Organoarsan-stabilisierte und -substituierte Chlorostannylene und -germylene

Chlorostannylene und Chlorogermylene Stabilised and Substituted by Organoarsanes

Wolf-Walther du Mont* und Gero Rudolph

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, D-2900 Oldenburg

Herrn Prof. Dr.-Ing. B. Reuter zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **36b**, 1215–1218 (1981); eingegangen am 30. April 1981

Arsinogermylene, Arsinostannylene

Tin dichloride and the germanium dichloride dioxane complexes react with tri-*tert*-butylarsane to give ylide-type 1:1 complexes $t\text{-Bu}_3\text{As}^+\text{-M}^-\text{Cl}_2$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$). With di-*tert*-butyl-(trimethylsilyl)arsane substitution reactions lead to the formation of chlorotrimethylsilane and the arsinio-substituted chlorostannylene and -germylene $t\text{-Bu}_2\text{As-MCl}$. Physical properties of these compounds indicate the presence of associated structures with bridging arsino groups and terminal M-Cl functions.

Seit 1974 wurden in einer Anzahl von Arbeitsgruppen aminofunktionelle Stannylene und Germylene hergestellt und auf das Vorliegen monomerer „carbenanaloger“ oder assoziierter N-verbrückter Strukturen hin untersucht [1]. Monomere oder nur sehr schwach assoziierte Strukturen wurden vor allem im Fall der Bis(silylamino)- und *t*-Butyl(silyl)-amino-zinn(II)- und -germanium(II)-Verbindungen gefunden, während bei den Dialkylaminoderivaten so wie bei den von uns hergestellten Di-*t*-butylphosphinogermylene und -stannylene durchweg dimere oder koordinationspolymere Strukturen mit NR_2 - bzw. PR_2 -Brücken auftreten. Erniedrigung der Donoreigenschaften des Phosphors durch Verwendung von Diphenylphosphinogruppen anstelle der Dialkylphosphinogruppen führt nicht zu weniger assoziierten Carbenanalogen, sondern zu kompliziert zusammengesetzten oligomeren Diphenylphosphino-germanen bzw. -stannanen mit Ge-Ge- und Sn-Sn-Bindungen [2–4]. In diesem Zusammenhang interessiert die Frage, ob bei entsprechenden Arsinostannylene und -germylene bei evtl. schwächerer $\text{As}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{II}}$ -Koordination weniger assoziierte (z. B. durch externe Lewisbasen stabilisierte) Strukturen auftreten.

Dazu wurden Koordinations- und Substitutionsreaktionen von Arsanen mit SnCl_2 und GeCl_2 untersucht. Die einzigen bisher bekanntgewordenen Beispiele von $\text{As}^{\text{III}}\text{-M}^{\text{II}}$ -Koordination sind die Tri-

phenylarsankomplexe von GeCl_2 (nur kurz erwähnt [5]) und Nitrato(triphenylstannyl)zinn(II) (durch Röntgenstrukturanalyse gesichert [6]).

Koordinationsreaktionen mit Tri-*t*-butylarsan

Gibt man zu einer Suspension von Zinndichlorid in Toluol oder Benzol einen geringen Unterschub an Tri-*t*-butylarsan [7], so bildet sich eine Lösung, die das 1:1-Addukt Tri-*t*-butylarsan-dichlorostannylene **1a** enthält. Überschüssiges SnCl_2 bleibt ungelöst und wird abgetrennt. Durch Einengen der Reaktionslösung erhält man ein farbloses bis schwach gelbliches Pulver der erwarteten Zusammensetzung. Die in Substanz isolierte Verbindung ist in Toluol nicht mehr vollständig löslich; die trüben Lösungen von **1a** werden erst klar beim Zusatz von etwas Tetrahydrofuran. In Pentan ist **1a** schwerlöslich, bei Behandlung damit wird aber in Umkehrung der Bildungsgleichung Tri-*t*-butylarsan ausgewaschen, so daß die C-H-Gehalte der Substanz nach dem Waschen deutlich abnehmen gegenüber dem ursprünglichen 1:1-Addukt. **1a** ist offenbar viel weniger stabil als Komplexe von Tri-*tert*-butylarsan mit Übergangsmetallacceptoren. Die As-Sn-Koordination kann gerade noch mit der intermolekularen Sn-Cl-Sn-Verbrückung des festen SnCl_2 konkurrieren.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W.-W. du Mont.

Der Dichlorgermyle-Dioxankomplex [8] ist gegenüber tertiären Arsanen reaktiver als Zinnchlorid: Sowohl Tri-*t*-butylarsan als auch Triphenylarsan [5] verdrängen glatt Dioxan, wobei die Arsankomplexe **1b** (Gl. 2) und $(C_6H_5)_3As-GeCl_2$ **1c** entstehen. Beide Verbindungen wurden durch Kristallisation aus Toluol oder einfach durch Abziehen von Dioxan und Lösungsmittel unter vermindertem Druck in reiner Form erhalten. **1b** gibt wie **1a** ein Singulett im 1H -NMR (δ 1,1 ppm). **1b** und **1c** sind monomer in benzolischer Lösung. Zusatz von Wasser zu solchen Lösungen liefert gelbes $Ge(OH)_2$ als Niederschlag.

Substitutionsreaktionen mit Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)arsan

Wegen der relativ geringen Stärke der $As^{III}-Sn^{II}$ -Koordination in **1a** erschien es denkbar, daß ein arsino-substituiertes Stannylen schwächer assoziiert ist als die von uns früher hergestellten phosphino-substituierten Stannylene [2], oder daß auch eine Stabilisierung durch externe Hilfsbasen (PR_3) möglich ist. Daher studierten wir sowohl die Reaktion von basenfreiem $SnCl_2$ als auch die Umsetzung von $Et_3P-SnCl_2$ [4] mit Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)arsan [7].

Bei dem Versuch mit Triethylphosphan-dichlorstannylen sollte die Konkurrenz zwischen $Sn-AsR_2-Sn$ -Assoziation und R_3P-Sn -Koordination getestet werden. Tatsächlich erhält man bei beiden Umsetzungen das gleiche Produkt **2a**, das erste arsino-substituierte Stannylen [9]. Die Verbindung scheidet sich aus gelbbraunen Reaktionslösungen nach wenigen Stunden in guter Ausbeute als gelbes Pulver ab, während Chlortrimethylsilan und Triethylphosphan in Lösung verbleiben.

2a ist außerordentlich empfindlich. Die Verbindung verkohlt an Luft, wird mit Feuchtigkeit sofort hydrolysiert, zersetzt sich beim Erhitzen oberhalb 100 °C ohne zu schmelzen und ist im Laserstrahl (Kr) des Ramanspektrometers selbst bei Kühlung nicht

beständig. Unter Schutzgas bei Raumtemperatur ist **2a** dagegen problemlos haltbar. Die Löslichkeit in inerten organischen Lösungsmitteln ist gering. Die ^{119m}Sn -Mößbauerdaten von **2a** [δ 3,03 mm · s⁻¹, Δ 1,69 mm · s⁻¹, 78 K, $Ca^{119m}SnO_3$ -Quelle und Standard] stehen im Einklang mit einer AsR_2 -verbrückten Struktur, womit dimere (wie bei $[Sn(PR_2)_2]_2$) oder koordinationspolymere Strukturen [2, 9, 10] in Frage kommen.

Abb. Strukturvorschläge für **2a**.

Der Dichlorgermyle-Dioxankomplex reagiert mit Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)phosphan unter Bildung einer rotbraunen Toluollösung, aus der sich Di-*t*-butylarsino(chlor)germylen **2b** als Niederschlag abscheidet. **2b** wird als roter Feststoff erhalten, der schwerlöslich ist in inerten organischen Lösungsmitteln. An feuchter Luft zersetzt sich **2b** unter Gelbfärbung. Es ist basenfrei, aber offenbar nicht monomer. Ob für die Assoziation $Ge-AsR_2-Ge$ -Brücken oder auch $Ge-Ge$ -Bindungen verantwortlich sind, ist hier nicht geklärt, während im Fall der Zinnverbindung **2a** die ^{119m}Sn -Mößbauerdaten die Beteiligung von $Sn-Sn$ -Bindungen ausschließen.

Schwingungsspektren

Von den Verbindungen **1a-c** und **2a, b** wurden IR-Spektren aufgenommen, von **1b** und **1c** auch Raman-Spektren. **1a** und **2a** geben starke IR-Banden im charakteristischen Bereich terminaler $Sn^{II}-Cl$ -Valenzschwingungen [**1a**: 275 u. 298 cm⁻¹, **2a**: 280 cm⁻¹]. Außerdem erscheinen die inneren Schwingungen der *t*-Bu-As-Gruppen, mit Ausnahme der offenbar zu intensitätsschwachen $\nu(AsC)$ -Bande, die im Ramanspektrum von **1b** bei 526 cm⁻¹ liegt [7]. Die Arsandichlorgermylene **1b** und **1c** geben für Valenzschwingungen der $GeCl_2$ -Einheiten IR- und Ramanbanden im Bereich von etwa 300–325 cm⁻¹. Das Arsinogermyle weist eine $Ge-Cl$ -Bande bei 305 cm⁻¹ auf (vgl. $\nu(GeCl)$ in *t*-Bu₂PGeCl: 318 cm⁻¹ [2]). Eine weitere Bande bei 390 cm⁻¹ deutet auf die Gegenwart von terminalen $Ge^{IV}-Cl$ -Einheiten

(Struktur mit Ge-Ge-Verknüpfungen). Mit dieser Annahme stehen die Schwingungsspektren wie überhaupt die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen **1** und **2** im Einklang mit der weitgehenden strukturellen Verwandtschaft der Arsenverbindungen mit den früher von uns untersuchten „Yliden“ R_3P-GeX_2 und R_3P-SnX_2 [11] und den Zinn(II)-Phosphanen R_2P-SnX [2]. Die starke intermolekulare Assoziation über Arsenbrücken unterscheidet das Zinn(II)-Arsan **2a** charakteristisch von den schon länger bekannten Organozinn(IV)arsanen [12].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt, die Reaktionsgefäße wurden – soweit möglich – mit Aluminiumfolie vor Licht geschützt.

Darstellung von Tri-tert-butylarsandichlorstannylene (**1a**)

Zu einer Suspension von 2,0 g (10,05 mmol) $SnCl_2$ in 30 ml Toluol gibt man 2,2 g (9 mmol) Tri-tert-butylarsan [7]. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. wird die schwach gelbliche Lösung vom Niederschlag abgetrennt und unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Man erhält etwa 4 g (quant. Ausb.) **1a** als schwach gelbliches Pulver, das sich oberhalb 100 °C zersetzt ohne zu schmelzen.

$C_{12}H_{27}AsCl_2Sn$ (435,84)

Ber. C 33,07 H 6,24,

Gef. C 33,9 H 5,9.

1H -NMR δ 1,3 ppm(s).

IR [CsI/Nujol, Bereich von 250–1200 cm^{-1} , Perkin Elmer 457]: 275 st [$\nu_s SnCl_2$], 298 st [$\nu_{as} SnCl_2$], 326 s, 400 s, 426 s, 800 m [$\nu_s CC_3$], 932 s, 1020 m, 1155 st.

Darstellung von Tri-tert-butylarsandichlorgermylen (**1b**)

Wie bei der Darstellung von **1a** werden 0,94 g (4,06 mmol) $GeCl_2$ -Dioxan [8] in 25 ml Toluol mit 1,00 g (4,06 mmol) Tri-tert-butylarsan zur Reaktion gebracht. Man erhält zunächst eine gelbe Lösung, aus der nach etwa 30 min ein farbloses Produkt kristallisiert. Entfernen von Lösungsmittel und Dioxan liefert **1b** in fast quantitativer Ausbeute (etwa 1,4 g, 90%) als schwach gelbliches Pulver, das sich bei 120 °C zersetzt.

$C_{12}H_{27}AsCl_2Ge$ (389,8)

Ber. C 36,98 H 6,98,

Gef. C 38,7 H 6,9.

Gef. Molmasse 388 (kryosk. C_6H_6).

IR: 280 Sch, 300 sst [$\nu_s GeCl_2$], 325 sst [$\nu_{as} GeCl_2$], 400 s, 425 m, 725 m, 800 m [$\nu_s CC_3$], 932 m, 1020 st, 1155 sst. RE [in Substanz, CARY 82, Kr Laser

647,1 nm]: 105(10), 138(7), 152(3), 174(3), 200(3), 274(4), 301(1), 325(3), 390(1), 526(2) [νAsC_3], 800(2), 935(0), 1020(0), 1170(2).

Darstellung von Triphenylarsandichlorgermylen (**1c**) [5]

Ein Gemisch von 1,3 g (5,6 mmol) $GeCl_2$ -Dioxan und 1,72 g (5,6 mmol) Triphenylarsan wird in etwa 30 ml Toluol auf 100 °C erwärmt. Aus der klaren Lösung scheidet sich beim Abkühlen **1c** in Form nadeliger Kristalle ab. Die Kristalle werden von der Lösung abgetrennt und isoliert. Das gleiche Produkt **1c** wird durch völliges Einengen der Mutterlauge als farbloses Pulver erhalten. Ausbeute: quantitativ. Zers.-P. 125 °C.

$C_{18}H_{15}AsCl_2Ge$ (449,7)

Ber. C 48,07 H 3,36,

Gef. C 45,3 H 3,4.

Gef. Molmasse 460 (kryosk. C_6H_6).

IR: 245 Sch, 275 st, 285 st, 305 Sch, 340 m, 400 ss, 464 ss, 480 ss, 615 sst, 665 ss, 735 s, 770 s, 840 st, 855 s, 875 s, 895 s, 970 ss, 1010 s, 1033 m, 1070 m, 1105 s, 1125 Sch (Substanz zersetzt sich auf CsI-Platten). RE (nur langwelliger Bereich): 71(4), 109(1), 164(3), 280(1), 312(10), 470(1).

Darstellung von Di-tert-butylarsino(chlor)stannylene (**2a**) [9]

A) Aus $SnCl_2$: 1,3 g (5 mmol) Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)arsan [7] werden bei 5 °C in 30 ml Benzol (z.T. gefroren) mit 0,9 g (0,48 mmol) $SnCl_2$ versetzt. Es bildet sich vorübergehend eine klare gelbbraune Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit **2a** als gelbes Pulver abzuschcheiden beginnt.

Nach Filtrieren, Waschen mit Pentan und Trocknen des Niederschlags erhält man 1 g (60%) **2a**. Zers.-P.: Ab 100 °C.

B) Aus Et_3PSnCl_2 : Zu einer Lösung von 1,1 g (4,2 mmol) des Silylarsans in 20 ml Toluol gibt man in der Kälte 5 ml einer 1 M Lösung von Et_3PSnCl_2 in Toluol. Es wird etwa 2 h bei Raumtemp. gerührt und dann das gelbe **2a** von der braunen Lösung abgetrennt, mit Toluol und Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,8 g (57%).

$C_8H_{18}AsClSn$ (343,3)

Ber. C 27,99 H 5,28 Cl 10,32 Sn 34,57,

Gef. C 27,76 H 5,21 Cl 10,0 Sn 34,63.

IR: 280 st [$\nu SnCl$], 315 s, 416 s, 780 ss, 801 s [$\nu_s CC_3$], 935 s, 1019 m, 1155 st. ^{119m}Sn -Mößbauer [78 K, $Ca^{119m}SnO_3$] δ 3,03 $\pm$ 0,02 mm $\cdot$ s $^{-1}$ (Dublett), Δ 1,69 $\pm$ 0,04 mm $\cdot$ s $^{-1}$ [10].

Reaktion von $GeCl_2$ -Dioxan mit Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)arsan

Zur Suspension von 0,73 g (3,2 mmol) $GeCl_2$ -Dioxan in 25 ml Toluol wurden 0,83 g (3,2 mmol)

des Silylarsans gegeben. Nach 30 min hat sich aus der rotbraunen Lösung ein Niederschlag abgeschieden, der abgetrennt, mit Toluol gewaschen und längere Zeit bei 1 mbar getrocknet wird. Man erhält 0,75 g (81%) Di-*tert*-butylarsino(chlor)germylen(2b) als roten Feststoff, der sich ab etwa 180 °C zersetzt.

$C_8H_{18}AsClGe$ (297,18)

Ber. C 32,33 H 6,10 Cl 11,93,

Gef. C 30,6 H 5,6 Cl 12,4.

IR: 280 ss, 290 ss, 305 s, 315 Sch, 390 st, 477 s, 755 s, 805 Sch, 845 st, 950 st, 1015 m, 1025 Sch, 1158 st.

Wir danken der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung unserer Arbeit, Herrn Prof. J. J. Zuckerman, Oklahoma, für die Messung des Sn-Mößbauerspektrums (Partnerschaft OU at Norman, OK/TU Berlin).

-
- [1] D. H. Harris u. M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 895; C. D. Schaeffer u. J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 7160 (1974); P. Fowley u. M. Zeldin, *Inorg. Chem.* **14**, 2264 (1975); M. Veith, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 262 (1975); *Angew. Chem.* **87**, 287 (1975); D. Hänssgen, J. Kuna u. B. Ross, *Chem. Ber.* **109**, 1797 (1976).
- [2] W.-W. du Mont u. H. Schumann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14**, 368 (1975); *Angew. Chem.* **87**, 354 (1975); W.-W. du Mont u. H.-J. Kroth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 792 (1977); *Angew. Chem.* **89**, 832 (1977); W.-W. du Mont u. B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **436**, 270 (1977).
- [3] E. H. Brooks, F. Glockling u. K. A. Hooton, *J. Chem. Soc.* **1965**, 4283.
- [4] W.-W. du Mont, 2nd Int. Conf. Organomet. Coord. Chem. Ge, Sn, Pb, Nottingham 1977, Abstr., W.-W. du Mont, Habilitationsschrift Berlin 1978.
- [5] O. M. Nefedov, S. P. Kolesnikov u. I. S. Rogozhin, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim.* **1973**, 2824 [C. A. **80**, 77719a (1974)].
- [6] C. Pelizzi, G. Pelizzi u. P. Tarasconi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1935.
- [7] H. Schumann, U. Frank, W.-W. du Mont u. F. Marschner, *J. Organomet. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [8] S. P. Kolesnikov, V. I. Shiryaev u. O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk. SSR, Ser. Khim.* **1966**, 584 [C. A. **65**, 6705d (1966)].
- [9] W.-W. du Mont, *Inorg. Chim. Acta* **29**, L 195 (1978).
- [10] W.-W. du Mont, J. Lefferts u. J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **166**, 347 (1979).
- [11] W.-W. du Mont u. G. Rudolph, *Chem. Ber.* **109**, 3419 (1976); W.-W. du Mont u. B. Neudert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **441**, 86 (1978).
- [12] H. Schumann u. M. Schmidt, *Angew. Chem.* **76**, 344 (1964).