

- [2] Arbeitsvorschrift: 2 g (6.4 mmol) $[\text{Pr}_4\text{N}]$, 1.62 g (6.4 mmol) 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 ($\text{Fp}=210-211^\circ\text{C}$). 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 $[\text{Pr}_4\text{N}]_2[\text{Cu}_5\text{I}_7]$ ($\text{Fp}=207-210^\circ\text{C}$) vom Hauptprodukt $[\text{Pr}_4\text{N}][\text{Cu}_2\text{I}_4]$ ($\text{Fp}=168-169^\circ\text{C}$) abgetrennt werden.
- [3] a) J. Coetzter, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 622; b) K. Peters, W. Ott, H. G. von Schnerring, *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, P_{2_1}/c , $a=1223.0(5)$, $b=1254.3(5)$, $c=3303.1(9)$ pm, $\beta=115.04(5)^\circ$, $Z=4$, $\rho_{\text{ber.}}=2.29 \text{ g cm}^{-3}$, $R=0.065$, $R_w=0.061$ ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 6798 Reflexe, davon 4536 mit $I>2\sigma(I)$, Absorptions- und Extinktionskorrektur, $\mu=405 \text{ cm}^{-1}$, 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.

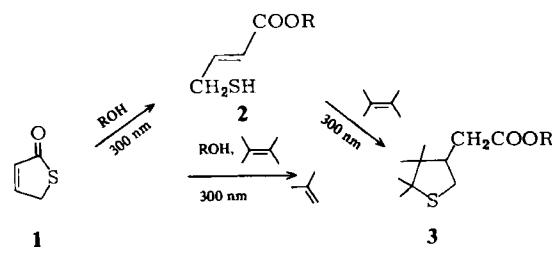
Synthese von Tetrahydro-3-thienylessigsäureestern durch konsekutive lichtinduzierte Reaktionen**

Von Elke Anklam und Paul Margaretha*

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

Das aus Thiophen leicht zugängliche^[6] 2(5H)-Thiophenon 1 verhält sich völlig anders. Bei Bestrahlung ($\lambda=300 \text{ nm}$) 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-Mercaptocrotonssäureester 2^[7] 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 S_1 -Zustand von 1 nahe.

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

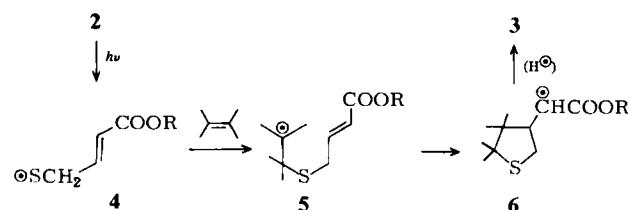


[*] Prof. Dr. P. Margaretha, E. Anklam
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] 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^[8] oder durch H-Abstraktion durch den Carbonylsauerstoff der Estergruppe; stufenweise [3+2]Cycloaddition^[9] 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^[8]. Die Tatsache, daß ausschließlich 8 (und 11), nicht aber die entsprechenden Regiosomere, z. B. 9, gebildet werden, spricht für ein inter-

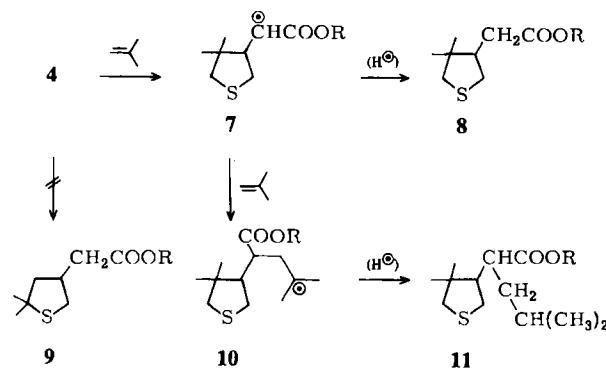
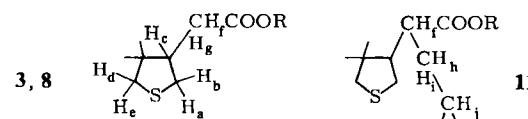


Tabelle 1. 400 MHz-¹H-NMR-Daten der Verbindungen 2, 3, 8 und 11 ($\text{R}=\text{CH}_3$) in C_6D_6 : δ -Werte, J in Hz.



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

3: H_a : 3.16 ($d \times d$, $J=10.0, 7.0$), H_b : 2.40 ($d \times d$, $J=11.0, 10.0$), H_c : 2.57 (m , $J=11.0, 10.4, 7.0, 3.8$), H_f : 2.22 ($d \times d$, $J=15.2, 3.8$), H_g : 1.97 ($d \times d$, $J=15.2, 10.4$)

8: H_a : 3.16 ($d \times d$, $J=10.6, 6.8$), H_b : 2.50 ($d \times d$, $J=10.6, 9.8$), H_c : 2.10 (m , $J=11.0, 9.8, 6.8, 3.8$), H_d : 2.46 (d , $J=10.2$), H_e : 2.27 (d , $J=10.2$), H_f : 2.16 ($d \times d$, $J=15.6, 3.8$), H_g : 1.85 ($d \times d$, $J=15.6, 11.0$)

11: H_a : 2.85 ($d \times d$, $J=10.4, 7.0$), H_b : 2.36 ($d \times d$, $J=11.2, 10.4$), H_c : 1.98 ($d \times d \times d$, $J=11.2, 9.6, 7.0$), H_d : 2.67 (d , $J=10.5$), H_e : 2.30 (d , $J=10.5$), H_f : 2.42 ($d \times d \times d$, $J=12.2, 9.6, 3.8$), H_h : 1.58 ($d \times d \times d$, $J=12.8, 12.2, 3.4$), H_i : 0.97 ($d \times d \times d$, $J=12.8, 10.4, 3.8$), H_j : 1.42 (m , $J=10.4, 3.4$ und 6×6.4)

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 (SiO_2 , CH_2Cl_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]

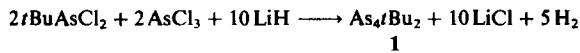
- [1] P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 4.
- [2] E. Anklam, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 1466.
- [3] P. Margaretha, *Chimia* **29** (1975) 203.
- [4] P. Margaretha in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Band 6/1b, Thieme, Stuttgart, im Druck.
- [5] P. 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 N_2 -begasten Lösung von 1 g (10^{-2} mol) 1 in 100 mL Alkohol wird das Lösungsmittel abdestilliert. Bei Raumtemperatur wird **2** (50–60%) chromatographisch (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 N_2 -begaste Lösung aus 1 g **1** und 5 g 2,3-Dimethyl-2-buten in 100 mL Alkohol wird 48 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand durch Kugelrohrdestillation (150–160°C/0.01 Torr) gereinigt (Ausbeute 80–85%).
- [8] J. D. Coyle, *Chem. Soc. Rev.* **4** (1975) 523.
- [9] Bei der Photolyse von Thiran in Gegenwart von Ethylen entsteht in geringen Mengen Tetrahydrothiophen: R. Kumar, K. S. Sidhu, *Indian J. Chem.* **11** (1973) 899.

As_4tBu_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 $(\text{As}(\text{tBu})_3)_3$ ^[1] und des Bicyclo[3.3.0]octaarsans As_8tBu_6 ^[2] 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 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°C:



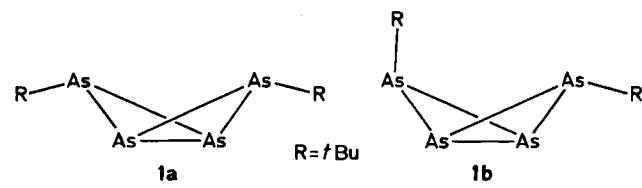
Daneben werden monocyclische und kettenförmige *tert*-Butylarsane sowie ab 0°C zunehmend arsenreichere Polycyclen gebildet. Die Produktverteilung ist stark von den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Molverhältnis und Konzentration der Reaktanden, Umsetzungsgeschwindigkeit) abhängig. Bei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

[*] 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.

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

1 ist bei -40°C ein rotoranger, in größerer Schichtdicke dunkelrot erscheinender, modrig riechender Feststoff, der unter Luft- und Lichtausschluß bei -196°C beständig ist. Er löst sich sehr gut in Tetrahydrofuran sowie aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen; bei -78°C findet langsame Zersetzung der Lösungen statt. Unter Einwirkung von Licht oder bei Raumtemperatur disproportioniert **1** in metallisches Arsen, $(\text{As}(\text{tBu})_3)_2$ und andere *tert*-Butylarsane. **1** ist nur wenig hydrolyse-, aber extrem oxidationsempfindlich. Die Zusammensetzung wird durch korrekte Elementaranalyse und das Massenspektrum (10 eV, 180°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) cm^{-1} auf.



Die Konstitution von **1** ergibt sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 24°C), das für die *tert*-Butylgruppen ein Singulett bei $\delta=0.91$ zeigt. Die starke Abschirmung der ^1H -Kerne, die noch größer als im $(\text{As}(\text{tBu})_3)_2$ ($\delta=1.16$, 1.41^[1]) ist, beweist das Vorliegen des hochgespannten Bicyclo[1.1.0]tetraarsan-Systems. In Einklang damit sind im $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR-Spektrum ($[\text{D}_6]\text{Benzol}$, 24°C) die Hoch- bzw. Tieffeldlage der Singulets 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 C_{2v}) vor^[4]. Wahrscheinlich entsteht zunächst auch das *endo/exo*-Isomer **1b**, das sich aber schon unter den Reaktionsbedingungen zerstetzt.

Eingegangen am 12. Januar 1984 [Z 679]

- [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. Féhéér, *Angew. Chem.* **93** (1981) 415; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 406.
- [3] Arbeitsvorschrift: Zu einer Suspension von 1.96 g (247 mmol) Lithiumhydrid in 60 mL Tetrahydrofuran (THF) wird bei -35°C unter starkem Rühren innerhalb von 4–4.5 h eine auf -35°C gekühlte Lösung von 9.18 g (45.2 mmol) *tert*-Butyl(dichlor)arsan und 8.64 g (47.7 mmol) Arsen(III)-chlorid in 60 mL THF getropft. Man röhrt noch 15 min, saugt vom Niederschlag rasch bei -35°C ab und engt das Filtrat möglichst schnell bei der gleichen Temperatur im Vakuum ($<10^{-2}$ Torr) ein. Der orangefarbene Rückstand wird mit 500 mL *n*-Pentan 3 h bei -78°C verrührt. Man filtriert bei -40°C , wäscht 3 mal mit je 20 mL kaltem Pentan nach und befreit die vereinigten Filtrate bei -40°C vom Lösungsmittel; Ausbeute 4.8 g (51%, bezogen auf 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 Modellberechnungen ausgeschlossen werden.