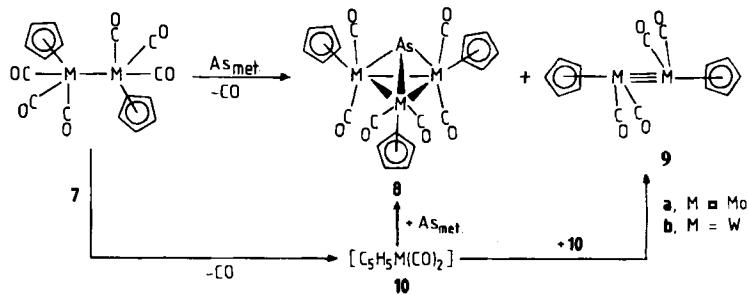


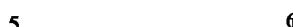
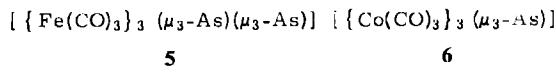
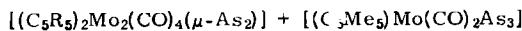
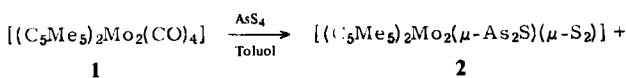
- [8] Lösungsmittel-H/D-Isotopeneffekt charakteristisch für $^1\text{O}_2$ -Reaktion (vgl. [5]).
- [9] Arbeitsvorschrift (Aufbau des Photolyseexperiments siehe [5]): 90 mg 1, 4.5 mg KCN, 0.10 mg Methylenblau in 2.5 mL CD_3OD , -70°C (Kühlbadtemperatur), O_2 (1 atm): 45 min bestrahlen; aufwärmen ($\rightarrow\text{RT}$), dann eindampfen; Trennung (HPLC: Kieselgel-RP8, 7 μm ; $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ (9:2:1); Detektion bei 510 nm; Retention: 1/5b/5a = 6.4/14.0/16.9 min); trocken (RT); 5a und 5b aus CH_3OH mit Aceton ausfällen und trocken (RT, Hochvakuum, 3 d): 9.3 mg 5a; 22.2 mg 5b; daneben: 28 mg 1 (kristallisiert aus $\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$).
- [10] $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (4:1); 6 d, Rückfluß, N_2 (Veresterung 1 \rightarrow 2 vgl. [4]): 5a \rightarrow 3a (15%); 5b \rightarrow 3b (53%).
- [11] N. J. Lewis, R. Nussberger, B. Kräutler, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 736.
- [12] Siehe z. B. E. J. Corey, N. J. Copper, M. L. H. Green, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74 (1977) 811.



Synthese und Struktur von $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{M}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-As})]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$), übergangsmetallstabilisierte Arsantrylverbindungen**

Von Klaus Blechschmitt, Heike Pfisterer, Thomas Zahn und Manfred L. Ziegler*

Bei der Umsetzung des Molybdänkomplexes 1 mit As_4S_4 in Toluol entstehen neben der Verbindung 2 die Spezies 3a und 4 mit einem Mo_2As_2 - bzw. MoAs_3 -Gefüge^[1]. Die Mo_2As_2 -Einheit wurde auch in dem Cyclopentadienylkomplex 3b, R = H, röntgenographisch nachgewiesen^[2]. Damit fehlt in der homologen Reihe $\text{As}_n\text{Mo}_{4-n}$ (n = 0-4) lediglich das Glied AsMo_3 . Verbindungen mit $\mu_3\text{-As}$ -Brückenatomen in Übergangsmetallclustern sind bisher nur in dem Eisen- bzw. Cobaltkomplex 5^[3] bzw. 6^[4] gefunden worden. In ihnen liegt eine trigonal-pyramidal Anordnung vor^[5].



Wir haben nun in einer überraschend einfachen Reaktion die Cluster 8a,b aus den zweikernigen Komplexen 7a,b und metallischem Arsen gewonnen^[6] und durch Elementaranalyse, spektroskopische Daten^[7] sowie 8a durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[8] eindeutig charakterisiert. Die Herstellungsweise für diese Cluster mit einer Mo_3As - bzw. W_3As -Einheit überrascht vor allem deswegen, weil die Arsantrylderivate 5 und 6 nur über die AsX_3 -Verbindungen (5: X = F; 6: X = Cl, Br, I) zugänglich sind. 8a und 8b entstehen in 65 bzw. 40% Ausbeute (bezogen auf 7a,b) neben 9a,b ($\approx 15\%$) beim Erhitzen unter Rückfluß in *p*-Xylol. Dies läßt den Schluß zu, daß nach homolytischer Dissoziation von 7 und CO-Abspaltung intermedial die Radikale 10a,b entstehen, die dann mit Arsen zu den Verbindungen 8 weiterreagieren oder zu den Spezies 9 dimerisieren^[9].

[*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, K. Blechschmitt, Dr. H. Pfisterer, T. Zahn

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie von der Degussa AG unterstützt.

Die Röntgen-Strukturanalyse weist 8a als einen Cluster mit Tetrahedranstruktur aus (trigonale Pyramide). Da das Bandenmuster im ν_{CO} -Bereich der IR-Spektren von 8a und 8b identisch ist, kann für 8b analoger Aufbau angenommen werden. Die Mo–As–Mo-Bindungswinkel betragen im Mittel 75.87° , sie sind damit deutlich größer als in As_4 und in 5 (67.87°)^[3]. Die Mo–As-Abstände in 8a sind im Mittel 253.4 pm lang, sie sind kürzer als in 4 (266.1 pm) und in 3b (262.0 pm).

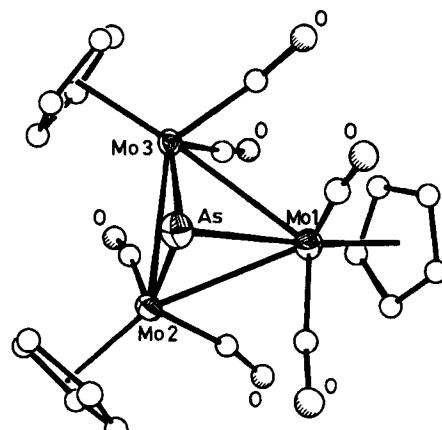
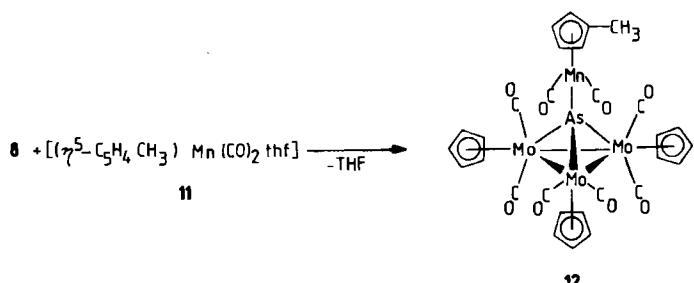


Abb. 1. Struktur von 8a im Kristall [8].

In den Verbindungen 8 ist Arsen dreibindig; es kann daher von Elektrophilen angegriffen werden. Erwartungsgemäß reagiert 8a mit dem substitutionslabilen THF-Komplex 11 (THF = Tetrahydrofuran) unter Bildung des Clusters 12^[10].



Eingegangen am 24. September,
ergänzt am 25. Oktober 1984 [Z 1005]

[1] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438.

[2] P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547.

[3] L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski, D. W. McBride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 307.

[4] A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko, G. Bor, G. Natile, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 235.

- [5] Trigonal-planar koordiniertes Arsen als Brückenelement: G. Huttner, B. Sigwarth, J. von Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2035.
- [6] Eine Lösung von 1.5 g (3.3 mmol) **7a** in 50 mL *p*-Xylol wurde mit 2.6 g (34.6 mmol) metallischem Arsen (Riedel de Haen) unter N_2 12 h unter Rückfluß gerührt. Die grüne Reaktionslösung wurde abfiltriert, auf 10 mL eingeeengt und auf eine Säule (Silicagel 0.05–0.2, Länge 40, Durchmesser 2 cm) aufgetragen. Mit Hexan/Toluol (2:1) wurde zunächst eine rote Zone (nichtumgesetztes **7a**) sowie eine braune Zone von **9a** eluiert. Mit Toluol/Ether (1:1) wurde grünes **8a** erhalten, das nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Toluol/Ether (1:1) bei -18°C analysenreine, dunkelgrüne Kristalle ergab (65% Ausbeute bezogen auf **7a**). **8b** kann entsprechend hergestellt werden (Ausbeute 40% bezogen auf **7b**). Bei der analogen Reaktion von $[(C_5H_5)_2Cr_2(CO)_6]$ mit metallischem Arsen entstanden keine charakterisierbaren Produkte.
- [7] Spektroskopische Daten von **8a** und **8b**: IR ($\nu(CO)$ [cm^{-1}]): **8a**: 1972 st, 1933 vst, 1894 vst, 1878 w, 1864 st, 1847 st, 1804 w, 1784 st; **8b**: 1970 st, 1930 vst, 1897 vst, 1875 w, 1855 st, 1842 st, 1805 w, 1786 st. FD-MS (Toluol): **8a**: m/z 726 (M^+); EI-MS (70 eV): m/z 726 (M^+), 670 ($Mo_3As(CO)_4(C_5H_5)_3$), 614 ($Mo_3As(CO)_2(C_5H_5)_3$), 586 ($Mo_3As(CO)(C_5H_5)_3$), 558 ($Mo_3As(C_5H_5)_3$); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): **8a**: δ = 5.07 (s, 15 H, C_5H_5), **8b**: δ = 5.12 (s, 15 H, C_5H_5). Für **8** liegen korrekte Elementaranalysen vor, **8a**, **b** sind luftstabil, Umkristallisation aus Toluol/Ether (1:1) bei -18°C , dunkelgrüne (**8a**) und grüngelbe Kristalle (**8b**); **8a**: F_p = 238–240, **8b**: 256–258°C; löslich in gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von *n*-Hexan.
- [8] Röntgen-Strukturanalyse von **8a**: $P_{2_1/c}$, a = 1402.8(3), b = 751.3(2), c = 2084.9(3) pm, β = 91.76(2)°. R_{1o} = 0.082, R_w = 0.0405. Wichtigste Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: As–Mo1 255.3(1), As–Mo2 254.0(1), As–Mo3 250.9(1), Mo1–Mo2 312.2(1), Mo1–Mo3 312.5(1), Mo2–Mo3 310.1(1); Mo1–As–Mo2 75.6(0), Mo1–As–Mo3 76.2(0), Mo2–As–Mo3 75.8(0). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51067, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] Auch bei der Bildung von **9a,b** und der heterodinuclearen Spezies $[(C_5H_5)_2MM'(CO)_4]$ ($M = Mo$, $M' = W$) aus **7a,b** wird ein entsprechender Reaktionsablauf angenommen: M. D. Curtis, N. A. Fotinos, L. Mesielle, A. P. Sattelberger, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1559.
- [10] 12: rotbraune Kristalle, löslich in Ether und CH_2Cl_2 ; IR: $\nu(CO)$ [cm^{-1}] = 1980 vst, 1948 vst, 1925 vst, 1910 w, 1900 vst, 1890 st, 1872 vst, 1857 w, 1850 w; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS): δ = 5.14 (s, 15 H, $Mo-C_5H_5$), 4.89, 4.47 (2s, 4H, $Mn-C_5H_4CH_3$), 1.96 (s, 3 H, $Mn-C_5H_4CH_3$); F_p = 205°C.

Nitrilimine: thermische Erzeugung, direkte Beobachtung und Abfangreaktion**

Von Curt Wentrup*, Stephan Fischer, André Maquestiau und Robert Flammang

Nitrilimine sind wichtige Zwischenstufen für 1,3-dipolare Cycloadditionen in Lösung^[1]. Diphenyl- und *N*-Phenylnitrilimin wurden IR- und UV-spektroskopisch nach Tieftemperaturbestrahlung von Matrix-isolierten Vorstufen beobachtet^[2]. Auch wurde über Ablangreaktionen mit protischen Solventen und durch intramolekulare Cycloaddition berichtet^[2c]. Thermisch erzeugte Nitrilimine wurden jedoch noch nicht beobachtet; es gab keine Beweise für die Existenz freier Nitrilimine in der Gasphase; das entscheidende Bindeglied zwischen den Gasphasen- oder Matrix-Spezies und den in Lösung auftretenden Zwischenstufen, die in intermolekularen 1,3-dipolaren Cycloadditionen abfangbar und vermutlich Nitrilimine sind, wurde bisher nicht nachgewiesen. Zu diesen drei Punkten möchten wir jetzt Beweise vorlegen.

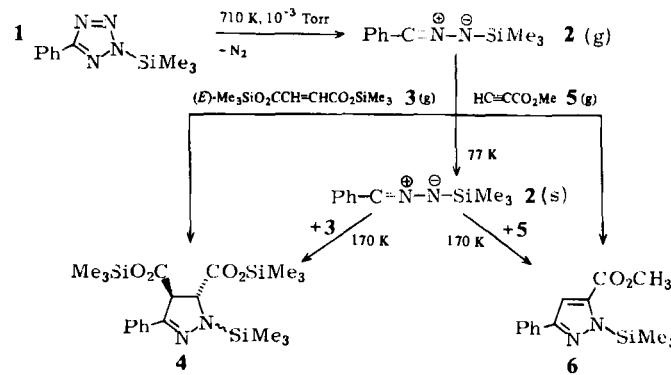
[*] Prof. Dr. C. Wentrup, Dipl.-Chem. S. Fischer
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg

Prof. Dr. A. Maquestiau, Dr. R. Flammang
Laboratoire de Chimie Organique, Université d'Etat
B-7000 Mons (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Für die direkte Beobachtung eines Nitrilimins in einer thermischen Reaktion bietet sich die Erzeugung in der Gasphase mit kurzen Kontaktzeiten und nachfolgender Tieftemperatur-Isolierung an. *N*-Arylnitrilimine cyclisieren jedoch unter diesen Bedingungen rasch zu Indazolen und lassen sich somit nicht direkt nachweisen^[3]. Ferner isomerisieren *N*-Methyl- und verwandte Nitrilimine in der Gasphase zu Azinen und Carbodiimiden^[4]. Ein nicht-isomerisierender *N*-Substituent wird deshalb benötigt; *N*-Silyl-Substituenten erwiesen sich als sehr geeignet.

Das gasförmige *C*-Phenyl-*N*-trimethylsilylnitrilimin **2** wurde durch Vakuum-Blitzpyrolyse von 5-Phenyl-2-trimethylsilyltetrazol **1**^[5] bei 710 K/10⁻³ Torr erzeugt und direkt in die Ionenquelle eines Massenspektrometers geleitet (Abstand zwischen Pyrolyserohr und Ionenquelle ca. 1 cm). Für IR-spektroskopische Untersuchungen wurde das Nitrilimin **2** auf ein KBr-Fenster bei 77 K als fester Film eingefroren. Zur UV-spektroskopischen Charakterisierung wurde **2** bei 77 K mit Isopentan auf ein Quarz-Fenster kondensiert.



Das Molekülion von **1** verschwand als Resultat der Pyrolyse, doch blieb ein intensives Molekülion von **2** (m/z 190) erhalten. Das Kollisions-Aktivierungs-Massenspektrum (CA-MS) des letztgenannten Ions unterschied sich signifikant von denen isomerer Spezies, 1-Phenyl-3-trimethylsilylcarbodiimid und Phenyl(trimethylsilyl)diazomethan (Tabelle 1).

Tabelle 1. Massen- und IR-Spektren von **2** und isomerer Verbindungen.

Verbindung	Massenspektrum [a]			CA-Massenspektrum von m/z 190 [b]			IR [cm^{-1}] 77 K
	m/z 218	190	175	175	162	147	
1	3	54	100	100	1.0	2.3	2.2
2 [c]	—	46	100	100	0.6	2.7	1.2
$Ph-N=C=N-Si(CH_3)_3$	—	38	100	100	—	2	2175
$Ph-C(N_2)Si(CH_3)_3$	—	8	—	17	100	12	1

[a] 70 eV-Elektronenstoß-Ionisierungs-Massenspektrum (Varian MAT 311A-Instrument). Intensitäten in % des Basispeaks. [b] CA-Massenspektrum von m/z 190 aus dem EI-Massenspektrum (drei Sektoren $E/B/E$) modifiziertes MS 902-Instrument mit 8 kV Beschleunigungsspannung und Luft als Kollisionsgas bei ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. [c] Erhalten durch Pyrolyse von **1** bei 700 K.

Bei Mischung der gasförmigen Pyrolyseprodukte mit Bis(trimethylsilyl)fumarat **3** oder Methylpropiolat **5** am Ofenausgang konnten die Addukte **4**^[6] bzw. **6**^[7] mit Ausbeuten von 90–100% bzw. 70–80% isoliert werden.

Das feste Nitrilimin **2** (s) zeigte starke IR-Banden bei 2955, 2230 (asymmetrische Strettschwingung), 1375 und