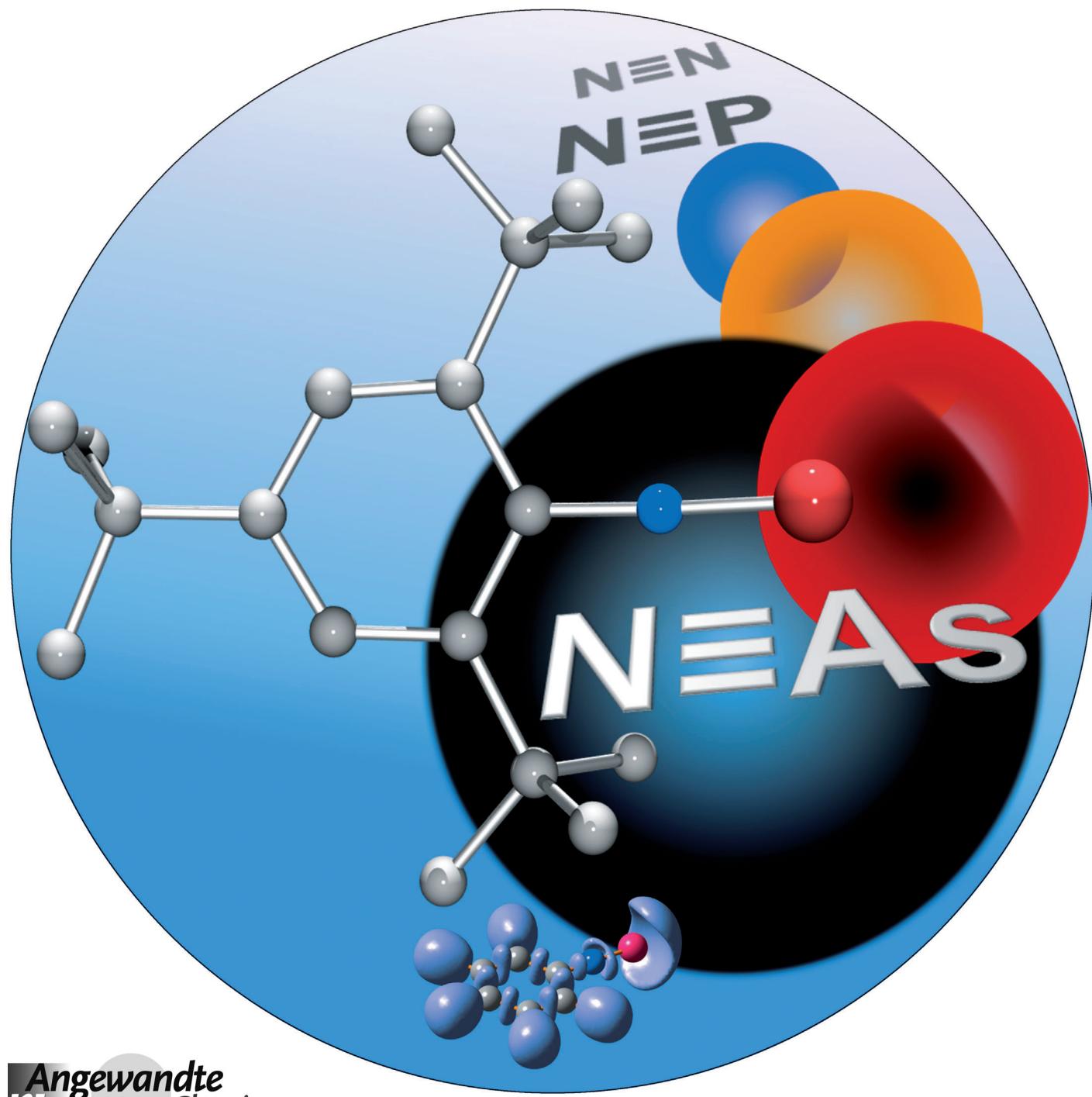


Arsadiazoniumsalze mit einer Arsen-Stickstoff-Dreifachbindung**

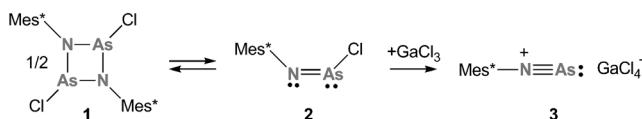
Marcus Kuprat, Axel Schulz* und Alexander Villinger

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

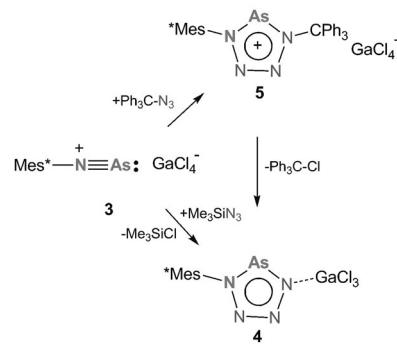


Bereits 1858 beschrieb Peter Griess^[1] die Synthese von Salzen mit einem Diazoniumion, $[R-N\equiv N]^+$, was schon bald zur Entdeckung der Azofarbstoffe führte. Letztere sind Verbindungen, in denen zwei aromatische Fragmente über eine N=N-Einheit verknüpft sind. Diazoniumsalze, die wichtige Intermediate in Diazotierungs- oder Azokupplungsreaktionen sind, lösten den Aufstieg der Farbstoffindustrie im 19. Jahrhundert aus.^[2] Die Auswirkungen und vielfältige Bedeutung ihrer Entdeckung hinsichtlich wissenschaftlicher, medizinischer, ökologischer und technischer Relevanz ist immer noch enorm.^[3] Neben der einfachen Struktur verfügen Diazoniumionen über eine große Elektrophilie und geringe thermodynamische Stabilität bezüglich der Abgabe von N_2 , da sie eine Stickstoff-Stickstoff-Dreifachbindung enthalten, sodass die Bildung von molekularem Stickstoff bereits begünstigt ist. Dreifachbindungen zwischen Stickstoff und schweren Hauptgruppenelementen sind immer noch selten;^[4,5] nur wenige Beispiele des Typs R-E≡N-R (E = In, Ga),^[6-8] $[R-N\equiv P]^+$ ^[9,10] und $[S\equiv N]^+$ ^[11] konnten bisher isoliert und strukturell charakterisiert werden. Wie die Entdeckung der Diazoniumsalze, so stellte die erste Isolierung eines Salzes mit einem Phosphadiazoniumion $[Mes^*-N\equiv P]^+$ im Jahre 1988 von Niecke und Mitarbeitern einen Meilenstein in der systematischen Entwicklung der Phosphorchemie dar.^[9] Anders als in den isolobalen Phosphaalkinen^[12,13] verfügt das P-Atom in $[Mes^*-N\equiv P]^+$ über Lewis-Akzeptor-Eigenschaften.^[14-17] So bildet es z.B. η^6 -Arenkomplexe^[18,19] oder Tetrazaphosphole in der Reaktion mit Me_3Si-N_3 .^[20]

Ein erster Hinweis für die Existenz eines Arsadiazoniumions (**3**; auch Arsenoazonium) wurde im Jahr 1994 mit hochauflösender Massenspektrometrie gefunden,^[21] die das Vorliegen eines $[Me-N\equiv As]^+$ -Ions in der Gasphase anzeigen. Die Bildung des $[Mes^*-N\equiv As]^+$ -Ions in einer CH_2Cl_2 -Lösung wurde auch als transiente Spezies in der Reaktion des Iminoarsans $Mes^*-N=As-Cl$ (**2**) mit $GaCl_3$ in Gegenwart von Me_3Si-N_3 angenommen, die zur Bildung eines Tetrazarsols **4** führte (Schemata 1 und 2).^[22] Wir haben nun das Gleichgewicht zwischen dem cyclischen Diarsazan **1**^[23] und seinem



Schema 1. Synthese des bei Raumtemperatur stabilen Arsadiazoniumsalzes **3**.



Schema 2. In Gegenwart eines Azids beobachtet man eine [3+2]-Cycloaddition mit **3**, die entweder zur Bildung eines Tetraarsoliumsalzes (**5**) oder eines Tetraarsols (**4**), stabilisiert als $GaCl_3$ -Addukt, führt.^[24]

Monomer, dem Iminoarsan **2**, ausschließlich in Gegenwart der Lewis-Säure $GaCl_3$ bei tiefen Temperaturen (-80 bis $-60^\circ C$) untersucht, was zur Isolierung des bei Raumtemperatur stabilen $[Mes^*-N\equiv As]^+[GaCl_4]^-$ (**3**[$GaCl_4$]; $Mes^* = 2,4,6$ -Tri-*tert*-butylphenyl) führte.

Das gelblich kristalline Dimer **1** löst sich schnell in CH_2Cl_2 oder Toluol, wobei sich die gelbe Farbe der Lösung langsam nach Rot verändert, der Farbe der monomeren Spezies **2** bei Raumtemperatur (Schema 1).^[24] Die 1H -NMR-Daten weisen auf das Vorliegen eines Monomer-Dimer-Gleichgewichtes hin.^[22] Die Zugabe eines Äquivalents an $GaCl_3$ (bezüglich der Monomerkonzentration) bei $-80^\circ C$ führte zu einer tiefroten Lösung von Arsadiazoniumionen (**3**), wie 1H -, ^{13}C - und ^{14}N -NMR-Studien belegen (Abbildung 1). Nach dem Ent-

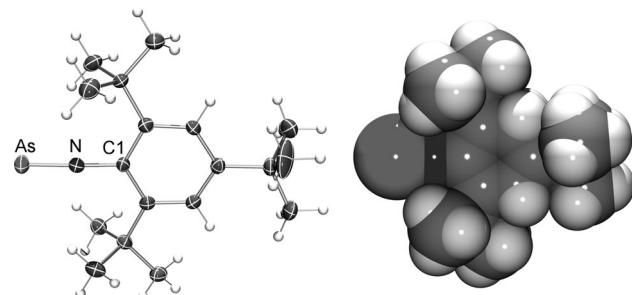


Abbildung 1. Links: ORTEP-Darstellung des $[Mes^*-N\equiv As]^+$ -Kations in **3**[Ga_2Cl_7] im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 173 K . Rechts: Kalottenmodell des $[Mes^*-N\equiv As]^+$ -Ions. As-N-Abstände [\AA]: $1.612(2)$ in **3**[Ga_2Cl_7]; $1.591(4)$ und $1.613(3)$ in **3**[$GaCl_4$]-Toluol; $1.611(3)$ in **3**[$GaCl_4$]- CH_2Cl_2 .

fernen des Lösungsmittels bei reduziertem Druck wurde $[Mes^*-N\equiv As]^+[GaCl_4]^-$ (**3**[$GaCl_4$]) als oranger kristalliner Feststoff in 90 % Ausbeute erhalten, jedoch in Abhängigkeit des Lösungsmittels als CH_2Cl_2 - (**3**[$GaCl_4$]- CH_2Cl_2) oder Toluolsolvat (**3**[$GaCl_4$]-Toluol; zwei verschiedene Polymorphe, siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Ein solvatfreies Salz erhält man, wenn zwei Äquivalente an $GaCl_3$ eingesetzt werden, was zur Bildung des Digallat-Salzes $[Mes^*-N\equiv As]^+[Ga_2Cl_7]^-$ (**3**[Ga_2Cl_7]) in 85 % Ausbeute führt.^[24]

[*] M. Kuprat, Prof. Dr. A. Schulz, Dr. 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)
E-Mail: axel.schulz@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.chemie.uni-rostock.de/ac/schulz>

[**] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung (SCHU 1170/8-1).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302725> zu finden.

Röntgenbeugungsdaten konnten für alle drei Spezies erhalten werden. Im ^{14}N -NMR-Spektrum findet man ein breites, im Vergleich zu $[\text{Mes}^*\text{-N}\equiv\text{P}]^+$ ($\delta = -124$ ppm) und $[\text{Ph-N}\equiv\text{N}]^+$ ($\delta = -156$ ppm) tieffeldverschobenes Singulett bei $\delta = -83$ ppm (vergleiche $\delta = -71$ ppm für solvatisiertes N_2).^[25] Alle hier beschriebenen Arsadiazoniumsalze sind sehr schwer zu isolieren, da sie extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind. Sogar bei tiefen Temperaturen kann eine langsame Zersetzung nicht vermieden werden. Die orange Farbe von **3** verschwindet sofort, wenn geringste Spuren an H_2O zugegen sind. Schnelle Zersetzung beginnt oberhalb 80°C. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigt eine nahezu lineare Anordnung der C-N-As-Einheit (Winkel: 175.4–177.8°) mit einer sehr kurzen N-As-Bindung (1.591–1.613 Å, Abbildung 1), die sehr gut mit der Summe der Kovalenzradien für eine Arsen-Stickstoff-Dreifachbindung ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}\equiv\text{As}) = 1.60$ Å) übereinstimmt.^[26] Dagegen ist die As-C-Dreifachbindung mit 1.657(7) Å im isolobalen $\text{Mes}^*\text{-C}\equiv\text{As}$ ^[27] beachtlich länger, was mit einer schwächeren Bindungspolarisierung erklärt werden kann. In der Literatur wird über As-N-Bindungslängen von 1.707–1.714 Å (vergleiche $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N}=\text{As}) = 1.74$ Å und $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{N-As}) = 1.92$ Å) für drei Verbindungen mit einer As-N-Doppelbindung berichtet.^[28–30] Alle Strukturparameter weisen auf das Vorliegen einer klassischen As-N-Dreifachbindung in **3** hin. In diesen Verbindungen ist die As-N-Dreifachbindung kinetisch durch den Mes^* -Substituenten geschützt, jedoch nicht vollständig, wie man in der Kalottendarstellung von $[\text{Mes}^*\text{-N}\equiv\text{As}]^+$ in Abbildung 1 (rechts) erkennt. Daher sind signifikante Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen **3** und dem Anion oder Solvensmolekülen möglich. Die genaue Untersuchung der interionischen Wechselwirkungen ebenso wie der mit Solvensmolekülen (**3**[GaCl_4]· CH_2Cl_2 und **3**[GaCl_4]·Toluol) zeigt eine Reihe von Abständen, die innerhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{As}\cdots\text{Cl}) = 3.60$ Å, $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{As}\cdots\text{C}) = 3.55$ Å) liegen^[31] und somit stabilisierende Van-der-Waals-Wechselwirkungen anzeigen (Abbildung 2). Für alle Spezies findet man Kontakte zwischen dem As-Atom des Kations und den Cl-Atomen des Anions ($d(\text{As}\cdots\text{Cl}_{\text{anion}}) = 3.123$ –3.457 Å). Zusätzlich koordinieren alle sechs C-Atome des Toluolmoleküls in **3**[GaCl_4]·Toluol an das As-Atom ($d(\text{C}\cdots\text{As}) = 3.163$ –3.351 Å). Über eine analoge η^6 -Toluol-Komplexbildung wurde auch für die isotopen Phosphorverbindungen berichtet.^[18]

Um weitere Beweise für das Vorliegen einer klassischen N-As-Dreifachbindung zu finden und um ein besseres Verständnis der elektronischen Struktur des Arsadiazoniumkations zu erhalten, wurden quantenchemische Rechnungen^[24] für die Modellverbindung $[\text{Ph-N}\equiv\text{As}]^+$ durchgeführt, in der die Mes^* -Gruppe durch einen Phenylring ersetzt ist. Auf dem M06-2X/aug-cc-pVTZ-Niveau ist $[\text{Ph-N}\equiv\text{As}]^+$ linear entlang der C-N-As-Einheit mit einer sehr kurzen N-As-Bindung (1.609 Å), was sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt ($d_{\text{exp}}(\text{N-As}) = 1.591$ –1.613 Å). Entsprechend der Natürlichen Bindungssorbitalanalyse (NBO)^[32] findet man eine große negative Partialladung für das N-Atom (−0.86e), während das Arsenatom eine große positive Ladung trägt (+1.36 e). Die „Natürliche Resonanztheorie“ (NRT)^[33] wurde angewendet, um die wichtigen Lewis-Formeln und ihre prozentuale Gewichtung im Resonanzschema zu bestimmen. Die wichtigste Resonanzformel zeigt eine Dreifachbindung zwischen dem N- und As-Atom und ein freies Elektronenpaar am Arsen (Lewis-Darstellungen **I** und **II** in Abbildung 3). Wechselwirkungen zwischen der As-N- π -Bindung und dem aromatischen Phenylring werden durch die Lewis-

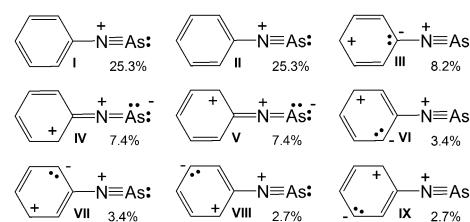


Abbildung 3. Lewis-Darstellungen (> 1%) von $[\text{Ph-N}\equiv\text{As}]^+$ mit ihren prozentualen Gewichten im Resonanzschema.

Formeln **IV** und **V** beschrieben. Die NRT-Bindungsordnung für die As-N-Bindung beträgt 2.82, was im Einklang mit den

Werten ist, die man für eine Dreifachbindung erwartet (vgl. 2.85 in $[\text{Ph-N}\equiv\text{P}]^+$ und 2.89 in $[\text{Ph-N}\equiv\text{N}]^+$). Die starke Polarisierung der As-N-Bindung zum N-Atom hin, die für die große positive Ladung am As-Atom verantwortlich ist, wird sowohl durch die berechneten NBOs als auch durch die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) bestätigt. In Übereinstimmung mit den Struktur- und NRT/NBO-Daten zeigt die ELF bei 0.82 einen Torus in der Nähe des N-Atoms, was ein weiterer guter Indikator für eine klassische (polarisierte) Dreifachbindung ist (Abbildung 4).^[34,35]

Die Reaktivität des Arsadiazoniumions wurde in [3+2]-Cycloadditionen mit $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ und $\text{Ph}_3\text{C-N}_3$ getestet.^[24] Wie die Diazonium-^[36] und Phosphadiazoniumsalze^[20] bildet das Arsadiazoniumion bei Zugabe von $\text{Me}_3\text{Si-N}_3$ und nachfolgender Eliminierung von $\text{Me}_3\text{Si-Cl}$ einen fünfgliedrigen Heterocyclus (Schema 2), ein Te-

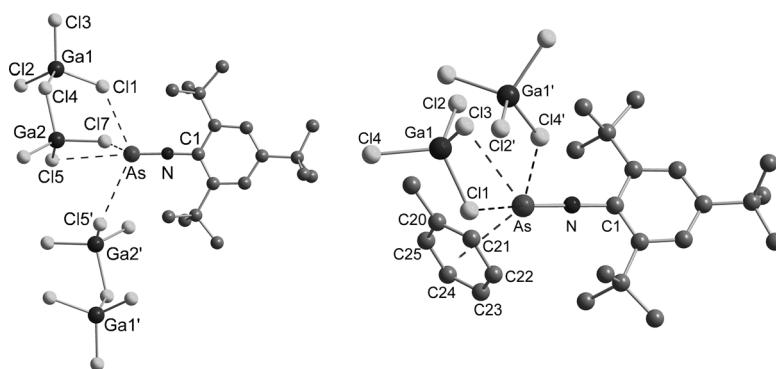


Abbildung 2. Links: Molekülstruktur von **3**[Ga_2Cl_7]; rechts: Molekülstruktur von **3**[GaCl_4]·Toluol (H-Atome weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: **3**[Ga_2Cl_7]: As-N 1.612(2), N-C1 1.372(3), As-Cl1 3.1786(8), As-Cl7 3.3437(7), As-Cl5 3.4565(6), As-Cl5' 3.3385(7); As-N-C1 177.8(2). **3**[GaCl_4]·Toluol: As-N 1.613(3), N-C1 1.389(4), As-C20 3.351(4), As-C21 3.252(4), As-C22 3.163(6), As-C23 3.151(6), As-C24 3.208(5), As-C25 3.307(4); As-N-C1 175.4(3).

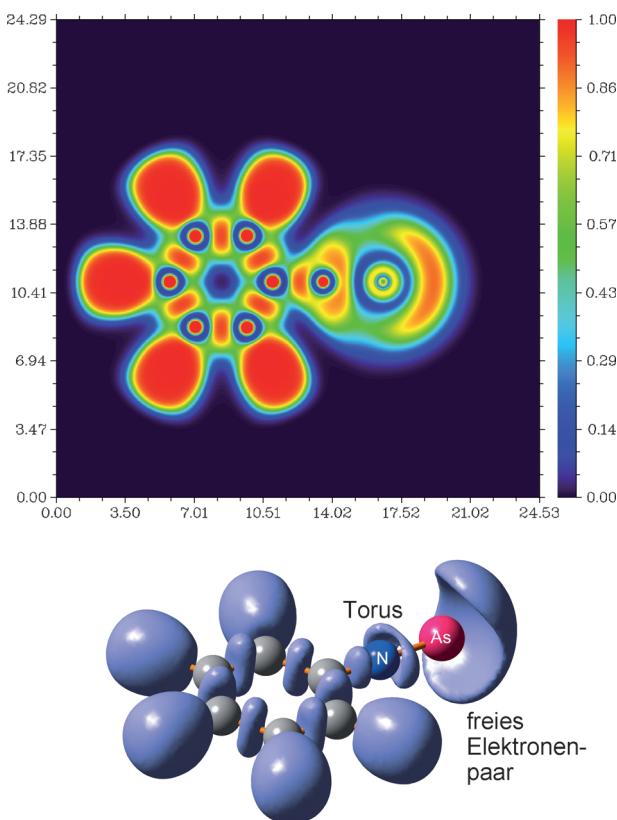


Abbildung 4. Oben: Zweidimensionaler Schnitt durch die $[Ph-N\equiv As]^+$ -Molekülebene der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF). Längeneinheit: Bohr. Die Farbe der ELF an jedem Punkt entspricht den Werten, die in der Farbskala angegeben sind. Unten: Dreidimensionale Darstellung der ELF bei 0.82.

trazarsol, stabilisiert als $GaCl_3$ -Addukt (**4**)^[22] während die Reaktion mit Ph_3C-N_3 zur Bildung eines $GaCl_4^-$ -Salzes des neuen Tetrazarsolumkations **5** (Abbildung 5) führt. Wie der

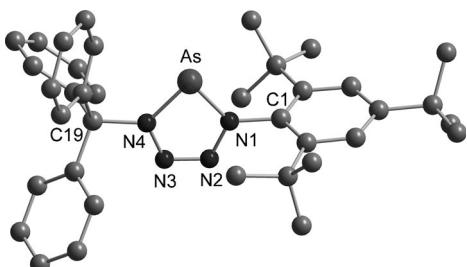


Abbildung 5. Molekülstruktur des Tetrazarsolumkations **5** (H-Atome weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: As-N1 1.803(3), As-N4 1.814(3), N1-N2 1.354(4), N2-N3 1.278(3), N3-N4 1.353(3), N1-C1 1.456(4), N4-C19 1.533(4); N1-As-N4 81.2(1), N2-N1-As 116.1(2), N3-N4-As 115.7(2).

neutrale AsN_4 -Heterocyclus in **4**^[22] liegt auch in der kationischen AsN_4 -Spezies **5** ein planarer, formal aromatischer AsN_4 -Ring mit 6 π -Elektronen vor, der zwei lange N-N-Bindungen ($d(N1-N2)=1.354(4)$ und $d(N3-N4)=1.353(3)$; vgl. **4**: 1.349(3) und 1.366(3) \AA) und eine sehr kurze N-N-Bindung aufweist ($d(N2-N3)=1.278(3)$; vgl. **4**: 1.286(2) \AA). Obwohl

molekularer Stickstoff zur Freisetzung vorgebildet zu sein scheint, ist der AsN_4 -Heterocyclus als Feststoff bei Raumtemperatur stabil. Es wird keine nennenswerte Freisetzung von N_2 beobachtet. Offensichtlich ist der AsN_4 -Ring durch die umgebenden großen Arylgruppen kinetisch geschützt (Abbildung 5). Dennoch wird sogar bei tiefen Temperaturen eine glatte Umwandlung von **5** in **4** unter Eliminierung von Ph_3C-Cl in Lösung innerhalb von Stunden beobachtet (Schema 2).

Mehr als 150 Jahre nach der Entdeckung eines stabilen Diazoniumsalzes zeigt diese Arbeit, dass das schwerere Arsenanalagon, das Arsadiazoniumsalz, ebenfalls isoliert werden kann. Arsadiazoniumionen verfügen über eine stark polarisierte As-N-Dreifachbindung und stellen äußerst reaktive Elektronenmangelspezies dar. Wie die Diazoniumsalze können sie als Dipolarophile in [3+2]-Cycloadditionen eingesetzt werden. Mit Aziden beispielsweise bilden sich fünfgliedrige Ringe wie die neutralen Tetrazarsole oder die kationischen Tetrazarlsodiumionen.

Eingegangen am 2. April 2013
Online veröffentlicht am 6. Juni 2013

Stichwörter: Arsen · Bindungsanalyse · Dreifachbindungen · Heterocyclen · Stickstoff

- [1] P. Griess, *Liebigs Ann. Chem.* **1858**, 106, 123.
- [2] R. Wizinger-Aust, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 199.
- [3] A. Bafana, S. Devi, T. Chakrabarti, *Environ. Rev.* **2011**, 19, 350.
- [4] P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3463.
- [5] P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 3877.
- [6] R. J. Wright, M. Brynda, J. C. Fettinger, A. R. Betzer, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12498.
- [7] N. J. Hardman, C. Cui, H. W. Roesky, W. H. Fink, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2172.
- [8] R. J. Wright, A. D. Phillips, T. L. Allen, W. H. Fink, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1694.
- [9] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1715.
- [10] E. Niecke, M. Nieger, F. Reichert, W. W. Schoeller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1713.
- [11] W. Clegg, O. Glemser, K. Harms, G. Hartmann, R. Mews, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 548.
- [12] C. Gaumont, J. M. Denis, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1413.
- [13] M. Regitz, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 191.
- [14] N. Burford, A. D. Phillips, H. A. Spinney, K. N. Robertson, T. S. Cameron, R. McDonald, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 4949.
- [15] N. Burford, T. S. Cameron, K. N. Robertson, A. D. Phillips, H. A. Jenkins, *Chem. Commun.* **2000**, 2087.
- [16] N. Burford, H. A. Spinney, M. J. Ferguson, R. McDonald, *Chem. Commun.* **2004**, 2696.
- [17] N. Burford, A. D. Phillips, H. A. Spinney, M. Lumsden, U. Werner-Zwanziger, M. J. Ferguson, R. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3921.
- [18] N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. Bakshi, T. S. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8829.
- [19] N. Burford, J. A. C. Clyburne, P. Bakshi, T. S. Cameron, *Organometallics* **1995**, 14, 1578.
- [20] P. Mayer, A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Commun.* **2006**, 1236.

- [21] J. M. Curtis, N. Burford, T. M. Parks, *Org. Mass Spectrom.* **1994**, *29*, 414.
- [22] A. Schulz, A. Villinger, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 603.
- [23] M. S. Balakrishna, D. J. Eisler, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 650, zit. Lit.
- [24] Eine detaillierte Darstellung der Synthesen und alle spektroskopische Daten für **1** bis **5** sowie die Details zu den Rechnungen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [25] R. O. Duthaler, H. G. Förster, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4974.
- [26] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
- [27] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2061.
- [28] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. K. Rai, H. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1633.
- [29] J.-T. Ahlemann, A. Künzel, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, L. Markovskii, H.-G. Schmidt, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6644.
- [30] C. Kruppa, M. Nieger, B. Ross, I. Väth, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 165.
- [31] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [32] F. Weinhold, C. Landis, *Valency and Bonding, A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.
- [33] E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593.
- [34] B. Silvi, A. Savin, *Nature* **1994**, *371*, 683.
- [35] H. Grützmacher, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2317.
- [36] R. Huisgen, I. Ugi, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 705.