

- [2] Arbeitsvorschrift: 2 g (6.4 mmol)  $[\text{Pr}_4\text{N}]\text{I}$ , 1.62 g (6.4 mmol)  $\text{I}_2$  und 1.59 g (25 mmol) Cu-Pulver werden in 70 mL wasserfreiem Aceton unter Rückfluß bis zur schwachen Gelbfärbung der Lösung erhitzt. Nach Heißfiltration und Kühlung (ca. 2 d, ca. 5°C) fallen gelblich-weiße Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Pr}_4\text{N}][\text{Cu}_2\text{I}_4]$  aus (Fp = 207–211°C). Nach erneuter Filtration und Zugabe von Ether können aus dem entstehenden Niederschlag (weiße Kristalle) mit der Schwebemethode (Diiodmethan/Toluol-Gemisch entsprechender Dichte) geringe Anteile nadelförmiger Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{Pr}_4\text{N}][\text{Cu}_2\text{I}_4]$  (Fp = 210–211°C) vom Hauptprodukt  $[\text{Pr}_4\text{N}][\text{Cu}_2\text{I}_4]$  (Fp = 168–169°C) abgetrennt werden.
- [3] a) J. Coetzer, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 622; b) K. Peters, W. Ott, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 94 (1982) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 697; c) S. Geller, P. M. Skarstad, S. A. Wilber, *J. Electrochem. Soc.* 122 (1975) 332.
- [4] L. Y. Y. Chan, S. Geller, P. M. Skarstad, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 85.
- [5] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975, S. 158.
- [6] Monokline Kristalle,  $P2_1/c$ ,  $a = 1223.0(5)$ ,  $b = 1254.3(5)$ ,  $c = 3303.1(9)$  pm,  $\beta = 115.04(5)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.29$  g cm $^{-3}$ ;  $R = 0.065$ ,  $R_w = 0.061$  ( $\text{Cu}_K\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418$  Å, 6798 Reflexe, davon 4536 mit  $I > 2\sigma(I)$ , Absorptions- und Extinktionskorrektur,  $\mu = 405$  cm $^{-1}$ , anisotrope Temperaturfaktoren, keine H-Atomlagen, 390 verfeinerte Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50777, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

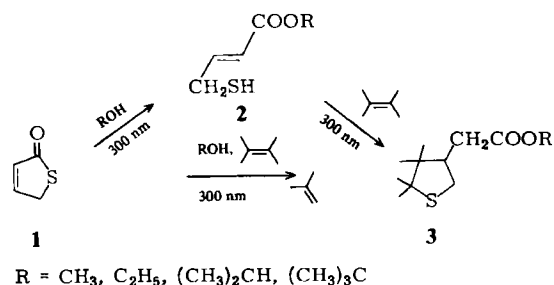
## Synthese von Tetrahydro-3-thienylessigsäureestern durch konsekutive lichtinduzierte Reaktionen\*\*

Von Elke Anklam und Paul Margaretha\*

Lichtanregung von fünfgliedrigen cyclischen  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen, z. B. 2-Cyclopenten-1-onen<sup>[1]</sup>, 2(5H)- und 3(2H)-Furanonen<sup>[2,3]</sup>, führt üblicherweise zur Bildung von tricyclischen Dimeren. Daneben werden in Lösungsmitteln wie 2-Propanol oder Cyclohexan auch Photoreduktionsprodukte erhalten<sup>[4]</sup>. Die [2+2]Photocycloaddition von solchen Enonen an Olefine ist eine der präparativ nützlichsten photochemischen Reaktionen<sup>[5]</sup>.

Das aus Thiophen leicht zugängliche<sup>[6]</sup> 2(5H)-Thiophenon **1** verhält sich völlig anders. Bei Bestrahlung ( $\lambda = 300$  nm) von **1** in Benzol oder Cyclohexan, allein oder in Gegenwart von Olefinen, lassen sich auch nach längerer Zeit keine Produkte nachweisen. Hingegen werden bei Bestrahlung von **1** in Alkoholen die 4-Mercaptocrotonsäureester **2**<sup>[7]</sup> selektiv und in guten Ausbeuten gebildet. Die Tatsache, daß die Bildung von **2** aus **1** durch Zugabe von 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien nicht verlangsamt wird, legt eine Reaktion aus dem  $\text{S}_1$ -Zustand von **1** nahe.

Bestrahlung von **1** in Alkoholen in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten führt zur wiederum selektiven Bildung der 4,4,5,5-Tetramethyltetrahydro-3-thienylessigsäureester **3**<sup>[7]</sup>. Dabei handelt es sich um eine photochemische Folge-

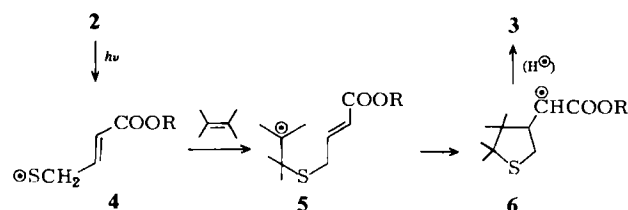


[\*] Prof. Dr. P. Margaretha, E. Anklam  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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

reaktion, da Verbindung **3** auch durch Bestrahlung von **2** in Gegenwart des Olefins entsteht.

Bei der Reaktion  $1^* + \text{ROH} \rightarrow 2$  handelt es sich um eine Photosolvolyse (im Dunkeln findet keine Ringöffnung statt). Die auf diese Weise bequem zugänglichen Ester **2** sind interessante Zwischenstufen für Synthesen. Die Bildung von **3** aus **2** kann wie folgt ablaufen: Entstehung des Alkylthio-Radikals **4** durch entweder Homolyse der SH-Bindung im angeregten Thiol<sup>[8]</sup> oder durch H-Abstraktion durch den Carbonylsauerstoff der Estergruppe; stufenweise [3+2]Cycloaddition<sup>[9]</sup> von **4** und Olefin über **5** zum Radikal **6**; Reaktion von **6** z. B. mit **2** zum Endprodukt **3** – in diesem Fall unter Neubildung von **4**.



Dieser Mechanismus wird durch Ergebnisse der Bestrahlung von **1** (und **2**) in Gegenwart von 2-Methylpropen gestützt. In diesem Fall bilden sich die zu **3** analogen Produkte **8**; bei großem Überschuß an Olefin entstehen auch die 2-(Tetrahydro-3-thienyl)-4-methylpentansäureester **11**. Alkylthio-Radikale addieren sich an Olefine in *anti*-Markownikoff-Orientierung<sup>[8]</sup>. Die Tatsache, daß ausschließlich **8** (und **11**), nicht aber die entsprechenden Regioisomere, z. B. **9**, gebildet werden, spricht für ein inter-

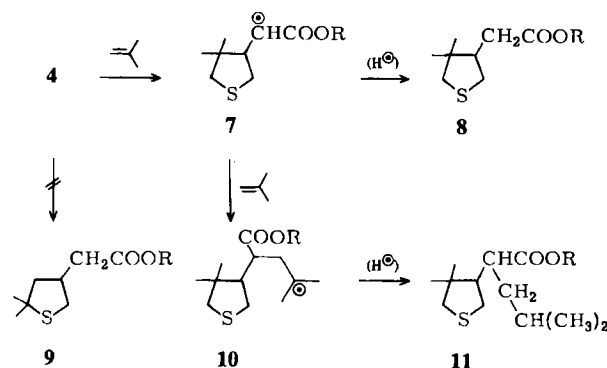
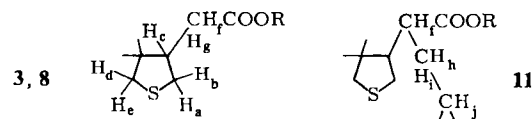


Tabelle 1. 400 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Verbindungen **2**, **3**, **8** und **11** ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) in  $\text{C}_6\text{D}_6$ ;  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz.



**2**: 6.90 (d x t,  $J = 15.2, 7.2, 7.2$ ), 5.77 (d x t,  $J = 15.2, 1.5, 1.5$ ), 2.70 (m,  $J = 8.2, 7.2, 1.5, 2\text{H}$ ), 1.15 (t,  $J = 8.2$ , SH)

**3**:  $\text{H}_a$ : 3.16 (d x d,  $J = 10.0, 7.0$ ),  $\text{H}_b$ : 2.40 (d x d,  $J = 11.0, 10.0$ ),  $\text{H}_c$ : 2.57 (m,  $J = 11.0, 10.4, 7.0, 3.8$ ),  $\text{H}_d$ : 2.22 (d x d,  $J = 15.2, 3.8$ ),  $\text{H}_e$ : 1.97 (d x d,  $J = 15.2, 10.4$ )

**8**:  $\text{H}_a$ : 3.16 (d x d,  $J = 10.6, 6.8$ ),  $\text{H}_b$ : 2.50 (d x d,  $J = 10.6, 9.8$ ),  $\text{H}_c$ : 2.10 (m,  $J = 11.0, 9.8, 6.8, 3.8$ ),  $\text{H}_d$ : 2.46 (d,  $J = 10.2$ ),  $\text{H}_e$ : 2.27 (d,  $J = 10.2$ ),  $\text{H}_f$ : 2.16 (d x d,  $J = 15.6, 3.8$ ),  $\text{H}_g$ : 1.85 (d x d,  $J = 15.6, 11.0$ )

**11**:  $\text{H}_a$ : 2.85 (d x d,  $J = 10.4, 7.0$ ),  $\text{H}_b$ : 2.36 (d x d,  $J = 11.2, 10.4$ ),  $\text{H}_c$ : 1.98 (d x d x d,  $J = 11.2, 9.6, 7.0$ ),  $\text{H}_d$ : 2.67 (d,  $J = 10.5$ ),  $\text{H}_e$ : 2.30 (d,  $J = 10.5$ ),  $\text{H}_f$ : 2.42 (d x d x d,  $J = 12.2, 9.6, 3.8$ ),  $\text{H}_g$ : 1.58 (d x d x d,  $J = 12.8, 12.2, 3.4$ ),  $\text{H}_i$ : 0.97 (d x d x d,  $J = 12.8, 10.4, 3.8$ ),  $\text{H}_j$ : 1.42 (m,  $J = 10.4, 3.4$  und  $6 \times 6.4$ )

mediäres Alkylthio-Radikal. Das zu **6** analoge Radikal **7** reagiert aber auch mit 2-Methylpropen zu **10** und somit zu Verbindung **11**. Die entsprechende Reaktion von **6** mit 2,3-Dimethyl-2-buten findet – vermutlich aus sterischen Gründen – nicht statt. **8** und **11** werden chromatographisch getrennt ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von **2**, **3**, **8** und **11** (jeweils  $\text{R}=\text{CH}_3$ ) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Eingegangen am 30. Dezember 1983,  
in veränderter Fassung am 9. Februar 1984 [Z 677]

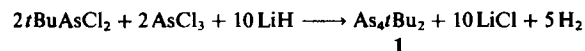
- [1] P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 4.  
[2] E. Anklam, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 1466.  
[3] P. Margaretha, *Chimia* **29** (1975) 203.  
[4] P. Margaretha in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Band 6/1b, Thieme, Stuttgart, im Druck.  
[5] P. Margaretha, *Top. Curr. Chem.* **103** (1982) 1.  
[6] R. T. Hawkins, *J. Heterocycl. Chem.* **11** (1974) 291.  
[7] *Arbeitsvorschriften*: **2**: Nach 12 h Bestrahlung ( $\lambda=300\text{ nm}$ , Rayonet-RPR-100-Photoreaktor) einer  $\text{N}_2$ -begasten Lösung von  $1\text{ g}$  ( $10^{-2}\text{ mol}$ ) **1** in  $100\text{ mL}$  Alkohol wird das Lösungsmittel abdestilliert. Bei Raumtemperatur wird **2** (50–60%) chromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan } 1:1$ ) von nicht umgesetztem **1** (40%) abgetrennt. Da bei  $\lambda=300\text{ nm}$  der Extinktionskoeffizient von **1** nur doppelt so hoch wie der von **2** ( $\epsilon_{300}=60$ ) ist, nimmt die Ausbeute an **2** bei längerer Bestrahlung ab. – **3**: Eine  $\text{N}_2$ -begaste Lösung aus  $1\text{ g}$  **1** und  $5\text{ g}$  2,3-Dimethyl-2-buten in  $100\text{ mL}$  Alkohol wird 48 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand durch Kugelrohrdestillation ( $150\text{--}160^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$ ) gereinigt (Ausbeute 80–85%).  
[8] J. D. Coyle, *Chem. Soc. Rev.* **4** (1975) 523.  
[9] Bei der Photolyse von Thiiran in Gegenwart von Ethylen entsteht in geringen Mengen Tetrahydrothiophen: R. Kumar, K. S. Sidhu, *Indian J. Chem.* **11** (1973) 899.

## **$\text{As}_4\text{tBu}_2$ – das erste Bicyclo[1.1.0]tetraarsan\*\***

Von Marianne Baudler\* und Stefan Wietfeldt-Haltenhoff

Kleinring-Verbindungen sind seit einiger Zeit ein Schwerpunkt der präparativen Nichtmetallchemie. Nach der Synthese der monocyclischen Arsen-Dreiringverbindung ( $\text{As}(\text{tBu})_3$ )<sup>[1]</sup> und des Bicyclo[3.3.0]octaarsans  $\text{As}_8\text{tBu}_6$ <sup>[2]</sup> stellte sich die Frage, ob auch Organoarsane mit einem bicyclischen Gerüst aus zwei anellierten Dreiringen existenzfähig und isolierbar sind. Derartige Verbindungen wären formal als primäre Spaltprodukte des  $\text{As}_4$ -Tetraeders zu betrachten. Uns gelang jetzt die Synthese von 2,4-Di-*tert*-butylbicyclo[1.1.0]tetraarsan **1**, der ersten Verbindung mit einem  $\text{As}_4(2)$ -Ringgerüst.

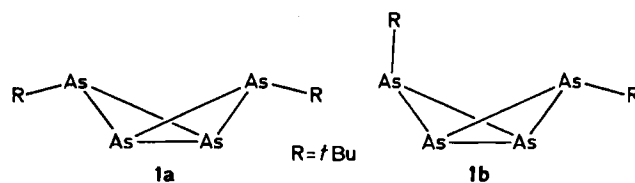
**1** entsteht bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)arsan und Arsen(III)-chlorid mit Lithiumhydrid unterhalb von  $0^\circ\text{C}$ :



Daneben werden monocyclische und kettenförmige *tert*-Butylarsane sowie ab  $0^\circ\text{C}$  zunehmend arsenreichere Polycyclen gebildet. Die Produktverteilung ist stark von den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Molverhältnis und Konzentration der Reaktanden, Umsetzungsgeschwindigkeit) abhängig. Bei geeigneter Reakti-

onsführung (unter  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Kontrolle optimiert) kann **1** frei von arsenhaltigen Nebenprodukten erhalten und bei tiefer Temperatur analysenrein isoliert werden<sup>[3]</sup>.

**1** ist bei  $-40^\circ\text{C}$  ein rotoranger, in größerer Schichtdicke dunkelrot erscheinender, modrig riechender Feststoff, der unter Luft- und Lichtausschluß bei  $-196^\circ\text{C}$  beständig ist. Er löst sich sehr gut in Tetrahydrofuran sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen; bei  $-78^\circ\text{C}$  findet langsame Zersetzung der Lösungen statt. Unter Einwirkung von Licht oder bei Raumtemperatur disproportioniert **1** in metallisches Arsen, ( $\text{As}(\text{tBu})_4$ ) und andere *tert*-Butylarsane. **1** ist nur wenig hydrolyse-, aber extrem oxidationsempfindlich. Die Zusammensetzung wird durch korrekte Elementaranalyse und das Massenspektrum ( $10\text{ eV}$ ,  $180^\circ\text{C}$ ), in dem  $M^+$  ( $m/z$  414) als Basispeak und Signalgruppe mit den höchsten Massenzahlen auftritt, bestätigt. Das IR-Spektrum weist im Unterschied zu anderen *tert*-Butylarsanen drei Banden bei 400 (s), 371 (s) und 299 (m)  $\text{cm}^{-1}$  auf.



Die Konstitution von **1** ergibt sich aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $24^\circ\text{C}$ ), das für die *tert*-Butylgruppen ein Singulett bei  $\delta=0.91$  zeigt. Die starke Abschirmung der  $^1\text{H}$ -Kerne, die noch größer als im ( $\text{As}(\text{tBu})_3$ ) ( $\delta=1.16, 1.41$ )<sup>[1]</sup> ist, beweist das Vorliegen des hochgespannten Bicyclo[1.1.0]tetraarsan-Systems. In Einklang damit sind im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ,  $24^\circ\text{C}$ ) die Hoch- bzw. Tieffeldlage der Singulett bei  $\delta=23.48$  bzw. 44.03 für die primären bzw. tertiären C-Atome, die bisher bei keinem *tert*-Butylarsan beobachtet wurden. Da nach den NMR-spektroskopischen Befunden die beiden *tert*-Butylgruppen äquivalent sind, liegt das sterisch günstigere *exo-exo*-Isomer **1a** (Symmetrie  $\text{C}_{2v}$ ) vor<sup>[4]</sup>. Wahrscheinlich entsteht zunächst auch das *endo-exo*-Isomer **1b**, das sich aber schon unter den Reaktionsbedingungen zersetzt.

Eingegangen am 12. Januar 1984 [Z 679]

\* Prof. Dr. M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

\*\* Beiträge zur Chemie des Arsens, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 5. Mitteilung: M. Baudler, P. Bachmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485** (1982) 129.

[1] M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem.* **93** (1981) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 123.

[2] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem.* **93** (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 406.

[3] Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von  $1.96\text{ g}$  (247 mmol) Lithiumhydrid in  $60\text{ mL}$  Tetrahydrofuran (THF) wird bei  $-35^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren innerhalb von 4–4.5 h eine auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von  $9.18\text{ g}$  (45.2 mmol) *tert*-Butyl(dichlor)arsan und  $8.64\text{ g}$  (47.7 mmol) Arsen(III)-chlorid in  $60\text{ mL}$  THF getropft. Man rührt noch 15 min, saugt vom Niederschlag rasch bei  $-35^\circ\text{C}$  ab und engt das Filtrat möglichst schnell bei der gleichen Temperatur im Vakuum ( $<10^{-2}\text{ Torr}$ ) ein. Der orangefarbene feste Rückstand wird mit  $500\text{ mL}$  *n*-Pentan 3 h bei  $-78^\circ\text{C}$  verrührt. Man filtriert bei  $-40^\circ\text{C}$ , wäscht 3mal mit je  $20\text{ mL}$  kaltem Pentan nach und befreit die vereinigten Filtrate bei  $-40^\circ\text{C}$  vom Lösungsmittel; Ausbeute  $4.8\text{ g}$  **1** (51%, bezogen auf  $\text{tBuAsCl}_2$ ), Reinheit 100% ( $^1\text{H}$ -NMR). Reaktion und Aufarbeitung müssen unter Luft- und Lichtausschluß durchgeführt werden.

[4] Grundsätzlich erscheint auch das *endo-endo*-Isomer möglich, doch kann es nach Modellbetrachtungen ausgeschlossen werden.