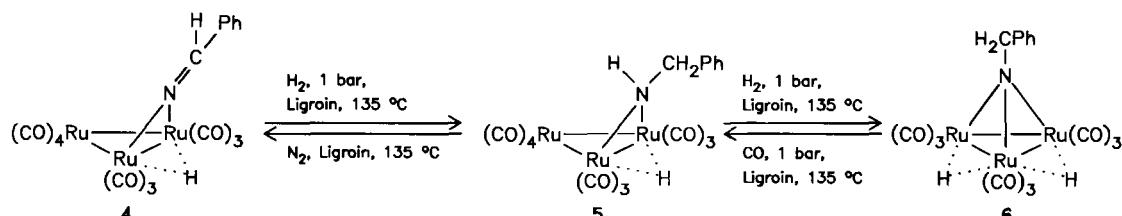


Die reversible Acetylen-Vinyliden-Alkylidin-Umwandlung gelang uns an einem RuCoMo-Gerüst. Aus den Clustern $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{HC}=\text{CR})]$ ($\text{R}=\text{H}, \text{tBu}$)^[4] entstehen durch Metallaustausch mit $\text{Na}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ ($\text{Cp}=\text{Cyclopentadienyl}$) 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 $[\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{C}=\text{CH}_2\text{Bu})]$ ^[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-

- [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. Kaelz, *J. Am. Chem. Soc. 101* (1979) 7238, 7255; Z. Dawoodi, M. J. Mays, K. Hendrick, *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- (C_6H_{12}) und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (CDCl_3 , int. TMS): 1a: IR $\bar{\nu}=2083$ (s), 2051 (vs), 2036 (m), 2025 (vs), 1995 (m), 1982 (s), 1910 (m), 1880 (m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta=8.45, 7.60$ (je 1 H, d, $J=3.6$ Hz), 5.43 (5 H). 2a: IR $\bar{\nu}=2088$ (s), 2075 (sh), 2047 (vs), 2040 (sh), 2029 (vs), 2017 (s), 1994 (s), 1986 (s), 1947 (m), 1865 (m) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta=5.42$ (5 H), 4.81, 4.36 (je 1 H, d, $J=3.0$ Hz). 3a: IR $\bar{\nu}=2090$ (sh), 2080 (w), 2045 (m), 2032 (s), 2019 (vs), 1995 (w), 1979 (w), 1970 (w), 1965 (w), 1915 (vw, br) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta=5.45$ (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.



stoff bei Normaldruck die Umwandlung $4 \rightarrow 5 \rightarrow 6$ 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 Fe_3 -System^[3] ist auch hier die weitere Dehydrierung von 4 zum unbekannten $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3-\eta^2-\text{PhC}\equiv\text{N})]$ nicht gelungen.

Die Reaktionssequenzen $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3$ und $4 \rightleftharpoons 5 \rightleftharpoons 6$ bestätigen, daß sich die Umwandlungen organischer Liganden an M_3 -Clustern durch deren Zusammensetzung steuern läßt (vgl. das C-C-System auf der Os_3 - oder RuCo_2 -Einheit^[2,4] und das C-N-System auf der Fe_3 - oder Os_3 -Einheit^[3]). Der Stand der präparativen Organometall-Clusterchemie läßt gezielte Clustersynthesen in weitem Rahmen zu. Die nächste Herausforderung besteht nun darin, die Zusammenhänge zwischen M_3 -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].

Eingegangen am 11. November 1985 [Z 1527]

2-(2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl)-1-arsaethin – die erste Verbindung mit Arsen-Kohlenstoff-Dreifachbindung Von Gotfried Märkl* und Hans Sejpka

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



a, R = *tert*-Butyl^[1]

b, R = 9-Triptycyl^[2]

c, R = Adamantyl^[3]

d, R = 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl^[4]



a, R = 2,4,6-Tri-

tert-butylphenyl

Dies ist nicht sehr überraschend, da auch die Arsinine^[5] (Arsaenzole) und die Arsaalkene^[6] mit der $-\text{As}=\text{C}$ -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. Sejpka
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

von **1** entsprechender Zugang zu **2** durch KOH- oder $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]F$ -katalysierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus den Arsaalkenen $\text{Me}_3\text{Si} \sim \text{As}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{R}$ 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 Zersetzungprodukte.

Wir fanden nun, daß beim Zutropfen des Säurechlorids **5** zur Lösung von Lithium-bis(trimethylsilyl)phosphid-2THF in Tetrahydrofuran (THF) [aus Tris(trimethylsilyl)phosphan und *n*BuLi in THF^[8]] bereits bei Raumtemperatur nach 48 h im Gegensatz zur Umsetzung mit $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ ausschließlich das Phosphaethin **1d** (Ausbeute 12–20%) isoliert werden kann.

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

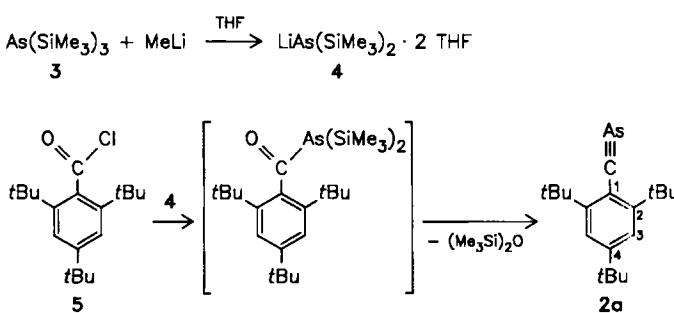


Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten des Arsaethins **2a** und ^{13}C -NMR-Vergleich mit dem Phosphaethin **1d**.

MS (70 eV, m/z (rel. Int.)): $[\text{M}+\text{H}]^0$, 333 (5%); M^{+0} , 332 (26%); $[\text{M} - ^0\text{CH}_3]^0$, 317 (4%); $[\text{M} - ^0\text{C}_4\text{H}_9]^0$, 256 (16%); $[\text{M} - ^0\text{AsH}_2]^0$, 255 (28%); $[\text{M} - ^0\text{AsH} - ^0\text{CH}_3]^0$, 241 (25%); $[\text{M} - ^0\text{C}_4\text{H}_8]^0$, 200 (30%); $[\text{M} - ^0\text{C}_4\text{H}_8]^0$, 144 (33%); $[\text{M} - ^0\text{C}_4\text{H}_8]^0$, 143 (22%); $[\text{M} - ^0\text{CH}_3]^0$, 129 (14%); C_4H_9^0 , 57 (100%).

Hochauflösung (MS): M^{+0} , gef. 332.14795, ber. 332.14853, Δm 0.8, 1.70 ppm, $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{As}$; $[\text{M} - ^0\text{AsH} - ^0\text{CH}_3]^0$, gef. 241.19573, ber. 241.19563, Δm 0.10, 0.40 ppm, $\text{C}_{18}\text{H}_{21}$; $[\text{M} - ^0\text{AsH}_2]^0$, gef. 255.21156, ber. 255.2118, Δm 0.28; 1.00 ppm, $\text{C}_{19}\text{H}_{27}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , δ -Werte): $\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.29 (s, 9 H); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 1.70 (s, 18 H); Phenyl-H: 7.28 (s, 2 H)

$^{13}\text{C}[^1\text{H-NMR}$ (62.89 MHz, CDCl_3):

	2a	1d [a]	$J(\text{PC}) [\text{Hz}]$
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**, $\delta = 184.8$ (d, $J(\text{PC}) = 38.5$ Hz); **1b**, $\delta = 163.3\text{--}165.1$ (d, $J(\text{PC}) = 46.4\text{--}46.7$ Hz); **1c**, $\delta = 184.7$ (d, $J(\text{PC}) = 39.0$ Hz).

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- $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Tabelle 1) ist in Einklang mit der Struktur. Im $^{13}\text{C}[^1\text{H-NMR-Spektrum}$ tritt das Signal des sp-C-Atoms bei $\delta = 191.86$ auf; einen Vergleich mit den Spektren der Phosphaethine **1** ermöglicht Tabelle 1.

Eingegangen am 2. Dezember 1985 [Z 1563]

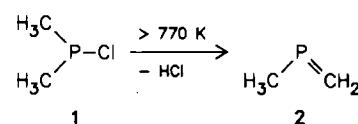
- [1] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **B36** (1981) 16.
- [2] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5507.
- [3] T. Alspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* **1986**, 31.
- [4] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 171.
- [5] Siehe z. B. 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.

$\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{CH}_2$: 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 $\text{Cl}-\text{P}=\text{O}^{[1]}$, $\text{Cl}-\text{P}=\text{S}^{[1]}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{P}=\text{S}^{[2]}$ und $\text{Cl}-\text{P}=\text{CH}_2^{[3]}$. 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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{P}$, welche sieben np_{Element} - und fünf ls_{H} -Valenzelektronen enthalten, werden nach der nützlichen Faustregel $(\sum np_{\text{El}} + \sum ls_{\text{H}})/2 = nIE_n^{[7]}$ im He(I)-PES-Meßbereich sechs intensive Ionisierungsbanden erwartet und sowohl für 2-Phospha-propen **2** (Abb. 1) wie auch für das isomere Phosphiran ($\text{H}_2\text{C}_2\text{PH}$)^[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 $\pi_{\text{P-C}}$ -Bindung (Bildung des Radikalkations im Grundzustand $\tilde{\chi}(\text{A}')$) 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.