

$2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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_{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 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].

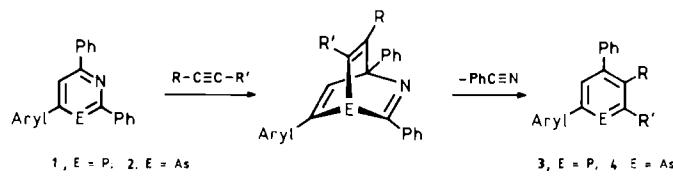
[10] A. B. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1984, S. 414, 614.

[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.

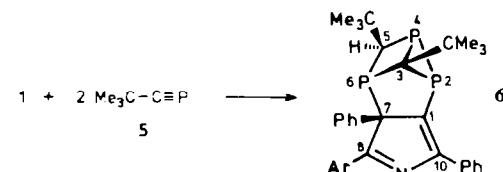
Umsetzung von 1,3-Azaarsininen mit 2-tert-Butyl-1-phosphaethin – 2,9,10-Tri-tert-butyl-4,6-diphenyl-1,3,8-triphosphat-7-arsatetracyclo[4.4.0.0^{2,8}.0^{3,7}]deca-4,9-dien

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].



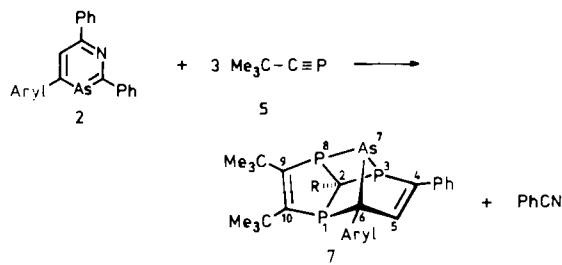
Über die völlig unerwartete Umsetzung der Azaphosphinine 1 mit dem Heteroalkin 2-tert-Butyl-1-phosphaethin 5 im Molverhältnis 1:2 haben wir bereits berichtet; es entstehen die Tetracyclen 6^[5].



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

Für die unsymmetrische Struktur von **7a** sprechen sowohl das ¹H-NMR-Spektrum, das drei *tert*-Butyl-Signale aufweist, als auch das ³¹P-NMR-Spektrum mit drei Signalen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **7a** ein anderes tetracyclisches Gerüst als **6** hat und daß sich alle P-Atome und das As-Atom von **7a** in Brückenkopf-Positionen befinden.



a. Aryl = C₆H₅; b. Aryl = 4-CH₃-C₆H₄

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von **7a** und **7b**.

7a. Ausb. 70%, Fp = 204–207°C (farblose Kristalle aus Ethylacetat). – MS (70 eV): *m/z* 566 (M^{+} , rel. Int. 24%), 269 (4,5-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphacyclooctadien-Fragment, 100%). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (d, *J* = 2.9 Hz, *t*Bu), 1.13 (s, *t*Bu), 1.45 (s, *t*Bu), 7.17–7.66 (m, Ph), 8.36 (dq, *J* = 9.2 Hz 0.9 Hz, CH). – ³¹P[¹H]-NMR: Die Signale ordnen wir wie folgt zu: δ = +77.11 (dd, *J*(P-3/P-8) = 13.5 Hz, *J*(P-3/P-1) = 6.6 Hz, P-3), +40.96 (dd, *J*(F-8/P-1) = 99.1 Hz, P-8), –54.87 (dd, *J*(P-8/P-1) = 99.1 Hz, *J*(P-3/P-1) = 6.6 Hz, P-1). – UV (CH₃CN): λ_{max} = 330 (sh, 4750), 255 (sh, 20700), 215 (30400) nm

7b. Ausb. 40%, Fp = 234–238°C (farblose Kristalle aus Ethylacetat). – MS (70 eV): *m/z* 580 (M^{+} , 19%), 534 ([M – C₄H₈] $^{+}$, 2%), 269 (4,5-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphacyclooctadien-Fragment, 100%). – ¹H-NMR: δ = 0.86 (d, *J* = 2.9 Hz, *t*Bu), 1.12 (s, *t*Bu), 1.45 (s, *t*Bu), 2.30 (s, C₃H₆), 7.09–7.65 (m, Ph), 8.35 (dq, *J* = 8.9 Hz, 0.8 Hz, CH). – ³¹P[¹H]-NMR (CDCl₃): δ = +78.95 (dd, *J*(P-3/P-8) = 13.1 Hz, *J*(P-3/P-1) = 5.6 Hz, P-3), +43.99 (dd, *J*(P-3/P-8) = 13.1 Hz, *J*(P-8/P-1) = 99.0 Hz, P-1), –51.48 (dd, *J*(P-8/P-1) = 99.1 Hz, *J*(P-3/P-1) = 5.6 Hz, P-1). – UV (CH₃CN): λ_{max} = 330 (sh, 5100), 257 (sh, 23200), 215 (35900) nm

Die chemische Verschiebung von P-1 ist für ein P-Atom in einem nicht gespannten *tertiären* Phosphan normal; P-3 und P-8 im Diphosphaarsacyclobutanring zeigen die für dieses Ringsystem charakteristischen Tieffeldverschiebungen der ³¹P-Resonanzsignale; der δ (³¹P)-Wert für P-3 könnte wie bei ähnlichen Systemen^[6,7] durch die Nachbarschaft zur CC-Doppelbindung zusätzlich tieffeldverschoben sein. Die Kopplungskonstante J (P-8/P-1) ≈ 99 Hz liegt durchaus im gleichen Bereich wie bei Systemen mit dem

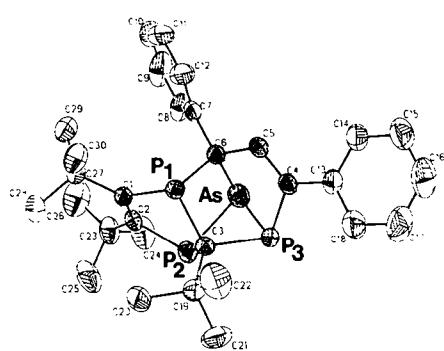
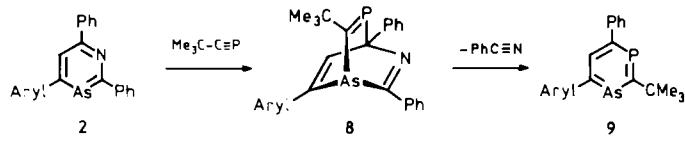


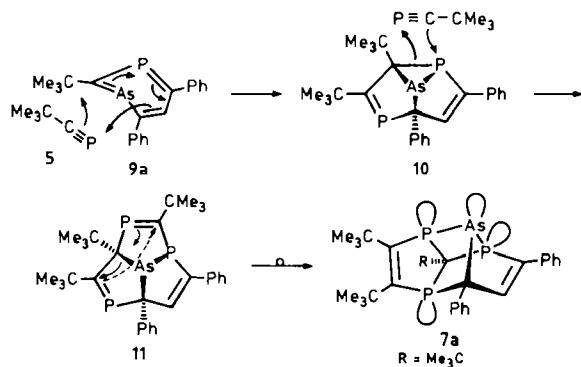
Abb. 1. Struktur von **7a** im Kristall (willkürliche Bezeichnung) [10]. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^{\circ}$]: P2-As 2.332(1), P3-As 2.319(1), P3-C3 1.924(3), P2-C3 1.880(4), As-C6 2.037(4), P1-C6 1.908(3), P1-C3 1.859(4), P1-C1 1.873(3), C1-C2 1.347(5), P2-C2 1.856(4), P3-C4 1.846(4), C4-C5 1.346(5), C5-C6 1.504(4); P2-As-P3 73.6(0), As-P3-C3 83.4(1), P2-C3-P3 94.1(2), C3-P2-As 83.4(1), As-C6-P1 108.5(2), C6-P1-C3 94.5(1), P1-C3-P2 111.4(2), P3-As-C6 82.3(1), P1-C1-C2 113.9(2), C1-C2-P2 114.2(2), C2-P2-C3 100.0(2), P2-C3-P1 101.5(2), C3-P1-C1 98.0(2), C3-P3-C4 103.2(2), P3-C4-C5 113.4(2), C4-C5-C6 120.5(3), C5-C6-P1 101.0(2).

Strukturelement *cis*->P-CR=CR'-P<, für die *J*-Werte von ca. 30–150 Hz beobachtet werden^[8,9].

Die Azaarsinin **2** als höhere Homologe verhalten sich somit gänzlich anders als **1**. Wir interpretieren diesen Befund damit, daß die Elektrophilie des $\lambda^3\sigma^2$ -Arsens in **2** geringer als die des $\lambda^3\sigma^2$ -Phosphors in **1** ist, so daß sich bei **2** zunächst eine Diels-Alder-Reaktion zu **8** durchsetzen kann. Das bicyclische Primärraddukt **8** zerfällt unter Eliminierung von Benzonitril zum 1,3-Phosphaarsinin **9**.



Das Cycloadditionsverhalten von **9** gegenüber weiterem Phosphaethin **5** ist völlig verschieden von dem des 1,3-Azaphosphinins **2**. Aus **9a** muß als Zwischenstufe das



„Semibullvalen-Derivat“ **10** gebildet werden, das unter Öffnung des dreigliedrigen Rings mit weiterem **5** zum „Triquinacen-Derivat“ **11** reagiert. Die Triebkraft für die Umlagerung von **11** zu **7a** ist die Umwandlung zweier $\lambda^3\sigma^2$ -Atome in zwei $\lambda^3\sigma^3$ -P-Atome.

Eingegangen am 14. Dezember 1987,
veränderte Fassung am 22. Januar 1988 [Z 2538]

- [1] G. Märkl, G. Dorfmeister, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1093.
- [2] G. Märkl, S. Dietl, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 535.
- [3] T. Riedl, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg 1987.
- [4] G. Märkl, S. Dietl, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 539.
- [5] G. Märkl, S. Dietl, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Angew. Chem. 100* (1988) 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 389.
- [6] L. D. Quin, K. C. Caster, J. C. Kisalus, K. A. Mesch, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7021; L. D. Quin, F. C. Bernhardt, *Magn. Reson. Chem.* 23 (1985) 929.
- [7] G. Märkl, H. J. Beckh, K. K. Mayer, M. L. Ziegler, T. Zahn, *Angew. Chem.* 99 (1987) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 236; G. Märkl, E. Eckl, U. Jakobs, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 2119.
- [8] G. Märkl, W. Weiß, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2365.
- [9] A. J. Carty, D. K. Johnson, S. E. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5612.
- [10] Kristalldaten von **7a**: Kristallsystem: triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ (Nr. 2), a = 9.174(2), b = 12.689(2), c = 13.372(6) Å, α = 76.80(3), β = 72.03(3), γ = 86.25(2) $^{\circ}$, V = 1441.5 Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.30 g cm⁻³, $F(000)$ = 592, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 13.6 cm⁻¹. Im Bereich h = 14/14, k 0/19, l = 20/20; $3^{\circ} \leq \theta \leq 65^{\circ}$, 5601 vermessene Reflexe (ω -Scans), 5455 unabhängige Reflexe ($J \geq 2.5\sigma(J)$), I_p und Absorptionskorrektur (empirisch, ψ -Scans von 8 Reflexen mit $5.1 \leq \theta \leq 45.4^{\circ}$, Transmissionsfaktoren: min. 0.80, max. 1.0); $\text{MoK}\alpha$ (λ = 0.71069 Å), Graphit-Monochromator, AED II Siemens Stoe. Die Struktur wurde durch Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Methoden (SHELXTL-Programm) gelöst, Restelektronendichte: max. 0.86, min. –0.78 e Å⁻³, R = 0.050, R_w = 0.045; Goof 2.74, shift/esd: max. 0.16, mean 0.02; LS-Parameter 334. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52847, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.