

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 $N_4H_4^-$ 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 $n \rightarrow n^*$ -Orbitalenergie Differenz in Tetrazen ($\approx 3.3\text{ eV}$) entspricht exakt derjenigen in Azomethan [3a].

[5] J. Kroner, 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. Kroner, unveröffentlicht.

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

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

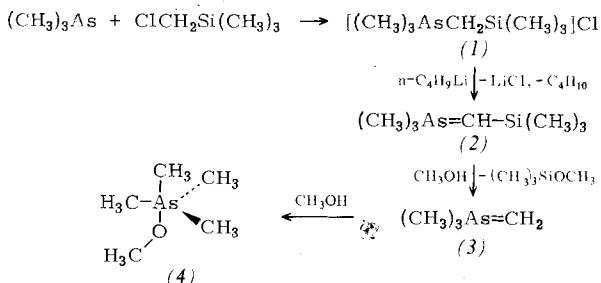
[10] Für eine ausgeprägte π -Wechselwirkung zwischen Azo- und Aminostickstoffatomen sprechen auch die Energieschwellen von 10–16 kcal/mol bei Rotation der Aminogruppen um die NN-Einfachbindung in substituierten Phenyltriazenen: N. P. Marullo, C. B. Mayfield u. E. H. Wagener, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 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 $R_4\text{AsX}$ sind in der Regel streng ionisch aufgebaute Arsoniumsalze $R_4\text{As}^+\text{X}^-$ ^[1]. Tetramethylmethoxyarsoran (4) wurde hingegen jetzt als eine der außerordentlich wenigen Verbindungen des fünffach koordinierten Arsens 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 Entsilylierung^[4] des korrespondierenden silyl-substituierten Arsenylids (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 ($K_p = 38^\circ\text{C}/17\text{ Torr}$) 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 gebildet 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 Phosphoranalog^[2] – eine Aufspaltung der zugehörigen Linien in je zwei Singulettsignale (Flächenverhältnis 3:1) zu beobachten. Damit wird auch für (4) eine fluktuierende trigonal-bipyramidale 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 $[\text{D}_8]$ -Toluol, gemessen gegen TMS int. [ppm].

	T [$^\circ\text{C}$]	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. Tronich, *Chem. Ber.* 101, 595 (1968).

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

[6] H. Schmidbaur u. W. Tronich, *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. Scheutzwow, *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 $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ [7] und CH_3OH erhalten: J. Weidlein, persönliche Mitteilung.