

Tetraethyl-1,3-diphenyl-1,3-diarsa-2,2,4,4-cyclobutantetra-carboxylat (1b)

Zu einer Lösung von 5 g (31 mmol) Diethylmalonat und 6.3 g (62 mmol) Triethylamin in 125 ml Benzol werden bei Raumtemperatur innerhalb 2–3 h 6.95 g (31 mmol) Phenylarsendichlorid, gelöst in 50 ml Benzol, unter Rühren getropft. Nach 12 h sind ca. 90% des Ammoniumsalzes ausgefallen und werden abfiltriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine leicht gelbe Masse, die mit Ether/Petrolether gewaschen und aus Benzol/Ether umkristallisiert werden kann. – (1a) und (1d)–(1g) werden analog dargestellt, jedoch besser mit Methanol/Ether gewaschen.

Eingegangen am 27. Oktober 1975 [Z 347]

CAS-Registry-Nummern:

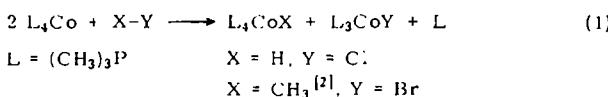
(1a): 57694-84-5 / (1b): 57694-85-6 / (1d): 57694-86-7 /
 (1e): 57694-87-8 / (1f): 57694-88-9 / (1g): 57694-89-0
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$: 696-28-6 / CH_3AsCl_2 : 593-89-5 /
 $(\text{CH}_3)_3\text{CASCl}_2$: 4262-41-3 / $\text{H}_2\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$: 108-59-8 /
 $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$: 105-53-3 / $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}(\text{CH}_3)_3)_2$: 541-16-2 /
 $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$: 32864-38-3

- [1] G. Bergerhoff, O. Hammes, J. Falbe, B. Tihanyi, J. Weber u. W. Weisheit, *Tetrahedron* 27, 3593 (1971); W. Saenger, *J. Org. Chem.* 38, 253 (1973); G. Bergerhoff, O. Hammes u. D. Haß, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [2] T. J. Bastow u. P. S. Elmes, *Aust. J. Chem.* 27, 413 (1974).
- [3] J. Ellermann, H. Schrösser, A. Haug u. H. Schödel, *J. Organomet. Chem.* 65, 33 (1974).
- [4] H. Schindlbauer u. H. Stenzenberger, *Spectrochim. Acta* 26 A, 1407 (1970); D. M. Revitt u. D. B. Sowerby, *ibid.* 26 A, 1581 (1970).
- [5] L. C. Thomas, *The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Compounds*. Academic Press, London 1974, S. 59.
- [6] E. Maslowski, *J. Organomet. Chem.* 70, 153, 187 (1974).

Synthese von Phosphor-yliden am Cobalt-Komplexzentrum^[**]

Von Hans-Friedrich Klein und Reinhard Hammer^[*]

Bei oxidativen Additionen an Tetrakis(trimethylphosphan)-cobalt(0)^[1] ändert sich die Elektronenkonfiguration des Metalls von d⁹ nach d⁸; daraus ergibt sich für solche Reaktionen nach Gl. (1) eine 2:1-Stöchiometrie.



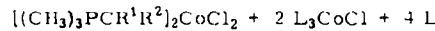
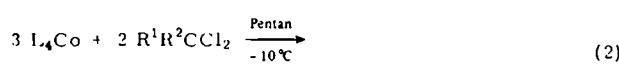
Wir haben gefunden, daß die Addition von 1,1-Dihalogenalkanen im Sinne von Gl. (1) [z. B. X=RCHCl, Y=Cl]^[3] nicht auf der Stufe des Halogenalkylcobalt(I)-Komplexes stehenbleibt, sondern in 3:2-Stöchiometrie nach Gl. (2) zu komplexem Cobaltdihalogenid mit zwei ylidischen Alkylentrimethylphosphoran-Liganden führt.

Formal wird bei dieser Umsetzung ein *chlorsfreies* Carben übertragen – nicht ein Chlorcarben wie bei der Wittig-Reaktion^[5]. (1) hat ein magnetisches Moment ($\chi_g = 26.3 \cdot 10^{-6}$ g cm⁻³; $\mu_{eff} = 4.3$, μ_B), das gut mit dem des isoelektronischen $[(\text{CH}_3)_3\text{PO}]_2\text{CoCl}_2^{[6]}$ übereinstimmt. Wie das IR-Spektrum zeigt, wird bei der Reaktion mit CD_2Cl_2 das Deuterium auf alle C-Atome von (2) verteilt.

Es erscheint plausibel, daß die Gesamtreaktion in drei Schritten abläuft:

[*] Univ.-Doz. Dr. H.-F. Klein und Dipl.-Chem. R. Hammer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



$\text{L} = (\text{CH}_3)_3\text{P}$ (1). $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$: blauer Feststoff^[4], 73%

(2). $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{D}$: blauer Feststoff, 75%

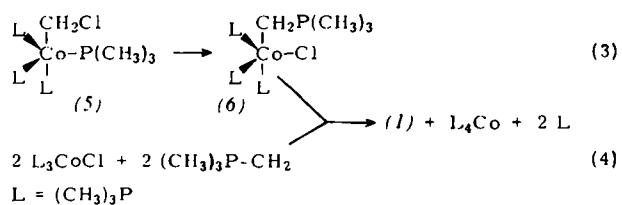
(3). $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$: blaue Kristalle, 55%
wenig löslich in THF, Zers. > 108 °C

(4). $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$: blaue Kristalle, 43%
löslich in Benzol und THF, Zers. > 76 °C

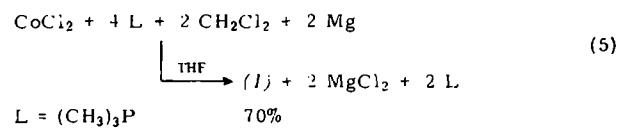
1. Oxidative Addition nach Gl. (1), als Beispiel mit $\text{X}=\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{Y}=\text{Cl}$. Die hypothetische Zwischenstufe (5) ist in Gl. (3) analog dem stabilen Komplex $\text{L}_4\text{CoCH}_3^{[1]}$ formuliert.

2. Reaktion der carbenoiden Einheit $\text{Co}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ in (5) nach Gl. (3) zu (6). Der Carbenfänger Cyclohexen kann bei der Darstellung von (1) nach Gl. (2) als Reaktionsmedium verwendet werden, ohne daß die Ausbeute an (1) sinkt oder Norcaran sich massenspektroskopisch nachweisen läßt.

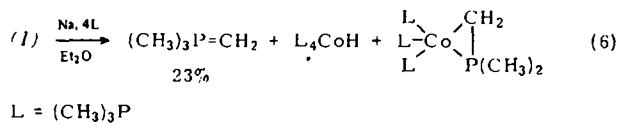
3. Disproportionierung der zweiten Zwischenstufe (6), wie schon früher bei der Reaktion nach Gl. (4)^[4] beobachtet.



Da bei der Herstellung von $\text{L}_4\text{Co}^{[1]}$ aus Cobaldichlorid, Trimethylphosphan (L) und Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) das Nebenprodukt L_3CoCl [Gl. (2)] als Zwischenstufe der Reduktion durchlaufen wird, bot sich eine einfache Eintopfsynthese für (1) nach Gl. (5) an; sie ergibt in der Tat brauchbare Ausbeuten:



Der Ylid-Ligand ist in (1) sehr fest gebunden und wird von Chelatbildnern nicht verdrängt. Erst durch Reduktion mit Metallen bei Zugabe von Trimethylphosphan läßt er sich zum Teil freisetzen, nicht ohne daß ein weiterer Teil in ungeklärter Weise zerlegt wird. Das reduzierte Cobalt stabilisiert sich in Form bekannter Trimethylphosphankomplexe^[4, 7].



Arbeitsvorschrift:

Unter N_2 -Schutzgas werden wasserfreies CoCl_2 (1.33 g, 10.2 mmol), $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (3.8 ml, 40.0 mmol) und Mg-Späne (500 mg, 20.5 mmol) in 30 ml THF bei 20 °C gerührt, bis die Lösung rotbraun ist. Dann wird bei 0 °C eine Lösung von CH_2Cl_2 (1.31 ml, 20.4 mmol) in 15 ml THF so zugetropft, daß

die braune Färbung der Lösung über dem blauen Niederschlag gerade noch bestehenbleibt (gegen Ende sehr langsame Zugabe). Es wird noch 2 h nachgerührt, filtriert und das Produkt mit 50 ml THF in kleinen Portionen gewaschen, bis die Waschflüssigkeit farblos bleibt. Nach 3 h Trocknen bei 20°C/0.1 Torr erhält man analysenreines (1) (2.20 g, 70%).

In 20 ml Ether wird (1) (2.00 g, 6.45 mmol) in Gegenwart von $(CH_3)_3P$ (2.5 ml, 26.3 mmol) mit Na-Sand (500 mg, 22 mmol, aus einer Paraffinsuspension, mit Hexan gewaschen) 4 d bei 20°C reduziert. Aus den flüchtigen Komponenten der Reaktionslösung lässt sich durch fraktionierende Kondensation Trimethylmethylenphosphoran^[8] (270 mg, 23 %, bezogen auf Gl. (6)) isolieren. Aus dem Rückstand sublimieren bei 80°C/0.1 Torr L_4CoH und $L_3Co[CH_2P(CH_3)_2]$ in einer Gesamtausbeute von ca. 60 %.

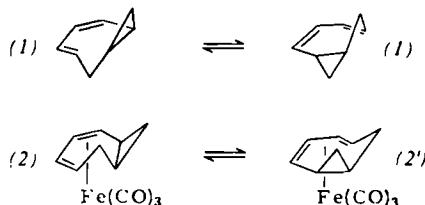
Eingegangen am 23. September 1975 [Z 327]

- [1] H.-F. Klein u. H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 944 (1975).
- [2] In einer etwa gleich schnellen Folgereaktion mit CH_3Br wird das Primärprodukt L_4CoCH_3 [1] zum Teil in $L_3Co(CH_3)_2Br$ umgewandelt [3].
- [3] H.-F. Klein u. H. H. Karsch, Chem. Ber. 108, 956 (1975).
- [4] H. H. Karsch, H.-F. Klein, C. G. Kreiter u. H. Schmidbaur, Chem. Ber. 107, 3692 (1974).
- [5] G. Wittig u. M. Schlosser, Angew. Chem. 72, 324 (1960).
- [6] A. M. Brodie, S. H. Hunter, G. A. Rodley u. C. J. Wilkins, J. Chem. Soc. A 1968, 2039.
- [7] H.-F. Klein, Angew. Chem. 82, 885 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 903 (1970).
- [8] H. Schmidbaur u. W. Tronich, Chem. Ber. 101, 604 (1968).

Entartete Butadienylcyclopropan-Umlagerung in Tricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien

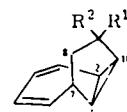
Von Klaus Heger und Wolfram Grimme^[*]

Kürzlich konnten wir zeigen, daß Bicyclo[5.1.0]octa-2,4-dien (1) oberhalb von 110°C die entartete Butadienylcyclopropan-Umlagerung eingehet und dabei von den beiden quantenmechanisch „erlaubten“ Übergangszuständen mit cisoider oder transoider Konformation ausschließlich den letzteren wählt^[11]. Dagegen erfährt sein Tricarbonyleisen-Komplex (2), in dem die cisoide Konformation fixiert ist, die formal gleiche Umlagerung bereits bei 90°C^[12]. Das Metall senkt hier offenbar die Aktivierungsschwelle für den geometrisch ungünstigeren Prozeß.

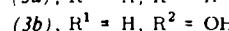


Wir berichten hier über die Butadienylcyclopropan-Umlagerung in Tricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien (3a), dessen cisoide Geometrie durch die Ethanobrücke festgelegt ist; an dieser Umlagerung nimmt kein Metall teil. Tricyclo[5.3.0.0^{2,10}]deca-3,5-dien-9-ol (3b)^[3] liefert mit Thionylchlorid und Tri-n-butylamin in Ether das Chlorid (3c), das ohne weitere Reinigung mit Lithiumtetrahydridoaluminat in siedendem Tetrahydrofuran reduziert wurde. Die gaschromatographische Trennung (3 m, 20 % Reoplex auf Kieselgur, 45 ml He/min, 120°C) des gebildeten Kohlenwasserstoffgemisches lieferte (3a) [17%]

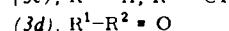
bez. auf (3b), Retentionszeit 7 min; NMR ($CDCl_3$, TMS intern): $\tau = 3.8$ (m) (2 olefin. H), 4.2 (m) (2 olefin. H), 6.9 (m) (7-H), 7.7–9.0 ppm (m) (7 aliphat. H); UV (Dioxan): $\lambda_{max} = 267$ nm ($\epsilon = 4100$) neben den Tetrahydroazulenelen (4), (5) und (6), die durch Umlagerung des Chlorids (3c) entstanden sein dürften.



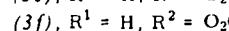
(3a), $R^1 = H$, $R^2 = H$



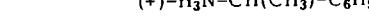
(3b), $R^1 = H$, $R^2 = OH$



(3c), $R^1 = H$, $R^2 = Cl$



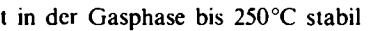
(3d), $R^1 = R^2 = O$



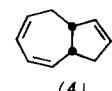
(3e), $R^1 = H$, $R^2 = O_2C-C_6H_4-CO_2H$



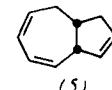
(3f), $R^1 = H$, $R^2 = O_2C-C_6H_4-CO_2O^-$



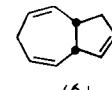
(+)- $H_3N^+-CH(CH_3)-C_6H_5$



(4)



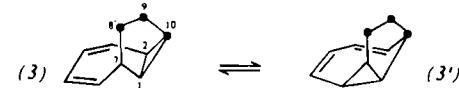
(5)



(6)

(3a) ist in der Gasphase bis 250°C stabil – die entartete Umlagerung wird an ihm nicht deutlich – und lagert sich bei höherer Temperatur einheitlich in (6) um. Eine Homopentadienyl-Wasserstoffverschiebung des *endo*-ständigen 9-H bietet sich für diesen Prozeß an.

Die Aufdeckung der Butadienylcyclopropan-Umlagerung gelang an der markierten Verbindung [D_5]-^(3a) (die stark gezeichneten Positionen sind deuteriert), die auf konventionellem Weg erhalten wurde: Beim H,D-Austausch des 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylmethyl-(diazomethyl)ketons^[3] in [OD]-Ethanol (20°C, pH=9) wird die Diazomethylposition markiert, die in [D_5]-^(3a) zur Position 10 wird. Durch den gleichen Prozeß (20°C, pH=14) werden in (3d) die beiden α -ständigen Methylenprotonen (8-H) ausgetauscht. Unter Verwendung von LiAlD₄ bei der anschließenden stufenweisen Reduktion des Ketons [D_3]-^(3d) gelangt man zu [D_5]-^(3a) [NMR ($CDCl_3$, TMS intern): olefin. H wie in (3a), $\tau = 6.92$ (t) (7-H), 8.4 (m) (1-H), 8.8 ppm (m) (2-H)^[14]]. Oberhalb von 200°C geht [D^5]-^(3a) in der Gasphase die Butadienylcyclopropan-Umlagerung zu seinem Markierungsisomer [D_5]-^(3'a) ein, mit dem es ein Gleichgewicht bildet [NMR ($CDCl_3$, TMS intern): olefin. H wie in (3a), $\tau = 6.92$ (verbreitertes t) (0.5 7-H), 8.4 (m) (1-H), 8.8 ppm (m) (2-H und 0.5 10-H)^[14]].



Die für [D_5]-^(3a) durch Isotopenmarkierung nachgewiesene Umlagerung überführt (3a) in sein Spiegelbild (3'a). Wir haben ihre Kinetik wegen des unergiebigen Zugangs zu (3a) mit Vorteil polarimetrisch ermittelt: (3b) wurde mit Phthalsäureanhydrid in Pyridin in den Halbester (3e) (40 %, $F_p = 117$ –119°C) überführt, der mit (+)- α -Phenylethylamin in Ethanol-Hexan (1:1) das Salz (3f) (79 %, $F_p = 132$ –135°C) liefert. Nach viermaligem Umkristallisieren aus Ethanol-Hexan (1:1) verbleibt eine konstant schmelzende Fraktion (46 %, $F_p = 141$ –142°C), deren Spaltung mit 5proz. Salzsäure zum Halbester (−)-(3e)^[15] führt (75 %, $F_p = 119$ –121°C). Reduktion mit LiAlH₄ in Ether ergibt den Alkohol (−)-(3b) [97 %, $[\alpha]_D^{20} = -34.5^\circ$ (in $CHCl_3$)], der wie oben in das Chlorid überführt und reduziert wird. Nach gaschromatographischer Auf trennung des Produktgemisches erhält man (−)-(3a) [14 %, $[\alpha]_D^{25} = -10.0^\circ$, $[\alpha]_{407.7}^{20} = -19.5^\circ$ (jeweils in *n*-Dodecan)].

[*] Dipl.-Chem. K. Heger und Dr. W. Grimme
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 41, Greinstraße 4