

unabhängige Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$, ($1.13^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$). Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und anisotrop verfeinert, $R = 0.069$. Die Wasserstoffatome wurden in berechnete Positionen platziert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[6] E. Wehman, G. van Koten, M. Knotter, H. H. Spelten, D. Heijdenrijk, A. N. S. Mak, C. H. Stam, *J. Organomet. Chem.* 325 (1987) 293.

Reaktionen ein- und zweikerniger Alkyldinmetallkomplexe mit Phosphaalkinen: $C\equiv P$ - und $C\equiv Mo$ -Metathese**

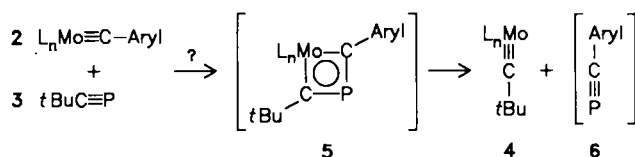
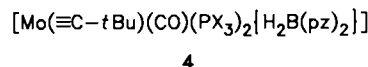
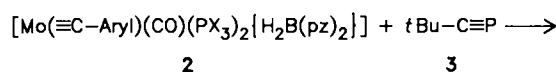
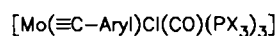
Von Anthony F. Hill, Judith A. K. Howard, Thomas P. Spaniol, F. Gordon A. Stone* und Jürgen Szameitat

Übergangsmetall-vermittelte Alken- und Alkin-Metathesereaktionen können als Cycloadditionen von Metall-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen über – häufig instabile – Metallacyclobutane **A** bzw. Metallacyclobutadiene **B**^[1,2] formuliert werden. Die Isolo-



bal-Analogie^[3], die die Grenzorbitale und Valenzelektronen der Fragmente CR, P und $d^5\text{-ML}_5$ ($M = \text{Mo}$ oder W , $L = \text{Ligand}$) miteinander korreliert, legte es nahe zu prüfen, ob auch Phosphaalkine mit ein- und zweikernigen Alkyldinmetallkomplexen zu Cycloadditions- und Metatheseprodukten reagieren würden.

Wir wählten zunächst den Alkyldinmolybdänkomplex **2**, der aus **1** und $K[H_2B(pz)_2]$ ^[4] zugänglich ist. Behandelt man $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ **3**^[5] mit dem Komplex **2**, so erhält man quantitativ den Neopentylidinmolybdänkomplex **4**. Ein

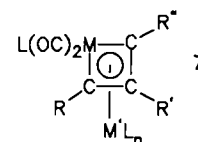


Aryl = $o\text{-H}_3\text{COC}_6\text{H}_4$; X = OCH₃; pz = Pyrazol-1-yl

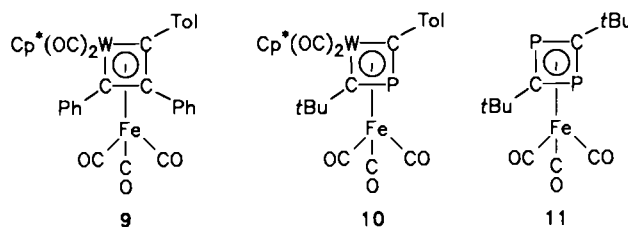
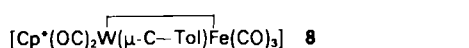
mögliches Intermediat dieser Reaktion ist das 1-Phospha-3-molybdacyclobutadien **5**, das entweder in einer Retro-Eliminierung **3** zurückbilden oder das Phosphaalkin **6** lie-

fern könnte; die Instabilität von **6** würde dann zur beobachteten quantitativen Entstehung des Komplexes **4** führen.

Bisher ist uns die Isolierung eines einkernigen Komplexes vom Typ **5** nicht gelungen. Bei umfassenden Studien von Reaktionen zwei- und dreikerniger Alkyldinmetallkomplexe mit Alkinen erhielten wir jedoch viele Dimetallverbindungen vom Typ **7**^[6a,7], die als „komplexstabilisier-



te“ Metallacyclobutadiene aufgefaßt werden können^[3,8]. Folglich setzten wir den Zweikernkomplex **8**, der mit $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ^[7c] das $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -koordinierte Metallacyclobutadien **9** liefert, mit $t\text{Bu-C}\equiv\text{P}$ **3** um und erhielten den Komplex **10**, der vollständig – auch röntgenographisch – cha-



$\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$; Tol = $p\text{-H}_3\text{CC}_6\text{H}_4$

rakterisiert werden konnte (Abb. 1)^[9]. **10** kann als 1-Phospha-3-wolframacyclobutadien betrachtet werden, das von einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert wird^[6b].

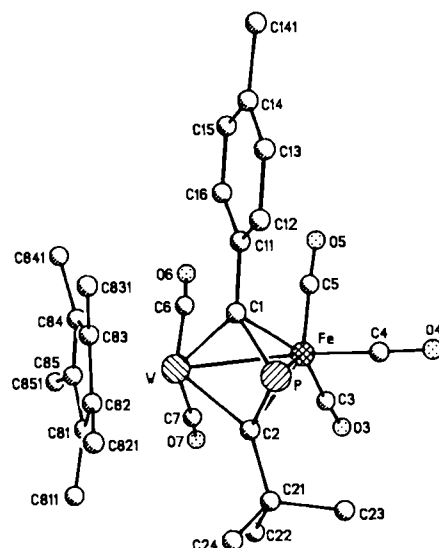


Abb. 1. Molekülstruktur des Komplexes **10** im Kristall. Wichtigste Abstände [Å]: C1-Fe 2.11(2), C1-P 1.76(2), C1-W 2.18(2), C2-Fe 2.14(1), C2-P 1.77(1), C2-W 2.22(1), Fe-P 2.34(1), W-Fe 2.720(2).

Wenn auch das W-Atom von der C1-C2-P-Ebene abweicht (0.649 Å), zeigt doch die Ähnlichkeit der P-C1- und P-C2-Abstände (1.76(2) und 1.77(1) Å) – beide mit Mehrfachbindungscharakter – eine erhebliche Elektronendelokalisation innerhalb des Rings an. Die Gesamtstrukturmerkmale von **10** sind direkt mit denen von **9** vergleichbar und bestätigen damit die Gültigkeit der Isolobal-Bezie-

[*] Prof. Dr. F. G. A. Stone, Dr. J. A. K. Howard, Dr. J. Szameitat, Dr. A. F. Hill, T. P. Spaniol
Department of Inorganic Chemistry, University of Bristol
Bristol BS8 1TS (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom U. K. Science and Engineering Research Council, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Deutschen Bundesbahn gefördert.

hung für $\text{RC}\equiv\text{CR}$ - und $\text{P}\equiv\text{CR}$ -Einheiten; wie anhand von **10** und der kürzlich beschriebenen Verbindung **11**^[10] deutlich wird, gilt die Analogie auch für P^+ - und d^5 - ML_5 -Gruppen.

Arbeitsvorschriften

2: Eine Suspension von 6.50 g (10.0 mmol) **1** und 1.90 g (1.02 mmol) $\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ in 100 mL Et_2O wird 3 h gerührt und dann durch eine 3 cm dicke Aluminiumoxidschicht filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man gelbes, mikrokristallines **2** (5.04 g, 93%). IR (Et_2O): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1919 \text{ cm}^{-1}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 281.3$ (t, $\text{C}=\text{Mo}$, $J_{\text{PC}} = 26 \text{ Hz}$), 235.6 (t, CO, $J_{\text{PC}} = 16 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (85proz. H_3PO_4 ext.): $\delta = 161.2$.

4: Eine Lösung von 70 mg (0.70 mmol) **3** in 3 mL Et_2O wird bei -78°C auf 0.35 g (0.55 mmol) festem **2** kondensiert. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und 18 h gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird der Rückstand bei -40°C chromatographiert (Kieselgel; Et_2O). Die gelbe Hauptfraktion wird gesammelt und liefert nach Abziehen des Lösungsmittels mikrokristallines **4** (0.27 g, 84%). IR (Et_2O): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1912 \text{ cm}^{-1}$; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 312.7$ (t, $\text{C}=\text{Mo}$, $J_{\text{PC}} = 24 \text{ Hz}$), 235.5 (t, CO, $J_{\text{PC}} = 15 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 161.0$.

10: Zu einer Lösung von 0.21 g (0.34 mmol) **8** [7c] in THF werden bei -78°C 60 mg (0.60 mmol) **3** gegeben. Die Reaktionsmischung wird 10 min bei -5°C gerührt und dann im Vakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Der Rückstand ergibt aus Toluol/Hexan (3/1) dunkelgrüne Kristalle von **10** (0.13 g, 52%). IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2040$ vs, 1985 s, 1975 vs, 1911 m cm^{-1} ; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 222.9$ (WCO , $J_{\text{WC}} = 142.3 \text{ Hz}$), 219.8 (WCO , $J_{\text{WC}} = 129.7 \text{ Hz}$), 214.3 (FeCO), 152.0 (CP, $J_{\text{PC}} = 61.8 \text{ Hz}$, $J_{\text{WC}} = 54.8 \text{ Hz}$), 123.0 (CP, $J_{\text{PC}} = 55.3 \text{ Hz}$, $J_{\text{WC}} = 51.1 \text{ Hz}$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 177.2$.

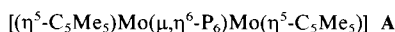
Eingegangen am 4. Oktober 1988 [Z 2989]

- [1] R. H. Grubbs in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 54.
- [2] R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 249.
- [3] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [4] Der Komplex **1** wurde nach der Methode von A. Mayr, A. M. Dorries, G. A. McDermott, D. Van Eugen (*Organometallics* 5 (1986) 1504) hergestellt. Das Salz $\text{K}[\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2]$ wurde nach der Vorschrift von S. Trofimenco (*Inorg. Synth.* 12 (1970) 100) erhalten.
- [5] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; Übersicht über Phosphaalkinchemie: M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1484.
- [6] a) Verbindungen vom Typ **7** werden üblicherweise als heterobinucleare Metallkomplexe formuliert, in denen die Metall-Metall-Bindung von einem $\mu\text{-C}(\text{R})\text{C}(\text{R}')\text{C}(\text{R}'')$ -Fragment überbrückt ist (R , R' , $\text{R}'' = \text{Alkyl}$ - oder Arylgruppe). b) Die WC_3 - und WC_3P -Vierringe in **9** bzw. **10** können nicht planar sein, weil der Radius des W-Atoms viel größer als die Radien der C- oder P-Atome ist. Daher kann die Bindung der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Gruppe an diese Ringe besser als σ -Bindung an das W-Atom und η^3 -Koordination an die C_3 - bzw. C_3P -Fragmente beschrieben werden. Die Isobal-Analogie [3] ist jedoch hilfreich, um die beteiligten Spezies miteinander in Beziehung zu bringen.
- [7] In **7** ist $\text{M} = \text{Mo}$ oder W , $\text{L} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ oder $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, und $\text{M}'\text{L}_n$ kann $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$, $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_9\text{H}_7)$ ($\text{C}_9\text{H}_7 = \text{indenyl}$) oder $\text{W}(\text{CO})(\eta\text{-MeC}_2\text{Me})_2$ sein; siehe a) J. C. Jeffery, K. A. Mead, H. Razy, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 1383; b) M. Green, J. A. K. Howard, S. J. Porter, F. G. A. Stone, D. C. Tyler, *ibid.* 1984, 2553; c) J. Hein, J. C. Jeffery, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *ibid.* 1987, 2211; d) E. Delgado, M. E. Garcia, J. C. Jeffery, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *ibid.* 1988, 207; e) M. E. Garcia, J. C. Jeffery, P. Sherwood, F. G. A. Stone, *ibid.* 1988, 2431, 2443. Komplexe **7** mit $\text{L} = \text{CO}$, $\text{M} = \text{Co}$, $\text{M}'\text{L}_n = \text{W}(\text{CO})_4$, siehe auch I. J. Hart, F. G. A. Stone, *ibid.* 1988, 1899.
- [8] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89.
- [9] a) **10**: $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{PF}_6\text{W}\cdot 0.5\text{CD}_2\text{Cl}_2$, $M_r = 761.7$, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nicht-Standard-Aufstellung in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$, Nr. 14), $Z = 4$, $a = 9.806(2)$, $b = 16.899(3)$, $c = 18.608(5)$ Å, $\beta = 95.99(2)^\circ$, $V = 3066(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 1.65 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1500$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 44.7 \text{ cm}^{-1}$, $2\theta \leq 50^\circ$ ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, ω -2 θ -Scan, 293 K), 3179 absorptionskorrigierte Reflexe mit $F \geq 4\sigma(F)$. Verfeinerung aller Nichtwasserstoff-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atome auf idealisierten Lagen; $R_1 = 0.059$, $R_2 = 0.055$. b) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien), unter Angabe des Zeitschriftenzitats angefordert werden. c) Die Berechnungen wurden an einem D.E.C.-Micro-VAX-II-Computer mit dem SHELXTLPLUS-Programmsystem durchgeführt.
- [10] R. Benn, H. Brenneke, A. Frings, H. Lehmkuhl, G. Mehler, A. Ruffinska, T. Wildt, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 5661.

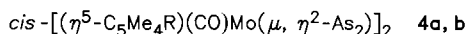
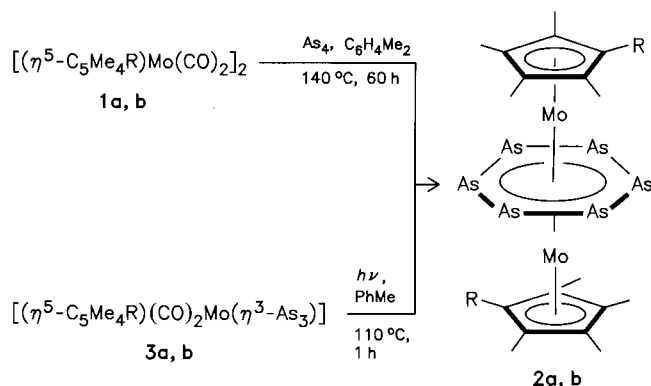
Hexaarsabenzol als Komplexligand**

Von Otto J. Scherer*, Helmut Sitzmann und Gotthelf Wolmershäuser

Die kürzlich geglückte Stabilisierung von *cyclo*- P_6 (Hexaphosphabenzol) als Mitteldeck im Tripeldeckerkomplex **A**^[1] weckte die Hoffnung, daß auch *cyclo*- As_6 (Hexaarsabenzol) in ähnlicher Weise stabilisiert werden könnte.



Nach anfänglichen Schwierigkeiten^[2] hatten wir jetzt Erfolg. Komplexstabilisiertes *cyclo*- As_6 (**2**) kann sowohl thermisch (**1** und As_4 als Edukte) als auch photochemisch^[3] (MoAs_3 -Tetraedrane **3** als Edukte) erzeugt werden.



a, R = Me; b, R = Et

Zusätzlich zu den Tripeldeckerkomplexen **2** entstehen beim thermischen Verfahren die Komplexe **3a**^[2,4] bzw. **3b** und bei der Photolyse die Zweikernkomplexe **4a**^[2] bzw. **4b**, deren Gerüst aus zwei As_2Mo_2 -Tetraedern mit gemeinsamer Mo-Mo-Kante besteht^[2,5]. Die Komplexe **2a, b** bilden braunrote, luftstabile Kristalle, die in Pentan kaum, in Benzol schwer und in Dichlormethan mäßig löslich sind (jedoch löst sich **2b** überall besser als **2a**). In den ^1H -NMR-Spektren^[6] findet man wie bei **A**^[1] für die CH_3 -Gruppen eine deutliche Hochfeldverschiebung (Ringstromeffekt von *cyclo*- As_6 ?).

Die Kristallstrukturanalyse von **2b**^[7] zeigt, daß beide Fünfringe und der As_6 -Ring planar und parallel zueinander sind (Abb. 1). Im Gegensatz zu dem durch Jahn-Teller-Effekte verzerrten As_5 -Mitteldeck^[8] ($\text{As}-\text{As} = 2.389(2) - 2.762(3)$ Å) des 27-Valenzelektronen(VE)-Tripeldeckers **5**^[9] findet man beim 28VE-Tripeldecker **2b** ein innerhalb der Fehlergrenze reguläres Arsen-Sechseck. Der mittlere $\text{As}-\text{As}$ -Abstand (2.35 Å) liegt nahezu exakt zwischen den Werten für $\text{As}-\text{As}$ -Einfach- (z. B. $\text{As}_4 = 2.44$ Å^[10]) und -Doppelbindungen (ca. 2.24 Å^[11]); für **3a**^[4] und Rb_4As_6 (planarer Sechseck)^[12] findet man jeweils 2.37 Å, für **6**^[13] 2.44 Å. Der Mo-Mo-Abstand^[8] ist mit 2.639(1) Å in **2b** fast identisch mit dem in **A** (2.647(1) Å)^[1] und mit anderen M-M-Abständen bei Tripeldeckerkomplexen mit *cyclo*- P_6 -Mitteldeck^[1b]. Das gleiche gilt für den mittleren Mo-C-Ab-

] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. H. Sitzmann, Dr. G. Wolmershäuser []
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[*] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.