

- [1] Übersicht: H. Hopf, *Angew. Chem.* 96 (1984) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 948.
- [2] I. Gutman, B. Rušić, N. Trinajstić, C. F. Wilcox, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 3399.
- [3] K. Auwers, K. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 1595; H. E. Zimmerman, P. Hackett, D. F. Juers, J. M. McCall, B. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3653.
- [4] a) Alle neuen Verbindungen wurden durch ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR- und Massenspektren sowie Elementaranalyse eindeutig charakterisiert; b) T. Loerzer, *Dissertation*, Universität Göttingen 1983.
- [5] Regiospezifische geminale Dimethylierung von Ketonen: R. M. Coates, S. K. Chung, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3677; R. M. Coates, R. L. Sowerby, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1027.
- [6] Vgl. C. A. Brown, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3913; A. A. Millard, M. W. Rathke, *ibid.* 43 (1978) 1834; C. A. Brown, *ibid.* 39 (1974) 1324.
- [7] Vgl. Herstellung von α -Bromketonen aus Trimethylsilylenolethern: R. H. Reuss, A. Hassner, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1785; L. Blanco, P. Amice, J. M. Conia, *Synthesis* 1976, 194.
- [8] Reduktion von einfachen Enolphosphaten mit Ti^0 : S. C. Welch, M. E. Walters, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2715.
- [9] a) E. S. Stern, C. J. Timmons: *Gillam and Stern's Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, 3. Aufl. Edward Arnold, London 1970, S. 31; b) A. Cassens, *Dissertation*, Universität Göttingen 1979; c) W. J. Bailey, N. A. Nielsen, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3088.

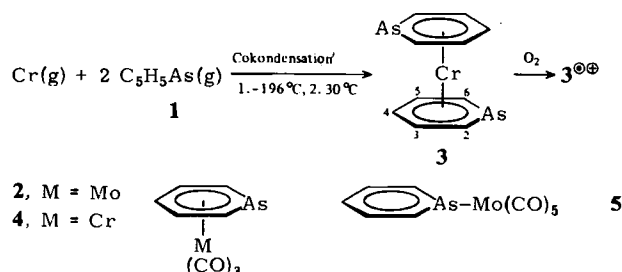
Bis(η^6 -arsabenzol)chrom(0)**

Von Christoph Elschenbroich*, Jörg Kroker, Werner Massa, Martin Wunsch und Arthur J. Ashe III

Der umfangreichen Organischen Chemie der Sechsring-heterocyclen stehen bislang nur wenige Befunde zu Synthese und Eigenschaften von Bis(η^6 -heteroarene)metall-Komplexen gegenüber^[2]. Gründe hierfür sind eine geringe Zahl von Synthesewegen sowie die Ambidenz vieler Heteroarene, muß doch zur Bildung eines η^6 -Komplexes die Donorfähigkeit einsamer Elektronenpaare, die die klassische η^1 -Koordination begünstigt, unterdrückt werden^[3]. Bei Pyridin kann das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom durch 2,6-Dialkylsubstitution sterisch blockiert werden, was die Synthese von Bis(2,6-dimethyl- η^6 -pyridin)chrom als erstem binären Sandwichkomplex eines neutralen Heteroarens ermöglichte^[2e, f]. Auf der Suche nach den unsubstituierten Stammverbindungen [η^6 - $\text{C}_5\text{H}_5\text{E}$] $_2\text{Cr}$ (E = Element der Stickstoffgruppe) haben wir zunächst Arsabenzol 1 als Liganden gewählt, denn die σ -Basizität von 1 ist, verglichen mit der von Pyridin, stark vermindert^[4], und die η^6 -Koordinationsfähigkeit von 1 ist durch Bildung des Komplexes [η^6 - $\text{C}_5\text{H}_5\text{As}$] $\text{Mo}(\text{CO})_3$ 2 bewiesen^[5]. Wir konnten nun Bis(η^6 -arsabenzol)chrom(0) 3 durch Metallatom-Ligand-Cokondensation in etwa 15% Ausbeute als schwarzrote, luftempfindliche Kristalle, die im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar sind, darstellen^[6].

Das cyclovoltammetrisch bestimmte Oxidationspotential $E_{1/2}(3/3^{\oplus}) = -0.51\text{ V}$ (reversibel, bei 25°C in 1,2-Dimethoxyethan (DME)/Tetra-*n*-butylammonium-perchlorat (TBAP) gegen die gesättigte Kalomelektrode) ist relativ zu dem von Bis(η^6 -benzol)chrom um 0.17 V an-

odisch verschoben. 3 läßt sich auch, allerdings nicht vollständig reversibel, reduzieren ($E_{1/2}(3/3^{\ominus}) = -1.36\text{ V}$, 25°C, 100 mV s^{-1} , $\Delta E_p = 94\text{ mV}$, $I_{pa}/I_{pc} = 0.6$). Ein Vergleich mit den elektrochemischen Daten für freies Arsabenzol 1 ($E_{1/2}(1/1^{\oplus}) = -1.10\text{ V}$, irreversibel, $E_{1/2}(1/1^{\ominus}) = -2.08\text{ V}^{[8]}$) zeigt, daß die Verschiebungen der Redoxpotentiale durch die Komplexbildung für die Übergänge vom Neutramolekül zum Radikalkation und -anion (+0.59 V bzw. +0.72 V) ähnlich groß sind.



Die η^6 -Koordination der beiden Heteroarene in 3 kann bereits aus den NMR-Spektren gefolgert werden (Tabelle 1): Wie schon bei 2 beobachtet, ist im Sandwichkomplex 3 der im freien Liganden 1 außergewöhnlich große Unterschied in der Abschirmung der Protonen H-2,6 und H-3,4,5 verringert, was gemäß den ^1H -NMR-Daten von [$(\text{C}_5\text{H}_5\text{As})\text{Mo}(\text{CO})_3$] 5 bei η^1 -Koordination nicht gefunden wird^[9]. Die NMR-Spektren von 3 lassen bis zu $T = -70^\circ\text{C}$ kein Einfrieren der Ringrotationen erkennen, was nicht a priori ausgeschlossen werden konnte, da für offene Metallocene eine Rotationsbarriere gefunden worden war^[10].

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Parameter des Liganden 1 sowie der Komplexe 3 und 4 [a].

	1	3	4 [d]
^1H-NMR			
$\delta(\text{H-2,6})$; ($\Delta\delta$) [b]	9.79	4.22(-5.57) [c]	5.99 (-3.80)
$^3J(\text{H-2,H-3})$	11.1	7.0	9.5
$\delta(\text{H-3,5})$; ($\Delta\delta$)	7.90	5.10 (-2.80)	5.55 (-2.35)
$^3J(\text{H-3,H-4})$	8.4	6.2	7.0
$\delta(\text{H-4})$; ($\Delta\delta$)	7.60	4.86 (-2.74)	5.98 (-1.62)
^{13}C-NMR			
$\delta(\text{C-2,6})$; ($\Delta\delta$)	168.4	86.8 (-81.6)	114.9 (-53.5)
$^1J(\text{C-2,H-2})$	158.7	164.8	167.9
$\delta(\text{C-3,5})$; ($\Delta\delta$)	133.8	84.8 (-49.0)	95.6 (-38.2)
$^1J(\text{C-3,H-3})$	156.8	163.2	170.3
$\delta(\text{C-4})$; ($\Delta\delta$)	129.0	75.7 (-53.3)	91.1 (-37.9)
$^1J(\text{C-4,H-4})$	159.4	164.4	171.6

[a] In [D_6]THF bei 30°C, 400 bzw. 100 MHz, δ -Werte relativ zu TMS, Kopplungskonstanten in Hz. [b] $\Delta\delta$ = Verschiebung durch Koordination. [c] $\delta(\text{H-2,6})$ ist temperaturabhängig: 4.25 (+30°C), 4.16 (-10°C), 4.06 (-40°C). [d] 4 wurde analog zu 2 dargestellt [5].

Um zu klären, ob eine bestimmte Konformation der Heteroarene bevorzugt ist, wurde ein Einkristall von 3, der nach (001) verzwillingt war, röntgenographisch untersucht (Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 658.8(5)$, $b = 783.1(5)$, $c = 963.8(4)\text{ pm}$; $\beta = 94.78(5)^\circ$; $Z = 2$; $T = -90^\circ\text{C}$). Dabei zeigte sich eine hochgradige Fehlordnung des ganzen Komplexes. Aus diesem Grund sind wohl bisher keine Kristallstrukturuntersuchungen von Sandwichkomplexen unsubstituierter Heterocyclen bekannt. Bei 3 läßt sich die Fehlordnung annähernd durch ein Modell beschreiben, in dem sich in 1- und 4-Stellung der Ringe jeweils zur Hälfte

[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dipl.-Chem. J. Kroker, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, Dipl.-Chem. M. Wunsch Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1 Prof. Dr. A. J. Ashe III Department of Chemistry, University of Michigan Ann Arbor, MI 48109 (USA)

[**] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 26. Mitteilung: [1].

As-Atome befinden ($R_g = 0.086$ für 424 Reflexe). Die Position des Chromatoms ist 25 pm neben einem kristallographischen Symmetriezentrum, so daß die beiden alternativen Orientierungen des Komplexes leicht gegeneinander versetzt sind. Aussagen zur Struktur der Arsabenzolringe sind deshalb nicht möglich. Aus den Lagen der As-Atome läßt sich jedoch schließen, daß entweder die ecliptische *cis*- oder *trans*-Form vorliegt, und aus dem maximal 252 pm betragenden Cr-As-Abstand, daß echte η^6 -Koordination gegeben ist^[11].

Ein erster Hinweis auf die Elektronenstruktur von **3** ist den ESR-Spektren des Radikalkations 3^{\oplus} zu entnehmen: Während sich die in flüssiger Lösung gewonnenen Daten für 3^{\oplus} (Dimethylformamid (DMF)/CHCl₃ = 1 : 1, 30°C, $\langle g \rangle = 1.9892$, $a(^{53}\text{Cr}) = 19.3 \cdot 10^{-4} \text{ T}$, Ligand-Hyperfeinstruktur nur teilweise aufgelöst) an die Parameter von Bis(η^6 -aren)chrom(d⁵)-Kationen anschließen^[12], zeigt das in glasartig erstarrter Lösung aufgenommene Spektrum von 3^{\oplus} (DMF/CHCl₃ = 1 : 1, -135°C, $g_{\parallel} = 1.9730$, $g_{\perp} = 1.9980$, $A_{\perp}(^{53}\text{Cr}) \approx 20 \cdot 10^{-4} \text{ T}$) eine *g*-Anisotropie, wie sie für Bis(η^6 -aren)chrom-Anionen typisch ist^[13]. In letzteren ist ein MO mit dominantem π -Liganden-Charakter einfach besetzt. Die ähnliche *g*-Anisotropie spricht somit dafür, daß auch das einfach besetzte HOMO in 3^{\oplus} – im Gegensatz zu dem von Kationen entsprechender carbocyclischer Arenkomplexe – hohe Ligandenanteile hat.

Eingegangen am 30. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 17. März 1986 [Z 1600]

CAS Registry-Nummern:

1: 289-31-6 / 3: 101934-66-1 / 3^{\oplus} : 101934-67-2 / Cr: 7440-47-3.

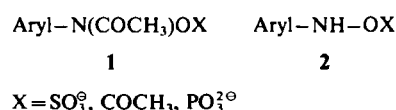
- [1] C. Elschenbroich, J. Schneider, H. Prinzbach, W.-O. Fessner, *Organometallics*, im Druck.
- [2] a) G. E. Herberich, G. Greiß, H. F. Heil, J. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 1328; b) G. E. Herberich, G. Greiß, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3413; c) G. E. Herberich, M. J. Becker, G. Greiß, *ibid.* 107 (1974) 3780; d) A. J. Ashe III, E. Myers, P. Shu, T. V. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6865; e) L. M. Simmons, P. E. Riley, R. E. Davies, J. J. Lagowski, *ibid.* 98 (1976) 1044; f) P. E. Riley, R. E. Davies, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2735; g) A. J. Ashe III, W. Butler, H. F. Sandford, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7066; h) binäre Übergangsmetallkomplexe der λ^4 -Phosphorin-Anionen 1-R-2,4-R₃-C₅H₂P⁰ weisen η^5 -Koordination auf und sind als 2,6-überbrückte offene Metallocene aufzufassen: T. Dave, S. Berger, E. Bilger, H. Kaletsch, J. Pebler, J. Knecht, K. Dimroth, *Organometallics* 4 (1985) 1565; G. Baum, W. Massa, *ibid.* 4 (1985) 1572; i) η^6 -gebunden liegt ein Phosphabenzol-Derivat in dem gemischten Sandwichkomplex [(1,3,5-Ph₃- η^6 -C₅H₂P(η^5 -C₅H₅))Mn] vor: F. Nief, C. Charrier, F. Mathey, M. Simalty, *J. Organomet. Chem.* 187 (1980) 277; J. Fischer, A. De Cian, F. Nief, *Acta Crystallogr. Sect. B* 37 (1981) 1067.
- [3] a) J. Deberitz, H. Nöth, *Chem. Ber.* 103 (1970) 2542; 106 (1973) 2222; *J. Organomet. Chem.* 49 (1973) 453; b) H. Vahrenkamp, H. Nöth, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1148; 106 (1973) 2227; H.-G. Biedermann, K. Öfele, J. Tajtelbaum, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* 31 (1976) 321.
- [4] a) A. J. Ashe III, *Top. Curr. Chem.* 105 (1982) 125; b) R. V. Hodges, J. L. Beauchamp, A. J. Ashe III, W.-T. Chan, *Organometallics* 4 (1985) 457.
- [5] A. J. Ashe III, J. C. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8099.
- [6] *Arbeitsvorschrift*: Die Dämpfe von **3** g (36 mmol) Arsabenzol **1** [7] und 0.3 g (5.8 mmol) Chrom werden während 1.5 h auf die Wand eines evakuierten, auf -196°C gekühlten Reaktors kondensiert. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur unter N₂ wird das dunkelrote Cokondensat in 50 mL Tetrahydrofuran aufgenommen und die Lösung über silanisiertes Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel und unumgesetzter Ligand **1**, der auf diese Weise zurückgewonnen werden kann, werden im Hochvakuum abgezogen. Umkristallisation des verbleibenden Rückstandes aus Toluol liefert **3** in Form rotschwarzer, analysenreiner Kristalle (Ausbeute: 290 mg (0.87 mmol), 15% bezogen auf verdampftes Cr). $F_p = 253^\circ\text{C}$ (Zers.); MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV): m/z 332 (26%, M^+), 192 (39, $M^+ - L$), 140 (58, L^+), 52 (100, $^{52}\text{Cr}^+$).
- [7] A. J. Ashe III, W.-T. Chan, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1409.
- [8] M. Wünsch, C. Elschenbroich, unveröffentlicht.
- [9] ¹H-NMR-Daten von **5**: $\delta = 9.6$ (H-2,6), 7.8 (H-3,5), 7.5 (H-4) [5]; vgl. auch A. J. Ashe III, R. R. Sharp, J. W. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5451.
- [10] D. R. Wilson, R. D. Ernst, T. H. Cymbaluk, *Organometallics* 2 (1983) 1220.

- [11] Andere Cr-As-Abstände: 252 pm in [(CO)₅CrAs(Me)₂Mn(CO)₅] (H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 105 (1972) 1486), 238 pm in [C₆H₅As{Cr(CO)₅}₂] (G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87 (1975) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 434).
- [12] C. Elschenbroich, R. Möckel, U. Zenneck, D. Clack, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 1008.
- [13] C. Elschenbroich, E. Bilger, J. Koch, J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4297, zit. Lit.

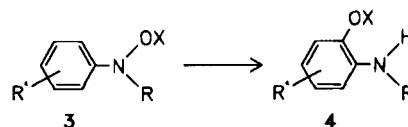
N*-Aryl-*O*-(diphenylphosphinoyl)hydroxylamine: Elektrophile Aminierung von Aminen zu Hydrazinen; zur Cancerogenität aromatischer Amine*

Von Gernot Boche*, Reinhard H. Sommerlade und Ferdinand Bosold

Die Cancerogenität aromatischer Amine Aryl-NH₂ ist auf ihre reaktiven Metaboliten, die *N*-Arylhydroxamsäureester **1** und die *N*-Arylhydroxylaminester **2**, zurückzuführen, die mit nucleophilen Zentren in Nucleinsäuren



und Peptiden^[1,2] reagieren. – Die Umlagerung der Spezies **3a-d** in die *o*-Aminophenol-Derivate **4a-d**^[3a,4,5,6a-c] gilt als Bestätigung dafür^[3a], daß ein Nitrenium(Aminylium)-Ion Aryl-N⁺=R das entscheidende Carcinogen ist^[1]. – Bekannt ist ferner, daß bei der Solvolyse von **3a**, R' = *p*-CH₃, in Methanol^[3b] und von **3e**, R' = *p*-CH₃ oder *p*-OCH₃, in Wasser^[6d,e] das Nucleophil in den Phenylring von **3** eintritt^[8].



3, 4	R	X	Lit.
a	COCH ₃	SO ₂ CH ₃	[3a]
b	H	SO ₂ R''	[4]
c	COC ₆ H ₅	SO ₂ R''	[5]
d	COCH ₃	SO ₃	[6a-c]
e	COCH ₃	COC(CH ₃) ₃	[6d, e]

R' = H, CH₃, CO₂CH₃, CF₃, CN, Cl, Br, OCH₃, NO₂

Im folgenden berichten wir über die Umsetzung der *N*-Aryl-*O*-(diphenylphosphinoyl)hydroxylamine **5**^[9] mit den Aminen **6**. Anders als bei **3a-e** wurde weder eine Umlagerung in *o*-Aminophenol-Derivate noch eine Reaktion des Nucleophils mit dem Phenylring von **5** beobachtet: Es fand ausschließlich elektrophile Aminierung zu den Hydrazinen **7** statt (Tabelle 1)^[10].

*] Prof. Dr. G. Boche, Dipl.-Chem. R. H. Sommerlade, F. Bosold
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.