

0.691 mm⁻¹. Die Datensammlung unter Verwendung von Mo_K-Strahlung lieferte 1493 Daten bis $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, darunter 768 unabhängige ($R_{\text{merg}} = 0.034$); davon wurden 741 mit $F \geq 6\sigma(F)$ in allen Berechnungen verwendet. Die Nicht-H-Atome wurden mit automatischen Direkten Methoden [7] und alle H-Atome mit einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert; anschließend wurden sie mit anisotropen bzw. isotropen Temperaturfaktoren verfeinert [8]. Die Verfeinerung konvergierte auf $R = 0.0203$, $R_w = 0.0264$, $S = 1.173$ für 46 verfeinerte Parameter, und die letzte ΔF -Synthese zeigte keinen Peak größer 0.40 eÅ⁻³. [Für die alternative Polarität wurden höhere R -Werte von 0.0307 bzw. 0.0428 und höhere Ungenauigkeiten bei allen verfeinerten Parametern erhalten.] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- ständigen Beziehungen angeordnet werden.

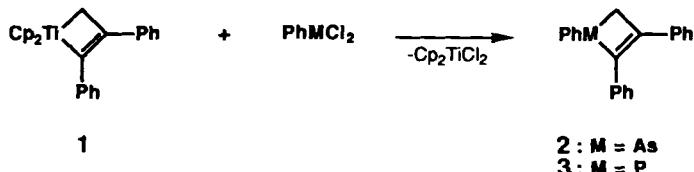
 - [7] G. M. Sheldrick, SHELX86, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Universität Göttingen 1986.
 - [8] G. M. Sheldrick, SHELX76, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, University of Cambridge 1976.
 - [9] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C40* (1984) 895.
 - [10] J. L. Duncan, J. L. Harvie, D. C. McKean, S. Cradock, *J. Mol. Struct.* 145 (1986) 225.
 - [11] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, M. Dyrbusch, *Acta Crystallogr. Sect. C43* (1987) 1683.
 - [12] A. J. Blake, unveröffentlicht.
 - [13] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, S. G. D. Henderson, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C41* (1985) 1141.
 - [14] P. D. Blair, A. J. Blake, R. W. Cockman, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *J. Mol. Struct.* 193 (1989) 279.
 - [15] R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 761.

Die Verwendung von Titanacyclen in der Heterocyclensynthese: Phospha- und Arsacyclobutene **

Von *William Tumas,* Joseph A. Suriano und Richard L. Harlow*

George Parshall zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Neigung der leichten Übergangsmetalle, Transmetallierungsreaktionen mit Hauptgruppenelementhalogeniden einzugehen^[1], verbunden mit der nun verfügbaren großen Zahl an Metallacyclen^[2], sollte den Zugang zu Heterocyclen eröffnen, die bisher nur schwierig herzustellen waren. Mit Ausnahme der eingehend untersuchten Phosphetane^[3] sind Beispiele für viergliedrige Carbocyclen, die ein Element der Gruppe 15 enthalten, selten^[4, 5]. Bei unserer Suche nach organometallischen Wegen zu Hauptgruppenelement-Heterocyclen haben wir nun entdeckt, daß das Bis(cyclopentadienyl)titanacyclobuten **1** mit Aryldichlorverbindungen von Elementen der Gruppe 15 schnell und sauber zu den entsprechenden Heterocyclobutenen **2** und **3** reagiert. Wir berichten hier über diese Synthesen sowie die Charakterisierung und



[*] Dr. W. Tumas, J. A. Suriano, Dr. R. L. Harlow
Central Research and Development Department
E.I. du Pont de Nemours and Co.
Experimental Station, Wilmington, DE 19880 (USA)

[**] Beitrag Nr. 5275 des Central Research and Development Departments. Wir danken *F. Davidson* für die ^{13}C -NMR-Messungen, *J. Lazar* für die massenspektrometrischen Untersuchungen und *W. Marshall* für die Hilfe bei der Röntgenstrukturanalyse.

die Struktur von **2**, dem unseres Wissens nach ersten Arsacyclobuten (1,2-Dihydroarset), und vergleichen es mit dem Phosphor-Analogon **3**.

Die Zugabe eines Äquivalents Dichlorphenylsarsan oder Dichlorphenylphosphan zu einer Lösung von **1**^[6] in einem Kohlenwasserstoff führt zur sofortigen Ausfällung von Titanocendichlorid und zur Bildung von **2** bzw. **3**^[7] (laut NMR-Spektrum praktisch quantitativ)^[8].

Die Verbindungen wurden in Ausbeuten von über 50% nach Abfiltrieren des Titanocendichlorids, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus kaltem (-20°C) Diethylether oder Pentan als farblose Kristalle isoliert. Die NMR-Daten^[9] und die Daten der hochauflösenden Massenspektrometrie^[10] stimmen mit einer viergliedrigen Ringstruktur für **2** und **3** überein. Die diastereotopen Methylenwasserstoffatome liefern im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** Dubletts ($J = 13.3$ Hz) bei $\delta = 2.75$ und 2.35. Die $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante für das *ipso*-Phenylkohlenstoffatom von **3** beträgt 33.9 Hz ($^{13}\text{C-NMR}$) und stimmt mit den für Phosphetane publizierten Werten überein. Die $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der CH_2 -Gruppen in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **2** und **3** liegen im Bereich von 140–146 Hz, auch dies ein Indiz für eine cyclische Struktur^[11].

Die für das Arsacyclobuton vorgeschlagene Struktur 2 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1).^[12] Der viergliedrige Ring weist nur eine geringe

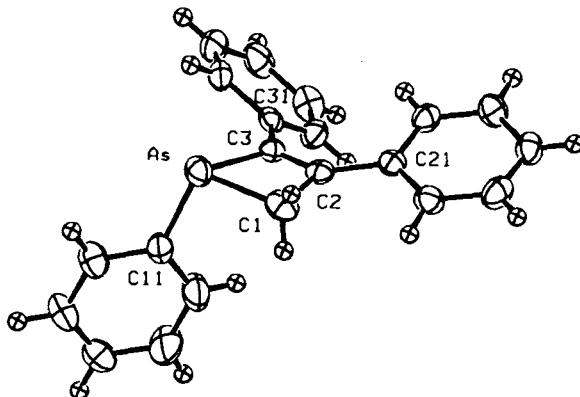
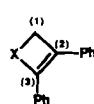


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall.

Faltung auf; die Ringatome weichen von der mittleren Ringebene nur um 0.039 (As), -0.052 (C1), 0.073 (C2) und -0.059 Å (C3) ab. Darüber hinaus ist das As-Atom mit C-As-C-Winkeln von 69.9, 102.3 und 101.7° offensichtlich pyramidal koordiniert. Zum Vergleich haben wir das isostrukturale Phosphacyclobuten 3 ebenfalls hergestellt und strukturell charakterisiert^[7, 13]. Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel für **2** und **3** sowie für zwei bereits beschriebene Metallacyclobutene^[14] sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der viergliedrige Ring ist in allen diesen Verbindungen annähernd planar^[15]. Die X-C-Bindungslängen spiegeln die Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Ring wider. Wie erwartet, ist die Einfachbindung C(1)-C(2) beträchtlich länger als die Doppelbindung C(2)-C(3). Die Doppelbindung im Vierring ist jedoch in den P- und As-Verbindungen etwas länger als in den Übergangsmetallkomplexen. Dieser Unterschied kann ein Hinweis auf eine größere Delokalisierung in den Hauptgruppenelementverbindungen oder aber eine Folge der geringeren Spannung in den Übergangsmetallkomplexen wegen der Bindung über d-Orbitale sein.

Tabelle 1. Vergleich der Kristallstrukturdaten einiger Heterocyclobutene.



RX	PhAs (2)	PhP (3)	Cp ₂ Ti (1) [14 a]	Br(PMe ₂) ₃ Ir [a]
<i>Bindungslänge [Å]</i>				
X-C(1)	1.989(6)	1.872(4)	2.122(5)	2.166(6)
X-C(3)	1.949(4)	1.826(3)	2.104(4)	2.134(5)
C(1)-C(2)	1.499(7)	1.510(5)	1.537(6)	1.525(8)
C(2)-C(3)	1.358(6)	1.359(4)	1.344(6)	1.344(7)
<i>Bindungswinkel [°]</i>				
C(1)-X-C(3)	69.9(2)	73.8(2)	69.3(2)	64.5(2)
X-C(1)-C(2)	89.4(3)	88.4(2)	86.0(3)	91.2(3)
X-C(3)-C(2)	95.4(3)	95.2(2)	91.8(3)	98.0(4)
C(1)-C(2)-C(3)	104.1(4)	101.3(3)	112.8(6)	106.1(5)
R-X-C(1)	102.3(2)	104.3(2)		
R-X-C(3)	101.7(2)	104.1(2)		

a) [14 b], diese Struktur gilt für *p*-Tolyl-Substituenten statt der Phenylsubstituenten.

Sowohl das Arsa- als auch das Phosphacyclobutene ist erstaunlich robust: nach einem bis zu 20stündigen Erhitzen von **2** oder **3** in Toluol im Bombenrohr auf 100 °C war keine merkliche Zersetzung festzustellen. Erste Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß **2** und **3** photochemisch reaktiv sind. Die Photochemie dieser Verbindungen wie auch die ihrer gesättigten Analoga wird derzeit untersucht. Wir haben außerdem festgestellt, daß eine ganze Anzahl von Heterocyclen über Transmetallierungsreaktionen aus Titanacyclen hergestellt werden kann; darüber werden wir an anderer Stelle berichten.

Eingegangen am 24. August 1989 [Z 3519]

- [1] Es gibt eine Reihe von Vorläufern für diese Transmetallierungsreaktionen. So ist kürzlich über die Synthese mehrerer Heterocyclen aus Zirconacyclopentadienen und -cyclopentenen berichtet worden: P. J. Fagan, W. A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 2310; siehe auch M. D. Fryzuk, G. S. Bates, C. Stone, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 4425; *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1537; B. J. J. van de Heisteeg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *Organometallics* 5 (1986) 1749.
- [2] a) C. P. Casey, *React. Intermed. (Plenum)* 2 (1981) 135; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science, Mill Valley, CA, USA 1987; c) D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston: *Chemistry of Organozirconium and -hafnium Compounds*, Ellis Horwood, Chichester 1986; d) S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *Chem. Rev.* 88 (1988) 1047.
- [3] a) Übersicht: L. D. Quin: *The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus*, Wiley, New York 1981, Kap. 4, zit. Lit.; b) S. A. Weissman, S. G. Baxter, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 1219.
- [4] Es gibt einen Bericht über die Synthese von Arsetanen: M. Mickiewicz, S. B. Wild, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 704.
- [5] Es existieren nur wenige Berichte über 1,2-Dihydrophosphete, z. B. a) R. H. Nielson, B. A. Boyd, D. A. DuBois, R. Hani, G. M. Scheide, J. T. Schore, U. G. Wettermark, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 463; b) B. Boyd, R. J. Thoma, R. H. Nielson, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6121; c) A. Marinetti, J. Fischer, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5001; d) Röntgenstrukturanalyse eines Carbonylmetallkomplexes von 1,2-Dihydrophosphet: N. H. Tran Huy, L. Ricard, F. Mathey, *Organometallics* 7 (1988) 1791.
- [6] Hergestellt nach Literaturmethoden aus dem Tebbe-Reagens und 1,2-Diphenylethin in THF und umkristallisiert aus Toluol/Pentan: F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6149.
- [7] Während dieses Manuskript in Vorbereitung war, haben Doxsee et al. ebenfalls **3** über diese Transmetallierungsreaktion hergestellt und strukturell charakterisiert: K. M. Doxsee (Eugene, OR, USA), persönliche Mitteilung; siehe K. M. Doxsee, G. S. Shen, C. B. Knobler, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9129.
- [8] Alle Arbeiten wurden in inerter Atmosphäre entweder in einem Trockenschrank (Vacuum Atmospheres) oder an einer Hochvakuumleitung mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt.
- [9] Spektroskopische Daten: **2**: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.6, 7.0–7.4 (je m, 15 H), 2.75 (d, J_{HH} = 13.3 Hz, 1 H), 2.35 (d, J_{HH} = 13.3 Hz, 1 H).

¹³C-NMR (75.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 147.0, 144.3, 141.0, 139.0, 137.7, 132.7, 129.3, 128.9, 128.8, 128.6, 128.5, 127.6, 127.5, 126.9, 23.3 (CH₂, J_{CH} = 142.6, 145.5 Hz). – **3**: ¹H-NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.6, 7.45–7.55, 7.2, 7.4 (je m, 15 H), 2.94 (dd, J_{HH} = 14.5, J_{PH} = 10.1 Hz, 1 H), 2.55 (dd, J_{HH} = 14.5, J_{PH} = 4.2 Hz, 1 H). – ¹³C-NMR (75.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 144.7, 143.1 (d, J_{PC} = 7.1 Hz), 138.4 (d, J_{PC} = 33.9 Hz), 137.1 (d, J_{PC} = 4.0 Hz), 136.5 (d, J_{PC} = 10.5 Hz), 132.6 (d, J_{PC} = 19.0 Hz), 129.9 (d, J_{PC} = 1.3 Hz), 128.9, 128.8 (d, J_{PC} = 6.7 Hz), 128.7, 128.6, 127.9 (d, J_{PC} = 1.3 Hz), 127.4 (d, J_{PC} = 5.1 Hz), 127.0, 28.3 (CH₂, d, J_{PC} = 7.1, J_{CH} = 140.1, 143.5 Hz). – ³¹P-NMR (121.7 MHz, CD₂Cl₂): δ = -18 (relativ zu H₃PO₄ extern).

[10] Hochauflötes EI-MS (70 eV): **2**⁺: m/z 344.0522 (ber. für AsC₂₁H₁₇ 344.0546). **3**⁺: m/z 300.1062 (ber. für PC₂₁H₁₇, 300.1068).

[11] E. Breitmaier, W. Voelter: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, 3. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986.

[12] Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **2** wurden aus konzentrierten Diethyletherlösungen bei ca. -20 °C gezüchtet. Kristaldaten: AsC₂₁H₁₇, Parallelepipedon ~0.28 × 0.35 × 0.42 mm, monoklin, Raumgruppe P₂/*n* (Nr. 14), *a* = 9.292(4), *b* = 6.734(1), *c* = 26.037(9) Å, β = 93.32(2)°, *T* = -70 °C, *V* = 1626.4 Å³, Mo_{Kα}-Strahlung (CAD-4-Diffraktometer), μ(Mo)_{ber} = 20.76 cm⁻¹, ρ_{ber} = 1.406 g cm⁻³, *Z* = 4, *M_r* = 344.29. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und einschließlich isotroper Verfeinerung für alle H-Atome mit einem Voll-Matrix-Verfahren der kleinsten Quadrate verfeinert zu *R* = 0.042, *R_w* = 0.041, GOF = 1.34 für 2004 unabhängige Reflexe mit *I* ≥ 3σ(*I*) und 267 Variablen. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eppenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54274, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[13] Kristalldaten von **3**: PC₂₁H₁₇, unregelmäßiger Block ca. 0.30 × 0.25 × 0.40 mm, monoklin, Raumgruppe P₂/*n* (Nr. 14), *a* = 9.248(2), *b* = 6.797(1), *c* = 25.851(6) Å, β = 93.50(1)°, *T* = -70 °C, *V* = 1621.9 Å³, Mo_{Kα}-Strahlung, μ(Mo)_{ber} = 1.58 cm⁻¹, ρ_{ber} = 1.230 g cm⁻³, *Z* = 4, *M_r* = 300.34. Verbindung **3** wurde als isostruktuell zu **2** erkannt und einschließlich isotroper Verfeinerung für alle H-Atome mit einem Voll-Matrix-Verfahren der kleinsten Quadrate verfeinert zu *R* = 0.048, *R_w* = 0.038, GOF = 1.13 für 1485 unabhängige Reflexe mit *I* ≥ 3σ(*I*) und 267 Variablen. Für weitere Einzelheiten siehe [12].

[14] a) R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbaugh, F. N. Tebbe, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5584; b) J. C. Calabrese, D. C. Roe, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *Organometallics* 3 (1984) 1223.

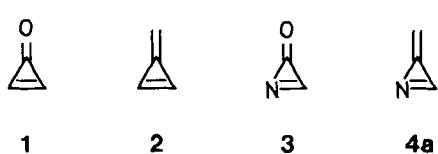
[15] Die Atome P, C1, C2 und C3 im Vierring von **3** weichen von der mittleren Ringebene um 0.039, -0.071, 0.071 bzw. -0.061 Å ab.

2-Methylen-2*H*-azirine durch Photolyse von 1-Azidoallenen **

Von Klaus Banert* und Manfred Hagedorn

Während Cyclopropenon **1**^[11] seit mehreren Jahrzehnten bekannt ist und die ersten Synthesen des Methylenyclopropan **2**^[2] vor einigen Jahren beschrieben wurden, konnten bisher nur plausible Hinweise, aber keine eindeutigen Beweise für Derivate der Azaverbindungen **3**^[3] und **4a**^[4, 5] gefunden werden. Wir berichten nun erstmals über Abspaltungreaktionen, die die Existenz von 2-Methylen-2*H*-azirin **4a** belegen, sowie über die Methylenazirin-Derivate **4b–d** und deren spektroskopische Daten.

Die seit kurzem zugänglichen 1-Azidoallene **5**^[6] erweisen sich als ideale Vorläufer für Methylenazirine. Photolysen^[7]



[*] Dr. K. Banert, M. Hagedorn

Fachbereich 8, Organische Chemie II der Universität – Gesamthochschule Adolf-Reichwein-Straße, D-5900 Siegen

[**] Reaktionen ungesättigter Azide, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Frau E. Reißaus für gewissenhafte Mitarbeit. – 9. Mitteilung: [6].