

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

Tabelle 1. Grundschwingungen 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 AgBr-Fenstern.

Während sich also  $\text{ClO}_2\text{F}$  durch  $\text{PtF}_6$  zu  $\text{ClO}_2\text{F}_2^+$  oxidieren lässt<sup>[11]</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>.

Ein 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>

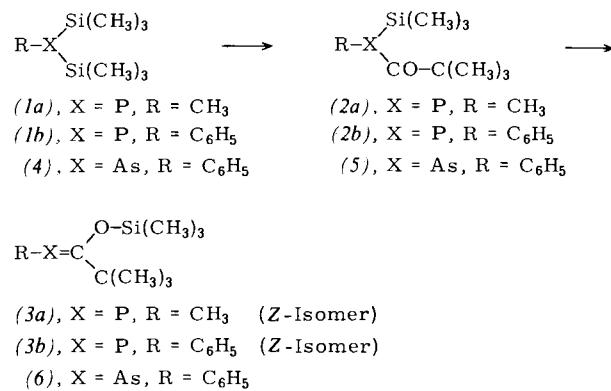
Von Gerd Becker und Gerhard Gutekunst<sup>[\*]</sup>

$\text{P}$ -Alkyl- oder  $\text{ArYl}$ -bis(trimethylsilyl)phosphane (1) reagieren in Cyclopentan mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid (Pivaloylchlorid) unter Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch den Acylrest<sup>[11]</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  $\text{As}$ -Alkyl- oder  $\text{ArYl}$ -bis(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>[11]</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:  $^1\text{H}$ :  $\pm 0.1$  ppm,  $^{13}\text{C}$ :  $\pm 1.0$  ppm (ohne Lösungsmittel).

|      | $\text{C}(\text{O})$<br>$^{13}\text{C}$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$<br>$^{13}\text{C}$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$<br>$^1\text{H}$ | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$<br>$^{13}\text{C}$ | $^1\text{H}$ |       |
|------|---|--|---|---|--------------|-------|
| (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

(6) Banden bei 1043 bzw.  $762\text{ cm}^{-1}$ <sup>[11]</sup> zugeordnet. Wie das kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekulargewicht und das Massenspektrum zeigen, ist (6) monomer.

Die Anordnung der Substituenten an der As=C-Doppelbindung kann nur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Modellbetrachtungen sprechen für das Vorliegen von Z-Isomeren, in denen die Aryl- und die Trimethylsiloxy-Gruppe sich auf der gleichen Seite befinden.

#### Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 22.4 g (75.1 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)arsan und 9.1 g (75.5 mmol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid in 25 ml Cyclopentan wird 12 h bei 4 °C gehalten. Der Reaktionsablauf wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Nach Abdampfen aller bei –20 °C flüchtigen Komponenten bleibt nahezu reines (5) zurück. Die Umlagerung zu (6) ist nach 12 h bei 50 °C beendet: Rötliche Flüssigkeit,  $K_p = 82$  bis 86 °C/5 · 10<sup>–2</sup> Torr; quantitative Ausbeute.

Eingegangen am 13. April 1977 [Z 715]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 60820-22-6 / (3a): 60820-26-0 / (3b): 60820-29-3 / (4): 38003-96-2 / (5): 62533-62-4 / (6): 62533-63-5 / 2,2-Dimethylpropionylchlorid: 3282-30-2.

[1] G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976).

[2] Bereits bekannte As=C-Systeme: P. Jutzi, Angew. Chem. 87, 269 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 232 (1975).

#### Homologisierung von Aldehyden und Ketonen zu Thiiranen oder S-Vinyl-thiocarbamaten über 2-Alkylimino-1,3-oxathiolane<sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Hoppe und Rainer Follmann<sup>[\*]</sup>

Vor einiger Zeit berichteten wir über die Metallierung von N-Alkyl- (oder N-Aryl)imino-dithiokohlensäure-dialkylestern vom Typ (1) zu den Lithium-Verbindungen und deren Umsetzung mit Carbonylverbindungen (2) zu  $\beta$ -Thiolalkanolen (3) oder zu 2-Alkyl- (bzw. 2-Aryl)imino-1,3-oxathiolanen (4)<sup>[11]</sup>. Bei der Aufarbeitung hatten wir in einigen Fällen die Bildung von Thiiranen (8) beobachtet<sup>[11]</sup>. Da allgemeinere Synthesen für Thiirane<sup>[22]</sup>, bei denen zugleich die (C-2)-(C-3)-Bindung

geschaffen wird, rar sind<sup>[3]</sup>, bauten wir diese Folgereaktion weiter aus.

Zur Erhöhung der Reaktivität wurden die 2-Methylimino-1,3-oxathiolane (4) [erhalten aus (1a) oder (1b) und der Carbonylverbindung (2)<sup>[11]</sup>] mit Methyliodid in Nitromethan zu den Immoniumiodiden (5) alkyliert und dann mit Natriumethanolat in Ethanol zu den Thiiranen (8) (vgl. Tabelle 1) und Ethyl-N,N-dimethylcarbamat (6) gespalten.

Vermutlich tritt intermediär das  $\beta$ -Iodthiolat (7) auf. Argument für diese (oder eine verwandte) Zwischenstufe ist, daß die Reaktion 5-(cyclo)alkyl-substituierter Imino-1,3-oxathiolane<sup>[4]</sup> unter weitgehender Retention<sup>[5]</sup> der relativen Konfiguration an C-2 und C-3 in (8), bezogen auf C-4 und C-5

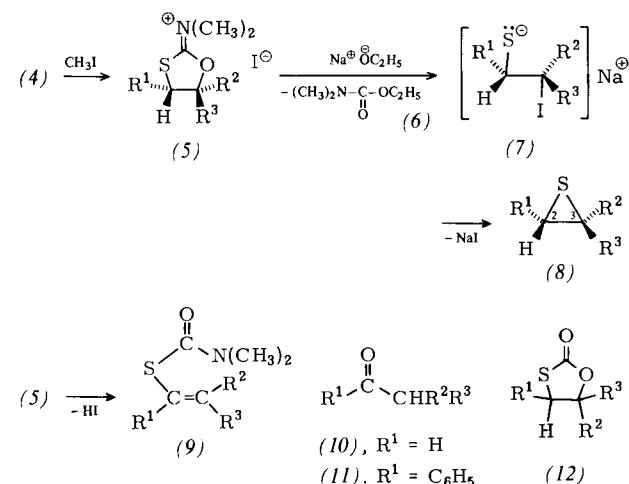
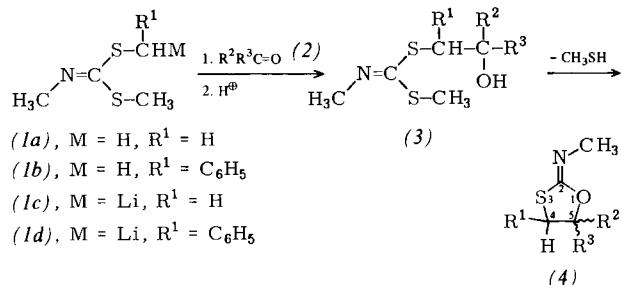


Tabelle 1. Dargestellte 2-Methylimino-1,3-oxathiolane (4), Thiiran (8) und S-Vinyl-N,N-dimethylthiocarbamate (9).

| (1)  | $\text{R}^1$           | (2)  | $\text{R}^2$  | $\text{R}^3$  | (4) [a] | Ausb. [%]<br>[cis:trans] | (8) [a] | Ausb. [%]<br>[cis:trans] | (9) [a]    | Ausb. [%] |
|------|------------------------|------|---------------|---|---------|--------------------------|---------|--------------------------|------------|-----------|
| (1a) | H                      | (2a) | H             | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$   | (4a)    | 59                       | (8a)    | 92                       |            |           |
| (1a) | H                      | (2b) | H             | Cyclohex-3-enyl   | (4b)    | 63                       | (8b)    | 82                       |            |           |
| (1a) | H                      | (2c) | H             | $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ | (4c)    | 59                       | (8c)    | 88                       |            |           |
| (1a) | H                      | (2d) | $\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3$   | (4d)    | 54                       |         |                          | (9d)       | 64        |
| (1a) | H                      | (2e) | $\text{CH}_3$ | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$   | (4e)    | 51                       |         |                          | (9e)       | 60        |
| (1a) | H                      | (2f) | $\text{CH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_5$  | (4f)    | 67                       |         |                          | (9f)       | 81        |
| (1a) | H                      | (2g) | $\text{CH}_3$ | $\beta$ -Naphthyl   | (4g)    | 56                       | (8g)    | 45                       |            |           |
| (1b) | $\text{C}_6\text{H}_5$ | (2h) | H             | $\text{C}(\text{CH}_3)_3$   | (4h)    | 62 [50:50]               | (8h)    | 50 [b] [5:95]            |            |           |
| (1b) | $\text{C}_6\text{H}_5$ | (2b) | H             | Cyclohex-3-enyl   | (4i)    | 82 [10:90][c]            | (8i)    | 91 [9:91]                |            |           |
|      |                        |      |               |   |         | aus cis-(4i):            |         | 71 [d] [95:5]            |            |           |
| (1b) | $\text{C}_6\text{H}_5$ | (2i) | H             | $\text{C}_6\text{H}_5$  | (4k)    | 74 [57:43]               | (8k)    |                          | 60 [57:43] |           |
|      |                        |      |               |   |         | aus trans-(4k):          |         |                          |            |           |
| (1b) | $\text{C}_6\text{H}_5$ | (2d) | $\text{CH}_3$ | $\text{CH}_3$   | (4l)    | 84                       | (8l)    | 71                       | (9l)       | 78        |

[a]  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren belegen die Strukturen. Neue Verbindungen (4), (8), (9) und (12) ergaben korrekte CH-Analysen. [b] Daneben wurden 24% cis-(12h) isoliert. [c] Kristallisierte Fraktion, im Rohprodukt cis:trans = 35:65. [d] Neben 25% cis-(12i).

[\*] Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. R. Follmann  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese, 11. Mitteilung. – 10. Mitteilung: D. Hoppe, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1843.

in (4), verläuft. So lieferte trans-(4i) das trans-Thiiran (8i) ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $\text{CDCl}_3$ :  $\tau = 6.37$  und  $7.08$ ,  $^2\text{J} = 5.2\text{ Hz}$ ), während cis-(4i) zu über 95 % cis-(8i) ( $\tau = 5.89$  und  $7.04$ ,  $^2\text{J} = 7.0\text{ Hz}$ )<sup>[6]</sup> ergab. trans-4,5-Diphenyl-1,3-oxathiolan (4k) hingegen reagiert weniger stereoselektiv zu einem 57:43-Gemisch von cis- und trans-Stilbensulfid (8k).