

Beide Anionen sind fehlgeordnet, was die beobachteten Atomabstände beeinflusst. Da die Fehlordnung aber auch auf einer statistischen Verteilung von $[\text{Mo}_6(\text{NO})_2\text{O}_{17}]^{4-}$ und $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ beruhen könnte, wurde eine elektrochemische Untersuchung durchgeführt. Cyclovoltammetrie in CH_2Cl_2 an einer Platin-Elektrode im Bereich von -1.0 bis $+1.0$ V vs. SCE zeigt nur einen quasireversiblen Eielektronenoxi-dationsprozeß bei $+0.87$ V an; bei reinem $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ wurde dagegen ein reversibler Reduktionsprozeß bei -0.29 V beobachtet. Somit kann kein $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ vorliegen. Die Spezies **3** ist ein Mononitrosylhexamolybdat, das sich von $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ durch Ersatz einer MoO- durch eine $(\text{MoNO})^{3+}$ -Gruppe ableitet und sich als weiteres Mitglied in die Familie $[\text{Mo}_6\text{O}_{18}\text{L}]^{n-}$ einreicht.

Die Verbindungen **2** und **3** sind die ersten Polyoxomolybdate mit einer $(\text{MoNO})^{3+}$ -Einheit. Außerdem ist **2** auch das erste Beispiel einer Lindqvist-Struktur mit Hohlraum.

Arbeitsvorschrift

2: In einem typischen Ansatz wurden 32 g (25 mmol) **1** [10] in 20 mL Methanol mit 80 mL 1 M Hydroxylamin in Methanol versetzt. Das Hydroxylamin wurde aus $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ hergestellt, das in eine Lösung von Natriummethanolat in Methanol gegossen wurde; NaCl wurde abfiltriert. Nach 3 h Erhitzen der Suspension unter Rückfluß und ca. 12 h Stehenlassen bei Raumtemperatur fielen 5 g violette Kristalle aus (Ausbeute: 18%).

3: 5 g (3.7 mmol) **2** wurden in 30 mL heißem Acetonitril gelöst. Nach 5 h Erhitzen der Lösung unter Rückfluß bildeten sich beim Abkühlen 2.3 g braune Kristalle (Ausbeute: 38%).

IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{NO})$: **2**, 1630; **3**, 1575 cm^{-1} .

Eingegangen am 28. April,
ergänzte Fassung am 3. Juli 1989 [Z 3310]

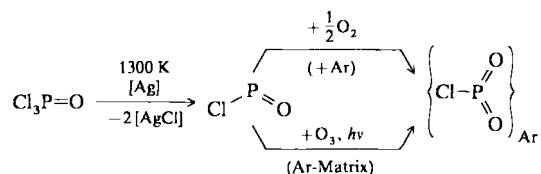
- [1] O. Nagano, Y. Sasaki, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 2387.
- [2] a) T. C. Hsieh, J. Zubietta, *Polyhedron* 5 (1986) 1655; b) S. Bank, S. Liu, S. N. Shaikh, X. Sun, J. Zubietta, P. D. Ellis, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3535; c) H. Kang, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1192.
- [3] a) D. Carrillo, P. Gouzerh, Y. Jeannin, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 749; b) V. Chilou, P. Gouzerh, Y. Jeannin, G. Olivares, F. Robert, T. C. Hsieh, J. Zubietta, *Polyhedron* 8 (1989) 29.
- [4] a) T. C. Hsieh, J. Zubietta, *Polyhedron* 5 (1986) 305; b) S. N. Shaikh, J. Zubietta, *Inorg. Chim. Acta* 121 (1986) L43.
- [5] T. C. Hsieh, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1749.
- [6] a) A. P. Gaughan, B. L. Haymore, J. A. Ibers, W. H. Myers, T. E. Nappier, D. W. Meck, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6859; b) D. Sutton, *Chem. Soc. Rev.* 4 (1975) 443.
- [7] a) A. Müller, S. Sarkar, N. Mohan, R. G. Bhattacharyya, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L245; b) R. Bhattacharyya, G. P. Bhattacharjee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1593; c) K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber, B. Prikner, *Angew. Chem.* 91 (1979) 582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 548; d) K. Wieghardt, V. Holzbach, *ibid.* 91 (1979) 583 bzw. 18 (1979) 549; e) K. Wieghardt, V. Holzbach, B. Nuber, J. Weiss, *Chem. Ber.* 113 (1980) 629; f) K. Wieghardt, G. Backes-Dahmann, W. Swiridoff, J. Weiss, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1221.
- [8] a) A. Müller, W. Eltzner, N. Mohan, *Angew. Chem.* 91 (1979) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 168; b) A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, S. Sarkar, *ibid.* 94 (1982) 555 bzw. 21 (1982) 535; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1167; c) A. Müller, W. Eltzner, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 884.
- [9] **2:** Monoklin, $P2_1/a$, $M_r = 1477.93$, $Z = 4$, $a = 23.325(7)$, $b = 15.917(5)$, $c = 18.433(7)$ Å, $\beta = 105.82(6)^\circ$, $V = 6584(8)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.49$ g cm⁻³, $2 < \theta < 23^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 9.73$ cm⁻¹, $R = 0.059$, $R_w = 0.063$. 7286 unabhängige Reflexe; Direkte Methoden; 5281 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$) für Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet; 642 verfeinerte Parameter. – **3:** Monoklin, $P2_1/a$, $M_r = 1621.04$, $Z = 4$, $a = 16.688(3)$, $b = 17.210(3)$, $c = 24.267(4)$ Å, $\beta = 97.44(1)^\circ$, $V = 6910(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.56$ g cm⁻³, $1 < \theta < 23^\circ$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 10.9$ cm⁻¹, $R = 0.055$, $R_w = 0.063$. 9575 unabhängige Reflexe; Direkte Methoden; 3436 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$) für Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verwendet; 707 verfeinerte Parameter. – Letzte Verfeinerung beider Strukturen mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome; Wasserstoffatome nicht einbezogen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53953, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] Synthetisiert in Analogie zum Acetamidoxim-Komplex: V. Chilou, P. Gouzerh, Y. Jeannin, F. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1469.

Erzeugung und Ionisationsmuster der iso(valenz)elektronischen Verbindungen $\text{CIP}(=\text{O})_2$ und $\text{CIP}(=\text{S})_2$ **

Von Manfred Meisel*, Hans Bock*, Bahman Solouki und Matthias Kremer

Professor Christoph Rüdhardt zum 60. Geburtstag gewidmet

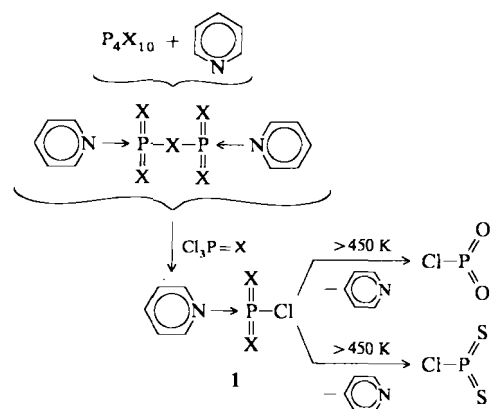
Vieratomige Chalcogen-Elementhalogenide $\text{Hal}_2\text{E}=\text{X}$ und $\text{HalE}(=\text{X})_2$ mit 24 Valenzelektronen sind nach den „klassischen“ Walsh-Regeln^[1] planar und finden sich für die Hauptgruppenelemente E zwischen den ebenfalls planaren, iso(valenz)elektronischen Molekülen F_3B und SO_3 angesiedelt. Von ihnen konnten trotz ihrer grundsätzlichen Bedeutung für π/σ -Bindungsmodelle bislang nur die (diamagnetischen) Neutralverbindungen $\text{Hal}_2\text{C}=\text{O}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)^[2], $\text{Hal}_2\text{C}=\text{S}$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$)^[2], $\text{F}_2\text{C}=\text{Se}$ ^[2] sowie $\text{HalN}(=\text{O})_2$ ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$)^[2] durch ihre Ionisationsmuster charakterisiert werden, da sich ungesättigte Derivate wie $\text{F}_2\text{Si}=\text{O}$ ^[3a] wegen ihrer Oligomerisierungstendenz häufig nur in Edelgas-Matrices bei tiefen Temperaturen erzeugen und untersuchen lassen. Dies gilt auch für $\text{CIP}(=\text{O})_2$, das bislang entweder bei wenig selektiven Gasreaktionen^[3b] ausgefroren oder durch komplizierte^[3c] Matrix-Photolyse von Ozon aus $\text{CIP}=\text{O}$ ^[3d] erzeugt werden mußte (Schema 1).



Schema 1.

Demgegenüber bieten die aus Pyridin und P_4O_{10} oder P_4S_{10} sowie $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$ bzw. $\text{Cl}_3\text{P}=\text{S}$ leicht zugänglichen^[4] Betaine einen einfachen Zugang zu Dioxophosphor(v)-chlorid $\text{CIP}(=\text{O})_2$ und dem erstmals gewonnenen Dithiophosphor(v)-chlorid $\text{CIP}(=\text{S})_2$ (Schema 2).

Hier genügt nach Ausweis der PE-Spektren (Abb. 1) Verdampfen unter einem Druck von etwa 10 Pa zur Dissozia-



Schema 2.

- [*] Prof. Dr. M. Meisel
Zentralinstitut für Anorganische Chemie
der Akademie der Wissenschaften
Rudower Chaussee 5, DDR-1199 Berlin
Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki, Dipl.-Chem. M. Kremer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

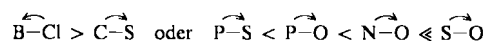
- [**] Gasphasen-Reaktionen, 76. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. – 75. Mitteilung: H. Bock, M. Bankmann, *Angew. Chem.* 101 (1989) 950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 911.

tion in die Betain-Komponenten. Aus den registrierten Bandenmustern der Dissoziationsgemische lassen sich durch digitale Subtraktion des im Rechner gespeicherten Bandenmusters von Pyridin (Abb. 1: schraffiert) die Energien der Radikalkation-Zustände von $\text{CIP}(=\text{O})_2$ und $\text{CIP}(=\text{S})_2$ „herausschälen“ und durch Koopmans-Korrelation mit MNDO-Eigenwerten, gestützt auf charakteristische Bandenformen sowie den Vergleich der iso(valenz)elektronischen Moleküle, zuordnen (Abb. 1).

Die somit unerwartet einfach zugänglichen „Lehrbuch“-Verbindungen $\text{CIP}(=\text{O})_2$ und $\text{CIP}(=\text{S})_2$ erweitern nicht nur die präparative Phosphor-Chemie, sondern sind zugleich ein „missing link“ für die Diskussion von planaren, vieratomigen Molekülen mit 24 Valenzelektronen. Dies sei für eine Reihe solcher Verbindungen anhand ihrer Strukturen^[6], ihrer

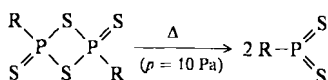
rer π -Radikalkationzustände (Abb. 1 und^[7]) sowie ihrer – ausgehend von der widerspruchsfreien Koopmans-Zuordnung der ClPO_2^\oplus - und $\text{Cl}_2\text{PS}_2^\oplus$ -Zustände – mit dem semiempirischen MNDO-Verfahren^[8] berechneten Gesamt- und π -Ladungsdichten (Abb. 2) näher erläutert.

Wie ersichtlich (Abb. 2), sind die Strukturen der planaren 24-Valenzelektronen-Moleküle Hal_3E , Hal_2EX , HalEX_2 und EX_3 weitgehend vergleichbar; bezüglich der unterschiedlichen EX-Bindungslängen sei auf die verschiedenartigen Kovalenzradien r_E und $r_X^{[6a]}$ hingewiesen. Alle haben jeweils sechs π -Elektronen, so daß bei Symmetrie D_{3h} die M^\oplus -Zustände $1e^- < 1a_2^-$ und bei Wegfall der dreizähligen Achse in C_{2v} die Sequenz $1a_2^- < 2b_1^- < 1b_1^-$ zu erwarten sind (Abb. 2: Ausnahme $\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$ mit $2b_1^- < 1a_2^-$ (...) infolge der leicht ionisierbaren π_{CS} -Gruppe). Eine Korrelation nach dominanten M^\oplus -Anteilen zeigt zunächst den Einfluß der effektiven Kernladungen: $\pi(1b_1^-)$ sinkt beim Austausch $\text{S} \rightarrow \text{O}$ sowie $\text{P} \rightarrow \text{N}$ von -14.7 auf -18.1 eV (!); zugleich erlauben die wegen ihrer Knotenebene durch die Bindung Cl-E als „ π -Standard“ verwendbaren $M^\oplus(1a_2^-)$ -Zustände hiermit übereinstimmend als Parameter $\alpha_s^\pi = 9.8$ eV oder $\alpha_0^\pi \approx 12$ eV abzulesen. Überlagert sind unterschiedliche π -Wechselwirkungen, welche z. B. für die Moleküle $\text{ClE}(=\text{X})_2$ als Störungen 2. Ordnung^[9] $\beta_{\text{Cl}/\text{PX}_2}^2 / \Delta\alpha_{\text{Cl}/\text{PX}_2}$ diskutiert werden können und sich in unterschiedlichen M^\oplus -Ladungsverteilungen widerspiegeln: So ergeben die begleitenden MNDO-Berechnungen für $\text{CIP}(=\text{S})_2$ in seinen $\pi(2b_1^-)$ - und $\pi(1b_1^-)$ -Zuständen etwa je 50% Cl- und PS_2 -Anteile, während für $\text{CIP}(=\text{O})_2$ in $\pi(2b_1^-)$ 85% Cl- und – vice versa – in $\pi(1b_1^-)$ 88% PO_2 -Anteile resultieren ($\text{ClN}(=\text{O})_2$: $\pi(2b_1^-)$ 95% Cl und $\pi(1b_1^-)$ 94% NO_2). Mit den π -Ionisierungsmustern stimmen auch die MNDO-berechneten Ladungsverteilungen (Abb. 2) überein: Bis auf die Thio-Derivate ist das positiv geladene Zentrum E „sternartig“ von negativ geladenen Zentren umgeben (Abb. 2: Q_μ^{MNDO}), deren „ π -Rückbindungen“ – beginnend von dem im Gegensatz zu $(\text{H}_3\text{B})_2$ monomeren Cl_3B – zu meist beträchtlichen π -Elektronendichten (Abb. 2: $q_{\mu\pi}^{\text{MNDO}}$) an den Zentren E führen. Bei allgemeiner Vergleichbarkeit der vieratomigen Moleküle mit 24 Valenzelektronen fallen folgende Polarisierungstrends nach Maßgabe der effektiven Kernladungen und Gesamtelektronendichten ins Auge:



So füllt die extreme π -Rückbindung in SO_3 , für dessen S-Zentrum MNDO-Rechnungen die Gesamtladung $+1.6$ (!) ergeben (Abb. 2: Q_μ^{MNDO}) und das formal drei der sechs π -Elektronen liefert, das beträchtliche Elektronendefizit im σ -Gerüst teilweise wieder auf.

Die vorstehende Diskussion der PES-Meßdaten, unterstützt von berechneten Ladungsverteilungen, eröffnet auch für die noch unbekannte Reaktivität von $\text{CIP}(=\text{O})_2$ und $\text{CIP}(=\text{S})_2$ vielfältige Aspekte; stellvertretend sei auf die nach der niedrigen 1. Ionisierungsenergie (Abb. 1) und der Elektronenverteilung (Abb. 2) zu erwartende Eignung von Derivaten $\text{RP}(=\text{S})_2$ als neuartige Komplexliganden hingewiesen. Vorab^[10] sei dazu mitgeteilt, daß z. B. die reaktiven Methyl- und Ethyl-Derivate durch Erhitzen der präparativ darstellbaren Dimere im Vakuum zugänglich sind:



Hiermit sowie durch $\text{CIP}(=\text{S})_2$ wird die Klasse der Phosphor(v)-Verbindungen $\text{Y}-\text{P}(=\text{X})_2$ mit dreifach koordinier-

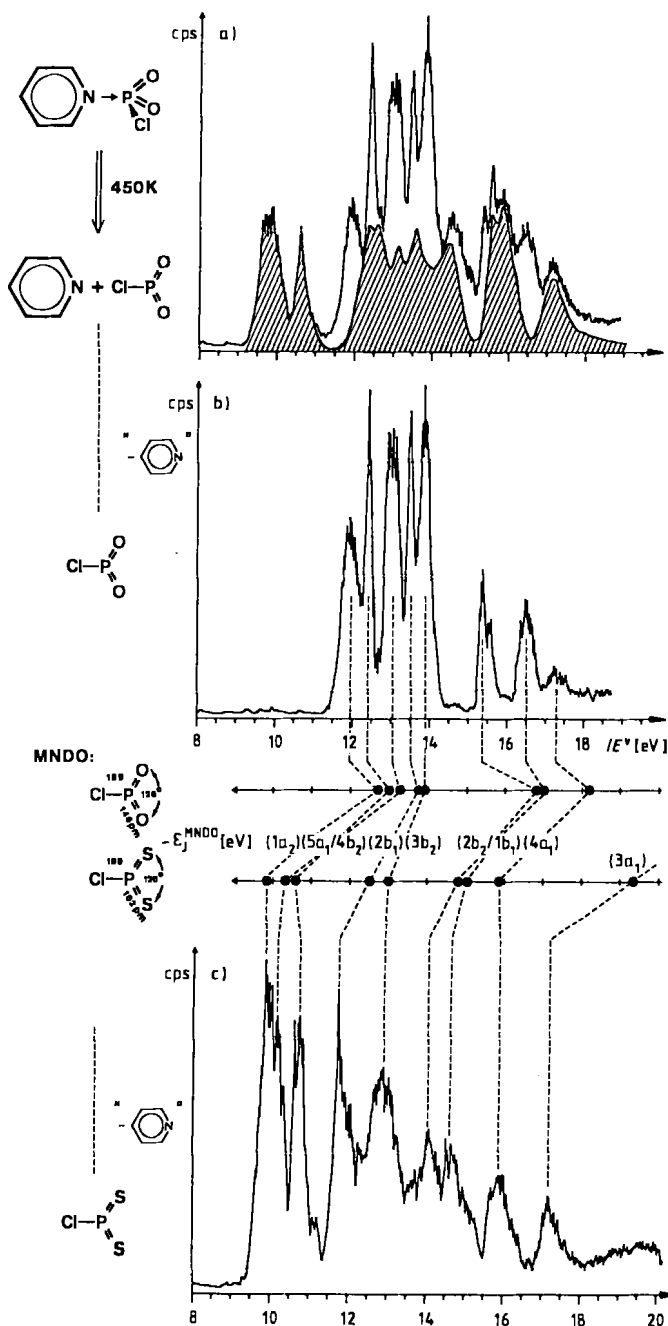


Abb. 1. a) He(I)-PE-Spektren des Gemisches, das bei der Dissoziation des Betains I bei 450 K [5] in Pyridin und $\text{CIP}(=\text{O})_2$ entsteht; schraffiert: Bandenmuster von Pyridin; b), c) durch digitale Subtraktion des Rechner-gespeicherten Pyridin-Bandenmusters (schraffiert) „extrahierte“ PE-Spektren [5] von Dioxophosphor(v)-chlorid und Dithiophosphor(v)-chlorid mit Koopmans-Zuordnung anhand von MNDO-Eigenwerten.

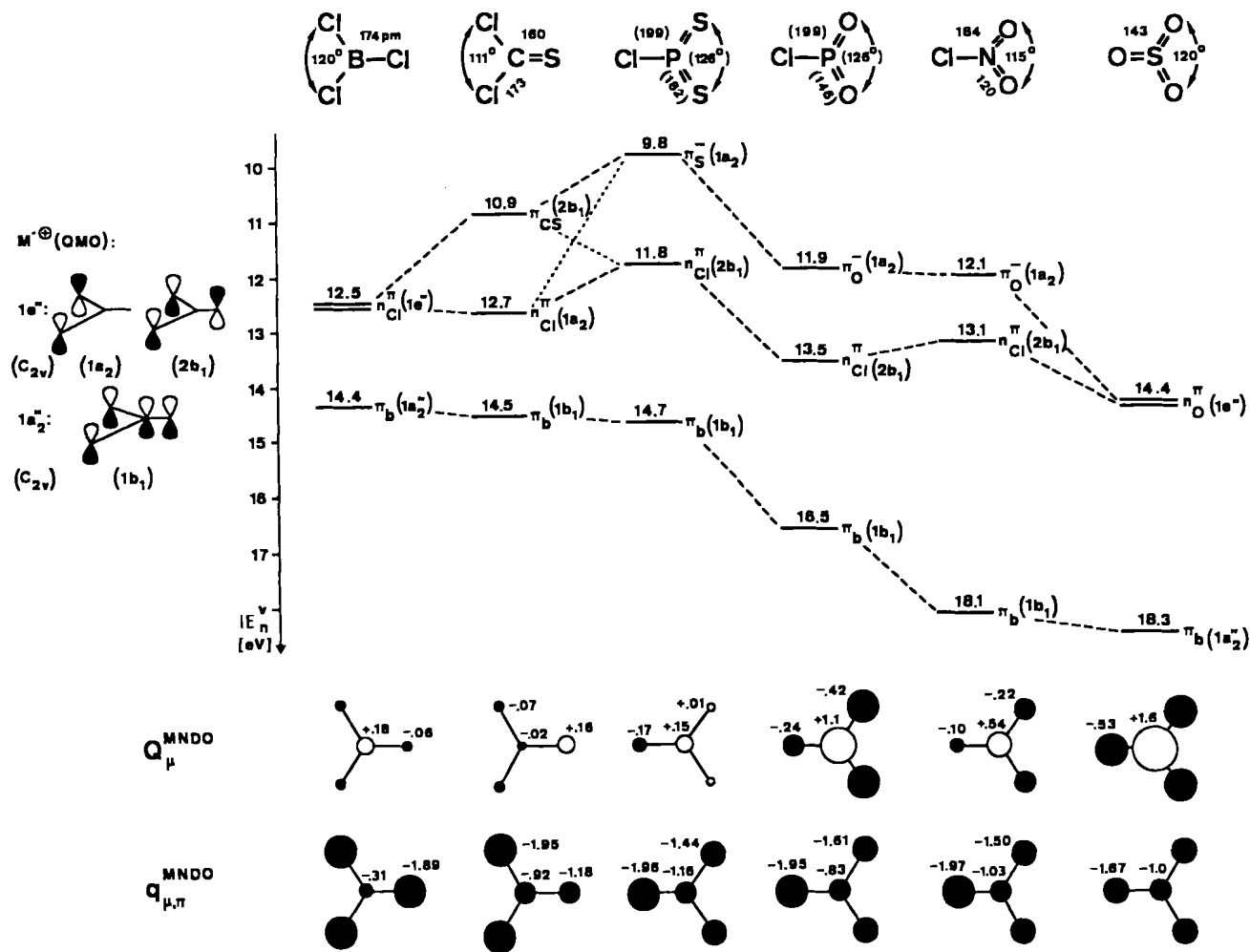


Abb. 2. Strukturen [6] von Cl_3B , $\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$, $\text{ClP}(=\text{S})_2$, $\text{ClP}(=\text{O})_2$, $\text{ClN}(=\text{O})_2$ und SO_3 , ihre vertikalen π -Ionisierungsenergien [7] mit M^{\oplus} -Zustandscharakterisierung durch dominante Anteile und (in Klammern) die zugehörigen irreduziblen Darstellungen sowie Gesamt- und π -Ladungsdichten aus geometrieoptimierten MNDO-Rechnungen [8] (vgl. Text).

tem Phosphor um die noch unbekannten Dithio-Verbindungen $\text{Y-P}(=\text{S})_2$ mit $\text{Y} = \text{Cl}$, CH_3 und C_2H_5 erweitert. Dem durch sterische Umhüllung kinetisch stabilisierten Prototyp $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{N-P}(=\text{NSiR}_3)_2$ [11a] waren bereits vielfältig Y_xX -substituierte Derivate [11b] gefolgt, darunter die Supermesityl-Verbindung $t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-P}(=\text{S})_2$ [11c] und das Trithiometa-phosphat $[(\text{H}_5\text{C}_6)_4\text{As}]^{\oplus}[\text{PS}_3]^{\ominus}$ [11d].

Eingegangen am 26. April 1989 [Z 3306]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{I}(\text{X}=\text{O})$, 79288-97-4; $\text{I}(\text{X}=\text{S})$, 20877-19-4; Cl_3B , 10294-34-5; Cl_2CS , 463-71-8; ClPS_2 , 67318-23-4; ClPO_2 , 12591-02-5; ClNO_2 , 13444-90-1; SO_3 , 7446-11-9; P_4O_{10} , 16752-60-6; P_4S_{10} , 15857-57-5; Cl_3PO , 10025-87-3; ClPS , 3982-91-0; $\text{H}_5\text{C}_6\text{NP}(\text{O})_2\text{OP}(\text{O})_2\text{NC}_5\text{H}_5$, 122624-39-9; $\text{H}_5\text{C}_6\text{NP}(\text{S})_2\text{SP}(\text{S})_2\text{NC}_5\text{H}_5$, 16610-51-8.

- [1] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* 1953, 2301; vgl. R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Rev.* 74 (1974) 127; B. M. Gimarc, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2346 sowie jeweils zit. Lit.
- [2] Vgl. die Zusammenfassung K. Wittel, H. Bock: "Photoelectron Spectra of (Organic) Halogen Compounds" in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley, Chichester 1983, S. 1499–1603, zit. Lit. Das PE-Spektrum von $\text{F}_3\text{C}=\text{Se}$ findet sich in H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, E. Weißflog, *Chem. Ber.* 117 (1984) 187.
- [3] Vgl. a) H. Schnöckel, *J. Mol. Struct.* 65 (1980) 115; b) M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 507 (1983) 77; ClPO_2 entsteht nur in geringer Konzentration [3c] neben z. B. Cl_3PO , ClPO oder P_4O_{10} ; c) R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, M. Lakenbrink, S. Schunk, H. Schnöckel, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3596: Ein Ar-Strom von ClPO , erzeugt aus Cl_3PO und Ag-Wolle bei 1300 K, wird bei 84 K über festes O_3 geleitet; die ausgefrorene Ar-Matrix

wird zuerst mit $h\nu = 310\text{ nm}$ und dann mit Breitband-Bestrahlung photolytisiert. d) ClPO kann durch Überleiten von $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O}$ über 1100 K heiße Ag-Wolle PE-spektroskopisch rein erhalten werden, vgl. M. Binnewies, B. Solouki, H. Bock, R. Becherer, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* 96 (1984) 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 731; in [3c] nicht erwähnt.

- [4] Synthesen a) $\text{H}_5\text{C}_6\text{N} \rightarrow \text{PO}_2\text{Cl}$ (G. U. Wolf, M. Meisel, *Z. Chem.* 22 (1982) 54): In 200 mL wasserfreiem Pyridin werden portionsweise insgesamt 73.3 g P_4O_{10} eingetragen und jeweils unter Rückfluß erhitzt. Das unter N_2 abfiltrierte und mit CCl_4 gewaschene Pulver wird im Vakuum über P_4O_{10} getrocknet; Ausb. 138 g (96%), 20 g werden mit 100 g Cl_3PO und 5 g Pyridin 3 h unter Rückfluß erhitzt; die auskristallisierenden Nadeln werden unter N_2 abfiltriert, mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausb. 27 g. b) $\text{H}_5\text{C}_6\text{N} \rightarrow \text{PS}_2\text{Cl}$ (M. Meisel, H. Grunze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 360 (1968) 277): 2 h Rückflußerhitzen von 13.7 g P_4S_{10} in 180 mL wasserfreiem Pyridin liefern bei Abkühlen 12.4 g (53%) schwachgelbe Kristalle, 3.81 g hiervon werden mit 5.1 g Cl_3PS in 10 mL Pyridin 30 min zum Sieden erhitzt; beim Abkühlen bilden sich 3.8 g (63%) Kristalle mit $\text{Fp} = 115\text{--}120^\circ\text{C}$. Vgl. hierzu auch E. Fluck, H. Binder, *ibid.* 354 (1967) 113.
- [5] PE-Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 mit eingebautem Kurzwegpyrolyse-Elektronenstoßofen, angeschlossen über einen Apple-II-Rechner an eine VAX 11/750. Vgl. hierzu die Zusammenfassung H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, M. Bankmann, O. Breuer, R. Dammell, J. Dörr, M. Haun, T. Hirabayashi, D. Jaculi, J. Mintzer, S. Mohmand, H. Müller, P. Rosmus, B. Roth, J. Wittmann, H.-P. Wolf, *J. Mol. Struct.* 173 (1988) 31–49, zit. Lit.
- [6] Strukturen a) BCl_3 und SO_3 ; vgl. A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1975; b) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$: N. Nakata, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* 81 (1982) 121; c) $\text{ClP}(=\text{O})_2$ und $\text{ClP}(=\text{S})_2$: geometrieoptimierte MNDO-Rechnungen, welche z. B. für $\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$ $d_{\text{C}=\text{S}} = 173\text{ pm}$, $d_{\text{CS}} = 166\text{ pm}$ und $\text{ClCCl} = 111^\circ$ liefern; d) ClNO_2 : T. Tanaka, J. Morino, *ibid.* 32 (1969) 430, zit. Lit.
- [7] Vertikale π -Ionisierungsenergien a) BCl_3 ; [2] und zit. Lit.; b) $\text{Cl}_2\text{C}=\text{S}$: K. Wittel, A. Haas, H. Bock, *Chem. Ber.* 105 (1972) 3685 mit dort angegebener alternativer Zuordnung $(1b_1) < (4a_1)$; c) $\text{ClP}(=\text{X})_2$: Abb. 1; d) $\text{ClN}(=\text{O})_2$: D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood,

- J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 7 (1975) 331 mit dort angegebener alternativer CNDO-Zuordnung, welche durch geometrioptimierte MNDO-Berechnungen bestätigt wird; c) SO_3 : R. L. DeKock, D. R. Lloyd, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 526.
- [8] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1977) 4899, 4970. In Abb. 2 sind zur erhöhten Übersichtlichkeit die Gesamtladungsdichten als Kreise mit dem Radius $r_p = (Q_p^{\text{MNDO}})^{1/2}$ und die π -Ladungsdichten mit $r_p = (q_{\pi}^{\text{MNDO}})^{1/2}$ dargestellt.
- [9] Vgl. z. B. E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Bd. 1, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978, S. 168 f, oder H. Stafast, H. Bock, *Z. Naturforsch. B28* (1973) 746.
- [10] M. Binnewies, H. Bock, B. Solouki, M. Kremer, *Phosphorus Sulfur*, im Druck.
- [11] a) E. Niecke, W. Flick, *Angew. Chem.* 86 (1974) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 134; S. Pohl, E. Niecke, B. Krebs, *ibid.* 87 (1975) 284 bzw. 14 (1975) 261; O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123; b) Vgl. die Zusammenfassungen J. I. Cadogan, P. K. G. Hodgson, *Phosphorus Sulfur* 30 (1987) 3; F. H. Westheimer, *Chem. Rev.* 81 (1981) 313; c) R. Appel, F. Knoch, H. Kunze, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 1004; J. Navech, J. P. Majoral, R. Kraemer, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5885; M. Yoshifuji, K. Toyota, K. Ando, N. Inamoto, *Chem. Lett.* 1984, 317; d) H. W. Roesky, R. Ahlrichs, S. Brode, *Angew. Chem.* 98 (1986) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 82.

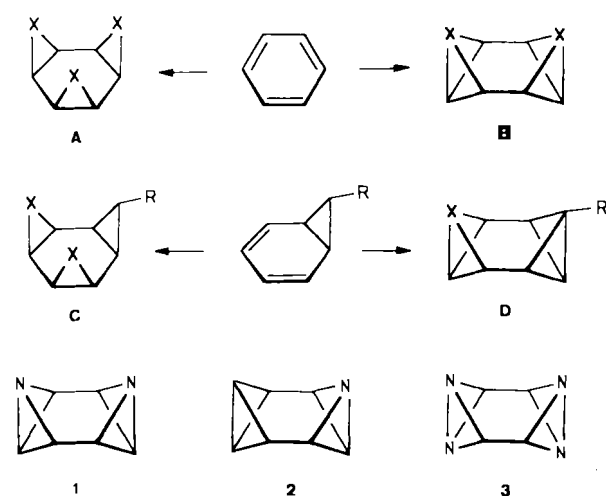
Azaoctabisvalene**

Von Björn Trupp, Hans Fritz und Horst Prinzbach*

Unsere Synthesen der präparativ und theoretisch reizvollen carbo- und heterocyclischen all-*cis*-Tris- σ -homobenzole **A** und **C** basieren letztlich auf Benzol^[1] bzw. substituierten Cycloheptatrienen^[2]. Die in diesem Zusammenhang erarbeiteten, rasch zugänglichen Zwischenprodukte waren primär Anlaß für unsere Aktivitäten im Bereich der hochgespannten Octabisvalene **B** und **D**^[3]. Hier stellen wir die Synthese von Diaza- (**B**, X = N) und Azaoctabisvalencarbonitril (**D**, X = N, R = CN) vor. Für die Heterogrundgerüste 1/2 (wie auch das bislang nicht zugängliche Tetraazaanalogon **3**^[4]) mit ihren Azabicyclobutan-Untereinheiten^[5] wird eine Spannungsenergie in der für das jüngst publizierte (CH)₈-Grundgerüst **B** (X = CH)^[6] berechneten Größenordnung ($E_{\text{sp}} = 154 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[3] erwartet.

anti-*cis*-Dibromepoxycyclohexen **4** ist eine zentrale Zwischenstufe auf dem Weg zum *cis*-Trioxid **A** (X = O)^[1]. Be-

schrrieben ist, wie sich daraus bequem die *muco*-Diazido-/Diamino-didesoxyinosite **5a/6a** gewinnen lassen^[7,8]. Mit entsprechend funktionalisierten Derivaten reduziert sich der Weg zu **1** auf die intramolekulare Substitution der vier zu den *N*-Funktionen jeweils *trans*-vicinalen OR-Fluchtgruppen (**4** → **5** (**6**) → **7** → **8** → **10** → **1**). A priori offen blieb unter anderem, inwieweit auf der Stufe des Monoaziridins **7** ↔ **7'** die konkurrierende Cyclisierung zum 1,4-Bis(aziridin) **9** stören und ob **1** mit seinen hochreaktiven C4(8)-N- bzw. aciden C4(8)-H-Bindungen die Bedingungen der abschließenden, laut Rechnungen besonders spannungsträchtigen Bindungsbildung überleben würde. Nach unbefriedigenden Resultaten mit den Diaminotetraestern **6b, c** konzentrierten wir uns auf das Diazidotetraemesylat **5b**^[9]. **5b** wurde zuerst unter den bei der Herstellung des *cis*-Tris(imins) **A** (X = NH) bewährten Bedingungen (LiAlH₄, THF, 10 → 25 °C, 2 h)^[10] umgesetzt; in Einklang mit der dort gegebenen Erklärung für den selektiven Reaktionsablauf konnte hier trotz mehrfacher Variation der Reaktionsbedingungen keine befriedi-



[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. B. Trupp, Prof. Dr. H. Fritz
Chemisches Laboratorium der Universität
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Dr. D. Hunkler und Dr. J. Wörth danken wir für NMR- bzw. MS-Analysen.

