

*Journal of Organometallic Chemistry*, 148 (1978) 247–255  
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## SYNTHESE UND REAKTIONEN VON ELEMENT-IVB-SUBSTITUIERTEN STANNACYCLOHEXADIENDERIVATEN

PETER JUTZI \* und JOSEF BAUMGÄRTNER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Oktober 1977)

### Summary

Metallation of 1,1-dibutyl-1-stannacyclohexadiene-2,5 (I) with lithium-amides yield the lithium compound II, from which the trimethylsilyl-, -germyl-, -stannyl- and the bromoethyl-substituted stannacyclohexadienes III, IV, V and VI are obtained. The bis(trimethylsilyl- and -germyl) substituted stannacyclohexadienes VIII and X have been synthesized starting from III and IV, respectively. Arsabenzene (XII) is formed in good yields by treating arsenic trichloride with III, IV and V. 4-Trimethylsilyl-1-arsabenzene (XIII), 4-trimethylgermyl-1-arsabenzene (XIV) and 4-(2-chloroethyl)-1-arsabenzene (XV) can be prepared by treating VIII, X and VI respectively with arsenic trichloride. <sup>1</sup>H NMR, IR, UV and mass spectral data of the new compounds are described.

### Zusammenfassung

Metallierung des 1,1-Dibutyl-1-stannacyclohexadiens-2,5 (I) mit Lithium-amiden führt zur Lithiumverbindung II, aus welcher die trimethylsilyl-, -germyl-, stannyl- und bromäthylsubstituierten Stannacyclohexadiene III, IV, V und VI erhalten werden. Die zweifach trimethylsilyl- bzw. -germylsubstituierten Stannacyclohexadiene VIII bzw. X sind ausgehend von III bzw. IV dargestellt worden. Durch Reaktion von Arsen-trichlorid mit III, IV und V entsteht in guten Ausbeuten Arsabenzol (XII). Durch Umsetzung von VIII, X und XI mit Arsen-trichlorid können 4-Trimethylsilyl-1-arsabenzol (XIII), 4-Trimethylgermyl-1-arsabenzol (XIV) und 4-(2-Chloräthyl)-1-arsabenzol (XV) dargestellt werden. <sup>1</sup>H-NMR-, IR-, UV- und MS-Daten der neuen Verbindungen werden beschrieben.

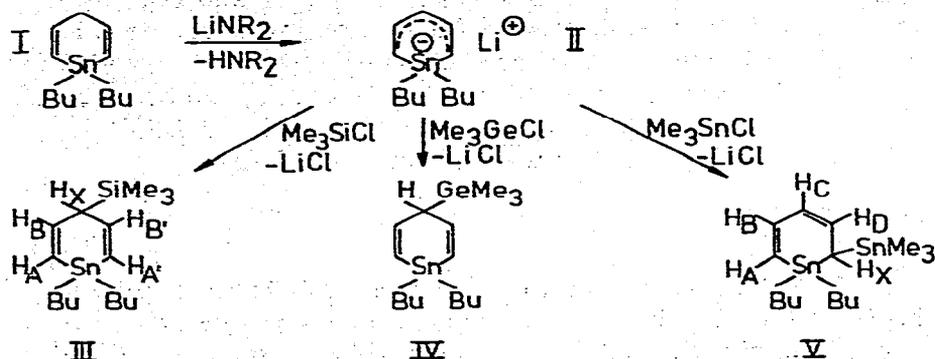
---

1,1-Dibutyl-1-stannacyclohexadien-2,5 hat sich als hervorragend geeignet zur Synthese von neuartigen Heteroaromaten erwiesen. So entstehen bei Umsetzung mit entsprechenden Elementhalogeniden, in Analogie zu Reaktionen

des 9,9-Dimethyl-9,10-dihydro-9-stannaanthracens [1,2,3], Heterobenzole mit Elementen aus der dritten und fünften Hauptgruppe [4,5]. Substituierte Stannacyclohexadiene sind insofern von Interesse, als daraus substituierte Heteroaromaten darstellbar sind [6–10]. Über die Synthese und einige Reaktionen Element IVB-substituierter Stannacyclohexadiene wird im folgenden berichtet.

### Synthesen

Während Ashe und Märkl bei ihren Synthesen vom bereits substituierten Pentadiin-1,4 ausgegangen sind, war es unsere Absicht, Liganden erst am Stannacyclohexadien-System durch Metallierung und nachfolgende Substitutionsreaktionen einzuführen. Eine Metallierung des allylischen Wasserstoffs im 1,1-Dibutyl-1-stannacyclohexadien-2,5 (I) mit lithiumorganischen Verbindungen wie Butyl- oder Methyllithium ist insofern nicht möglich, als mit diesen Agentien die Spaltung einer Zinn-Kohlenstoff-Bindung beobachtet wird [11]. Bei der Umsetzung von I mit Lithium-dimethylamid oder Lithium-cyclohexylisopropylamid in Tetrahydrofuran entsteht jedoch eine dunkelgrüne Lösung der gewünschten Lithiumverbindung II, was durch Folgereaktionen bewiesen werden konnte. So führt die Reaktion von II mit Trimethylchlorsilan zum 1,1-Dibutyl-4-trimethylsilyl-1-stannacyclohexadien-2,5 (III) und mit Trimethylchlorgerman zum analog gebauten 1,1-Dibutyl-4-trimethylgermyl-1-stannacyclohexadien-2,5 (IV). Mit Trimethylchlorstannan wird dagegen das 1,1-Dibutyl-6-trimethylstannyl-1-stannacyclohexadien-2,4 (V) gebildet.



Demnach reagiert II bei obigen Reaktionen als ambidenten Anion. Die Entstehung der Produkte III, IV und V ist mit Hilfe des Konzepts der "harten und weichen Säuren und Basen" sowie des Allopolarisierungsprinzips [12] erklärbar.

Die Strukturen von III, IV und V werden durch spektroskopische Daten bestätigt (siehe Versuchsteil). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von III und IV sind vom AA'BB'X-Typ, dasjenige von V ist vom ABCDX-Typ. Die Fragmentierungen in den Massenspektren von III–V sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei der Umsetzung von II mit 1,2-Dibromäthan beobachteten wir keinen Lithium-Brom-Austausch, sondern eine Reaktion unter C–C-Verknüpfung und LiBr-Abspaltung, wobei wir das 1,1-Dibutyl-4-(2-bromäthyl)-1-stannacyclohexadien-2,5 (VI) isolieren konnten.

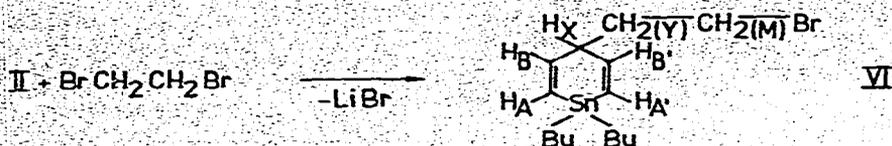
Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VI (siehe Experimentelles) beobachtet man für die Butylgruppen ein Multiplett, ebenso für die  $\text{H}_\gamma$ -Protonen und das  $\text{H}_\alpha$ -Proton.

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN III—VI, VIII, X UND XIII—XV

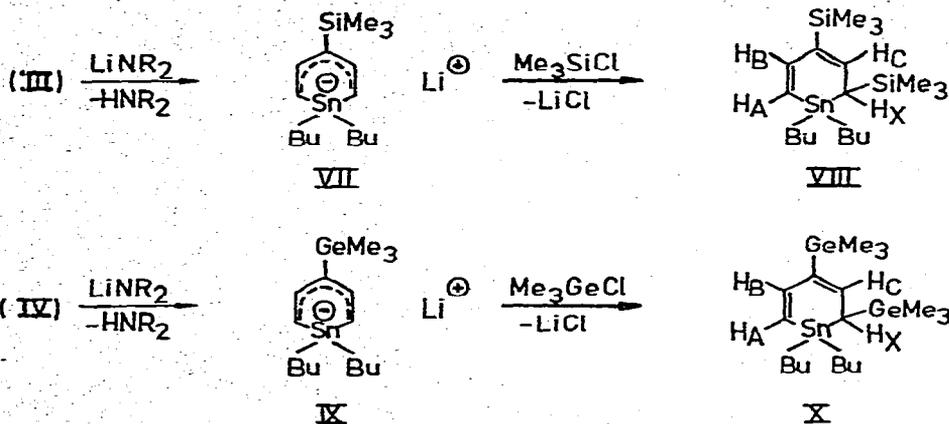
70 eV, Tieftemperatureinlass; bezogen auf  $^{120}\text{Sn}$  und  $^{74}\text{Ge}$ 

<i>m/e</i>	Ion <sup>+</sup>	Int. (%)	<i>m/e</i>	Ion <sup>+</sup>	Int. (%)
<b>III</b>			<b>IV</b>		
372	M	2	417	M - H	1
315	M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4	361	M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2
207	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	13	299	M - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge	1
177	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Sn	4	243	M - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge, -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , +H	5
151	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnH	7	207	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2
120	Sn	5	141	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	13
73	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	100	126	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	29
			98	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	100
			70	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	20
			56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	42
			44	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	60
<b>V</b>			<b>VI</b>		
464	M	1	351/349	M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2/2
457	M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3	313	M - CH <sub>2</sub> Br	4
243	M - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn, -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , +H	6	243	M - CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br, -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , +H	7
207	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	27	207	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	100
185	M - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn, -2C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	41	177	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Sn	10
165	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn	100	165	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn	4
150	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn	25	145	C <sub>10</sub> H <sub>25</sub>	10
135	CH <sub>3</sub> Sn	61	128	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	84
120	Sn	27	115	C <sub>8</sub> H <sub>19</sub>	23
82	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	37	98	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	23
67	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub>	23	96	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub>	21
57	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10			
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	16			
41	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	25			
<b>VIII</b>			<b>X</b>		
443	M - H	8	536	M	3
429	M - CH <sub>3</sub>	2	479	M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4
387	M - C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10	359	M - SnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	15
329	M - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si, -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	7	329	M - (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn, -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8
315	M - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si, -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , +H	2	299	M - Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , -CH <sub>3</sub> , -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	6
207	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SnC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5	141	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	160
165	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn	22	119	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ge	56
126	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	12	98	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	67
98	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub>	22	56	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	100
73	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	100			
<b>XIII</b>			<b>XIV</b>		
212	M	5	258	M	7
197	M - CH <sub>3</sub>	9	243	M - CH <sub>3</sub>	51
140	M - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si, +H	100	228	M - 2CH <sub>3</sub>	6
114	M - (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si, -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , +H	28	213	M - 2CH <sub>3</sub>	5
73	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si	14	139	M - Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100
			119	Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	77
			89	GeCH <sub>3</sub>	
<b>XV</b>					
204/202	M	3/1			
153	M - CH <sub>2</sub> Cl	4			
123/121/		4/33/			
119/117	CCl <sub>3</sub>	96/100			
86/84/82	CCl <sub>2</sub>	2/17/27			
55	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	11			
49/47	CCl	9/25			
37/35	Cl	6/18			



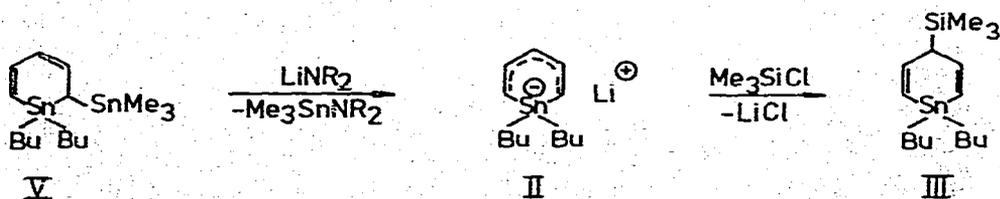
Das Signal für die  $H_M$ -Protonen ist durch Kopplung in ein Triplett aufgespalten. Die olefinischen Protonen ergeben ein AB-Spektrum, dessen Resonanzlinien durch vicinale und allylische Kopplung jeweils in ein Dublett aufgespalten sind. Das Massenspektrum von VI ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Auch in den Verbindungen III und IV kann der allylständige Wasserstoff gegen Lithium ausgetauscht werden, wie wir durch Umsetzung mit Lithium-cyclohexylisopropylamid zeigen konnten. Hierbei sind allerdings vergleichsweise längere Reaktionszeiten notwendig. Die entstehenden Lithiumverbindungen VII bzw. IX konnten wir indirekt nachweisen. So erhielten wir jeweils in guten Ausbeuten bei der Reaktion von VII mit Trimethylchlorsilan das 1,1-Dibutyl-4,6-bis(trimethylsilyl)-1-stannacyclohexadien-2,4 (VIII) und analog bei der Reaktion von IX mit Trimethylchlorgerman das 1,1-Dibutyl-4,6-bis(trimethylgermyl)-1-stannacyclohexadien-2,4 (X).



Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von VIII und X beweisen das Vorliegen von in 4- und 6-Stellung substituierten Stannacyclohexadien-Derivaten. Im Falle der 4,4-Isomeren würde man für die Ringprotonen  $AA'BB'$ -Spektren erwarten, tatsächlich beobachtet man jedoch  $ABCX$ -Spektren (siehe Experimentelles). Für die beiden Silylgruppen in VIII erhält man ein gemeinsames, etwas verbreitertes Singulett, für die Germylgruppen in X erscheinen getrennte Signale. Die Massenspektren von VIII und X in Tabelle 1 aufgeführt.

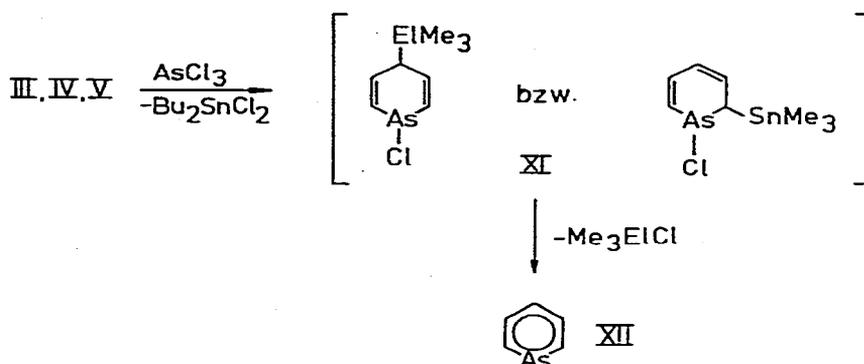
Versuche zur Metallierung von V, die mit verschiedenen Lithiumamiden durchgeführt worden sind, blieben erfolglos. Wir beobachteten jeweils die Spaltung



der Bindung zwischen der Trimethylstannyl-Gruppierung und dem Kohlenstoffatom des Heterocyclus. Hierbei wird das Lithiumsalz II zurückgebildet, was durch Isolierung des entsprechenden Trimethylstannylamins sowie durch Umsetzung von II mit Trimethylchlorsilan zu III nachgewiesen werden konnte.

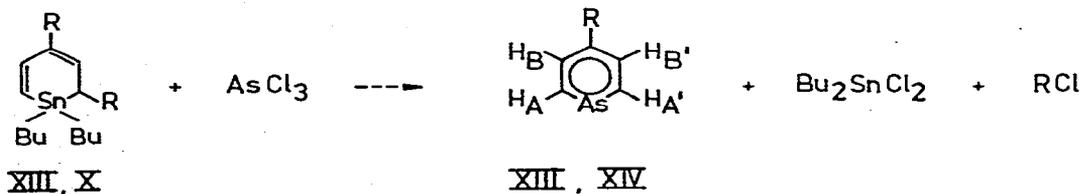
### Synthesen von Arsabenzol und substituierten Arsabenzolen

Analog zur Synthese des unsubstituierten Arsabenzols [4] und des 9-Arsanthracens [1] wollten wir aus den Stannacyclohexadienen III–VI, VIII und X Element IVb-substituierte Arsabenzole herstellen. Bei der Reaktion von III, IV und V mit Arsen trichlorid mussten wir jedoch feststellen, dass zunächst zwar eine Austauschreaktion unter Bildung von 1-Chlor-1-arsacyclohexadienen XI stattfindet, dass dann aber statt Chlorwasserstoff jeweils das entsprechende Trimethylelementchlorid abgespalten wird.



Trimethylsilyl-, -germyl- und -stannyliganden erweisen sich demnach als die vergleichsweise besseren elektrofugen Abgangsgruppen. Das bei diesen Reaktionen entstehende unsubstituierte Arsabenzol XII wird in sehr guten Ausbeuten erhalten, weshalb dieses Syntheseverfahren nach unseren Erfahrungen der von Ashe III beschriebenen HCl-Eliminierung aus 1-Chlor-1-arsacyclohexadien-2,5 überlegen ist.

Die Synthese von substituierten Arsabenzolen gelang uns durch die Umsetzung der zweifach trimethylsilyl- bzw. trimethylgermylsubstituierten Stannacyclohexadiene VIII bzw. X mit Arsen trichlorid. Hierbei erhielten wir neben Dibutyldichlorstannan und Trimethylchlorsilan bzw. -german das 4-Trimethylsilyl-1-arsabenzol XIII bzw. das 4-Trimethylgermyl-1-arsabenzol XIV:

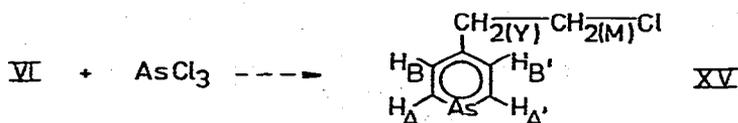


R = SiMe<sub>3</sub> : VII, XIII

R = GeMe<sub>3</sub> : X, XIV

Die Verbindungen XIII und XIV sind blassgelbe Flüssigkeiten, die sich nach Luftzutritt rötlich verfärben. Sie besitzen wie das Arsabenzol einen zwiebelähnlichen Geruch. Die spektroskopischen Daten (siehe Versuchsteil) entsprechen den Erwartungen und sind denjenigen des unsubstituierten Arsabenzols sehr ähnlich. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von XIII bzw. XIV beobachtet man ein Singulett für die  $\text{Me}_3\text{El}$ -Protonen. Die aromatischen Protonen ergeben in erster Näherung zwei Dubletts. Weitere Kopplungen sind zu erkennen, wurden jedoch nicht näher analysiert. Die Resonanz der dem Arsen benachbarten Protonen  $\text{H}_A$  erscheint bei wesentlich niedrigen Feldstärken als die der  $\text{H}_B$ -Protonen. Dies wird auf die magnetische Anisotropie des Arsenatoms zurückgeführt. Die Massenspektren der Arsabenzole XIII und XIV sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Bei der Reaktion von VI mit Arsenrichlorid erhielten wir in sehr guter Ausbeute das 4-(2-Chloräthyl)-1-arsabenzol (XV). Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird demnach zusätzlich das Bromatom aus der Bromäthyl-Gruppierung gegen ein Chloratom ausgetauscht:



Analytische und spektroskopische Daten bestätigen diesen Befund. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (siehe Experimentelles) erscheinen die beiden Methylengruppen jeweils als Triplett. Die aromatischen Protonen ergeben zwei Signalgruppen. In Analogie zu XII, XIII und XIV ordnen wir die bei tieferem Feld erscheinenden Resonanzsignale den  $\text{H}_A$ -Protonen zu. Die im Massenspektrum von XV auftretenden Fragmentierungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Zukünftige Untersuchungen müssen zeigen, ob die Reaktivität der Element IVb-substituierten Arsabenzole einen Ausbau der Heteroaromatenchemie ermöglicht.

### Experimentelles

Sämtliche Experimente wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60, XL 100; IR-Spektren: Perkin-Elmer 457; UV-Spektren: DB-GT Beckman; Massenspektren: Varian SM 1. C, H-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts; Zinn-Analysen: Atomabsorption, Du Pont; Halogen-Analysen: Wurzschnittaufschluss, Titration nach Volhard.

*1,1-Dibutyl-4-trimethylsilyl-1-stannacyclohexadien-2,5 (III), 1,1-Dibutyl-4-trimethylgermyl-1-stannacyclohexadien-2,5 (IV) und 1,1-Dibutyl-6-trimethylstannyl-1-stannacyclohexadien-2,4 (V):* Zu einer Lösung von 33.4 mMol Lithiumcyclohexylisopropylamid in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei  $-40^\circ\text{C}$  10.00 g (33.4 mMol) I in 20 ml Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Hierbei färbt sich die Lösung zunächst intensiv orange, später dunkelgrün. Nach einstündigem Rühren werden 7.26 g (66.8 mMol) Trimethylchlorsilan bzw. 10.23 g (66.8 mMol) Trimethylchlorgerman bzw. 13.31 g (66.8 mMol) Trimethylchlorstannan zugegeben. Man lässt bis auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert vom ausgefallenen Niederschlag ab. Aus dem Filtrat werden die Verbindungen III,

IV bzw. V durch Vakuumdestillation isoliert. Das als Nebenprodukt auftretende Cyclohexyl-isopropyl-trimethylsilyl- bzw. -germyl- bzw. -stannylamin lässt sich leicht vom Hauptprodukt trennen.

Verbindung III: Kp. 90°C/0.02 Torr; Ausb. 10.7 g (86%). Gef.: C, 51.82; H, 8.85; Sn, 31.5.  $C_{16}H_{32}SiSn$  (371.21) ber.: C, 51.77; H, 8.96; Sn, 31.97%.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm): 0.03 S [9] —SiCH<sub>3</sub>, 0.70—1.77 M [18] —C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 2.83 M [1] H<sub>X</sub>, 5.85, 6.45 AB-Spektrum [4] H<sub>A,B</sub> ( $J(AB)$  14.2,  $J(AX)$  0.5 und  $J(BX)$  5.2 Hz). IR (cm<sup>-1</sup>): 2990m, 2960s, 2915s, 2870m, 2850m, 1610w, 1575w, 1555w, 1465w, 1420w, 1380w, 1330w, 1255s, 1180w, 1150w, 1060s, 1025m, 980w, 955w, 880m, 840s, 800m, 785m, 750w, 715m, 685w, 655w, 630s, 580w, 550s, 540m, 410m. UV (in Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  224 m $\mu$  ( $\epsilon$  2900).

Verbindung IV: Kp. 105°C/0.02 Torr; Ausb. 11.8 g (85%). Gef.: C, 46.11; H, 7.68; Sn, 28.0%.  $C_{16}H_{32}GeSn$  (415.71) ber.: C, 46.23; H, 7.76; Sn, 28.55%.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm), 0.25 S [9] —GeCH<sub>3</sub>, 0.75—2.00 M [18] —C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 3.15 M [1] H<sub>X</sub>, 6.03, 6.67 AB-Spektrum [4] H<sub>A,B</sub> ( $J(AB)$  14.4,  $J(AX)$  0.8,  $J(BX)$  5.2 Hz). IR (cm<sup>-1</sup>): 2990m, 2955s, 2920s, 2870m, 2850m, 1605w, 1575m, 1555w, 1465m, 1420w, 1380w, 1335w, 1235m, 1175w, 1150w, 1070w, 1045m, 1030w, 980w, 955w, 870w, 825s, 800s, 780m, 720w, 655w, 595s, 565m, 530s. UV (in Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  222 m $\mu$  ( $\epsilon$  3300).

Verbindung V: Kp. 120°C/0.03 Torr; Ausb. 12.6 g (82%). Gef.: C, 41.78; H, 6.99; Sn, 50.8.  $C_{16}H_{32}Sn_2$  (461.81) ber.: C, 41.61; H, 6.98; Sn, 51.41%.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm): 0.20 S [9] —SnCH<sub>3</sub>, 0.84—1.80 M [18] —C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 1.88 D [1] H<sub>X</sub>, 6.28, 6.62, 5.48, 6.13 M [4] H<sub>A,B,C,D</sub> ( $J(AB)$  14.0,  $J(AC)$  1.0,  $J(BC)$  6.2,  $J(CD)$  10.5,  $J(BD)$  1.0,  $J(DX)$  8.0 Hz). IR (cm<sup>-1</sup>): 3000m, 2960s, 2925s, 2870m, 2855m, 1595m, 1535m, 1470m, 1410w, 1380w, 1335w, 1300w, 1255w, 1190w, 1180w, 1150w, 1075w, 1005w, 960w, 925w, 875w, 840w, 770s, 690w, 655w, 590s, 560s, 525s, 505w. UV (in Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  235 m $\mu$  ( $\epsilon$  4200).

*1,1-Dibutyl-4-(2-bromäthyl)-1-stannacyclohexadien-2,5 (VI)*: Zu 6.28 g (33.4 mMol) Dibromäthan in 25 ml Tetrahydrofuran wird bei -40 bis -50°C eine Lösung von 33.4 mMol II in 40 ml Tetrahydrofuran, die stets auf -50°C gehalten wird, langsam zugetropft. Nach üblicher Aufarbeitung (siehe Verb. III, IV, V) wird Verb. VI durch Vakuumdestillation isoliert.

Verbindung VI: Kp. 102°C/0.03 Torr; Ausb. 7.7 g (57%). Gef.: C, 44.34; H, 6.85; Br, 19.5; Sn, 28.6.  $C_{15}H_{27}BrSn$  (405.98) ber.: C, 44.38; H, 6.70; Br, 19.68; Sn, 29.24%.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm): 0.63—1.67 M [18] —C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 2.00 M [2] H<sub>Y</sub>, 3.13 M [1] H<sub>X</sub>, 3.33 T [2] H<sub>M</sub>, 6.17, 6.49 AB-Spektrum [4] H<sub>A,B</sub> ( $J(AB)$  14.0,  $J(AX)$  1.0,  $J(BX)$  4.0,  $J(MY)$  7.5,  $J(XY)$  6.0 Hz). IR (cm<sup>-1</sup>): 2980m, 2960s, 2920s, 2870m, 2850m, 1615m, 1575w, 1465m, 1420w, 1375m, 1340w, 1325w, 1290w, 1255m, 1180m, 1070m, 1020m, 960w, 870m, 840m, 795m, 740w, 685m, 655m, 635s, 595m, 575m, 540m, 510m, 460w. UV (in Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  213 m $\mu$  ( $\epsilon$  3000).

*1,1-Dibutyl-4,6-bis(trimethylsilyl)-1-stannacyclohexadien-2,4 (VIII) und 1,1-Dibutyl-4,6-bis(trimethylgermyl)-1-stannacyclohexadien-2,4 (X)*: Zu einer Lösung von 26.9 mMol Lithium-cyclohexylisopropylamid in 15 ml Tetrahydrofuran gibt man bei 0°C eine Lösung von 10.00 g (26.9 mMol) III bzw. 11.18 g (26.9 mMol) IV in 25 ml Tetrahydrofuran und rührt 8 bzw. 16 Stdn. bei dieser Temperatur. Zur dunkelgrünen Reaktionslösung gibt man 5.84 g (53.8 mMol) Trimethylchlorsilan bzw. 8.24 g (53.8 mMol) Trimethylchlorgerman. Nach

Abtrennung des entstandenen Niederschlags werden aus dem Filtrat die Verb. VIII bzw. X durch Vakuumdestillation isoliert.

Verbindung VIII: Kp. 110°C/0.03 Torr; Ausb. 8.0 g (67%). Gef.: C, 51.56; H, 9.17; Sn, 27.2%.  $C_{19}H_{30}Si_2Sn$  (443.40) ber.: C, 51.47; H, 9.09; Sn, 26.77%.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm): 0.10 S [18] —SiCH<sub>3</sub>, 0.70—1.90 M [18] —C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 1.53 D [1] H<sub>X</sub>, 6.80, 6.33 AB-Spektrum [2] H<sub>A,B</sub>, 6.42 D [1] H<sub>C</sub>, ( $J(AB)$  13.6,  $J(BC)$  1.0,  $J(CX)$  7.2 Hz). IR (cm<sup>-1</sup>): 2950s, 2920s, 2865m, 2850m, 1570m, 1525w, 1465w, 1400w, 1375w, 1340w, 1260m, 1250s, 1185w, 1070w, 1040w, 970m, 830s, 745m, 695m, 625w, 575w, 540w, 455w. UV (in Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  230 m $\mu$  ( $\epsilon$  2800).

Verbindung X: Kp. 120°C/0.03 Torr; Ausb. 9.2 g (64%). Gef.: C, 43.11; H, 7.59; Sn, 22.0.  $C_{19}H_{30}Ge_2Sn$  (532.40) ber.: C, 42.86; H, 7.57; Sn, 22.29%.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm): 0.12 S [9], 0.15 S [9], —GeCH<sub>3</sub>, 0.67—1.93 M [18] —C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 1.65 D [1] H<sub>X</sub>, 6.66, 6.25 AB-Spektrum [2] H<sub>A,B</sub>, 6.22 D [1] H<sub>C</sub>, ( $J(AB)$  13.7,  $J(BC)$  1.0,  $J(CX)$  8.0 Hz). IR (cm<sup>-1</sup>): 2960s, 2920s, 2870m, 2850m, 1570m, 1525w, 1465w, 1410w, 1380w, 1340w, 1245m, 1235s, 1185w, 1070w, 1040w, 970w, 820s, 750w, 650m, 595s, 565m, 535w, 400m. UV (in Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  225 m $\mu$  ( $\epsilon$  3000).

*Arsabenzol XII aus III, IV und V:* Zu 20 mMol der substituierten Stannacyclohexadiene III, IV oder V in 15 ml Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 3.63 g (20 mMol) Arsen-trichlorid in 20 ml Tetrahydrofuran langsam zugetropft. Nach 30 Min. färbt sich die Reaktionslösung leicht rot. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Stdn. unter Rückfluss erwärmt. Danach wird XII jeweils durch fraktionierte Destillation erhalten.

Verbindung XII: Kp. 40°C/50 Torr; Max. Ausb. 2.0 g (71%). Gef.: C, 42.31; H, 3.49.  $C_5H_5As$  (140.02) ber.: C, 42.89; H, 3.60%.  $^1H$ -NMR-, IR- und UV-Spektren sind mit Literaturangaben [4] identisch.

*4-Trimethylsilyl-1-arsabenzol XIII und 4-Trimethylgermyl-1-arsabenzol XIV:* Zu einer Lösung von 5.00 g (11.3 mMol) VIII bzw. 6.02 g (11.3 mMol) X in 20 ml Tetrahydrofuran gibt man langsam eine Lösung von 2.05 g (11.3 mMol) Arsen-trichlorid in 10 ml Tetrahydrofuran. Die exotherme Reaktion wird durch einstündiges Erwärmen unter Rückfluss vervollständigt. Durch Vakuumdestillation können neben den entstehenden Elementhalogeniden die Verbindungen XIII bzw. XIV isoliert werden.

Verbindung XIII: Kp. 90°C/10 Torr; Ausb. 2.0 g (83%). Gef.: C, 45.41; H, 6.28%.  $C_8H_{13}AsSi$  (212.20) ber.: C, 45.28; H, 6.17%.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm) 0.10 S [9] —SiCH<sub>3</sub>, 9.53, 7.90 [4] H<sub>A,B</sub>, ( $J(AB)$  11.0 Hz). IR (cm<sup>-1</sup>): 3015m, 2950m, 2890w, 1535w, 1405w, 1385w, 1360m, 1275m, 1255s, 1075s, 915w, 840s, 775w, 750m, 740s, 685w, 625w, 595s, 515w, 490m. UV (in Cyclohexan):  $\lambda_1$  220 m $\mu$  ( $\epsilon$  4800);  $\lambda_2$  272 m $\mu$  ( $\epsilon$  5100).

Verbindung XIV: Kp. 80°C/3 Torr; Ausb. 2.5 g (86%). Gef.: C, 37.23; H, 5.11.  $C_8H_{13}AsGe$  (256.70) ber.: C, 37.43; H, 5.10%.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm): 0.25 S [9] —GeCH<sub>3</sub>, 9.49, 7.87 [4] H<sub>A,B</sub>, ( $J(AB)$  10.5 Hz). IR (cm<sup>-1</sup>): 3010m, 2970m, 2905m, 1540w, 1410w, 1385w, 1365m, 1275w, 1250w, 1240m, 1050m, 825s, 745s, 595s, 570m, 520w, 460s. UV (in Cyclohexan):  $\lambda_1$  218 m $\mu$  ( $\epsilon$  5000);  $\lambda_2$  274 m $\mu$  ( $\epsilon$  5500).

*4-(2-Chloräthyl)-1-arsabenzol (XV):* Zu einer Lösung von 2.52 g (6.2 mMol) VI in 10 ml Tetrahydrofuran gibt man 1.12 g (6.2 mMol) Arsen-trichlorid in

10 ml THF und erwärmt 4 Stdn. unter Rückfluss. Verb. XV wird durch Vakuumdestillation erhalten.

Verbindung XV: Kp. 78°C/1.5 Torr; Ausb. 1.1 g (88%). Gef.: C, 41.15; H, 5.09; Cl, 17.3.  $C_7H_8AsCl$  (202.52) ber.: C, 41.52; H, 3.98; Cl, 17.51%.  $^1H$ -NMR ( $\delta$ , ppm): 2.98 T [2]  $H_Y$ , 3.60 T [2]  $H_M$ , ( $J(YM)$  7.0 Hz), 9.46, 7.60 [4]  $H_{A,B}$  ( $J(AB)$  11.0 Hz). IR (in  $CCl_4$ ) ( $cm^{-1}$ ): 3030m, 2995m, 2960m, 2870w, 1565w, 1455w, 1440w, 1385s, 1325w, 1300w, 1265w, 1250w, 1185w, 1150w, 1030w, 920w, 895w, 785s, 760s, 705s, 665m, 645s, 595s, 530w, 470w. UV (in Cyclohexan):  $\lambda_1$  220 m $\mu$  ( $\epsilon$  10000),  $\lambda_2$  272 m $\mu$  ( $\epsilon$  9400).

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. Buchner und Herrn Dr. Scheutzwow für die Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation der  $^1H$ -NMR-Spektren und Herrn Dr. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren.

## Literatur

- 1 P. Jutzi und K. Deuchert, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 1051; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 991.
- 2 H. Vermeer und F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 1052; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 8 (1969) 992.
- 3 P. Jutzi, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 28; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 11 (1972) 53.
- 4 A.J. Ashe III, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 3294, 6690.
- 5 A.J. Ashe III und P. Shu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 (1971) 1804.
- 6 G. Märkl und F. Kneidl, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 990; 86 (1974) 745, 746.
- 7 A.J. Ashe III, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1083, 2749.
- 8 G. Märkl, H. Kellerer und F. Kneidl, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 2411.
- 9 G. Märkl und H. Kellerer, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 665; G. Märkl, P. Hofmeister und F. Kneidl, *ibidem*, (1976) 3125; G. Märkl und J.B. Rampel, *ibidem*, (1976) 4143.
- 10 G. Märkl, H. Baier und S. Heinrich, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 743; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14 (1975) 770.
- 11 P. Jutzi und J. Baumgärtner, *J. Organometal. Chem.*, 148 (1978) 257.
- 12 R. Gompper und H.U. Wagner, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 389; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15 (1976) 321.