

nicht die ununterbrochenen Halogenschichten, wie sie für kristalline Arsenhalogenide sonst typisch sind^[11,13]. Darüber hinaus konnten wir zeigen, daß 1 nur ein Beispiel für eine ganze Reihe analoger Addukte ist, deren Strukturen aber nicht notwendigerweise dem gleichen Bauprinzip folgen müssen. Schon die NQR-Daten von kristallinem $C_6H_6 \cdot 2AsCl_3$ ließen erkennen, daß die Chloratome paarweise in drei unterschiedlichen Lagen vorkommen. Es sind deshalb noch weitere Strukturbestimmungen notwendig, bevor die Bindungsbeziehung zwischen den Komponenten diskutiert werden kann. Nur so kann ausgeschlossen werden, daß bei theoretischen Erörterungen das aus einem Sonderfall abgeleitete Strukturmodell überbeansprucht wird. Die mehrfach bestätigte Tatsache, daß die Haptizität in der Reihe As, Sb, Bi leicht zwischen η^6 und kleineren η -Werten schwanken kann, deutet an, daß Verschiebungen der Metall(oid)atome auf der Oberfläche der Arene durch recht flache Energieprofile gekennzeichnet sind. Kleine Beiträge, z. B. aus sterischen Effekten, können dann große Konsequenzen für die Struktur haben.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.26 g (4.00 mmol) $AsBr_3$ in 1.5 mL Toluol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.51 g (2.07 mmol) C_6Et_6 in 7 mL Toluol gegeben. Die Mischung wird auf $-20^\circ C$ gekühlt. Dabei entstehen große, farblose Kristalle. Sie werden abfiltriert, zweimal mit kaltem Toluol ($0^\circ C$) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.34 g (64%); $Fp = 113^\circ C$. Die Elementaranalyse ergibt korrekte Werte. IR (Nujol/CsI): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1095, 980, 830, 740, 730, 675, 670, 375, 270.

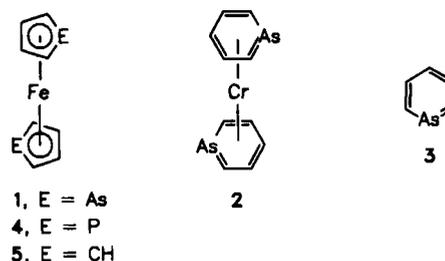
Eingegangen am 1. Dezember 1986 [Z 1996]

- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 893.
 [2] M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 751.
 [3] D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 23; 521 (1985) 121.
 [4] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 98 (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 752.
 [5] W. Smith, G. W. Davis, *J. Chem. Soc. Trans.* 41 (1882) 411; B. N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Ova. Chast Khim.* 43 (1911) 1298, 1786; G. Peyronel, S. Buffagni, I. M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* 98 (1968) 147.
 [6] Siehe [3] sowie R. Hulme, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 753; G. Bombieri, G. Peyronel, I. M. Vezzosi, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1972) 349; A. Demalde, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, M. E. Vidoni Tani, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 147; R. Hulme, D. J. E. McMullen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 802; A. Lipka, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 217; *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 695.
 [7] D. Biedenkapf, A. Weiß, *Z. Naturforsch. B* 23 (1968) 174.
 [8] R. A. Shaw, B. C. Smith, C. P. Thakur, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 713 (1968) 30.
 [9] H. H. Perkampus: *Wechselwirkungen von π -Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*, Springer, Berlin 1973.
 [10] Kristallstrukturdaten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator. Rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) in hexagonaler Aufstellung, $a_H = b_H = 13.765(2)$, $c_H = 12.411(2)$ Å, $V = 2036.5$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 2.142$ g cm^{-3} , $Z = 3$, $T = 22^\circ C$, $\mu(Mo_{K\alpha}) = 112.1$ cm^{-1} , $F(000) = 1242$. 5715 gemessene Reflexe bis $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.659$, hkl : $-18, \pm 18, \pm 16$ ($\theta - 2\theta$ -Scan, $\Delta\omega = 0.85 + 0.35 \tan \theta$). Lp -, nichtlinear-isotrope Zerfallskorrektur (-3.6%) und empirische Absorptionskorrektur basierend auf ψ -Scans von sechs Reflexen mit relativer Transmission 0.47-1.00; 1094 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.03$. Lösung durch Patterson-Methoden (SHELXS-86); $R = 0.055$, $R_w = 0.040$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 43 Parameter und 731 Observable mit $F \geq 4.0\sigma(F_o)$ (anisotrop, CH_2 riding, CH_3 als starre Gruppen). $\Delta\rho_{\text{min}}(\text{max}/\text{min}) = +0.73/-1.03$ $e/\text{Å}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52230, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [11] A. K. Singh, S. Swaminathan, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 124 (1967) 375; J. Trotter, *ibid.* 122 (1965) 230.
 [12] D. J. Iverson, G. Hunter, J. F. Blount, J. R. Damewood, Jr., K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6073.
 [13] J. Trotter, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 121 (1965) 81; R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 914.

1,1'-Diarsaferrocen**

Von Arthur J. Ashe III*, Samir Mahmoud, Christoph Elschenbroich und Martin Wünsch

Metalloocene, bei denen eine oder mehrere CH-Gruppen der C_5H_5 -Ringe durch Elemente der Gruppe 5B ersetzt sind, sind für das Studium von $p\pi$ - $p\pi$ -Bindungen der Hauptgruppenelemente von großem Interesse. Phosphaferrocene^[1], ringsubstituierte Arsaferrocene^[2] und Stibaferrocene^[3] sind bekannt, doch interessieren wir uns für die Stammverbindung 1,1'-Diarsaferrocen 1, um sie mit Bis(arsabenzol)chrom 2^[4] und Arsabenzol 3^[5] vergleichen zu können. Leider war die potentielle Vorstufe von 1, 1-Phenylarsol 7, bisher nur in sehr geringer Ausbeute aus dem explosiven 1,4-Diiodbutadiin erhältlich^[6]. Wir berichten hier über eine effizientere Synthese für 1-Phenylarsol 7 sowie über seine Umwandlung in 1,1'-Diarsaferrocen 1.



Die leicht zugängliche Isomerenmischung der 1,4-Dichlor-1,3-butadiene 6^[7] reagiert mit Dilithiophenylarsan in Ether bei $25^\circ C$ unter Bildung von 1-Phenylarsol 7 (Ausbeute 25%)^[8]. Die Reaktion verläuft nicht stereospezifisch, da sowohl reines (*Z,Z*)- als auch reines (*E,Z*)-1,4-Dichlor-1,3-butadien 6 in gleicher Ausbeute 1-Phenylarsol 7 ergeben. Analog reagiert Dilithiophenylphosphan mit dem 6-Isomergemisch in 25proz. Ausbeute zu 1-Phenylphosphol. Diese Umsetzung ist eine Alternative zu bekannten Methoden^[9] zur Darstellung C-unsubstituierter Phosphole^[9]. Die sukzessive Reaktion von 1-Phenylarsol 7 mit Lithium in Tetrahydrofuran (THF) und mit $FeCl_2$ liefert in 50proz. Ausbeute 1,1'-Diarsaferrocen 1 in Form dunkelroter, luftstabiler, monokliner Kristalle ($Fp = 195^\circ C$)^[8,10]. NMR-, Massen- und UV-Spektren gleichen denen des 1,1'-Diphosphaferrocens 4 (NMR-Daten siehe Tabelle 1).

Wie die Stammverbindung Ferrocen 5 und das verwandte Bis(arsabenzol)chrom 2 kann 1 elektrochemisch oxidiert und reduziert werden. Die Cyclovoltammetrie liefert Redox-Potentiale von $E_{1/2}(1/1^{\ominus}) = 0.730 \pm 0.015$ V [$-38^\circ C$ in 1,2-Dimethoxyethan(DME)/Tetra-*n*-butylammoniumperchlorat (TBAP) gegen die gesättigte Kalomel-elektrode (SCE), $v \geq 20$ $mV s^{-1}$, $I_{pa}/I_{pc} = 1.0$] und $E_{1/2}(1/1^{\oplus}) = -2.190 \pm 0.01$ V [$-40^\circ C$ in DME/TBAP gegen SCE, $v \geq 1$ $V s^{-1}$, $I_{pa}/I_{pc} = 0.98$]. Genau wie bei dem Paar $[(\eta^6-C_6H_6)_2Cr]/[(\eta^6-C_5H_5As)_2Cr]$ 2^[4] führt der Ersatz zweier CH-Gruppen in 5 durch zwei As-Atome zu einer anodischen Verschiebung der Redox-Potentiale ($+0.24$ V für die Oxidation, $+0.74$ V für die Reduktion)^[11]. Der Arsacyclopentadienyling kann offensichtlich besser Elektro-

* Prof. Dr. A. J. Ashe III, S. Mahmoud
Department of Chemistry, University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109 (USA)

Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dipl.-Chem. M. Wünsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

** Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) sowie dem Horace H. Rackham Fund gefördert.

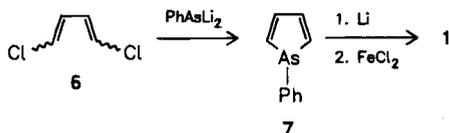


Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -chemische Verschiebungen (δ -Werte) von 1 und 4 [a].

		1	4
^1H -NMR	H_α	4.38 [b]	3.79 [c]
	H_β	5.14 [b]	4.88 [c]
^{13}C -NMR	C_α	88.0	79.3 [d]
	C_β	84.0	82.0 [d]

[a] In $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ bei 300 MHz, δ -Werte bezogen auf TMS. [b] Eine zufriedenstellende Spektrensimulation mit dem PANIC-Programm (Bruker) wird für $J_{2,3} = 4.5$ Hz, $J_{2,4} = J_{2,5} = 0.9$ Hz und $J_{3,4} = 3.2$ Hz erhalten. [c] Zufriedenstellende Spektrensimulation für $J_{1,2} = 37.5$ Hz, $J_{1,3} = 5.6$ Hz, $J_{2,3} = 4.15$ Hz, $J_{2,4} = J_{2,5} = 0.9$ Hz, $J_{3,4} = 2.5$ Hz. [d] Siehe [1a].

nehmend vom Zentralmetall abziehen als der Cyclopentadienylring; dabei wird das HOMO von 1 stabilisiert, und das LUMO kann zusätzliche Ladung unterbringen. Ähnliche Befunde ergaben sich auch für 4^[12].

Genau wie bei Arsabenzol 3^[13] findet auch bei 1,1'-Diarsaferrocen 1 ein schneller säurekatalysierter Deuteriumaustausch statt. Bei -20°C in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ tauscht 1 seine vier α -Protonen innerhalb einer Minute aus. Die Protonen in der β -Position werden allerdings selbst bei siebenstündigem Erwärmen auf 70°C nur partiell ausgetauscht. In Konkurrenzreaktionen tauscht ein α -Wasserstoffatom von 1 165mal schneller aus als ein Ferrocen-Wasserstoffatom, während ein β -Wasserstoffatom viermal langsamer austauscht als ein Wasserstoffatom an C4 in Toluol. Zwar liegt bislang nur eine halbquantitative Abstufung vor, jedoch muß die relative Reaktivität $\alpha : \beta$ 10^6 überschreiten^[14,15]. Auch die Acetylierung von 1 mit Acetylchlorid/ AlCl_3 in CH_2Cl_2 bei 25°C ergibt ausschließlich das α -Acetyl-Derivat von 1^[16]. Dieser dirigierende Effekt ist in 1 viel stärker ausgeprägt als in substituierten Ferrocenen^[17], entspricht aber in etwa dem in Arsabenzol 3^[13] und in metallkomplexierten Heterocyclen^[18].

Eingegangen am 24. September, veränderte Fassung am 11. Dezember 1986 [Z 1935]

- [1] a) G. de Lauzon, B. Deschamps, J. Fischer, F. Mathey, A. Mitschler, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 994; b) über Pentaphosphaferrocen wurde kürzlich berichtet: O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* 99 (1987) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 59.
- [2] G. Thioulet, F. Mathey, R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta* 32 (1979) L67.
- [3] A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C95.
- [4] C. Eischenbroich, J. Kroker, W. Massa, M. Wünsch, A. J. Ashe III, *Angew. Chem.* 98 (1986) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 571.
- [5] A. J. Ashe III, *Top. Curr. Chem.* 105 (1982) 125.
- [6] A. J. Ashe III, F. J. Drone, *Organometallics* 4 (1985) 1478.
- [7] R. Criegee, W. Hörauf, W. D. Schellenberg, *Chem. Ber.* 86 (1953) 126.
- [8] *Arbeitsvorschriften*: 7: Eine Lösung von 1.58 g (12.5 mmol) 6 in 50 mL Ether wird zu einer Lösung von Dilithiophenylarsan getropft, welche aus 2.0 g (13 mmol) Phenylarsan und *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan, 16.3 mL, 26 mmol) in 250 mL Ether hergestellt wurde. Nach 60 min Rühren bei 25°C wird das Solvens entfernt und der Rückstand mit Pentan extrahiert. Destillation im Vakuum ergibt 0.65 g 7 (25%). - 1: 0.3 g (1.27 mmol) 7 werden mit Lithiumdraht (0.1 g, Überschuß) in 5 mL THF 3 h bei 25°C gerührt. Die tief blaugrüne Lösung wird bei 0°C mit einer Lösung von 0.06 g (0.45 mmol) AlCl_3 in 30 mL THF vereint und zu 0.37 g (2.90 mmol) FeCl_2 in 30 mL THF gegeben; es wird 24 h gerührt, dann das Solvens entfernt und der Rückstand mit Benzol extrahiert. Der Extrakt wird eingeengt und chromatographiert (Silicagel, Benzol/Pentan). Man erhält 200 mg 1 (50%) in Form von roten Kristallen. Für eine ähnliche Vorschrift siehe: F. Mathey, G. DeLauzon, *Organomet. Synth.* 3 (1986) 259.

- [9] L. D. Quin, J. G. Bryson, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5984; F. Mathey, R. Mankowski-Farelter, *Org. Magn. Reson.* 4 (1972) 171.
- [10] Die Packung in den fehlgeordneten Kristallen von 1 entspricht der in Kristallen von 2. (Raumgruppe $P2_1/a$: $a = 628.4(1)$, $b = 770.2(2)$, $c = 946.9(2)$ pm; $\beta = 96.35(2)^\circ$, $Z = 2$.)
- [11] $E_{1/2}(5/5^{\circ}) = 0.49$ V (DME/TBAP vs. SCE): C. Eischenbroich, E. Bilger, R. D. Ernst, D. R. Wilson, M. S. Kralik, *Organometallics* 4 (1985) 2068. $E_{1/2}(5/5^{\circ}) = -2.93$ V (*N,N'*-Dimethylformamid/*n*Bu₄N⁺ vs. SCE): Y. Mugnier, C. Moise, J. Tirouflet, E. Laviron, *J. Organomet. Chem.* 186 (1980) C49.
- [12] P. Lemoine, M. Gross, P. Braunstein, F. Mathey, B. Deschamps, J. H. Nelson, *Organometallics* 3 (1984) 1303. Die elektrochemischen Messungen an 4 wurden in Propylencarbonat/Tetraethylammoniumperchlorat durchgeführt. Aufgrund der Unterschiede im Elektrolyt ist ein quantitativer Vergleich der elektrochemischen Daten von 1 und 4 nicht sinnvoll.
- [13] A. J. Ashe III, W.-T. Chan, T. W. Smith, K. M. Taba, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 881.
- [14] Pentamethylbenzol unterliegt bei 70°C in Trifluoressigsäure einem Protonenaustausch, der 1.7×10^5 mal schneller abläuft als der in der C4-Position von Toluol [15]. Wir fanden, daß bei Ferrocen 5 bei -20°C in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ ein 2.4mal schnellerer Austausch stattfindet als bei Pentamethylbenzol. Dieser Befund gestattet einen Vergleich zwischen den α - und β -Positionen.
- [15] K. E. Richards, A. L. Wilkinson, G. J. Wright, *Aust. J. Chem.* 25 (1972) 2369.
- [16] ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.95$ (s, CH_3CO), 4.13, 4.25 (dtt, $J = 4.5, 0.8, 0.8$ Hz, H_2', H_5'), 4.40 (dd, $J = 4.5, 0.8$ Hz, H_5), 5.03, 5.17 (ddd, $J = 4.5, 3.2, 0.8$ Hz, H_3', H_4'), 5.12 (dd, $J = 4.5, 3.2$ Hz, H_4), 5.77 (dd, $J = 3.2, 0.8$ Hz, H_3).
- [17] V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *Usp. Khim.* 37 (1968) 1729.
- [18] A. J. Ashe III, E. Meyers, P. Shu, T. Von Lehmann, J. Bastide, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6865.

MNDOC-Berechnung der Potentialhyperflächen für die photochemische α -Spaltung**

Von Manfred Reinsch, Udo Höweler und Martin Klessinger*

Anders als thermische Reaktionen konnten photochemische Reaktionen bisher kaum erfolgreich mit semiempirischen Rechenverfahren behandelt werden. Dafür gibt es zwei Gründe: die auf den Grundzustand zugeschnittene Parametrisierung der semiempirischen Verfahren und die für eine angemessene Berücksichtigung der Konfigurationswechselwirkung (CI) unvermeidbar langen Rechenzeiten. Wir zeigen hier, daß diese Schwierigkeiten zu überwinden sind. Dazu wird die MNDOC-Methode^[1], die für eine explizite Berechnung der Elektronenkorrelation parametrisiert und bereits zur Berechnung angeregter Zustände eingesetzt wurde^[1b], mit einer durch geeignete Auswahlkriterien begrenzten CI-Rechnung kombiniert, wobei für die einzelnen Zustände unterschiedliche Referenzkonfigurationen benutzt werden müssen^[2].

Angewendet wurde das Verfahren auf Formaldehyd als einfachste Modellverbindung für eine photochemische α -Spaltung. In Abbildung 1 sind die so erstmals dreidimensional erhaltenen Potentialhyperflächen des Grundzustands S_0 , der (n,π^*) -Zustände S_a und T_a sowie des (π,π^*) -Zustands T_s für Formaldehyd dargestellt. Die wichtigsten Angaben zur Berechnung der Potentialhyperflächen sowie einige für die Abschätzung der Genauigkeit der Ergebnisse erforderliche Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

*] Prof. Dr. M. Klessinger, Dipl.-Chem. M. Reinsch, Dr. U. Höweler Organisch-chemisches Institut der Universität Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. W. Thiel, Universität-Gesamthochschule Wuppertal, danken wir für eine Version des MNDOC-Programms sowie für wertvolle Diskussionen und Dr. J. Downing, University of Utah (USA), für das DZDO-Programm.