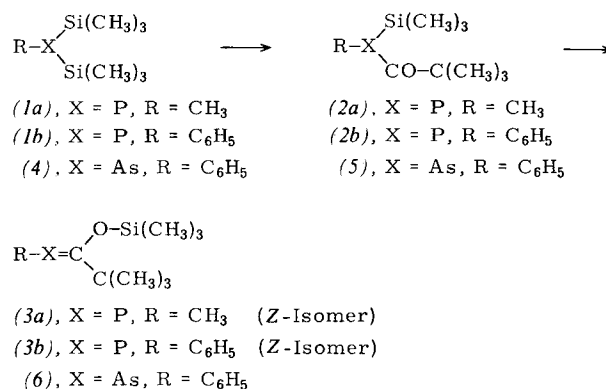


atom in die [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylen]-phosphane (3) um.



Durch Übertragung dieser Reaktionen auf *As*-Alkyl- oder -aryl-bis(trimethylsilyl)arsane (4) ist uns erstmals die Synthese nichtcyclischer Verbindungen mit isolierter *As*=C-Doppelbindung gelungen^[2]. Es wurden die Methyl-, *tert*-Butyl- und Phenyl-Verbindungen untersucht, doch nur die Umsetzung der Phenyl-Verbindung verläuft ohne Nebenreaktionen. Verhindert man außerdem durch geschickte Wahl der Bedingungen die Substitution beider Trimethylsilylgruppen, so bleibt nach dem Abkondensieren aller flüchtigen Komponenten nahezu reines Phenyl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsan (5) zurück. Im Gegensatz zum analogen Phosphan ist diese Verbindung bei Raumtemperatur kurze Zeit beständig, was wir auf eine geringere räumliche Wechselwirkung der voluminösen Substituenten am Zentralatom zurückführen, da die vom Arsenatom ausgehenden Bindungen länger als beim Phosphor sind. Die Umlagerung zum Phenyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylen]arsan (6) läßt sich ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgen. Die vom Kohlenstoffatom der C(O)-Gruppe verursachten Resonanzen erscheinen bei sehr tiefem Feld (Tabelle 1). Bemerkenswert ist hier die geringe Differenz zwischen (5) und (6), obwohl das Kohlenstoffatom in (5) mit dem Sauerstoffatom und in (6) mit dem Arsenatom durch eine Doppelbindung verknüpft ist. Ob für die nahezu gleichen chemischen Verschiebungen ähnliche Polaritäten der C=O- und *As*=C-Doppelbindungen verantwortlich sind, kann aufgrund der NMR-Daten allein nicht entschieden werden. Die analogen Phosphane absorbieren im gleichen Bereich. Da Phenyl(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylphosphan (2b) wegen thermischer Instabilität noch nicht vermessen werden konnte, sind in Tabelle 1 die Werte der stabileren Methylverbindungen zum Vergleich mit aufgeführt^[1].

Phenyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylen]-arsan, ein Arsan mit isolierter *As*=C-Bindung^[**]

Von Gerd Becker und Gerhard Gutekunst^[*]

P-Alkyl- oder -aryl-bis(trimethylsilyl)phosphane (1) reagieren in Cyclopentan mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid (Pivaloylchlorid) unter Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch den Acylrest^[1]. Die Produkte (2) sind nur unterhalb 0°C einige Zeit beständig und lagern sich unter 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe vom Phosphor- zum Sauerstoff-

[*] Doz. Dr. G. Becker, Dipl.-Chem. G. Gutekunst
Institut für Anorganische Chemie der Universität, Lehrstuhl Anorganische Chemie I
Engesserstraße, Gebäude Nr. 30.45, D-7500 Karlsruhe 1

[**] 1. Mitteilung über Bildung und Eigenschaften von Acylarsanen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Die Ergebnisse wurden am 23. März 1977 auf der Chemiedozententagung in Marburg vorgetragen.

Tabelle 1. Charakteristische ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von (5) und (6) im Vergleich mit entsprechenden Methyl- und Phenylphosphanen. Chemische Verschiebungen in δ-Werten [ppm] rel. TMS ext., positiv nach tieferem Feld; Fehlergrenze: δ¹H: ±0.1 ppm, δ¹³C: ±1.0 ppm (ohne Lösungsmittel).

	C(O) ¹³ C	C(CH ₃) ₃ ¹³ C	C(CH ₃) ₃ ¹³ C	C(CH ₃) ₃ ¹ H	Si(CH ₃) ₃ ¹³ C	Si(CH ₃) ₃ ¹ H
(5)	228.5	51.0	26.5	1.12	1.5	0.18
(2a)	229.0	46.0	27.0		0.0	
(6)	239.0	47.0	30.0	1.26	2.0	-0.14
(3b)	216.0	43.0	30.0		1.0	
(3a)	215.5	42.0	29.0		1.0	

Die IR-Spektren bestätigen die angegebene Struktur der Verbindungen. Den Carbonyl-Valenzschwingungen von (5) werden die Banden zwischen 1650 und 1701 cm⁻¹, den Valenzschwingungen der C—O- und Si—O-Einfachbindungen in

(6) Banden bei 1043 bzw. 762 cm^{-1} ^[1] zugeordnet. Wie das kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekulargewicht und das Massenspektrum zeigen, ist (6) monomer.

Die Anordnung der Substituenten an der As=C-Doppelbindung kann nur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Modellbetrachtungen sprechen für das Vorliegen von Z-Isomeren, in denen die Aryl- und die Trimethylsiloxy-Gruppe sich auf der gleichen Seite befinden.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 22.4 g (75.1 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)arsan und 9.1 g (75.5 mmol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid in 25 ml Cyclopentan wird 12 h bei 4°C gehalten. Der Reaktionsablauf wird ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abkondensieren aller bei -20°C flüchtigen Komponenten bleibt nahezu reines (5) zurück. Die Umlagerung zu (6) ist nach 12 h bei 50°C beendet: Rötliche Flüssigkeit, K_p= 82 bis 86°C/ $5 \cdot 10^{-2}$ Torr; quantitative Ausbeute.

Eingegangen am 13. April 1977 [Z 715]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 60820-22-6 / (3a): 60820-26-0 / (3b): 60820-29-3 / (4): 38003-96-2 / (5): 62533-62-4 / (6): 62533-63-5 / 2,2-Dimethylpropionylchlorid: 3282-30-2.

[1] G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976).

[2] Bereits bekannte As=C-Systeme: P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 232 (1975).