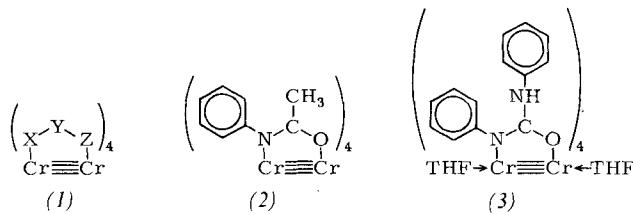


den oder zeigen eine Kettenstruktur mit kurzen intermolekularen Cr—O-Abständen<sup>[2]</sup>. Alle anderen Komplexe der allgemeinen Struktur (1) weisen „superkurze“ (<1.90 Å) CrCr-Bindungen auf, der Brückenligandentyp variiert von Aren-<sup>[3]</sup> über Heteroaren-<sup>[4]</sup> bis zu Ylid-<sup>[5]</sup> und Carboxamid-Anionen<sup>[6]</sup>. Diese Moleküle zeigen keinerlei axiale Koordination.



Der kurze Abstand Cr<sup>4+</sup>Cr von 1.873(4) Å in Tetraacetanilidodichrom (2)<sup>[6]</sup> ließ vermuten, daß *allein* die An- oder Abwesenheit axialer Liganden maßgeblich für die enorme Variabilität der CrCr-Bindungslänge in Cr<sup>4+</sup>-Komplexen sein könnte<sup>[6]</sup>. Zur Klärung dieses Problems haben wir unsere Untersuchungen an Verbindungen mit Carboxylat-ähnlichen Liganden fortgesetzt.

Im folgenden berichten wir über die Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von Tetracarbanilidodichrom(II), das sich bei der Reaktion von Carbanilanolithium mit Dichromtetraacetat in Tetrahydrofuran (THF) bildet. Kristalle wurden durch Diffusion (THF/n-Hexan) erhalten. Abbildung 1 zeigt die molekulare Struktur der Cr<sub>2</sub>[PhNC(NHPh)O]<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub>-Einheit (3)<sup>[7]</sup>.

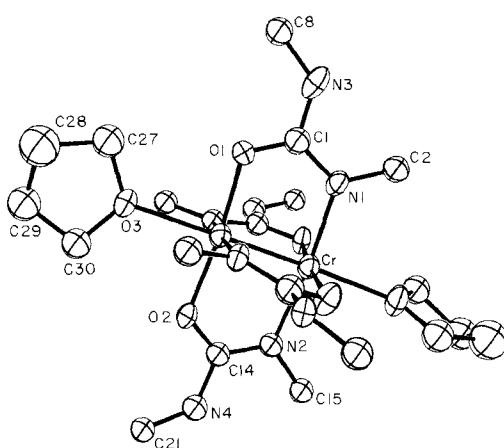


Abb. 1. Struktur von Cr<sub>2</sub>[PhNC(NHPh)O]<sub>4</sub>·2THF (3) im Kristall. Von den acht Phenylgruppen ist jeweils nur ein Kohlenstoffatom eingezeichnet.

Der wesentliche Unterschied zwischen (3) und der sonst sehr ähnlichen Verbindung (2) besteht im Einfluß von zwei relativ fest gebundenen THF-Molekülen in den axialen Positionen von (3); der Cr—O'(THF)-Abstand beträgt 2.350(5) Å.

Dieser Beitrag von koordinierten Lösungsmittelmolekülen verlängert den Cr<sup>4+</sup>Cr-Abstand um 0.37 Å, von 1.873(4) Å in (2) auf 2.246(2) Å in (3).

Weitere wichtige Bindungslängen und -winkel sind: Cr—O 1.993(6), Cr—N 2.093(7) Å; Cr—Cr—O'(THF) 178.2(2), Cr—Cr—O 93.8(2), Cr—Cr—N 86.5(2)°. Ein Vergleich mit (2)<sup>[6]</sup> macht die schwächere Bindung zu den Brückenliganden in (3) deutlich.

Die enorme Verlängerung der CrCr-Vierfachbindung in (3) gegenüber (2) bei sonst sehr ähnlichem Ligandentyp bestätigt die Vermutung, daß axiale Koordination wesentlich die Länge (und Stärke) der Cr—Cr-Bindung bestimmt oder zumindest bestimmen kann; der im Vergleich zu typischen

Carboxylaten ( $d_{\text{CrCr}} \approx 2.35$  Å)<sup>[2]</sup> immer noch etwas kürzere Abstand ist vermutlich auf die größere Basitität des Carboxanilid-Anions zurückzuführen. Weitere experimentelle sowie theoretische Studien<sup>[8]</sup> sind erforderlich, um die Effekte von axialen und brückenbildenden Liganden gegeneinander abzugrenzen und so den Mechanismus der Variabilität der Chrom-Chrom-Vierfachbindung zu verstehen.

Eingegangen am 13. August 1979 [Z 324]

- [1] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, J. Am. Chem. Soc. 92, 2926 (1970); Acta Crystallogr. B 27, 1664 (1971). Der formal ähnliche Tetraallyl-Komplex besitzt eine andersartige Struktur: G. Albrecht, D. Stock, Z. Chem. 7, 321 (1967); T. Aoki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 545 (1969).
- [2] a) F. A. Cotton, M. W. Extine, G. W. Rice, Inorg. Chem. 17, 176 (1978); b) F. A. Cotton, G. W. Rice, ibid. 17, 688 (1978); c) ibid. 17, 2004 (1978).
- [3] F. A. Cotton, S. Koch, K. Millar, J. Am. Chem. Soc. 99, 7372 (1977).
- [4] F. A. Cotton, P. E. Fanwick, R. H. Niwander, J. C. Sekutowski, J. Am. Chem. Soc. 100, 4725 (1978).
- [5] F. A. Cotton, B. E. Hanson, G. W. Rice, Angew. Chem. 90, 1015 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 953 (1978).
- [6] A. Bino, F. A. Cotton, W. Kaim, J. Am. Chem. Soc. 101, 2506 (1979).
- [7] Die rotbrauen Kristalle haben die Zusammensetzung Cr<sub>2</sub>[PhNC(NHPh)O]<sub>4</sub>·2THF·C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, die n-Hexan-Moleküle besetzen freie Plätze im Kristallgitter. Raumgruppe Pccn;  $a=24.813(5)$ ,  $b=13.408(3)$ ,  $c=18.631(3)$  Å,  $Z=4$ ; 1811 Struktur faktoren mit  $I > 3\sigma(I)$ , Verfeinerung bis  $R_1=0.0828$  und  $R_2=0.1040$ .
- [8] Vgl. M. Benard, A. Veillard, Nouv. J. Chim. 1, 97 (1977); F. A. Cotton, G. G. Stanley, Inorg. Chem. 16, 2668 (1977); M. Benard, J. Am. Chem. Soc. 100, 2354 (1978).

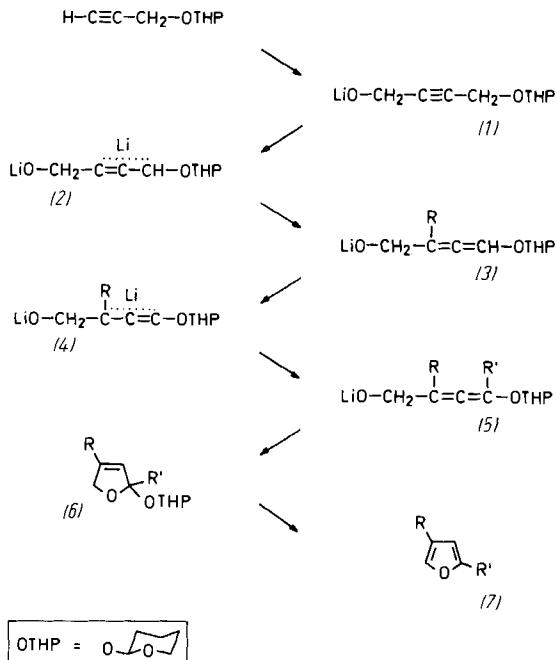
## Metallierte 2-Alkinyl- und 1,2-Alkadienyl-2-tetrahydropyran-ether: vielseitige Bausteine für Furan-Synthesen<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Stähle und Manfred Schlosser<sup>[\*]</sup>

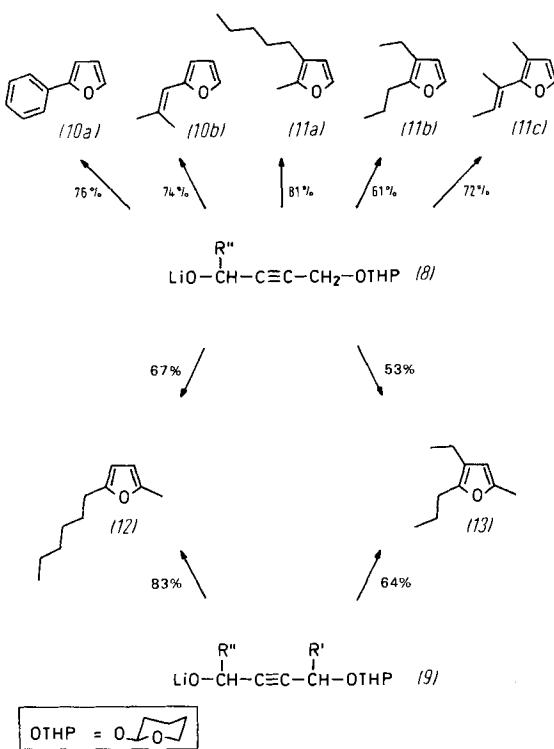
*tert*-Butyllithium metalliert Lithium-4-(2-tetrahydropyranoxy)-2-butylinolat (1) quantitativ zur Allenyl-lithium-Verbindung (2). Nebenreaktionen kommen nicht zum Zuge: weder der grundsätzlich mögliche<sup>[1]</sup> Wasserstoff/Metall-Austausch an der Alkoholat-Gruppe, noch die ebenfalls bekannte Anlagerung<sup>[2]</sup> des Organometalls an die Dreifachbindung werden beobachtet. Der rasche und einsinnige Reaktionsablauf unterstreicht erneut den aktivierenden Einfluß einer Acetal-Gruppe<sup>[3,4]</sup>. Methanol protoniert (2) zum 4-(2-Tetrahydropyranoxy)-2,3-butadienolat ((3); R = H); Einwirkung von Hexyliodid oder Benzylchlorid liefert die 2-alkylierten Derivate ((3); R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Neuerliche Behandlung mit *tert*-Butyllithium führt wiederum zu Allenyl-lithium-Verbindungen (4), die mit Alkylihalogeniden zu 4-alkylierten 4-(2-Tetrahydropyranoxy)-2,3-butadienolaten ((5): R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>; R' = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>) reagieren. Die Allenyl-ether (3) und (5) lassen sich mit verdünnter Säure hydrolyseren und – vermutlich über die Zwischenstufe eines 2-(2-Tetrahydropyranoxy)-2,5-dihydrofurans (6) – zu mono- bzw. dialkylierten Furanen ((7a): R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R' = H, 67%; (7b): R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = H, 39%; (7c): R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, 55%; (7d): R = C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, R' = CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>, 15%) cyclisieren. Wenn gewünscht, können die Alkoholate (3) und (5) neutralisiert und die Alkohole, obgleich wenig beständig, isoliert werden. Es ist jedoch günstiger, die gesamte vielstufige Reaktionsfolge, einschließlich der Herstellung von (1) aus 2-Propinyl(2-tetrahydropyranyl)ether, Butyllithium und Formaldehyd, im Eintopfverfahren abzuwickeln.

[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, Chem. techn. M. Stähle  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekte 2.693.0.76 und 2.128.0.78).



Auf die gleiche Weise gelang es, die einfach und doppelt verzweigten Tetrahydropyranloxy-butinolate (8) [ $R' = C_6H_5$ ,  $CH=C(CH_3)_2$ ,  $CH_3$ ,  $C_3H_7$ , (*Z*)- $C(CH_3)=CHCH_3$ ] und (9) [ $R'=CH_3$ ;  $R''=C_3H_7$ ,  $C_6H_{13}$ ] in 2-mono-, 2,3- und 2,5-di- sowie 2,3,5-tri-substituierte Furane (10)-(13) umzuwandeln. Struktur und Reinheit aller Furane sind durch NMR-Spektren und Elementaranalyse gesichert<sup>[8]</sup>.



Wir kennen nur ein einziges Beispiel, das mit diesem neuen Zugang zu Furanen verwandt ist: 2-Octinyl(2-tetrahydropyranyl)ether reagiert nach Metallierung mit Benzaldehyd zu einem Produktgemisch, das sich mit Säure teilweise zu 3-Pentyl-2-phenyl-furan umsetzt<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 20. August 1979 [Z 325]

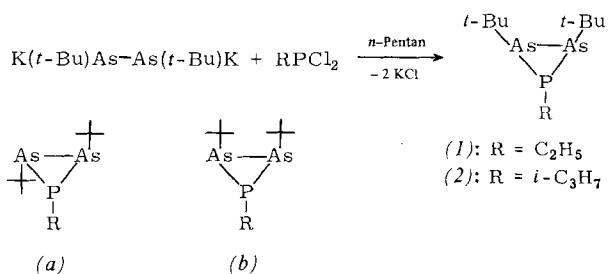
- [1] D. R. Dimmel, S. B. Gharpure, J. Am. Chem. Soc. 93, 3991 (1971).
  - [2] L. I. Olsson, A. Claesson, Tetrahedron Lett. 1974, 2161.
  - [3] Vgl. J. Hartmann, M. Stähle, M. Schlosser, Synthesis 1974, 888.
  - [4] Vgl. die erstmalige Metallierung eines 2-Alkinyl-tetrahydropyranylethers [5], 2-Alkinyl-methylethers [6] und 1,2-Alkadienyl-methylethers [7].
  - [5] F. Mercier, R. Epsztein, S. Holand, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 690.
  - [6] R. Mantione, C. R. Acad. Sci., Ser. C 268, 997 (1969).
  - [7] S. Hoff, L. Brandsma, J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 916 (1968); 88, 609 (1969).
  - [8] Detaillierte Arbeitsvorschriften aller Synthesen werden in Kürze veröffentlicht: M. Schlosser et al., Helv. Chim. Acta, im Druck.

## Phosphadiarsirane<sup>[\*\*]</sup>

Von Marianne Baudler und Dietrich Habermann<sup>[\*]</sup>  
Professor Kurt Issleib zum 60. Geburtstag gewidmet

Monocyclische Phosphor-Dreiringverbindungen sind gegenwärtig ein Schwerpunkt der präparativen Phosphorchemie<sup>[1,2]</sup>. Cyclotriphosphane ( $\text{RP}_3$ )<sup>[3]</sup>, Diphosphirane ( $\text{RP}_2\text{CR}_2$ )<sup>[4]</sup>, Diphosphasilirane ( $\text{RP}_2\text{SiR}_2$ )<sup>[5]</sup> und Diphosphaborirane ( $\text{RP}_2\text{BNR}_2$ )<sup>[6]</sup> konnten bereits synthetisiert und isoliert werden. Wir berichten nun über die ersten Phosphadispirane ( $\text{RAs}_2\text{PR}'_2$ ) – Beispiele dafür, daß auch dreigliedrige Heterocyclen mit Elementen der 4. Periode hinreichend beständig sein können.

Bei der [2 + 1]-Cyclo kondensation eines 1,2-Dialkalimetall-1,2-diorganyl-diarsenids mit einem Dihalogen(organyl)phosphoran war mit einer Oligomerisierung des primär gebildeten Phosphadiarsirans zu größeren Ringsystemen zu rechnen. Derartige Umlagerungsreaktionen werden durch nucleophile Reaktionspartner, polare Solventien und höhere Umsetzungstemperatur begünstigt<sup>[3-6]</sup>. Doch lassen sich metastabile Primärprodukte oftmals durch sperrige Substituenten kinetisch stabilisieren. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wurde 1,2-Dikalium-1,2-di-*tert*-butyl-diarsenid mit Ethyl- und Isopropyl-dichlorphosphoran bei milden Bedingungen in heterogener Reaktion umgesetzt.



Als Hauptprodukte fanden wir  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrometrisch die Phosphadiarsirane (1) bzw. (2). Beide Verbindungen entstehen jeweils als Gemisch der Diastereomere (a) und (b), von denen das Isomer (a) mit *trans*-ständigen *tert*-Butylgruppen stabiler ist. Daneben treten zunächst vor allem die viergliedrigen Heterocyclen (*t*-BuAs)<sub>3</sub>PR [(3) bzw. (4); R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> bzw. *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>], (*t*-BuAs)<sub>2</sub>(PR)<sub>2</sub> [(5) bzw. (6)], [(*t*-BuAs)-(PR)]<sub>2</sub> [(7) bzw. (8)] und *t*-BuAs(PR)<sub>3</sub> [(9) bzw. (10)] auf, bei denen die Substituenten benachbarter Ringatome jeweils *trans*-ständig angeordnet sind (vgl. Tabelle 1). Außerdem sind geringe Anteile der Diphosphphaarsirane *t*-BuAs(PR)<sub>2</sub><sup>[7]</sup> nach-

[\*] Prof. Dr. M. Baudler, Dipl.-Chem. D. Habermann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstrasse 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 92. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 91. Mitteilung: *M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, Z. Naturforsch., Teil B*, im Druck.