

Pentamethylarsen

Karl-Heinz Mitschke und Hubert Schmidbaur*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 3. Mai 1973

Pentamethylarsen, $(\text{CH}_3)_5\text{As}$, wurde durch Umsetzung von Trimethylarsendichlorid und Methylolithium in Dimethyläther bei tiefen Temperaturen dargestellt. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften werden beschrieben und aus spektroskopischen Daten die Struktur einer trigonalen Bipyramide vorgeschlagen.

Pentamethylarsenic

Pentamethylarsenic, $(\text{CH}_3)_5\text{As}$, has been prepared from trimethylarsenic dichloride and methylolithium in dimethyl ether at low temperatures. The physical and chemical properties of this compound are reported and spectral data are interpreted in terms of a trigonal bipyramidal structure.

Alle Versuche zur Darstellung von Pentamethylphosphor (**1**) sind bisher fehlgeschlagen und lieferten an seiner Stelle das um die CH_4 -Einheit ärmere Ylid, Trimethylmethylenphosphoran (**2**)^{1,2)}.

Die in der Literatur dokumentierten Anstrengungen zur Synthese von Pentamethylarsen (**3**) führten ebenfalls nicht zu der gesuchten Verbindung²⁻⁴⁾. Hier konnte aber auch das entsprechende Ylid, Trimethylmethylenarsenan (**4**) nicht gefaßt, sondern nur indirekt nachgewiesen werden^{2c)}. Erst der Umweg über die schonende Ent-silylierung des Trimethylsilylderivates eröffnete den Zugang zu diesem einfachsten Alkylenarsenan **4**⁵⁾.

Die Darstellung von Pentamethylantimon (**5**) gelingt demgegenüber relativ leicht und mit guten Ausbeuten. Sie wurde 1953 von Wittig und Torrsell beschrieben^{2c)} und inzwischen in mehreren Laboratorien reproduziert und auf Homologe übertragen⁶⁾. Dagegen fehlen bisher alle Anhaltspunkte für die Existenz eines Trimethylmethylenantimons (**6**):

¹⁾ A. W. Johnson, Ylid Chemistry, Acad. Press, New York 1966.

^{2) 2a)} G. Wittig und M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. **562**, 177 und 187 (1949). — ^{2b)} G. Wittig und G. Geißler, Liebigs Ann. Chem. **580**, 44 (1953). — ^{2c)} G. Wittig und K. Torrsell, Acta Chem. Scand. **7**, 1293 (1953). — ^{2d)} G. Wittig, Bull. Soc. Chim. France **1966**, 1162. Siehe dazu aber: E. W. Turnblom und T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 4292 (1973) und **92**, 6701 (1970).

³⁾ A. Cahours, Liebigs Ann. Chem. **122**, 327 (1862).

⁴⁾ M. E. P. Friedrich und C. S. Marvel, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 376 (1930).

⁵⁾ H. Schmidbaur und W. Tronich, Inorg. Chem. **7**, 168 (1968).

⁶⁾ G. O. Doak und L. D. Freedman, Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, Wiley-Interscience, New York 1970.

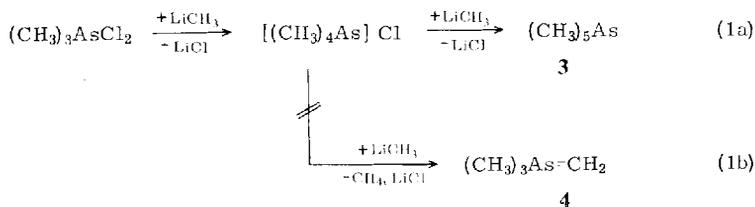


In diesem Sachverhalt drückt sich die auch anderen Erfahrungen entsprechende Tendenz aus, daß innerhalb einer Gruppe des Periodensystems von oben nach unten fortschreitend die Beständigkeit von Strukturen mit Mehrfachbindungen ab-, die Stabilität von Strukturen mit höher koordinierten Zentralatomen aber zunimmt.

In der betrachteten Reihe sollte daher die Chance bestehen, daß beim Arsen beide Strukturen **3** und **4** nebeneinander verwirklicht werden können. Dies ist in der Tat der Fall. Wir beschreiben hier die erstmalige Synthese von (CH₃)₅As, das sich als überraschend stabile Substanz erwies und in dieser Hinsicht das vor einigen Jahren vorgestellte (CH₃)₃As=CH₂ sogar übertrifft⁵⁾. Den Untersuchungen gingen umfangreiche Arbeiten über Phosphor-ylide einerseits⁷⁾ und Antimonpentaalkyle andererseits⁸⁾ voraus.

Darstellung

Zur Synthese von (CH₃)₅As wird eine Suspension von Trimethylarsendichlorid in Dimethyläther bei tiefen Temperaturen mit einer Lösung von 2 Äquivalenten Methylolithium im gleichen Solvens umgesetzt. Die unter diesen Bedingungen ablaufende Reaktion führt unter Lithiumchloridabspaltung rasch und direkt zu **3**, ohne daß in nennenswertem Ausmaße die bei früheren Experimenten beobachtete Deprotonierung des als Vorstufe anzunehmenden Tetramethylarsonium-Kations zum Ylid²⁾ eintritt (1b). Dementsprechend wird auch keine wesentliche Gasentwicklung registriert (Gl. (1a)).



Das Produkt kann durch vorsichtige Tieftemperaturvakuumsublimation abgetrennt und gereinigt werden. Die Reinausbeute beträgt dann ca. 80%. Die analytischen und spektroskopischen Daten sichern die Zusammensetzung der Substanz.

Bei höheren Reaktionstemperaturen, unexakter Stöchiometrie der Ansätze und mit anderen Lösungsmitteln treten Schwierigkeiten auf, die die Ausbeuten reduzieren oder eine Isolierung sogar unmöglich machen.

⁷⁾ ^{7a)} H. Schmidbaur in 20 Jahre Fonds der Chemischen Industrie, S. 129 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1970. Siehe auch bei ^{7b)} H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke, W. Buchner, H. Stühler und J. Weidlein, Chem. Ber. **106**, 1226 (1973), sowie ^{7c)} H. Schmidbaur, H. Stühler und W. Buchner, ebenda **106**, 1238 (1973).

⁸⁾ H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke und J. Weidlein, Chem. Ber. **102**, 4136 (1969), **104**, 1837 und 1842 (1971); H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke, J. Weidlein und St. Craddock, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 139 (1971); H. Schmidbaur und K.-H. Mitschke, Angew. Chem. **83**, 149 (1971); H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 147 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 136 (1971).

Bei der Versuchsführung nach *Wittig* und *Torsell*^{2c)} werden dagegen wahrscheinlich vorwiegend das Ylid und seine Metallierungsprodukte erhalten (Gl. (1b)). Zumindest ist die Produktverteilung der Umsetzungen mit Alkylhalogeniden, Wasser oder Säuren so, daß sie auf dieser Basis am besten gedeutet werden kann. Weder **3** noch **4** wurden aber isoliert.

Eigenschaften, Spektren und Struktur

(CH₃)₅As ist bei Raumtemperatur eine farblose, leicht bewegliche und leicht flüchtige Flüssigkeit, deren Geruch dem von (CH₃)₅Sb sehr ähnlich ist. Es kristallisiert bei -6 bis -7°C und kann i. Vak. an einen Kühlfinger von -78°C sublimiert werden. Die reine Verbindung zeigt bei 20°C unter Stickstoff aufbewahrt keine nennenswerte Zersetzung. Das ¹H-NMR-Spektrum einer benzolischen Lösung verändert sich im Laufe von 3 h bei 35°C nicht. Die reine Flüssigkeit zersetzt sich beim Erwärmen erst ab 100°C merklich, dann aber sehr rasch und in exothermer Reaktion.

Dies ist gut im Diagramm der *Differentialthermoanalyse* erkenntlich (Abb. 1), die bei 100°C geringe, bei 122°C aber dann sehr starke Wärmeentwicklung zeigt.

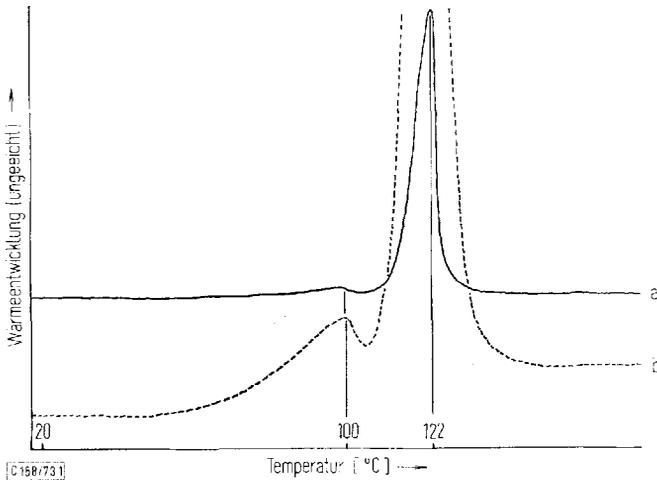
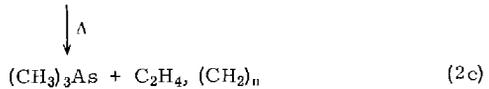
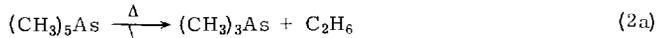


Abb. 1. Differentialthermoanalyse von Pentamethylarsen. (Substanz in Luft bei Normaldruck; a) Ordinatemaßstab unkalibr. in 5 mcals/s, b) 0.5 mcals/s-Einheiten; Aufheizgeschwindigkeit $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Gleichzeitig wird Gas gebildet, es treten der Geruch nach Trimethylarsen auf und ein grünviolett gefärbter, selbstentzündlicher Festkörper. Die zuletzt genannten Erscheinungen werden auch bei der Zersetzung von (CH₃)₃As=CH₂ festgestellt. Dieses Ylid ist bei diesen Temperaturen instabil und zerfällt rasch weiter⁵⁾. Im Gasraum finden sich Methan und Äthylen im Molverhältnis 2 : 1. Daneben entsteht nur sehr wenig Äthan (gef. 66.8% CH₄, 33.1% C₂H₄, 0.02% C₂H₆). Die Zersetzung verläuft also überwiegend nach den Gl. (2b) und (2c).



Dieser Vorstellung entspricht auch das *massenspektroskopische Verhalten* der Verbindung. Neben einem wegen seiner geringen Intensität kaum identifizierbaren Molekülion treten hier neben $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ vor allem $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+$ -Ionen auf. Ein Bruchstück $(\text{CH}_3)_3\text{AsCH}_2^+$ oder seine methylärmeren Fragmente, die für das Ylid charakteristisch wären und z. B. analog im Massenspektrum von $(\text{CH}_3)_3\text{P}=\text{CH}_2$ vorhanden sind, werden nicht gefunden (Abb. 2).

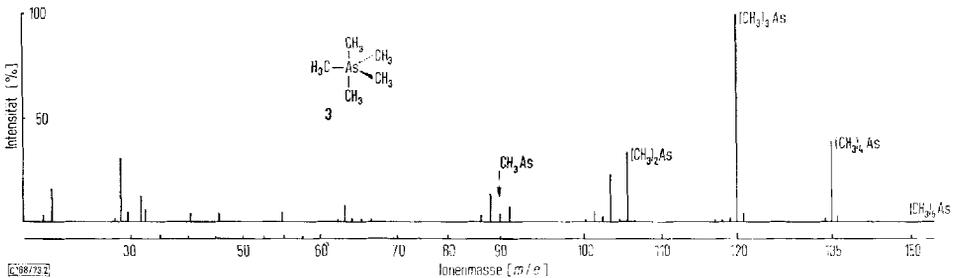


Abb. 2. Massenspektrum von Pentamethylarsen (70 eV, Tiegeltemperatur 40°C)

Das *Protonenresonanzspektrum* benzolischer oder toluolischer Lösungen zeigt bei 35°C ein einziges scharfes Signal, dessen chemische Verschiebung in diesen Lösungsmitteln erwartungsgemäß stark von der Konzentration abhängt. Das Singulett der $[\text{D}_8]\text{Toluollösung}$ zeigt auch bei -95°C keine Aufspaltung, ja nicht einmal seine Halbwertsbreite nimmt wesentlich stärker zu als die eines Referenzsignals.

Daraus kann jedoch nicht auf eine Strukturäquivalenz der fünf Methylgruppen des Moleküls geschlossen werden. Für die bei Verbindungen mit pentakoordinierten Zentralatomen des Typs AB_5 , also mit fünf gleichen Liganden, möglichen intramolekularen Platzwechselprozesse sind generell außerordentlich kleine Aktivierungsschwellen anzusetzen, so daß die Umordnungsvorgänge auf der NMR-Zeitskala immer noch zu schnell erfolgen⁹⁾. So kann auch bei Pentamethylantimon¹⁰⁾ oder Phosphorpentafluorid¹¹⁾ bisher NMR-spektroskopisch nicht zwischen möglicherweise unterschiedlich gebundenen Liganden unterschieden werden¹²⁾.

⁹⁾ J. S. Wood, Progr. Inorg. Chem. **16**, 227 (1972).

¹⁰⁾ E. L. Muettterties, W. Mahler, K. J. Packer und R. Schmutzler, Inorg. Chem. **3**, 1298 (1964).

¹¹⁾ E. L. Muettterties und W. D. Phillips, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1084 (1959); R. S. Berry, J. Chem. Phys. **32**, 933 (1960).

¹²⁾ Der Komplex $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}]_5\text{Rh}^+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ist der erste AB_5 -Fall, bei dem die „Pseudorotation“ der Liganden bei -110°C soweit verlangsamt ist, daß äquatorial und axial gebundene Phosphoratome NMR-spektroskopisch unterscheidbar werden: J. P. Jesson und P. Meakin, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 1344 (1973).

Trotzdem steht bei diesen Verbindungen eine trigonal-bipyramidale Struktur außer Zweifel, da andere spektroskopische Methoden eine Entscheidung gestatten. Bei $(\text{CH}_3)_5\text{Sb}$ wurde der Beweis schwingungsspektroskopisch erbracht¹³⁾.

Für Pentaphenylarsen scheint eine entsprechende Struktur aus der Isomorphiebeziehung zum röntgenographisch genau untersuchten Pentaphenylphosphor gesichert^{14, 15)}. Bezeichnenderweise zeigt aber das Penta-*p*-tolylarsen ebenfalls eine NMR-Äquivalenz der Methylgruppen¹⁶⁾, obwohl die trigonal-bipyramidale Anordnung der Tolyreste um das Zentralatom dies zunächst nicht erwarten ließ.

Pentaphenylantimon weist als einzige Ausnahme der Reihe überraschend eine tetragonal-pyramidale Geometrie auf^{14, 15)}.

Tab. Infrarot- und Ramanspektrum von Pentamethylarsen: Gerüstschwingungen C_5As im langwelligen Bereich, zugeordnet nach der Symmetrie D_{3h} . [cm^{-1}]^{a)}

Zuordnung	Rasse	RE	IR
ν_{AsC_3} äquat.	A_1'	519 sst	inaktiv
ν_{AsC_3} äquat.	E'	570 m	582 sst
ν_{AsC_2} axial	A_1'	388 st	inaktiv
ν_{AsC_2} axial	A_2''	inaktiv	458 sst
δ_{AsC_3} äq, o.o.pl.	A_2''	inaktiv	265 m
δ_{AsC_3} äq, i.pl.	E'	300 sw	297 m
δ_{AsC_2} ax.	E'	113 st	—
ρ_{AsC_5}	E''	—	inaktiv

^{a)} Reine Flüssigkeit in CsJ-Küvette (IR) bzw. in Glaskapillare (RE) bei 30°C. Vgl. Abb. 3.

Infrarot- und *Raman*-Untersuchungen an reinem, flüssigem $(\text{CH}_3)_5\text{As}$ bei Raumtemperatur ergaben in den experimentell zugänglichen Bereichen (IR: 4000–250, RE: 4000–100 cm^{-1}) Spektren, die denen des Antimon-Analogen sehr ähnlich sind, wenn man von den vor allem masse-bedingten Verschiebungen im langwelligen Gebiet absieht (Abb. 3). Diese Banden können unter Zugrundelegung eines trigonal-bipyramidalen Gerüsts der schweren Atome mit Symmetrie D_{3h} ohne Schwierigkeiten zugeordnet werden. Die schon für das $(\text{CH}_3)_5\text{Sb}$ vorgebrachten Argumente¹³⁾ über das wechselseitige Verbot einiger Linien in IR und RE gelten hier entsprechend und finden sich bestätigt (Tab.).

Der im Falle von $(\text{CH}_3)_5\text{Sb}$ praktisch zwingende Ausschluß der Alternative einer tetragonal-monopyramidalen Geometrie gilt hier nur mit Vorbehalt, da der vermessene IR-Bereich nicht ganz ausreicht. Da aber zumindest alle wichtigen Schwingungsbanden lokalisiert werden konnten, erscheint dieser Mangel nicht gravierend. Die für

¹³⁾ A. J. Downs, R. Schmutzler und J. A. Steer, Chem. Commun. **1966**, 221.

¹⁴⁾ P. J. Wheatley und G. Wittig, Proc. Chem. Soc. **1962**, 251; P. J. Wheatley, J. Chem. Soc. **1964**, 2206 und 3718.

¹⁵⁾ A. L. Beauchamp, M. J. Bennet und F. A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6675 (1968).

¹⁶⁾ D. Hellwinkel, Angew. Chem. **78**, 749 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 725 (1966).

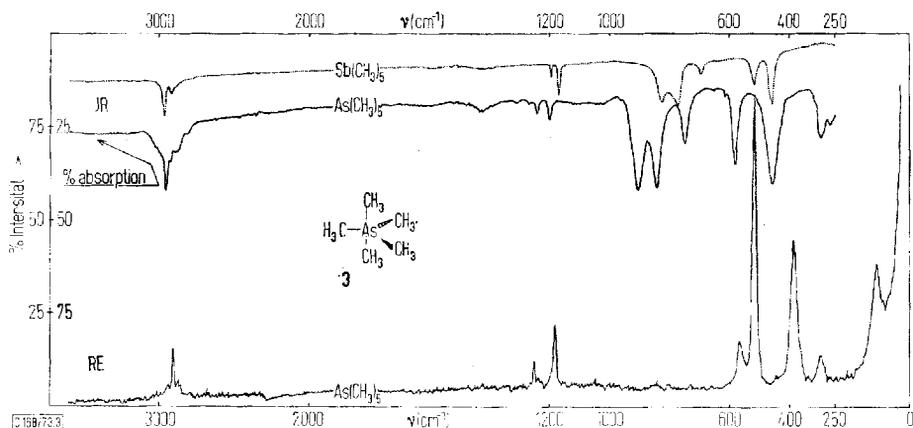


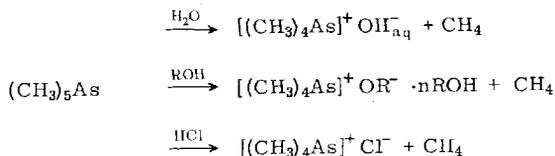
Abb. 3. Infrarot- (oben) und Ramanspektrum (unten) von Pentamethylarsen. (Flüssigkeit kapillar zwischen CsJ (IR) bzw. in abgeschmolzener Glaskapillare (RE).) Die punktierte Linie zeigt zum Vergleich das außerordentlich ähnliche IR-Spektrum von Pentamethylantimon

ν_{AsC_3} und ν_{AsC_2} gefundenen Wellenzahlen entsprechen grob auch gut denen, die von Siebert¹⁷⁾ für $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ -Ionen angegeben werden: ν_{sAsC_4} (A_1) 552, ν_{asAsC_4} (F_2) 590 cm^{-1} .

Dazu kommt, daß die kürzlich ausgewerteten IR-Daten von $(\text{C}_6\text{H}_5)_5\text{As}$ ebenfalls eine D_{3h} -Struktur indizieren und daß die dafür angegebenen Frequenzen¹⁸⁾ die gleichen Charakteristika erkennen lassen. Insgesamt sind somit alle Befunde mit einer trigonal-bipyramidalen Geometrie vereinbar, und $(\text{CH}_3)_5\text{As}$ scheint sich damit strukturell dem $(\text{CH}_3)_5\text{Sb}$ anzuschließen.

Die Reaktionen von $(\text{CH}_3)_5\text{As}$ wurden noch nicht eingehend studiert. Im qualitativen Verhalten zeigten sich aber ebenfalls viele Ähnlichkeiten mit $(\text{CH}_3)_5\text{Sb}$. So ist die Substanz nicht sehr luftempfindlich und hydrolysiert nur langsam. Das Hydrolysat reagiert ebenso wie die alkoholischen Lösungen alkalisch. Es wird demnach wenigstens zum Teil Tetramethylarsonium-hydroxid bzw. -alkoholat gebildet. Mit HCl wird Tetramethylarsoniumchlorid, mit HF Tetramethylfluorarsenat erhalten.

Bei allen genannten Solvolysereaktionen tritt Methanentwicklung ein (GC).



Versuche zur Isolierung des Hydroxids und der Alkoxide wurden noch nicht unternommen. Mit Ausnahme eines $(\text{CH}_3)_4\text{POH}$ sind die Vergleichssubstanzen

¹⁷⁾ H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. **273**, 161 (1953).

¹⁸⁾ K. M. MacKay, D. B. Sowerby und W. C. Young, Spectrochim. Acta A **24**, 611 (1968).

sowohl in der Phosphor-^{7b,c)} als auch in der Antimonreihe⁸⁾ bekannt. Das $(\text{CH}_3)_4\text{AsF}$ gleicht in seinen Eigenschaften nicht dem salzartigen $[(\text{CH}_3)_4\text{As}]\text{Cl}$, sondern eher den Tetraalkylfluorphosphoranen^{7b)}.

Die Untersuchungen wurden unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (K.H.M.) und dem *Verband der Chemischen Industrie* (H.S.).

Experimenteller Teil

Pentamethylarsen (3): In 100 ml wasser- und sauerstofffreiem Dimethyläther werden unter Stickstoffatmosphäre 6.137 g Trimethylarsendichlorid (32.16 mmol) suspendiert und bei -60°C langsam mit einer Lösung von 64.32 mmol Methylolithium in Dimethyläther versetzt. Nach 6stdg. Rühren bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen und das im Rückstand neben LiCl vorliegende Produkt i.Vak. bei -10°C in ein auf -78°C gekühltes Rohr sublimiert. Diese Sublimation ist zur endgültigen Reinigung zu wiederholen. Ausb. 3.84 g (80%), Schmp. -6 bis -7° . Subl. $-10^\circ/0.1$ Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (in Toluol gegen TMS ext., 35°C): -0.5 ppm (s), unverändert bei -90°C . $J(^1\text{H-}^{13}\text{C})$ 129 Hz.

$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{As}$ (150.1) Ber. C 40.01 H 10.07 Gef. C 40.50 H 10.31

Reaktionen

Eine Probe von **3** löst sich mit schwach exothermer Reaktion unter Gasentwicklung in kaltem *Wasser*, *Methanol* und *Äthanol*. Die Lösungen reagieren stark alkalisch. Mit Kohlenwasserstoffen und Äthern ist **3** unbegrenzt mischbar. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff fällt, ebenfalls unter Gasentwicklung, sofort ein farbloser Niederschlag (aus Diäthyläther), dessen IR-Spektrum mit dem einer authentischen Probe von $[(\text{CH}_3)_4\text{As}]\text{Cl}$ identisch ist. Über die schwer zu steuernde Reaktion mit gasförmigem Fluorwasserstoff, die zu einem teilweise ätherlöslichen $(\text{CH}_3)_4\text{AsF}$ führt, mit dessen Charakterisierung wir beschäftigt sind, wird an anderer Stelle berichtet.

Geräte

DTA: Dupont 990; MS: Varian MAT SM 1 (eine Leihgabe der VW-Stiftung); NMR: Varian XL 100; IR: Perkin Elmer 457; RE: Cary 83; Analyse: CH-Automat F & M; GC: Varian Aerograph. Wir danken Fräulein *Rößner*, Fräulein *Schedl*, Frau *Ulrich* und den Herren Dipl.-Chem. *N. Pelz* und *C. P. Kneis* für die Messungen an diesen Apparaten.

[168/73]