

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]

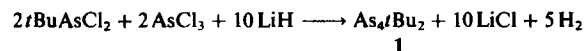
- [1] P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 4.  
[2] E. Anklaam, P. Margaretha, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 1466.  
[3] P. Margaretha, *Chimia* **29** (1975) 203.  
[4] P. Margaretha in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Band 6/1b, Thieme, Stuttgart, im Druck.  
[5] P. 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.

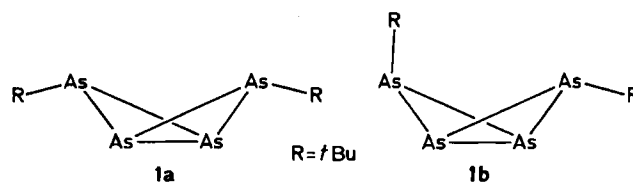
**1** entsteht bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)arsan und Arsen(III)-chlorid mit Lithiumhydrid unterhalb von  $0^\circ\text{C}$ :



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  $400\text{ (s)}$ ,  $371\text{ (s)}$  und  $299\text{ (m)}$   $\text{cm}^{-1}$  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  $1.96\text{ g}$  ( $247\text{ mmol}$ ) 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  $9.18\text{ g}$  ( $45.2\text{ mmol}$ ) *tert*-Butyl(dichlor)arsan und  $8.64\text{ g}$  ( $47.7\text{ mmol}$ ) 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.