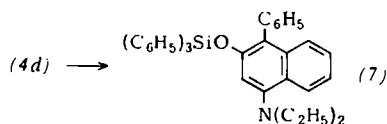


N,N-Diethyl-[4,4-diphenyl-3-(triphenylsiloxy)-3-butene-1-ynyl]amin (4d) lagert sich in $CDCl_3$ innerhalb von drei bis vier Tagen unter Verlust der CC-Dreifachbindung quantitativ in eine isomere Verbindung um, deren spektroskopische und analytische Daten mit der Naphthalinstruktur (7) harmonieren [1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.82$ (t, $NCCH_3$, $J = 7$ Hz), 6.74 (s, 2-H) – MS (70 eV): $m/e = 549$ (100%, M^+), 534 (47%), 259 (73%)].



N-Methyl-N-phenyl-[4,4-diphenyl-3-(trimethylsiloxy)-3-butene-1-ynyl]amin (4b)

4.06 g (20 mmol) (1b)^[2a] in 50 ml Ether werden bei $-30^\circ C$ innerhalb von 10 min mit 3.88 g (20 mmol) Diphenylketen in 30 ml Ether versetzt^[5]. Man röhrt 2 h bei Raumtemperatur, entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und nimmt in 50 ml Petrolether ($40-70^\circ C$) auf. Nach Kühlen auf $-70^\circ C$ und Anreiben kristallisiert fast farbloses (4b).

Eingegangen am 21. November 1975 [Z 343]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 33567-68-9 / (1b): 33567-67-8 / (1c): 33567-66-7 /
 (1d): 57694-91-4 / (1e): 57694-92-5 / (1f): 57694-93-6 /
 (2): 525-06-4 / (4a): 57694-69-6 / (4b): 57694-70-9 /
 (4c): 57694-71-0 / (4d): 57694-72-1 / (4e): 57694-73-2 /
 (4f): 57694-74-3 / (7): 57694-75-4.

[1] a) M. Delaunois u. L. Ghosez, Angew. Chem. 81, 33 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 72 (1969); b) J. Ficini u. J. Pouliquen, Tetrahedron Lett. 1972, 1135; c) M. E. Kuehne u. P. J. Sheeran, J. Org. Chem. 33, 4406 (1968); d) H. E. Truce, R. H. Barry u. P. S. Bailey jr., Tetrahedron Lett. 1968, 5651; e) H.-J. Gais, H. Kafner u. M. Neuenschwander, Helv. Chim. Acta 52, 2641 (1969).

[2] Zur Darstellung dieser Inamine s. a) J. Ficini u. A. Duréault, C. R. Acad. Sci. Ser. C 273, 289 (1971); b) L. L. Shchukorskaya, L. D. Budakova u. R. J. Pal'chik, Zh. Obshch. Khim. 43, 1989 (1973); Chem. Abstr. 80, 15001b (1974); c) G. Himbert, D. Frank u. M. Regitz, Chem. Ber., im Druck.

[3] Auch Acylketene können aufgrund ihrer „Dienstruktur“ in einer Diels-Alder-Reaktion zu 4-Pyronen dieser Vierringbildung ausweichen; siehe [1b].

[4] W. Noll: Chemie und Technologie der Silicone. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 265.

[5] Bei umgekehrter Addition wird bereits eine Verunreinigung mit dem 2:1-Addukt beobachtet; ein zweites Keten-Molekül addiert sich an das zuerst entstehende (4) hauptsächlich unter Bildung von Cyclobutenon-Derivaten.

1,3-Diarsacyclobutane

Von Hans-Jürgen Padberg und Günter Bergerhoff^[*]

Während Arylphosphordichloride mit Malonsäureestern unter HCl-Abspaltung zu 1,2-Diphosphacyclopentenen reagieren^[1], bilden Alkyl- und Arylarsendichloride mit Malonsäureestern 1,3-Dialkyl- bzw. 1,3-Diaryl-1,3-diarsacyclobutane (1) (Tabelle 1). Bisher wurde nur ein 1,2-Diarsacyclobutene kurz erwähnt^[2].

[*] Prof. Dr. G. Bergerhoff und Dipl.-Chem. H.-J. Padberg
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
53 Bonn, Max-Planck-Straße 1

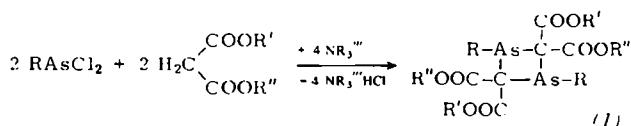


Tabelle 1. Dargestellte Diarsacyclobutane (1).

| (1) | R | R'=R'' | 1H -NMR [a] | | Fp [°C] | Ausb. [%] |
|-------|-------------|-------------|----------------|---------------------------|------------|--------------|
| | | | H in R | H in R' | | |
| a | C_6H_5 | CH_3 | 7.28-7.78 | 3.33 (s) | 168 | 55 |
| b | C_6H_5 | C_2H_5 | 7.20-7.75 | 0.85 (t), 3.73 (m) [b] | 145 | 40 |
| c | C_6H_5 | $C(CH_3)_3$ | | | | [c] |
| d | CH_3 | CH_3 | 1.27 (s) | 3.72 (s) | 176 | 75 |
| e | CH_3 | C_2H_5 | 1.30 (s) | 1.27 (t), 4.26 (q) | 102 | 60 |
| f | CH_3 | $C(CH_3)_3$ | 1.32 (s) | 1.46 (s) | 208 | 10 |
| g [d] | CH_3 | C_2H_5 | 1.30 (s) | 1.26 (t), 4.20 (m) | 162 | 35 |
| h | $C(CH_3)_3$ | $C(CH_3)_3$ | | | | [c] |

[a] δ -Werte, in $CDCl_3$ bei $37^\circ C$ aufgenommen. TMS intern.

[b] Die Methylenprotonen ergeben ein Duodezett: $\delta_A = 3.59$, $\delta_B = 3.88$, $J_{AB} = 11$ Hz.

[c] Durch die größere Sperrigkeit der *tert*-Butylgruppen kommt es hier offensichtlich nur zu linearen Produkten, die noch untersucht werden.

[d] Bei (1g) ist $R' \neq R''$; $R' = C_2H_5$, $R'' = C(CH_3)_3$; 1H -NMR (H in R''): $\delta = 1.44$ (s).

(1b) kristallisiert aus Benzol in farblosen, vielfältigen Blöckchen und zersetzt sich erst oberhalb $200^\circ C$. Es ist ferner gut löslich in Dichlormethan, Chloroform und Tetrahydrofuran, weniger in Ethanol und Ether, in Wasser selbst in der Hitze nicht. An der Luft werden die Kristalle innerhalb einiger Wochen nur unwesentlich angegriffen. (1b) reagiert mit äquimolaren Mengen wasserfreiem H1 oder Halogen zu PhAsI₂, bei Überschuß von H1 entsteht AsI₃^[3].

Die Struktur von (1b) ist gesichert durch quantitative Abspaltung von HCl bei seiner Synthese sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse und der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung. Im Massenspektrum treten u.a. M^+ (620, 65 %) und $(M/2)^+$ (310, 100 %) auf. Das IR-Spektrum zeigt As—Ph-Absorptionen (z. B. bei 698 und 470 cm^{-1} ^[4]) und eine einzige C=O-Absorption bei 1710 cm^{-1} , was für die Gleichwertigkeit der vier Estergruppen spricht. In Analogie zu P-Verbindungen lassen sich die Absorptionen im Bereich $790-880\text{ cm}^{-1}$ als As—C—As-Schwingungen deuten^[5], hingegen fehlen die für eine As—As-Bindung typischen Absorptionen^[6]. (1H -NMR-Spektrum siehe Tabelle 1.)

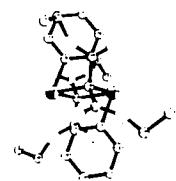
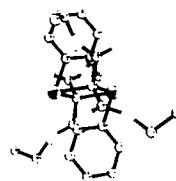


Abb. 1. Stereomodell von Tetraethyl-1,3-diphenyl-1,3-diarsa-2,2,4,4-cyclobutanetetracarboxylat (1h).

Wie das Modell in Abb. 1 zeigt, kommen die Benzolringe durch die ca. 90° betragenden Bindungswinkel am As so zu liegen, daß die freie Drehbarkeit der Estergruppen eingeschränkt ist. Das Molekül besitzt nur noch eine zweizählige Achse und wird chiral. Bei Ersatz der Phenyl- durch Methylgruppen wie in (1e) entfällt die sterische Hinderung, und man beobachtet die erwartete Quartettaufspaltung der CH_2 -Protonen.

Tetraethyl-1,3-diphenyl-1,3-diarsa-2,2,4,4-cyclobutantetra-carboxylat (1b)

Zu einer Lösung von 5 g (31 mmol) Diethylmalonat und 6.3 g (62 mmol) Triethylamin in 125 ml Benzol werden bei Raumtemperatur innerhalb 2–3 h 6.95 g (31 mmol) Phenylarsendichlorid, gelöst in 50 ml Benzol, unter Rühren getropft. Nach 12 h sind ca. 90% des Ammoniumsalzes ausgefallen und werden abfiltriert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine leicht gelbe Masse, die mit Ether/Petrolether gewaschen und aus Benzol/Ether umkristallisiert werden kann. – (1a) und (1d)–(1g) werden analog dargestellt, jedoch besser mit Methanol/Ether gewaschen.

Eingegangen am 27. Oktober 1975 [Z 347]

CAS-Registry-Nummern:

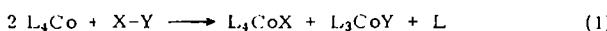
(1a): 57694-84-5 / (1b): 57694-85-6 / (1d): 57694-86-7 /
 (1e): 57694-87-8 / (1f): 57694-88-9 / (1g): 57694-89-0
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsCl}_2$: 696-28-6 / CH_3AsCl_2 : 593-89-5 /
 $(\text{CH}_3)_3\text{CASCl}_2$: 4262-41-3 / $\text{H}_2\text{C}(\text{COOCH}_3)_2$: 108-59-8 /
 $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$: 105-53-3 / $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}(\text{CH}_3)_3)_2$: 541-16-2 /
 $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$: 32864-38-3

- [1] G. Bergerhoff, O. Hammes, J. Falbe, B. Tihanyi, J. Weber u. W. Weisheit, *Tetrahedron* 27, 3593 (1971); W. Saenger, *J. Org. Chem.* 38, 253 (1973); G. Bergerhoff, O. Hammes u. D. Haß, *Acta Crystallogr.*, im Druck.
- [2] T. J. Bastow u. P. S. Elmes, *Aust. J. Chem.* 27, 413 (1974).
- [3] J. Ellermann, H. Schrösser, A. Haug u. H. Schödel, *J. Organomet. Chem.* 65, 33 (1974).
- [4] H. Schindlbauer u. H. Stenzenberger, *Spectrochim. Acta* 26 A, 1407 (1970); D. M. Revitt u. D. B. Sowerby, *ibid.* 26 A, 1581 (1970).
- [5] L. C. Thomas, *The Identification of Functional Groups in Organophosphorus Compounds*. Academic Press, London 1974, S. 59.
- [6] E. Maslowski, *J. Organomet. Chem.* 70, 153, 187 (1974).

Synthese von Phosphor-yliden am Cobalt-Komplexzentrum^[**]

Von Hans-Friedrich Klein und Reinhard Hammer^[*]

Bei oxidativen Additionen an Tetrakis(trimethylphosphan)-cobalt(0)^[1] ändert sich die Elektronenkonfiguration des Metalls von d⁹ nach d⁸; daraus ergibt sich für solche Reaktionen nach Gl. (1) eine 2:1-Stöchiometrie.



L = $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ X = H, Y = Cl;
 X = CH_3 ^[2], Y = Br

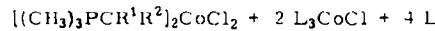
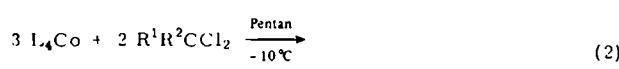
Wir haben gefunden, daß die Addition von 1,1-Dihalogenalkanen im Sinne von Gl. (1) [z. B. X = RCHCl, Y = Cl]^[3] nicht auf der Stufe des Halogenalkylcobalt(I)-Komplexes stehenbleibt, sondern in 3:2-Stöchiometrie nach Gl. (2) zu komplexem Cobaltdihalogenid mit zwei ylidischen Alkylentrimethylphosphoran-Liganden führt.

Formal wird bei dieser Umsetzung ein *chlorsfreies* Carben übertragen – nicht ein Chlorcarben wie bei der Wittig-Reaktion^[5]. (1) hat ein magnetisches Moment ($\chi_g = 26.3 \cdot 10^{-6}$ g cm⁻³; $\mu_{eff} = 4.3$, μ_B), das gut mit dem des isoelektronischen $[(\text{CH}_3)_3\text{PO}]_2\text{CoCl}_2$ ^[6] übereinstimmt. Wie das IR-Spektrum zeigt, wird bei der Reaktion mit CD_2Cl_2 das Deuterium auf alle C-Atome von (2) verteilt.

Es erscheint plausibel, daß die Gesamtreaktion in drei Schritten abläuft:

[*] Univ.-Doz. Dr. H.-F. Klein und Dipl.-Chem. R. Hammer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



L = $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (1). $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$: blauer Feststoff^[4], 73%

(2). $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{D}$: blauer Feststoff, 75%

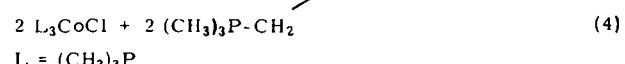
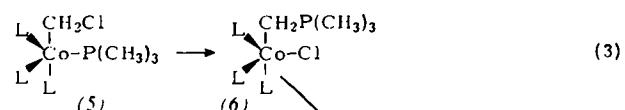
(3). $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$: blaue Kristalle, 55%
wenig löslich in THF, Zers. > 108 °C

(4). $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$: blaue Kristalle, 43%
löslich in Benzol und THF, Zers. > 76 °C

1. Oxidative Addition nach Gl. (1), als Beispiel mit X = CH_2Cl , Y = Cl. Die hypothetische Zwischenstufe (5) ist in Gl. (3) analog dem stabilen Komplex L_4CoCH_3 ^[1] formuliert.

2. Reaktion der carbenoiden Einheit Co—CH₂—Cl in (5) nach Gl. (3) zu (6). Der Carbenfänger Cyclohexen kann bei der Darstellung von (1) nach Gl. (2) als Reaktionsmedium verwendet werden, ohne daß die Ausbeute an (1) sinkt oder Norcaran sich massenspektroskopisch nachweisen läßt.

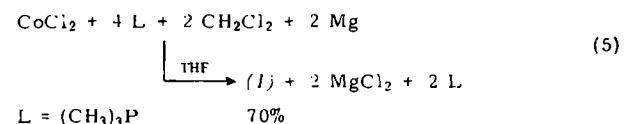
3. Disproportionierung der zweiten Zwischenstufe (6), wie schon früher bei der Reaktion nach Gl. (4)^[4] beobachtet.



2 $\text{L}_3\text{CoCl} + 2 (\text{CH}_3)_3\text{P}-\text{CH}_2$

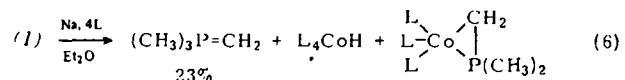
L = $(\text{CH}_3)_3\text{P}$

Da bei der Herstellung von $\text{L}_4\text{Co}^{[1]}$ aus Cobaldichlorid, Trimethylphosphan (L) und Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) das Nebenprodukt L_3CoCl [Gl. (2)] als Zwischenstufe der Reduktion durchlaufen wird, bot sich eine einfache Eintopfsynthese für (1) nach Gl. (5) an; sie ergibt in der Tat brauchbare Ausbeuten:



L = $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ 70%

Der Ylid-Ligand ist in (1) sehr fest gebunden und wird von Chelatbildnern nicht verdrängt. Erst durch Reduktion mit Metallen bei Zugabe von Trimethylphosphan läßt er sich zum Teil freisetzen, nicht ohne daß ein weiterer Teil in ungeklärter Weise zerlegt wird. Das reduzierte Cobalt stabilisiert sich in Form bekannter Trimethylphosphankomplexe^[4, 7].



L = $(\text{CH}_3)_3\text{P}$

Arbeitsvorschrift:

Unter N₂-Schutzgas werden wasserfreies CoCl_2 (1.33 g, 10.2 mmol), $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ (3.8 ml, 40.0 mmol) und Mg-Späne (500 mg, 20.5 mmol) in 30 ml THF bei 20 °C gerührt, bis die Lösung rotbraun ist. Dann wird bei 0 °C eine Lösung von CH_2Cl_2 (1.31 ml, 20.4 mmol) in 15 ml THF so zugetropft, daß