

Fig. 1. Struktur von 2 im Kristall. Oben: Aufsicht; Unten: Seitenansicht [5]. Die Numerierung der Atome folgt nicht den IUPAC-Regeln, sondern den Erfordernissen der Röntgen-Strukturanalyse.

Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 2. Geschätzte Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Si1C11	1.891(1)	Si1C1C2	127.73(9)
Si1C11	1.855(2)	Si1C1C6	112.52(9)
Si1C12	1.868(2)	Si2C2C1	128.46(9)
Si1C13	1.861(2)	Si2C2C3	111.06(9)
Si2C2	1.907(1)	C2C1C6	119.75(11)
Si2C21	1.859(2)	C1C2C3	120.05(11)
Si2C22	1.865(2)	C2C3C4	118.07(12)
Si2C23	1.864(2)	C1C6C5	118.32(11)
C1C2	1.397(2)	C3C4C5	122.01(11)
C2C3	1.436(2)	C4C5C6	121.74(11)
C1C6	1.441(2)	C5C4C8	90.22(10)
C3C4	1.359(2)	C4C5C7	90.14(10)
C5C6	1.356(2)	C5C7C8	89.89(10)
C4C5	1.397(2)	C4C8C7	89.72(10)
C4C8	1.513(2)	C7C8C9	124.02(12)
C5C7	1.512(2)	C8C7C9'	124.04(11)
C7C8	1.407(2)	C8C9C7'	111.94(12)
C8C9	1.385(2)	C3C4C8	147.58(13)
C7C9'	1.385(2)	C6C5C7	147.91(12)
		C4C8C9	146.10(12)
		C5C7C9'	145.96(12)

Vergleich zu den entsprechenden Bindungen in Biphenylen -, fast so kurz wie die CC-Bindung in Benzol selbst. Drittens, der reaktive, zentrale sechsgliedrige Ring zeigt fast keine Bindungsalternanz; er ist am besten als ein System aus zwei Alleleinheiten zu beschreiben, zwischen denen eine starke Wechselwirkung besteht.

Struktur und Reaktivität von 2 zeigen deutlich, daß Multiphenylene nicht einfach verlängerte Biphenylene sind, sondern neuartige π -Systeme mit ungewöhnlichen Eigenschaften.

Eingegangen am 18. Mai,
ergänzt am 19. September 1983 [Z 390]

CAS-Registry-Nummern:
2: 87710-30-3 / 3: 87884-51-3.

[1] B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 502.

- [2] J. W. Barton, D. J. Rowe, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 299.
[3] K. P. C. Vollhardt, *Pure Appl. Chem.* 52 (1980) 1645; R. P. Thummel, *Isr. J. Chem.* 22 (1982) 11.
[4] M. Rabinovitz, I. Willner, A. Minsky, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 298.
[5] Monoklin, $P2_1/c$, $a = 6.6856(9)$, $b = 9.5412(9)$, $c = 25.1327(29)$ Å, $\beta = 96.446(10)^\circ$, $V = 1593.0(6)$ Å³ bei 25°C, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.074$ g cm⁻³, $\mu_{\text{ber.}} = 1.96$ cm⁻¹; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator); $3^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$; 4169 beobachtete Reflexe, davon 3650 mit $F^2 > 3\sigma(F^2)$, $R = 3.87$, $R_w = 5.62$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50611, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] a) K. P. Moder, E. N. Duesler, N. J. Leonard, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 289; b) A. Yokozeki, C. F. Wilcox, Jr., S. H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1026; c) W. Winter, T. Butters, *Acta Crystallogr. B* 37 (1981) 1524.

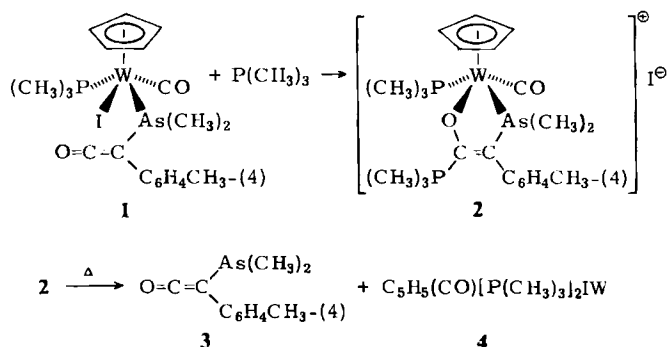
Ein Arsanylketen durch Eliminierung aus einem Oxaarsawolframacyclopentenkomplex**

Von Fritz Roland Kreißl*, Mathias Wolfgruber und Werner Sieber

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Arsen- und phosphorsubstituierte Ketene ließen sich bisher mit organisch-chemischen Methoden^[2] nicht erhalten, während ihre Herstellung in der Koordinationssphäre von Wolfram bereits in größerer Zahl gelang^[3]. Die Ablösung und Isolierung des intakten Kettenliganden sollte somit eine reizvolle Aufgabe sein.

Mit Kohlenmonoxid (100°C/60 bar) ließ sich der Kettenligand aus 1 zwar unter Bildung von η^5 -C₅H₅(CO)₂[P(CH₃)₃]WHal abspalten, jedoch nicht unzerlegt nachweisen. Hingegen führte der Versuch, Phosphanyl- und Arsanylketenliganden mit Trimethylphosphan zu verdrängen, zunächst unter Angriff des Phosphans am zentralen Kettenkohlenstoff zu kationischen Phospha- bzw. Arsawolframaheterocyclen^[4] vom Typ 2. Massenspektroskopische Befunde (FD) wiesen jedoch auf die Möglichkeit einer thermischen Freisetzung des ursprünglichen Kettenliganden hin. Im Falle der Arsenverbindung 2 konnte diese Reaktion nun erstmals im präparativen Maßstab nachvollzogen werden. In siedendem Toluol bildete sich nahezu quantitativ neben dem Wolframkomplex 4 das neuartige Arsanylketen 3^[5].



Das überraschend stabile Keten 3 ist ein gelbes, „kako-dylartig“ riechendes Öl, das IR-, ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und massenspektroskopisch charakterisiert wurde. Die

[*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Übergangsmetallketenverbindungen, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 15. Mitteilung: [1].

spektroskopischen Daten für die freie und die komplexgebundene Keteneinheit unterscheiden sich nur geringfügig (Tabelle 1). Die erwartete Hochfeldverschiebung aller NMR-Signale von **3** im Vergleich zu **1** wirkt sich naturgemäß bei der $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe am stärksten aus.

Tabelle 1. IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten von **1** und **3**.

		1	3
IR (in CH_2Cl_2)	$\nu(\text{C}=\text{O})$	2095 vs	2074 vs
		cm^{-1}	
^1H -NMR	C_6H_4	7.30 s, 4 H	7.17 s, 4 H
(in CD_2Cl_2 , δ -Werte rel. $\text{CDCl}_3 = 5.4$)	AsCH_3	1.89 d, 6 H, $J = 3.0$ Hz	1.26 s, 6 H
	CH_3	2.47 s, 3 H	2.38 s, 3 H
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR	CO-Keten	182.90	183.77
(in CD_2Cl_2 , δ -Werte rel. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.2$)	C-Keten	31.26	28.80
	C_6H_4	137.91–125.56	134.88–127.41
	CH_3	21.44	21.45
	AsCH_3	15.51	11.08

Das Massenspektrum von **3** (EI, 70 eV), das bereits in den Spektren von **1** und **2** enthalten war, zeigt als Basispeak das Molekülion, dessen Fragmentierung mit der sukzessiven Abspaltung eines Methylradikals sowie eines Kohlenmonoxidmoleküls eingeleitet wird.

Eingegangen am 18. Mai 1983 [Z 389]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

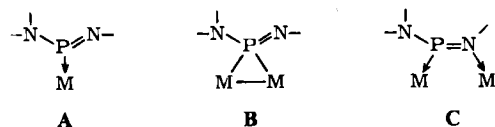
- [1] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 252 (1983) C 39.
[2] S. Patai: *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds, Part 1 und 2*, Wiley, Chichester 1980.
[3] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber, H. G. Alt, *Angew. Chem.* 95 (1983) 159; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 149; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 148; M. Wolfgruber, W. Sieber, F. R. Kreißl, *Chem. Ber.*, im Druck.
[4] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. Sieber, *Organometallics* 2 (1983) 1266.
[5] Eine Suspension von 1.7 g (2.16 mmol) **2** in 40 mL Toluol wird unter Rückfluß bis zur vollständigen Auflösung erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels extrahiert man das Keten **3** mit Pentan. Gelbes Öl, Ausb. 0.43 g (86%). Molmasse ber. 236.018, gef. 236.019 (MS, ^{12}C , ^1H , ^{16}O). Der im Rückstand befindliche Komplex **4** läßt sich durch Chromatographie an Silicagel (CH_2Cl_2) reinigen. Rotbraunes Pulver, Ausb. 0.97 g (82%).

N,P-Koordination eines Amino(imino)phosphans**

Von Otto J. Scherer*, Jürgen Kerth, Ralf Anselmann und William S. Sheldrick

Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

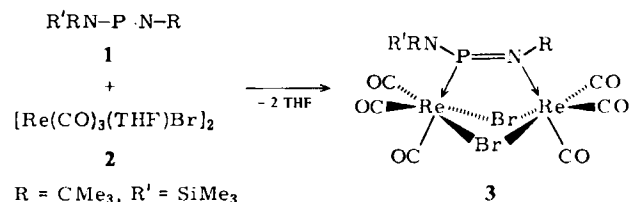
Von den drei denkbaren Koordinationsmöglichkeiten A–C der Amino(imino)phosphane >N-P=N- wurden bisher nur Typ A^[1a,b] und B^[1c] verifiziert.



[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, J. Kerth, R. Anselmann, Prof. Dr. W. S. Sheldrick
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie durch ein Promotionsstipendium für J. K. unterstützt.

3, eine Verbindung vom Typ C, bei der das Amino(imino)phosphan **1** als Vierelektronendonator über das Imino-N- und das P-Atom koordinativ verbrückend an zwei Rheniumatome gebunden ist, konnten wir nun aus **1** und **2** herstellen.



3^[4] bildet gelb-orange, hydrolyseempfindliche Kristalle, die in Benzol und CH_2Cl_2 gut, in Ether mäßig und in Pentan schwer löslich sind.

Die Kristallstrukturanalyse^[5] zeigt (Fig. 1), daß durch die μ, η^1, η^1 -Koordination des P=N-Molekülteils *trans*-**1** zu *cis*-**1** isomerisiert. Während sich dabei der NPN-Winkel von 104.9° ^[2] auf 122.6° aufweitet, bleiben die PN-Bindungslängen nahezu unverändert.

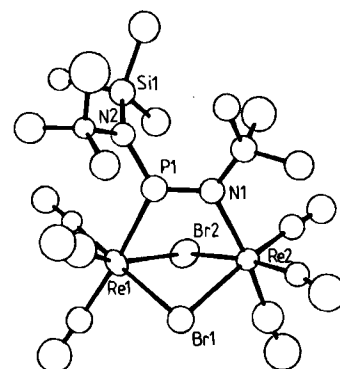


Fig. 1. Struktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–N1 1.56(2), P1–N2 1.66(2), P1–Re1 2.481(6), Re1–Br1 2.626(2), Re1–Br2 2.578(3), Re2–Br1 2.625(2), Re2–Br2 2.631(2), N1–Re2 2.21(2), Re1...Re2 3.603(1), N1–P1–Re1 111.9(7), N1–P1–N2 122.6(9), P1–N1–Re2 119.7(9), P1–N1–C11 121(1), Br1–Re1–Br2 83.74(9), Br1–Re2–Br2 82.75(9), Re1–Br1–Re2 86.67(5), Re1–Br2–Re2 87.53(7). Diederwinkel zwischen den Flächen Re1Br1Br2 und Re2Br1Br2 134.4; Winkelsumme an P1: 356.0, N1: 359.7, N2: 359.1.

3 ist das erste Beispiel, bei dem in der Substanzklasse $\text{Re}_2(\mu\text{-Br})_2(\text{CO})_6(\mu\text{-Ph}_n\text{E-EPh}_n)$, $\text{E} = \text{P}$, $n = 2$ ^[3a]; $\text{E} = \text{S}$, Se oder Te , $n = 1$ ^[3b], der Ligand mit E–E-Brücke durch einen solchen mit Vierelektronendonator-Doppelbindungssystem (>P=N-) ersetzt ist. Die drastische Abstandsverkürzung ($2.308(6) \rightarrow 1.56(2)$ Å) beim Übergang von der P–P^[3a] zur P=N-Brücke gleicht das Molekül dadurch aus, daß sich das $\text{Re}(\mu\text{-Br})_2\text{Re}$ -Fragment deutlich stärker um die Br–Br-Linie faltet (Winkel zwischen den Normalen auf die ReBr_2 -Ebenen $= 45.6^\circ$ bei **3** und 23.4° beim P–P-Derivat^[3a]), der Re...Re-Abstand kürzer wird (**3**: 3.603(1), P–P-Derivat: 3.890(1) Å^[3a]) und somit die beiden kantenverknüpften, verzerrten Oktaeder deutlich stärker zur Flächenverknüpfung hin orientiert sind (Re...Re-Abstand beim Br-flächenverknüpften $[(\text{OC})_3\text{Re}(\mu\text{-Br})_2\text{Re}(\text{CO})_3]^-$: 3.46 Å^[3c]).

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal^[4b] (200 MHz, CD_2Cl_2 , H_3PO_4 ext.) von **3** (mit dem *cis*-**1**-Liganden) ist mit $\delta = 303.4$ gegenüber dem des freien Liganden *trans*-**1** (327.5 ^[4a]) nur geringfügig hochfeldverschoben.

Eingegangen am 8. Juli,
ergänzt am 10. August 1983 [Z 456]