

## Acyl- und Alkylidenarsane. II [1]

**Alkyl- und Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane**

Von G. BECKER und G. GUTEKUNST

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Die Alkyl- oder Arylbis(trimethylsilyl)arsane **1a–1f** [ $R=CH_3$  **a**;  $C_2H_5$  **b**;  $(CH_3)_2CH$  **c**;  $(CH_3)_3C$  **d**;  $C_6H_5-CH_2$  **e** und  $C_6H_5$  **f**] sowie Tris(trimethylsilyl)arsan **1h** und 2,2-Dimethylpropionylchlorid **4** im Molverhältnis 1:1 reagieren im unpolaren Cyclopentan unter Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch den Acylrest zu den Alkyl- oder Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsanen **2a–2f** und zum (2,2-Dimethylpropionyl)bis(trimethylsilyl)arsan **2h**. Aus Bis[bis(trimethylsilyl)arsano]methan **1g** ( $R=CH_2$ ) ist Bis[(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsano]methan **2g** zugänglich. Der Einfluß, den die Chiralität dieser Arsane auf die NMR-Spektren prochiraler Gruppen hat, wird diskutiert; **2g** liegt als Racemat der chiralen Formen vor. Die  $^{13}C$ -NMR-Resonanzen der Carbonylgruppe sind mit etwa 230 ppm stark zu tiefem Feld verschoben; in den IR-Spektren ordnen wir Absorptionen zwischen 1660 und 1710  $cm^{-1}$  sowie zwischen 330 und 360  $cm^{-1}$  der C=O bzw. Si–As Valenzschwingung zu. Die Arsane **2a–2g** sind thermisch stabiler als die entsprechenden Phosphane, lagern sich aber bei Temperaturerhöhung unter 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe von Arsen- zum Sauerstoffatom in die Alkyl- und Aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsane **3a–3g** um. Die Reaktion von **1d**, **1f** und **1h** mit einem Überschuß an 2,2-Dimethylpropionylchlorid **4** führt unter Substitution aller Trimethylsilylgruppen zu tert.-Butyl-**6d** und Phenylbis(2,2-dimethylpropionyl)arsan **6f** sowie zum Tris(2,2-dimethylpropionyl)arsan **6h**.

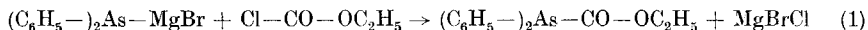
**Acyl- and Alkylidenearsines. II. Alkyl- and Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsines**

Abstract. Reacting the alkyl- and arylbis(trimethylsilyl)arsines **1a–1f** [ $R=CH_3$  **a**;  $C_2H_5$  **b**;  $(CH_3)_2CH$  **c**;  $(CH_3)_3C$  **d**;  $C_6H_5-CH_2$  **e** and  $C_6H_5$  **f**] as well as tris(trimethylsilyl)arsine **1h** with equimolar amounts of 2,2-dimethylpropionyl chloride **4** in an unpolar solvent like cyclopentane only one trimethylsilyl group is replaced by the acyl moiety and the alkyl- or aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsines **2a–2f** as well as (2,2-dimethylpropionyl)bis(trimethylsilyl)arsine **2h** are formed. From bis[bis(trimethylsilyl)arsano]methane **1g** ( $R=CH_2$ ) bis[(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsano]methane **2g** is obtained. If prochiral groups are present the chirality of these arsines has a pronounced influence upon their NMR spectra; **2g** is shown to be a racemate of the chiral forms. The  $^{13}C$ -NMR resonances of the carbonyl group are shifted downfield to about 230 ppm; IR absorptions between 1660 and 1710  $cm^{-1}$  and between 330 and 360  $cm^{-1}$  are assigned to the C=O or Si–As stretching frequency. The arsines **2a–2g** are thermally more stable than the corresponding phosphines. But at higher temperatures the trimethylsilyl group also migrates from the arsenic to the oxygen atom and the alkyl- and aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidene]arsines **3a–3g** are formed. The reactions of **1d**, **1f** and **1h** with an excess of 2,2-dimethylpropionyl chloride **4** yield tert.-butyl- **6d** and phenylbis(2,2-dimethylpropionyl)arsine **6f** and tris(2,2-dimethylpropionyl)arsine **6h**.

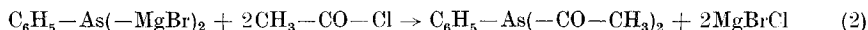
## Einleitung

Acylarsane (Carbonsäurearsenide) sind im Gegensatz zu den lange bekannten Carbonsäureamiden [2] kaum untersucht worden; nur einige Arbeitskreise haben sich bisher mit der Synthese und den Eigenschaften dieser Verbindungen beschäftigt:

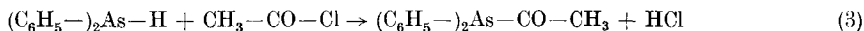
Eine Acylierung des Diphenylarsans gelang erstmals 1923 JOB u. Mitarb. [3] durch Umsetzung von Diphenylarsano-magnesiumbromid mit Chlorameisensäureäthylester (1).



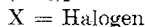
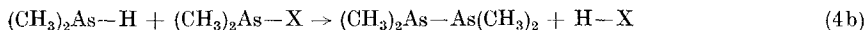
Aus Phenylarsano-di(magnesiumbromid) und Acetylchlorid erhielten sie das sehr oxydationsempfindliche Diacetylphenylarsan (2).



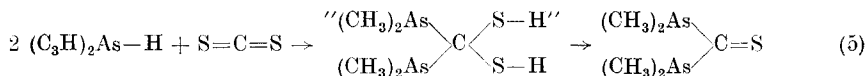
Umsetzungen mit Phosgen führten nicht zum Ziel; unter Kohlenmonoxid-Entwicklung bildet sich Hexaphenylcyclohexaarsan. Nach STEINKOPF, SCHUBART und SCHMIDT [4] soll Acetyldiphenylarsan auch aus Diphenylarsan und Acetylchlorid zugänglich sein (3).



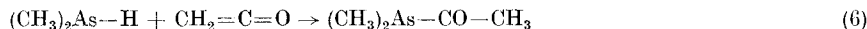
1952 publizierten ALBERS, KÜNZEL und SCHULER [5] ihre Untersuchungen über das reaktive Verhalten verschiedener Acylierungsmittel gegenüber Dimethylarsan. Acetylhalogenide setzen sich zwar nach (3) zu den gesuchten Acylarsanen um; in Nebenreaktionen (4) bildet sich jedoch viel Tetra-



methyl-diarsan. Trichloracetylchlorid reagiert in ähnlicher Weise. Die Umsetzung von Dimethylarsan mit Kohlenstoffdisulfid führt über eine Addition von As-H an C=S Bindungen und die anschließende Eliminierung von Schwefelwasserstoff zum Bis(dimethylarsano)thiomethan (5).

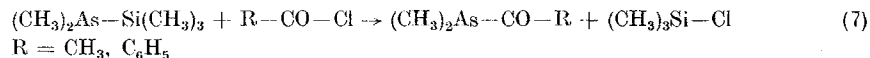


Acylarsane sind mit hohen Ausbeuten auch aus primären oder sekundären Arsanen und Ketenen zugänglich (6); diese Reaktionen wurden später von sowjetischen Autoren [6] wieder aufgegriffen.



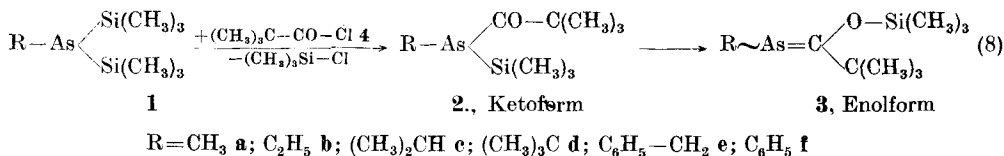
Aus Umsetzungen mit Arsan AsH<sub>3</sub> jedoch konnten keine identifizierbaren Verbindungen isoliert werden.

Eine sehr schonende Synthese wurde 1969 von ABEL und ILLINGWORTH [7] publiziert. Im Verlauf ihrer Untersuchungen über die Eigenschaften von Trimethylsilylarsanen setzten sie Dimethyl-trimethylsilylarsan mit Acylchloriden nach (7) zu Acylarsanen um.



Ähnliche Reaktionen von Alkyl- oder Arylbis(trimethylsilyl)phosphanen [8a] und von Tris(trimethylsilyl)phosphan [8b] mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid führen über die Zwischenstufe der thermisch instabilen (2,2-Dimethylpropionyl)-trimethylsilyl-Verbindungen zu [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]-

phosphanen (vgl. (8)). Wir berichten hier über die analogen (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **2**, in der anschließenden Publikation [9] über Alkyl- und Aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsane **3** (8) und beziehen die bereits in einer vorläufigen Mitteilung [1] über die Phenylverbindung **f** publizierten Ergebnisse in die Diskussion mit ein.



### Synthese der (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **2**

In orientierenden Versuchen wurden die Alkyl- und Arylbis(trimethylsilyl)arsane **1** [10] bei  $-30$  bis  $-40^\circ\text{C}$  in Cyclopentan vorgelegt und sehr langsam mit einer Lösung der stöchiometrischen Menge 2,2-Dimethylpropionylchlorid **4** im gleichen Lösungsmittel versetzt. Unter Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch den Acylrest bilden sich in Abhängigkeit vom Rest R am Arsenatom bei unterschiedlichen Temperaturen (Tab. 1a) die gelben Alkyl- und Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **2a–2f** (8). Beachtet man auch bei präparativen Ansätzen in Cyclopentan die in Tab.1b angegebenen Reaktionsbedingungen, kann eine Zweitsubstitution und die Bildung von Alkyl- oder Arylbis(2,2-dimethylpropionyl)arsanen **6** vermieden werden. Nach Abdestillieren aller bei  $-20^\circ\text{C}$  im Vakuum flüchtigen Reaktionspartner bleiben **2a** bis **2c** sowie **2e** und **2f** in nahezu reiner Form zurück; die Verbindungen können kurzfristig auf  $+20^\circ\text{C}$  erwärmt und IR- oder NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Das tert.-Butylarsan **2d** fällt hier nur verunreinigt an.

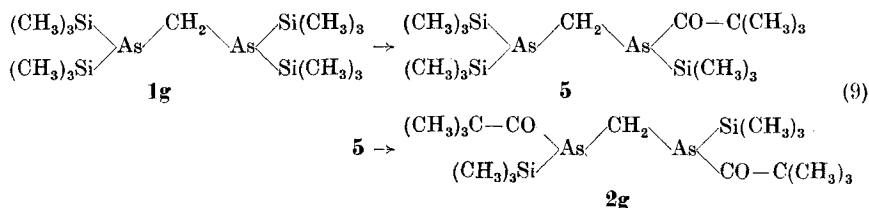
Tabelle 1 Reaktionstemperaturen und -zeiten bei der Umsetzung von **1** mit **4**.

Substituent R	<b>1a</b> CH <sub>3</sub>	<b>1b</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>1c</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	<b>1d</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	<b>1e</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>2</sub>	<b>1f</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	<b>1g</b> CH <sub>2</sub>
a) Reaktionsbeginn							
Temperatur	$-40^\circ\text{C}$	$-20^\circ\text{C}$	$0^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}$	$-20^\circ\text{C}$	$-20^\circ\text{C}$	$-30^\circ\text{C}$
b) präparativer Ansatz							
Temperatur	$0^\circ\text{C}$	$0^\circ\text{C}$	$4^\circ\text{C}$	$15^\circ\text{C}$	$4^\circ\text{C}$	$4^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{C}$
Dauer	12 h	12 h	20 h	14 d	12 h	12 h	12 h

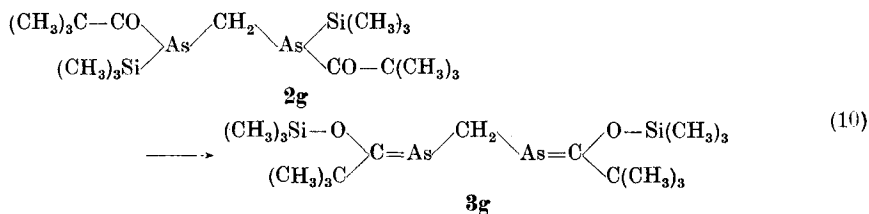
Die bisher synthetisierten Alkyl- und Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **2** sind thermisch wesentlich beständiger als die entsprechenden Phosphane [8]. Als Grund für diese erhöhte kinetische Stabilität haben wir bereits in [1] die geringere sterische Wechselwirkung der Substituenten am Arsenatom diskutiert. Auch eine gegenüber der Si–P größere Si–As-Bindungsenergie könnte hierfür verantwortlich sein. Zwischen  $50$  und  $80^\circ\text{C}$  lagern sich aber alle Verbin-

dungen unter sigmatroper 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe vom Arsen- zum Sauerstoffatom in die Alkyl- und Aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsane **3** um (8) [9].

Für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen an Acyltrimethylsilyl- und 1-(Trimethylsiloxy)alkylidenarsanen sollten bequem zu handhabende, bei Raumtemperatur kristalline Verbindungen zur Verfügung stehen. Die nach (8) zugänglichen Arsane **2a** bis **2f** sind aber bei +20°C flüssig und deshalb für diesen Zweck nicht geeignet. Da bereits die Reaktion von Bis[bis(trimethylsilyl)phosphano]methan [11] mit 2,2-Dimethylpropionylechlorid **4** zum kristallinen Bis[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidenphosphano]methan [12] geführt hatte, setzten wir auch Bis[bis(trimethylsilyl)arsano]methan **1g** um (9).



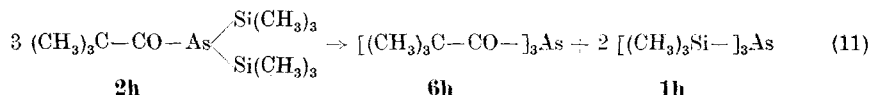
Beide Bis(trimethylsilyl)arsano-Gruppen reagieren etwa gleich schnell, so daß im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur Signale geringer Intensität auf die Bildung der Zwischenverbindung **5** hinweisen. Die Umsetzung zum Bis[(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsano]methan **2g** ist nach 12 Stunden bei +20°C beendet; nach dem Umkristallisieren aus Cyclopentan isoliert man mit nahezu quantitativer Ausbeute farblose Kristalle. **2g** ist bei +20°C einige Tage beständig, lagert sich aber auch bei +4°C im Laufe von Wochen um, so daß im selben Schlenkgefäß neben der farblosen Ketoform auch die roten Kristalle des Bis[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidenarsano]methans **3g** vorliegen (10).



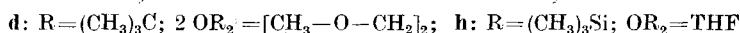
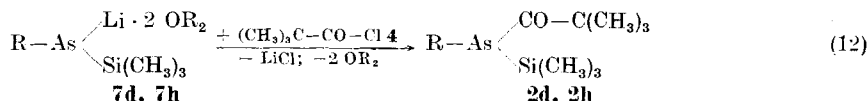
Tert.-Butylbis(trimethylsilyl)arsan **1d** reagiert mit 2,2-Dimethylpropionylechlorid **4** zwischen +15°C und +20°C nur sehr langsam. Da sich bereits bei dieser Temperatur das gebildete tert.-Butyl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsan **2d** langsam in tert.-Butyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsan **3d** umlagert (8), muß die Reaktion vorzeitig abgebrochen werden. **2d** fällt deshalb nur im Gemisch mit wenig Ausgangsverbindung **1d** an; schon bei +25°C bildet sich verstärkt **3d**.

Auch die Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)arsan **1h** bleibt nicht auf der Stufe des (2,2-Dimethylpropionyl)bis(trimethylsilyl)arsans **2h** stehen; trotz eines Molverhältnisses von Trimethylsilylarsan zu Acylhalogenid wie 1:1 kann bereits

nach wenigen Stunden bei +20°C in 1,2-Dimethoxyäthan das Endprodukt Tris(2,2-dimethylpropionyl)arsan **6h** neben überschüssigem **1h** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Offenbar ist **2h** bei Raumtemperatur nicht beständig und dismutiert sehr schnell nach (11) zu **6h** und **1h**.



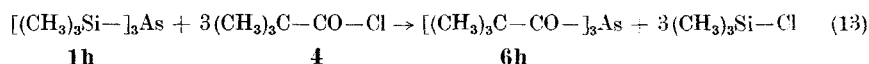
Deshalb haben wir **2d** und **2h** aus tert.-Butyllithiumtrimethylsilyl- **7d** [13] bzw. Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid **7h** [10] und 2,2-Dimethylpropionylchlorid **4** bei -30°C in Cyclopentan synthetisiert (12), nach Abdestillieren aller bei dieser Tem-



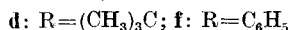
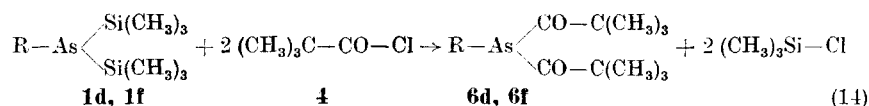
peratur im Vakuum flüchtigen Reaktionspartner isoliert und IR- sowie NMR-spektroskopisch charakterisiert.

### Synthese der (2,2-Dimethylpropionyl)arsane **6**

Die Alkyl- und Aryl-bis(trimethylsilyl)arsane **1d** und **1f** sowie Tris(trimethylsilyl)arsan **1h** reagieren mit 2,2-Dimethylpropionylchlorid **4** im Überschuß unter Substitution aller Trimethylsilylgruppen durch Acylreste. Die Umsetzung zum Tris(2,2-dimethylpropionyl)arsan **6h** ist bereits nach 24 Stunden bei +20°C in 1,2-Dimethoxyäthan beendet (13).



Da sich tert. Butyl- **6d** und Phenylbis(2,2-dimethylpropionyl)arsan **6f** erst nach ein- bis zweitägigem Erwärmen auf +70°C bilden (14),



dürfte die bereits diskutierte (11) Dismutierung von **2h** die Synthese von **6h** zusätzlich begünstigen. Das bei +20°C flüssige, gelbe Arsan **6d** wird durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt; nach dem Umkristallisieren von **6f** und **6h** aus Cyclopentan erhält man farblose Kristalle bzw. schwach gelbe Nadeln.

### NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen

Wegen des großen Kernquadrupolmoments beobachtet man keine Kopplungen zwischen dem Arsen und anderen Atomen mit Kernspin; deshalb treten in den NMR-Spektren der meisten Acyltrimethylsilylarsane **2** nur Singulett auf. Durch Synthese von Verbindungen mit prochiralen Gruppen [14] kann aber die zu erwartende Chiralität und damit die Konstitution dieser Arsane zusätzlich gesichert

Tabelle 2  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten der (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilyl- **2** und der (2,2-Dimethylpropionyl)arsane **6**Chem. Verschiebung  $\delta$  (ppm); Kopplungskonstante  $J$  (Hz);  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: int. Standard TMS;  $^{29}\text{Si}$ -NMR: ext. Standard Octamethylcyclotetrasiloxan ( $\delta_{\text{OMCT}} = 0,0$  ppm).

	$^1\text{H}$ $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}$	$\delta\text{R}$	$J_{\text{H}-\text{H}}$	L.M. <sup>a)</sup>	$^{13}\text{C}$ $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	
$\text{CH}_3-\text{As} \begin{cases} \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{cases}$	<b>2a</b>	0,24	1,11	$\text{CH}_3$ 0,99	RS	0,6	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2-\text{As} \begin{cases} \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{cases})_2$	<b>2b</b> <sup>c)</sup>	0,20	1,10	$\text{CH}_3$ 1,15 $\text{CH}$ 1,42 $\text{CH}$ 2,12	$^3J_{\text{H}-\text{H}}$ 7,6 $^2J_{\text{H}-\text{H}}$ 12,4	RS	-0,4
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{As} \begin{cases} \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{cases}$	<b>2c</b> <sup>c)</sup>	0,24	1,11	$\text{CH}_3$ 1,12 $\text{CH}$ 1,19 $\text{CH}$ 2,52	$^3J_{\text{H}-\text{H}}$ 6,9	RS	0,3
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{As} \begin{cases} \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{cases}$	<b>2d</b>	0,28	1,10	$\text{CH}_3$ 1,27	—	RS	2,0
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{As} \begin{cases} \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{cases}$	<b>2e</b>	0,23	1,01	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7,33 <sup>d)</sup> $\text{CH}$ 2,83 $\text{CH}$ 3,60	$^3J_{\text{H}-\text{H}}$ 12,25	RS	0,4
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{As} \begin{cases} \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{cases}$	<b>2f</b>	0,18	1,12	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7,37 <sup>d)</sup>	—	RS	1,5
$\text{CH}_2 \left[ -\text{As} \begin{cases} \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{cases} \right]_2$	<b>2g</b>	0,26	1,10	$\text{CH}_3$ 1,98	—	Cp	0,4
$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{As} \begin{cases} \text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{cases}$	<b>2h</b>	0,33	1,13	—	—	Cp	3,0
$(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{As}[-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	<b>6d</b>	—	1,12	$\text{CH}_3$ 1,23	—	DME	—
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{As}[-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_2$	<b>6f</b>	—	1,25	$\text{C}_6\text{H}_5$ 7,84 <sup>d)</sup>	—	B	—
$\{(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CO}-\}_2\text{As}$	<b>6h</b>	—	1,07	—	—	DME	—

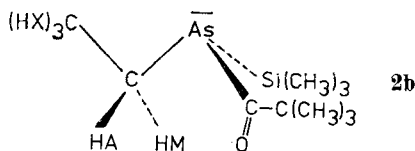
<sup>a)</sup> Lösungsmittel (L. M.); Reinsubstanz (RS); Cyclopentan (Cp); Benzol (B); 1,2-Dimethoxyäthan (DME); Dichlormethan (MC); Meßtemperatur (T.) <sup>b)</sup> Unter  $\Delta$  ist die Differenz zur chem. Verschiebung der Ausgangsverbindung **1** [10] angegeben. <sup>c)</sup> In Analogie zum tert. Butylrest ordnen wir in **2b** und **2c** dem an das Arsen gebundenen Kohlenstoffatom des Substituenten R das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei tieferem Feld zu. <sup>d)</sup> Mitte des Multipletts.

werden. Auf Grund der Nachbarschaft zum asymmetrisch substituierten Arsenatom werden in den Methylengruppen von **2b** ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ ) und **2e** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2$ ) sowie in den Methylgruppen von **2d** [ $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ] die Wasserstoff- und die Methyl-Kohlenstoffatome diastereotop; sie sind dann chemisch nicht mehr äquivalent. Dieses anisochrone Verhalten sei an einigen Beispielen erläutert (Tab. 2):

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Ausgangsverbindung Äthylbis(trimethylsilyl)arsan **1b** zeigt bei einer Meßfrequenz von 60 MHz für den Äthylbereich Aufspaltungen von Typ  $\text{A}_2\text{B}_3$ . Bei 300 MHz vereinfacht es sich und kann nach den

<sup>13</sup> C δCO	δ(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CO	δ(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-CO	δR	L.M./T.	<sup>29</sup> Si δ(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si Δb)	<sup>29</sup> J <sub>Si-H</sub>	L.M./T.
230,0	49,0	26,5	CH <sub>3</sub> 0,0	RS/0°C	25,7	3,2	6,6 RS/0°C
229,5	48,0	25,0	CH <sub>3</sub> 10,5 CH <sub>2</sub> 13,5	RS/-20°C	24,8	2,6	6,7 RS/-10°C
228,5	49,0	25,5	CH <sub>3</sub> 21,0 CH <sub>3</sub> 22,5 CH 24,0	RS/-15°C	25,0	3,6	6,7 RS/0°C
231,0	50,5	26,0	CH <sub>3</sub> 32,0 C≡ 34,5	RS/0°C	22,8	2,3	6,8 RS/0°C
228,5	49,0	26,0	CH <sub>3</sub> 25,0 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 124,5 127,5 128,0 142,0	RS/38°C	25,7	2,5	6,2 RS/30°C
228,5	51,0	26,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 127,0 134,0	RS/0°C	26,2	3,5	6,7 RS/0°C
231,0	49,5	26,0	CH <sub>2</sub> 4,0	MC/0°C	26,4	3,2	6,6 RS/30°C
228,5	51,5	26,0	— —	MC/-20°C	25,5	2,9	7,1 MC/-10°C
225,5	50,5	26,5	CH <sub>3</sub> 30,5 C≡ 39,0	MC/38°C	—	—	—
225,0	51,5	26,0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> 128,0 129,0 135,0	MC/38°C	—	—	—
224,5	51,5	25,5	— —	MC/38°C	—	—	—

Regeln erster Ordnung ausgewertet werden; die Kopplungskonstante  $^3J_{\text{H-H}}$  beträgt 7,8 Hz [10]. Nach Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch den Acylrest erhält man das chirale Arsan **2b** mit den diastereotopen Wasserstoffatomen HA und HM der Methylengruppe.



Die Wasserstoffatome HA und HM wurden willkürlich zugeordnet.

Das bei 300 MHz aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt neben den intensiven Singulets der Trimethylsilyl- und tert.-Butylgruppe die mit HA, HM und HX gekennzeichneten Multipletts des Äthylrestes. Die HA-Resonanz ( $\delta = 2,12$  ppm) wird durch Kopplung mit den Wasserstoffatomen HM und HX zu einem Dublett ( $^2J_{\text{HA-HM}} = 12,4$  Hz) von Quartetts ( $^3J_{\text{HA-HX}} = 7,6$  Hz) aufgespalten. Wegen der im HM-Teil ( $\delta = 1,42$  ppm) angedeuteten, zusätzlichen Feinstruktur weicht das Spektrum von Typ  $\text{AMX}_3$  geringfügig ab; mit nur geringem Fehler kann es aber nach den Regeln erster Ordnung ausgewertet werden. Da sich die Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{HA-HX}}$  und  $^3J_{\text{HM-HX}}$  kaum voneinander unterscheiden, erscheint im HX-Teil ( $\delta = 1,15$  ppm) ein Triplett.

In der Benzylverbindung **2c** zeigen die Wasserstoffatome der Methylengruppe bei 60 MHz ein AB-Spektrum, das bei Erhöhung der Meßfrequenz auf 300 MHz in den AX-Typ übergeht. Die geminale Kopplungskonstante  $^2J_{\text{H-H}}$  beträgt 12,25 Hz. Im (2,2-Dimethylpropionyl)isopropyltrimethylsilylarsan **2c** sind die Wasserstoffatome der Isopropylgruppe wesentlich stärker anisochron als in der Ausgangsverbindung **1c** gegeneinander verschoben, so daß bereits bei einer Meß-

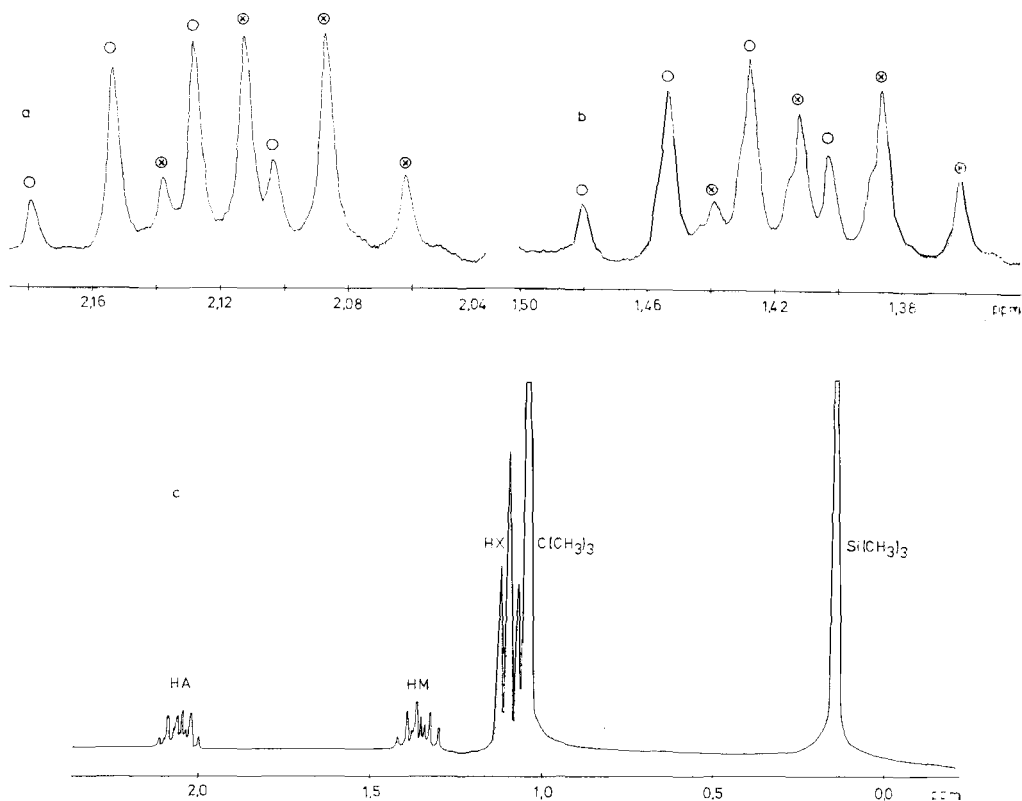


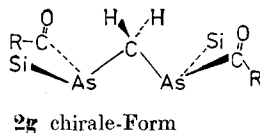
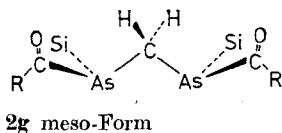
Abb. 1  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Äthyl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsans **1b** Reinsubstanz, Meßfrequenz 300 MHz; a) HA-Resonanz b) HM-Resonanz c) Gesamtspektrum



frequenz von 60 MHz ein  $AM_3X_3$ -Spektrum beobachtet wird. Die Anisochronie der Methylgruppen und die  ${}^3J_{H-H}$ -Kopplungskonstante gleichen mit 0,07 ppm und 6,9 Hz den von KOSTYANOVSKII u. Mitarb. [6] am Di(isopropyl)trifluoracetyl- und Di(isopropyl)-[2, 2-bis(trifluormethyl)-3, 3, 3-trifluorpropionyl]arsan gefundenen Werten.

Durch  ${}^1H$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Verbindungen mit prochiralen Gruppen können die Inversionsbarrieren an den dreibindigen Elementen der 5. Hauptgruppe bestimmt werden [15, 16]. Auf Grund der im planaren Übergangszustand auftretenden Spiegelebene werden bei entsprechend schneller Inversion vorher diastereotope Gruppen enantiotop. Wegen der thermischen Instabilität sind entsprechende Messungen an Acyltrimethylsilylarsanen nicht möglich.

Die Substituenten einer prochiralen Gruppe sind aber nicht nur dann chemisch äquivalent, wenn eine Spiegelebene vorhanden ist, die ihren Bindungswinkel halbiert (Enantiotopie), sondern auch dann, wenn das betreffende Molekül  $C_2$ -Symmetrie aufweist. Allerdings muß die  $C_2$ -Achse das prochirale Zentrum schneiden und eine gedachte Verbindungslinie zwischen den beiden Substituenten halbieren (Homotopie) [17]. Bei der Reaktion von Bis[bis(trimethylsilyl)arsano]methan **1g** mit 2, 2-Dimethylpropionylchlorid **4** im Molverhältnis 1:2 könnten sowohl die meso-Form mit diastereotopen als auch das Racemat der chiralen Formen mit homotopen Methylenwasserstoffatomen sowie ein Gemisch aus allen Stereoisomeren des Bis[(2, 2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsano]methans **2g** auftreten.



Da auch bei hoher Auflösung im Methylenbereich des  ${}^1H$ -NMR-Spektrums nur ein Singulett ( $\delta = 1,98$  ppm) beobachtet wird, hat sich mit großer Wahrscheinlichkeit das Racemat gebildet.

Zur weiteren Charakterisierung wurden die thermisch instabilen Alkyl- und Aryl-(2, 2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **2** bei  $-20^\circ$  oder  $0^\circ C$   ${}^{13}C$ -NMR-spektroskopisch untersucht. Die chemischen Verschiebungen sind in Tab. 2 zusammengestellt; es treten drei charakteristische Bereiche auf. Zwischen 0 und 5 ppm zeigen sich die Signale der Trimethylsilylgruppen, zwischen 0 und 50 ppm die Signale der Alkylkohlenstoffatome. Bemerkenswert sind die mit etwa 230 ppm zu sehr tiefem Feld verschobenen Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome; die ähnlichen Acylphosphane [8, 18] absorbieren im gleichen Bereich. In Verbindungen mit prochiralen Gruppen beeinflußt die bereits diskutierte Chiralität auch die  ${}^{13}C$ -NMR-Spektren. So beobachtet man beim (2, 2-Dimethylpropionyl)isopropyltrimethylsilylarsan **2c** unterschiedliche chemische Verschiebungen für die diastereotopen Methylgruppen (Abb. 2); die Anisochronie der  ${}^{13}C$ -NMR-Resonanzen beträgt 1,5 ppm. In den  ${}^{29}Si$ -NMR-Spektren hat die 2, 2-Dimethylpropionylgruppe

einen nur geringen Einfluß auf die chemische Verschiebung der noch am Arsen gebundenen Trimethylsilylgruppe. Man findet ähnliche Werte wie in den Alkyl- und Arylbis(trimethylsilyl)arsanen **1** [10]; sie sind um 2 bis 4 ppm zu tieferem Feld verschoben (Tab. 2).

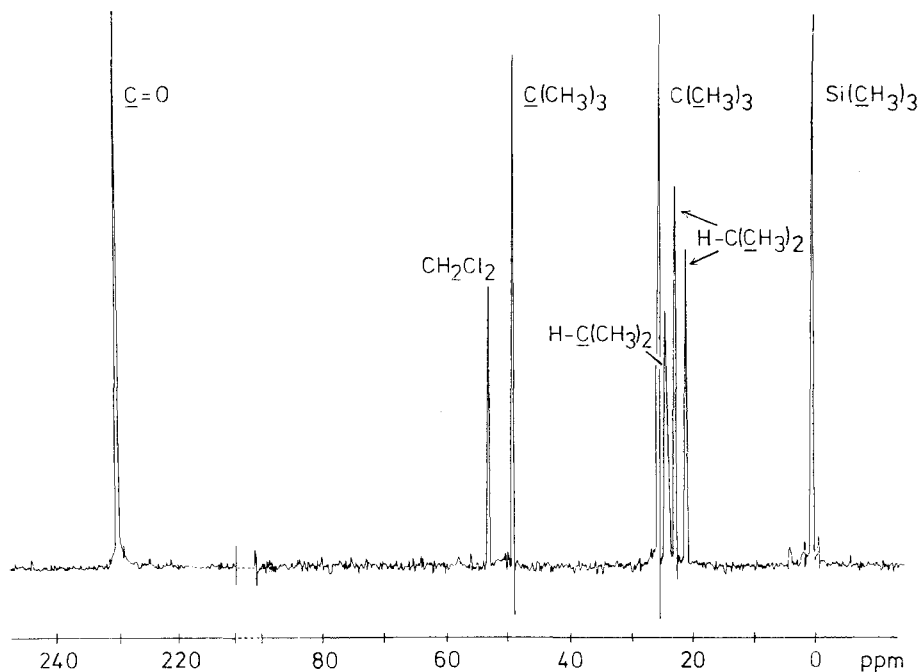


Abb. 2  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des (2,2-Dimethylpropionyl)isopropyltrimethylsilylarsans **1e** Reinsubstanz, Meßfrequenz 22,6 MHz

Die gegenüber den Alkyl- und Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylphosphanen größere thermische Stabilität der entsprechenden Arsane **2** erlaubt eine IR-spektroskopische Charakterisierung dieser Verbindungen. Allerdings ist zu beachten, daß selbst bei NMR-spektroskopisch reinen (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsanen **2** IR-intensive Banden der umgelagerten [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsane **3** mit geringer Intensität auftreten können. Allen Verbindungen gemeinsam ist die nahezu lagekonstante Carbonyl-Valenzschwingung bei etwa  $1670\text{ cm}^{-1}$ ; sie wird von einer schwächeren Absorption bei  $1700\text{ cm}^{-1}$  begleitet. Eine in den Spektren aller Arsane auftretende Bande zwischen  $330$  und  $360\text{ cm}^{-1}$  ordnen wir der Silicium—Arsen Valenzschwingung zu [19].

### Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über  $\text{LiAlH}_4$  destilliert; als Schutzgas diente getrocknetes Reinstargon. Die Werte aus den  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren sind in Tab. 2 zusammengestellt; die Auswertung der IR-Spektren findet sich in Tab. 3. Wegen der thermischen Instabilität

der (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane haben wir bei **2** auf Elementaranalysen und die Bestimmung von Molekulargewichten verzichtet; es wurden die umgelagerten [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylen]arsane **3** untersucht [9].

Tabelle 3 IR-Spektren

---

<b>2a</b> (kapillar zwischen KBr-Platten): 2968 vs, 2925 s, 2900 m, 2870 m, 1710 w, 1672 vs, 1475 m, 1460 m, 1400 w(b), 1390 w, 1364 m, 1265 m(Sch), 1250 s, 1230 w, 1194 m, 1130 vw, 1118 vw, 1072 w, 1030 w, 1000 vw, 918 s, 870 s, 840 vs, 791 m, 750 m, 690 w, 647 vw, 622 m, 595 vw, 570 vw, 520 vw, 440 w, 341 m.
<b>2b</b> (kapillar zwischen KBr-Platten): 2962 s, 2950 s(Sch), 2925 m, 2900 m, 2868 m, 1699 w, 1670 vs, 1472 m, 1455 m, 1400 w(b), 1360 m, 1355 (Sch), 1260 (Sch), 1245 s, 1210 w, 1028 w, 908 vs, 837 vs, 789 m, 745 w, 688 w, 617 m, 590 vw, 543 vw, 435 w, 340 w.
<b>2c</b> (kapillar zwischen KBr-Platten): 2968 ss, 2935 s, 2898 m, 2863 m, 1700 w, 1671 ss, 1472 m, 1460 m, 1404 w, 1390 w, 1362 m, 1260 m, 1250 s, 1205 w, 1028 w, 937 w(Sch), 907 ss, 840 ss, 790 m, 750 m, 688 w, 620 s, 592 sw, 434 w, 338 m.
<b>2d</b> (kapillar zwischen KBr-Platten): 2970 vs, 2955 vs, 2935 (Sch), 2895 w, 2860 s, 1700 m, 1670 vs, 1475 s, 1461 s, 1404 m, 1390 m, 1363 s, 1265 s(Sch), 1250 vs, 1200 m, 1190 m, 1162 s, 1031 m, 1018 w, 988 vw, 936 w, 905 s, 841 s, 792 s, 750 m, 688 m, 645 vw, 622 m, 595 w, 440 w, 337 m.
<b>2e</b> (kapillar zwischen KBr-Platten): 3086 w, 3065 w, 3030 m, 2967 vs, 2938 m, 2900 m, 2872 m, 1938 vw, 1863 vw, 1817 vw, 1798 vw, 1698 w, 1673 vs, 1600 m, 1581 w, 1493 s, 1474 m, 1460 m, 1452 m, 1415 w, 1402 w, 1390 m, 1362 m, 1310 w, 1269 s, 1255 (Sch), 1249 vs, 1198 vs, 1155 w, 1133 w, 1062 w, 1040 m, 1030 m, 996 w, 932 (Sch), 911 vs, 868 vs, 840 vs, 796 m, 752 s, 695 vw, 642 vw, 620 s, 600 w, 595 (Sch), 550 vw, 525 vw, 455 w, 351 m, 337 m.
<b>2f</b> (kapillar zwischen KBr-Platten): 3330 w, 3074 m, 3060 m, 3010 m(Sch), 2965 vs, 2933 vs(Sch), 2903 vs, 2872 vs, 1945 w, 1872 w, 1810 m, 1705 m, 1700 s, 1675 vs, 1652 (Sch), 1582 s, 1480 vs, 1460 vs, 1435 vs, 1405 m, 1393 m, 1365 vs, 1332 w, 1306 m, 1270 vs(Sch), 1250 vs, 1204 vs, 1158 vw, 1118 vw, 1077 w, 1068 m, 1040 m(Sch), 1034 s, 1027 vs, 1000 s, 995 m (Sch), 935 m (Sch), 910 vs, 865 vs, 845 vs, 793 vs, 762 (Sch), 752 m, 738 vs, 697 vs, 664 vw, 653 vw, 648 vw, 623 s, 596 m, 530 w, 467 m, 440 w, 342 m.
<b>2h</b> (kapillar zwischen KBr-Platten): 2968 vs, 2954 vs, 2930 w (Sch), 2900 m, 2864 w (Sch), 1698 w, 1667 vs, 1475 m, 1458 w, 1402 m, 1388 m, 1357 m, 1268 m(Sch), 1256 s(Sch), 1245 s, 1185 s, 1030 w, 987 w, 904 m, 868 m(Sch), 837 vs, 789 w, 750 m, 687 m, 618 s, 600 w, 345 m.
<b>6d</b> (kapillar zwischen KBr-Platten): 2976 vs, 2941 s, 2902 s, 2875 s, 1715 vs, 1703 vs, 1680 s(Sch), 1671 vs, 1481 s, 1468 s, 1397 m, 1363 s, 1260 vw, 1230 vw, 1202 vw, 1167 m, 1092 vw, 1036 m, 1021 vw, 942 w(Sch), 914 vs, 893 vs, 847 vw, 793 s, 660 vw, 603 m, 448 m.
<b>6f</b> (Lösung in Cyclopentan mit Vergleichsküvette): 3075 m, 3060 m, 1960 vw, 1945 vw, 1890 vw, 1872 vw, 1803 w, 1792 w, 1711 vs, 1700 vs, 1685 s, 1672 vs, 1579 m, 1474 s, 1455 m(Sch), 1431 m, 1391 m, 1363 vs, 1330 m, 1303 w, 1220 m, 1195 m, 1186 (Sch), 1158 w, 1074 m, 1065 m, 1030 s, 1022 s, 997 m, 931 m(Sch), 914 vs, 894 vs, 786 vs, 734 vs, 691 vs, 664 vw, 653 w, 590 s, 466 s, 432m.
<b>6h</b> (Verreibung in Nujol, Angaben ohne Nujolbanden): 2965 vs, 2930 vs, 2902 s, 2869 s, 1790 w, 1724 vs, 1710 vs, 1688 vs, 1670 vs, 1475 vs, 1460 vs, 1390 m, 1360 vs, 1222 m, 1198 w, 1036 s, 936 m, 898 vs, 792 s, 656 w, 600 s, 466 m.

---

Synthese von **2a–2g** aus **1a–1g**. Man versetzt eine Lösung des jeweiligen Alkyl- oder Aryl-bis(trimethylsilyl)arsans **1** in Cyclopentan bei der in Tab. 1 angegebenen Temperatur langsam mit der stöchiometrischen Menge 2,2-Dimethylpropionylehlorid **4** im gleichen Lösungsmittel. Nach der vollständigen Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch den Acylrest werden alle bei  $-20^{\circ}$  oder  $0^{\circ}\text{C}$  flüchtigen Reaktionspartner im Vakuum abdestilliert. Die nahezu reinen Alkyl- und Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **2a–2g** bleiben zurück; die Ausbeuten sind quantitativ.

**2a** ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ): 16,3 g (69,0 mmol) **1a** in 100 ml Cyclopentan; 8,4 g (69,7 mmol) **4** in 25 ml Cyclopentan; 12 h bei  $0^{\circ}\text{C}$ .

**2b** ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ): 13,8 g (55,2 mmol) **1b** in 100 ml Cyclopentan; 6,7 g (55,6 mmol) **4** in 25 ml Cyclopentan; 12 h bei  $0^{\circ}\text{C}$ .

**2c** [ $\text{R}=(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ]: 6,8 g (25,7 mmol) **1c** in 50 ml Cyclopentan; 3,2 g (26,5 mmol) **4** in 10 ml Cyclopentan; 20 h bei  $4^{\circ}\text{C}$ .

**2d** [ $\text{R}=(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ]: 7,2 g (25,9 mmol) **1d** in 100 ml Cyclopentan; 3,2 g (26,5 mmol) **4** in 10 ml Cyclopentan. Da nach vierzehn Tagen bei  $+15^{\circ}\text{C}$  bereits **3d**  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden kann, wird die Reaktion vorzeitig abgebrochen.

**2e** ( $R=C_6H_5-CH_3$ ): 10,7 g (34,3 mmol) **1e** in 100 ml Cyclopentan; 4,2 g (34,8 mmol) **4** in 25 ml Cyclopentan; 12 h bei 4°C.

**2f** ( $R=C_6H_5$ ): 22,4 g (75,1 mmol) **1f** in 25 ml Cyclopentan; 9,1 g (75,5 mmol) **4**; 12 h bei 4°C.

**2g** ( $R=CH_3$ ): 14,1 g (30,9 mmol) **1g** in 50 ml Cyclopentan; 7,5 g (62,2 mmol) **4** in 25 ml Cyclopentan; 12 h bei 20°C. Nach dem Umkristallisieren aus Cyclopentan (20°C/−34°C) farblose Kristalle. Ausbeute: 13,2 g (27,5 mmol); 89%.

Schmp.: 75–77°C (im abgeschmolzenen Röhrchen).

Synthese von **2d** aus **7d**. Bei −30°C versetzt man eine Lösung von 4,6 g (15,2 mmol) tert.-Butyllithiumtrimethylsilylarsenid · 1,2-Dimethoxyäthan **7d** in 150 ml Cyclopentan tropfenweise mit 1,85 g (15,3 mmol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid **4** in 50 ml des gleichen Lösungsmittels. Man filtriert die noch kalte Lösung und destilliert alle bei −20°C flüchtigen Reaktionspartner im Vakuum ab. Ausbeute nahezu quantitativ.

**2h** aus **7h**. Eine Lösung von 21,5 g (57,7 mmol) Lithiumbis(trimethylsilyl)arsenid · 2 Tetrahydrofuran **7h** in 300 ml Cyclopentan versetzt man bei −30°C langsam mit 7,2 g (59,7 mmol) **4** in 100 ml des gleichen Lösungsmittels. Der Ansatz wird bei −30°C im Vakuum eingengt und die gekühlte Lösung filtriert. Dann destilliert man alle bei −30°C flüchtigen Reaktionspartner im Vakuum ab. versetzt den Rückstand mit 50 ml gekühltem Cyclopentan und kondensiert nochmals ab. Ausbeute nahezu quantitativ.

Synthese von **6d** aus **1d**. 5,4 g (19,4 mmol) tert.-Butylbis(trimethylsilyl)arsan **1d** in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan werden mit 4,8 g (39,8 mmol) 2,2-Dimethylpropionylchlorid **4** 24 h auf 70°C erwärmt. Alle bei 20°C flüchtigen Reaktionspartner werden im Vakuum abdestilliert; der Rückstand wird fraktioniert. Ausbeute: 3,7 g (12,2 mmol); 63%.

Sdp.: 62°C/1 · 10<sup>-3</sup> Torr; gelbe Flüssigkeit.

Charakterisierung. Elementaranalyse: C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>As; As ber. 24,8; gef. 24,2%. Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): ber. 302,27; gem. 295.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Beschleunigungsspannung 8kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Hochtemperaturreinlaß (160°C).

As <sub>1</sub>		gem. 299,6863	ber. 299,6864	100%
C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> As	M <sup>+</sup> —C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	gem. 245,0523	ber. 245,0523	80%

**6f**. 6,3 g (21,1 mmol) Phenylbis(trimethylsilyl)arsan **1f** und 5,6 g (46,4 mmol) **4** in 10 ml 1,2-Dimethoxyäthan werden 48 h auf 70°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren aller bei +20°C im Vakuum flüchtigen Reaktionspartner bleibt ein fester Rückstand, der aus Cyclopentan (+20/−34°C) umkristallisiert wird. Ausbeute: 6,4 g (19,9 mmol); 94%.

Schmp.: 63°C (im abgeschmolzenen Röhrchen); farblose Kristalle.

Charakterisierung. Elementaranalyse: C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>As; As ber. 23,2; gef. 22,9%. Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): ber. 322,28; gem. 320.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Feldionisationstechnik, Direkteinlaß (200°C).

C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub> As	M <sup>+</sup>	gem. 322,0915	ber. 322,0915	100%
C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> OAs		gem. 238,0337	ber. 238,0339	57%
C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> OAs		gem. 159,9866	ber. 159,9869	11%
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> As		gem. 152,9686	ber. 152,9686	98%

**6h**. 4,9 g (16,6 mmol) Tris(trimethylsilyl)arsan **1h** in 25 ml 1,2-Dimethoxyäthan werden mit 6,3 g (52,3 mmol) **4** in 15 ml des gleichen Lösungsmittels versetzt. Nach 24 h bei Zimmertemperatur destilliert man alle bei +20°C im Vakuum flüchtigen Reaktionspartner ab, kristallisiert den festen Rückstand aus Cyclopentan (+20/−34°C) um und sublimiert anschließend im Vakuum. Ausbeute: 5,0 g (15,1 mmol); 91%.

Schmp.: 119–120°C (im abgeschmolzenen Röhrchen); hellgelbe Nadeln.

Charakterisierung. Elementaranalyse:  $C_{15}H_{27}O_3As$ ; As ber. 22,70; gef. 23,0%. Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol): ber. 330,3; gem. 326.

Charakteristische Massen aus dem Massenspektrum: Beschleunigungsspannung 8 kV; Ionisierungsenergie 70 eV; Hochtemperatureinlaß (200°C)

$C_{10}H_{18}O_2As$	$M^+ - C_4H_9CO$	gem. 245,0521	ber. 245,0523	100%
$C_6H_{10}O_2As$		gem. 188,9897	ber. 188,9897	9%
$C_5H_{11}OAs$		gem. 162,0027	ber. 162,0026	13%
$C_5H_{10}OAs$		gem. 160,9944	ber. 160,9948	10%

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. FRITZ für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. H. SCHEER für die Aufnahme der Massen-, Herrn H. DOMNICK für die Aufnahme der NMR-Spektren. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie, für Sachmittel. Die Farbenfabriken Bayer, Leverkusen, und die Hans-Heinrich-Hütte, Langelsheim, unterstützten uns durch Chemikalienspenden.

## Literatur

- [1] I. Mitteilung: G. BECKER u. G. GUTEKUNST, *Angew. Chem.* **89**, 477 (1977).
- [2] J. DUMAS, *Ann. Chim. Phys.*, 2. Ser. **44**, 129 (1830).
- [3] A. JOB u. R. REICH, *C. R. Acad. Sci.* **177**, 56 (1923); A. JOB, R. REICH u. P. VERGNAUD, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **35**, 1404 (1924).
- [4] W. STEINKOPF, I. SCHUBART u. S. SCHMIDT, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **61**, 678 (1928); s. auch F. F. BLICKE u. J. F. ONETO, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 749 (1935).
- [5] H. ALBERS, W. KÜNZEL u. W. SCHULER, *Chem. Ber.* **85**, 239 (1952).
- [6] R. G. KOSTYANOVSKII, V. V. YAKSHIN, L. S. ZIMONT u. J. J. CHERVIN, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1975**, 901.
- [7] E. W. ABEL u. S. M. ILLINGWORTH, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1094.
- [8] a) G. BECKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **423**, 242 (1976);  
b) G. BECKER, *Z. anorg. allg. Chem.* **430**, 66 (1977).
- [9] G. BECKER u. G. GUTEKUNST, *Z. anorg. allg. Chem.* **470**, 144 (1980).
- [10] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. H.-J. WESSELY, *Z. anorg. allg. Chem.* **462**, 113 (1980).
- [11] G. FRITZ u. W. HÖLDERICH, *Z. anorg. allg. Chem.* **431**, 76 (1977).
- [12] G. BECKER u. O. MUNDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **443**, 53 (1978).
- [13] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. W. MAIER, unveröffentlicht.
- [14] K. MISLOW u. M. RABAN, *Top. Stereochem.* **1**, 1 (1967); H. GÜNTHER, *NMR-Spektroskopie*, S. 212, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973; s. auch: G. BINSCH, E. L. ELIEL u. H. KESSLER, *Angew. Chem.* **83**, 618 (1971).
- [15] J. B. LAMBERT, *Top. Stereochem.* **6**, 19 (1971); H. KESSLER, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970); A. RAUK, L. C. ALLEN u. K. MISLOW, *Angew. Chem.* **82**, 453 (1970); J. M. LEHN, *Fortschr. Chem. Forsch.* **15**, 311 (1970).
- [16] R. D. BAECHLER, J. P. CASEY, R. J. COOK, G. H. SENKLER jr. u. K. MISLOW, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 2859 (1972).
- [17] W. B. JENNINGS, *Chem. Rev.* **75**, 307 (1975).
- [18] G. BECKER, M. RÖSSLER u. E. SCHNEIDER, *Z. anorg. allg. Chem.* **439**, 121 (1978).
- [19] H. BÜRGER u. U. GOETZE, *J. Organomet. Chem.* **12**, 451 (1968);  
H. BÜRGER, U. GOETZE u. W. SAWODNY, *Spectrochim. Acta A* **26**, 671 (1970).

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1979.

Anshr. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER u. Dr. GERHARD GUTEKUNST, Fachbereich Chemie d. Philipps-Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg