

$2(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 $[\text{X}_3\text{M}(\mu\text{-X})_3\text{MX}_3]^{2+}$ mit lokaler D_{3h} -Symmetrie diskutieren^[11], wenn man berücksichtigt, daß der formale Ersatz zweier $\mu\text{-X}$ -Brücken durch zwei $\mu\text{-Acetat}$ -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, $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 1540, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 1440, 1455 cm^{-1} ; UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon \text{ pro Dimer}) = 1029 (8.6)$, 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): $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 1510, $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 1460, 1425 cm^{-1} ; UV/VIS (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon \text{ pro Dimer}) = 644 (327)$, 527 (433) nm.

1 und **2** sind in Lösung und im festen Zustand sauerstoffempfindlich. Die ebenfalls hergestellten 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; $V = 3932.9(10)$ Å³; $\rho_{\text{ber}} = 1.66 \text{ g cm}^{-3}$ 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 (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 ($I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.057$, $R_w = 0.056$; $\Delta\rho(\text{max/min}) = 1.4/-0.7 \text{ e}^\circ/\text{\AA}^3$. 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, $\alpha = 79.70(3)$, $\beta = 67.64(3)$, $\gamma = 66.56(3)^\circ$; $V = 1730.4(8)$ Å³; $\rho_{\text{ber}} = 1.69 \text{ g cm}^{-3}$ 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 (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 ($I > 2.5\sigma(I)$), $R = 0.058$, $R_w = 0.052$; $\Delta\rho(\text{max/min}) = 0.69/-0.83 \text{ e}^\circ/\text{\AA}^3$ [5b].

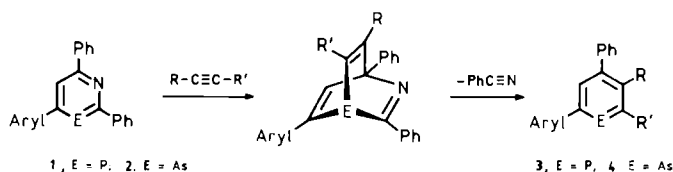
[10] A. B. Lever: *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam 1984, S. 414, 614.

[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.

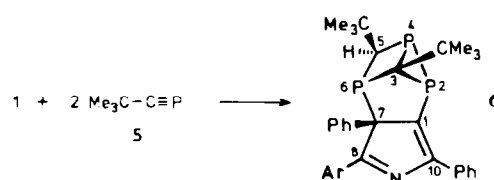
Umsetzung von 1,3-Azaarsininen mit 2-tert-Butyl-1-phosphaethin – 2,9,10-Tri-tert-butyl-4,6-diphenyl-1,3,8-triphosphat-7-arsatetetracyclo[4.4.0.0^{2,8}.0^{3,7}]deca-4,9-dien

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].



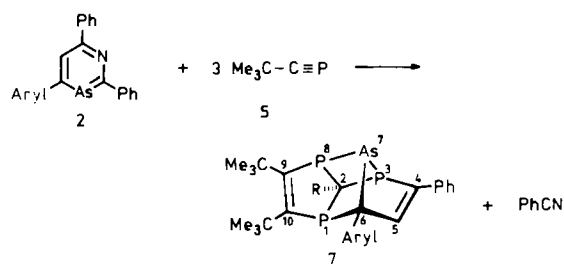
Über die völlig unerwartete Umsetzung der Azaphosphinine **1** mit dem Heteroalkin *tert*-Butyl-1-phosphaethin **5** im Molverhältnis 1:2 haben wir bereits berichtet; es entstehen die Tetracyclen **6**^[5].



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

Für die unsymmetrische Struktur von **7a** sprechen sowohl das ^1H -NMR-Spektrum, das drei *tert*-Butyl-Signale aufweist, als auch das ^{31}P -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 = C_6H_5 ; b. Aryl = $4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$

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

7a. Ausb. 70%, $\text{Fp} = 204\text{--}207^\circ\text{C}$ (farblose Kristalle aus Ethylacetat). - MS (70 eV): m/z 566 (M^{+} , rel. Int. 24%), 269 (4,5-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphacyclopentadien-Fragment, 100%). - ^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.85$ (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). - ^{31}P NMR: Die Signale ordnen wir wie folgt zu: $\delta = +77.11$ (dd, $J(\text{P-3/P-8}) = 13.5$ Hz, $J(\text{P-3/P-1}) = 6.6$ Hz, P-3), +40.96 (dd, $J(\text{P-8/P-1}) = 99.1$ Hz, P-8), -54.87 (dd, $J(\text{P-8/P-1}) = 99.1$ Hz, $J(\text{P-3/P-1}) = 6.6$ Hz, P-1). - UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 330$ (sh, 4750), 255 (sh, 20700), 215 (30400) nm

7b. Ausb. 40%, $\text{Fp} = 234\text{--}238^\circ\text{C}$ (farblose Kristalle aus Ethylacetat). - MS (70 eV): m/z 580 (M^{+} , 19%), 534 ($[M - \text{C}_4\text{H}_8]^+$, 2%), 269 (4,5-Di-*tert*-butyl-1,3-diphosphacyclopentadien-Fragment, 100%). - ^1H -NMR: $\delta = 0.86$ (d, $J = 2.9$ Hz, *t*Bu), 1.12 (s, *t*Bu), 1.45 (s, *t*Bu), 2.30 (s, $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$), 7.09–7.65 (m, Ph), 8.35 (dq, $J = 8.9$ Hz, 0.8 Hz, CH). - ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = +78.95$ (dd, $J(\text{P-3/P-8}) = 13.1$ Hz, $J(\text{P-3/P-1}) = 5.6$ Hz, P-3), +43.99 (dd, $J(\text{P-3/P-8}) = 13.1$ Hz, $J(\text{P-8/P-1}) = 99.0$ Hz, P-1), -51.48 (dd, $J(\text{P-8/P-1}) = 99.1$ Hz, $J(\text{P-3/P-1}) = 5.6$ Hz, P-1). - UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 330$ (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 ^{31}P -Resonanzsignale; der $\delta(^{31}\text{P})$ -Wert für P-3 könnte wie bei ähnlichen Systemen^[6,7] durch die Nachbarschaft zur CC-Doppelbindung zusätzlich tieffeldverschoben sein. Die Kopplungskonstante $J(\text{P-8/P-1}) \approx 99$ Hz liegt durchaus im gleichen Bereich wie bei Systemen mit dem

