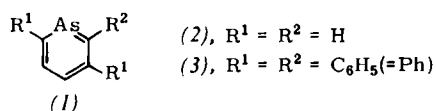


Röntgen-Strukturanalyse von 2,3,6-Triphenylarsenin

Von F. Sanz und J. J. Daly^[*]

Märkl et al.^[1] beschrieben eine allgemeine Synthese aryl-substituierter Arsenine (1) durch intramolekulare Carben-Einschiebungsreaktion bei Arsolen. Die IR-, UV-, NMR- und Massenspektren von auf diese Weise hergestellten Arsenin-Derivaten sind mit einem aromatischen C₅As-Heterocyclus in solchen Verbindungen vereinbar. Die Synthese des unsubstituierten Arsenins (2), des As-Analogons von Pyridin, war kurz vorher gelungen^[2]. Wir haben nun an Einkristallen von 2,3,6-Triphenylarsenin (3) die Strukturmerkmale des C₅As-Ringsystems bestimmt.



Die kleinen, farblosen, an der Luft beständigen Kristalle^[3] von (3) sind monoklin, Raumgruppe C2/c mit $a = 31.768$, $b = 10.456$, $c = 10.543 \text{ \AA}$; $\beta = 94.6^\circ$; die Elementarzelle enthält acht Moleküle C₂₃H₁₇As. Eine dreidimensionale Patterson-Synthese ergab die Lagen der As- und C-Atome, eine Differenz-Fourier-Synthese nach Verfeinerung die der H-Atome. Weitere Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate auf der Basis von 1623 Diffraktometerdaten führte zum R-Wert 0.085 ($\Sigma |\Delta| / \Sigma |F_o|$).

Abbildung 1 gibt die Bindungslängen und -winkel im zentralen Arsenin-Ring wieder. Der sechsgliedrige Ring ist innerhalb der Fehlergrenzen planar und hat mm2(C_{2v})-Symmetrie. Der As—C-Abstand ist mit 1.872 Å (Mittelwert) kleiner als die Summe der kovalenten Radien^[4] (1.98 Å) sowie die Standardlänge^[5] der As—C-Einfachbindung (1.96 Å).

Die C—C-Abstände im Arsenin-Ring betragen im Mittel 1.405(20) Å gegenüber 1.394 bzw. 1.388 Å für die entsprechenden Abstände in Pyridin^[6] bzw. 2,6-Dimethyl-4-

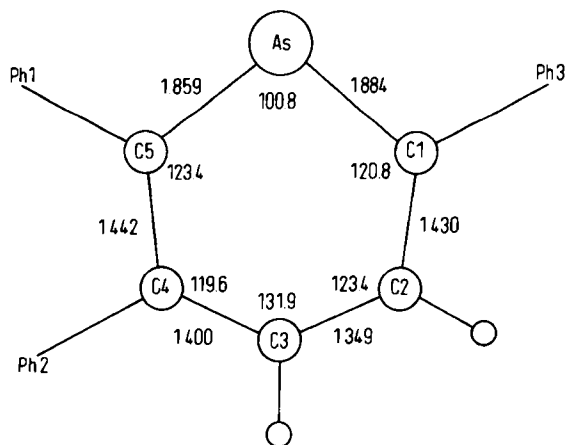


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im C₅As-Ring von 2,3,6-Triphenylarsenin (3). Standardabweichungen: As—C 0.014, C—C 0.002 Å; C—As—C 0.6, As—C—C 1.0, C—C—C 1.3°.

[*] Dr. F. Sanz und Dr. J. J. Daly
 Monsanto Research S.A.
 CH-8050 Zürich, Eggbühlstraße 36 (Schweiz)

phenylphosphorin^[7]. Die Winkel im Ring weichen – schon geometrisch bedingt^[7] – beträchtlich von 120°C ab. Unter der Voraussetzung von mm2(C_{2v})-Symmetrie reichen fünf Parameter zur vollständigen Charakterisierung dieses Rings aus. So lassen sich z.B. ausgehend von angenommenen Bindungslängen As—C1 = 1.872 und C1—C2=C3=1.405 Å sowie Bindungswinkeln an C1 = 122.1 und C2 = 121.5° die Winkel an As bzw. C3 zu 101.6 bzw. 131.1° berechnen. Die Abweichungen der Winkel im Ring vom Wert 120° sind daher eine Folge der ungleichen As—C- und C—C-Bindungslängen. Die beobachtete Geometrie des Arsenin-Rings entspricht einem delokalisierten 6π-Elektronensystem.

Die C—C-Bindungen, über die die Phenylgruppen mit dem Arsenin-Ring verknüpft sind, unterscheiden sich nicht wesentlich und weisen eine mittlere Länge von 1.482(20) Å auf. Die Phenyl-Ringe sind für sich planar (mittlerer C—C-Abstand 1.388 Å) und gegenüber dem zentralen Heterocyclus um 63 (Ph2), 47 (Ph3) und 36° (Ph6) verdreht.

Eingegangen am 7. Februar 1972 [Z 634]

[1] G. Märkl, H. Hauptmann u. J. Advena, Angew. Chem. 84, 440 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 441 (1972).

[2] A. J. Ashe, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).

[3] Wir danken Prof. Dr. G. Märkl, Regensburg, für die Kristalle.

[4] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond, 2. Ed. Cornell University Press, New York 1940; Die Natur der chemischen Bindung. Verlag Chemie, Weinheim 1968.

[5] Interatomic Distances Supplement. Special Publ. No. 18, The Chemical Society, London 1965.

[6] B. Bak, L. Hansen-Nygaard u. J. Rastrup-Andersen, J. Mol. Spectry. 2, 361 (1958).

[7] J. C. J. Bart u. J. J. Daly, J. Chem. Soc. A 1970, 567.

Dimethylphosphan(phenylmethoxy)methylen-pentacarbonyl-chrom(0) – Ein Weg von Carben- zu Ylid-Komplexen^[1]

Von Fritz R. Kreißl, Cornelius G. Kreiter und Ernst Otto Fischer^[*]

Alkoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0)-Komplexe reagieren mit Ammoniak, primären und sekundären Aminen sowie mit Thiolen oder Selenolen unter Abspaltung von Alkohol zu den entsprechenden Amino-^[2], Thio-^[3] und Selenocarbenkomplexen^[4]. Andererseits substituieren tertiäre Phosphane an den genannten Komplexen bei erhöhter Temperatur leicht einen Carbonyl- oder den Carben-Liganden^[5].

Im Gegensatz dazu wird Dimethylphosphan (1) an Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) (2) in Pentan bei –50°C lediglich addiert, ohne daß entweder Methanol oder ein Ligand abgespalten wird.



[*] Dipl.-Chem. F. R. Kreißl, Priv.-Doz. Dr. C. G. Kreiter und Prof. Dr. E. O. Fischer
 Anorganisch-chemisches Laboratorium
 der Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstraße 21

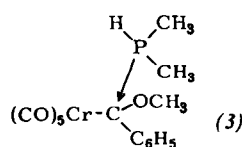
Das Additionsprodukt (3) fällt als schwach gelber, diamagnetischer Komplex aus. Die Ergebnisse der Elementaranalyse und das Massenspektrum beweisen für (3) die Summenformel $\text{CrC}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{P}$. Neben dem Molekül-Ion bei $m/e = 374$ wird im Massenspektrum das für den $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Rest erwartete Fragmentierungsmuster, $[\text{Cr}(\text{CO})_n\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OP}]^+$ mit $n=4,3,\dots$, beobachtet, ferner treten die Massenlinien der Ausgangskomponenten (1) und (2) bei $m/e=62$ und 312 auf.

Die Struktur von (3) folgt aus dem ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]$ -Aceton bei -10°C . Es weist insgesamt vier Signale bei $\tau=2.68$ (M,5), 6.57 (S,3), 7.55 (M,3) und 8.12 (M,3)^[6] auf. Die beiden erstgenannten Signale sind einer Phenylgruppe und einer Methoxygruppe zuzuordnen, die beiden restlichen Signale den *P*-Methylgruppen. Ein *P*-H-Signal konnte nicht registriert werden^[7]; das Vorhandensein des *P*-H-Atoms macht sich jedoch in der Aufspaltung der *P*-Methyl-Signale bemerkbar.

Die Tatsache, daß für die beiden *P*-Methylgruppen zwei getrennte Signale auftreten, charakterisiert diese beiden Gruppen als magnetisch nicht-äquivalent. Ihre Signale sind sowohl durch Kopplung mit dem *P*-Atom als auch mit dem *P*-H-Atom aufgespalten. Es sind somit für jede *P*-Methylgruppe vier Linien zu erwarten. Im Spektrum erscheinen nun nicht die erwarteten Doppeldoublets, sondern Doppeltripletts. Die zusätzlichen Linien sind auf einen langsamen H/D-Austausch des *P*-H-Atoms mit dem Lösungsmittel zurückzuführen. Gibt man nämlich zur Probe nur wenig $[\text{D}_4]$ -Methanol, so nehmen die zusätzlichen Linien rasch an Intensität zu. Im Vergleich zu den ursprünglichen Signallinien sind sie durch Kopplung mit dem *P*-D-Atom deutlich verbreitert.

Die Kopplungskonstanten der beiden *P*-Methyl-Signale bei $\tau=7.55$ und 8.12, $^3J_{\text{HPCH}}$ und $^2J_{\text{PCH}}$ unterscheiden sich in ihren Absolutbeträgen mit 5.0 und 13.7 bzw. 5.5 und 12.2 Hz geringfügig voneinander. Die Werte weisen auf ein vierbindiges Phosphoratom hin^[8]. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (3) ist mit einer Bindung von (1) an (2) in Einklang, falls man annimmt, daß das freie



Elektronenpaar am Phosphor mit dem „leeren“ *p*-Orbital am stark positivierten Carben-Kohlenstoff^[9] in Wechselwirkung tritt. Die Nichtäquivalenz der *P*-Methylgruppen wird durch das asymmetrische Kohlenstoffatom verursacht^[10]. Aufschlußreich ist die Lage des OCH_3 -Signals, welches gegenüber dem von (2) (*cis*: $\tau=5.76$, *trans*: $\tau=4.93$)^[11] stark nach höheren Feldstärken verschoben ist und so in den Bereich normaler OCH_3 -Signale fällt.

Durch die Addition von (1) an (2) entsteht offenbar aus einem Carben-Komplex ein Phosphorylid-Komplex, nämlich Dimethylphosphan(phenylmethoxy)methylen-pentacarbonyl-chrom(0) (3). Direkt dargestellte Übergangsmetallkomplexe anderer Phosphorylide wurden bereits früher beschrieben^[12], jedoch ist (3) zusätzlich als Modellverbindung für den Primärschritt der Aminolyse von Alkoxy-carben-Komplexen^[13] von Bedeutung.

Arbeitsvorschrift:

Alle Reaktionen müssen unter Schutzgas (N_2) und in N_2 -gesättigten, wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt werden. In einem 100 ml Rundkolben mit Stickstoff-einlaß, Magnetrührer und Tropftrichter wird bei -60°C 1.0 g (16 mmol) Dimethylphosphan in 10 ml Pentan langsam zu einer Lösung von 0.73 g (2.4 mmol) Phenylmethoxycarben-pentacarbonyl-chrom(0) getropft. Die Mischung wird rasch von rot nach gelb verfärbt, und ein Niederschlag scheidet sich aus. Man rührt 2 Std. bei -50°C , filtriert bei dieser Temperatur über eine G3-Fritte und wäscht den gelben Rückstand 5 mal mit je 10 ml Pentan (-50°C) aus. Das Produkt wird zuletzt 10 Std. bei -30°C im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 0.75 g [84% bez. auf (2)].

Eingegangen am 15. März 1972 [Z 635]

- [1] 47. Mitteilung der Reihe: Übergangsmetall-Carben-Komplexe. – 46. Mitteilung: E. O. Fischer u. S. Fontana, J. Organometal. Chem., im Druck.
- [2] U. Klabunde u. E. O. Fischer, J. Amer. Chem. Soc., 89, 7141 (1967).
- [3] E. O. Fischer, M. Leupold, C. G. Kreiter u. J. Müller, Chem. Ber. 105, 150 (1972).
- [4] G. Kreis, Diplomarbeit, Technische Universität München 1970.
- [5] H. Werner u. H. Rascher, Inorg. Chim. Acta, 2, 181 (1968).
- [6] (Multiplizität, Intensität), M = Multiplett, S = Singulett.
- [7] Im IR-Spektrum (KBr-Preßling) fand sich hingegen die *P*-H-Schwingung bei 2445 cm^{-1} .
- [8] H. Dreeskamp, H. Elser u. C. Schumann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 751 (1966); H. Elser u. H. Dreeskamp, ibid. 73, 619 (1969).
- [9] C. G. Kreiter u. V. Formáček, Angew. Chem. 84, 155 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 141 (1972).
- [10] M. van Gorkom u. G. E. Hall, Quart. Rev. Chem. Soc. 22, 14 (1968).
- [11] E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller u. R. D. Fischer, J. Organometal. Chem. 28, 237 (1971).
- [12] Vgl. z. B. P. A. Arnup u. M. C. Baird, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 65 (1969); C. Krüger, B. L. Barnett u. Y.-H. Tsay, Angew. Chem. 83, 915 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 841 (1971).
- [13] H. Werner, E. O. Fischer, B. Heckl u. C. G. Kreiter, J. Organometal. Chem. 28, 367 (1971).

MO-Berechnungen zu Einschleibsreaktionen des Vinyl-Kations^[**]

Von Herbert Kollmar und Harry O. Smith^[*]

Die Chemie des Vinyl-Kations und verwandter Spezies^[1] wird durch Umlagerungen und Additionsreaktionen an Mehrfachbindungen bestimmt^[2,3]. MO-theoretische Überlegungen lassen jedoch erwarten, daß solche Ionen auch zu Einschleibsreaktionen befähigt sein sollten, wie man sie von den Carbenen kennt. Wir haben als einfaches Beispiel dieses Reaktionstyps die Addition des Vinyl-Kations an das Wasserstoffmolekül unter Bildung des Äthyl-Kations untersucht.



Die Umkehrung der Reaktion (1) wird als Fragmentierung in der Massenspektrometrie beobachtet^[4].

- [*] Dr. H. Kollmar
Battelle-Institut e. V.
6 Frankfurt 90, Postfach 900160
Dr. H. O. Smith
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

- [**] 1. Mitteilung über MO-Berechnungen an elektrophilen Reaktionen.