

Acyl- und Alkyliidenarsane. III [1]

Alkyl- und Aryl- [2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylden]-arsane

Von G. BECKER und G. GÜTEKUNST

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Alkyl- und Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **1** sind thermisch instabil und lagern bei Temperaturerhöhung unter 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe vom Arsen- zum Sauerstoffatom in die Alkyl- und Aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylden]-arsane **2** um. Die IR-Spektren von **2** zeigen eine intensive Si-O-Valenzschwingung um 750 cm^{-1} . Wie in **1** sind auch hier die ^{13}C -NMR-Resonanzen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome mit Werten um 230 ppm zu tiefem Feld verschoben; die ^{29}Si -NMR-Signale erscheinen in einem für Trimethylsiloxygruppen charakteristischen Bereich. Im Methyl- **2a** und Äthyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylden]arsan **2b** schirmen die Alkylgruppen die As=C Bindung nur ungenügend ab; unter Lichteinwirkung dimerisieren die Verbindungen zu den 1,3-Diarsetanen **9a** und **9b**. Die in der nachfolgenden Publikation beschriebene Röntgenstrukturanalyse an **9a** zeigt, daß die beiden Methylgruppen an den Arsenatomen mit den Trimethylsiloxyresten auf der einen, die tert.-Butylgruppen auf der anderen Seite des Diarsetanrings liegen. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen sind auch in **9b** die Substituenten in gleicher Weise angeordnet. In der Schmelze zerfallen **9a** und **9b** wieder langsam in die monomeren Alkyliidenarsane **2a** und **2b**.

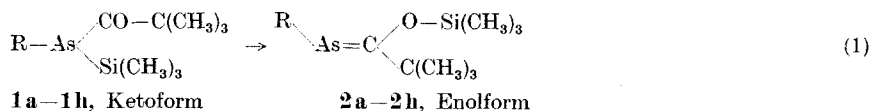
Acyl- and Alkyliidenarsines. III. Alkyl- and Aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)-propyldene]arsines

Abstract. Alkyl- and aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsines **1** are thermally labile and rearrange at elevated temperatures with an 1,3-migration of the trimethylsilyl group from the arsenic to the oxygen atom to form the alkyl- and aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyldene]arsines **2**. The IR spectra of **2** show a strong Si—O stretching frequency near 750 cm^{-1} . As in **1** the ^{13}C -NMR resonances of the sp^2 -hybridized carbon atoms are shifted to low field values near 230 ppm; the ^{29}Si -NMR signals appear in a region which is characteristic for trimethylsiloxy groups. In methyl- **2a** and ethyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyldene]arsine **2b** the alkyl groups do not shield the As=C bond sufficiently; on UV irradiation both compounds dimerize to form the 1,3-diarsetanes **9a** and **9b**. As it is shown by an X-ray structure determination on **9a**, discussed in the following publication, the methyl groups at the arsenic atoms and the trimethylsiloxy groups lie both on the same side of the ring, the tert.-butyl groups are on the other. According to NMR spectroscopic studies the substituents of **9b** are arranged in the same way. On melting **9a** and **9b** decompose slowly to form **2a** and **2b**.

[2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylden]arsane 2a—2h**Synthese**

Die in der vorausgehenden Publikation [1] beschriebenen (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **1a—1h** sind thermisch unbeständig und lagern

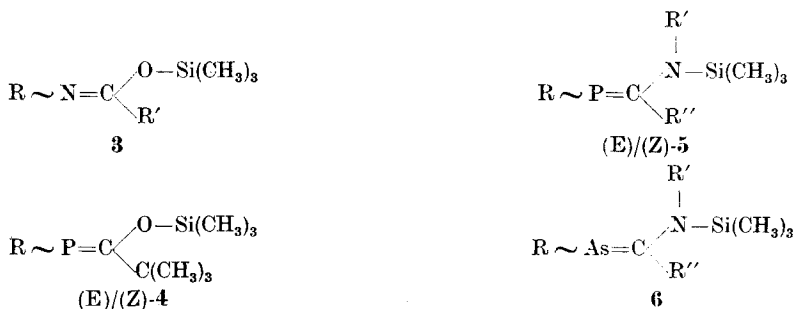
bei Temperaturerhöhung im Laufe von Stunden unter sigmatroper 1.3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe vom Arsen- zum Sauerstoffatom in die [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsane **2a–2h** um (1).



R = CH₃ **a**; C₂H₅ **b**; (CH₃)₂CH **c**; (CH₃)₃C **d**; C₆H₅-CH₂ **e**; C₆H₅ **f**; 1/2 CH₂ **g**;
(CH₃)₃Si **h**

Die zur vollständigen Umsetzung nötigen Reaktionstemperaturen und -zeiten finden sich im experimentellen Teil; zum Vergleich beziehen wir auch die bereits publizierte [2] Phenylverbindung **2f** mit in die Diskussion ein.

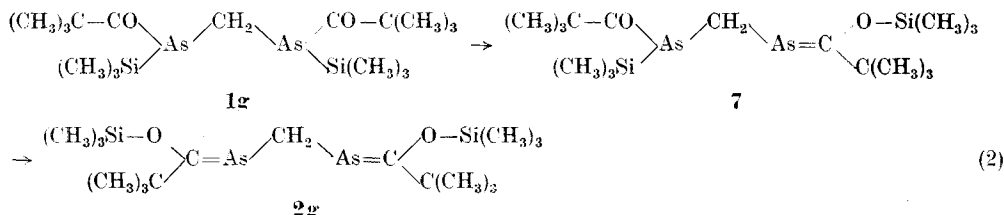
Ähnliche Umlagerungen von trimethylsilyl-substituierten Carbonsäureamiden [3] und Acyltrimethylsilylphosphanen [4, 5] zu Imidoestern **3** und [1-(Trimethylsiloxy)alkyliden]phosphanen **4** sind schon länger bekannt.



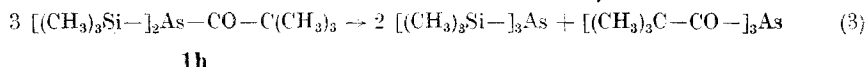
Die kürzlich von ISSLEIB u. Mitarb. beschriebenen Aminomethylidenphosphane **5** [6] bilden sich auf analogem Weg aus Bis(trimethylsilyl)phosphanen und Carbonsäureimidchloriden; HEINICKE und TZSCHACH [7] untersuchten die Reaktionen der entsprechenden Arsane. Bei der Synthese der Alkylidenphosphane **4** und **5** beobachtet man die Bildung von (E)/(Z)-Isomeren. Trotz eingehender NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnten wir sie bei der Umlagerung der (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **1a–1h** nach (1) nicht nachweisen; auch bei der Darstellung der Aminomethylidenarsane **6** [7] treten sie nicht auf. Nach Betrachtungen an Molekülmodellen dürften aber wegen der voluminösen tert.-Butylgruppe die [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsane **2** als (Z)-Isomere vorliegen; dies soll durch eine zur Zeit an **2g** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden.

Die Arsane **2a–2f** fallen bei Raumtemperatur als rötliche Flüssigkeiten an; nach dem Umkristallisieren aus Cyclopentan isoliert man Bis[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propylidenarsano]methan **2g** in Form schwach rötlicher Kristalle (2) [1]. Alle Verbindungen sind unter Ausschluß von Licht, Sauerstoff und Feuchtigkeit beständig; sie wurden IR- und NMR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch und über ihre kryoskopisch in Benzol bestimmten Molekulargewichte charakterisiert.

Das auch aus Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid und 2,2-Dimethylpropionylchlorid synthetisierte (2,2-Dimethylpropionyl)bis(trimethylsilyl)arsan **1h** [1] weicht im reaktiven Verhalten von den übrigen Alkyl- und Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsanen **1a–1g** ab. Während diese Verbindungen erst

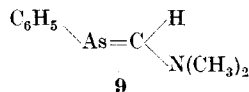
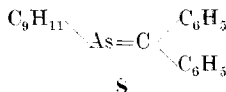


bei höheren Temperaturen vollständig in die Alkylidenarsane **2** umlagern, ist **1h** schon bei Raumtemperatur sehr unbeständig; sein ^1H -NMR-Spektrum zeigt bereits kurz nach der Isolierung eine Vielzahl von Resonanzen. Neben dem nach (1) zu erwartenden [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]trimethylsilylarsan **2h** finden sich Tris(trimethylsilyl)- und Tris(2,2-dimethylpropionyl)arsan [1]. Die über eine Dismutierung (3) gebildeten Verbindungen wurden ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopisch identifiziert.



Demnach konnte **2h** bisher nicht rein erhalten werden; das mit der Feldionisationstechnik aufgenommene Massenspektrum (Tab. 4) zeigt aber die Molekülmasse und charakteristische Abbauprodukte. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum finden sich zwei Resonanzen mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung [$\delta(\text{Si}-\text{As})$: 18,2; $\delta(\text{Si}-\text{O})$: 33,5 ppm; Tab. 1].

Nach der Synthese der Arsamethincyanine durch MÄRKL und LIEB [8] wurden bevorzugt solche Arsane untersucht, deren As—C-Mehrfachbindung Teil eines konjugierten Doppelbindungssystems ist. JUTZI [9], MÄRKL [10] und ASHE III [11] haben die Ergebnisse in Übersichtsartikeln zusammengestellt. In weiteren Arbeiten wird über Untersuchungen an Arsaanthracenen [12], 1,2,3-Arsadiazolen [10, 13] und Benzazarsolen [14] sowie über Derivate des Arsabenzols [15] und Arsacymantrens [16, 17] berichtet. Nur wenige Alkylidenarsane mit isolierten As—C Doppelbindung wurden bisher synthetisiert. Außer den hier diskutierten [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsanen **2** und den bereits erwähnten Aminomethylidenarsanen **6** mit einer an Stickstoff gebundenen Trimethylsilylgruppe konnten von BICKELHAUPT u. Mitarb. [18] Mesityl-(diphenylmethyliden)arsan **8** und in unserem Arbeitskreis (Dimethylaminomethyliden)phenylarsan **9** [19] dargestellt werden.



IR- und NMR-Spektren

Die spektroskopischen Untersuchungen stehen mit der in (1) angegebenen 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe und der Bildung eines Alkylidenarsans in Einklang. In den IR-Spektren von **2** (Tab. 2) tritt die für (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **1** charakteristische, sehr starke Absorption der

C=O-Valenzschwingung um 1670 cm^{-1} nicht mehr auf; auch die Si—As-Valenzschwingung nahe 340 cm^{-1} wird nicht mehr beobachtet. Wir finden aber im Bereich um 750 cm^{-1} eine mittelstarke bis starke Si—O-Valenzschwingung. HEINICKE und TZSCHACH weisen die im IR-Spektrum bei 1160 cm^{-1} und die im Raman-Spektrum bei 1172 cm^{-1} auftretende Bande des Phenyl-[2,2-dimethyl-1-(phenyl-trimethylsilylamino)propyliden]arsans der As=C-Valenzschwingung zu [7]. Ob allerdings die im Raman-Spektrum bei 1232 cm^{-1} auftretende Bande des Phenyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsans **2f** [2] in der von den Autoren [7] getroffenen, gleichen Weise zugeordnet werden kann, müssen weitere Untersuchungen an einfacheren Verbindungen zeigen.

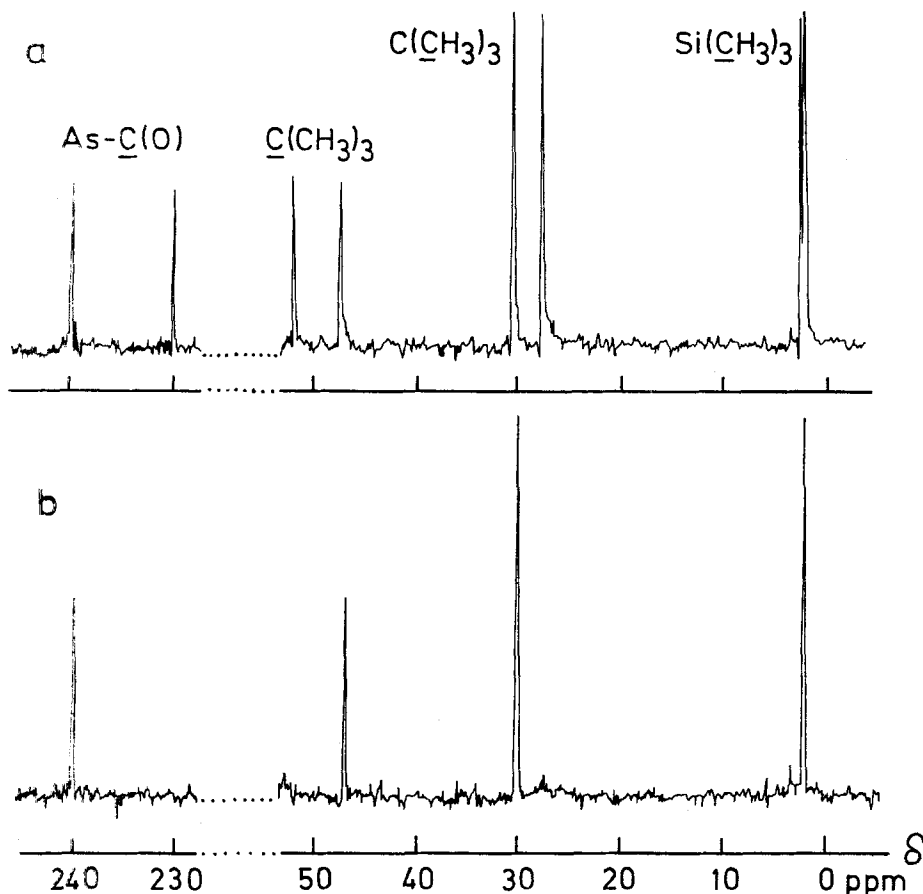


Abb. 1 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren aus der Umlagerung von (2,2-Dimethylpropionyl)phenyl-trimethylsilylarsan **1f** zu Phenyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsan **2f**. Die Signale der Phenylgruppen wurden nicht eingezeichnet. a) Gemisch aus **1f** und **2f**, Meßtemperatur -20°C b) Spektrum von **2f** nach beendeter Umlagerung; Meßtemperatur 25°C

Tabelle 1 ^1H -, ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ - und ^{29}Si -NMR-Daten der [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-arsane **2a**–**2h** und der 1,3-Diarsetane **9a** und **9b**.Chem. Verschiebung δ (ppm); Kopplungskonstanten J (Hz); ^1H - und ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR: int. Standard TMS; ^{29}Si -NMR: int. Standard Octamethylecyclotetrasiloxan ($\delta_{\text{OMCT}} = 0,0$ ppm).

		^1H $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$\delta(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\delta\text{R}$		$^3J_{\text{H}-\text{H}}$	L.M. ^{a)}	^{13}C $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$	$\delta_{\text{As}=\text{C}}$
	2 a	0,31	1,17	CH_3 1,26	—	RS	2,0	236,0
	2 b	0,27	1,18	CH_3 1,19 CH_2 1,87	7,8	CDCl_3	1,0	234,0
	2 c	0,32	1,15	CH_3 1,19 CH 2,50	7,0	RS	1,0	233,0
	2 d	0,40	1,18	CH_3 1,29	—	Cp	3,0	232,5
	2 e	0,38	1,25	C_6H_5 7,17d) CH_2 3,38	—	RS	1,5	235,5
	2 f	-0,14	1,26	C_6H_5 7,28d)	—	RS	2,0	239,0
	2 g	0,32	1,17	CH_2 2,45	—	Cp	3,0	235,0
	2 h	0,33 0,37	1,27	— —	—	RS	4,0 6,0	241,5
	9 a	0,26	1,12	CH_3 1,17	—	Cp	4,0	67,5 ^{e)}
	9 b	0,31	1,12	CH_3 1,12 CH_2 1,84	7,8	CDCl_3	4,0	69,5 ^{e)}

¹³ C Δ ₁ ^{b)}	δ(CH ₃) ₂ C—C=	δ(CH ₃) ₃ C—C=	δR	L.M. ^{a)}	²⁹ Si δ(CH ₃) ₃ Si Δ ₂ ^{b)}	² J _{Si—H}	L.M. ^{a)}	
6,0	29,5	46,0	CH ₃ 6,5	RS	34,0	8,3	6,5	RS
4,5	28,5	45,5	CH ₃ 12,5 ^{c)} CH ₂ 15,5	RS	33,9	9,1	6,5	RS
4,5	29,0	45,0	CH ₃ 23,0 ^{c)} CH 24,5	RS	33,8	8,8	6,5	RS
1,5	29,5	46,0	CH ₃ 31,0 C≡ 34,0	RS	32,3	9,5	7,3	RS
7,0	29,0	45,5	CH ₂ 31,0 C ₆ H ₅ 125,0 127,5 128,5 141,5	RS	35,1	9,4	6,5	RS
10,5	30,0	47,0	C ₆ H ₅ 127,0 128,5 135,0 142,0	RS	35,7	9,5	6,8	RS
4,0	30,0	46,0	CH ₂ 16,5	CH ₂ Cl ₂	34,4	8,0	6,3	CH ₂ Cl ₂
13,0	31,0	48,5	— —	„RS“	18,2 33,5	-7,3 8,0	7,0 6,8	n-P
-168,5	25,5	41,0	CH ₃ 7,0	CH ₂ Cl ₂	24,0	-10,0	6,3	n-P
-164,5	26,0	40,0	CH ₃ 11,0 CH ₂ 16,5	CH ₂ Cl ₂	23,2	-10,7	6,1	n-P

^{a)} Lösungsmittel (L. M.): Reinsubstanz (RS); Cyclopentan (Cp); n-Pentan (n-P). ^{b)} Die unter Δ₁ und Δ₂ angegebenen Differenzen berechnen sich aus den chem. Verschiebungen der As—C—O und (CH₃)₃Si Gruppen von 1, 2 und 9. ^{c)} In Analogie zum tert. Butylrest ordnen wir in 2 b und 2 c dem an das Arsenatom gebundenen Kohlenstoff des Substituenten R das ¹³C-NMR-Signal bei tieferem Feld zu. ^{d)} Mitte des Multipletts. ^{e)} Ringkohlenstoffatome.

Die Umlagerung der (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **1** in die [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsane **2** wurde ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch (Abb. 1) verfolgt. Da in **2** zumindest ein Konformer eine Spiegelebene aufweist, zeigen die Spektren von **2b**, **2c** und **2e** trotz der Anwesenheit einer prochiralen Gruppe weniger Resonanzlinien als die entsprechenden chiralen Ausgangsverbindungen. Bei der Umlagerung des Bis[(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsano]methans **1g** kann die Zwischenverbindung **7** nicht nachgewiesen werden (2); offenbar bilden sich beide [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsano-Gruppen mit gleicher Geschwindigkeit.

Sowohl in den (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilyl- **1** als auch den [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsanen **2** sind die ^{13}C -NMR-Resonanzen der sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome mit δ -Werten um 230 ppm stark zu tiefem Feld verschoben. Während hier aber die Enolform bei tieferem Feld als die Ketoform erscheint (Abb. 1), ist die entsprechende Umlagerung der ähnlichen Phosphane [4a, b] mit einer geringen Hochfeldverschiebung verbunden. Die in beiden Isomeren ähnliche Lage (Tab. 1) läßt jedoch den Schluß zu, daß sich trotz der 1,3-Verschiebung der Trimethylsilylgruppe vom Arsen- zum Sauerstoffatom die Entschirmung des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms nicht wesentlich geändert hat. Möglicherweise ist die $\text{C}=\text{As}$ - wie die $\text{C}=\text{O}$ -Bindung zum Kohlenstoffatom hin positiv polarisiert. Die zwischen Phosphanen und Arsanen auftretenden Unterschiede können mit der größeren Elektronegativität des Arsenatoms erklärt werden. Zieht man auch die erst kürzlich synthetisierten Alkylidensilane [20] zum Vergleich heran, so weist die dort beobachtete, mit 112,7 ppm geringe chemische Verschiebung des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatoms auf eine Polaritätsumkehr nach $\text{Si}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ hin, zumal das als Ausgangsverbindung eingesetzte (2,2-Dimethylpropionyl)tris(trimethylsilyl)silan noch eine ^{13}C -NMR-Resonanz bei 246,3 ppm zeigt.

Die ^{29}Si -NMR-Resonanzen der (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **1** mit einer an Arsen gebundenen Trimethylsilylgruppe liegen zwischen 20 und 26 ppm [1]. Durch Wanderung dieses Restes zum Sauerstoffatom werden sie um annähernd 10 ppm zu tieferem Feld verschoben und fallen mit δ -Werten zwischen 32 und 40 ppm in einen Bereich, der nur von Trimethylsiloxygruppen erreicht wird [21] (Tab. 1).

1,3-Dimethyl- **9a** und 1,3-Diäthyl-2,4-di(tert.-butyl)-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetan **9b**

Substituenten mit geringem Raumbedarf schirmen die $\text{As}=\text{C}$ - oder $\text{P}=\text{C}$ -Bindung ungenügend ab [12] und sollten die Stabilität der [1-(Trimethylsiloxy)alkyliden]arsane und -phosphane herabsetzen. So sind die aus Alkyl- oder Aryl-bis(trimethylsilyl)phosphanen und Benzoylchlorid zugänglichen Alkyl- bzw. Aryl-[1-(trimethylsiloxy)benzyliden]phosphane instabil und dimerisieren unter geeigneten Reaktionsbedingungen zu Diphosphetanen [22]. Nach den Untersuchungen von REICHARDT und GAMON ist auch der Cyaninfarbstoff β -Arsa-bis-

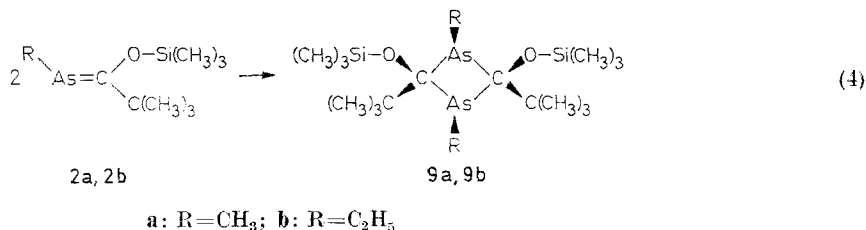
Tabelle 2 IR-Daten

2a (kapillar zwischen KBr-Platten): 2950 vs, 2920 vs, 2900 s(Sch), 2862 s, 1472 s, 1458 s, 1400 s, 1385 s, 1353 vs, 1248 vs, 1224 vs, 1187 vs, 1110 vs, 1038 m, 1022 m, 995 m, 904 vs, 858 vs, 832 vs, 790 m(Sch), 770 m(Sch), 746 vs, 715 (Sch), 672 m, 613 w, 579 m, 564 m.
2b (kapillar zwischen KBr-Platten): 2950 vs, 2925 s(Sch), 2900 s(Sch), 2864 s, 1472 m, 1450 m, 1445 (Sch), 1400 (Sch), 1385 m, 1370 (Sch), 1352 m, 1285 (Sch), 1248 vs, 1236 (Sch), 1205 vs, 1180 vs, 1105 s, 1035 m, 1020 m(Sch), 992 m, 960 w, 895 m(Sch), 860 vs, 835 vs, 815 m(Sch), 755 (Sch), 749 s, 678 m, 613 w, 600 w, 550 w, 522 w.
2c (kapillar zwischen KBr-Platten): 2960 vs, 2910 m, 2862 m, 1447 m, 1460 m, 1440 (Sch), 1387 m, 1380 (Sch), 1360 m, 1355 (Sch), 1265 s, 1250 vs, 1236 s, 1210 s, 1186 vs, 1150 w, 1130 w, 1090 (Sch), 1072 s, 1039 m, 1022 w, 998 w, 990 (Sch), 930 vw, 895 m, 868 vs, 840 vs, 811 m, 758 (Sch), 750 m, 682 w, 655 vw, 619 w(b), 599 w, 548 w, 525 w, 500 vw, 425 w.
2d (kapillar zwischen KBr-Platten): 2990 m(Sch), 2960 vs, 2928 vs, 2885 (Sch), 2855 s, 1478 m, 1472 m, 1460 m, 1451 m(Sch), 1445 (Sch), 1392 m, 1364 m, 1270 s, 1255 vs, 1237 s(Sch), 1200 vs, 1164 s, 1040 m, 1015 w, 988 w, 905 w (Sch), 870 vs, 847 vs, 814 m, 765 m, 757 m, 688 w, 623 w, 598 w, 541 w, 525 w(b), 466 w.
2e (kapillar zwischen KBr-Platten): 3087 (Sch), 3063 w, 3025 m, 2960 vs, 2930 m(Sch), 2900 m, 2866 m, 1934 vw, 1865 vw, 1860 vw, 1712 w, 1600 m, 1582 w, 1530 vw, 1492 w, 1477 s, 1460 m, 1451 s, 1400 (Sch), 1389 s, 1360 (Sch), 1354 m, 1268 vs, 1252 vs, 1236 vs, 1197 vs, 1132 m, 1075 s(b), 1040 s, 1028 m, 995 m, 900 m, 865 vs, 840 vs, 811 m, 790 (Sch), 751 s, 693 s, 610 m, 600 m, 540 vw, 520 w, 454 m.
2f (kapillar zwischen KBr-Platten): 3070 w, 3050 w, 2967 s, 2930 m, 2900 m, 2869 m, 1946 w, 1875 w, 1808 w, 1675 w, 1581 m, 1480 s, 1461 m, 1433 s, 1390 m, 1362 m, 1355 m, 1270 vs, 1255 vs, 1245 vs(Sch), 1202 vs, 1079 w, 1066 vw, 1042 s, 1025 m, 1000 m, 995 m, 865 vs, 845 vs, 815 m(Sch), 763 s, 752 s, 735 s, 696 s, 627 w, 620 w, 604 w, 529 w, 473 m, 430 w, 400 w.
2g (unterkühlte Schmelze, kapillar zwischen KBr-Platten): 2952 vs, 2900 s(Sch), 2865 m(Sch), 1474 s, 1457 s, 1400 w (Sch), 1386 s, 1354 s, 1265 vs, 1248 vs, 1230 vs(Sch), 1190 vs, 1068 m, 1038 vs, 992 s, 860 vs, 840 vs, 810 s, 760 vs, 748 vs, 680 m, 610 s.
9a (Verreibung in Nujol; Angabe ohne Nujolbanden): 1460 vs, 1390 m, 1365 m, 1358 m, 1263 s, 1251 s, 1230 w, 1194 vw, 1128 vs, 1116 vs, 1024 m, 908 s, 872 vs, 837 vs, 793 vw, 774 w, 750 m, 720 vw, 676 w, 616 w, 580 w, 512 vw.
9b (Verreibung in Nujol; Angabe ohne Nujolbanden): 1458 s, 1387 m, 1358 s, 1259 s, 1246 s, 1218 w, 1118 s, 1107 s, 1021 m, 908 vs, 860 vs, 832 vs, 785 m, 745 m, 700 s, 635 vw, 590 w.

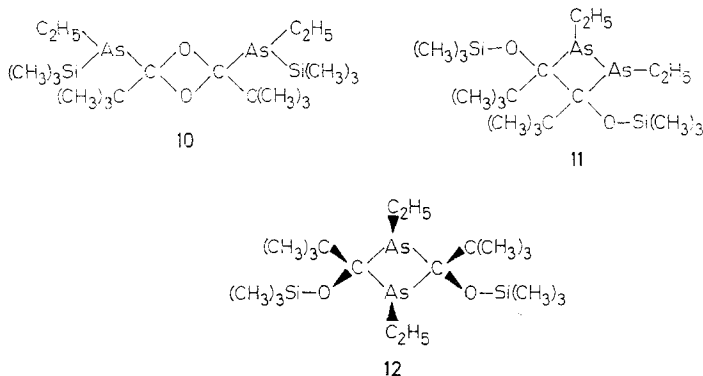
(1,3,3-trimethylindolin-2-yl)trimethinium-tetrafluoroborat nicht beständig [23a]. Die bessere Abschirmung der As=C-Bindung durch Äthylgruppen ermöglicht aber die Isolierung der analogen 1,3,3-Triäthyl-Verbindung [23b]. Ist aber wie in den [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsanen und -phosphanen bereits eine voluminöse tert.-Butylgruppe vorhanden, muß der Substituent am Heteroatom klein werden, damit überhaupt ein zu Di- oder Polymerisation führender Angriff einer zweiten Molekel möglich ist. Bei den Phosphanen dimerisiert nur die Wasserstoff-Verbindung; das gebildete 2,4-Di(tert.-butyl)-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diphosphetan ist wegen sterischer Wechselwirkungen jedoch instabil und zerfällt beim Lösen wieder langsam in die monomeren Einheiten [5, 24]. Wegen der längeren As-C-Abstände sollte in den entsprechenden 2,4-Di(tert.-butyl)-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetanen Raum für voluminösere Substituenten am Arsenatom sein.

Setzt man Methyl- **2a** und Äthyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsan **2b** längere Zeit dem Tageslicht aus, verschwindet die charakteristische rötliche Farbe des Monomeren, und es scheiden sich farblose Kristalle ab. Beim Bestrahlen der Verbindung mit einer UV-Lampe ist die Reaktion bereits nach wenigen Stunden beendet. Unter Lichtausschluß sind jedoch beide Alkyliidenarsane bei Raumtemperatur über Monate hinweg beständig; auch beim Erwärmen auf

150°C beobachtet man in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine Veränderungen. Bei noch höheren Temperaturen tritt Zersetzung ein. Nach den kryoskopisch in Benzol bestimmten Molekulargewichten und den massenspektroskopischen Untersuchungen haben sich die Dimeren 1,3-Dimethyl- **9a** und 1,3-Diäthyl-2,4-di-(tert.-butyl)-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetan **9b** gebildet (4).



In den ^{13}C -NMR-Spektren von **9a** und **9b** treten die für Alkyldenarsane charakteristischen Resonanzen bei tiefem Feld (**2a**: $\delta=236,0$; **2b**: $\delta=234,0$ ppm) nicht mehr auf; die chemischen Verschiebungen der Ringkohlenstoffatome sind mit 67,5 und 69,5 ppm wesentlich kleiner (Tab.1). Die ^{29}Si -NMR-Resonanzen verschieben sich aus dem für [2,2-Dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]-arsane **2** charakteristischen Bereich um annähernd 10 ppm zu höherem Feld (**9a**: $\delta=24,0$; **9b**: $\delta=23,2$ ppm). Bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung erscheinen aber auch die Signale der Alkyl- und Arylbis(trimethylsilyl)-arsane sowie der (2,2-Dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **1** [1], so daß wir anfänglich eine 1,3-Dioxetan-Bildung mit Trimethylsilylgruppen an den Arsenatomen nicht völlig ausschließen konnten. Weiterführende Untersuchungen zeigen aber,



daß 1,3-Diarsetane vorliegen. **9a** wurde röntgenstrukturanalytisch untersucht; die beiden Methylgruppen an den Arsenatomen stehen mit den Trimethylsiloxygruppen auf der einen, die tert.-Butylgruppen auf der anderen Seite des Diarseantrings. Weitere Ergebnisse können der anschließenden Publikation entnommen werden [25]. Nach Betrachtungen am Molekülmodell sollten auch in **9b** die Substituenten am Ring in gleicher Weise angeordnet sein. NMR-spektroskopische Untersuchungen führen zum gleichen Ergebnis: Ein am 300 MHz-Gerät aufge-

nommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die tert.-Butyl- und Trimethylsilylgruppen je ein Singulett sowie im Äthylbereich ein Triplett und ein Quartett (A_2X_3 -Spektrum). Diese Äquivalenz der Wasserstoffatome aus der prochiralen Methylen-Gruppe erlaubt Aussagen über die Konfiguration des Dimeren. Sie schließt zum einen die Bildung von 1,3-Dioxetanen und 1,2-Diarsetanen weitgehend aus, da wegen der asymmetrisch substituierten Arsenatome in **10** und **11** die Wasserstoffatome diastereotop sein sollten. Zum anderen weist sie auf die Anwesenheit einer Spiegelebene hin, die die Wasserstoffatome der Methylengruppe ineinander überführt. Demnach sollte das angegebene Spektrum nur dann auftreten, wenn die Verbindung, wie in (4) bereits gezeigt, C_{2v} -Symmetrie besitzt. Die nun noch mögliche Konfiguration **12** mit den Äthyl- und tert.-Butylgruppen auf der gleichen Seite des Diarsetanrings scheidet wegen zu großer sterischer Wechselwirkungen aus.

1,3-Diphosphetane und 1,3-Diarsetane sowie die verwandten 1,3-Diazadiphosphetidine und 1,3-Diazadiarsetidine sind bisher wenig untersucht worden. Die Bildung von 1,3-Diphosphetanen aus Alkylidenphosphanen wurde bereits erwähnt; 2,2,4,4-Tetraacarbalkoxy-1,3-diarsetane konnten von BERGERHOFF u. Mitarb. [26] aus Alkyl- oder Aryldichlorarsanen und Malonsäureestern in Gegenwart einer Base synthetisiert werden. Die Autoren erhielten jedoch keinen Hinweis auf eine Dissoziation und die Bildung von Alkylidenarsanen. Mehrere Arbeitskreise ([27–29]; s. auch [30, 31]) haben die Dimerisation von Amino-iminophosphanen zu 1,3,2,4-Diazadiphosphetidinen untersucht; an 2-Phosphatetrazenen beobachteten SCHERER und GLÄSSEL [28] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zwischen 100 und 170°C ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen Mono- und Dimeren. Aus noch unbekanntenen Gründen sind die monomeren Amino-iminoarsane nicht bekannt; beim Versuch ihrer Synthese durch Erhitzen von Bis[bis(trimethylsilyl)amino]fluorarsan auf 150°C erhielten NRECKE u. Mitarb. [32] nur das dimere 1,3-Diazadiarsetidin. 1,2- und 1,3-Disiletane bilden sich bei der Dimerisation instabiler Alkylidensilane [20, 33].

Durch die bereits erwähnte Röntgenstrukturanalyse [25] sind die Bindungsabstände und -winkel von **9a** bekannt. Die längeren endocyclischen As—C-Abstände unterscheiden sich von den exocyclischen um 0,09 Å und weisen auf eine beträchtliche Ringspannung hin. In Übereinstimmung mit diesem Befund bilden sich aus den 1,3-Diarsetanen **9a** und **9b** die monomeren Alkylidenarsane zurück, wenn die Verbindungen in der Schmelze längere Zeit erwärmt werden. Im Gegensatz zu den 2-Phosphatetrazenen [28] konnten wir die Einstellung eines Gleichgewichts nicht beobachten.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über LiAlH_4 destilliert; als Schutzgas diente getrocknetes Reinstargon. Die Werte aus den Elementaranalysen und die kryoskopisch in Benzol bestimmten Molekulargewichte stehen in Tab. 3; die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR- sowie die IR-Daten sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Tab. 4 enthält Angaben zu den Massenspektren.

Synthese der Alkyl- und Aryl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsilyloxy)propyliden]arsane **2**.

Die in [1] beschriebenen Alkyl- und Aryl-(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsane **1** werden im Vakuum auf die angegebenen Temperaturen erwärmt; die Bildung von **2** ist nach den genannten Reaktionszeiten beendet. Mit Ausnahme der lichtempfindlichen Methyl- **2a** und Äthyl-Verbindung **2b** können die Alkylidenarsane destillativ oder durch Umkristallisieren aufgearbeitet werden. Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ.

Tabelle 3 Elementaranalysen: As und Si; Molekulargewichte kryoskopisch in Benzol

		2 a	2 b	2 c	2 d	2 e
		$C_6H_{21}OAsSi$	$C_{16}H_{33}OAsSi$	$C_{11}H_{25}OAsSi$	$C_{12}H_{27}OAsSi$	$C_{15}H_{35}OAsSi$
As	ber.	30,2%	28,6%	27,1%	25,8%	23,1%
	gef.	30,3%	28,0%	27,3%	25,2%	23,2%
Si	ber.	11,3%	10,7%	10,2%	9,7%	8,7%
	gef.	11,0%	10,1%	9,9%	9,4%	8,6%
M.G.	ber.	248,26	262,29	276,32	290,34	324,36
	gem.	243	259	274	288	320
		2 f	2 g	9 a	9 b	
		$C_{14}H_{23}OAsSi$	$C_{17}H_{35}O_2As_2Si_2$	$C_{18}H_{41}O_4As_2Si_2$	$C_{20}H_{49}O_2As_2Si_2$	
As	ber.	24,1%	31,2%	30,2%	28,6%	
	gef.	23,8%	31,5%	30,5%	28,2%	
Si	ber.	9,1%	11,7%	11,3%	10,7%	
	gef.	9,0%	11,4%	10,9%	10,6%	
M.G.	ber.	310,33	480,49	496,52	524,58	
	gem.	308	476	488	512	

2 a ($R=CH_3$): 9,9 g (39,9 mmol) **1 a**; 5 h bei 80°C; rötliche Flüssigkeit.

2 b ($R=C_2H_5$): 11,5 g (43,8 mmol) **1 b**; 20 h bei 70°C; rötliche Flüssigkeit.

2 c [$R=(CH_3)_2CH$]: 5,3 g (19,2 mmol) **1 c**; 15 h bei 75°C; Kp. 32–35°C/1 · 10⁻³ Torr; rötliche Flüssigkeit.

2 d [$R=(CH_3)_3C$]: 11,3 g (38,9 mmol) **1 d**; 15 h bei 75°C; Kp. 38–40°C/1 · 10⁻³ Torr; rötliche Flüssigkeit.

2 e ($R=C_6H_5-CH_2$): 8,3 g (25,6 mmol) **1 e**; 24 h bei 75°C; Kp. 68–70°C/1 · 10⁻³ Torr; rötliche Flüssigkeit.

2 f ($R=C_6H_5$): 23,3 g (75,1 mmol) **1 f**; 12 h bei 50°C; Kp. 82–86°C/5 · 10⁻² Torr; rötliche Flüssigkeit.

2 g ($R=1/2 CH_2$): 9,85 g (20,5 mmol) Bis[(2,2-dimethylpropionyl)trimethylsilylarsano]methan **1 g** werden 10 h auf 80°C erwärmt. Nach dem Umkristallisieren der hochviskosen roten Flüssigkeit aus Cyclopentan (+20°/–78°C) erhält man schwach rötliche Kristalle, die durch Vakuumsublimation weiter gereinigt werden. Schmp.: 43°C (im abgeschmolzenen Röhrchen). Ausbeute: 9,2 g (19,2 mmol); 93%.

2 h [$R=(CH_3)_3Si$]: 15,5 g (50,6 mmol) (2,2-Dimethylpropionyl)bis(trimethylsilyl)arsan **1 h** werden 12 h auf 70°C erwärmt. Nach der Vakuumdestillation erhält man 14,5 g einer tief dunkelroten Flüssigkeit. Kp. 60°C/1 · 10⁻³ Torr. Die NMR-Spektren zeigen neben den Signalen von **2 h** weitere Resonanzen.

Synthese der 1,3-Diarsetane **9 a** und **9 b**

2,4-Di(tert.-butyl)-1,3-dimethyl-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetan **9 a**. 5,8 g (23,4 mmol) Methyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsan **2 a** werden in einem Schlenkgefäß 8 h mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (OSRAM HNS 12 Oz) bestrahlt. Nach dem Umkristallisieren des festen, weißen Rohprodukts aus Cyclopentan (+20°/–34°C) erhält man farblose, oxydations- und hydrolyseempfindliche Kristalle. Schmp.: 94–96°C (im abgeschmolzenen Röhrchen). Ausbeute: 5,0 g (10,1 mmol); 86%.

1,3-Diäthyl-2,4-di(tert.-butyl)-2,4-bis(trimethylsiloxy)-1,3-diarsetan **9 b**. 7,3 g (27,8 mmol) Äthyl-[2,2-dimethyl-1-(trimethylsiloxy)propyliden]arsan **2 b** werden wie oben bestrahlt; das Rohprodukt wird in gleicher Weise aufgearbeitet. Schmp.: 123°C (im abgeschmolzenen Röhrchen). Ausbeute: 6,9 g (13,1 mmol); 95%. Farblose Kristalle.

Tabelle 4 Molekülmassen und charakteristische Bruchstücke. Aufnahmebedingungen wie in [1].

2 a	$C_8H_{21}OAs^{28}Si$	M^+	gem. 248,0577	ber. 248,0577	68%		
	$C_8H_{18}OAs^{28}Si$		gem. 233,0343	ber. 233,0343	14%		
	$C_6H_{16}O^{28}Si$		gem. 158,1126	ber. 158,1127	100%		
	$C_7H_{18}O^{28}Si$		gem. 143,0891	ber. 143,0892	38%		
2 b	$C_{10}H_{23}OAs^{28}Si$	M^+	gem. 262,0732	ber. 262,0734	93%		
	$C_8H_{18}OAs^{28}Si$		gem. 233,0343	ber. 233,0343	23%		
	$C_6H_{16}O^{28}Si$		gem. 158,1126	ber. 158,1127	100%		
	$C_8H_{18}OAs^{28}Si$		gem. 148,9763	ber. 148,9768	15%		
	$C_7H_{18}O^{28}Si$		gem. 143,0891	ber. 143,0892	38%		
2 c	$C_{11}H_{25}OAs^{28}Si$	M^+	gem. 276,0890	ber. 276,0890	55%		
	$C_8H_{18}OAs^{28}Si$		gem. 233,0340	ber. 233,0343	20%		
	$C_7H_{16}OAs^{28}Si$		gem. 219,0187	ber. 219,0186	6%		
	$C_6H_{16}O^{28}Si$		gem. 158,1126	ber. 158,1127	100%		
	$C_7H_{18}O^{28}Si$		gem. 143,0891	ber. 143,0892	53%		
2 d	$C_{12}H_{27}OAs^{28}Si$	M^+	gem. 290,1049	ber. 290,1047	33%		
	$C_8H_{18}OAs^{28}Si$		gem. 234,0419	ber. 234,0422	14%		
	$C_6H_{16}O^{28}Si$		gem. 158,1127	ber. 158,1127	100%		
	$C_7H_{18}O^{28}Si$		gem. 143,0891	ber. 143,0892	12%		
2 e	$C_{13}H_{29}OAs^{28}Si$	M^+	gem. 324,0888	ber. 324,0890	26%		
	C_8H_7As		gem. 165,9762	ber. 165,9763	100%		
	$C_6H_{16}O^{28}Si$		gem. 159,1205	ber. 159,1205	48%		
	C_7H_7		gem. 91,0547	ber. 91,0548	52%		
2 f	$C_{14}H_{33}OAs^{28}Si$	M^+	gem. 310,0729	ber. 310,0734	64%		
	$C_8H_{18}O^{28}Si$		gem. 158,1127	ber. 158,1127	100%		
	$C_7H_{16}O^{28}Si$		gem. 143,0871	ber. 143,0892	55%		
2 g	$C_{17}H_{35}O_2As_2^{28}Si_2$	M^+	gem. 480,0849	ber. 480,0842	10%		
	$C_{12}H_{29}OAs_2^{28}Si_2$		gem. 395,0192	ber. 395,0189	2%		
	$C_9H_{20}OAs^{28}Si$		gem. 247,0501	ber. 247,0499	29%		
	$C_8H_{11}As_2^{28}Si$		gem. 236,9070	ber. 236,9062	3%		
	$C_6H_{16}O^{28}Si$		gem. 158,1125	ber. 158,1127	100%		
	$C_7H_{18}O^{28}Si$		gem. 143,0894	ber. 143,0892	24%		
	$C_{11}H_{27}OAs^{28}Si_2$		gem. 306,0825	ber. 306,0816	100%		
2 h	$C_8H_{27}As^{28}Si_3$	M^+	gem. 294,0638	ber. 294,0637	32%		
	$C_{10}H_{21}OAs^{28}Si_2$		gem. 291,0594	ber. 291,0582	8%		
	$C_7H_{18}OAs^{28}Si_2$		gem. 249,0119	ber. 249,0112	26%		
	$C_6H_{16}As^{28}Si_2$		gem. 221,0159	ber. 221,0163	88%		
	$C_6H_{18}O^{28}Si$		gem. 158,1126	ber. 158,1127	50%		
	$C_7H_{18}O^{28}Si$		gem. 143,0888	ber. 143,0892	25%		
	9 a		$C_{18}H_{45}O_2As_2^{28}Si_2$	M^+	gem. 496,1161	ber. 496,1155	10%
			$C_8H_2OAs^{28}Si$		$M^+/2$	gem. 248,0576	ber. 248,0578
$C_8H_{18}OAs^{28}Si$		gem. 233,0340	ber. 233,0343			14%	
$C_6H_{16}OAs^{28}Si$		gem. 178,9890	ber. 178,9873			10%	
$C_6H_{18}O^{28}Si$		gem. 158,1122	ber. 158,1127			80%	
9 b	$C_{20}H_{49}O_2As_2^{28}Si_2$	M^+	gem. 524,1468	ber. 524,1468	12%		
	$C_{10}H_{23}OAs^{28}Si$		$M^+/2$	gem. 262,0740	ber. 262,0734	100%	
	$C_8H_{18}OAs^{28}Si$			gem. 233,0342	ber. 233,0343	23%	
	$C_6H_{18}O^{28}Si$			gem. 158,1123	ber. 158,1127	54%	
	$C_8H_{17}O^{28}Si$			gem. 137,1049	ber. 137,1049	28%	

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] II. Mitteilung: G. BECKER u. G. GUTEKUNST, Z. anorg. allg. Chem. **470**, 131 (1980).
 [2] G. BECKER u. G. GUTEKUNST, Angew. Chem. **89**, 477 (1977).

- [3] G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 66 (1977); Literaturzitate [4] bis [7].
- [4] a) G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **423**, 242 (1976); b) G. BECKER, Z. anorg. allg. Chem. **430**, 66 (1977); c) R. APPEL u. V. BARTH, Angew. Chem. **91**, 497 (1979).
- [5] G. BECKER, M. RÖSSLER u. W. UHL, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [6] K. ISSLEIB, H. SCHMIDT u. H. MEYER, J. Organomet. Chem. **160**, 47 (1978); s. auch: G. BECKER, u. O. MUNDT, Z. anorg. allg. Chem. **462**, 130 (1980).
- [7] J. HEINICKE u. A. TZSCHACH, J. Organomet. Chem. **166**, 175 (1979).
- [8] G. MÄRKL u. F. LIEB, Tetrahedron Lett. **1967**, 3489.
- [9] P. JUTZI, Angew. Chem. **87**, 269 (1975).
- [10] G. MÄRKL, Phosphorus and Sulfur and the Related Elements **3**, 77 (1977).
- [11] A. J. ASHE III, Acc. Chem. Res. **11**, 153 (1978); s. auch: M. J. GALLAGHER, The Heterocyclic Chemistry of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth, in International Review of Science: Organic Chemistry, Ser. II, Bd. 4, S. 301, 1975.
- [12] R. J. M. WEUSTINK, C. JONGSMA u. F. BICKELHAUPT, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **96**, 265 (1977); R. J. M. WEUSTINK, R. LOURENS u. F. BICKELHAUPT, Liebigs Ann. Chem. **1978**, 214; H. VERMEER, R. J. M. WEUSTINK u. F. BICKELHAUPT, Tetrahedron **35**, 155 (1979).
- [13] G. MÄRKL u. C. MARTIN, Tetrahedron Lett. **1973**, 4503; G. MÄRKL, H. BAIER u. C. MARTIN, Tetrahedron Lett. **1974**, 1977.
- [14] J. HEINICKE u. A. TZSCHACH, J. Organomet. Chem. **154**, 1 (1978).
- [15] G. MÄRKL u. R. LIEBL, Angew. Chem. **89**, 670 (1977); G. MÄRKL u. J. B. RAMPAL, Tetrahedron Lett. **1977**, 3449; G. MÄRKL, H. BAIER u. S. HEINRICH, Angew. Chem. **87**, 743 (1975); A. J. ASHE III, W. T. CHAN u. T. W. SMITH, Tetrahedron Lett. **1978**, 2537.
- [16] E. W. ABEL, I. W. NOWELL, A. G. J. MODINOS u. C. TOWERS, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1973**, 258.
- [17] G. THIOULET, R. POILBLANC, D. VOIGT u. F. MATHEY, Inorg. Chim. Acta **30**, L294 (1978); s. auch: G. THIOULET, F. MATHEY u. R. POILBLANC, Inorg. Chim. Acta **32**, L67 (1979).
- [18] T. C. KLEBACH, H. VAN DONGEN u. F. BICKELHAUPT, Angew. **91**, 423 (1979).
- [19] G. BECKER, A. MÜNCH, W. UHL u. H.-J. WESSELY, unveröffentlicht.
- [20] A. G. BROOK, J. W. HARRIS, J. LENNON u. M. EL SHEIKH, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 83 (1979).
- [21] B. K. HUNTER u. L. W. REEVES, Can. J. Chem. **46**, 1399 (1968); H. C. MARSMANN, Chemiker-Ztg. **97**, 128 (1973); A. BLASCHETTE, D. Rinne u. H. C. MARSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **420**, 55 (1976).
- [22] G. BECKER u. W. UHL, unveröffentlicht.
- [23] a) C. REICHARDT u. N. GAMON, unveröffentlicht; N. GAMON, Dissertation, Marburg 1979;
b) N. GAMON u. C. REICHARDT, Tetrahedron Lett. **1979**, 225.
- [24] G. BECKER u. W. UHL, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [25] G. BECKER u. G. GUTEKUNST, Z. anorg. allg. Chem. **470**, 157 (1980).
- [26] H.-J. PADBERG u. G. BERGERHOFF, Angew. Chem. **88**, 60 (1976); H.-J. PADBERG u. G. BERGERHOFF, J. Chem. Res. (S) **1978**, 252.
- [27] E. NIECKE, W. FLICK u. S. POHL, Angew. Chem. **88**, 305 (1976).
- [28] O. J. SCHERER u. W. GLÄSSEL, Chem. Ber. **110**, 3874 (1977).
- [29] E. NIECKE u. O. J. SCHERER, Nachr. Chem. Techn. **23**, 395 (1975).
- [30] W. ZEISS u. J. WEIS, Z. Naturforsch. **B 32**, 488 (1977).
- [31] W. ZEISS, CH. FELDT, J. WEIS u. G. DUNKEL, Chem. Ber. **111**, 1180 (1978).
- [32] E. NIECKE u. W. BITTER, Syn. React. Inorg. Metal-org. Chem. **5**, 231 (1975).
- [33] N. WIBERG u. G. PREINER, Angew. Chem. **89**, 343 (1977); s. auch: U. KLINGEBIEL u. A. MELLER, Angew. Chem. **88**, 304 (1976).

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1979.

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