

- [3] J. Boggs, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3577.
 [4] D. E. Dixon, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2688.
 [5] In Heteroacetylenen des Typs $R-C\equiv P$ deutet sich Linearität als Strukturprinzip an: $F-C\equiv P$ und $tBu-C\equiv P$ sind nach spektroskopischen bzw. Elektronenbeugungsmessungen linear; H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* 82 (1980) 185; H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* 75 (1983) 283; 2,4,6- $tBu_3C_6H_2-C\equiv P$ zeigt im Kristall einen Bindungswinkel von $177(1)^\circ$; A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 171.
 [6] T. Grelbig, T. Krügerke, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 74.
 [7] H. W. Sidebottom, J. M. Tedder, J. C. Walton, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 2103.
 [8] R. A. DeMarco, W. B. Fox, *J. Fluorine Chem.* 12 (1978) 37.
 [9] H. Shanan-Atidi, K. H. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 961.
 [10] So entsteht $(CF_3)_2CH-COOH$ durch Hydrolyse von $(CF_3)_2C=CF_2$; Y. A. Cheburkov, I. L. Knunyants, M. P. Krasuskaya, UdSSR-Pat. 129653 (1960); *Chem. Abstr.* 55 (1961) P 4364 g.
 [11] J. A. M. Cannich, M. M. Ludvig, W. W. Paudler, G. L. Gard, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3668.
 [12] Kristallzüchtung nach P. Luger, J. Buschmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1984) 7118, direkt auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer; Messung der Beugungsintensitäten bei $-168^\circ C$. Raumgruppe $P2_13$ (Nr. 198), kubisch, $a=857(1)$ pm, $Z=4$. 1964 Reflexe ($4^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), 360 unabhängige Reflexe, 7 Reflexe $I < 2\sigma(I)$, $R=0.024$, $R_w=0.022$. Entsprechend der endlosen Zylinderform des Kristalls wurden die Reflexintensitäten in Abhängigkeit von θ und χ korrigiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53347, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

α -Methylen- β -lacton, ein neuer Heterocyclus durch Desoxygenierung von α -Methylen- β -peroxylactonen mit Triphenylphosphan**

Von Waldemar Adam*, Ludwig Hasemann und Frank Precht

Das Ringsystem des dimeren Aldoketens 4-Methylenoxetan-2-on **1** ist ein wohl bekanntes heterocyclisches Ringsystem, das ohne weiteres durch Dimerisierung von Ketenen erhalten wird^[1]. Überraschenderweise ist jedoch bisher noch nicht über das isomere 3-Methylenoxetan-2-on **2** berichtet worden. Dies ist insbesondere deshalb verwunderlich, weil für **2** wegen des hohen Maßes an Funktionalität eine ganze Reihe von Anwendungen vorstellbar sind.

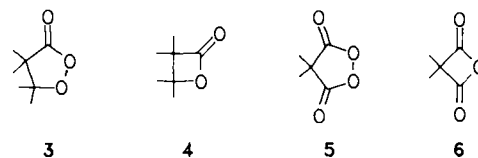


So sollte die zusätzlich zu den üblichen elektrophilen Zentren der β -Lactone (Carbonyl- und Oxetan-C-Atome) vorhandene Methylengruppe Michael-Additionen von Nucleophilen und Radikalen ermöglichen. Ebenso sollte die carboxy-aktivierte Doppelbindung als reaktives Dienophil dienen können, während die Teilstruktur α,β -ungesättigte Carbonylverbindung als Heterodieneinheit eine [4+2]-Cycloadditionsreaktivität verspricht. Schließlich sollte die Thermolyse, anders als bei **1**, das wieder das Aldoketen liefert, für **2** durch Decarboxylierung zum Allen führen, so daß α -Methylen- β -lactone als Allen-Äquivalente eingesetzt werden könnten.

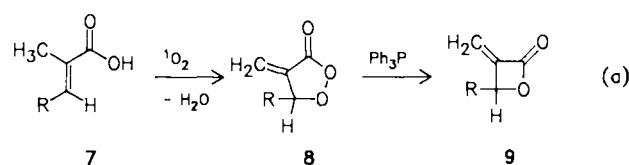
[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. L. Hasemann, F. Precht
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 172, Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Schon früher haben wir gezeigt, daß trivalente Phosphornucleophile wirksame Reagentien für die Desoxygenierung von cyclischen Peroxiden sind. So entstehen z. B. durch Reaktion mit Triphenylphosphan aus dem β -Peroxylacton **3** das β -Lacton **4**^[2] und aus dem Malonylperoxid **5** das Anhydrid **6**^[3].



Man konnte daher erwarten, daß das α -Methylen- β -peroxylacton **8**^[4] unter denselben Bedingungen zum gewünschten α -Methylen- β -lacton **9** reagieren würde. In der Tat eröffnete die Reaktion (a) einen Zugang zu den vielseitig nutzbaren 3-Methylenoxetan-2-onen **9**.



a, R = Me; b, R = Et; c, R = *i*Pr

Die Methacrylsäurederivate **7a-c** werden durch Wittig-Horner-Reaktion von α -Brompropionsäure mit den entsprechenden Aldehyden hergestellt^[5]. Die photosensibilisierte Oxygenierung von **7** wurde in Chloroform bei -5 bis $0^\circ C$ mit Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator durchgeführt und lieferte quantitativ als entsprechende En-Produkte die Hydroperoxyacrylsäuren. Diese wurden mit katalytischen Mengen konzentrierter Schwefelsäure zu den α -Methylen- β -peroxylactonen **8a-c** in 70, 57 bzw. 50% Ausbeute cyclisiert. Die Ergebnisse der Elementaranalysen, die spektroskopischen Daten (IR-, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, Massenspektren) und die Resultate der Peroxidtests stützen die Strukturzuordnungen für die Peroxide **8**, von denen das Methylderivat **8a** bereits bekannt war^[4].

Die Abspaltung eines Sauerstoffatoms aus **8** wurde mit äquimolaren Mengen Triphenylphosphan in Chloroform bei $-40^\circ C$ erreicht. Langsames Erwärmen auf Raumtemperatur, säulenchromatographische Aufarbeitung (Silicagel-Blitzchromatographie, eluiert mit einem 10:1:1-Gemisch aus Dichlormethan, Petrolether ($30-50^\circ C$) und Diethylether) und anschließende Kugelrohrdestillation (Badtemperatur $45^\circ C$ bei 0.1 Torr) liefert die α -Methylen- β -lactone **9a-c** in 27, 48 bzw. 40% Ausbeute als hellgelbe Flüssigkeiten mit stechendem Geruch. Die Elementzusammensetzung (**9a** exakte Masse; **9b, c** durch Verbrenungsanalyse) und die spektroskopischen Daten (IR-, 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, Massenspektren) stützen die für **9** vorgeschlagene Konstitution. Besonders zu erwähnen ist, daß die Lage der IR-Absorption der Exo-C=C-Bindung in **8** und **9** im wesentlichen die gleiche ist ($\bar{\nu}=1700-1710$ cm^{-1}), während die Carbonyl-Streckschwingung die erwartete hypsochrome Verschiebung von $\bar{\nu}=1790-1795$ cm^{-1} in **8** nach $\bar{\nu}=1820-1825$ cm^{-1} in **9** zeigt.

Die Ergebnisse erster Umsetzungen mit **9** bestätigen die hohe Reaktivität der α -Methylen- β -lactone, die daher für präparative Zwecke von allgemeinem Interesse sein sollten. So reagiert **9a** als Dienophil fast quantitativ mit Cyclopentadien zu einem Diastereomergemisch aus [4+2]-

Cycloaddukten. Bei höherer Temperatur (ca. 60°C) polymerisieren die α -Methylen- β -lactone **9**. Wegen der hohen Gentoxizität der analogen α -Methylen- γ -butyrolactone, die Bestandteile zahlreicher Naturstoffe mit sehr unterschiedlichen biologischen Wirkungen sind^[6], sollten die cancerogenen Eigenschaften dieser neuen Heterocyclenklasse geprüft werden.

Eingegangen am 18. Juli 1988 [Z 2865]

CAS-Registry-Nummern:

7a: 13201-46-2 / **7b**: 3142-72-1 / **7c**: 66634-97-7 / **8a**: 99268-56-1 / **8b**: 117203-14-2 / **8c**: 117203-15-3 / **9a**: 117203-16-4 / **9b**: 117203-17-5 / **9c**: 117203-18-6.

[1] Y. Etienne, N. Fischer in A. Weissberger (Hrsg.): *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*. Vol. 19, Part II, Wiley, New York 1964, S. 729–884.

[2] W. Adam, N. Narita, Y. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1843.

[3] W. Adam, J. W. Diehl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 797.

[4] W. Adam, A. Griesbeck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1071; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1070.

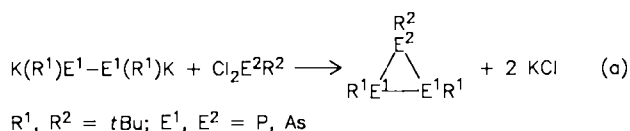
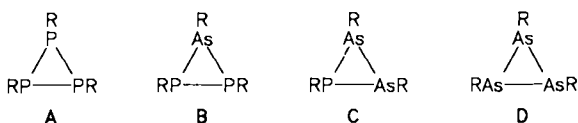
[5] D. R. Britelle, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2514.

[6] H. M. R. Hoffmann, J. Rabe, *Angew. Chem.* 97 (1985) 96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 94.

Synthese und Molekülstruktur des Diphosphaarsirans $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{AsC}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$ **

Von Lothar Weber*, Dagmar Bungardt, Uwe Sonnenberg und Roland Boese

Das Studium kleiner Ringe ist derzeit ein Schwerpunkt der Anorganischen Chemie^[1]. So wurden z. B. von Baudler et al. die Ringsysteme **A** bis **D** in den letzten Jahren erschlossen^[2–5]. Die Verbindungen wurden im allgemeinen



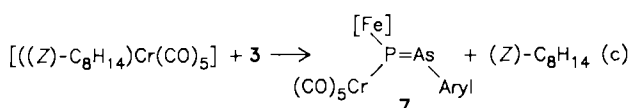
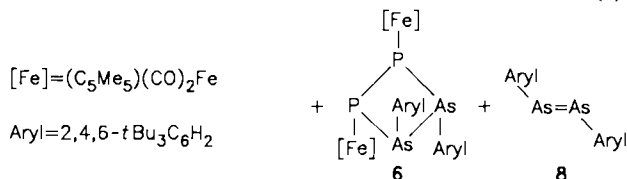
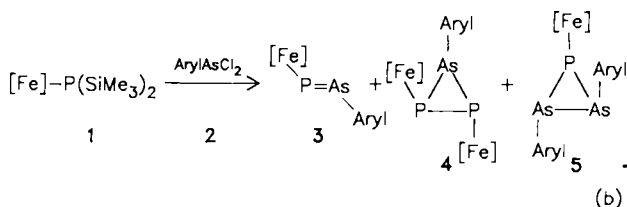
durch Cyclokondensation hergestellt [Gl. (a)]. Wir berichten hier über einen alternativen Zugang zu Diphosphaarsiran **B** und Phosphadiarsiran **C** sowie über die Röntgenstrukturanalyse des substituierten Diphosphaarsirans **4**. Das als Reaktant benötigte 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂AsCl₂ **2** entsteht entgegen anderslautenden Befunden^[6] problemlos aus 2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂Li und AsCl₃ in THF/Hexan.

[*] Prof. Dr. L. Weber [†], Dipl.-Chem. D. Bungardt, U. Sonnenberg, Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[†] Neue Adresse:
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.

Der Bis(trimethylsilyl)phosphido-eisen-Komplex **1**^[7] reagiert mit **2** in THF bei 0°C [Gl. (b)] zum rotvioletten Diphosphaarsiran **4** (10% Ausb.), das durch fraktionierende Kristallisation vom orangefarbenen Phosphadiarsiran **5** (5% Ausb.) und dem Diphosphadiarsiran **6** (27% Ausb.) abgetrennt wird. In der Reaktionslösung kann zusätzlich der P=As-Komplex **3** ³¹P-NMR-spektroskopisch ($\delta =$



765.7, s) nachgewiesen werden; er läßt sich jedoch nicht isolieren. Wird die Reaktionslösung aber vor der Aufarbeitung mit $[(\text{Z})\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ^[8] im Überschuß behandelt, so läßt sich der Komplex **7** in 32% Ausbeute gewinnen [Gl. (c)]. Da hierbei **6** ebenfalls mit 31% Ausbeute anfällt, ist die Bildung von **6** durch Dimerisierung von **3** unwahrscheinlich. Bei dieser Versuchsführung gelingt es auch, das bisher unbekannte Diarsen **8** chromatographisch zu isolieren (2% Ausbeute).

Konstitution und Konfiguration von **4–8** ergeben sich aus elementaranalytischen und spektroskopischen Daten. Dubletts bei $\delta = 6.4$ und 40.6 ($^1J_{\text{PP}} = 227$ Hz) im ³¹P-NMR-Spektrum von **4** sowie zwei ¹H-NMR-Signale für die Protonen der C₅Me₅-Liganden sind nur mit der relativen *trans*-Orientierung der Substituenten an den P-Atomen vereinbar und schließen höhersymmetrische Strukturen aus. Für die Heterocyclen **5** und **6** werden im ³¹P-NMR-Spektrum Singulets bei $\delta = 24.3$ bzw. 87.7 registriert, während die ³¹P-NMR-Resonanz von **7** ($\delta = 616.3$) relativ zu **3** deutlich hochfeldverschoben ist ($\Delta\delta(^{31}\text{P}) = -149.4$ ppm). Das IR-Spektrum von **7** ist im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen durch sieben scharfe Banden gekennzeichnet, die in bezug auf Lage und Intensität jenen in den Komplexen $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{P}(\text{Cr}(\text{CO})_5)=\text{PAryl}]$ ^[9] und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{As}(\text{Cr}(\text{CO})_5)=\text{PAryl}]$ ^[10] gleichen und somit ein ähnliches σ -Donor-/ π -Acceptorverhältnis der Liganden $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{E}^1=\text{E}^2\text{Aryl}$ ($\text{E}^1, \text{E}^2 = \text{P, As}$) gegenüber der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe nahelegen. In den Massenspektren (EI) von **4** und **5** geben die Molekülionen die Peaks mit größtem *m/z*-Wert, während das Molekülion von **6** unter vergleichbaren Bedingungen nicht beobachtet wird. Im FD-Massenspektrum von **6** tritt das Molekülion von **3** als Peak mit größter Intensität auf. Ein weiteres Signal bei *m/z* = 918 (37%) ist **5** zuzuordnen. Die leichte Fragmentierung von **6** in **3** und **5** ist möglicherweise eine Folge der sehr sperrigen Substituenten.

Nachdem es bisher nur wenige Strukturinformationen über Moleküle mit As—P-Bindungen gibt^[11] und solche Daten für As—P-Dreiringe völlig fehlen, kommt der Rönt-