

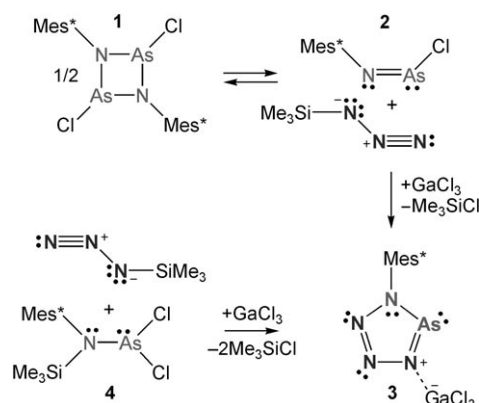
Tetrazarsole – eine neue Klasse binärer Arsen-Stickstoff-Heterocyclen**

Axel Schulz* und Alexander Villinger

Die Synthese von Triazadiphospholen^[1] gelang vor einiger Zeit ausgehend von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{PCl}_2$ ^[2] und GaCl_3 in einer GaCl_3 -assistierten $[3+2]$ -Cycloaddition unter milden Bedingungen. Schon bald danach wurde eine zweite Verbindung der Klasse binärer Azaphosphole, das Tetrazaphosphol,^[3] bei der Reaktion von Me_3SiN_3 mit $\text{Mes}^*\text{N}=\text{PCl}$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) – ebenfalls über eine GaCl_3 -katalysierte Reaktion – isoliert. In beiden Reaktionen löst das GaCl_3 zunächst die Me_3SiCl -Eliminierung aus und stabilisiert anschließend kinetisch den gebildeten Heterocyclen am Ende der Reaktionssequenz durch Adduktbildung (Ausbeuten für beide Reaktionen > 95 %).

Unseres Wissens sind analoge fünfgliedrige binäre Arsen-Stickstoff-Heterocyclen bislang nicht bekannt, weshalb wir sie nun in GaCl_3 -assistierten $[3+2]$ -Cycloadditionen herstellen wollten.^[4a] In Analogie zur Synthese der Azaphosphole schienen zwei Synthesewege vielversprechend (siehe oben): 1) die Reaktion von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{Me}_3\text{Si})\text{AsCl}_2$ mit GaCl_3 , die jedoch infolge eines ungewöhnlichen intrinsischen Chlor-Methyl-Austausches zu $(\text{ClSiMe}_2)_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsMe}_2$ führte,^[4b] und 2) der Einsatz von „versteckten“, kinetisch stabilisierten Iminoarsanen, der in der Tat in hohen Ausbeuten zum gewünschten Tetrazarsol, dem ersten binären fünfgliedrigen Arsen-Stickstoff-Heterocyclen, führt (Schema 1). Zugleich ist der zweite Syntheseweg eine interessante Erweiterung des Konzeptes der GaCl_3 -assistierten $[3+2]$ -Cycloaddition auf Arsenverbindungen.

Am Beginn stand eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen dem cyclischen Diarsadiazan (**1**) und seinem Monomer, dem Iminoarsan (**2**; Schema 1), bei unterschiedlichen Temperaturen. Bereits Burford et al. hatten das cyclische Dimer **1** beschrieben und über eine reversible Dissoziation spekuliert.^[5] Das farblose kristalline Dimer **1** ist leicht löslich in CH_2Cl_2 , allerdings färbt



Schema 1. Syntheserouten zum Tetrazarsol 3.

sich die anfänglich farblose Lösung langsam rot, was die Bildung des Monomers anzeigt. Um thermochemische Daten für das Dimer-Monomer-Gleichgewicht zu erhalten, wurden ^1H -NMR-Spektren im Temperaturbereich zwischen 233 und 298 K gemessen; so konnte ein Wert von 2.2 kJ mol^{-1} für die molare Enthalpie abgeschätzt werden.^[6a] Bei 298 K betrug das Dimer/Monomer-Verhältnis 1:1.7, was einer freien molaren Enthalpie $\Delta G^\circ = -2.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ entspricht.

Werden nun exakt ein Äquivalent (bezogen auf das Monomer) an Me_3SiN_3 und anschließend ein Äquivalent an GaCl_3 bei -40°C zu den im Gleichgewicht befindlichen **1** und **2** hinzugefügt, verschwindet die rote Farbe der Lösung sofort; den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zufolge ist nur eine einzige neue, farblose Spezies gebildet worden. Ähnlich wie bei einer Titration kann der Farbumschlag von Rot nach Farblos sogar als Indikator für das Ende der Reaktion genutzt werden.^[6a,c]

Die gleiche farblose Verbindung erhält man bei der Reaktion von Me_3SiN_3 und $\text{Mes}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)\text{AsCl}_2$ in CH_2Cl_2 bei -40°C nach Zugabe einer Lösung von GaCl_3 in CH_2Cl_2 (Schema 1). In diesem Fall wird die reaktive Spezies, das Iminoarsan **2**, in situ durch eine GaCl_3 -assistierte Me_3SiCl -Eliminierung erzeugt. Die Aufarbeitung ist für beide Reaktionen die gleiche: Zunächst wird die Reaktionslösung innerhalb einer Stunde auf Raumtemperatur erwärmt, konzentriert und bei -25°C zur Kristallisation gebracht. Die anschließende Trocknung im Vakuum liefert das farblose, kristalline Produkt **3** (Ausbeuten: 92–98 %).^[6a,c] Reines, trockenes **3** ist thermisch stabil bis $190\text{--}195^\circ\text{C}$ (Zersetzung), ist weder hitze- noch schlagempfindlich und zersetzt sich nur sehr langsam unter N_2 -Abgabe im Feststoff oder in Lösung bei 25°C . Wenn Spuren an Feuchtigkeit und Sauerstoff zugegen sind, verfärben sich die farblosen Kristalle von **3** sofort gelb.

[*] Prof. Dr. A. Schulz, A. Villinger
Universität Rostock
Institut für Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
und

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6382
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/schulz>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung (SCHU 1170/4-1) sowie Dr. D. Michalik für die NMR-Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Röntgenstrukturanalysen an einkristallinem **3** bestätigten die Bildung des gewünschten Tetrazarsolderivates, stabilisiert als GaCl_3 -Addukt (Schema 1). **3** kristallisiert in farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P21/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle.^[6b] Wie in Abbildung 1 gezeigt,

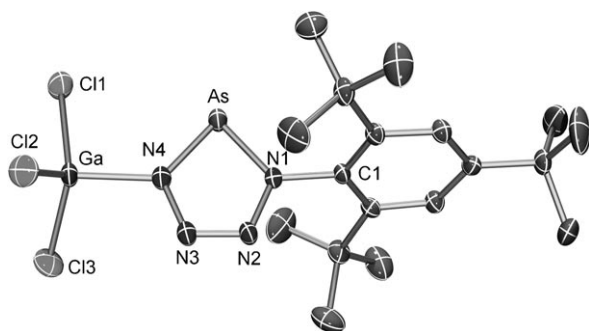


Abbildung 1. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **3** im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt (H-Atome weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As–N4 1.784(2), As–N1 1.805(2), N1–N2 1.349(3), N1–C1 1.458(4), N2–N3 1.286(3), N3–N4 1.366(3), N4–Ga 1.964(2), Ga–Cl3 2.1463(9), Ga–Cl1 2.1499(9), Ga–Cl2 2.1503(9); N4–As–N1 82.8(1), N2–N1–C1 117.3(2), N2–N1–As 115.2(2), C1–N1–As 127.4(2), N3–N2–N1 113.2(2), N2–N3–N4 114.0(2), N3–N4–As 114.8(2), N3–N4–Ga 117.4(2), As–N4–Ga 127.7(1), N4–Ga–Cl3 105.15(7), N4–Ga–Cl1 101.48(7), Cl3–Ga–Cl1 114.61(4), N4–Ga–Cl2 106.33(7), Cl3–Ga–Cl2 113.70(4), Cl1–Ga–Cl2 113.97(4).^[6b]

ist der AsN_4 -Ring wie die Ringe der Pentazole,^[7] Triazadiphosphole^[1] und Tetrazaphosphole (**5**)^[3] planar. Darüber hinaus ähneln sich die Strukturmerkmale von **3** und **5**: So ist der AsN_4 -Ring leicht verzerrt und hat zwei längere N–N-Bindungen ($d(\text{N1–N2}) = 1.349(2)$ und $d(\text{N3–N4}) = 1.366(3)$ Å; **5**: 1.355(5) und 1.374(5) Å) sowie einen sehr kleinen N–N-Abstand ($d(\text{N2–N3}) = 1.286(3)$ Å; **5**: 1.286(5) Å). Diese N–N-Abstände zwischen 1.28–1.38 Å sind deutlich kleiner als die Summe der Kovalenzradien ($d_{\text{kov}}(\text{N–N}) = 1.48$ und $d_{\text{kov}}(\text{N=N}) = 1.20$ Å),^[8] was auf einen signifikanten Doppelbindungscharakter für alle N–N-Bindungen schließen lässt, wobei der sehr kleine N2–N3-Abstand nahezu einer Bindungsordnung von zwei entspricht. **3** scheint zwar ähnlich wie **5** für die Abgabe von molekularem Stickstoff prädisponiert zu sein, ist aber bei 25 °C deutlich stabiler als **5** (keine merkliche N_2 -Abgabe).^[3] Offensichtlich wird der „nackte“ AsN_4 -Ring durch den großen Arylrest und das GaCl_3 -Fragment (ähnlich wie in einem Sandwich) kinetisch noch besser geschützt (Abbildung 2).

Ein partieller Doppelbindungscharakter kann auch für beide As–N-Bindungen ($d(\text{As–N1}) = 1.784(2)$ und $1.805(2)$ Å) des AsN_4 -Ringes diskutiert werden ($d_{\text{kov}}(\text{N–As}) = 1.91$ und $d_{\text{kov}}(\text{N=As}) = 1.71$ Å; 1.82–1.84 Å in Kationen von 1,3,2-Diazarsolenen^[8,9]). Anders als im Fall der gut untersuchten Iminophosphane^[10] ist relativ wenig über die entsprechenden Arsenverbindungen mit As=N-Bindungen bekannt.^[5,9,11] Lappert et al. waren im Jahr 1986 die ersten, denen die vollständige Charakterisierung einer Verbindung mit einer As=N-Bindung gelang ($d(\text{As–N}) = 1.714(7)$ und

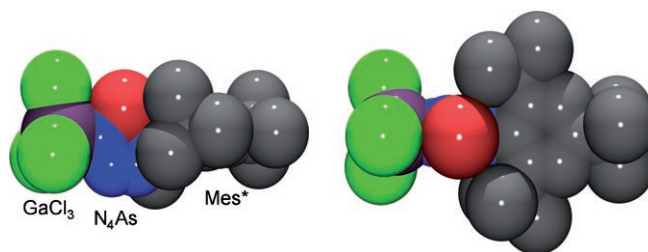


Abbildung 2. Kalottenmodell von **3** (links: N_4As -Ring in der Ebene, rechts: um 90° herausgedreht); grün Cl, violett Ga, blau N, rot As, grau C.

1.745(7) Å in *N,N'*-Bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)amino-iminoarsan).^[12]

Der Ga–N-Abstand liegt mit 1.964(2) Å im typischen Bereich für GaCl_3 -Addukte (1.990(4) in **5**). Der N–As–N-Winkel ist mit 82.8(1)° (88.2(2)° in **5**) deutlich kleiner als der As–N–N- (114–116°) und N–N–N-Winkel (113–114°). In der Elementarzelle sind die AsN_4 -Ringe parallel zueinander angeordnet; das gleiche gilt für die Mes*-Reste, die jedoch nahezu senkrecht zu den AsN_4 -Ringen stehen (Abbildung 3).

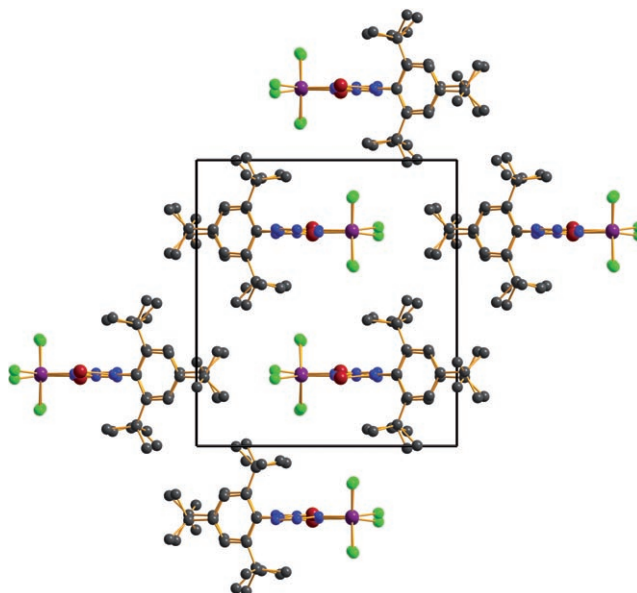
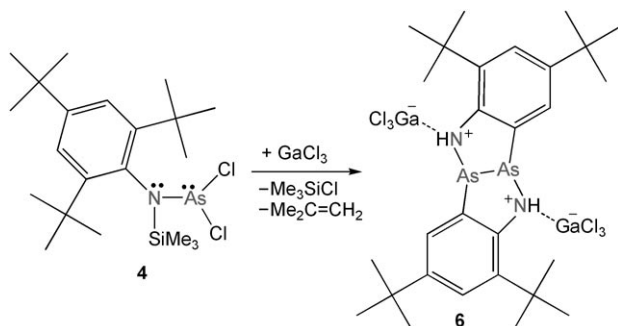


Abbildung 3. Blick entlang der *c*-Achse im Kristall von **3**; Farbcodierung wie in Abbildung 2.

Die kleinen As–N- und N–N-Abstände sowie die Planarität des AsN_4 -Ringes lassen auf das Vorliegen eines stark delokalisierten 6π -Elektronensystems schließen, was durch Molekülorbital(MO)- und Natural-Bond-Orbital(NBO)-Rechnungen gestützt wird.^[6e,13,14] Wie erwartet sind entsprechend der NBO-Analyse sowohl die σ - als auch die π -Bindungen innerhalb des AsN_4 -Ringes in **3** stark polarisiert (σ : 20/80 % und π : 22/78 %). Die berechnete Partialladung am Arsenatom beträgt +1.21, die an N1 und N4 –0.53 bzw. –0.84 *e*; die Bindung zwischen N2 und N3 ist nahezu ideal kovalent ($q(\text{N2}) = q(\text{N3}) = 0.00$). Für das exocyclische Kohlenstoffatom C1 wurde eine Ladung von +0.12 *e* und für das Gal-

liumatom eine von $+1.44e$ berechnet. Der Ladungstransfer für das Lewis-Säure/Base-Addukt in **3** beträgt Rechnungen zufolge $0.14e$ ($0.15e$ in **5**).

Zum Schluss wollten wir die Frage klären, was passiert, wenn nur GaCl_3 mit **4** umgesetzt wird, ohne dass ein 1,3-Dipol wie Me_3SiN_3 zugegen ist (Schema 2).^[6a-c] Für diesen Fall kann



Schema 2. Reaktion von **4** mit GaCl_3 ohne Me_3SiN_3 .

angenommen werden, dass im ersten Reaktionsschritt bei Zugabe von GaCl_3 ebenfalls Me_3SiCl eliminiert wird. Allerdings kann das intermediär entstehende, sehr reaktive Iminoarsan (Dipolarophil) nicht durch Me_3SiN_3 abgefangen werden, sodass das Iminoarsan in der Lage ist, langsam die *tert*-Butylgruppe der Mes*-Einheit anzugreifen, was letztlich zur Bildung des Diaddukts **6** von GaCl_3 führt (Schema 2). Die Bildung von **6** wurde röntgenkristallographisch und NMR-spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen.^[6a-c] Das Diaddukt **6** kristallisiert in farblosen Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen pro Zelle.^[6b] Wie die Molekülstruktur von **6** verdeutlicht (Abbildung 4), handelt es sich formal um ein Dimer mit zwei über eine lange As-As-Bindung ($2.4174(7)$; zum Vergleich: $2.2560(5)$ Å in basenstabilisierten Amidodiarsenen^[15] und $2.433(2)$ Å in $\text{Me}_2\text{As}-\text{AsMe}_2$ ^[16]) verknüpften, nichtplanaren fünfgliedrigen Ringen.

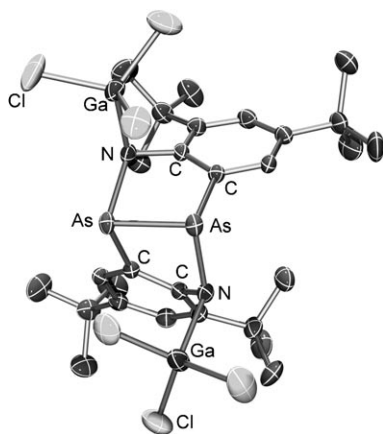


Abbildung 4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **6** im Kristall. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit bei 173 K dargestellt (H-Atome weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: As–C $1.947(3)$, As–N $1.999(2)$, As–As $2.4174(7)$, N–C $1.451(3)$, N–Ga $2.018(2)$; C–As–N $95.4(1)$, C–As–As $89.92(7)$, N–As–As $86.90(6)$, C–N–As $114.5(2)$.^[6b]

Wir haben hier ein einfaches Verfahren zur Synthese des ersten Tetrazarsols vorgestellt, das in Form eines stabilisierten GaCl_3 -Adduktes in hohen Ausbeuten erhalten wird (Ausbeuten $> 90\%$). Das vollständig charakterisierte Tetrazarsol gehorcht formal den Hückel-Regeln für aromatische Kohlenwasserstoffe mit $4n+2$ π -Elektronen und kann als formales $[3+2]$ -Cycloadditionsprodukt von $[\text{Mes}^*\text{N}=\text{As}]^+$ - und N_3^- -Ionen aufgefasst werden. Diese Cycloaddition findet jedoch nur statt, wenn zuvor Me_3SiCl eliminiert wird (Freisetzung des „versteckten“ 1,3-Dipols), was erst durch Zugabe der Lewis-Säure GaCl_3 erreicht wird. Ohne 1,3-Dipol bewirkt das GaCl_3 zwar immer noch die Me_3SiCl -Eliminierung, aber das sehr reaktive Iminoarsan wird nicht mehr abgefangen, und in einem intermolekularen Prozess wird ein cyclisches Diarsan durch Angriff einer *tert*-Butylgruppe gebildet.

Experimentelles

Details finden sich in den Hintergrundinformationen.^[6]

3: Schmp. $190\text{--}195^\circ\text{C}$ (Zersetzung). $\text{C}_8\text{H}_9\text{NAsCl}_3\text{Ga}$ (552.44 g mol^{-1}): C 39.13, H 5.29, N 10.14; gef.: C 39.17, H 5.56, N 9.97. $^1\text{H-NMR}$ (25°C , CD_2Cl_2 , 300 MHz): $\delta = 1.04$ (s, 18H, *o*-*t*Bu), 1.38 (s, 9H, *p*-*t*Bu), 7.66 ppm (s, 2H, CH); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (25°C , CD_2Cl_2 , 75 MHz): $\delta = 31.5$ (C8, $(\text{CH}_3)_3$), 33.5 (C6, $(\text{CH}_3)_3$), 35.9 (C7, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.6 (C5, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 125.1 (C3), 132.7 (C2), 146.8 (d, C1), 154.5 ppm (C4) (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen^[6]). Raman (75 mW, 25°C , 3000 Scans): $\tilde{\nu} = 3111$ (1), 2969 (9), 2936 (7), 2911 (10), 2786 (2), 2755 (2), 2713 (1), 1596 (2), 1466 (1), 1442 (1), 1285 (1), 1244 (2), 1198 (1), 1178 (1), 1146 (1), 1007 (1), 924 (1), 821 (2), 772 (1), 594 (1), 574 (1), 523 (2), 451 (1), 404 (1), 358 cm^{-1} (2). IR (ATR, 25°C , 32 Scans): $\tilde{\nu} = 2962$ (s), 2867 (m), 1596 (m), 1568 (w), 1474 (m), 1421 (m), 1395 (m), 1363 (s), 1271 (m), 1235 (m), 1215 (m), 1198 (w), 1128 (w), 1030 (m), 1015 (s), 963 (m), 927 (w), 880 (m), 771 (m), 712 cm^{-1} (s). MS (EI, m/z , $> 5\%$): 43 (12) $[\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 57 (20) $[\text{C}_4\text{H}_9]^+$, 69 (20), 91 (20) $[\text{NAsH}_2]^+$, 112 (14), 230 $[\text{Mes}^*\text{H}-\text{Me}]^+$, 246 (100) $[\text{Mes}^*\text{H}]^+$, 261 (17) $[\text{Mes}^*\text{NH}_2]^+$.

Eingegangen am 21. September 2007

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2007

Stichwörter: Arsen · Azarsole · Cycloadditionen · Stickstoffheterocyclus · Strukturaufklärung

- [1] a) S. Herler, A. Villinger, J. Weigand, P. Mayer, A. Schulz, J. Schmedt auf der Gönne, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7968–7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7790–7793; b) P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2839–2842.
- [2] G. Fischer, S. Herler, P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, J. Weigand, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1740–1751.
- [3] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236–1238.
- [4] a) Ein binäres bicyclisches Arsen-Stickstoff-Ringsystem entsteht bei der Reaktion von $\text{As}_4(\text{NMe})_6$ mit $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$: H. W. Roesky, G. Sidiropoulos, *Z. Naturforsch. B* **1978**, *33*, 756–758; b) A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8316–8322.
- [5] N. Burford, T. S. Cameron, C. L. B. Macdonald, K. N. Robertson, R. Schurko, D. Walsh, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8058–8064.
- [6] Siehe Hintergrundinformationen: a) chemische Verschiebungen (^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -, ^{13}C -, ^1H -HETCOR-, $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR; HETCOR = heteronucleare Korrelationsspektroskopie); b) Kristalldaten; c) experimentelle Daten, Details der Synthese von **3** und **4** einschließlich verbesserter Synthesen der Ausgangsverbindungen;

- d) Details zu den Rechnungen; e) Zusammenfassung der NBO-Analyse für **3**: 1) Partialladungen, 2) Hybridisierungs- und 3) Polarisierungseffekte.
- [7] a) R. Huisgen, I. Ugi, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2914–2927; b) I. Ugi, H. Perlinger, L. Behringer, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2324–2330; c) I. Ugi, R. Huisgen, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 531–537; J. D. Wallis, J. D. Dunitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 910–911.
- [8] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, Anhang IV.
- [9] T. Gans-Eichler, D. Gudat, M. Nieger, *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 327–338.
- [10] E. Niecke, D. Gudat, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 251–270; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 217–237.
- [11] Siehe z.B.: a) C. Kruppa, M. Nieger, B. Ross, I. Vöth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 165–168; b) K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, G. Pfister-Guillouzo, V. D. Romanenko, *New J. Chem.* **2001**, 25, 930–938; c) J. T. Ahlmann, A. Kunzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, L. Markovskii, H. G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6644–6645; d) S. K. Vasisht, T. P. Kaur, K. Usha, J. Kaushal, K. Bandhu, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *107*, 189–195.
- [12] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1633–1634.
- [13] Einzelpunktrechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 98 durchgeführt (Siehe Hintergrundinformationen). M. J. Frisch et al., Gaussian 98, Revision A11, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [14] a) E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, NBO Version 3.1; b) J. E. Carpenter, F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *169*, 41–62; c) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions*, Plenum, Oxford, **1988**, S. 227; d) F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding. A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, **2005**, zit. Lit.
- [15] S. P. Green, C. Jones, G. Jin, A. Stasch, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8–10.
- [16] A. J. Downs, N. I. Hunt, G. S. McGrady, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Mol. Struct.* **1991**, *248*, 393–406.