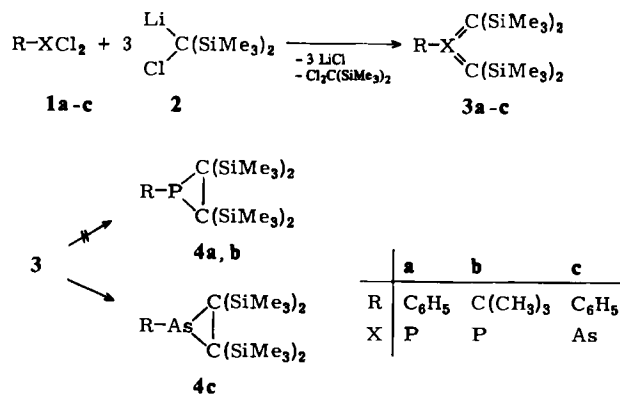


Das erste Arsiran

Von Rolf Appel*, Thomas Gaitzsch und Falk Knoch

Dichlorphosphane **1a,b** reagieren mit Lithium-chlor-bis(trimethylsilyl)-methanid **2** zu stabilen Bis[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphoranen **3**^[1,2]. Eine Weiterreaktion zu den Phosphiranen **4**, die bei Bismethylenphosphoranen mit anders substituierten Methylen-C-Atomen beobachtet wird^[3,4], findet hier wegen der Abschirmung durch die sperrigen Trimethylsilylgruppen nicht statt.



Durch Übertragung der ersten Reaktion auf Dichlorarsane **1c** ist nun erstmals die Synthese eines Bismethylenarsorans **3c** gelungen. Von den eingesetzten Dichlorarsanen RAsCl₂, R=Me, *t*Bu, Ph, reagierte nur die Phenylverbindung ohne Nebenreaktion. Nach NMR-spektroskopischer Verfolgung der Reaktion entsteht unterhalb -15°C zunächst nur das rote Bismethylenarsoran **3c**, das im Unterschied zum analogen Phosphoran unbeständig ist und sich in kurzer Zeit in das stabile Arsiran **4c** umlagert. Die Zusammensetzung der aus Pentan kristallin und farblos anfallenden Substanz **4c** ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum, ihre Struktur durch eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) gesichert^[5].

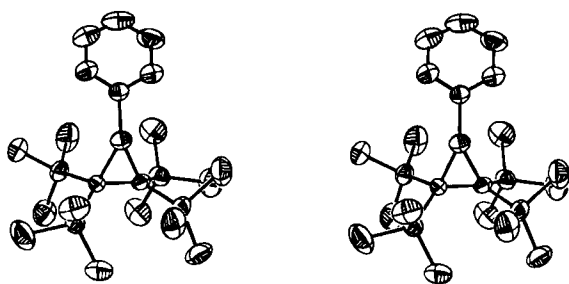


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **4c** im Kristall.

Das Arsiran **4c** ist unseres Wissens das erste isolierte Arsacyclopropan. Bisher war nur ein bicyclisches System mit einem anellierten Arsiran-Ring bekannt^[6].

Die charakteristischen spektroskopischen Daten von **3c** und **4c** sind in Tabelle 1 denen der phosphoranalen Substanzen gegenübergestellt.

[*] Prof. Dr. R. Appel, T. Gaitzsch, Dr. F. Knoch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

Tabelle 1. Charakteristische ¹³C-NMR-Daten von **3c** und **4c** im Vergleich mit denen entsprechender Phenyl- und *tert*-Butyl-bismethylenphosphorane. δ -Werte rel. TMS ext., positiv zu tieferem Feld, Lösungsmittel CDCl₃, J [Hz].

	$=\text{C(SiMe}_3)_2$	J	Si-CH ₃	J	C(SiMe ₃) ₂
3a	80.2 (d)	46.8	3.6 (d)	11.0	—
3b	84.0 (d)	37.3	5.5 (d)	15.0	—
3c	105.5 (s)	—	4.1 (s)	—	—
4c	—	—	7.9 (s), 7.3 (s)	—	37.3 (s)

Arbeitsvorschrift

Zu einem auf -110°C gekühlten Gemisch aus 200 mL Tetrahydrofuran (THF), 20 mL Diethylether, 20 mL Pentan und 20.6 g (0.09 mol) Dichlorbis(trimethylsilyl)methan werden langsam 59 mL einer käuflichen 1.6 M *n*Bu-Li-Lösung in Hexan (0.09 mol) getropft. Nach 3 h Rühren gibt man eine Lösung von 6.57 g (0.03 mol) **1c** in 10 mL THF zu. Nach Erwärmen auf -15°C zieht man das Lösungsmittelgemisch ab. Den kalten Rückstand nimmt man in 50 mL vorgekühltem Pentan auf und filtriert. Anschließend werden Lösungsmittel und Dichlorbis(trimethylsilyl)methan bei Raumtemperatur im Vakuum so schnell wie möglich abkondensiert und **3c** aus dem öligen Rückstand direkt als roter Festkörper mit 10 mL kaltem Pentan gefällt. **3c** wandelt sich bei Raumtemperatur innerhalb von 12 h vollständig in **4c** um, das aus Pentan umkristallisiert werden kann. $\text{Fp} = 91^\circ\text{C}$ (**4c**), Ausbeute 67%.

Eingegangen am 13. Dezember 1984,
ergänzt am 1. Februar 1985 [Z 1109]

- [1] R. Appel, J. Peters, A. Westerhaus, *Angew. Chem.* **94** (1982) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 80.
- [2] R. Appel, K.-H. Dunker, E. Gaitzsch, T. Gaitzsch, *Z. Chem.* **24** (1984) 384.
- [3] E. Niecke, M. Lauer, D. A. Wildbrecht, W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1171.
- [4] R. Appel, G. Lenz, unveröffentlicht.
- [5] Molekülstruktur von **4c**: P1 , $a = 954.8(4)$, $b = 1062.5(4)$, $c = 1351.8(5)$ pm, $\alpha = 98.14(3)^\circ$, $\beta = 91.27(3)^\circ$, $\gamma = 105.40(3)^\circ$, $V = 1306.2(8) \cdot 10^6$ pm³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.19$ g/cm³, $Z = 2$. Direkte Methoden (SHELXTL), 3108 Einkristalldiffraktometerdaten, $R = 0.047$ ($R_w = 0.038$). Geometrie: mittlere AsC-Bindung im Ring 2.023, CC-Bindung im Ring 1.581 pm; Winkel C(Aryl)AsC1 = 111.8, C(Aryl)AsC2 = 109.5°, C1AsC2 = 46.0°. Der Anstellwinkel der As-ständigen Phenylgruppe zur Dreiecksebene von 113° betont die pyramidale Konfiguration des Heteroatoms. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 193, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, E. Y. Zabolotina, *Zh. Obshch. Khim.* **53** (1983) 835; *Chem. Abstr.* **99** (1983) 70 879 m.

Tricarbonyl(1,3-diphosphaallyl)cobalt, ein Phosphoranalogon von (η^3 -Allyl)tricarbonylcobalt**

Von Rolf Appel*, Winfried Schuhn und Falk Knoch
Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

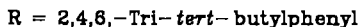
Bei Übergangsmetallkomplexen mit Phosphaalkenliganden beobachtet man η^1 -(P) und η^2 -Koordination ($\text{P}=\text{C}$)^[1]; wir erhielten nun erstmals einen Komplex mit einem η^3 -1,3-Diphosphaallyl-Liganden.

Das Chlorphosphino-substituierte Methylenphosphan **1**^[2] reagiert mit Natriumtricarbonylcobaltat **2** in Tetrahydrofuran (THF) glatt unter NaCl-Abspaltung und CO-Entwicklung über das spektroskopisch nicht nachweisbare **3** zu Tricarbonyl(1,3-diphosphaallyl)cobalt **4** (korrekte Elementaranalyse).

Nach einer Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1) läßt sich **4** am besten als quadratische Pyramide aus zwei P-Atomen

[*] Prof. Dr. R. Appel, W. Schuhn, Dr. F. Knoch
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 38. Mitteilung. – 37. Mitteilung: R. Appel, J. Menzel, F. Knoch, *Chem. Ber.*, im Druck.

[illegible]

Angew. Chem. 97 (1985) Nr. 5