

verkürzte NN-Einfach- und verlängerte NN-Doppelbindung aufweisen^[11] und so bezüglich des radikalischen Zerfalls der Stickstoffkette stabiler als Tetrazen sein. Das Umgekehrte ist für ein Tetrazen-Anion $\text{N}_4\text{H}_4^{\ominus}$ zu erwarten.

3. Die Strukturierung der ersten PE-Bande des Tetrazens (Abb. 1) sowie der Befund, daß für sp^2 -hybridisierte Amino-Stickstoffatome keine ausreichende Übereinstimmung von Rechnung und Experiment erzielt wurde, läßt sich als Hinweis auf das Vorliegen sp^3 -hybridisierter Stickstoffatome der Aminogruppen im Tetrazen werten.

Eingegangen am 2. Oktober,
in veränderter Form am 14. November 1974 [Z 143b]

CAS-Registry-Nummern:
trans-2-Tetrazen: 54410-57-0.

[1] 4. Mitteilung über das Tetrazen und seine Derivate. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 3. Mitteilung: *N. Wiberg, H. Bayer u. H. Bachhuber*, Angew. Chem. 87, 202 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 3 (1975).

[2] Spektrometer PS 16 der Fa. Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield (He(I)-Lampe, Ar/Xe-Eichung); Aufnahme bei ca. -20°C .

[3] a) *E. Haselbach u. E. Heilbronner*, Helv. Chim. Acta 53, 684 (1970); b) *D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle*: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970; c) *H. Stafast u. H. Bock*, Chem. Ber. 107, 1882 (1974).

[4] Die n_+ / n_- -Orbitalenergiedifferenz in Tetrazen ($\approx 3.3 \text{ eV}$) entspricht exakt derjenigen in Azomethan [3a].

[5] *J. Kröner, D. Proch, W. Fuß u. H. Bock*, Tetrahedron 28, 1585 (1972).

[6] a) *H. Suzuki*: Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules. Academic Press, New York 1967; b) *E. Haselbach u. A. Schmelzer*, Helv. Chim. Acta 54, 1575 (1971); 55, 1745 (1972).

[7] *J. Kröner*, unveröffentlicht.

[8] *J. Kröner u. H. Bock*, Chem. Ber. 101, 1922 (1968).

[9] *K. Wallenfels u. W. Dräger*, Tetrahedron 20, 1889 (1964); *M. Klessinger*, Theor. Chim. Acta 5, 251 (1966).

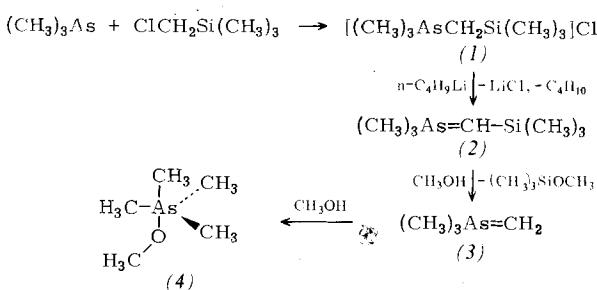
[10] Für eine ausgeprägte π -Wechselwirkung zwischen Azo- und Aminostickstoffatomen sprechen auch die Energieschwellen von 10–16 kcal/mol bei Rotation der Aminogruppen um die NN-Einfachbindung in substituierten Phenyltriazenen: *N. P. Marullo, C. B. Mayfield u. E. H. Wagen*, J. Amer. Chem. Soc. 90, 510 (1968); *N. Wiberg u. H. J. Pracht*, Chem. Ber. 105, 1399 (1972).

[11] *W. M. Tolles, D. W. Moore u. W. E. Thun*, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3476 (1966).

Tetramethylmethoxyarsoran, $(\text{CH}_3)_4\text{AsOCH}_3$

Von *Hubert Schmidbaur* und *Wolfgang Richter*^[*]

Verbindungen der Formel R_4AsX sind in der Regel streng ionisch aufgebaute Arsoniumsalze $\text{R}_4\text{As}^+\text{X}^-$ ^[11]. Tetramethylmethoxyarsoran (4) wurde hingegen jetzt als eine der außerordentlich wenigen Verbindungen des fünffach koordinierten Arsons mit kovalentem Bindungsprinzip gefunden und somit die Lücke zwischen Tetramethylmethoxyphosphoran^[2], $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$, und -stiboran^[3], $(\text{CH}_3)_4\text{SbOCH}_3$, geschlossen.



[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. W. Richter
Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

Zur Synthese^[10] benutzten wir die Methode der Entsilyleitung^[4] des korrespondierenden silyl-substituierten Arsen-Ylids (2)^[5] mit nachfolgender Addition von Methanol an das freie Trimethylmethylenarsoran (3)^[6].

Die Umsetzungen (2) \rightarrow (3) \rightarrow (4) können wie im entsprechenden Phosphor-System^[2, 4] entweder stufenweise oder als Eintopfreaktion, beide Male bei -20°C in Diäthyläther als Lösungsmittel, ausgeführt werden. (4) entsteht als farblose, destillierbare Flüssigkeit ($\text{Kp} = 38^\circ\text{C}/17 \text{ Torr}$) hoher chemischer Reaktivität. Die Verbindung raucht an der Luft und ist in feiner Verteilung selbstentzündlich. Ihre wäßrigen sowie alkoholischen Lösungen reagieren stark alkalisch, da sofort Tetramethylarsonium-hydroxid wird^[7].

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren toluolischer (oder benzolischer) Lösungen von (4) zeigen bei Raumtemperatur eine scheinbare Strukturäquivalenz der vier arsenständigen Methylgruppen. Erst bei sehr tiefen Temperaturen ist jedoch – wie beim Phosphoranologen^[2] – eine Aufspaltung der zugehörigen Linien in je zwei Singulettssignale (Flächenverhältnis 3:1) zu beobachten. Damit wird auch für (4) eine fluktuierende trigonal-bipyramidal Struktur nachgewiesen^[8] (Tabelle 1). Erstmals sind hier auch am Arsen axial (a) und äquatorial (e) gebundene Alkylgruppen des gleichen Moleküls unterscheidbar. Bei der homologen Antimonverbindung ist dies bisher nicht gelungen^[3].

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $(\text{CH}_3)_4\text{AsOCH}_3$ (4) in $[\text{D}_6]$ -Toluol, gemessen gegen TMS int. [ppm].

	T [°C]	δ (H_3CO)	δ (H_3CAs)
^1H	35	3.49	1.27
	-100	3.50	1.45 (e) 0.00 (a)
^{13}C	0	51.6	20.9
	-105	52.4	17.0 (e) 26.0 (a)

Wie bei $(\text{CH}_3)_4\text{POCH}_3$ überrascht der Befund, daß die Resonanz des axialen C-Atoms bei tieferem Feld beobachtet wird als die der drei äquatorialen C-Atome, während die H-Atome die umgekehrte Relation zeigen. Dieses Phänomen ist vermutlich im *trans*-Einfluß der Methoxygruppe begründet.

Die ^{13}C -Resonanzen der ylidischen C-Atome von (2) und (3) werden dagegen wie erwartet bei hohen Feldstärken registriert und bestätigen die Carbanion-Natur dieser Struktureinheiten^[9].

Eingegangen am 4. November,
in veränderter Form am 29. November 1974 [Z 153]

[1] *G. O. Doak u. L. D. Freedman*: Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth. Wiley-Interscience, New York 1970.

[2] *H. Schmidbaur, H. Stühler u. W. Buchner*, Chem. Ber. 106, 1238 (1973); 107, 1420 (1974); *Z. Anorg. Allg. Chem. 405*, 202 (1974).

[3] *H. Schmidbaur, J. Weidlein u. K. H. Mitschke*, Chem. Ber. 102, 4136 (1969).

[4] *H. Schmidbaur u. W. Trönicke*, Chem. Ber. 101, 595 (1968).

[5] *N. E. Miller*, Inorg. Chem. 4, 1458 (1965).

[6] *H. Schmidbaur u. W. Trönicke*, Inorg. Chem. 7, 168 (1968).

[7] *K. H. Mitschke u. H. Schmidbaur*, Chem. Ber. 106, 3645 (1973).

[8] *H. Schmidbaur, W. Buchner u. F. H. Köhler*, J. Amer. Chem. Soc. 96, 6208 (1974). Wir danken Herrn Dr. Köhler auch für die hier beschriebenen ^{13}C -NMR-Messungen.

[9] *H. Schmidbaur, W. Buchner u. D. Scheutzenow*, Chem. Ber. 106, 1251 (1973); *H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf u. F. H. Köhler*, ibid., im Druck.

[10] Anmerkung: (4) wurde inzwischen auch aus $(\text{CH}_3)_5\text{As}$ [7] und CH_3OH erhalten: *J. Weidlein*, persönliche Mitteilung.