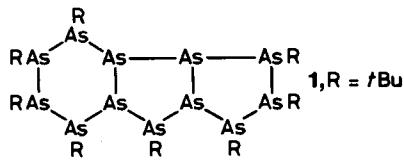
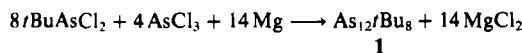


Analogon  $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$ <sup>[2]</sup> sowie die Pentalan- und Bicyclobutan-analogen *tert*-Butylarsane  $\text{As}_8/\text{Bu}_6$ <sup>[3]</sup> bzw.  $\text{As}_4/\text{Bu}_2$ <sup>[4]</sup> synthetisiert werden<sup>[5]</sup>. Nach jüngsten Befunden<sup>[6]</sup> kann Arsen ähnlich wie Phosphor polycyclische Molekülgerüste bilden. Uns gelang jetzt die Synthese von Octa-*tert*-butyl-dodecaarsan **1**, der ersten Verbindung mit zwölf Arsenatomen im Molekül.



**1** entsteht bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)arsan und Arsen(III)-chlorid mit Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran (THF).



1

Daneben bilden sich vor allem  $\text{As}_9/\text{Bu}_7$ <sup>[6]</sup>,  $\text{As}_8/\text{Bu}_6$ <sup>[3]</sup>,  $\text{As}_5/\text{Bu}_4$ <sup>[6]</sup>,  $\text{As}_{16}/\text{Bu}_{10}$ <sup>[6]</sup>,  $(\text{As}/\text{Bu})_4$ <sup>[7]</sup>,  $(\text{As}/\text{Bu})_5$ <sup>[8]</sup> und kleine Anteile weiterer *tert*-Butylarsane mit bis zu 20 Arsenatomen im Molekül<sup>[6]</sup>. Die Produktverteilung ist stark von den Reaktionsbedingungen (Molverhältnis und Konzentration der Edukte, Umsetzungsgeschwindigkeit, Nachrührzeit) abhängig. Bei geeigneter Reaktionsführung (unter  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle optimiert) kann **1** als Hauptprodukt erhalten und analysenrein isoliert werden.

Das Dodecaarsan **1** ist ein hellgelber, kristalliner Feststoff (Zersetzung ab 237°C unter Braunfärbung), der bei Raumtemperatur unter Luft- und Lichtausschluß beständig ist. Er löst sich sehr gut in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und THF, mäßig in Arenen, schlecht dagegen in Methanol; die Lösungen sind im Gegensatz zur Festsubstanz thermisch zersetzungsfähig sowie extrem oxidations- und lichtempfindlich. Die Zusammensetzung von **1** ist durch Elementaranalyse und Molmassenbestimmung (MS) gesichert. Das IR-Spektrum weist im Unterschied zu dem anderer *tert*-Butylarsane eine intensive Bande bei 348 cm<sup>-1</sup> auf.

Der Strukturvorschlag für **1** basiert auf NMR- und massenspektroskopischen Befunden, da Einkristalle für eine Röntgen-Strukturanalyse bisher nicht erhalten werden konnten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum<sup>[9a]</sup> treten acht, teilweise überlagerte Signale bei  $\delta = 1.54, 1.59, 1.60, 1.61, 1.63, 1.65, 1.69$  und 1.75 (in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 24°C) auf, deren Intensitätsverhältnis auf zwei Konfigurationsisomere<sup>[10]</sup> mit  $C_1$ -Symmetrie im Verhältnis 5:1 schließen läßt. Die chemischen Verschiebungen liegen in dem für *tert*-butylsubstituierte Arsen-Fünf- und -Sechsringe charakteristischen Bereich<sup>[3,6]</sup>, während Drei- und Vierringe<sup>[6,7,12]</sup> – und damit auch Siebenringe – als Strukturelemente ausscheiden. Dies wird durch das  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR-Spektrum<sup>[9b]</sup> bestätigt, das zwei wenig strukturierte Signalberge bei  $\delta = 32.3$  und 33.5 (in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ , 24°C) für die primären bzw. tertiären C-Atome der *tert*-Butylgruppen zeigt. Von den möglichen Isomeren, deren Gerüste nur aus Arsen-Fünf- und/oder -Sechsringen bestehen, kommt für **1** unter Berücksichtigung der sterischen Wechselwirkungen der Substituenten und der beobachteten  $C_1$ -Symmetrie nur ein Tricyclus aus einem Pentalan-analogen  $\text{As}_8$ -Gerüst mit anelliertem Sechsring in Betracht. Dies wird durch das Massenspektrum (10 eV, 180°C) erhärtet, in dem als Bruchstücke neben dem  $(M - \text{Bu})^+$ -Ion vor allem Fünfring/Sechsring- und Fünfring/Fünfring-Fragmente mit vergleichbarer hoher Intensität auftreten. **1** ist somit ein 3,4,5,7,9,10,11,12-Octa-*tert*-butyltricyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>]dodecaarsan.

Die Konfiguration und Konformation des Pentalan-analogen Teilgerüstes sollten analog wie in  $\text{As}_8/\text{Bu}_6$ <sup>[3]</sup>, die Substituenten im *exo*-verknüpften Sechsring bei beiden Isomeren vorwiegend *trans*-ständig angeordnet sein.

Aufgrund ihres „offenen“ tricyclischen  $\text{As}_{12}$ -Gerüstes zerfällt sich Verbindung **1** beim Erwärmen in Lösung unter Bildung von mono- und bicyclischen sowie höherenelinierten polycyclischen *tert*-Butylarsanen.

Die elementomologe Phosphorverbindung  $\text{P}_{12}/\text{Bu}_8$  existiert nach massenspektroskopischen Untersuchungen ebenfalls; wegen ihrer schwierigen Isolierung ist aber die Struktur noch nicht geklärt<sup>[13]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 5.36 g (0.22 mol) Magnesiumspänen, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzelt sind, in 120 mL siedendem THF wird unter starkem Rühren innerhalb von 90 min eine Lösung von 22.36 g (0.11 mol)  $t\text{BuAsCl}_2$  und 13.32 g (0.073 mol)  $\text{AsCl}_3$  in 95 mL THF getropft. Das schwarze Gemisch wird noch 35 min in der Siedehitze gerührt und dann das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Man verfüllt den braunen Rückstand 3 h mit 450 mL *n*-Pentan, saugt vom Unlöslichen ab, wäscht zweimal mit je 20 mL Pentan nach und zieht von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel erneut ab. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wird in 15 mL Pentan gelöst und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Pentan bei  $-50^\circ\text{C}$  unter  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Kontrolle chromatographiert (Säulenlänge: 9 cm, innerer Durchmesser: 4.5 cm;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  neutral nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, im Vakuum ausgeheizt und mit Argon begast; Lösungsmittelmenge: 4000 mL; Dauer: 5.5 h). Nach Vereinigung der Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an **1** wird durch Kristallisation bei  $-25^\circ\text{C}$  oder durch präparative Hochdruckflüssigkeitschromatographie [11] (Nucleosil-5-C8-Säule, Methanol/*n*-Pentan (91.5:8.5), Auffangkolben:  $-78^\circ\text{C}$ ) gereinigt; Ausbeute 1.3 g reines **1** (7%, bezogen auf  $t\text{BuAsCl}_2$ ; nicht optimiert).

Eingegangen am 11. Juli,  
ergänzte Fassung am 13. August 1985 [Z 1382]

- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; b) M. Baudler, V. Arndt, *Z. Naturforsch.* B39 (1984) 275; c) M. Baudler, *Z. Chem.* 24 (1984) 352.
- [2] H. G. von Schnerring, D. Fenske, W. Hönle, M. Binnewies, K. Peters, *Angew. Chem.* 91 (1979) 755; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 679.
- [3] 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.
- [4] M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, *Angew. Chem.* 96 (1984) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 379.
- [5] In diesem Zusammenhang ist auch das Polyarsenid-Ion  $\text{As}_5^{3-}$  zu erwähnen: C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6036.
- [6] M. Baudler, S. Wietfeldt-Haltenhoff, P. Bachmann, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [7] A. Tzschach, V. Kiesel, *J. Prakt. Chem.* 313 (1971) 259
- [8] M. Baudler, P. Bachmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 485 (1982) 129.
- [9] a) Meßfrequenz 300.13 MHz; b) Meßfrequenz 75.47 MHz.
- [10] Der HPLC-Peak von **1** [11] zeigt eine weitgehend ungestörte Gauß-Funktion, so daß das Auftreten von Konstitutionsisomeren auszuschließen ist.
- [11] M. Baudler, M. Pieroth, unveröffentlicht.
- [12] M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 123.
- [13] M. Baudler, M. Michels, unveröffentlicht.

#### Nickel(0)-katalysierte Synthese von Sorbinsäureanilid aus 1,3-Pentadien und Phenylisocyanat

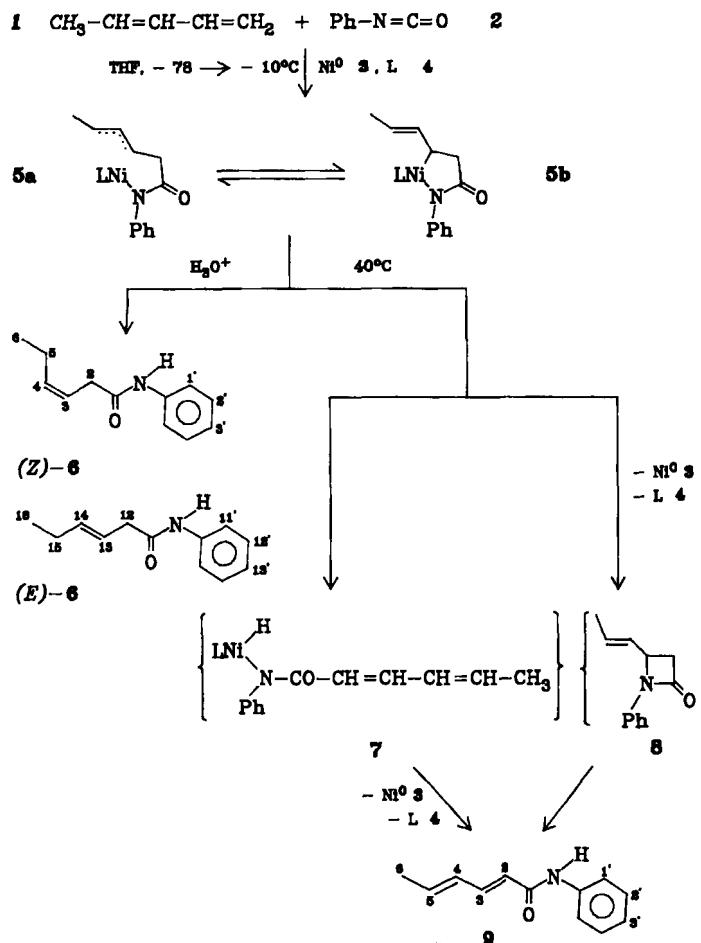
Von Heinz Hoberg\* und Elisa Hernandez

Vor kurzem berichteten wir, wie aus Ethen und Isocyanaten an Nickel(0)-Komplexen in einer stöchiometrischen Reaktionsfolge Acrylsäureamide zugänglich sind<sup>[11]</sup>. Entsprechende 1:1-CC-Kupplungsreaktionen von 1,3-Dienen

[\*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dr. E. Hernandez  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

und Isocyanaten unter Erhalt des Diengerütes waren bisher nicht bekannt<sup>[2]</sup>. Aus 1,3-Pentadien (Pipyrylen) und Phenylisocyanat konnten wir jetzt mit Nickel-Verbindungen katalytisch Sorbinsäureanilid gewinnen.

Pipyrylen (Gemisch:  $Z/E = 33:67$ ) 1 reagiert mit Phenylisocyanat 2 an Nickel(0)-Komplexen 3<sup>[3]</sup> unter Zugabe eines stark basischen, sterisch anspruchsvollen Liganden L wie (*cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>*)<sub>3</sub>P 4 (Molverhältnis 2:1:1:1) zunächst unter 1:1-CC-Verknüpfung, wobei regioselektiv<sup>[4]</sup> der Nickel-Komplex 5 in 63% Ausbeute entsteht<sup>[5]</sup>. Die saure Hydrolyse von 5 mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert 6 ( $Z/E = 71:29$ ) in 55% Ausbeute<sup>[6]</sup>.



Das Massenspektrum von 5 zeigt keinen Molekül-Peak, jedoch neben den erwarteten Fragment-Ionen von 4 und 6 einen Peak, der als Molekül-Ion der Summe von 1 und 2 [ $m/z 187 (M^+)$ ] auf die Bildung von Sorbinsäureanilid 9 hinweist. Unter den massenspektrometrischen Meßbedingungen findet somit bei 5 eine reduktive Eliminierung statt.

Auch beim Erhitzen von 5 wird 9 gebildet. Wird das in gebräuchlichen Solventien schwerlösliche 5 (5a entspricht einem 14e- und 5b einem 16e-Komplex, so daß anzunehmen ist, daß 5 im festen Zustand assoziiert ist) in Tetrahydrofuran (THF) 24 h auf 60°C erwärmt, so kann nach saurer Hydrolyse 9 in ca. 11% Ausbeute isoliert werden.

Die stöchiometrische Synthese von 9 läßt sich in eine katalytische umwandeln, wenn spezielle Reaktionsbedingungen eingehalten werden. Wird eine bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF hergestellte Mischung von 1, 2, 3 und 4 (Molverhältnis

10:5:1:1) in einem Stahlautoklaven innerhalb von ca. 10 h unter Rühren auf 20°C erwärmt und ca. 48 h auf 40°C erhitzt, so liefert die hydrolytische Aufarbeitung 9 in ca. 250% Ausbeute<sup>[7]</sup> bezogen auf 3<sup>[8]</sup>. Die Katalyse startet vermutlich unter CC-Verknüpfung von 1 und 2 an L-Ni<sup>0</sup> in einer oxidativen Addition ( $\text{Ni}^0 \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ ) zum Nickel-Komplex 5, der beim Erhitzen (unter reduktiver Eliminierung und H-Verschiebung) über die Zwischenstufen 7 und/oder 8 zu 9 und dem regenerierten L-Ni<sup>0</sup>-Komplex führt.

Die Titelreaktion, die mit der (formalen) Addition einer vinylischen C–H-Bindung von 1,3-Pentadien an die CN-Doppelbindung von Phenylisocyanat beginnt, ist die erste metallinduzierte Synthese eines konjuguierten Diencarbonäure-Derivats.

Eingegangen am 12. Juli,  
veränderte Fassung am 13. August 1985 [Z 1385]

- [1] H. Hoberg, K. Sümmermann, A. Milchereit, *Angew. Chem.* 97 (1985) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 325.
- [2] Aus den 1,3-Dienen und Kohlendioxid können auch an Nickel-Komplexen in einer stöchiometrischen Reaktion die korrespondierenden Diencarbonäuren hergestellt werden; vgl. H. Hoberg, D. Schaefer, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* 266 (1984) 313; H. Hoberg, D. Schaefer, *ibid.* 255 (1983) C 15; D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Anderson, *ibid.* 286 (1985) 103.
- [3] Ni<sup>0</sup>: z. B. (cdt)Ni mit cdt = 1,5,9-Cyclododecatrien oder (cod)<sub>2</sub>Ni mit cod = 1,5-Cyclooctadien.
- [4] 2 reagiert ausschließlich am C<sup>1</sup>-Atom von 1 zu 5; die weiteren drei möglichen CC-Kupplungsprodukte konnten nicht nachgewiesen werden.
- [5] 5: Eine bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Argon hergestellte Mischung von 1.1 g (1.5 mmol) 1, 0.95 g (8 mmol) 2, 1.96 g (7.3 mmol) (cod)<sub>2</sub>Ni und 1.97 g (7.3 mmol) 4 in 30 mL Diethylether wird innerhalb von 48 h bis auf  $-10^\circ\text{C}$  erwärmt, wobei eine orangefarbene Suspension entsteht. Nach Zugabe von ca. 30 mL Pentan wird der Niederschlag über eine Fritte abgesaugt und getrocknet. Ausbeute: 2.4 g (4.57 mmol) 62%. Fp = 115°C (Zers.). IR (KBr):  $\nu = 1532 (\text{C}=\text{O}) \text{ cm}^{-1}$ . Korrekte Elementaranalyse.
- [6] 6: 1.0 g (1.9 mmol) 5 werden in 20 mL Diethylether suspendiert und mit ca. 5 mL 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Nach ca. 20 h wird mit Diethylether extrahiert, die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether abgezogen und der Rückstand an Silicagel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1:1) chromatographiert. Ausbeute: 199 mg (1.05 mmol) 55%. Fp = 39°C. MS:  $m/z$  189 ( $M^+$ ). IR (KBr): 3247  $\nu(\text{NH})$ ; 1548  $\delta(\text{NH})$ ; 1657  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ; 1620  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ; 966  $\gamma(\text{CH},\text{CC}(E))$ ; 760  $\gamma(\text{CH},\text{CC}(Z))$  von C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Banden überlagert,  $\text{cm}^{-1}$ . Das E/Z-Verhältnis wurde <sup>1</sup>H-spektroskopisch ermittelt. <sup>1</sup>H-NMR: Die Signale von (Z)-6 und (E)-6 sind im 200 MHz-Spektrum nicht vollständig getrennt (bis auf H-2 bzw. H-12 sowie H-6 bzw. H-16), die Integration liefert  $Z:E = 71:29$ . <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): [(Z)-6],  $\delta = 1.01$  (t, 3 H, H-6); 2.11 (qui, 2 H, H-5); 3.16 (d, 2 H, H-2); 5.7 (m, 2 H, H-3, H-4); 7.08 (t, 2 H, H-2'); 7.51 (d, 2 H, H-1'); 7.78 (s, 1 H, NH). [(E)-6] wie bei (Z)-6 bis auf  $\delta \approx 1.02$  (H-16) und 3.08 (H-12).
- [7] Daß nur ca. 2.5 Katalysezyklen auftreten, beruht offenbar auf einer Inaktivierung von L-Ni<sup>0</sup> durch 2, wobei Nickela-Sechsringe entstehen; vgl. H. Hoberg, B. W. Oster, C. Krüger, Y. H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) 365.
- [8] 9: 1.88 g (20.3 mmol) 1, 1.21 g (10.14 mmol) 2, 0.56 g (2.03 mmol) (cod)<sub>2</sub>Ni und 0.57 g (2.03 mmol) 4 in 30 mL THF werden bei  $-78^\circ\text{C}$  gemischt und in einem Stahlautoklaven auf 40°C (Rührung) erwärmt, danach wird das THF abdestilliert und der Rückstand mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Zusatz von Diethylether hydrolysiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend chromatographisch gereinigt (Silicagel 60, Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1:1). Ausbeute: 930 mg (4.93 mmol) 250% bezogen auf 3 [9]. Fp = 143°C [10]. IR (KBr): 3303  $\nu(\text{NH})$ , 1534  $\delta(\text{NH})$ , 1656, 1630, 1611  $\nu(\text{C}=\text{O},\text{C}=\text{C})$ , 1010  $\gamma(\text{CH},\text{C}=\text{C}=\text{C}) \text{ cm}^{-1}$ . <sup>1</sup>H-NMR [(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO,  $\delta = 2.04$ , 200 MHz]:  $\delta = 1.81$  (d, 3 H, CH<sub>3</sub>), 6.15 (m, 3 H, H-2, H-4, H-5), 7.02 (t, 1 H, H-3'), 7.28 (m, 4 H, H-3, H-2', N-H), 7.72 (d, 2 H, H-1').
- [9] Eingesetzt wurde 1 als Gemisch mit  $Z/E = 33:67$ . Wird 97proz. (Z)-1 oder (E)-1 eingesetzt, so bleibt die Ausbeute an 9 praktisch unverändert.
- [10] O. S. Stepanova, D. A. Masurenko, V. T. Nguyen, N. Ya. Derka, *Fiziol. Akt. Veshchestva* 8 (1976) 86; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 189422d.