

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.

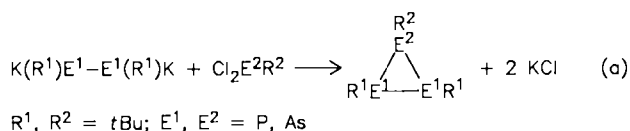
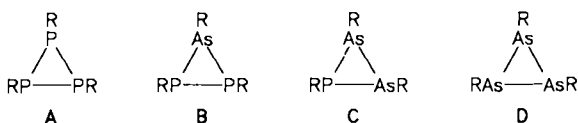
[5] D. R. Britelle, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2514.

[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<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



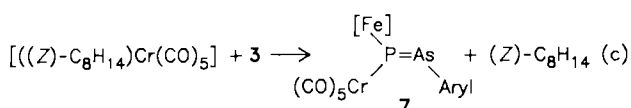
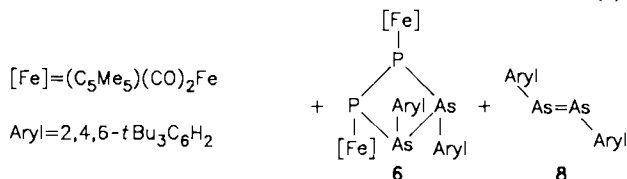
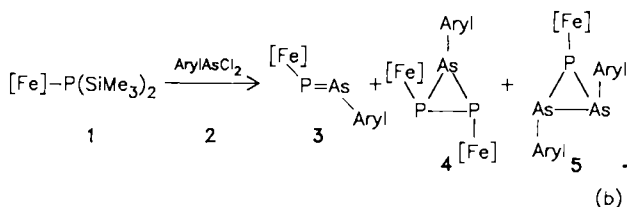
durch Cyclokondensation hergestellt [Gl. (a)]. Wir berichten hier über einen alternativen Zugang zu Diphosphaarsiran **B** und Phosphadiarsiran **C** sowie über die Röntgenstrukturanalyse des substituierten Diphosphaarsirans **4**. Das als Reaktant benötigte 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>AsCl<sub>2</sub> **2** entsteht entgegen anderslautenden Befunden<sup>[6]</sup> problemlos aus 2,4,6-*t*Bu<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)phosphido-eisen-Komplex **1**<sup>[7]</sup> 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** <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  $[(\text{Z})\text{-C}_8\text{H}_{14})\text{Cr}(\text{CO})_5]$ <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. Dubletts bei  $\delta = 6.4$  und  $40.6$  ( $^1J_{\text{PP}} = 227$  Hz) im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **4** sowie zwei <sup>1</sup>H-NMR-Signale für die Protonen der C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-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 Banden gekennzeichnet, die in bezug auf Lage und Intensität jenen in den Komplexen  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{P}(\text{Cr}(\text{CO})_5)=\text{PAryl}]$ <sup>[9]</sup> und  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{As}(\text{Cr}(\text{CO})_5)=\text{PAryl}]$ <sup>[10]</sup> gleichen und somit ein ähnliches  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Acceptorverhältnis der Liganden  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{E}^1=\text{E}^2\text{Aryl}$  ( $\text{E}^1, \text{E}^2 = \text{P, As}$ ) 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<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)°) kleiner als jene an den Phosphorzentren (61.0(1)°) und 62.5(1)°.

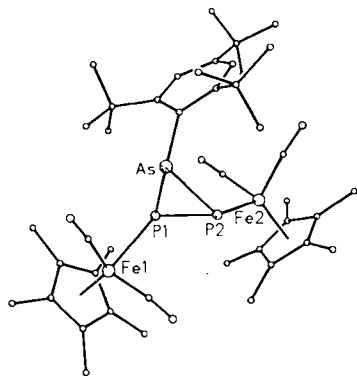


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As-P1 2.316(1), As-P2 2.350(2), P1-P2 2.207(2), As-C 2.010(6), Fe1-P1 2.373(2), Fe2-P2 2.326(2); P1-As-P2 56.5(1), As-P1-P2 62.5(1), As-P2-P1 61.0(1), P1-As-C 105.8(1), P2-As-C 104.5(2), As-P1-Fe1 110.5(1), P2-P1-Fe1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

Die [(η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>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°, 117.1°) und P2 (124.6°, 105.3°).

### 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 Rühren bei -50°C kühlt man auf -70°C ab und versetzt die Lösung tropfenweise mit 4.7 mL (55.6 mmol) AsCl<sub>3</sub>. Die grüne Reaktionslösung wird zur Trockne eingengt (-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>[7]</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 rührt 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%) rotviolett **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 eingengt und bei -28°C über Nacht verwahrt, wobei 0.54 g (27%) dunkelgrünes **6** kristallisieren, 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)-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Cr(CO)] (10.00 mmol) in Hexan versetzt. Nach einstündigem Rühren bei 20°C wird zur Trockne eingengt 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-

misches 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 (s), 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]

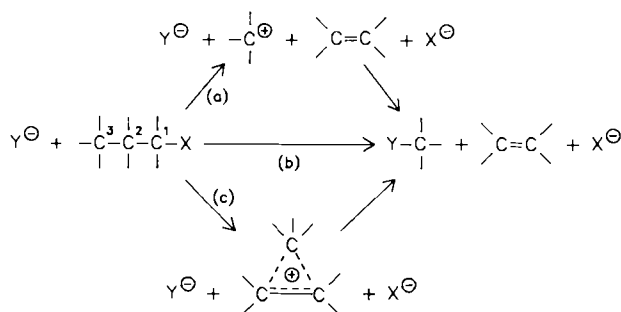
- [1] Übersichten: a) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 755; *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492; *Z. Chem.* 24 (1984) 352; b) H. W. Roesky, M. Witt, *Rev. Inorg. Chem.* 4 (1982) 45.
- [2] a) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch. 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)°, *V*=2133.0(4) Å<sup>3</sup>, *Z*=2, ρ<sub>ber</sub>=1.365 g cm<sup>-3</sup>, MoKα-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><sup>2</sup>.
- [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>[1]</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>[1]</sup>, wurde die Stereochemie

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