

während die anderen Winkel im Chelatring mit Ausnahme von Rh1-S1-Rh2 (114.5(1)°) von 100.1(1) bis 109.2(1)° reichen. Die „echten“ Chelatwinkel S1-Rh1-S6 und S3-Rh2-S7 betragen beide 94.0(1)°. Beide RhS<sub>4</sub>-Ringe liegen in leicht gestörter Briefumschlag-Konformation vor. Ihre Spitzen S3 und S4 sind 3.539 Å voneinander entfernt, was sie eventuell zur zweizähligen Koordination ungesättigter Komplexfragmente befähigen könnte. Brückenbildende S<sub>4</sub>-Liganden gibt es unseres Wissens außerdem nur noch in Kupfer(I)-polysulfid-Clustern, in denen jeweils zwei Cu-Zentren von je einem Endglied der S<sub>4</sub>-Kette überbrückt werden<sup>[3]</sup>.

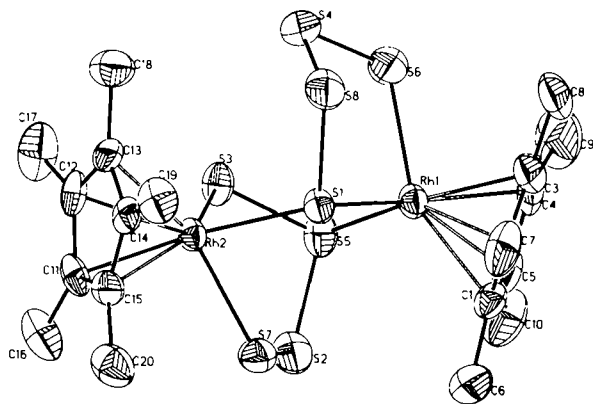


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Rh1-S1 2.384(2), Rh1-S5 2.327(2), Rh1-S6 2.384(2), Rh1-C(Cp\*)<sub>Mittel</sub> 2.197(9), Rh2-S1 2.373(2), Rh2-S3 2.324(2), Rh2-S7 2.407(2), Rh2-C(Cp\*)<sub>Mittel</sub> 2.196(9), S1-S8 2.103(3), S2-S5 2.106(3), S2-S7 2.043(3), S3-S5 2.032(3), S4-S6 2.057(3), S4-S8 2.040(3), Rh1...Rh2 3.999, S1...S5 3.372, S3...S4 3.539; S1-Rh1-S5 91.4(1), S1-Rh1-S6 94.0(1), S5-Rh1-S6 88.3(1), S1-Rh2-S3 91.3(1), S1-Rh2-S7 78.2(1), S3-Rh2-S7 94.0(1), Rh1-S1-Rh2 114.5(1), Rh1-S1-S8 100.1(1), S5-S2-S7 101.5(1), S6-S4-S8 101.7(1), Rh1-S5-S2 108.8(1), Rh1-S5-S3 109.2(1), S2-S5-S3 100.2(1), Rh1-S6-S4 107.4(1), S1-S8-S4 100.7(1).

Die Bildung des Komplexes **1** verläuft über mehrere Zwischenstufen. Wird die dunkelblaue Lösung des Edukts [Cp\*<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] in THF bei Raumtemperatur mit 1/8 S<sub>8</sub> umgesetzt, so wechselt die Farbe innerhalb 15 min nach braun, und rotviolett **2** kann durch Säulenchromatographie (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Toluol) in 46% Ausbeute isoliert werden<sup>[5]</sup>. Der Rh<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Dreiring in **2** kann durch Addition eines S-Atoms zum Vierring erweitert werden. Für den resultierenden Komplex **3** gibt es jedoch nur den IR-spektroskopischen Beweis einer ν<sub>CO</sub>-Frequenz bei 2015 cm<sup>-1</sup>. Der zu **3** analoge Se-Komplex läßt sich dagegen isolieren<sup>[7]</sup>.

Wird [Cp\*<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] nicht bei Raumtemperatur, sondern bei -25°C mit Schwefel umgesetzt, können ungefähr gleiche Anteile an **1** und **4** isoliert werden. Die symmetrische<sup>[5]</sup> Verbindung **4** dürfte zwei durch eine Rh-Rh-Bindung verknüpfte RhS<sub>4</sub>-Chelatringe und eine μ-CO-Gruppe enthalten<sup>[8]</sup>. **4** wandelt sich in Lösung langsam in **1** um. Die strukturellen Veränderungen auf dem Weg von **3** nach **4** werden durch schwache, vorübergehend auftretende ν<sub>CO</sub>-Frequenzen bei 1785 und 1980 cm<sup>-1</sup> angedeutet, die zwischen -80 und -60°C beobachtet wurden. Leider verschwinden diese Absorptionen bei höheren Temperaturen zugunsten derjenigen von **1** und **4**, so daß sie nicht spezifischen Strukturen zugeordnet werden können. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß die Monosulfidbrücken in **2** und **3** substitutionslabil gegenüber größeren Schwefeleinheiten, z. B. S<sub>4</sub><sup>2-</sup>, sind. Ein Hinweis in diese Richtung ist, daß sich die Se-Analoga von **2** und **3** mit S<sub>8</sub> in **1** umwandeln lassen<sup>[7]</sup>.

Obwohl Rhodiumsulfide als Hydrodesulfurierungskatalysatoren interessant sind<sup>[9]</sup>, ist **1** nach [Cp\*<sub>2</sub>Rh<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>]<sup>[10]</sup> und [Rh(S<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup><sup>[11]</sup> erst der dritte strukturell gesicherte Rhodium-polychalkogenid-Komplex. Die relativ hohe Zahl an S-S-Bindungen läßt für **1** ein beträchtliches Reaktionspotential erwarten. In Einklang damit wurden bei einem cyclovoltammetrischen Experiment drei irreversible Oxidationswellen bei E<sub>1/2</sub> = +0.53, +1.38 und 1.60 V gefunden (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Standard-Kalomel-Elektrode).

Eingegangen am 10. Dezember 1987,  
ergänzte Fassung am 8. Februar 1988 [Z 2534]

- [1] Eine Übersicht über diese Verbindungsklasse findet sich bei J. Wachter, *J. Coord. Chem.* 15 (1987) 219.
- [2] L. Y. Goh, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1474.
- [3] Übergangsmetallpolysulfide werden zusammenfassend behandelt in M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 742; A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem.* 31 (1987) 89.
- [4] M. A. El-Hinnawi, A. A. Aruffo, B. D. Santarsiero, D. R. McAlister, V. Schomaker, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1585.
- [5] <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.68, 1.85 (**1**), 1.93 (**2**), 1.86 (**4**). IR (KBr): ν<sub>CO</sub> = 1955 (**2**), 1811 (**4**) [8] cm<sup>-1</sup>. Sämtliche Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen (C, H, S) und wurden durch Felddesorptions-Massenspektrometrie charakterisiert.
- [6] **1**: Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, a = 14.195(7), b = 12.833(8), c = 17.202(6) Å, β = 103.30(4)°, V = 3049.54 Å<sup>3</sup>, Z = 4. AED-II-Diffraktometer (MoKα), 3 < 2θ < 65°, 4220 gemessene Reflexe mit I > 2.5σ(I), Patterson- und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis R<sub>w</sub> = 0.042. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52930, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, J. Wachter, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, O. Serhadli, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [8] W. A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C 21.
- [9] R. R. Chianelli, T. A. Pecoraro, *J. Catal.* 67 (1981) 430.
- [10] H. Brunner, W. Meier, B. Nuber, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 98 (1986) 907; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 907.
- [11] P. Cartwright, R. D. Gillard, R. Sillanpää, J. Valkonen, *Polyhedron* 6 (1987) 1775.

### Baseninduzierte intramolekulare Bildung einer Mo-Mo-Bindung in [L<sub>2</sub>Mo<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-OH)(μ-CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan)\*\*

Von Ademir Neves, Ursula Bossek, Karl Wiegardt\*,  
Bernd Nuber und Johannes Weiss

Der Mechanismus der Bildung von Komplexen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen aus monomeren Komplexen in Lösung ist wenig erforscht<sup>[1]</sup>. So ist zum Beispiel das monomere, paramagnetische [Mo<sup>III</sup>(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> gut<sup>[2]</sup>, sein zweikerniges, diamagnetisches Analogon mit Mo-Mo-Bindung, [Mo<sup>III</sup><sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>]<sup>4+</sup>, dagegen weniger gut untersucht<sup>[3]</sup>. Es überrascht, daß das monomere Aqua-Ion in wäßriger Lösung nicht dimerisiert und daß umgekehrt die Bildung des Monomers aus dem Dimer nicht beschrieben worden ist.

Wir haben nun gefunden, daß die Hydrolyse von gelbem [LMo<sup>III</sup>Br<sub>3</sub>]<sup>[4]</sup> (L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclono-

[\*] Prof. Dr. K. Wiegardt, Dr. A. Neves, U. Bossek  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. N. (Universität Florianopolis, Brasilien) dankt für ein Stipendium vom C.N.Pq. Frau Dr. G. Backes-Dahmann (Oregon Research Center, USA) sei herzlich für präparative Vorarbeiten gedankt.

nan) in natriumacetathaltiger wäßriger Lösung unter striktem Sauerstoffausschluß zum zweikernigen Kation **1** führt, das als rotes  $\text{PF}_6^-$ -Salz kristallin erhalten wurde.



Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle von  $\mathbf{1}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurden aus wäßriger Lösung von  $\mathbf{1}(\text{PF}_6)_3$  durch Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  erhalten (Vorsicht: Die Verbindung  $\mathbf{1}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist sehr explosiv). Abbildung 1 zeigt die Struktur von **1**. Zwei verzerrt oktaedrisch koordinierte  $\text{Mo}^{\text{III}}$ -Zentren (*fac*- $\text{N}_3\text{O}_3$ -Donorsatz) sind durch zwei symmetrische Acetatbrücken und eine OH-Brücke verknüpft.

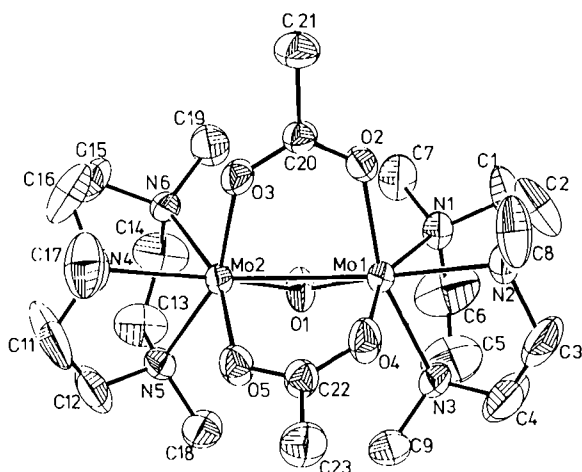


Abb. 1. Die Struktur von **1** in  $\mathbf{1}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo1-N1 2.20(1), Mo1-N2 2.20(1), Mo1-N3 2.19, Mo1-O1 2.100(7), Mo1-O3 2.082(7), Mo1-O5 2.098(7), Mo2-N4 2.18(1), Mo2-N5 2.19(1), Mo2-N6 2.21(1), Mo2-O2 2.092(7), Mo2-O4 2.075(7), Mo2-O5 2.107(7), Mo1-Mo2 3.555(1); Mo1-O5-Mo2 115.4(3).

Der  $\text{Mo} \cdots \text{Mo}$ -Abstand von 3.555(1) Å schließt eine direkte Metall-Metall-Bindung aus – es handelt sich um eine klassische Koordinationsverbindung vom Werner-Typ. Die beiden  $\text{Mo-OH}$ -Bindungen sind mit im Mittel 2.102(7) Å recht lang; sie entsprechen denen in  $[\text{Mo}(\text{OH})_2]^{3+}$  und in anderen  $\mu\text{-OH}$ -verbrückten Komplexen von  $\text{Mo}^{\text{III}}$ . Mit diesen Befunden in Einklang ist das Elektronenspektrum von **1** (Abb. 2), das zwei für oktaedrische  $\text{Mo}^{\text{III}}$ -Komplexe mit  $d^3$ -Elektronenkonfiguration typische d-d-Übergänge geringer Intensität im sichtbaren Bereich und – interessanterweise – zwei spinverbotene Übergänge ( $\lambda_{\text{max}} = 1029, 950 \text{ nm}$ ) zeigt. Aus Messungen der temperaturabhängigen molaren Suszeptibilität (4–298 K) an festem  $\mathbf{1}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wurde eine starke antiferromagnetische Spin-Spin-Kopplung ermittelt ( $H = -2JS_1S_2$ ;  $S_1 = S_2 = 3/2$ ;  $J = -96 \text{ cm}^{-1}$ ); im analogen  $\text{Cr}_2^{\text{III}}$ -Dimer ist sie wesentlich schwächer ( $J = -14 \text{ cm}^{-1}$ ).

Das Kation **1** ist eine schwache Säure. Aus wäßriger Lösung von **1**, der etwas Triethylamin zugesetzt wurde, konnte braunes **2** als  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{ClO}_4^-$ -Salz kristallin erhalten werden. Aus alkalischer wäßriger Lösung von  $\mathbf{2}(\text{BF}_4)_2$  konnten nach Zugabe von  $\text{NaClO}_4$  Einkristalle von  $\mathbf{2}(\text{ClO}_4)_2(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  gezüchtet werden. **2** ist die deprotonierte Form von **1**, die OH-Brücke wurde zur Oxobrücke. Der  $\text{pK}_a$ -Wert [Gl. (a)] wurde spektralphotometrisch bei 25°C zu 6.8 bestimmt.

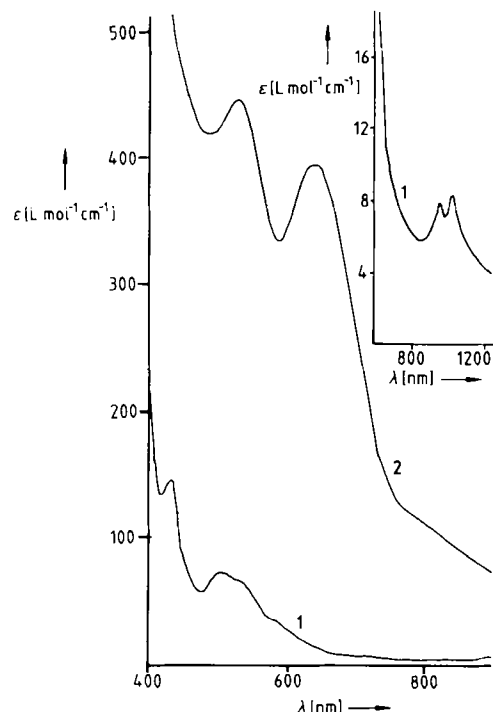
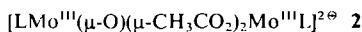


Abb. 2. Elektronenspektren von  $\mathbf{1}(\text{PF}_6)_3$  (Einschub: Spektrum von  $\mathbf{1}(\text{PF}_6)_3$  im Bereich 700–1200 nm) und  $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_2$  in Acetonitril (25°C).

Die Deprotonierung der OH-Brücke in **1** führt zu einer drastischen Veränderung der Struktur (Abb. 3)<sup>[9]</sup>. Es wird nicht nur die zu erwartende Verkürzung der  $\text{Mo-O}$ -Bindung um 0.156 Å beobachtet, sondern die beiden  $\text{Mo}^{\text{III}}$ -Zentren rücken um 0.67 Å (!) zusammen, so daß der  $\text{Mo-Mo}$ -Abstand in **2** nur noch 2.885(1) Å beträgt. Einander entsprechende  $\text{Mo-N}$ - und  $\text{Mo-O}_{\text{acetat}}$ -Bindungen in **1** und **2** sind dagegen jeweils innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang.

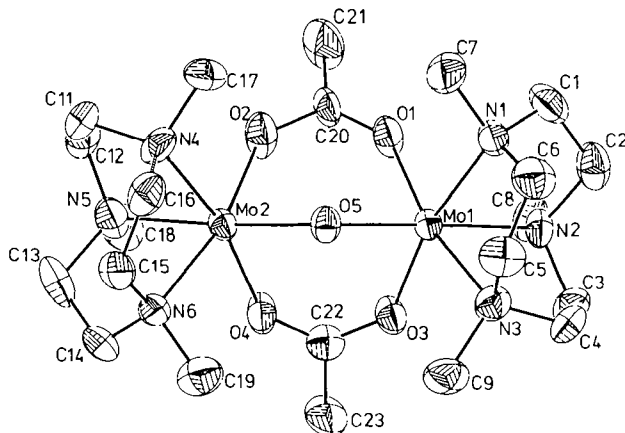


Abb. 3. Die Struktur von **2** in  $\mathbf{2}(\text{ClO}_4)_2(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mo1-O1 1.945(4), Mo1-O2 2.102(4), Mo1-O4 2.097(4), Mo1-N1 2.260(4), Mo1-N2 2.291(5), Mo1-N3 2.243(7), Mo1-Mo2 2.885(1), Mo2-O1 1.946(4), Mo2-O3 2.100(4), Mo2-O5 2.085(4), Mo2-N4 2.298(6), Mo2-N5 2.252(4), Mo2-N6 2.257(5); Mo1-O1-Mo2 95.7(2).

Das Elektronenspektrum (Abb. 2) und die magnetischen Eigenschaften von **2** sind gegenüber denen von **1** ebenfalls stark verändert<sup>[10]</sup>. **2** weist zwei intensitätsstarke Absorptionen im Sichtbaren auf (Abb. 2), und  $\mathbf{2}(\text{PF}_6)_2$  sowie

$2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sind diamagnetisch. Diese Befunde deuten auf die Existenz einer Mo-Mo-Bindung in **2** hin.

Die Bindungsverhältnisse der Metall-Metall-Bindung in **2** lassen sich analog zu denen in Komplexen des Typs  $[\text{X}_3\text{M}(\mu\text{-X})_3\text{MX}_3]^{2\pm}$  mit lokaler  $D_{3h}$ -Symmetrie diskutieren<sup>[11]</sup>, wenn man berücksichtigt, daß der formale Ersatz zweier  $\mu\text{-X}$ -Brücken durch zwei  $\mu$ -Acetat-Brücken eine Erniedrigung der Symmetrie nach  $C_{2v}$  bedingt. Die für die Mo-Mo-Bindung zur Verfügung stehenden drei d-Orbitale an den beiden Mo-Atomen sind  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{zx}$ , wenn man annimmt, daß  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  im wesentlichen zur Mo-Ligand-Bindung benötigt werden. Bei  $D_{3h}$ -Symmetrie führt die Überlappung obiger Orbitale zu einem  $\sigma$ - ( $a_1'$ ) und zwei entarteten  $\pi$ - ( $e''$ ) bindenden MOs sowie zu einem  $\sigma^*$ - ( $a_1'$ ) und zwei entarteten  $\pi^*$ - ( $e''$ ) antibindenden MOs. Bei  $C_{2v}$ -Symmetrie sind die  $\pi$ -Orbitale nicht mehr entartet; es entstehen drei bindende MOs [ $\sigma(a_1)$ ,  $\pi_1(a_1)$ ,  $\pi_2(b_1)$ ] und die entsprechenden antibindenden MOs [ $\sigma^*(a_1)$ ,  $\pi_1^*(a_2)$ ,  $\pi_2^*(b_2)$ ]. Die Mo-Mo-Bindung in **2** ist dann eine Dreifachbindung [ $\sigma(a_1)$ ] $^2$ [ $\pi(b_1)$ ] $^2$ [ $\pi(a_1)$ ] $^2$ , und im Elektronenanregungsspektrum werden die beiden erlaubten Übergänge  $\pi(a_1) \rightarrow \pi^*(a_2)$  und  $\pi(a_1) \rightarrow \pi^*(b_2)$  beobachtet (Abb. 2).

Die baseninduzierte Deprotonierung von **1** führt also zur intramolekularen Bildung einer Mo-Mo-Bindung. Dieser Vorgang ist vollständig reversibel: Die Protonierung von **2** in wäßriger Lösung (0.1 M  $\text{HClO}_4$ ) ergibt wieder quantitativ **1**.

#### Arbeitsvorschriften

**1** ( $\text{PF}_6$ )<sub>3</sub>: Zu 40 mL einer mit Ar durchspülten wäßrigen Lösung von 1.2 g (16 mmol)  $\text{NH}_4[\text{CH}_3\text{CO}_2]$  wurden 0.35 g (0.7 mmol)  $[\text{LMoBr}_3]^{[4]}$  gegeben. Nach 4 h Erhitzen unter Rückfluß in einer Ar-Atmosphäre wurde die nun rotbraune Lösung mit 0.2 g (1.2 mmol)  $\text{NaPF}_6$  versetzt und 24 h bei 0°C stehen gelassen. Es bildete sich rotbraunes mikrokristallines Pulver, das aus  $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert – rote Kristalle von **1** ( $\text{PF}_6$ )<sub>3</sub> ergab (Ausbeute: 0.4 g). – IR (KBr):  $\nu(\text{OH})$  3530,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$  1540,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$  1440, 1455  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon \text{ pro Dimer}) = 1029$  (8.6), 950 (8.3), 501 (66), 431 (120) nm.

**2** ( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub> · 3  $\text{H}_2\text{O}$ : Zu 30 mL einer mit Ar durchspülten wäßrigen Lösung von 0.10 g (0.09 mmol) **1** ( $\text{PF}_6$ )<sub>3</sub> wurde 1 mL Triethylamin gegeben, woraufhin sich die Lösung dunkelbraun färbte. Zugabe von 0.5 g (3 mmol)  $\text{NaPF}_6$  führte zur Fällung von braunem **2** ( $\text{PF}_6$ )<sub>2</sub> · 3  $\text{H}_2\text{O}$  (Ausbeute: 0.07 g). – IR (KBr):  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$  1510,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$  1460, 1425  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/VIS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon \text{ pro Dimer}) = 644$  (327), 527 (433) nm.

**1** und **2** sind in Lösung und im festen Zustand sauerstoffempfindlich. Die ebenfalls hergestellten  $\text{ClO}_4$ -Salze sind explosiv. Alle Salze ergaben korrekte C,H,N-Analysen.

Eingegangen am 14. Dezember 1987,  
ergänzte Fassung am 26. Januar 1988 [Z 2536]

[1] F. A. Cotton, R. A. Walton: *Multiple Bonds between Metal Atoms*, Wiley, New York 1982.

[2] a) A. R. Bowen, H. Taube, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2245; b) Y. Sasaki, A. G. Sykes, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 767.

[3] a) M. Ardon, A. Pernick, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2275; b) S. P. Cramer, P. K. Fiden, M. T. Paffett, J. R. Winkler, Z. Dori, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 799.

[4] G. Backes-Dahmann, W. Herrmann, K. Wieghardt, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 485.

[5] a) Kristallstrukturdaten für  $1(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : orthorhombisch, Raumgruppe  $D_{2h}^1$  ( $P2_12_12_1$ ),  $a = 13.047(7)$ ,  $b = 15.769(5)$ ,  $c = 19.116(9)$  Å;  $V = 3932.9(10)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber}} = 1.66 \text{ g cm}^{-3}$  für  $Z = 4$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.0 \text{ cm}^{-1}$ ; Syntex-R3;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å); 4589 unabhängige Reflexe ( $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ), Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans); Patterson-Methode (SHELXTL); anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome (424 Parameter), H-Atome in fixierten Positionen; 4509 Reflexe für die Verfeinerung benutzt ( $I > 2.5\sigma(I)$ ),  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.056$ ;  $\Delta\rho(\text{max/min}) = 1.4/-0.7 \text{ e}^\circ/\text{\AA}^3$ . b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52890, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[6] M. Brorson, M. Gajhede, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2109.

[7] a) K. Wieghardt, M. Hahn, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 94; b) G. Kneale, A. Geddes, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31** (1975) 1233.

[8] P. Chaudhuri, M. Winter, H.-J. Küppers, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 3302.

[9] Kristallstrukturdaten für  $2(\text{ClO}_4)(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ : triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 12.263(6)$ ,  $b = 12.550(5)$ ,  $c = 13.258(6)$  Å,  $\alpha = 79.70(3)$ ,  $\beta = 67.64(3)$ ,  $\gamma = 66.56(3)^\circ$ ;  $V = 1730.4(8)$  Å<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ber}} = 1.69 \text{ g cm}^{-3}$  für  $Z = 2$ ;  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.5 \text{ cm}^{-1}$ ; AED-II (Siemens);  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å); 7504 unabhängige Reflexe ( $3^\circ < 2\theta < 65^\circ$ ), Absorptionskorrektur ( $\psi$ -Scans); Patterson-Methode (SHELXTL); anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome (440 Parameter), H-Atome in fixierten Positionen; 7192 Reflexe für die Verfeinerung benutzt ( $I > 2.5\sigma(I)$ ),  $R = 0.058$ ,  $R_w = 0.052$ ;  $\Delta\rho(\text{max/min}) = 0.69/-0.83 \text{ e}^\circ/\text{\AA}^3$  [5b].

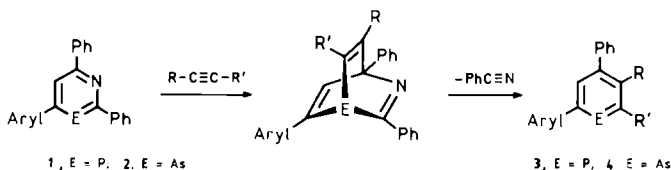
[10] A. B. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1984, S. 414, 614.

[11] a) R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3821; b) R. Saillant, R. A. D. Wentworth, *ibid.* **91** (1969) 2174; c) J. L. Templeton, W. C. Dorman, J. C. Clardy, R. E. McCarley, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1263.

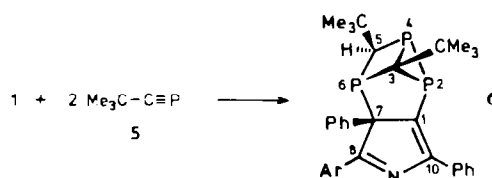
#### Umsetzung von 1,3-Azaarsininen mit 2-tert-Butyl-1-phosphaethin – 2,9,10-Tri-tert-butyl-4,6-diphenyl-1,3,8-triphaspha-7-arsatetetracyclo[4.4.0.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,7</sup>]deca-4,9-dien

Von Gottfried Märkl\*, Stefan Dietl, Manfred L. Ziegler und Bernd Nuber

Die kürzlich von uns beschriebenen 1,3-Azaphosphinine **1**<sup>[1]</sup> und 1,3-Azaarsinine **2**<sup>[2]</sup> gehen mit einer breiten Palette von Alkin-Dienophilen<sup>[1,3,4]</sup> Diels-Alder-Reaktionen ein; die primär gebildeten Bicyclen rearomatisieren unter Eliminierung von Benzonitril zu den entsprechenden – insbesondere auch funktionell substituierten – Phosphininen **3**<sup>[1,3]</sup> bzw. Arsininen **4**<sup>[4]</sup>.



Über die völlig unerwartete Umsetzung der Azaphosphinine **1** mit dem Heteroalkin *tert*-Butyl-1-phosphaethin **5** im Molverhältnis 1:2 haben wir bereits berichtet; es entstehen die Tetracyclen **6**<sup>[5]</sup>.



Wir konnten nun zeigen, daß sich die 1,3-Azaarsinine **2** gegenüber **5** nochmals anders verhalten. Bei der Umsetzung von **2a** mit **5** in Toluol bei 120°C im Bombenrohr (48 h) erhält man (nach Versetzen des Rückstandes mit Ethylacetat) eine farblose, kristalline Verbindung **7a**,  $\text{Fp} = 204\text{--}207^\circ\text{C}$  (aus Ethylacetat), bei der es sich nach Elementaranalyse und Massenspektrum um ein Produkt handelt, das aus **2a** und **5** im Molverhältnis 1:3 unter Eliminierung von Benzonitril entstanden ist (Tabelle 1). **2b** reagiert nach den analytischen und spektroskopischen Befunden zu **7b** (Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. G. Märkl, Dipl. Chem. S. Dietl  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg  
Prof. Dr. M. L. Ziegler, Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg