

während die anderen Winkel im Chelatring mit Ausnahme von Rh1-S1-Rh2 ($114.5(1)^\circ$) von $100.1(1)$ bis $109.2(1)^\circ$ reichen. Die „echten“ Chelatwinkel S1-Rh1-S6 und S3-Rh2-S7 betragen beide $94.0(1)^\circ$. Beide RhS₄-Ringe liegen in leicht gestörter Briefumschlag-Konformation vor. Ihre Spitzen S3 und S4 sind 3.539 \AA voneinander entfernt, was sie eventuell zur zweizähnigen Koordination ungesättigter Komplexfragmente befähigen könnte. Brückenbildende S₄-Liganden gibt es unseres Wissens außerdem nur noch in Kupfer(I)-polysulfid-Clustern, in denen jeweils zwei Cu-Zentren von je einem Endglied der S₄-Kette überbrückt werden^[3].

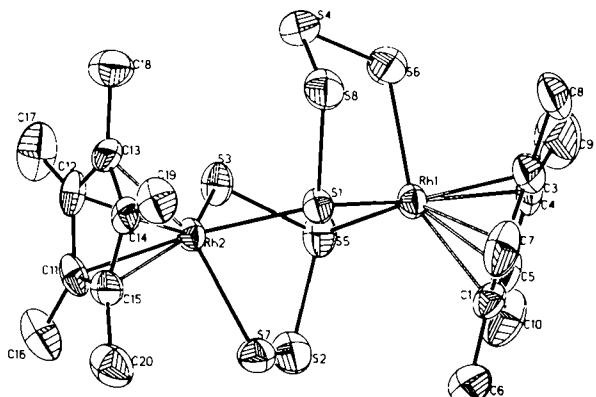


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Rh1-S1 2.384(2), Rh1-S5 2.327(2), Rh1-S6 2.384(2), Rh1-C(Cp*1)_{Mittel} 2.197(9), Rh2-S1 2.373(2), Rh2-S3 2.324(2), Rh2-S7 2.407(2), Rh2-C(Cp*2)_{Mittel} 2.196(9), S1-S8 2.103(3), S2-S5 2.106(3), S2-S7 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 $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2]$ in THF bei Raumtemperatur mit 1/8 S₈ umgesetzt, so wechselt die Farbe innerhalb 15 min nach braun, und rotviolette 2 kann durch Säulenchromatographie (Al₂O₃, Toluol) in 46% Ausbeute isoliert werden^[5]. Der Rh₂S-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_{CO} -Frequenz bei 2015 cm^{-1} . Der zu 3 analoge Se-Komplex läßt sich dagegen isolieren^[7].

Wird $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2(\text{CO})_2]$ nicht bei Raumtemperatur, sondern bei -25°C mit Schwefel umgesetzt, können ungefähr gleiche Anteile an 1 und 4 isoliert werden. Die symmetrische^[5] Verbindung 4 dürfte zwei durch eine Rh–Rh-Bindung verknüpfte RhS₄-Chelatringe und eine μ -CO-Gruppe enthalten^[8]. 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_{CO} -Frequenzen bei 1785 und 1980 cm^{-1} 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. S₄²⁻, sind. Ein Hinweis in diese Richtung ist, daß sich die Se-Analoga von 2 und 3 mit S₈ in 1 umwandeln lassen^[7].

Obwohl Rhodiumsulfide als Hydrodesulfurierungskatalysatoren interessant sind^[9], ist 1 nach $[\text{Cp}^*\text{Rh}_2\text{Se}_5]^{[10]}$ und $[\text{Rh}(\text{S}_5)_3]^{[3][11]}$ 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 Oxationswellen bei $E_{1/2} = +0.53$, $+1.38$ und 1.60 V gefunden (CH₂Cl₂, 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] $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.68, 1.85$ (1), 1.93 (2), 1.86 (4). IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1955$ (2), 1811 (4) [8] cm^{-1} . Sämtliche Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen (C, H, S) und wurden durch Feldspektroskopie charakterisiert.
- [6] 1: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 14.195(7)$, $b = 12.833(8)$, $c = 17.202(6)\text{ \AA}$, $\beta = 103.30(4)^\circ$, $V = 3049.54\text{ \AA}^3$, $Z = 4$. AED-II-Diffraktometer (Mo $\text{K}\alpha$), $3 < 2\theta < 65^\circ$, 4220 gemessene Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$, Patterson- und Fourier-Methoden, anisotrope Verfeinerung bis $R_{\text{w}} = 0.042$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung 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) C21.
- [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. Sillanpaa, J. Valkonen, *Polyhedron* 6 (1987) 1775.

Baseninduzierte intramolekulare Bildung einer Mo-Mo-Bindung in $[\text{L}_2\text{Mo}_2^{III}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-CH}_3\text{CO}_2)_2]^{3+}$ ($\text{L} = N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonanonan}$)**

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

Der Mechanismus der Bildung von Komplexen mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen aus monomeren Komplexen in Lösung ist wenig erforscht^[11]. So ist zum Beispiel das monomere, paramagnetische $[\text{Mo}^{III}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ gut^[12], sein zweikerniges, diamagnetisches Analogon mit Mo-Mo-Bindung, $[\text{Mo}_2^{III}(\mu\text{-OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$, dagegen weniger gut untersucht^[13]. 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 $[\text{LMo}^{III}\text{Br}_3]^{4-}$ ($\text{L} = N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclono}$

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, 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** führte, das als rotes PF_6^- -Salz kristallin erhalten wurde.



Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle von $1(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[5]}$ wurden aus wässriger Lösung von $1(\text{PF}_6)_3$ durch Zugabe von NaClO_4 erhalten (Vorsicht: Die Verbindung $1(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist sehr explosiv). Abbildung 1 zeigt die Struktur von **1**. Zwei verzerrt oktaedrisch koordinierte Mo^{III} -Zentren (*fac*- N_3O_3 -Donorsatz) sind durch zwei symmetrische Acetatbrücken und eine OH-Brücke verknüpft.

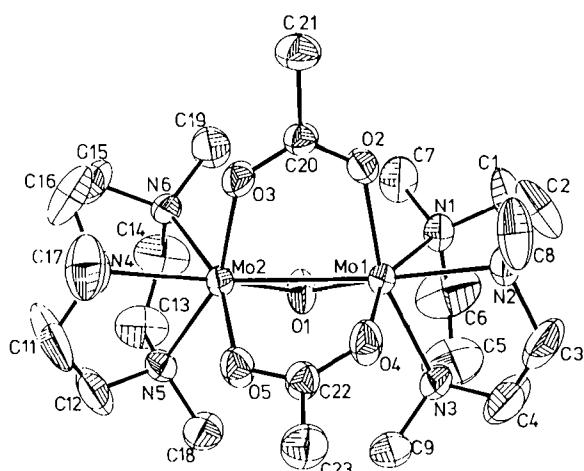
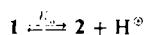


Abb. 1. Die Struktur von **1** in $1(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Mo1-N1 2.20(1), Mo1-N2 2.20(1), Mo1-N3 2.19, Mo1-O1 2.100(7), Mo1-O3 2.082(7), Mo1-O5 2.098(7), Mo2-N4 2.18(1), Mo2-N5 2.19(1), Mo2-N6 2.21(1), Mo2-O2 2.092(7), 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 Mo-OH-Bindungen sind mit im Mittel 2.102(7) Å recht lang; sie entsprechen denen in $[\text{Mo}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ ^[6] und in anderen $\mu\text{-OH}$ -verbrückten Komplexen von Mo^{III} ^[7]. Mit diesen Befunden in Einklang ist das Elektronenspektrum von **1** (Abb. 2), das zwei für oktaedrische Mo^{III} -Komplexe mit d^3 -Elektronenkonfiguration typische d-d-Übergänge geringer Intensität im sichtbaren Bereich und – interessanterweise – zwei spinverbogene Übergänge ($\lambda_{\text{max}} = 1029, 950 \text{ nm}$) zeigt. Aus Messungen der temperaturabhängigen molaren Suszeptibilität (4–298 K) an festem $1(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 Cr^{III} -Dimer ist sie wesentlich schwächer ($J = -14 \text{ cm}^{-1}$ ^[8]).

Das Kation **1** ist eine schwache Säure. Aus wässriger Lösung von **1**, der etwas Triethylamin zugesetzt wurde, konnte braunes **2** als PF_6^- , BF_4^- und ClO_4^- -Salz kristallin erhalten werden. Aus alkalischer wässriger Lösung von $2(\text{BF}_4)_2$ konnten nach Zugabe von NaClO_4 Einkristalle von $2(\text{ClO}_4)(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ gezüchtet werden. **2** ist die deprotonierte Form von **1**, die OH-Brücke wurde zur Oxobrücke. Der pK_a -Wert [Gl. (a)] wurde spektralphotometrisch bei 25°C zu 6.8 bestimmt.



(a)

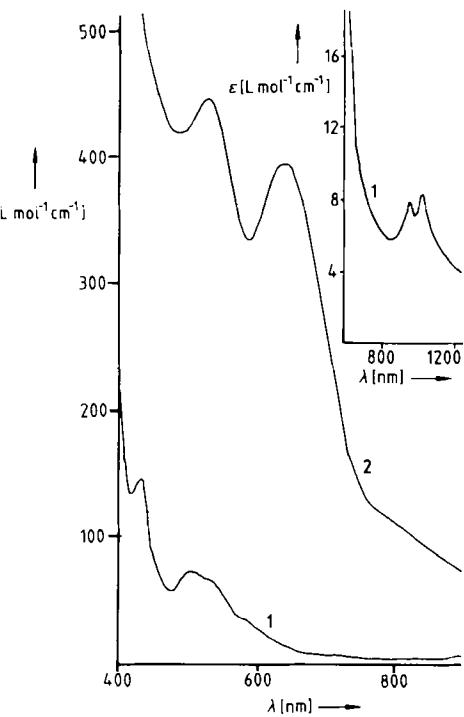


Abb. 2. Elektronenspektren von $1(\text{PF}_6)_3$ (Einschub: Spektrum von **1** im Bereich 700–1200 nm) und $2(\text{PF}_6)_2$ in Acetonitril (25°C).

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

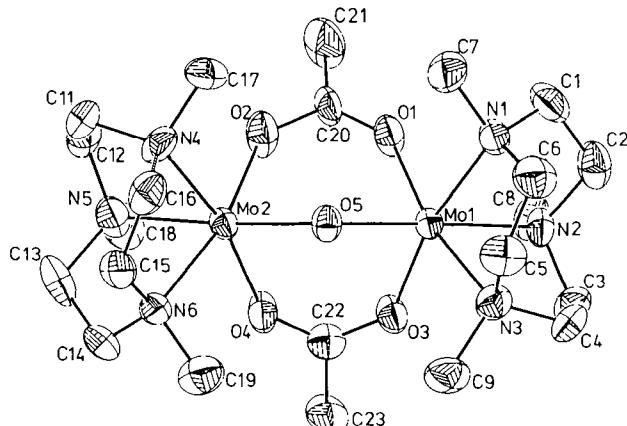


Abb. 3. Die Struktur von **2** in $2(\text{ClO}_4)(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Kristall. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Mo1-O1 1.945(4), Mo1-O2 2.102(4), Mo1-O4 2.097(4), Mo1-N1 2.260(4), Mo1-N2 2.291(5), Mo1-N3 2.243(7), Mo1-Mo2 2.885(1), Mo2-O1 1.946(4), Mo2-O3 2.100(4), 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^[10]: **2** weist zwei intensitätsstarke Absorptions im Sichtbaren auf (Abb. 2), und $2(\text{PF}_6)_2$ 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 $[\text{X}_3\text{M}(\mu-\text{X})_3\text{MX}_3]^{20/30}$ mit lokaler D_{3h} -Symmetrie diskutieren^[11], wenn man berücksichtigt, daß der formale Ersatz zweier μ -X-Brücken durch zwei μ -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_{xz} , 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 σ - (a'_1) und zwei entarteten π - (e'') bindenden MOs sowie zu einem σ^* - (a'_1) und zwei entarteten π^* - (e'') antibindenden MOs. Bei C_{2v} -Symmetrie sind die π -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 HClO_4) ergibt wieder quantitativ 1.

Arbeitsvorschriften

1(PF_6)₃: 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) NaPF_6 versetzt und 24 h bei 0°C stehen gelassen. Es bildete sich rotbraunes mikrokristallines Pulver, das aus H_2O umkristallisiert – rote Kristalle von 1(PF_6)₃ ergab (Ausbeute: 0.4 g). - IR (KBr): $\nu(\text{OH})$ 3530, $\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$ 1540, $\nu_{s}(\text{C}-\text{O})$ 1440, 1455 cm⁻¹; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ϵ pro Dimer) = 1029 (8.6), 950 (8.3), 501 (66), 431 (120) nm.

2(PF_6)₂ · 3 H_2O : Zu 30 mL einer mit Ar durchspülten wässrigen Lösung von 0.10 g (0.09 mmol) 1(PF_6)₃ wurde 1 mL Triethylamin gegeben, woraufhin sich die Lösung dunkelbraun färbte. Zugabe von 0.5 g (3 mmol) NaPF_6 führte zur Fällung von braunem 2(PF_6)₂ · 3 H_2O (Ausbeute: 0.07 g). - IR (KBr): $\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$ 1510, $\nu_{s}(\text{C}-\text{O})$ 1460, 1425 cm⁻¹; UV/VIS (CH_3CN): λ_{max} (ϵ pro Dimer) = 644 (327), 527 (433) nm.

1 und 2 sind in Lösung und im festen Zustand sauerstoffempfindlich. Die ebenfalls hergestellten 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. Eiden, 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(ClO_4)₂ · H_2O : orthorhombisch, Raumgruppe D_{2h}^3 ($P2_12_12_1$), $a = 13.047(7)$, $b = 15.769(5)$, $c = 19.116(9)$ Å; $V = 3932.9(10)$ Å³; $\rho_{ber} = 1.66$ g cm⁻³ für $Z = 4$; $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 9.0$ cm⁻¹; Syntax-R3: MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å); 4589 unabhängige Reflexe ($3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$), Absorptionskorrektur (ψ -Scans); Patterson-Methode (SHELXTL); anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome (424 Parameter), H-Atome in fixierten Positionen; 4509 Reflexe für die Verfeinerung benutzt ($I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.057$, $R_w = 0.056$; $\Delta\rho(\text{max}/\text{min}) = 1.4 / -0.7$ e⁰/Å³. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturergebnissen 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. B31* (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(ClO_4)₂ · H_2O : triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 12.263(6)$, $b = 12.550(5)$, $c = 13.258(6)$ Å, $\alpha = 79.70(3)$, $\beta = 67.64(3)$, $\gamma = 66.56(3)^\circ$; $V = 1730.4(8)$ Å³; $\rho_{ber} = 1.69$ g cm⁻³ für $Z = 2$; $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 8.5$ cm⁻¹; AED-II (Siemens); MoK_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å); 7504 unabhängige Reflexe ($3^\circ < 2\theta < 65^\circ$), Absorptionskorrektur (ψ -Scans); Patterson-Methode (SHELXTL); anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nicht-H-Atome (440 Parameter), H-Atome in fixierten Positionen; 7192 Reflexe für die Verfeinerung benutzt ($I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.058$, $R_w = 0.052$; $\Delta\rho(\text{max}/\text{min}) = 0.69 / -0.83$ e⁰/Å³ [5b].

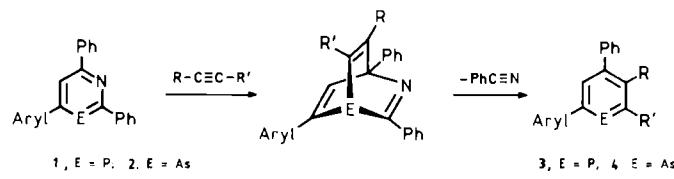
[10] A. B. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1984, S. 414, 614.

[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.

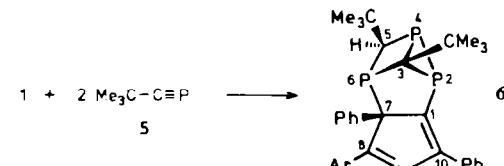
Umsetzung von 1,3-Azaarsininen mit 2-*tert*-Butyl-1-phosphaethin – 2,9,10-Tri-*tert*-butyl-4,6-diphenyl-1,3,8-triphosphat-7-arsatetracyclo[4.4.0.0^{2,8}.0^{3,7}]deca-4,9-dien

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

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



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^[5].



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, $F_p = 204-207^\circ\text{C}$ (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