

Arsen als Funktionszentrum und Substituent von Yliden

Hubert Schmidbaur* und Peter Nußstein

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 23. Februar 1987

Bis(dimethylarsino)-, Bis(diethylarsino)- und Bis(diphenylarsino)-methan (1–3) wurden aus $\text{Cl}_2\text{AsCH}_2\text{AsCl}_2$ und den entsprechenden Grignard-Reagenzien dargestellt. 1 und 2 ergeben mit MeI bzw. EtI die Mono- und Bisquartärsalze 4–7. Aus ersteren (4, 6) entstehen bei Einwirkung von NaNH_2 die Arsen-Ylide $\text{R}_3\text{As}=\text{CH}-\text{AsR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$: 8, $\text{R} = \text{Et}$: 9). Die Isolierung von Doppel-yliden $\text{R}_3\text{As}=\text{C}=\text{AsR}_3$ aus 5 und 7 gelang dagegen nicht. Aus 3 ist über das Monoquartärsalz 10 analog das Ylid $\text{MePh}_2\text{As}=\text{CH}-\text{AsPh}_2$ (11) zugänglich, aus dem mit Ph_2AsCl unter Umylidierung das erste Arsonium-bis(arsino)methylid, $\text{MePh}_2\text{As}=\text{C}(\text{AsPh}_2)_2$ (13), hervorgeht. 11 wird von MeI am ylidischen C-Atom methyliert (zu 14). – Von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{AsPh}_2$ aus gelangt man mit MeI zum (Arsinomethyl)phosphoniumsalz 17, das mit NaNH_2 das Ylid $\text{MePh}_2\text{P}=\text{CH}-\text{AsPh}_2$ (15) liefert. Auch dieses Ylid wird von MeI nur C-alkyliert (zu 16). Die Quartärisierung von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{AsPh}_2$ mit MeOSO_2F führt zum Diquartärsalz 18, aus dem das erste gemischte P/As-Doppel-ylid, $\text{MePh}_2\text{P}=\text{C}=\text{AsPh}_2\text{Me}$ (19), entsteht. Das Ylid $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{AsPh}_2)_2$ (20) kann mit MeI in die Semi-ylid-Quartärsalze $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{AsPh}_2)_2\text{AsPh}_2\text{Me}]$ (21) und $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{AsPh}_2\text{Me})_2\text{I}_2]$ (22) übergeführt werden, die den Tris(phosphonio)methanid-Salzen $[(\text{R}_3\text{P})_3\text{C}]^+\text{X}_2^-$ entsprechen.

Arsenic as a Functional Center and as a Substituent in Ylides

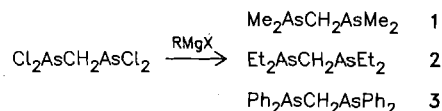
Bis(dimethylarsino)-, bis(diethylarsino)-, and bis(diphenylarsino)-methane (1–3) are obtained from $\text{Cl}_2\text{AsCH}_2\text{AsCl}_2$ and the corresponding Grignard reagents. Through the reaction with MeI or EtI, respectively, 1 and 2 give mono- and bis-quaternary salts 4–7. The former (4, 6) when treated with NaNH_2 in liquid ammonia, yield the ylides $\text{R}_3\text{As}=\text{CH}-\text{AsR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}$: 8; $\text{R} = \text{Et}$: 9), while the latter (5, 7) could not be converted into double-ylides $\text{R}_3\text{As}=\text{C}=\text{AsR}_3$. 3 affords the ylide $\text{MePh}_2\text{As}=\text{CH}-\text{AsPh}_2$ (11) via the arsonium salt 10. Treatment of 11 with Ph_2AsCl gives $\text{MePh}_2\text{As}=\text{C}(\text{AsPh}_2)_2$ (13) as the product of a transylidation reaction. With MeI only C-alkylation of 11 takes place (to give 14). – $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{AsPh}_2$ is the starting material for the synthesis of the (arsinomethyl)phosphonium salt 17 and the ylide $\text{MePh}_2\text{P}=\text{CH}-\text{AsPh}_2$ (15). This ylide is also exclusively C-alkylated by MeI (to give 16). Methylation of $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{AsPh}_2$ by MeOSO_2F yields the diquaternary salt 18, which on reaction with $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ (liq.) affords the first mixed P/As double-ylide $\text{MePh}_2\text{P}=\text{C}=\text{AsPh}_2\text{Me}$ (19). The ylide $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{AsPh}_2)_2$ (20) is converted into semi-ylidic quaternary salts $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{AsPh}_2)_2\text{AsPh}_2\text{Me}]$ (21) and $[\text{Ph}_3\text{PC}(\text{AsPh}_2\text{Me})_2\text{I}_2]$ (22) by MeI, which are analogues of the tris(phosphonio)methanide salts $[(\text{R}_3\text{P})_3\text{C}]^+\text{X}_2^-$.

Arsen-Ylide sind gemessen am Informationsstand über Phosphor-Ylide immer noch eine wenig untersuchte Verbindungsklasse. Zwar sind eine Reihe von speziellen Verbindungen erhalten worden, von denen angenommen werden konnte, daß sie Synthesehilfsmittel für organische Präparate sind, doch blieb ansonsten die Palette der Prototypen vergleichsweise schmal^{1–7)}. Für die Erarbeitung von Aussagen über die spezifischen Besonderheiten der Arsen-Ylide sind naturgemäß einfachere Systeme von größerem Vorteil. Abgesehen von theoretischen Studien an $\text{H}_3\text{As}=\text{CH}_2$ ⁸⁾ blieben solche Arbeiten lange auf $\text{Me}_3\text{As}=\text{CH}_2$ ^{9–12)}, $\text{Et}_3\text{As}=\text{CH}_2$ ¹²⁾, $\text{Ph}_3\text{As}=\text{CH}_2$ ¹³⁾ sowie einige Silyl- oder Germanyl-Derivate^{14,15)} beschränkt. Doppel-ylide vom Typ $\text{R}_3\text{As}=\text{C}=\text{AsR}_3$ wurden erst vor kurzem erstmals beschrieben¹⁶⁾ und der Einfluß von Arsen-Substituenten ist sonst nur an Phosphor-Yliden überprüft worden¹⁷⁾.

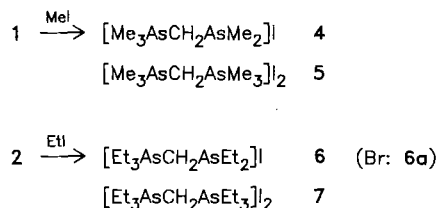
Im Zuge von Untersuchungen über Bildungsweisen von Arsen-Analogen der „Carbodiphosphorane“¹⁸⁾ haben wir einige Verbindungen mit geeigneten Strukturelementen dargestellt, über die hier berichtet sei. Der Zugang zu den gewünschten Species gelang nur teilweise¹⁶⁾, doch konnten Beispiele der Stöchiometrien $\text{R}_3\text{As}=\text{CH}-\text{AsR}_2$ und $\text{R}_3\text{As}=\text{C}(\text{AsR}_2)_2$, sowie $\text{R}_3\text{As}=\text{C}=\text{PR}_3$ usw., zugänglich gemacht werden.

Triorganoarsonium(diorganoarsinomethylide), $\text{R}_3\text{As}=\text{CH}-\text{AsR}_2$

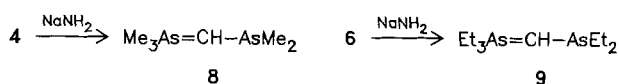
Ausgehend von dem leicht zugänglichen Bis(dichlorarsino)methan können die zugehörigen tetraorganylierten Derivate in guten Ausbeuten erhalten werden^{19,20)}.



Die Quartärisierung von 1 und 2 mit MeI bzw. EtI liefert direkt die Mono- und Diarsoniumsalze 4–7, während 3 mit MeI nur zur ersten Stufe abreagiert. Die zweite Quartärisierung muß hier mit MeOSO_2F erzwungen werden¹⁶⁾. Aus 2 und EtBr wurde auch das analoge Bromid 6a hergestellt.

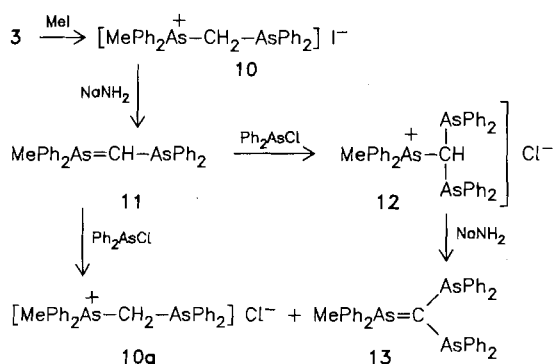


Die Behandlung von 4 und 6 mit NaNH_2 in flüssigem Ammoniak ergab die gesuchten Mono-ylide 8 und 9 als farblose bis gelbliche Produkte, die bei Raumtemperatur zersetzlich und somit nur schwer rein zu erhalten sind. Die Identifizierung erfolgte über die NMR-Spektren.



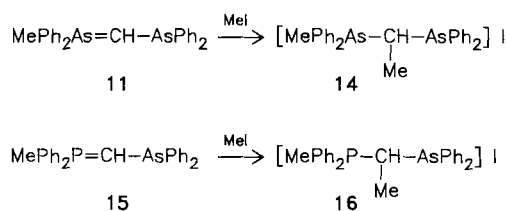
Die doppelte Dehydrohalogenierung von **5** und **7** führte zu keinen charakterisierbaren Produkten. Die erwarteten Carbodiarsorane sind offenbar außerordentlich instabil und zerfallen in noch ungeklärter, komplexer Weise. Dieser Befund überrascht nicht, wenn man bedenkt, daß sich auch $\text{MePh}_2\text{As}=\text{C}=\text{AsPh}_2\text{Me}$ leicht zersetzt¹⁶⁾ und $\text{Me}_3\text{P}=\text{C}=\text{PMe}_3$ zu den reaktivsten Yliden überhaupt zählt²¹⁾. Vermutlich kommt es auch zu starker Komplexbildung an die vorhandenen Metallsalze^{22,23)} und zur As-C-Spaltung durch NaNH_2 ¹²⁾.

Die sich von **3** ableitenden Monoquartärsalze $[\text{MePh}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2]\text{X}$ mit $\text{X} = \text{I}$ (**10**) oder Cl (**10a**) sind die Vorstufen für das Ylid $\text{MePh}_2\text{As}=\text{CH}-\text{AsPh}_2$ (**11**), das schon früher beschrieben worden ist¹⁶⁾. An dieser Stelle werden nur noch einige Reaktionen nachgetragen.



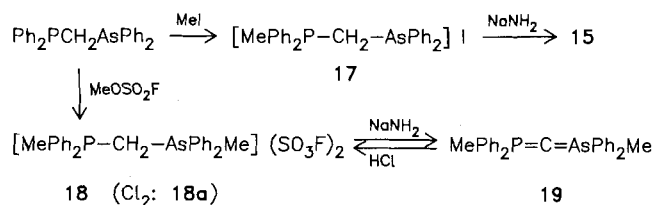
Eine wichtige Aufbaureaktion ist die Umsetzung von **11** mit Ph_2AsCl , die unter Umylidierung zu dem Salz **10a** und zum doppelt arsinosubstituierten Ylid **13** führt. Das gleiche Produkt entsteht über die Dehydrohalogenierung einer Salzvorstufe **12**, die aus stöchiometrischen Mengen **11** und Ph_2AsCl zugänglich ist. **11** stellt bei Raumtemperatur einen gelben Feststoff dar (Schmp. 87–89°C), **13** erscheint in Form gelber Kristalle vom Schmp. 151°C.

Diese Ergebnisse zeigen, daß mit zunehmender Zahl von Phenyl- und Arsinogruppen die Stabilität der Arsen-Ylide rasch ansteigt. Trotzdem bleibt das ylidische Carbanion das reaktivste Zentrum des Moleküls, was u. a. aus dem Verlauf der Quartärisierung von **11** mit CH_3I hervorgeht. Die Methylierung tritt nämlich ausschließlich an diesem C-Atom ein (zu **14**), und nicht an der Arsinogruppe. Darin zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zum Verhalten der analogen Phosphorverbindungen $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{PR}'_2$, wo die Alkylierung am P-Atom dominiert^{24–26)}. Die dirigierende Wirkung geht dabei vom Arsenatom aus, da auch in $\text{MePh}_2\text{P}=\text{CH}-\text{AsPh}_2$ (**15**) die C-Methylierung (zu **16**) gefunden wird.



Triorganophosphonium(diorganoarsinomethylide), $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}-\text{AsR}_2$, und verwandte Verbindungen

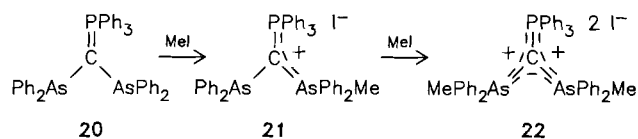
Die eben zum Vergleich herangezogene Verbindung **15** entsteht aus $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{AsPh}_2$ über die Methylierung mit MeI, gefolgt von der Dehydrohalogenierung mittels NaNH_2 .



Erschöpfende Methylierung von $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{AsPh}_2$ mit MeOSO_2F führt zum Diquartärsalz **18**, aus dem schließlich mit NaNH_2 das Doppel-ylid **19** synthetisiert werden kann. Dieses Produkt ist das erste gemischte kumulierte Doppel-ylid des Phosphors und Arsens. Es bildet gelbe Kristalle, die sich leicht zersetzen. Die Identifizierung mittels spektroskopischer Methoden ist unzweideutig (vgl. Exp. Teil).

Die Reprotonierung mit HCl führt zum Dichlorid **18a**, was eine weitere Bestätigung der Struktur bedeutet.

In einer früheren Arbeit wurde ein P-Analoges von **13** vorgestellt, in dem die Ylidfunktion vom Phosphoratom bestimmt wird (**20**). Daraus entstehen mit MeI die As-methylierten Quartärsalze **21** und **22**.



21 stellt ein Ph_2As -substituiertes Semi-ylid-Quartärsalz dar, für das bei reinen Phosphorverbindungen zahlreiche Vorläufer existieren. **22** entspricht den hochsymmetrischen $[(\text{R}_3\text{P})_3\text{C}]^{2+}$ -Dikationen, die bisher nur in wenigen Beispielen bekannt sind^{26–29)}. Sie verdienen wegen der Delokalisierung der ylidischen Ladung über drei Onium-Zentren größeres Interesse, als ihnen bisher entgegengebracht wurde.

Spektroskopische Daten und strukturelle Beziehung

Bei den meisten aktuellen Untersuchungen über Struktur und Bindung in Yliden steht die Geometrie des ylidischen Carbanions im Mittelpunkt des Interesses. Neben direkten Strukturbestimmungen durch Röntgenbeugung dienen immer wieder NMR-Daten als Referenz für indirekte Aussagen^{4,22,23)}. Die hier vorgestellten Verbindungen tragen nur bedingt zu dieser Diskussion bei, da eine Reihe von Substituenteneffekten mangels Vergleichsmaterial schwer abschätzbar ist. Es seien deshalb nur Messungen unmittelbar am Ylid-C-Atom berücksichtigt.

Die diagnostischen Kopplungskonstanten $^1J(\text{CH})$ dieser C-Atome betragen in $\text{Me}_3\text{As}=\text{CH}_2$ und $\text{Ph}_3\text{As}=\text{CH}_2$ nur 135 bzw. 137 Hz, woraus auf einen pyramidalen, pseudo-tetraedrischen Bau geschlossen wurde^{9,12,13,15)}. Auch in $\text{Me}_3\text{As}=\text{CH}-\text{AsMe}_2$ (**8**) findet man noch 130 Hz, aber schon in $\text{Et}_3\text{As}=\text{CH}-\text{AsEt}_2$ (**9**) und $\text{MePh}_2\text{P}=\text{CH}-\text{AsPh}_2$ (**15**) steigt sie auf 170 Hz an.

As = CH – AsPh₂ (11) liegen die Werte bei 150 bzw. 152 Hz, woraus auf eine Abflachung der Pyramide AsCHAs und eine Annäherung an die sp²-Hybridisierung geschlossen werden kann. Hierfür scheinen in erster Linie sterische Effekte verantwortlich zu sein. Ein sehr flaches Energieprofil dieser geometrischen Veränderung führt offenbar dazu, daß schon bei nur mäßiger Beengung das Atomgerüst deutlich nachgibt.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter einer Schutzgasatmosphäre von trocknem Reinstickstoff ausgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. — Die NMR-Spektren wurden an Lösungen der Substanzen in deuterierten Lösungsmitteln bei 30°C aufgenommen. Als Standard diente TMS (¹H und ¹³C) bzw. H₃PO₄ (³¹P). Geräte: Jeol JNM-PMX 60, Jeol FX 60 und Jeol JNM-GX 270 für ¹H und ¹³C, Bruker XL 90 für ³¹P. — Die IR-Spektren wurden an kapillaren Filmen oder Nujolverreibungen mit einem Gerät Perkin-Elmer 577 registriert. — Die Massenspektren wurden mit einem Gerät MAT 311 A der Fa. Varian mit EI-Technik erhalten. — Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München ausgeführt. Wir danken Frau U. Graf und Herrn M. Barth für diese Bestimmungen.

(Dimethylarsino)(trimethylarsonio)methan-iodid (4): Zu einer Lösung von 2.71 g (12.1 mmol) 1 in 50 ml CHCl₃ tropft man langsam 0.75 ml (12.1 mmol) CH₃I, gelöst in 5 ml CHCl₃. Nach 1 d Rühren bei 60°C destilliert man das Lösungsmittel ab. Der verbleibende ölige Rückstand wird mit 30 ml Pentan überschichtet. Sofort nach Zugabe des Pentans erstarrt das klare Öl zu einem blütenweißen Feststoff 4, der abfiltriert, mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend 10 h bei 50°C i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 4.20 g (95%), Schmp. 250°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 (s, 6H, Me*), 2.50 (s, 9H, Me), 3.10 (s, 2H, CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 9.37 (s^a), 10.68 (s^b), 18.75 (s^c), 133.1 Hz, ³J(CAsCH₃) = 3.9 Hz; ^at, ¹J(CH₂) = 140.1 Hz.

C₆H₁₇As₂I (365.9) Ber. C 19.69 H 4.68 As 40.9
Gef. C 19.68 H 4.58 As 40.1

Bis(trimethylarsonio)methan-diiodid (5): 1.43 g (6.4 mmol) 1 werden in 30 ml Iodmethan gelöst und 18 h unter Rückfluß bei 40°C gerührt. Nach etwa 10 min beginnt sich die bis dahin klare Lösung zu trüben. Der ausgefallene, farblose Feststoff 5 wird abfiltriert, 2mal mit je 10 ml Ether und Pentan gewaschen und anschließend 10 h bei 50°C i. Vak. getrocknet; Ausb. 3.08 g (95%), Schmp. 220°C (Zers.). — ¹H-NMR (CF₃CO₂H/CDCl₃): δ = 2.37 (s, 18H, Me), 4.03 (s, 2H, CH₂). — ¹³C-NMR (CF₃CO₂H/C₆D₆): δ = 11.00 (s, Me), 17.51 (s, CH₂).

(Diethylarsino)(triethylarsonio)methan-iodid (6): Zu einer Lösung von 4.29 g (15.3 mmol) 2 in 30 ml CHCl₃ werden 1.23 ml (15.3 mmol) Iodethan gegeben. Nach 15 h Rühren bei 50°C destilliert man das Lösungsmittel ab. Der verbleibende ölige Rückstand wird mit 20 ml Pentan versetzt. Dabei erstarrt das klare Öl zu einem farblosen, amorphen Feststoff 6, der abfiltriert, mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend 8 h bei 40°C i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 6.25 g (94%), Schmp. 80°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (t, 6H, ³J(HH) = 7.7 Hz, Me*), 1.17 (t, 9H, ³J(HH) = 7.7 Hz, Me), 1.50 (ABX₃, 4H, N = 35.9 Hz, CH₂*), 2.37 (s, 2H, CH₂As₂), 2.47

(q, 6H, ³J(HH) = 7.7 Hz, CH₂). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 7.49 (s, Me), 9.90 (s, Me*), 10.35 (s, CH₂As₂), 15.95 (s, CH₂), 18.42 (s, CH₂*).

C₁₁H₂₇As₂I (436.1) Ber. C 30.30 H 6.24 As 34.4
Gef. C 30.18 H 6.32 As 34.3

(Diethylarsino)(triethylarsonio)methan-bromid (6a): 2.22 g (11.5 mmol) 2 werden in 30 ml Bromethan gelöst und 8 h unter Rückfluß bei 40°C gerührt. Anschließend destilliert man das Lösungsmittel ab. Der verbleibende ölige Rückstand wird mit 15 ml Pentan versetzt. Sofort nach Zugabe des Pentans erstarrt das klare Öl zu einem farblosen Feststoff 6a, der abfiltriert, mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend 5 h bei 50°C i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 4.31 g (95%), Schmp. 69°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (t, 6H, ³J(HH) = 7.7 Hz, Me*), 1.17 (t, 9H, ³J(HH) = 7.7 Hz, Me), 1.50 (ABX₃, 4H, N = 35.9 Hz, CH₂*), 2.37 (s, 2H, CH₂As₂), 2.47 (q, 6H, ³J(HH) = 7.7 Hz, CH₂).

C₁₁H₂₇As₂Br (389.1) Ber. C 33.96 H 6.99
Gef. C 32.67 H 6.61

Bis(triethylarsonio)methan-diiodid (7): 3.21 g (11.5 mmol) 2 werden in 30 ml Iodethan gelöst, 2 h unter Rückfluß bei 70°C und dann 10 h bei 40°C gerührt. Etwa 1 h nach Reaktionsbeginn trübt sich die bis dahin klare Lösung. Der ausgefallene farblose Feststoff 7 wird abfiltriert, 2mal mit 5 ml CHCl₃, 1mal mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend 5 h bei 40°C i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.48 g (22%), Schmp. 209°C. — ¹H-NMR (CF₃CO₂H/CDCl₃): δ = 1.44 (t, 18H, ³J(HH) = 7.7 Hz, Me), 2.88 (q, 12H, ³J(HH) = 7.7 Hz, CH₂), 3.84 (s, 2H, CH₂As₂). — ¹³C-NMR (CF₃CO₂H/C₆D₆): δ = 7.23 (s, Me), 10.35 (s, CH₂As₂), 18.29 (s, CH₂).

C₁₃H₃₂As₂I₂ (592.0) Ber. C 26.37 H 4.45 As 25.3
Gef. C 26.29 H 5.35 As 25.2

(Dimethylarsino)(trimethylarsonanyliden)methan (8): 1.07 g (2.9 mmol) 4 werden in ca. 30 ml flüssigem NH₃ suspendiert und bei –50°C unter Rühren mit 0.12 g (3.1 mmol) NaNH₂ versetzt. Augenblicklich färbt sich die Reaktionsmischung leicht gelblich. Nach 2 h Rühren bei –40°C verdampft man das Solvens bei Temperaturen um 0°C. Der feste, gelbliche Rückstand wird mit [D₈]Toluol bei 0°C extrahiert. Nach Filtration wird die so erhaltene Lösung von 8 NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren zeigen neben den Signalen von 8 noch einige Resonanzen, die von Nebenprodukten herrühren und deren Zuordnung nicht gelang. — ¹H-NMR (C₆D₅CD₃): δ = 0.34 (s, 1H, CH), 0.56 (s, 6H, Me*), 0.76 (s, 9H, Me). — ¹³C-NMR (C₆D₅CD₃): δ = 11.19 (s^a), 15.58 (s^b), 17.15 (s^c), 17.15 (s^c), Me*). — ¹H-gekoppelt: ^ad, ³J(CH) = 130.6 Hz; ^bq, ¹J(CH₃) = 129.9 Hz; ^cq, ¹J(CH₃*) = 134.5 Hz.

(Diethylarsino)(triethylarsonanyliden)methan (9): 1.32 g (3.0 mmol) 6 werden in ca. 30 ml flüssigem NH₃ suspendiert und bei –50°C unter Rühren mit 0.12 g (3.1 mmol) NaNH₂ versetzt. Nach wenigen Minuten hat sich die milchige Suspension deutlich aufgeklärt. Nach 2 h Rühren bei –40°C verdampft man das Solvens bei Raumtemp. Neben dem Salzzückstand verbleibt eine klare viskose Flüssigkeit 9, die bei etwa –15°C fest wird. Nach Extraktion von 9 aus dem Reaktionsrückstand mit [D₆]Benzol und anschließender Filtration wird die so erhaltene Lösung NMR-spektroskopisch untersucht. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.29 (s, 1H, CH), 0.93 (t, 9H, ³J(HH) = 7.6 Hz, Me), 1.16–1.57 (m, 16H, CH₂, Me). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 3.66 (s^a), 7.59 (s^b), 10.87 (s^c), 19.43 (s^d), 23.60 (s^e), CH₂). — ¹H-gekoppelt: ^ad, ¹J(CH) = 151.4 Hz; ^bq, ¹J(CH₃) = 127.0 Hz; ^cq, ¹J(CH₃*) = 127.0 Hz; ^dt, ¹J(CH₂) = 131.8 Hz; ^et, ¹J(CH₂*) = 130.6 Hz.

Bis(diphenylarsino)(methyldiphenylarsonio)methan-chlorid (12): 1.41 g (2.9 mmol) 11 werden in 10 ml Benzol gelöst, mit 0.6 ml (3.1 mmol, geringer Überschuß) Chlordiphenylarsan versetzt und

16 h bei 75°C unter Rückfluß gerührt. Nach 15 min beginnt sich die anfangs klare gelbe Lösung zu trüben. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, je 2mal mit 5 ml Benzol und 5 ml Pentan gewaschen und anschließend 5 h bei 60°C i. Vak. getrocknet. Man erhält **12** als farblosen, amorphen Feststoff, Ausb. 2.05 g (94%), Schmp. 176°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.26 (s, 3H, Me), 6.33 (s, 1H, CH), 7.07–8.12 (m, 30H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.37 (s^a, Me), 24.04 (s^b, CH), 123.77–134.76 (m, Ph). — ¹H-gekoppelt: ^aq, ¹J(CH) = 141.6 Hz; ^bd, ¹J(CH) = 145.5 Hz.

C₃₈H₃₄As₃Cl (750.9) Ber. C 60.78 H 4.56
Gef. C 59.33 H 4.35

Bis(diphenylarsino)(methyldiphenylarsoranylidene)methan (**13**): a) 1.91 g (2.5 mmol) **12** werden in 30 ml THF suspendiert und bei 25°C mit 0.12 g (3.1 mmol, Überschuß) NaNH₂ versetzt. Anschließend rührt man 4 d bei dieser Temperatur, wobei die Reaktionsmischung allmählich eine gelbe Farbe annimmt. Sodann filtriert man den Feststoff ab. Aus dem Filtrat wird das Solvens bei Raumtemp. i. Vak. entfernt und durch 15 ml Toluol ersetzt. Nach einer erneuten Filtration engt man die gelbe Lösung auf die Hälfte ein und setzt 2 ml Pentan zu. Aus dieser Lösung scheiden sich bei Raumtemp. im Verlauf mehrerer Tage hellgelbe Kristalle **13** ab, welche wiederum abfiltriert und 5 h bei 25°C i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.12 g (62%), Schmp. 151°C.

b) Zu 1.56 g (3.2 mmol) **11** in 50 ml Toluol werden bei 50°C 0.42 g (1.6 mmol) Chlordiphenylarsan, gelöst in 2 ml Toluol, im Verlauf von 1 h zugegeben. Anschließend wird 5 h bei 50°C gerührt. Sodann filtriert man von dem gebildeten Feststoff ab und engt das klare gelbe Filtrat auf 10 ml ein. Innerhalb einiger Tage bilden sich bei –25°C hellgelbe Kristalle **13**, die von der Mutterlauge abfiltriert und bei Raumtemp. 5 h i. Vak. getrocknet werden; Ausb. 0.66 g (58%), Schmp. 151°C. — IR (Nujol): 882 cm^{–1}. — ¹H-NMR (C₆D₅CD₃): δ = 0.76 (s, 3H, Me), 6.45–7.33 (m, 30H, Ph). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 12.69 (s), 127.34–133.59 (m), 137.24 (s), 146.48 (s). — EI-MS: m/z = 715 (M⁺ + 1).

C₃₈H₃₃As₃ (714.4) Ber. C 63.88 H 4.66 As 31.5
Gef. C 64.17 H 4.95 As 30.8

(Diphenylarsino)(methyldiphenylarsonio)methan-chlorid (**10a**): Der kristalline Niederschlag, der bei der Umsetzung von **11** mit Chlordiphenylarsan entstanden ist, erweist sich nach ¹H-NMR-spektroskopischer Untersuchung als **10a**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.77 (s, 3H, Me), 4.12 (s, 2H, CH₂), 7.37–7.97 (m, 20H, Ph).

[1-(Diphenylarsino)-1-(methyldiphenylarsonio)ethan]-iodid (**14**): 1.31 g (2.7 mmol) **11** werden in 20 ml Toluol gelöst und bei Raumtemp. mit 0.15 ml (2.4 mmol) CH₃I versetzt. Schlagartig entfärbt sich die gelbe Lösung, und es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach 50 h Rühren abfiltriert, mit je 5 ml Toluol und Pentan gewaschen und anschließend 5 h i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 1.43 g **14**, das mit geringen Mengen an Fragmentierungsprodukten verunreinigt ist. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.58 (d, 3H, ³J(HH) = 7.3 Hz, CMe), 2.46 (s, 3H, AsMe), 5.46 (q, 1H, ³J(HH) = 7.3 Hz, CH), 7.20–8.17 (m, 20H, Ph).

[1-(Diphenylarsino)-1-(methyldiphenylphosphino)ethan]-iodid (**16**): Zu der gelben Lösung von 1.24 g (2.8 mmol) **15** in 20 ml Toluol gibt man unter Rühren bei Raumtemp. 0.15 ml (2.4 mmol) CH₃I. Nach kurzer Zeit entstehen farblose Flocken in der sich entfärbenden Lösung. Der gebildete farblose Feststoff wird nach 50 h Reaktionszeit abfiltriert, mit je 5 ml Toluol und Pentan gewaschen und anschließend 5 h i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.35 g **16**, das mit kleinen Mengen an Fragmentierungsprodukten verunreinigt ist. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (dd, 3H, ³J(HH) = 19.5 Hz, ³J(HH) =

7.3 Hz, CMe), 2.61 (d, 3H, ²J(PH) = 13.0 Hz, PMe), 4.88 (dq, 1H, ²J(PH) = 14.0 Hz, ³J(HH) = 7.3 Hz, CH), 7.10–8.10 (m, 20H, Ph).

(Diphenylarsino)(methyldiphenylphosphonio)methan-iodid (**17**): 5.02 g (11.7 mmol) Ph₂PCH₂AsPh₂ werden bei 0°C in 40 ml CH₃I gelöst. Wenige Sekunden nach Herstellung dieser Lösung beginnt ein farbloser Niederschlag auszufallen. Nach 15 min läßt man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen und rührt noch 18 h. Dann entfernt man das überschüssige CH₃I durch Destillation, ersetzt es durch Ether und filtriert den Niederschlag ab. Der so erhaltene Feststoff wird 2 mal mit 10 ml Ether gewaschen und anschließend 16 h bei 60°C i. Vak. getrocknet. **17** ist ein farbloser, amorpher Feststoff, der sich bei längerer Lichteinwirkung leicht gelblich färbt; Ausb. 5.97 g (89%), Schmp. 167°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.88 (d, 3H, ²J(PH) = 13.5 Hz, Me), 3.95 (d, 2H, ²J(PH) = 13.5 Hz, CH₂), 7.33–8.23 (m, 20H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 10.01 (d, ¹J(PC) = 56.6 Hz, Me), 18.78 (d, ¹J(PC) = 50.8 Hz, CH₂), 119.71 (d, ¹J(PC) = 86.9 Hz, PC-1), 128.78 (s, AsC-2), 129.17 (s, AsC-4), 129.59 (d, ²J(PC) = 12.7 Hz, PC-2), 132.26 (d, ³J(PC) = 10.7 Hz, PC-3), 133.00 (s, AsC-3), 134.27 (d, ⁴J(PC) = 2.9 Hz, PC-4), 136.68 (d, ³J(PC) = 6.8 Hz, AsC-1). — ³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 24.13 (s).

C₂₆H₂₅AsIP (570.3) Ber. C 54.76 H 4.42
Gef. C 54.82 H 4.47

(Diphenylarsino)(methyldiphenylphosphoranylidene)methan (**15**): Eine Suspension von 4.78 g (8.4 mmol) **17** in 50 ml THF wird bei 25°C mit 0.48 g (12.3 mmol, Überschuß) NaNH₂ versetzt. Anschließend rührt man 2 d bei dieser Temperatur, wobei bereits nach 25 min eine deutliche Gelbfärbung der Reaktionsmischung erkennbar wird. Sodann wird der Feststoff abfiltriert und das Solvens aus dem Filtrat bei Raumtemp. i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl wird in 30 ml Toluol aufgenommen. Nach einer erneuten Filtration engt man die gelbe Lösung auf die Hälfte ein und setzt 10 ml Pentan zu. Aus dieser Mischung scheidet sich bei –25°C innerhalb weniger Stunden ein gelbes Öl, **15**, ab, das durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt werden kann. **15** wird 8 h bei 25°C i. Vak. getrocknet. Trotz wiederholter Versuche konnte **15** nicht zur Kristallisation gebracht werden; Ausb. 3.34 g (90%), Schmp. –10 bis –15°C. — IR (Film): 963 cm^{–1} (P=C). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.95 (d, 1H, ²J(PH) = 10.0 Hz, CH), 1.17 (d, 3H, ²J(PH) = 12.5 Hz, Me), 6.38–7.22 (m, 16H, Ph), 7.27–7.50 (m, 4H, C-2/C-6). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 9.83 (d, ¹J(PC) = 103.5 Hz, CH), 15.11 (d, ¹J(PC) = 66.4 Hz, Me), 127.08–138.02 (m, Ph), 148.44 (d, ³J(PC) = 9.8 Hz, AsC-1). — ³¹P-NMR (C₆D₆): δ = 13.07 (s).

C₂₆H₂₄AsP (442.4) Ber. C 70.59 H 5.47
Gef. C 69.28 H 5.44

(Methyldiphenylarsonio)(methyldiphenylphosphonio)methan-bis(fluorsulfat) (**18**): 5.51 g (12.9 mmol) Ph₂PCH₂AsPh₂ werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst und nach Zusatz von 6 ml (74.7 mmol, Überschuß) Fluorsulfonsäure-methylester 18 h bei Raumtemp. gerührt. Etwa 45 min nach Beginn der Reaktion trübt sich die bis dahin klare Lösung. Nach Beendigung der Umsetzung filtriert man den entstandenen Feststoff ab und wäscht ihn 2 mal mit 10 ml CH₂Cl₂ und 2 mal mit 10 ml Pentan. Das so erhaltene schneeweiße Pulver **18** wird 8 h i. Vak. bei 70°C getrocknet; Ausb. 6.21 g (73.5%), Schmp. 236°C (Zers.). — ¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ = 2.15 (d, 3H, ²J(PH) = 14.0 Hz, PMe), 2.20 (s, 3H, AsMe), 4.45 (d, 2H, ²J(PH) = 14.0 Hz, CH₂), 7.25–7.80 (m, 20H, Ph). — ¹³C-NMR (CF₃CO₂H/C₆D₆): δ = 8.45 (s, AsMe), 8.71 (d, ¹J(PC) = 56.6 Hz, PMe), 18.49 (d, ¹J(PC) = 49.8 Hz, CH₂), 116.50 (d, ¹J(PC) = 87.9 Hz, PC-1), 119.97 (d, ³J(PC) = 2.9 Hz, AsC-1), 130.73–132.61 (m, C-2/C-3),

135.86 (s, AsC-4), 137.00 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.9$ Hz, PC-4). — ^{31}P -NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{C}_6\text{D}_6$): $\delta = 19.43$ (s).

(Methyldiphenylarsoranylidene)(methyldiphenylphosphoranylidene)methan (**19**): 2.80 g (4.3 mmol) **18** werden in ca. 40 ml flüssigem NH_3 suspendiert und bei -45°C mit 0.76 g (19.5 mmol, Überschuß) NaNH_2 versetzt. Nach ca. 10 min beginnt sich die Reaktionsmischung gelb zu färben. Nach 3 h Rühren verdampft man das Solvens bei Temperaturen zwischen -25 und -20°C . Der gelbe Rückstand wird in 20 ml vorgekühltem (-20°C) Toluol aufgenommen. Sodann wird von unlöslichen Stoffen abfiltriert und das klare gelbe Filtrat mit 20 ml vorgekühltem (-20°C) Pentan überschichtet. Aus diesem Zweiphasengemisch scheiden sich nach 12 h gelbe Kristalle von **19** ab. **19** wird von der Mutterlauge abfiltriert und bei -20°C 2 d i. Vak. getrocknet. Es erweist sich als luft- und äußerst feuchtigkeitsempfindlich. Darüber hinaus ist **19** thermolabil. Lösungen von **19** zersetzen sich bei 20°C innerhalb weniger Stunden; Ausb. 0.92 g (47%), Schmp. $69-71^\circ\text{C}$ (Zers.). — ^1H -NMR (C_6D_6 , $+10^\circ\text{C}$): $\delta = 0.88$ (s, 3H, AsMe), 1.27 (d, 3H, $^2J(\text{PH}) = 12.0$ Hz, PMe), 6.42–6.75 (m, 12H) und 7.17–7.60 (m, 8H, Ph). — ^{13}C -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$, -25°C): $\delta = 16.23$ (d, $^3J(\text{PC}) = 4.9$ Hz, AsMe), 21.73 (d, $^1J(\text{PC}) = 55.8$ Hz, PMe), 128.36 (d, $^2J(\text{PC}) = 10.3$ Hz, PC-2), 128.92 (s, AsC-2), 129.70 (d, $^4J(\text{PC}) = 2.0$ Hz, PC-4), 130.09 (s, AsC-4), 131.38 (s, AsC-3), 131.69 (d, $^3J(\text{PC}) = 9.3$ Hz, PC-3), 141.60 (d, $^1J(\text{PC}) = 79.7$ Hz, PC-1), 142.00 (d, $^3J(\text{PC}) = 13.7$ Hz, AsC-1). — ^{31}P -NMR ($\text{C}_6\text{D}_6\text{O}$, -25°C): $\delta = 5.78$ (s).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{AsP}$ (456.4) Ber. C 71.06 H 5.74
Gef. C 70.22 H 5.86

(Methyldiphenylarsonio)(methyldiphenylphosphonio)methandichlorid (**18a**): Zu 5 ml einer Lösung von **19** in Toluol, deren Darstellung vorstehend beschrieben ist, tropft man unter Rühren bei -20°C 0.7 ml (Überschuß) einer 1.53 M etherischen HCl. Während des Zutropfens entfärbt sich die gelbe Lösung. Der entstehende farblose Niederschlag wird abfiltriert, zweimal mit 10 ml Pentan gewaschen und anschließend 1 h bei 60°C i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.37 g (60%) **18a** als amorphes farbloses Pulver. Die Identifizierung des Produkts erfolgt durch Vergleich der IR- und ^1H -NMR-Spektren von **18a** mit denen von **18**. — ^1H -NMR ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 2.15$ (d, 3H, $^2J(\text{PH}) = 14.0$ Hz, PMe), 2.20 (s, 3H, AsMe), 4.45 (d, 2H, $^2J(\text{PH}) = 14.0$ Hz, CH_2), 7.25–7.80 (m, 20H, Ph).

(Diphenylarsino)(methyldiphenylarsonio)(triphenylphosphoranylidene)methan-iodid (**21**): 0.62 g (0.85 mmol) **20** werden in 40 ml THF gelöst und mit 0.053 ml (0.85 mmol) CH_3I versetzt. Man rührt die Reaktionsmischung 4 Wochen bei Raumtemp. Nach einigen Tagen wird eine deutliche Farbaufhellung der anfangs gelben Lösung beobachtet. Nach ca. 3 Wochen beginnt ein farbloser Feststoff aus der bis dahin klaren Lösung auszufallen, der abfiltriert und 5 h bei 20°C i. Vak. getrocknet wird; Ausb. 0.22 g. Das Produkt enthält auch geringe Mengen **22**. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.14$ (s, 3H, Me), 7.42–7.87 (m, 35H, Ph). — ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.86$ (s, Me), 126.92 (d, $^1J(\text{PC}) = 91.6$ Hz, PC-1), 128.28–133.21 (m, Ph). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 20.94$ (s).

Bis(methyldiphenylarsonio)(triphenylphosphoranylidene)methandiiodid (**22**): 1.07 g (1.5 mmol) **20** werden in 60 ml THF gelöst und mit 2 ml CH_3I (32.1 mmol, Überschuß) versetzt. Man rührt die Reaktionsmischung 36 h bei 25°C . Bereits nach 15 min kann eine Farbaufhellung, nach 30 min eine völlige Entfärbung der ursprünglich hellgelben Lösung beobachtet werden. Nach Beendigung der Reaktionszeit wird der inzwischen entstandene farblose amorphe Niederschlag abfiltriert, 2 mal mit je 5 ml Pentan gewaschen und anschließend 8 h bei 50°C i. Vak. getrocknet; Ausb. 1.41 g (95%), Schmp. 149°C (Zers.). — IR (Nujol): 948 cm^{-1} ($\text{P}=\text{C}$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.77$ (s, 6H, Me), 7.48–8.28 (m, 35H, Ph). — ^{13}C -

NMR (CDCl_3): $\delta = 6.54$ (d, $^1J(\text{PC}) = 85.0$ Hz, $\text{C}=\text{C}$), 17.64 (s, Me), 122.59 (d, $^1J(\text{PC}) = 91.8$ Hz, PC-1), 126.30–135.29 (m, Ph). — ^{31}P -NMR (CDCl_3): $\delta = 25.47$ (s).

$\text{C}_{45}\text{H}_{41}\text{As}_2\text{I}_2\text{P}$ (1016.4) Ber. C 53.18 H 4.07
Gef. C 53.22 H 4.20

CAS-Registry-Nummern

1: 30043-88-0 / 2: 65718-97-0 / 4: 108345-86-4 / 5: 108345-87-5 / 6: 108345-88-6 / 6a: 108346-01-6 / 7: 108345-89-7 / 8: 108345-90-0 / 9: 108345-91-1 / 10a: 108365-63-5 / 11: 92219-86-8 / 12: 108345-92-2 / 13: 108345-93-3 / 14: 108345-94-4 / 15: 108345-95-5 / 16: 108345-96-6 / 17: 108365-62-4 / 18: 108345-98-8 / 18a: 108346-02-7 / 19: 108345-99-9 / 20: 95531-55-8 / 21: 108365-40-8 / 22: 108346-00-5 / Ph_2AsCl : 712-48-1 / $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{AsPh}_2$: 69783-37-5

- ¹⁾ A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, New York 1966.
- ²⁾ M. Dub, *Organometallic Compounds*, Vol. III, Springer-Verlag, New York 1968.
- ³⁾ G. O. Doak, L. D. Freedman, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley-Interscience, New York 1970.
- ⁴⁾ H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 205.
- ⁵⁾ S. Samaan, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Metallorganische Verbindungen As, Sb, Bi, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
- ⁶⁾ J. L. Wardell, in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Eds.), Vol. 2, S. 681 ff., Pergamon Press, Oxford 1982.
- ⁷⁾ H. Yaozeng, S. Yanchang, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 115.
- ⁸⁾ D. Lloyd, I. Gosney, R. A. Ormiston, *Chem. Soc. Rev.* **16** (1987) 45.
- ⁹⁾ A. Strich, *Nouv. J. Chim.* **3** (1979) 105.
- ¹⁰⁾ H. Schmidbaur, W. Tronich, *Inorg. Chem.* **7** (1968) 168.
- ¹¹⁾ H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf, F. H. Köhler, *Chem. Ber.* **108** (1975) 2649.
- ¹²⁾ K. A. Ostojja-Starzewski, W. Richter, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **109** (1976) 473.
- ¹³⁾ W. Richter, Y. Yamamoto, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **110** (1977) 1312; H. Schmidbaur, W. Richter, *ibid.* **108** (1975) 2656; *Angew. Chem.* **87** (1975) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 183.
- ¹⁴⁾ Y. Yamamoto, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 668; M. C. Henry, G. Wittig, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 563.
- ¹⁵⁾ N. E. Miller, *Inorg. Chem.* **4** (1965) 1558; S. O. Grim, D. Seyferth, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 849; D. Seyferth, H. M. Cohen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **20** (1981) 73.
- ¹⁶⁾ H. Schmidbaur, J. Eberlein, W. Richter, *Chem. Ber.* **110** (1977) 677.
- ¹⁷⁾ H. Schmidbaur, P. Nußstein, *Organometallics* **4** (1985) 344.
- ¹⁸⁾ H. Schmidbaur, P. Nußstein, G. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1456.
- ¹⁹⁾ Schmidbaur, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **27** (1979) 620; *Pure Appl. Chem.* **50** (1978) 19; *ACS Symp., Ser.* **157** (1981) 87.
- ²⁰⁾ V. I. Gavrilov, F. R. Garieva, Y. G. Galyametdinov, N. M. Gimaletdinova, *Zh. Obshch. Khim.* **51** (1981) 1591; Engl. Edit. **1981**, 1351.
- ²¹⁾ K. Sommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **377** (1970) 120.
- ²²⁾ H. Schmidbaur, O. Gasser, *Angew. Chem.* **88** (1976) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 502.
- ²³⁾ H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 62.
- ²⁴⁾ H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **101** (1958) 595 und 605.
- ²⁵⁾ H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* **101** (1968) 3545.
- ²⁶⁾ K. Issleib, R. Lindner, *Liebigs. Ann. Chem.* **699** (1966) 40 und **707** (1967) 120.
- ²⁷⁾ H. Schmidbaur, S. Strunk, C. E. Zybilla, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3559.
- ²⁸⁾ C. N. Matthews, G. H. Birum, *Acc. Chem. Res.* **2** (1969) 373.
- ²⁹⁾ T. A. Mastryukova, I. K. Leont'eva, I. M. Aladsheva, P. V. Petrovskii, E. I. Fedin, M. I. Kabachnik, *Pure Appl. Chem.* **52** (1980) 945.
- ³⁰⁾ H. H. Karsch, *J. Naturforsch. Teil B*, **34** (1979) 1178; H. H. Karsch, B. Zimmer-Gasser, D. Neugebauer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 484.

[61/87]