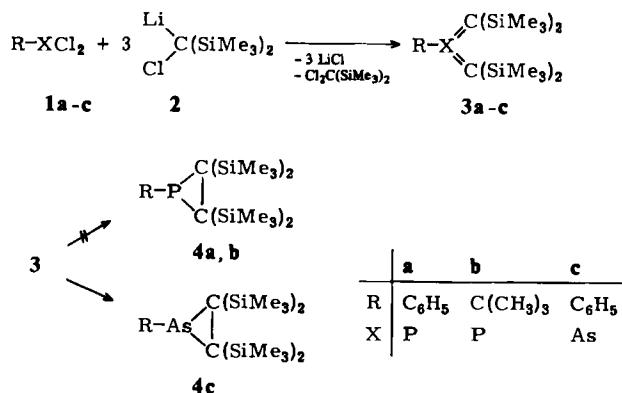


## Das erste Arsiran

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]phosphorananen **3<sup>[1,2]</sup>**. Eine Weiterreaktion zu den Phosphiranen **4**, die bei Bismethylenphosphorananen mit anders substituierten Methylen-C-Atomen beobachtet wird<sup>[3,4]</sup>, 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 RAsCl<sub>2</sub>, 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<sup>[5]</sup>.

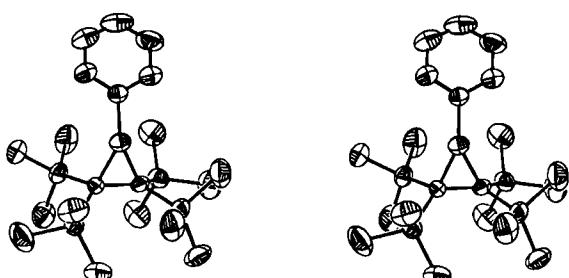


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **4c** im Kristall.

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

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

Tabelle 1. Charakteristische <sup>13</sup>C-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 CDCl<sub>3</sub>, J [Hz].

	=C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	J	Si-CH <sub>3</sub>	J	C(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>3a</b>	80.2 (d)	46.8	3.6 (d)	11.0	—
<b>3b</b>	84.0 (d)	37.3	5.5 (d)	15.0	—
<b>3c</b>	105.5 (s)	—	4.1 (s)	—	—
<b>4c</b>	—	—	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) Dichlor-bis(trimethylsilyl)methan werden langsam 59 mL einer käslichen 1.6 M *n*BuLi-Lösung in Hexan (0.09 mol) getropft. Nach 3 h Röhren 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 ab kondensiert und **3c** aus dem ölichen 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. Fp=91°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. Wildbrett, 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,  $\alpha = 98.14(3)$ ,  $\beta = 91.27(3)$ ,  $\gamma = 105.40(3)$ ,  $V = 1306.2(8) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{her.}} = 1.19$  g/cm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . 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)AsCl = 111.8, C(Aryl)AsC2 = 109.5°, C1AsC2 = 46.0°. Der Anstellwinkel der As-ständigen Phenylgruppe zur Dreiringebene von 113° betont die pyramidalen Konfiguration des Heteroatoms. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51193, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] B. A. Arbuzov, E. N. Dianova, E. Y. Zabotina, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 835; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 70879 m.

## Tricarbonyl(1,3-diphosphoallyl)cobalt, ein Phosphoranologon von (*η*<sup>3</sup>-Allyl)tricarbonylcobalt\*\*

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

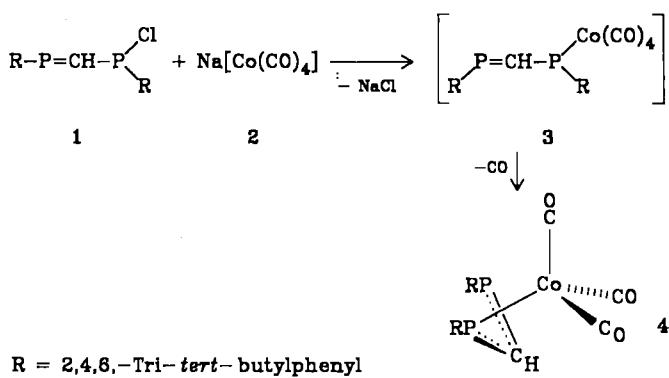
Bei Übergangsmetallkomplexen mit Phosphoalkenliganden beobachtet man  $\eta^1$ -(P) und  $\eta^2$ -Koordination (P=C)<sup>III</sup>; wir erhielten nun erstmals einen Komplex mit einem  $\eta^3$ -1,3-Diphosphoallyl-Liganden.

Das Chlorphosphino-substituierte Methylenphosphan **1<sup>[2]</sup>** reagiert mit Natriumtetracarbonylcobaltat **2** in Tetrahydrofuran (THF) glatt unter NaCl-Abspaltung und CO-Entwicklung über das spektroskopisch nicht nachweisbare **3** zu Tricarbonyl(1,3-diphosphoallyl)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.



( $R_w = 0.066$  bei Fehlordnung der *t*Bu-Gruppen). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ] (Standardabweichungen in Klammern): Co—P 238.2(2)/239.5(2), P—C(Allyl) 176.9(7)/179.1(7), Co—C(Allyl) 203.4(7), Co—C(Carbonyl, basal) 179(1)/181(1), Co—C(Carbonyl, apical) 184(1); PCP 101.8(4), PCH 129 (H-Atom aus Differenz-Fourier-Synthese); Diederwinkel PCP/PCoP 102. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51232, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## Synthese, Struktur und Reaktivität von $\eta^3$ -1-Azaallylmolybdän-Komplexen\*\*

Von Michael Green\*, Richard J. Mercer,  
Carolyn E. Morton und A. Guy Orpen

Professor F. G. A. Stone zum 60. Geburtstag gewidmet

Obwohl der  $\eta^3$ -Allylligand bei vielen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eine wichtige Rolle spielt<sup>[1]</sup>, ist über  $\eta^3$ -1-Azaallyl-Komplexe erst wenig bekannt<sup>[2]</sup>. Derartige Verbindungen, z. B. **3** und **4** lassen sich durch Reaktion von 2-substituierten Azirinen<sup>[3]</sup> wie **1** und **2** mit dem ungesättigten Dimolybdän-Komplex  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_4(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  synthetisieren. Bei Umsetzung in Toluol bei Raumtemperatur färbt sich die anfangs rotbraune Lösung dunkelgrün; nach Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  werden orange Kristalle von **3** und **4** erhalten<sup>[4]</sup>. Elementaranalyse sowie IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten<sup>[5]</sup> sind in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur. Für die Entstehung von **3** und **4** ist die Ringöffnung von **1** unter Bildung der Azaallyl-Komplexe notwendig; das Stickstoffatom trägt ein zusätzliches Proton, das wahrscheinlich von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gebundenem Wasser stammt.

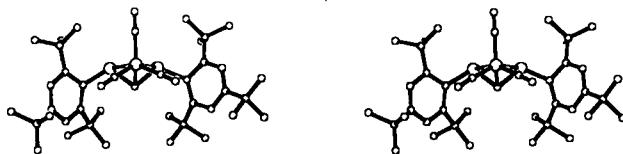


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **4** im Kristall.

Für die Klassifizierung von **4** als 1,3-Diphosphoallylkomplex sprechen folgende Befunde<sup>[4]</sup>. Alle drei Atome der PCP-Triade sind an das Co-Atom gebunden; die Cl-Atome der Aryl-Reste und das PCHP-Gerüst bilden eine Ebene; die PC-Abstände im PCP-Gerüst sind, anders als im Edukt, gleich und liegen zwischen denen einer PC-Einfach- und -Doppelbindung.

### Arbeitsvorschrift

Zu 13 g 1 proz. Natriumamalgam gibt man eine Lösung von 0.85 g (2.5 mmol) Octacarbonylcobalt in 50 mL THF und lässt über Nacht bei Raumtemperatur röhren. Anschließend wird die überstehende Lösung abdekantiert und mit 3.0 g (5 mmol) **1** versetzt. Man erwärmt 4 h auf 45°C, wobei die gelbe Lösung rostbraun wird. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand dreimal mit 20 mL Hexan extrahiert. Die Extrakte werden eingeeignet, worauf **3** in orangefarbenen Prismen auskristallisiert. Ausbeute: 1.9 g (53%),  $F_p = 163^\circ\text{C}$  (Zers.).

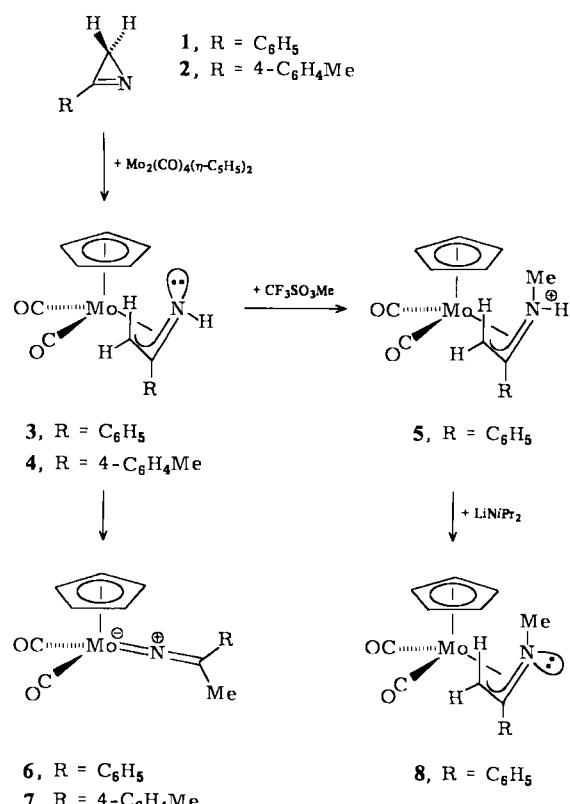
Eingegangen am 30. Januar,  
in veränderter Fassung am 4. März 1985 [Z 1149]

[1] a) T. C. Kleebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **210** (1981) 211; b) S. I. Al-Resayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 930; c) A. H. Cowley, R. A. Jones, L. A. Stewart, A. L. Stuart, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3737; d) R. Appel, C. Casser, M. Immenkappel, F. Knoch, *Angew. Chem. Int. Engl.* **23** (1984) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 895.

[2] a) V. Barth, Dissertation, Universität Bonn 1983; b) H. H. Karsch, F. H. Koehler, H. U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3687.

[3] Ausgewählte NMR-Parameter:  $^{31}\text{P}$ -NMR (32.2 MHz,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.4$  (d,  $J(\text{PCH}) = 7.0$  Hz).  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz, TMS int.,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.8$  (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.3 (s, 36 H,  $\text{CH}_3$ ), 5.8 (t, 1 H,  $\text{CH}$ ), 7.0 (br, 4 H, arom. H).  $^{13}\text{C}$ -NMR (20 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 31.1$  (s,  $p\text{-CCH}_3$ ), 34.5 (t,  $\alpha\text{-CCH}_3$ ), 34.6 (s,  $p\text{-CCH}_3$ ), 39.3 (s,  $\alpha\text{-CCH}_3$ ), 90.6 (t,  $J(\text{PC}) = 86$  Hz,  $\text{CH}$ ), 123.2 (s, aromat. C3), 135.8 (s,  $J(\text{CP} + \text{CPP}) = 52$  Hz, aromat. C1), 150.0 (s, aromat. C4), 157.1 (m, aromat. C2), 201 (br, CO).

[4] Röntgen-Strukturanalyse von **1**:  $P_2_1/c$ ;  $a = 1732.1(6)$ ,  $b = 1005.8(4)$ ,  $c = 2357.5(9)$  pm,  $\beta = 93.38(3)^\circ$ .  $V = 4100.0 \cdot 10^6$  pm $^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$  g/cm $^3$ ,  $Z = 4$ . Direkte Methoden (SHELXTL), 4631 Reflexe,  $R = 0.082$



[\*] Dr. M. Green, R. J. Mercer, Dr. C. E. Morton, Dr. A. G. Orpen  
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol  
Cantock's Close, Bristol BS8 1TS (England)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council, Großbritannien, unterstützt.