

( $K_p = 120-122^\circ\text{C}$ ) und daneben 9% 5-Methyl-5-nonal (Kp=78-80 C/2 Torr) isoliert. Die gaschromatographisch (6 m 15% Silicongummi SE-30, 100°C; 2 m 5% AgNO<sub>3</sub> + 25% Diäthylenglykol, 30°C) ermittelten Ausbeuten betragen 88 bzw. 11%<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 10. September 1973 [Z 947]

- [1] M. Tamura u. J. Kochi, Synthesis 1971, 303; vgl. auch H. Gilman, R. G. Jones u. L. A. Woods, J. Org. Chem. 17, 1630 (1952).
- [2] M. Schlosser u. G. Fouquet, Synthesis 1972, 200; Chem. Ber., im Druck.
- [3] Die katalytisch aktive Spezies scheint ein Kupfer(I)-Derivat zu sein: CuJ ist Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> ebenbürtig.
- [4] H. Gilman, R. G. Jones u. L. A. Woods, J. Org. Chem. 17, 1630 (1952); H. O. House, W. L. Respess u. G. M. Whitesides, ibid. 31, 3128 (1966); G. Wittig u. G. Klar, Liebigs Ann. Chem. 704, 91 (1967); E. J. Corey u. G. H. Posner, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3911 (1967); 90, 5615 (1968); G. H. Posner u. C. E. Whitten, Tetrahedron Lett. 1973, 1815.
- [5] Übersicht: J. F. Normant, Synthesis 1972, 63; vgl. auch W. Tochtermann, Angew. Chem. 78, 355 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 351 (1966); G. Wittig, Quart. Rev. Chem. Soc. 20, 191 (1966); G. H. Posner, Org. React. 19, 1 (1972).
- [6] Übersicht: M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle, Springer-Verlag, Heidelberg 1973, insbesondere S. 11-16.
- [7] Später Zugabe des *p*-Toluolsulfonats, z. B. nach 3 h bei 0°C, führt zum gleichen Ergebnis.
- [8] Identität und Reinheit gesichert durch Elementaranalyse, Gaschromatographie sowie <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>13</sup>C-NMR-, Massen- und IR-Spektren.
- [9] Bereits das Ausgangsmaterial enthielt 5% *cis*-Isomeren.
- [10] Bei Verwendung großer Mengen CuJ (ca. 1 Äquivalent) anstelle von Li<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub> entsteht noch weniger (<5%) dieses Produktes einer normalen Acetatreaktion.
- [11] Anmerkung bei der Korrektur: Lithium-dialkylcuprate vermögen übrigens mit *tertiären* Allylacetaten zu kondensieren, allerdings ganz vorwiegend unter Vinylog-Angriff mit Allyl-Verschiebung [P. Rona, L. Tókes, J. Tremble u. P. Crabbé, Chem. Commun. 1969, 43; R. J. Anderson, C. A. Henrick u. J. B. Siddall, J. Amer. Chem. Soc. 92, 735 (1970)].

## Dimethylarsenido-Übergangsmetall-Komplexe – stabile Organometall-Lewis-Basen

Von Wolfgang Malisch und Max Kuhn<sup>[\*]</sup>

Komplexe des Typs L<sub>n</sub>M—AsR<sub>2</sub> (M=Übergangsmetall, L=Ligand; n=f(M)) gelten als existenzfähig, wenn elektronegative Substituenten (R=CF<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, Cl) die Donorstärke des As-Atoms soweit vermindern, daß Aggregation unter Ligandeliminierung zu doppelt verbrückten Zweikern- oder polymeren Mehrkern-Komplexen [L<sub>n-1</sub>M—AsR<sub>2</sub>]<sub>x</sub> unterdrückt wird<sup>[1, 2]</sup>. Diese Vorstellung stützt sich vor allem auf die Erfah-

Tabelle 1. Dimethylarsenido-Übergangsmetall-Komplexe (1)-(4).

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ [a]	Fp [b] [°C]	IR [c] $\nu_{\text{CO}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta_{\text{C},\text{H}}$ , [Hz]	<sup>1</sup> H-NMR [d] $\delta_{\text{CH}_3}$ [Hz]	
M=Cr; n=3 hellorange Nadeln	(1)	36	1988 1927 1909	-223	-52
M=Mo; n=3 gelbbraune Nadeln	(2)	54-55	1993 1922 1904	-239	-49
M=W; n=3 hellorange Nadeln	(3)	69-70	1995 1923 1906	-241	-57
M=Fe; n=2 rote Flüssigkeit	(4)	-	1997 1949	-208	-41

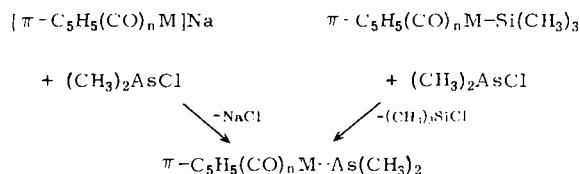
[a] Analytische Daten in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

[b] Geschlossene Kapillare, Cu-Block.

[c] Cyclohexan-Lösung.

[d] Benzol-Lösung, TMS extern, (60 MHz).

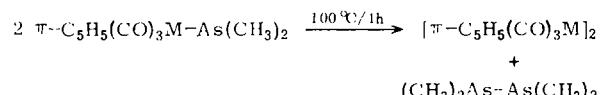
[\*] Dr. W. Malisch und Dipl.-Chem. M. Kuhn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
87 Würzburg, Am Hubland



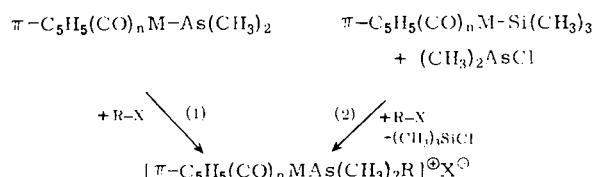
run, daß Verbindungen mit R=CH<sub>3</sub> trotz zahlreicher Syntheseversuche<sup>[3, 4]</sup> bisher nur auf Umwegen als Brückenkomplexe erhalten werden konnten<sup>[5]</sup>.

Wir haben nun gefunden, daß sich bei Einhaltung definierter Bedingungen (25°C, 12 h, unpolares Reaktionsmedium) für M=Cr, Mo, W und Fe solche Einkern-Komplexe in guten Ausbeuten aus den Cyclopentadienyl-carbonyl-metallaten und Dimethylchlorarsan sowie durch Austauschreaktion aus den analogen Trimethylsilyl-Verbindungen<sup>[6]</sup> darstellen lassen.

Diese ersten Beispiele monomerer Dialkylarsenido-Übergangsmetall-Komplexe zeichnen sich durch eine unerwartete Stabilität aus: So sind sie in üblichen organischen Solventien längere Zeit unzersetzt haltbar; Zerfallsreaktionen lassen sich teilweise erst beim Erhitzen der reinen Substanzen induzieren.



Somit resultiert – im Gegensatz zu bisherigen Annahmen<sup>[1, 4]</sup> – die Einführung elektropositiver Substituenten nicht zwangsläufig in einer Labilisierung des Systems, denn der gesteigerten Basizität steht eine erhöhte Stabilität der M-CO-Einheit



gegenüber; für eine Diskussion der unter CO-Eliminierung verlaufenden Aggregationsvorgänge scheinen beide Kriterien von vergleichbarer Bedeutung zu sein (vgl. ν<sub>CO</sub> entsprechender C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>- oder CF<sub>3</sub>-Derivate<sup>[1, 2]</sup>).

Charakteristisch für die Komplexe (1)-(4) ist ihre glatte Reaktion (1) mit verschiedenen Halogeniden. Darin sind sie den Trialkylarsanen sehr ähnlich und unterscheiden sich so wesentlich von allen bisher bekannten R<sub>2</sub>As-Übergangsmetall-Komplexen<sup>[1, 2]</sup>.

Die Quaternierung der metallsubstituierten Arsane eröffnet einen präparativen Zugang zu Kationen mit speziellen Ligandenystemen und ist aufgrund des einheitlichen Reaktionsverlaufs dem üblichen Verfahren zur Darstellung dieser Spezies<sup>[7]</sup> überlegen.

Tabelle 2. Quaternierungsreaktionen: Reaktanden und Produkte.

Komplex	Quaternierungsagens	Produkt	$\nu_{\text{CO}}$ [a] [cm <sup>-1</sup> ]
(1)	$\text{CH}_3\text{J}$	$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrAs}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$	2037 1982 1957
(3)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{Br}$	$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WAs}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]\text{Br}$ [b]	2047 1974 1945
(2)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$	$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoAs}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$	2055 1984 1955
(3)	$(\text{CH}_3)_3\text{SiJ}$	$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WAs}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{J}$	2044 1972 1944
(3)	HCl	$[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{WAs}(\text{CH}_3)_2\text{H}]\text{Cl}$ [c]	2043 1970 1939

[a] CsJ-Küvetten;  $\text{CHCl}_3$ -Lösung (Aceton für  $\text{M} = \text{Cr}$ ).

[b]  $\nu_{\text{C}=\text{O},\text{As=O}}: 1660 \text{ cm}^{-1}$ .

[c]  $\nu_{\text{AsH}}: 2023 \text{ cm}^{-1}$ .

Die schwachgelben, hochschmelzenden, in polaren Solventien gut löslichen Salze lassen sich zumeist auch ausgehend vom Silyl-Komplex in einer Eintopfreaktion (2) direkt erhalten.

Eingegangen am 3. September,  
in veränderter Form am 24. September 1973 [Z 948]

- [1] W. R. Cullen u. R. G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1030 (1964); M. Cooke, M. Green u. D. Kirkpatrick, J. Chem. Soc. A 1968, 1507.
- [2] W. R. Cullen, D. J. Patmore u. J. R. Sams, Inorg. Chem. 12, 867 (1973).
- [3] E. W. Abel u. G. V. Huston, Inorg. Nucl. Chem. 30, 2339 (1968); Y. L. Baay u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 159 (1967).
- [4] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963); J. Amer. Chem. Soc. 85, 3120 (1963).
- [5] W. Ehrl u. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2550, 2556 (1973).
- [6] W. Malisch, H. Schmidbaur u. M. Kuhn, Angew. Chem. 84, 538 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 516 (1972); W. Malisch, ibid. 85, 228 (1973); 12, 235 (1973).
- [7] R. J. Haines, R. S. Nyholm u. M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A 1967, 94; A. R. Manning, ibid. A 1967, 1084.

## Photochromie 4-substituierter Benzofuroxane<sup>\*\*</sup>

Von Gion Calzaferri, Rolf Gleiter, Karl-Heinz Knauer, Hans-Dieter Martin und Erika Schmidt<sup>[\*]</sup>

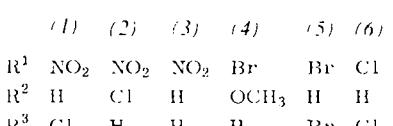
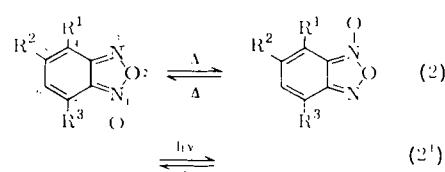
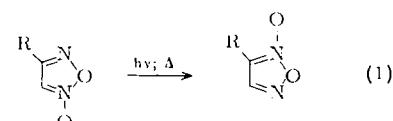
Benzofuroxane sind sowohl unter präparativem als auch theoretischem Aspekt eine interessante Verbindungsklasse. Während Furoxane thermisch und photochemisch isomerisierbar sind (z. B. (1))<sup>[1]</sup>, ist die analoge Isomerisierung (2) bei Benzofuroxanen bisher nur als thermisch induzierter Prozeß nachgewiesen worden<sup>[2]</sup>.

[\*] Dr. G. Calzaferri, Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. K.-H. Knauer und Dr. E. Schmidt  
Physikalisch-chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)  
Dr. H.-D. Martin  
Institut für Organische Chemie der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds. K.-H. K. dankt der Fa. Hoffmann La Roche, Basel, für ein Stipendium. Wir danken Fr. E. Ronnau für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich (2) auch photochemisch induzieren läßt.

Hierzu untersuchten wir 4-substituierte Benzofuroxane, da bei diesen Derivaten das thermische Gleichgewicht (2) aus sterischen Gründen ( $R > H$ ) weitgehend nach links verschoben



sche Rückreaktion (2') Halbwertszeiten  $\tau_{1/2} \leq 10^{-1} \text{ s}$  zu erwarten waren<sup>[2, 4]</sup>.

Beim Belichten äthanolischer Lösungen der Benzofuroxane (1) bis (4) in einer Blitzlichtapparatur wurde jeweils ein kurzlebiger Transient (Halbwertszeit (25 °C)  $10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ ) beobachtet, der sich thermisch wieder in die Ausgangsverbindung umwandelt. Wir fanden eine von der Sauerstoffkonzentration der Lösung unabhängige Reaktion 1. Ordnung. Bei tiefer Temperatur ( $-150^\circ\text{C}$ ) waren die photochemisch erzeugten Zwischenstufen genügend stabil, um ein Elektronenspektrum zu messen.

Bei  $-80^\circ\text{C}$  konnte auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einer belichteten Lösung von (1) in  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  aufgenommen werden. Es weist neben dem AB-Spektrum der Protonen H-5 und