mit Butterfly-Strukturen wie die 1,3-Diphospha-2,4-  
disilacyclobutane<sup>[3]</sup> **2a-c** [Gl. (a)]. Wir berichten nun über  
die Ergebnisse der Reaktion von Disilen **1a** mit Arsen (As<sub>4</sub>).



Tetramesityldisilen reagiert mit As<sub>4</sub> in Toluol hauptsäch-  
lich 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 <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektroskopie,  
Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert,  
Verbindung **3** darüber hinaus durch eine Einkristall-Röntgen-  
strukturanalyse<sup>[4]</sup>. Der tricyclische Aufbau von **3** ist

[\*] 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  
Tecnológico, Brasilien, für ein Stipendium.

recht bemerkenswert (Abb. 1), denn in diesem Molekül sind  
folgende Struktureinheiten vereinigt: 1. das erste 1,2-Diarsa-  
disiletan As<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, 2. das erste „offene“ Cyclotriarsan, das  
nicht Teil eines Clusters ist und 3. das erste Arsadisiliran  
AsSi<sub>2</sub>. Diese Reaktion ist nach unserem Wissen auch die  
erste Synthese einer Silicium-Arsen-Verbindung, die von ele-  
mentarem Arsen ausgeht.

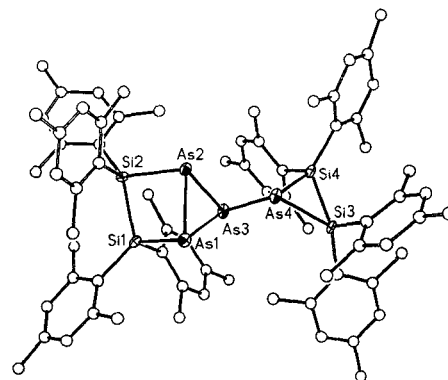


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** (50 % Wahrscheinlichkeit für die thermischen  
Schwingungsellipsoide von As und Si; Wasserstoffatome aus Gründen der  
Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgesuchte Bindungslängen [pm] und -winkel  
[°]: As1-As2 245.6(3), As2-As3 245.0(3), As1-As3 246.3(3), As3-As4 245.6(3),  
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.

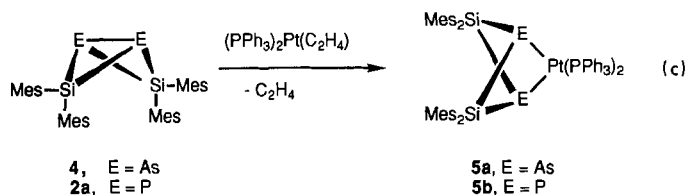
Das <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **3** zeigt zwei Reso-  
nanzsignale bei δ = -6.6 und -64.0. Das Signal bei  
δ = -64.0 kann den Siliciumatomen im AsSi<sub>2</sub>-Dreiring zu-  
geordnet werden, denn auch andere Disilacyclopropane tre-  
ten in diesem Bereich in Resonanz<sup>[2]</sup>. Das zweite Produkt  
dieser Reaktion, **4**, ist analog zum 1,3-Diphospha-2,4-disi-  
labicyclo[1.1.0]butan **2a** aufgebaut, das bei der Umsetzung  
von Tetramesityldisilen mit P<sub>4</sub> erhalten wird<sup>[3]</sup>. Das <sup>1</sup>H-  
NMR-Spektrum von **4** ist dem der entsprechenden Phos-  
phorverbindung sehr ähnlich. Das Spektrum zeigt insgesamt  
sechs Signale, die zwei Gruppen chemisch nichtäquivalenter  
*exo*- und *endo*-Mesitylgruppen zuzuordnen sind. Das  
<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-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 unge-  
fähr 80 % von **3** reagieren innerhalb von 30 Tagen zu **4** ab<sup>[5]</sup>.

Der Cyclotriarsanring ist, wie bereits erwähnt, ein unge-  
wöhnliches Strukturmerkmal in **3**. Andere kovalente Haupt-  
gruppenverbindungen mit Cyclotriarsanringen sind polycy-  
clische clusterartige Moleküle, beispielsweise das Triarsatri-  
cycloheptan As<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>9</sub><sup>[8]</sup> oder die drei Heptaarsane  
As<sub>7</sub>(MMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (M = Si, Ge, Sn)<sup>[9]</sup> mit Nortricyclenstruktur,  
über die von Schnering et al. berichteten.

Die Verbindungen **3** und **4** können analog den phosphor-  
haltigen Bicyclobutanen **2a-c** an Übergangsmetalle – ent-  
weder 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 [Mes<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] gebildet wurde  
[Gl. (c)]. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser Ver-  
bindung stimmen mit der Asteranstruktur **5a** überein und  
sind völlig analog zur entsprechenden Verbindung **5b**, die

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



### Experimentelles

**3:** In einem Handschuhkasten wurde Tetramesityldisilen (400 mg, 0.93 mmol) zu einer Lösung von  $\text{As}_4$  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 ( $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch ermittelt). Zum Rückstand wurden ca. 10 mL Hexan gegeben und die resultierende Aufschlämmung 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%):  $\text{Fp} = 282\text{--}284^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.99\text{--}2.63$  (m, 72H,  $o\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-CH}_3$ ), 6.58, 6.61, 6.65, 6.82 (16H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ );  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (INEPT, 99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -6.6$ ,  $-64.0$ ; MS (FD),  $m/z$  ber. für  $^{12}\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{Si}_4^{75}\text{As}_4$ : 1364.283, gef. 1364.3. Korrekte Elementaranalyse. Die orange 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  $95^\circ\text{C}$  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 ein oranger Feststoff erhalten. (126 mg, 85%):  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.01$  (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.05 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.43 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ), 2.77 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ), 6.35 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ), 6.68 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ );  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (INEPT, 99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -35.1$ ; MS (30 eV),  $m/z$  (relative Intensität) 682 ( $M^+$ , 94.3), 487 ( $M^+ - \text{Mes-As} + 1$ , 6.3), exakt berechnet für  $^{12}\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{Si}_2^{75}\text{As}_2$ : 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%):  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 2.02$  (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.21 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ), 2.63 (br.s, 24H,  $o\text{-CH}_3$ ), 6.33 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ), 6.76 (s, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ ), 6.80–6.90 (m, 18H,  $\text{PPh}_3$ ), 7.25–7.38 (m, 12H,  $\text{PPh}_3$ );  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (INEPT, 99.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -42.7$  (s,  $^2J_{\text{Si-Pt}} = 116$  Hz);  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (202.5 MHz):  $\delta = 19.5$  (s,  $\text{PPh}_3$ ,  $^1J_{\text{P-Pt}} = 2655$  Hz). MS (FAB, 3:1-Mischung aus Dithiothreitol und Dithioerythritol) berechnete maximale Masse des  $m/z$ -Signals für  $\text{C}_{72}\text{H}_{74}\text{Si}_2\text{P}_2\text{As}_2\text{Pt}$  1402.29, gef. 1401.3 ( $M^+ - \text{H}$ )<sup>+</sup>.

Eingegangen am 16. Mai 1992 [Z 5354]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 143076-87-3; **3**, 143076-88-4; **4**<sup>+</sup>, 143076-89-5; **5a**, 143076-90-8;  $\text{As}_4$ , 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. Driß, 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. Driß, D. R. Powell, R. West, *Inorg. Chim. Acta*, in Druck. Ähnliche Verbindungen wurden auf einer anderen Route hergestellt: M. Driß, H. Pritzkow, M. Reigys, *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,  $\beta = 101.03(3)^\circ$ ;  $V = 6736(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.346 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu(\text{CuK}\alpha) = 3.322 \text{ mm}^{-1}$ ; 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 Driß 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-Diarsadisiletanring hergestellt. Die einzigen anderen bekannten Cyclosilaarsane sind die achtegliedrige 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. Hönl, H. G. von Schnering, *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. Hönl, J. Wolf, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 43, 219.
- [10] A. D. Fanta, M. Driß, 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  $550^\circ\text{C}$ , sondern bei  $450^\circ\text{C}$  sublimiert, da Pyrexglas verwendet wurde. Außerdem wurde Toluol anstatt Xylol als Lösungsmittel verwendet.

### Chelatstabilisierung eines monomeren Lithiumtellurolats\*\*

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

Metallkomplexe mit Alkoholat- ( $\text{RO}^-$ ) und Thiolatliganden ( $\text{RS}^-$ ) sind gut untersucht<sup>[1–3]</sup>, solche mit Selenolat- und Tellurolatliganden ( $\text{RSe}^-$  bzw.  $\text{RTe}^-$ ) sind hingegen nur vereinzelt bekannt<sup>[4–6]</sup>. Sie sind als Vorstufen für Metallchalkogenide von Interesse<sup>[7, 8]</sup>, und auch als Reagentien in der organischen Synthese spielen sie eine immer größere Rolle<sup>[4–6, 9–11]</sup>. In beiden Fällen dienen Alkalimetallchalkogenolate als Zwischenprodukte. Natriumtellurolate sind beispielsweise durch Reduktion der entsprechenden Ditetalluride mit Natriumamalgam oder Natrium in flüssigem Ammoniak zugänglich<sup>[12]</sup>. Sie können sowohl zu Übergangsmetalltellurolaten<sup>[13]</sup> als auch zu Verbindungen mit Te-C-Bindungen umgesetzt werden<sup>[9–11]</sup>. Über die Strukturchemie von Alkalimetalltellurolaten ist nur wenig bekannt: Lediglich  $[\text{Li}(\text{thf})_3][2,4,6\text{-}i\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}]$ <sup>[14]</sup> sowie  $[\text{Na}(\text{tmeda})][2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}]$  und  $[\text{K}([18]\text{Krone-6})][2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Te}]$ <sup>[15]</sup> wurden strukturell charakterisiert. In allen drei Fällen ermöglichten sperrige Substituenten eine kinetische Stabilisierung der Alkalimetalltellurolate. Wir fanden nun, daß die Stabilität von Alkalimetallchalkogenolaten auch durch Chelatierung drastisch erhöht werden kann. Durch den Einbau einer Li-E-Einheit ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) 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<sup>[16]</sup> mit  $n$ -Butyllithium gut zugänglich ist<sup>[17]</sup>. 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. Kilmann Institut für Anorganische Chemie der Universität Tammanstraße 4, W-3400 Göttingen

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