

Tabelle 1. Spektroskopische Eigenschaften von (3) und (5) [13].

(3): $F_p = 185^\circ\text{C}$ (Zers.); $\lambda_{\max}$ (Ethanol) = 267 (log $\epsilon = 4.24$ ), 286 (Schulter/4.20), 321 (Schulter/4.28), 331 (4.33), 393 (Schulter/3.66), 424 (Schulter/3.86), 470 (4.09) nm; $\lambda_{\min} = 258$ (4.22), 298 (4.13), 368 (3.52) nm. IR (CHCl <sub>3</sub> ): 2200 (CN), 1740 (Acetat), 1575/1507 (Chromophor) $\text{cm}^{-1}$ . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 1.23/1.32/1.43/1.45/1.46/1.51$ (6s/6CH <sub>3</sub> ); 2.16 (s/CH <sub>3</sub> COO), 1.9–2.6 (m/CH <sub>2</sub> ), 2.86/2.98 (AB-System/ $J = 19\text{ Hz/CH}_2$ ), 3.17 (s/CH <sub>2</sub> ), 3.32 (s/CH <sub>2</sub> ), 3.0–3.5 (m/CH <sub>2</sub> ), 4.82/5.22 (AX-System/ $J = 2\text{ Hz/CH}_2$ ), 5.87 (m/CH), 6.02/6.40 (2s/CH=) ppm. MS (130°C): $m/e = 483$ (71 %/ $M^+ - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$ ), 481 (68 %/ $M^+ - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2$ ), 468 (100 %/ $M^+ - \text{HClO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3$ ).
(5): $F_p > 250^\circ\text{C}$ ; $\lambda_{\max}$ (Ethanol) = 268 (Schulter/log $\epsilon = 4.19$ ), 282 (4.23), 307 (flach/4.16), 320 (Schulter/4.15), 372 (4.17), 477 (3.68), 578 (3.74) nm; $\lambda_{\min} = 337$ (4.06), 440 (3.62), 514 (3.62) nm. IR (CHCl <sub>3</sub> ): 2210 (CN), 1625, 1610, 1575, 1555 (stark), 1500 (stark) $\text{cm}^{-1}$ . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl <sub>3</sub> ): $\delta = 1.10/1.15/1.19/1.33/1.35/1.42$ (6s/6CH <sub>3</sub> ), 2.56/2.78 (AB-System/ $J = 18\text{ Hz/CH}_2$ ), 2.80 (s/CH <sub>2</sub> ), 3.14 (s/CH <sub>2</sub> ), 4.40/4.95 (AX-System/ $J = 2\text{ Hz/CH}_2$ ), 5.56 (s/2CH=), 6.05/6.26/6.38 (3m/Pyrrol-CH) ppm. MS (<160°C): $m/e = 483$ (45 %/ $M^+$ mit $^{58}\text{Ni}$ ), 468 (100 %/ $M^+ - \text{CH}_3$ mit $^{58}\text{Ni}$ ).
UV/VIS von (5) [oder (6a)] in CF <sub>3</sub> COOH: $\lambda_{\max} = 315$ (4.26), 330 (4.26), 408 (Schulter/3.89), 438 (Schulter/4.06), 452 (4.19) nm; $\lambda_{\min} = 284$ (3.95), 324 (4.25), 360 (3.47) nm. $^1\text{H-NMR}$ (CF <sub>3</sub> COOH): $\delta = 1.05$ (s/CH <sub>3</sub> ), 1.39 (s/CH <sub>3</sub> ), 1.44 (s/CH <sub>3</sub> ), 1.49 (s/3 CH <sub>3</sub> ), 1.57 (s/CH <sub>3</sub> ), 3.02/3.40 (AB-System/ $J = 18\text{ Hz/CH}_2$ ), 3.32 (s/CH <sub>2</sub> ), 3.46 (s/CH <sub>2</sub> ), 4.91 (s breit/H an C-19), 6.16/6.46 (2s/2CH=), 7.25/7.61 (AB-System/ $J = 6\text{ Hz/CH=}$ an C-17 und C-18) ppm.

ergab das Spektrum des Cyclisierungsprodukts (6). Präparativ erzielte man die Cyclisierung (5) → (6) an einem mit Methylacetat-Essigsäure (100:1) vorbehandelten Aluminiumoxid<sup>[9]</sup> in Methylacetat-Methylenchlorid (1:1) bei Raumtemperatur<sup>[10]</sup>; das dabei mit über 90 % Ausbeute isolierte, kristalline Produkt war in seinen spektroskopischen Eigenschaften identisch mit dem früher beschriebenen<sup>[4a, 11]</sup>, durch Pyrolyse des Chlorids von (2) erhaltenen Nickel(II)-dehydrocorrinat (6)<sup>[12]</sup>.

Die Reaktion (5) → (6) wird zweifellos durch Protonierung der exocyclischen Methylidengruppe am Ring A eingeleitet, woran die eigentliche Cyclisierungsstufe (5a) → (6a) sich anschließt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Edukts (5) in Trifluoressigsäure entspricht der Konstitution des Zwischenprodukts (6a); es ist deutlich verschieden vom  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (6) in Trifluoressigsäure, welches der Konstitution (7) entspricht<sup>[4]</sup>. Es liegt hier der bemerkenswerte Fall vor, daß sich zwei Protonierungsformen eines Pyrrolderivates separat beobachten lassen; von den vier möglichen C-Protonierungen des Pyrrolkerns in (6) dürfte jene zu (7) die kinetisch und thermodynamisch bevorzugte sein.

Eingegangen am 28. März 1977 [Z 706]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60502-84-3 / (2): 62447-47-6 / (3): 62415-59-2 / (4): 62448-23-1 / (5): 62415-57-0 / (6): 62415-27-4 / (6a): 62415-56-9 / (7): 62448-21-9.

- [1] R. Bonnett, V. M. Clark, A. Giddey, A. R. Todd, J. Chem. Soc. 1959, 2087; A. W. Johnson in: Vitamin B<sub>12</sub> and Intrinsic Factor; 2. Europäisches Symposium über Vitamin B<sub>12</sub>. Enke-Verlag, Stuttgart 1962, S. 1; A. Eschenmoser, Pure Appl. Chem. 7, 297 (1963); R. B. Woodward, ibid. 17, 519 (1968).
- [2] A. W. Johnson, Chem. Br. 3, 253 (1967); Pure Appl. Chem. 28, 195 (1971); Chem. Soc. Rev. 4, 1 (1975); Phil. Trans. Roy. Soc. B 273, 319 (1976); A. Eschenmoser, Pure Appl. Chem. 20, 1 (1969); Q. Rev. Chem. Soc. 24, 366 (1970); Pure Appl. Chem. Suppl. IUPAC Congress Boston 2, 69 (1971); Naturwissenschaften 61, 513 (1974); Chem. Soc. Rev. 5, 377 (1976).
- [3] a) A. I. Scott, Tetrahedron 31, 2639 (1975); b) Heterocycles 2, 125 (1974); Science 184, 760 (1974).
- [4] a) B. Kräutler, A. Pfaltz, R. Nordmann, K. O. Hodgson, J. D. Dunitz, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 59, 924 (1976); b) B. Kräutler, Dissertation, ETH Zürich 1977 („Eine elektrochemische Redox-Simulation der lichtinduzierten A/D-Secocorrin → Corrin-Cycloisomerisierung“). Jura-Verlag, Zürich 1977.
- [5]  $1.26 \pm 0.2\text{ V}$ , Pt-Elektrode, 0.1 N Kalomel-Bezugselektrode, LiClO<sub>4</sub>, in Acetonitril-Acetanhydrid-Essigsäure (30:3:1) unter Argon. Einzelheiten siehe [4b], S. 224.

- [6] Der Dihydrocorphin-Komplex (4) wird zum Hauptprodukt, wenn man (1) bei Raumtemperatur (statt 0°C) oxidiert (vgl. [4b], S. 230). UV/VIS von (4) in CH<sub>3</sub>OH:  $\lambda_{\max} = 269$  (log  $\epsilon = 4.27$ ), 333 (4.53), 395 (3.81), 421 (3.79), 506 (4.00) nm [4b].
- [7] DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (vgl. H. Oediger, F. Möller, K. Eiter, Synthesis 1972, 591). Behandlung von (3) in Pyridin bei Raumtemperatur ergab hauptsächlich das Dihydrocorphin-Derivat (4).
- [8] Kieselgel 60, Merck.
- [9] Aluminiumoxid Woelm, zur Chromatographie, sauer, Aktivität III.
- [10] Vgl. V. Rasetti, Dissertation, ETH Zürich, in Vorbereitung.
- [11] Vgl. A. Pfaltz, Dissertation, ETH Zürich, in Vorbereitung.
- [12] Die Konstitution von (6) ist von Prof. K. Hodgson (Stanford University) durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt worden.
- [13] Die spektroskopischen Eigenschaften von (6) und (7) finden sich in [4a], jene von (4) in [4b]. Von den Verbindungen (3), (4), (5) und (6) sind stimmende Analysenwerte erhalten worden.

## Difluorooxobrom(v)-Ion, BrOF<sub>2</sub><sup>+</sup> [\*\*]

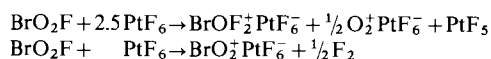
Von Manfred Adelhelm und Eberhard Jacob [\*\*]

Durch Umsetzung von Chlorylfluorid ClO<sub>2</sub>F mit Platinhexafluorid ist *Christe*<sup>[1]</sup> erstmals die Synthese des Kations ClO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> mit Chlor(VII) gelungen. Nachdem auch die Oxidationsstufe +VII des Broms gefunden wurde<sup>[2]</sup> und das wenig stabile Bromylfluorid BrO<sub>2</sub>F durch Cokondensation mit SbF<sub>5</sub> zu einem Fluoroantimonat von BrO<sub>2</sub><sup>+</sup> umgesetzt werden konnte<sup>[3]</sup>, haben wir versucht, BrO<sub>2</sub>F mit PtF<sub>6</sub> zum unbekannten BrO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>+</sup> zu oxidieren.

Bromylfluorid und Platinhexafluorid wurden im Vakuum bei –196°C in einer Tieftemperatur-Infrarotküvette cokondensiert und durch Erwärmen auf –120°C zur Reaktion gebracht. Der bei Raumtemperatur rotbraune Film zeigte neben den Absorptionen von PtF<sub>6</sub><sup>–</sup> und PtF<sub>5</sub> weitere vier Banden<sup>[4]</sup>: 1052 (1002) sst, 930 (890) m, 365 (355) sst, 315 (304) m. Beim langsamen Erhitzen auf 110°C änderte sich die Farbe nach senfgelb; die Absorptionsbande bei 930 (890)  $\text{cm}^{-1}$  – die der stärksten Bande von BrO<sub>2</sub><sup>+</sup><sup>[3]</sup> zuzuordnen ist – verschwand. In Reaktionsgefäßen aus Teflon PFA oder Edelstahl konnte im präparativen Maßstab gearbeitet werden<sup>[5]</sup>. Wir erhielten ein bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluß längere Zeit stabiles, braunes bis gelb-braunes Produkt. Sein IR-Spektrum war mit dem der dünnen Filme identisch.

Durch Umsetzung des feingepulverten Produkts mit überschüssigem Nitrylfluorid bei –78°C und anschließendes Abpumpen lassen sich die Oxidfluoride BrOF<sub>3</sub> und BrO<sub>2</sub>F gewinnen, die IR-spektroskopisch identifiziert wurden<sup>[6]</sup>. Durch Cokondensation der Oxidfluoride mit Arsenpentafluorid in der IR-Tieftemperaturküvette wurden Spektren erhalten, die die vier oben genannten Banden des BrO<sub>2</sub>F/PtF<sub>6</sub>-Reaktionsprodukts enthielten. Hauptprodukt der Umsetzung von BrO<sub>2</sub>F mit PtF<sub>6</sub> ist daher das neue BrOF<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion<sup>[7]</sup>.

Offenbar laufen folgende Reaktionen ab:



Die Nebenreaktion unter Bildung von BrO<sub>2</sub><sup>+</sup> kann durch überschüssiges PtF<sub>6</sub> stark zurückgedrängt werden.

[\*] Dr. M. Adelhelm  
Abteilung Chemie der Pädagogischen Hochschule  
Reuteallee 46, D-7140 Ludwigsburg

Dr. E. Jacob  
M.A.N., Neue Technologie  
Dachauer Straße 667, D-8000 München

[\*\*] Tieftemperaturcokondensation von Fluorverbindungen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: E. Jacob, R. Opferkuch, Angew. Chem. 88, 190 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 158 (1976).

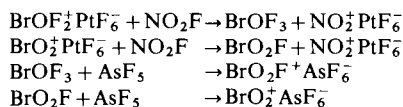


Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der IR-Messungen. Die Zuordnung wird entsprechend den Grundschiwungen des isoelektronischen  $\text{SeOF}_2^{[8]}$  vorgeschlagen.

Tabelle 1. Grundschiwungen von  $\text{BrOF}_2^+$  und gasförmigem  $\text{SeOF}_2$  [ $\text{cm}^{-1}$ ].

	$\text{SeOF}_2$ [8]	$\text{BrOF}_2^+$ [a]	$\text{Br}^{18}\text{OF}_2^+$ [b]	Intensität
$\nu_1(\text{A}')$	1049	1062	1002	sst
$\nu_2(\text{A}')$	667	655		st
$\nu_3(\text{A}')$	362	365	355	sst
$\nu_4(\text{A}')$	253	290		s
$\nu_5(\text{A}'')$	637	630		st
$\nu_6(\text{A}'')$	282	315	304	m

[a]  $\text{BrOF}_2^+ \text{AsF}_6^-$ , dünner Film bei  $-78^\circ\text{C}$ .

[b]  $\text{Br}^{18}\text{OF}_2^+ \text{PtF}_6^-$ , Pulver, gepreßt zwischen  $\text{AgBr}$ -Fenstern.

Während sich also  $\text{ClO}_2\text{F}$  durch  $\text{PtF}_6$  zu  $\text{ClO}_2\text{F}_2^+$  oxidieren läßt<sup>[1]</sup>, führt die analoge Reaktion mit  $\text{BrO}_2\text{F}$  nicht zu  $\text{BrO}_2\text{F}_2^+$ , sondern zu  $\text{BrOF}_2^+$  und  $\text{O}_2^+$ . Das scheint bisher der einzige Fall zu sein, in dem aus einem Oxidfluorid der Sauerstoff durch  $\text{PtF}_6$  partiell eliminiert wird. Die vollständige Abspaltung des Sauerstoffs durch  $\text{PtF}_6$  wurde bei  $\text{XeOF}_4$  beobachtet<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 5. April 1977 [Z 712]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{BrOF}_2^+$ : 62521-26-0 /  $\text{Br}^{18}\text{OF}_2^+$ : 62521-27-1 /  $\text{BrO}_2\text{F}$ : 22585-64-4 /  $\text{PtF}_6$ : 13693-05-5 /  $\text{NO}_2\text{F}$ : 10022-50-1.

- [1] K. O. Christe, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 8, 453 (1972); K. O. Christe, R. D. Wilson, E. C. Curtis, Inorg. Chem. 12, 1358 (1973).
- [2] E. H. Appelman, J. Am. Chem. Soc. 90, 1900 (1968); E. H. Appelman, M. H. Studier, ibid. 91, 4561 (1969); R. J. Gillespie, G. J. Schrobilgen, Inorg. Chem. 13, 1230 (1974).
- [3] E. Jacob, Angew. Chem. 88, 189 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 158 (1976).
- [4] Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ ; in Klammern die Werte für das mit  $\text{Br}^{18}\text{O}_2\text{F}$  (ca. 98%  $^{18}\text{O}$ ) gewonnene Produkt.
- [5] Zur Arbeitstechnik siehe [3].
- [6]  $\text{BrOF}_3$ : R. Bougon, T. B. Huy, C. R. Acad. Sci. Ser. C 283, 461 (1976);  $\text{BrO}_2\text{F}$ : E. Jacob, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [7] Unabhängig von uns haben R. J. Gillespie und P. Spekkens sowie R. Bougon das  $\text{BrOF}_2^+$ -Ion durch Umsetzung von  $\text{BrOF}_3$  mit Lewis-Säuren erhalten: R. J. Gillespie, Vortrag, 6. Eur. Fluorsymp., Dortmund, 28. März bis 1. April 1977; R. Bougon, 6. Eur. Fluorsymp., persönliche Mitteilung.
- [8] L. E. Alexander, I. R. Beattie, J. Chem. Soc. A 1972, 1745.
- [9] K. O. Christe, R. D. Wilson, J. Fluorine Chem. 7, 356 (1976).

## Phenyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-arsan, ein Arsan mit isolierter $\text{As}=\text{C}$ -Bindung<sup>[\*\*]</sup>

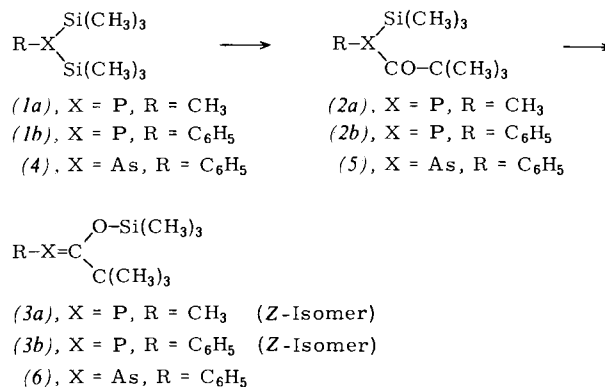
Von Gerd Becker und Gerhard Gutekunst<sup>[\*]</sup>

P-Alkyl- oder -arylbis(trimethylsilyl)phosphane (1) reagieren in Cyclopentan mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid (Pivaloylchlorid) unter Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch den Acylrest<sup>[1]</sup>. Die Produkte (2) sind nur unterhalb  $0^\circ\text{C}$  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.

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



Durch Übertragung dieser Reaktionen auf As-Alkyl- oder -arylbis(trimethylsilyl)arsane (4) ist uns erstmals die Synthese nichtcyclischer Verbindungen mit isolierter  $\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung gelungen<sup>[2]</sup>. 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)propyliden]arsan (6) läßt sich  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen. Die vom Kohlenstoffatom der  $\text{C}(\text{O})$ -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  $\text{C}=\text{O}$ - und  $\text{As}=\text{C}$ -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<sup>[1]</sup>.

Tabelle 1. Charakteristische  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von (5) und (6) im Vergleich mit entsprechenden Methyl- und Phenylphosphanen. Chemische Verschiebungen in  $\delta$ -Werten [ppm] rel. TMS ext., positiv nach tieferem Feld; Fehlergrenze:  $\delta^1\text{H}$ :  $\pm 0.1$  ppm,  $\delta^{13}\text{C}$ :  $\pm 1.0$  ppm (ohne Lösungsmittel).

	$\text{C}(\text{O})$ $^{13}\text{C}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $^{13}\text{C}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $^{13}\text{C}$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ $^1\text{H}$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $^{13}\text{C}$	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ $^1\text{H}$
(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  $1701\text{ cm}^{-1}$ , den Valenzschwingungen der  $\text{C}-\text{O}$ - und  $\text{Si}-\text{O}$ -Einfachbindungen in