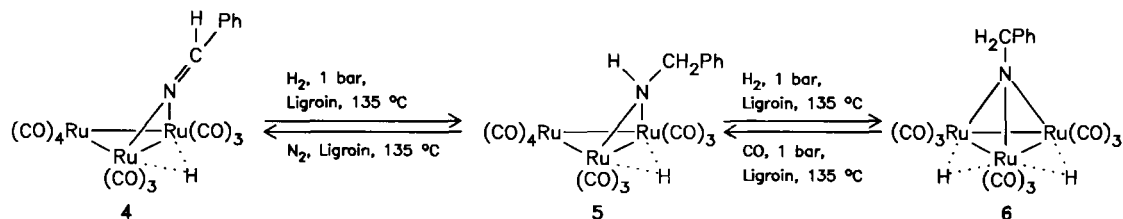


a, R = H; b, R = *t*Bu

Die reversible Acetylen-Vinyliden-Alkylidin-Umwandlung gelang uns an einem RuCoMo-Gerüst. Aus den Clustern $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{HC}=\text{CR})]$ (R = H, *t*Bu)^[4] entstehen durch Metallaustausch mit $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ (Cp = Cyclopentadienyl) in Tetrahydrofuran (THF) die Acetylen-verbrückten Cluster **1**. Erhitzen in Hexan auf 60°C überführt sie wie erwartet in die Vinyliden-verbrückten Cluster **2**. Mit Wasserstoff (20 bar) in Hexan bei 60°C kann **2a** zu **3a** umgesetzt werden^[5]. Die Rückreaktion von **3a** nach **2a** findet in siedendem Hexan in Abwesenheit von Wasserstoff statt; für diese spontane Alkylidin-Vinyliden-Umwandlung gab es bisher kein Beispiel. Alle diese Reaktionen verlaufen nahezu quantitativ. Die Vervollständigung der Rückwärtssequenz gelingt beim Metallaustausch an $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{C}=\text{CH}t\text{Bu})]$ ^[4] mit $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$, bei dem in geringer Ausbeute sowohl das erwartete **2b** als auch das Isomerisierungsprodukt **1b** entstehen.

Die reversible Imid-Amid-Nitren-Umwandlung konnte für die bereits beschriebenen Verbindungen **4**, **5** und **6**^[6] realisiert werden. Während beim Erhitzen unter Wasser-



stoff bei Normaldruck die Umwandlung **4** → **5** → **6** abläuft^[6a], geht **6** in CO-Atmosphäre bei Normaldruck in siedendem Ligroin (135°C) mit 77% Ausbeute wieder in **5** über. Die thermische Dehydrierung von **5** zu **4** tritt ebenfalls in siedendem Ligroin ein, allerdings nur als Nebenreaktion der Decarbonylierung zu **6**; Dehydrierung und Decarbonylierung werden durch CO inhibiert. Wie beim analogen Fe₃-System^[3] ist auch hier die weitere Dehydrierung von **4** zum unbekannten $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^7-\text{PhC}\equiv\text{N})]$ nicht gelungen.

Die Reaktionssequenzen $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3$ und $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$ bestätigen, daß sich die Umwandlungen organischer Liganden an M₃-Clustern durch deren Zusammensetzung steuern läßt (vgl. das C-C-System auf der Os₃- oder RuCo₂-Einheit^[2,4] und das C-N-System auf der Fe₃- oder Os₃-Einheit^[3]). Der Stand der präparativen Organometall-Clusterchemie läßt gezielte Clustersynthesen in weitem Rahmen zu. Die nächste Herausforderung besteht nun darin, die Zusammenhänge zwischen M₃-Einheit und Richtung der Ligandenveränderung zu formulieren und zu systematisieren. Aufgabe bleibt ferner, Methoden für die Ablösung der umgewandelten C-C- oder C-N-Substrate unter Rückgewinnung des Ausgangsclusters zu finden, denn bisher gelang dies nur unter speziellen Bedingungen^[7].

- [1] Vgl. E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* 95 (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 135.
- [2] Vgl. A. J. Deeming in B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, S. 391.
- [3] M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7238, 7255; Z. Dawoodi, M. J. Mays, K. Henrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 433.
- [4] E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2858.
- [5] Die Zusammensetzung der neuen Komplexe wurde durch Elementaranalysen und Massenspektren bestimmt. Typische IR- (C₆H₁₂) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, int. TMS): **1a**: IR $\tilde{\nu}$ = 2083 (s), 2051 (vs), 2036 (m), 2025 (vs), 1995 (m), 1982 (s), 1910 (m), 1880 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 8.45, 7.60 (je 1 H, d, *J* = 3.6 Hz), 5.43 (5 H). **2a**: IR $\tilde{\nu}$ = 2088 (s), 2075 (sh), 2047 (vs), 2040 (sh), 2029 (vs), 2017 (s), 1994 (s), 1986 (s), 1947 (m), 1865 (m) cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 5.42 (5 H), 4.81, 4.36 (je 1 H, d, *J* = 3.0 Hz). **3a**: IR $\tilde{\nu}$ = 2090 (sh), 2080 (w), 2045 (m), 2032 (s), 2019 (vs), 1995 (w), 1979 (w), 1970 (w), 1965 (w), 1915 (vw, br) cm⁻¹; ¹H-NMR: δ = 5.45 (5 H), 3.88 (3 H), -14.62 (1 H).
- [6] a) W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 96 (1984) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 381; b) P. Michelin Lausarot, M. Turini, G. A. Vaglio, M. Valle, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, P. Gariboldi, *J. Organomet. Chem.* 273 (1984) 239.
- [7] J. B. Keister, M. W. Pagne, M. J. Muscatella, *Organometallics* 2 (1983) 219; G. L. Geoffroy, R. A. Epstein, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2795.

2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaethin – die erste Verbindung mit Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung

Von Gottfried Märkl* und Hans Seipka

Seit der Synthese von 2,2-Dimethylpropylidiphosphan **1a**, dem ersten bei Raumtemperatur stabilen Phosphaethin, durch G. Becker et al.^[1] sind mehrere beständige Phosphaethine **1b-d**^[2-4] beschrieben worden. Stabile Arsaethine **2** hingegen waren nicht bekannt.

R-C≡P 1	R-C≡As 2
a, R = <i>tert</i> -Butyl ^[1]	a, R = 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl
b, R = 9-Triptycyl ^[2]	
c, R = Adamantyl ^[3]	
d, R = 2,4,6-Tri- <i>tert</i> -butylphenyl ^[4]	

Dies ist nicht sehr überraschend, da auch die Arsinine^[5] (Arsabenzole) und die Arsaalkene^[6] mit der –As=C-Bindung weniger stabil als die entsprechenden Phosphorverbindungen sind und unter Abscheidung von braunen, arsenhaltigen Produkten zerfallen können. Ein der Synthese

* Prof. Dr. G. Märkl, Dipl.-Chem. H. Seipka
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 11. November 1985 [Z 1527]

von **1** entsprechender Zugang zu **2** durch KOH- oder [(*n*-Bu)₄N]F-katalysierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus den Arsaalkenen Me₃Si ~ As=C(OSiMe₃)R war deshalb bisher nicht möglich.

Wir konnten kürzlich zeigen^[4], daß 2,4,6-Tri-*tert*-butylbenzoylchlorid **5** mit Tris(trimethylsilyl)phosphan in siedendem Dimethoxyethan direkt zum Phosphaethin **1d** [neben 1,4-Bis(trimethylsiloxy)-1,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-2,3-diphosphabutadien und Spuren der Phosphaalkenvorstufe von **1d**] reagiert. Bei der entsprechenden Umsetzung von **5** mit Tris(trimethylsilyl)arsan **3**^[7] kommt es im wesentlichen nur zur Abscheidung der braunen, arsenhaltigen Zersetzungsprodukte.

Wir fanden nun, daß beim Zutropfen des Säurechlorids **5** zur Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid·2 THF in Tetrahydrofuran (THF) [aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und *n*BuLi in THF^[8]] bereits bei Raumtemperatur nach 48 h im Gegensatz zur Umsetzung mit P(SiMe₃)₃ ausschließlich das Phosphaethin **1d** (Ausbeute 12–20%) isoliert werden kann.

Das aus Tris(trimethylsilyl)arsan **3** und Methylolithium erhältliche Lithium-bis(trimethylsilyl)arsenid·2 THF **4** (siehe ^[7a]) in wasserfreiem THF reagiert ebenfalls bereits bei Raumtemperatur mit dem Säurechlorid **5**. Nach 20 h unter Reinststickstoff und Lichtausschluß liefert die Chromatographie der in *n*-Pentan löslichen Anteile des Reaktionsgemisches an ausgeheiztem Kieselgel 60 eine schwach gelbe, kristalline Verbindung, Fp = 114–116 °C, bei der es sich nach den spektroskopischen und analytischen Daten

um 2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaethin **2a** handelt, die erste stabile Verbindung mit einer Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung.

Im hochauflösten Massenspektrum von **2a** (Tabelle 1) bestätigt die Molekül-Massenlinie die Elementarzusammensetzung; das Fragmentierungsschema stimmt mit dem des Phosphaethins **1d** weitgehend überein. Das 250 MHz-¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) ist in Einklang mit der Struktur. Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum tritt das Signal des sp-C-Atoms bei δ = 191.86 auf; einen Vergleich mit den Spektren der Phosphaethine **1** ermöglicht Tabelle 1.

Eingegangen am 2. Dezember 1985 [Z 1563]

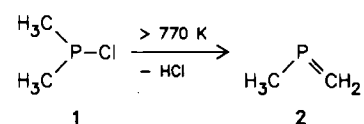
- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16.
 [2] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 5507.
 [3] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31.
 [4] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.*, 27 (1986) 171.
 [5] Siehe z. B. G. Märkl, R. Liebl, H. Baier, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1610; R. Liebl, *Dissertation*, Universität Regensburg 1980.
 [6] G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 470 (1980) 144.
 [7] a) G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 462 (1980) 113; b) siehe auch G. Märkl, F. Lieb, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3489.
 [8] G. Fritz, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 104.

H₃C–P=CH₂: Ein Ylid mit zweifach koordiniertem Phosphor?*

Von Hans Bock* und Martin Bankmann

Professor Rolf Appel zum 65. Geburtstag gewidmet

Immer mehr X–P=Y-Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl 2 und 18 Valenzelektronen werden synthetisiert: Beispiele sind Cl–P=O^[1], Cl–P=S^[1], H₃C–P=S^[2] und Cl–P=CH₂^[3]. Alle sind entsprechend den Walsh-Regeln^[4] gewinkelt und können innerhalb der „united atom“-Näherung^[5] als Propen-Analoga aufgefaßt werden. Wir berichten hier über 2-Phospha-propen **2**, das sich durch Gasphasen-Pyrolyse von Chlordimethylphosphan **1** erzeugen und anhand seiner Photoelektronen(PE)- und Massenspektren (Abb. 1) identifizieren läßt.



Für Moleküle der Zusammensetzung C₂H₅P, welche sieben n_p^{Element}- und fünf ls_H-Valenzelektronen enthalten, werden nach der nützlichen Faustregel (Σ n_p^{El} + Σ ls_H)/2 = n I_E^{v(7)} im He(I)-PES-Meßbereich sechs intensive Ionisierungsbanden erwartet und sowohl für 2-Phospha-propen **2** (Abb. 1) wie auch für das isomere Phosphiran (H₂C)₂PH^[8] beobachtet. Die erste Bande im PE-Spektrum von **2** stammt von zwei Ionisierungen, bei denen es sich nach MNDO-Rechnungen um die Elektronenentnahme aus der π_{P=C}-Bindung (Bildung des Radikalkations im Grundzustand X̃(²A')) und dem einsamen Elektronenpaar am P-Atom (Bildung des Kations im ersten angeregten Zu-

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. M. Bankmann
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Gasphasen-Reaktionen, 54. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Hoechst AG unterstützt. – 53. Mitteilung: H. Bock, R. Dammel, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 4427.

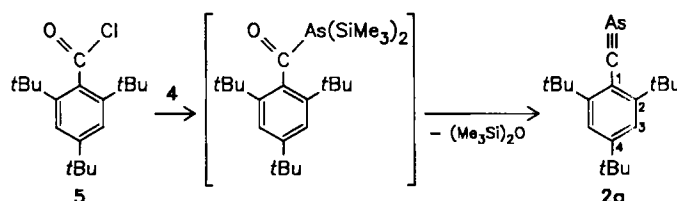


Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten des Arsaethins **2a** und ¹³C-NMR-Vergleich mit dem Phosphaethin **1d**.

MS (70 eV, *m/z* (rel. Int.)): [*M* + H]⁺, 333 (5%); *M*⁺, 332 (26%); [*M* – °CH₃]⁺, 317 (4%); [*M* – °C₄H₉]⁺, 256 (16%); [*M* – °AsH₂]⁺, 255 (28%); [*M* – °AsH – °CH₃]⁺, 241 (25%); [256 – C₄H₉]⁺, 200 (30%); [255 – C₄H₉]⁺, 144 (33%); [199 – C₄H₉]⁺, 143 (22%); [144 – °CH₃]⁺, 129 (14%); C₄H₉⁺, 57 (100%)

Hochauflösung (MS): *M*⁺, gef. 332.14795, ber. 332.14853, Δ*m* 0.008, 1.70 ppm, C₁₀H₂₉As; [*M* – °AsH – °CH₃]⁺, gef. 241.19573, ber. 241.19563, Δ*m* 0.10, 0.40 ppm, C₁₀H₂₅; [*M* – °AsH₂]⁺, gef. 255.21156, ber. 255.21118, Δ*m* 0.28; 1.00 ppm, C₁₀H₂₇

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, δ-Werte): C(CH₃)₃: 1.29 (s, 9H); C(CH₃)₃: 1.70 (s, 18H); Phenyl-H: 7.28 (s, 2H)

¹³C{¹H}-NMR (62.89 MHz, CDCl₃):

	2a	1d [a]	<i>J</i> (PC) [Hz]
C1	131.70 (s)	124.78 (d)	22.0
C2	157.01 (s)	156.89 (d)	5.79
C3	121.10 (s)	121.07 (d)	1.48
C4	150.96 (s)	151.40 (d)	6.33
<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	37.10 (s)	37.03 (s)	1.77
<i>o</i> -C(CH ₃) ₃	31.20 (s)	30.92 (s)	
<i>p</i> -C(CH ₃) ₃	35.49 (s)	35.45 (s)	
<i>p</i> -C(CH ₃) ₃	31.07 (s)	31.14 (s)	
C=As	191.86 (s)		
C≡P [b]		168.87 (d)	53.22

[a] Zum direkten Vergleich. [b] **1a**, δ = 184.8 (d, *J*(PC) = 38.5 Hz); **1b**, δ = 163.3–165.1 (d, *J*(PC) = 46.4–46.7 Hz); **1c**, δ = 184.7 (d, *J*(PC) = 39.0 Hz).