

Cycloaddukten. Bei höherer Temperatur (ca. 60 °C) polymerisieren die  $\alpha$ -Methylen- $\beta$ -lactone 9. Wegen der hohen Gentoxizität der analogen  $\alpha$ -Methylen- $\gamma$ -butyrolactone, die Bestandteile zahlreicher Naturstoffe mit sehr unterschiedlichen biologischen Wirkungen sind<sup>[6]</sup>, sollten die cancerogenen Eigenschaften dieser neuen Heterocyclenklasse geprüft werden.

Eingegangen am 18. Juli 1988 [Z 2865]

CAS-Registry-Nummern:

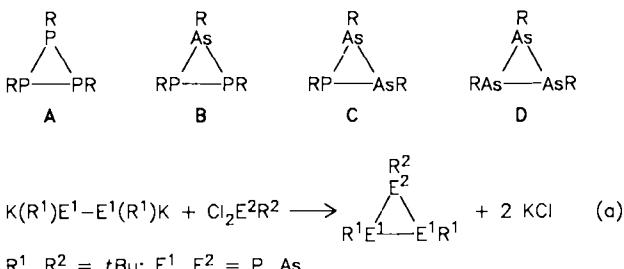
7a: 13201-46-2 / 7b: 3142-72-1 / 7c: 66634-97-7 / 8a: 99268-56-1 / 8b: 117203-14-2 / 8c: 117203-15-3 / 9a: 117203-16-4 / 9b: 117203-17-5 / 9c: 117203-18-6.

- [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. Brittle, *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 Diphosphphaarsirans $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]P\}_2\text{AsC}_6\text{H}_2\text{tBu}_3$ <sup>\*\*</sup>

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

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



durch Cyclokondensation hergestellt [Gl. (a)]. Wir berichten hier über einen alternativen Zugang zu Diphosphphaarsiranen B und Phosphadiarsiranen C sowie über die Röntgenstrukturanalyse des substituierten Diphosphphaarsirans 4. Das als Reaktant benötigte 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub> 2 entsteht entgegen anderslautenden Befunden<sup>[6]</sup> problemlos aus 2,4,6-tBu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Li und AsCl<sub>3</sub> in THF/Hexan.

[\*] Prof. Dr. L. Weber [\*], Dipl.-Chem. D. Bungardt, U. Sonnenberg, Dr. R. Boese

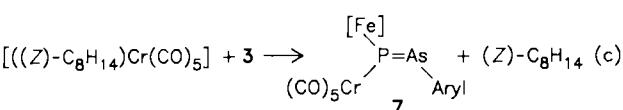
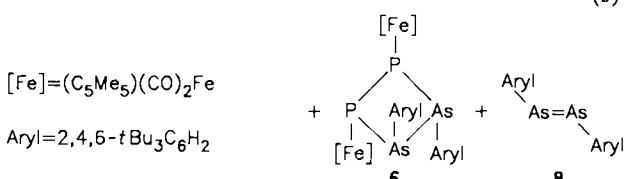
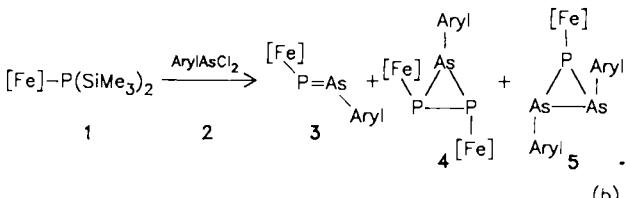
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[+] 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)phosphidoeisen-Komplex 1<sup>[7]</sup> reagiert mit 2 in THF bei 0 °C [Gl. (b)] zum rotvioletten Di-phosphphaarsiran 4 (10% Ausb.), das durch fraktionierende Kristallisation vom orangefarbenen Phosphadiarsiran 5 (5% Ausb.) und dem Diphosphadiarsitan 6 (27% Ausb.) abgetrennt wird. In der Reaktionslösung kann zusätzlich der P=As-Komplex 3 <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch ( $\delta$ =



765.7, s) nachgewiesen werden; er lässt sich jedoch nicht isolieren. Wird die Reaktionslösung aber vor der Aufarbeitung mit  $[(Z)-\text{C}_8\text{H}_{14}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>[8]</sup> 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. Doublets bei  $\delta=6.4$  und 40.6 ( $J_{(PP)}=227$  Hz) im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von 4 sowie zwei <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die Protonen der  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -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 <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum Singulets bei  $\delta=24.3$  bzw. 87.7 registriert, während die <sup>31</sup>P-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 Bänder gekennzeichnet, die in bezug auf Lage und Intensität jenen in den Komplexen  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]P[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{PAryl}$ <sup>[9]</sup> und  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]As[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{PAryl}$ <sup>[10]</sup> gleichen und somit ein ähnliches  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Acceptorverhältnis der Liganden  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]E^1=E^2\text{Aryl}$  ( $E^1, E^2=\text{P, As}$ ) 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<sup>[11]</sup> und solche Daten für As-P-Dreiringe völlig fehlen, kommt der Rönt-

genstrukturanalyse von **4**<sup>[12]</sup> besondere Bedeutung zu. Das Grundgerüst des Moleküls (Abb. 1) besteht aus einem AsP<sub>2</sub>-Dreieck, in dem die As—P<sub>2</sub>-Bindung (2.350(2) Å) geringfügig verlängert ist. Die P—P-Bindungslänge (2.207(2) Å) entspricht dem Standardwert<sup>[13]</sup>. Erwartungsgemäß ist der endocyclische Winkel am As-Atom (56.5(1)<sup>0</sup>) kleiner als jene an den Phosphorzentren (61.0(1)<sup>0</sup>) und 62.5(1)<sup>0</sup>.

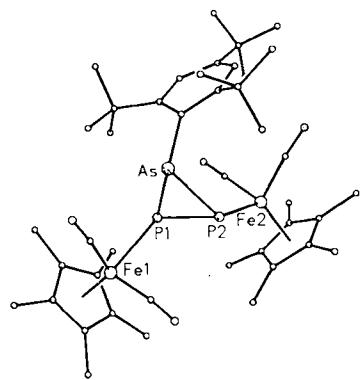


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As-P1 2.316(1), As-P2 2.350(2), P1-P2 2.207(2), As-C 2.010(6), Fe1-P1 2.373(2), Fe2-P2 2.326(2); P1-As-P2 56.5(1), As-P1-P2 62.5(1), As-P2-P1 61.0(1), P1-As-C 105.8(1), P2-As-C 104.5(2), As-P1-Fe1 110.5(1), P2-P1-Fe1 117.1(1), As-P2-Fe2 124.6(1), P1-P2-Fe2 105.3(1).

Die  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]$ -Gruppen an P1 und P2 sind *trans*-orientiert. Aus der großen Raumerfüllung der Substituenten am AsP<sub>2</sub>-Gerüst resultieren stark aufgeweitete exocyclische Bindungswinkel an P1 (110.5<sup>0</sup>, 117.1<sup>0</sup>) und P2 (124.6<sup>0</sup>, 105.3<sup>0</sup>).

## Experimentelles

NMR-Spektren in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 22°C; <sup>1</sup>H-NMR: 200 MHz; IR-Spektren in Cyclopentan.

2: Zu der Lösung von 18.1 g (55.6 mmol) 1-Brom-2,4,6-*tri-tert*-butylbenzol in 250 mL THF werden bei -70°C 23 mL einer 2.5M-Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Nach einstündigem Röhren bei -50°C kühlt man auf -70°C ab und versetzt die Lösung tropfenweise mit 4.7 mL (9.6 mmol) AsCl<sub>3</sub>. Die grüne Reaktionslösung wird zur Trockne eingeengt (-30°C) und der Rückstand in 150 mL *n*-Pentan aufgenommen, filtriert und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation konzentriert. Bei -28°C bilden sich farblose Kristallnadeln, die aus *n*-Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute 5.3 g (24%) **2**. — <sup>1</sup>H-NMR: δ=1.15 (s, 9H, *p*-tBu), 1.51 (s, 18H, *o*-tBu), 7.44 (s, 2H, Aryl); EI-MS: *m/z* 390 (M<sup>+</sup>).

4–6: Man versetzt eine Lösung von 1.40 g (3.30 mmol) **1**<sup>[17]</sup> in 30 mL THF bei 0°C mit 1.29 g (3.30 mmol) **2**, wobei ein spontaner Farbwechsel von rotbraun nach dunkelgrün beobachtet wird. Man röhrt weitere 5 min bei 20°C und engt anschließend zur Trockne ein. Aus der Lösung des Rückstandes in 20 mL Ether kristallisieren bei -28°C 0.14 g (10%) rotviolettett **4**, Fp=211°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR: δ=1.39 (s, 9H, *p*-tBu), 1.53 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.67 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.98 (s, 18H, *o*-tBu), 7.35 (s, 2H, Aryl); <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR (AB-Spektrum): δ<sub>A</sub>=6.4 (P1), δ<sub>B</sub>=40.6 (P2), J<sub>AB</sub>=227 Hz; IR (CO): ν=1994 (m), 1988 (st), 1948 (st), 1945 (st) cm<sup>-1</sup>; EI-MS: *m/z* 876 (M<sup>+</sup>). — Die Mutterlauge wird auf ca. 15 mL konzentriert, wobei 0.07 g (5%) orangefarbenes **5** kristallisiert, Fp=157°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR: δ=1.36 (s, 18H, *p*-tBu), 1.58 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.65 (s, 36H, *o*-tBu), 7.26 (s, 4H, Aryl); <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR: δ=24.2 (s); IR (CO): ν=1992 (sst), 1980 (s), 1949 (sst), 1939 (s) cm<sup>-1</sup>; EI-MS: *m/z* 917 (M<sup>+</sup>). — Die grüne Mutterlauge wird auf ca. 5 mL eingeengt und bei -28°C über Nacht verwahrt, wobei 0.54 g (27%) dunkelgrünes **6** kristallisiert, Fp=133°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR: δ=1.36 (s, 18H, *p*-tBu), 2.15 (s, 18H, *o*-tBu), 7.36 (AB-Spektrum, J<sub>AB</sub>=2 Hz, 2H, Aryl), 7.55 (AB-Spektrum, J<sub>AB</sub>=2 Hz, 2H, Aryl); <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR: δ=87.7 (s); IR(CO): ν=1983 (sst), 1947 (st), 1931 (m) cm<sup>-1</sup>; FD-MS: *m/z* 598 ([(*η*<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe-P=As-Aryl]<sup>+</sup>, 100%).

7: Die Lösung von 3.14 g (7.40 mmol) **1** und 2.90 g (7.40 mmol) **2** in 50 mL THF wird nach 5 min Reaktionszeit mit 80 mL einer photochemisch frisch bereiteten Lösung von  $[(Z)\text{-C}_5\text{H}_{14}\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (10.00 mmol) in Hexan versetzt. Nach einstündigem Röhren bei 20°C wird zur Trockne eingeengt und der feste Rückstand chromatographiert (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Woelm TSC, Säule: *d*=5 cm, *l*=25 cm). Dabei wird zunächst mit Petrolether eine orangefarbene Zone eluiert, aus der 0.05 g **8** (2%) gewonnen werden. Anschließend wird mit einem Ge-

misch aus Petrolether und Ether (5:1) eine dunkelgrüne Zone eluiert, aus der 1.36 g (31%) **6** isoliert werden. Hierauf wird eine rote Fraktion eluiert, die 1.88 g (32%) rotes **7** liefert, Fp=184°C (Zers.). — <sup>1</sup>H-NMR: δ=1.38 (s, 9H, *p*-tBu), 1.47 (s, 15H, C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 1.71 (s, 18H, *o*-tBu), 7.65 (s, 2H, Aryl); <sup>31</sup>P[<sup>1</sup>H]-NMR: δ=616.3 (s), IR: ν=2061 (st), 1986 (sst), 1946 (sst), 1938 (st), 1925 (st) [Cr(CO)], 2018 (st), 1973 (st) cm<sup>-1</sup> [Fe(CO)]; EI-MS: *m/z* 790 (M<sup>+</sup>). — **8**: Fp=173°C; <sup>1</sup>H-NMR: δ=1.34 (s, 18H, *p*-tBu), 1.50 (s, 36H, *o*-tBu), 7.64 (s, 4H, Aryl); EI-MS: *m/z* 640 (M<sup>+</sup>).

Eingegangen am 31. Mai 1988 [Z 2795]

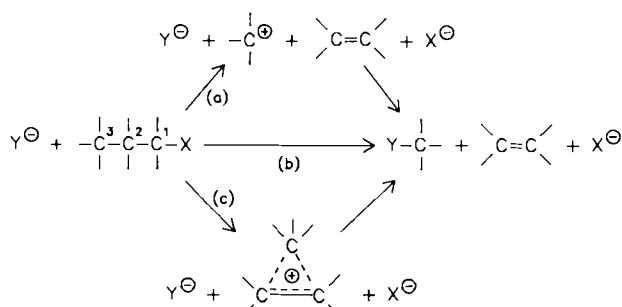
- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; Z. Chem. 24 (1984) 352; b) H. W. Roesky, M. Witt, *Rev. Inorg. Chem.* 4 (1982) 45.
- [2] a) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. B 31 (1976) 1305; b) M. Baudler, B. Makowka, Z. Anorg. Allg. Chem. 528 (1985) 7.
- [3] M. Baudler, S. Klautke, Z. Naturforsch. B 36 (1981) 527.
- [4] M. Baudler, D. Habermann, *Angew. Chem.* 91 (1979) 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 877.
- [5] M. Baudler, P. Bachmann, *Angew. Chem.* 93 (1981) 112; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 123.
- [6] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5506.
- [7] L. Weber, K. Reizig, R. Boese, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1193.
- [8] F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 681.
- [9] L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* 121 (1988) 853.
- [10] L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.* im Druck
- [11] a) L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1033; b) M. Baudler, Y. Aktalay, T. Heinlein, K.-F. Tebbe, Z. Naturforsch. B 37 (1982) 299; c) W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* 4., Sect. B 31 (1975) 1789.
- [12] **4**: Monoklin, *Pn*, *a*=11.182(1), *b*=16.134(2), *c*=13.017(1) Å, *β*=114.73(1)<sup>0</sup>, *V*=2133.0(4) Å<sup>3</sup>, *Z*=2, ρ<sub>ber</sub>=1.365 g cm<sup>-3</sup>, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, Scan-Bereich: 3°≤2θ≤55°, 5042 unabhängige Intensitäten, davon 4854 beobachtet (*F*<sub>0</sub>≥4σ(*F*<sub>0</sub>)), 228 verfeinerte Parameter, *R*=0.051, *R*<sub>w</sub>=0.056, *w*<sup>-1</sup>=σ<sup>2</sup>(*F*<sub>0</sub>) + 0.00152 · *F*<sub>0</sub>.
- [13] K.-F. Tebbe, Z. Anorg. Allg. Chem. 468 (1980) 202, zit. Lit.

## Stereochemie der nucleophilen Substitution am elektrofugen Kohlenstoffatom

Von Wolfgang Kirmse\* und Klaus Zander

Professor Günther Snatzke zum 60. Geburtstag gewidmet

Die kationische Fragmentierung nach Grob<sup>[11]</sup> kann als Umkehrung der elektrophilen Addition an Alkene oder – bezogen auf C-3 – als nucleophile Substitution angesehen werden. Während die antiperiplanare Anordnung der



Schema 1.

C-X- und C-2-C-3-Bindungen als Voraussetzung vieler Fragmentierungen bekannt ist<sup>[11]</sup>, wurde die Stereochemie

\* Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. K. Zander  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1