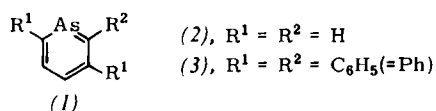


Röntgen-Strukturanalyse von 2,3,6-Triphenylarsenin

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 $a = 31.768$, $b = 10.456$, $c = 10.543$ Å; $\beta = 94.6^\circ$; 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-

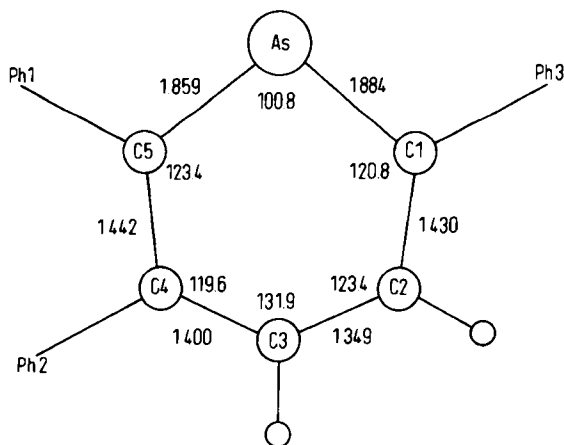


Abb. 1. Bindungslängen (Å) und -winkel (°) im C₅As-Ring von 2,3,6-Triphenylarsenin (3). Standardabweichungen: As—C 0.014, C—C 0.002 Å; C—As 0.6, As—C—C 1.0, C—C—C 1.3°.

[*] 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