

Gemischtvalente Metall-Cluster^[1] mit unterschiedlicher Elektronenpopulation, wie die hier beschriebenen^[10], sind auch für das Verständnis von Elektronentransfer- und -speichersystemen, die in der Natur (z. B. bei den sehr wichtigen und in der Biosphäre ubiquitären Ferredoxinen) und in der Katalyse eine Rolle spielen, von Bedeutung. Bei den zu Beginn genannten Katalysatoren kommt es beim „turn-over-Prozeß“ zur Delokalisation von Elektronen im Gitter bzw. im Metall-Cluster, wozu HOMO und LUMO bestimmte Bedingungen erfüllen müssen. Besonders die Art der Wechselwirkung der nd-Valenzelektronen der Metallatome, die nicht in stark kovalente Metall-Metall-Bindungen involviert sein sollten, ist dabei entscheidend. Schwache Metall-Metall-Wechselwirkungen werden z. B. in Fe/S-(Nitrogenasen, Ferredoxine), V/O^{-1 b)}, aber auch wie hier in Mo/O-Clustern beobachtet (vgl. [6, 7]). Bei 5d-Metallzentren wie Wolfram kommt es wegen sehr starker 5d-5d-Überlappung leichter zur Bildung ausgeprägter kovalenter Metall-Metall-Bindungen (vgl. signifikante Verkürzung bestimmter W-W-Abstände im sechsfach reduzierten $[H_2W_{12}O_{40}]^{12\ominus}$ ^[8] mit Keggin-artiger Struktur).

Experimentelles

Einige charakteristische IR-Hauptabsorptionsbanden im Bereich der Gerüstschwingungen (Festkörper, CsI-Preßling; Bereich 1000 bis 600 cm⁻¹) sind angegeben.

1: Alle Arbeiten werden mit entgastem H₂O und in Argon-Atmosphäre ausgeführt. 2.1 g (1.7 mmol) (NH₄)₆[Mo₃O₁₂] · 4 H₂O, 1.5 g (7.6 mmol) As₂O₃ und 5.0 g (66 mmol) NH₄SCN werden bei 95 °C in 60 mL H₂O gelöst. Nach Abkühlung auf 80 °C und Zugabe von 0.8 g (6.1 mmol) Hydratiumsulfat (schneller Farbwechsel von blaugelb über grün nach dunkelblau) wird 3 min bei 80 °C gerührt, schnell auf 20 °C abgekühlt und von nicht umgesetztem As₂O₃ abfiltriert. Das Filtrat wird sofort danach mit einer Lösung von 6.0 g (63 mmol) (HNMe₂)Cl in 140 mL H₂O versetzt und verschlossen 24 h bei 20 °C stehengelassen. Die ausgefallenen tiefblauen Kristalle von 1 werden abfiltriert und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute 1.85 g (73 %). - IR: $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 964/955 (vs) (Mo-O_{term}), 760 (m), 660 (m) (As-O, As-O-As, Mo-O-Mo). - Potentiale [V] gegen SCE (Lösungsmittel: DMF; Leitsalz: (NBu₄)BF₄; Dreielektrodenanordnung Pt, Pt, SCE; Scangeschwindigkeit 150 mVs⁻¹): -0.06, +0.04, +0.43, +0.54 (vgl. [**]).

2: 5.0 g (1.0 mmol) 1 werden in 200 mL H₂O in einem 300-mL-Erlenmeyer-Kolben (Weithals, abgedeckt mit einem Uhrglas ($d = 6$ cm)) 20 h ohne Röhren auf einer Heizplatte bei 70–75 °C stehengelassen. Nach Abtrennung des blauen Niederschlages wird das Filtrat weitere 2–3 d ohne Röhren bei 70–75 °C stehengelassen. Die ausgefallenen tiefblauen Kristalle von 2 werden von der heißen Lösung abfiltriert und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute 1.1 g (28 %). - IR: $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 968/955 (vs) (Mo-O_{term}), 890 (m) (As-O), 854 (s), 740 (m), 675/660 (s) (Mo-O-Mo).

3: 0.5 g (0.1 mmol) 1 werden in 27.5 mL H₂O bei 70–75 °C gelöst und anschließend in einem 100-mL-Erlenmeyer-Kolben (wie bei 2) ohne Röhren auf einer Heizplatte bei 70–75 °C stehengelassen. Die nach 5–6 d ausgefallenen tiefblauen Kristalle von 3 werden von der heißen Lösung abfiltriert und auf Filterpapier getrocknet. Ausbeute 0.11 g (28 %) (3 lässt sich selbstverständlich auch aus 2 herstellen). - IR: $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 968 (vs) (Mo-O_{term}), 884 (vs) (As-O), 770 (vs) (Mo-O-Mo).

Eingegangen am 30. August 1989 [Z 3528]

Reflexe ($F_0 > 4 \sigma(F_0)$); $\eta = 1.0(2)$ nach D. Rogers, *Acta Crystallogr. Sect. A* 37 (1981) 734. - 3: *Pnma*; $a = 1605.6(4)$, $b = 1897.7(6)$, $c = 1419.9(4)$ pm, $V = 4326.6 \times 10^6$ pm³, $\mu = 41.2$ cm⁻¹, $Z = 4$, $\rho_{ber} = 3.08$ g cm⁻³, $R = 0.089$ für 3701 Reflexe ($F_0 > 4 \sigma(F_0)$). - Syntex-P2-Diffraktometer. Mo_{Kα}-Strahlung, Graphitmonochromator. - Die Protonen der Anionen von 1 und 3 konnten nicht lokalisiert werden. In den Kristallen von 1, 2 und 3 ist jeweils ein Kation pro Formeleinheit und in 1 zudem ein Teil des Kristallwassers fehlgeordnet. Das Anion von 3 ist auf zwei Positionen fehlgeordnet, was zu einer angenäherten scheinbaren O₈-Symmetrie führt. Die Fehlordnung konnte nur für die O-Atome der zentralen AsO₄³⁻-Gruppe aufgelöst werden, da die Positionen der übrigen Atome durch die Fehlordnung nur geringfügig verändert werden. Die aus Einkristalldaten berechneten Pulverdiffraktogramme stimmen mit den gemessenen überein. - Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54186, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] Die mittlere Valenzsumme beträgt 6.1 für die Mo-Atome im As₂Mo₃-Ring und 5.5 für die übrigen; sie wurde berechnet nach I. D. Brown, Kang Kun Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1957.
- [5] Neben 1 konnten wir auch $[H_4As_2Mo_{12}O_{88}]^{2\ominus}$ als kristallwasserhaltiges Ammoniumsalz 4 darstellen und vorläufig charakterisieren. 4 enthält ebenfalls Mo^V-Zentren und ist wie 1 aus zwei As₂Mo₁₂O₄₂-Einheiten aufgebaut. Der einzige Unterschied zu 1 besteht darin, daß zwei As-O-Gruppen in den Brücken fehlen. Dadurch sind zwei Mo-Atome in für Heteropolyanionen ungewöhnlicher Weise von drei terminalen O-Atomen koordiniert.
- [6] A. Müller, V. Wittneben, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM.)*, im Druck. Im Gegensatz zu 3d-Clustern mit klassischen Liganden treten jedoch bei 4d-Clustern, z. B. Mo_S-Spezies, meist starke Wechselwirkungen auf (vgl. A. Müller, R. Jostes, W. Eltzner, Chong-Shi Nie, E. Diemann, H. Böggie, M. Zimmermann, M. Dartmann, U. Reinsch-Vogell, Shun Che, S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 2872).
- [7] In diesem Zusammenhang sind z. B. auch die Ergebnisse von X_{-ray}-Rechnungen an Modellspezies ($[Fe_2S_4(SH)_4]^{2\ominus}$, $[VFe_2S_4(SH)_4]^{4\ominus}$ und $[Mo-Fe_2S_4(SH)_4]^{3\ominus}$) für Katalysezentren oder Cofaktoren (FeMS-Cluster, M = Fe, V, Mo) von Nitrogenasen und von deren alternativen Formen, in denen ausschließlich schwache Wechselwirkungen vorliegen, von Relevanz [6].
- [8] Y. Jeannin, J. P. Launay, M. A. Seid Sedjadi, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 2933.
- [9] Der Begriff wird hier allgemein verwendet für Spezies, in denen Metall-Metall-Wechselwirkungen vorliegen, auch wenn diese, wie in den Ferredoxinen, schwach sind (keine kovalenten Metall-Metall-Bindungen).
- [10] 1, das sich in DMF cyclovoltammetrisch in vier quasi-reversiblen Zwei-elektronenschritten oxidieren läßt, sowie die Keggin-Anionen von 2 und 3 und das ihnen entsprechende bekannte nichtreduzierte Anion $[AsMo_{12}O_{40}]^{3\ominus}$.

Die Struktur eines 1:1-Addukts aus Silylchlorid und Dimethylether bei 100 K

Von Alexander J. Blake*, Stephen Cradock,
E. A. V. Ebsworth und Keith C. Franklin

Bei Raman- und IR-spektroskopischen Untersuchungen von Mischungen aus Dimethylether und Silyl- oder Germyl-halogeniden bei tiefen Temperaturen^[1] fanden wir Hinweise auf das Vorliegen diskreter Addukte. Da nur sehr wenig über einfache Addukte mit Silylhalogeniden als Aczeptoren bekannt ist^[2, 3] und keine Strukturdaten vorliegen, außer für (Chlorsilyl)dimethylamin^[4] (für dieses haben wir gezeigt, daß sich im Kristall ein Dimer bildet, wobei durch Stickstoff-Koordination fünffach koordiniertes Silicium resultiert), haben wir durch Beugungsexperimente nach direkteren Hinweisen auf die genaue Art der Wechselwirkungen in derartigen Dimethylether-Systemen gesucht. Aufgrund der Beobachtung, daß eine äquimolare Mischung aus Silylchlorid und Dimethylether bei Abkühlung oder Sublimation bei tiefen

-
- [1] a) E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley, W. M. Weigert (Hrsg.): *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. erweiterte Aufl., Band 13, Verlag Chemie, Weinheim 1977. S. 530ff; b) A. Müller, M. Penk, E. Krückemeyer, H. Böggie, H.-J. Walberg, *Angew. Chem. 100* (1988) 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1719; A. Müller, J. Döring, *ibid.* 100 (1988) 1789 bzw. 27 (1988) 1721; c) J. Haber: *The Role of Molybdenum in Catalysis*, Climax Molybdenum, London 1981.
 - [2] a) J. N. Barrows, G. B. Jameson, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1771; b) M. T. Pope (*Heteropoly Blues*) in D. B. Brown (Hrsg.): *Mixed-Valence Compounds*, Reidel, Dordrecht 1980; c) M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates (Inorg. Chem. Concepts 8)* Springer, Berlin 1983.
 - [3] 1: $\overline{P}1$; $a = 1353.8(2)$, $b = 1381.5(2)$, $c = 1840.1(2)$ pm, $\alpha = 67.77(1)$, $\beta = 81.66(1)$, $\gamma = 64.96(1)$, $V = 2886.0 \times 10^6$ pm³, $\mu = 54.1$ cm⁻¹, $Z = 1$, $\rho_{ber} = 2.75$ g cm⁻³, $R = 0.074$ für 9511 Reflexe ($F_0 > 3.92 \sigma(F_0)$). - 2: $Cmc2_1$; $a = 1747.5(5)$, $b = 1540.6(4)$, $c = 1575.6(4)$ pm, $V = 4241.7 \times 10^6$ pm³, $\mu = 42.3$ cm⁻¹, $Z = 4$, $\rho_{ber} = 3.21$ g cm⁻³, $R = 0.059$ für 2122

[*] Dr. A. J. Blake, Dr. S. Cradock, Prof. E. A. V. Ebsworth, K. C. Franklin
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, GB-Edinburgh EH9 3JJ

Temperaturen leicht eine kristalline Masse bildet, wurde diese Mischung durch Abkühlung auf einem mit einem Oxford-Cryosystems-Tieftemperaturgerät^[5] ausgerüsteten Stoë-STADI-4-Vierkreisdiffraktometer zum Erstarren gebracht. Der größte Teil der festen Masse wurde wieder geschmolzen, bis nur ein Impfkristall zurück blieb, aus dem ein für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall ($0.5 \times 0.5 \times 0.6$ mm) durch Abkühlung mit 1 K min^{-1} auf $100 \pm 0.1\text{ K}$ gezüchtet wurde; bei dieser Temperatur wurde dann auch die Datensammlung durchgeführt^[6].

Die einzelnen Addukt moleküle liegen auf kristallographischen Spiegelebenen mit Cl, Si, H(1S) und O in der Ebene und den restlichen Silyl-H-Atomen sowie den beiden Methygruppen spiegelbildlich zueinander. Die Struktur des Addukts zeigt Abbildung 1. Die Koordination am Sauer-

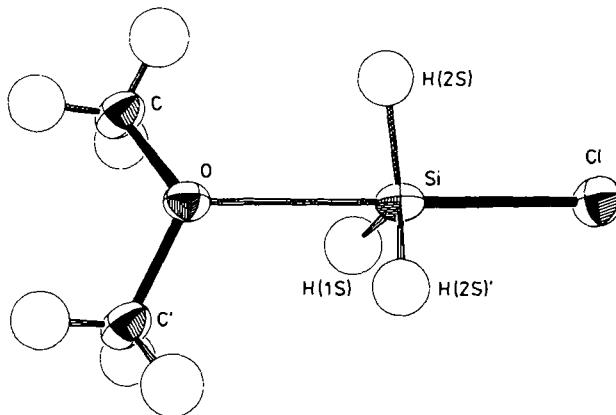


Abb. 1. ORTEP des 1:1-Addukts aus Silylchlorid und Dimethylether mit Bezeichnung der Atome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Si-Cl 2.1422(6), Si-O 2.2724(12), C-O 1.4331(20); O-Si-Cl 178.56(4), Cl-Si-H(1S) 101.7(12), Cl-Si-H(2S) 98.3(9), H(1S)-Si-H(2S) 115.4(15), H(2S)-Si-H(2S') 121.3(13), Si-O-C 115.53(9), C-O-C' 111.02(12).

stoffatom ist pyramidal, da die Summe der Bindungswinkel nur 342° beträgt. Cl, Si und O sind annähernd linear angeordnet, was mit einer trigonal-bipyramidalen Koordination an Si und Cl und O als axialen Liganden in Einklang ist. Die Silyl-Wasserstoffatome werden offenbar durch das Donor-Sauerstoffatom auseinandergedrängt, was zu H-Si-H- und H-Si-Cl-Winkeln führt, die größer bzw. kleiner als der Tetraederwinkel sind. Eine vollständig trigonal-bipyramidale Koordination an Si wird in dieser Struktur nicht erreicht, während im Pentamer von Dimethylsilylamin^[9] für jedes Si zwei äquivalente axiale Si-N- und drei äquatoriale Si-H-Bindungen vorliegen.

Die Si-Cl-Bindung ist gegenüber der von isoliertem SiH_3Cl (2.05076(6) Å; Gasphase, r_0)^[10] verlängert. Der Unterschied ist allerdings geringer als der, den man bei der Dimerisierung von (Chlorsilyl)dimethylamin findet^[4], bei der die Si-Cl-Bindungslänge von 2.070(1) Å im Monomer (Gasphase, r_0) auf 2.231(6) Å zunimmt. Die Dehnung (0.09 Å) ist vielmehr mit derjenigen vergleichbar, die beim Übergang von gasförmigem zu festem Germylchlorid festgestellt wurde (0.07 Å)^[11]. In festem Germylchlorid ist Germanium fünfzehnmal koordiniert mit zwei Chloratomen als axialen Liganden. Obwohl aus Röntgenpulveraufnahmen hervorgeht, daß festes SiH_3Cl und GeH_3Cl isostrukturell sind, ist aufgrund von Schwierigkeiten bei der Einkristall-Züchtung^[12] die Si-Cl-Bindungslänge von festem SiH_3Cl bisher nicht bekannt.

Der Si-O-Abstand ist für einen van-der-Waals-Kontakt bei weitem zu klein (die Summe der van-der-Waals-Radien beträgt 3.5 Å), für eine Einfachbindung jedoch zu lang. Die Summe der Kovalenzradien beträgt 1.91 Å, und Si-O-Bindungen sind aufgrund des Einflusses der Bindungspolarität und der Si-d-Orbitalbeteiligung normalerweise kürzer (1.63–1.70 Å). Es liegt daher nahe, diesen Abstand mit anderen „Sekundärbindungs“kontakten in Kristallen von Silylverbindungen zu vergleichen, bei denen wir gezeigt haben, daß signifikante intermolekulare Wechselwirkungen zwischen Si und Donoratomen anderer Moleküle auftreten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Abstände bei intermolekularem Kontakt zwischen Si-Atomen und Atomen der ersten Reihe des Periodensystems in Kristallen.

Substanz	Atompaar	Abstand [Å]	Literatur
$(\text{ClSiH}_2\text{NMe}_2)_2$	Si-N'	2.054(13)	[4]
$\text{Me}_2\text{O}-\text{SiH}_3\text{Cl}$	Si-O	2.2724(12)	diese Arbeit
Silylacetat	Si-O(=C)	2.721(4)	[a]
Methoxysilan	Si-O	2.8470(19)	[b]
Silylfluorid	Si-F	2.8941(14)	[13]
Disiloxan	Si-O	3.115(5)	[c]
Silylisocyanat	Si-O	3.303(3)	[d]

[a] M. J. Barrow, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1981, 1988. [b] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, S. G. D. Henderson, M. Dyrbusch, *Acta Crystallogr. Sect. C* 44 (1988) 1. [c] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 2093. [d] M. J. Barrow, E. A. V. Ebsworth, M. M. Harding, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1838.

Der Si-O-Abstand in $\text{Me}_2\text{O}-\text{SiH}_3\text{Cl}$ ist viel kürzer als jeder andere bisher charakterisierte Si···O-Kontakt; er ist auch kürzer als der Si···F-Kontakt in festem Silylfluorid^[13] und der Si···N-Kontakt in festem Silylcyanid^[14], die beide wohldefinierte Ketten bilden. Er ähnelt eher der längeren Si-N-Bindung im (Chlorsilyl)dimethylamin-Dimer (das sich wie das vorliegende Addukt nur im festen Zustand bildet), die mit 2.054(13) Å^[4] nur 10% kürzer ist.

Wir können diese Unterschiede in erster Näherung auf die unterschiedliche Basizität der Donoratome zurückführen. Es ist bekannt^[15], daß an Si gebundener Sauerstoff viel weniger basisch ist als Sauerstoff in normalen Alkylethern und daß Stickstoff generell basischer als Sauerstoff ist. Da die Silylgruppe ein schwacher Acceptor ist, ist somit eine Sekundärbindung mit Dimethylether deutlich stärker und kürzer als eine zwischen zwei Disiloxanmolekülen und eine zum Stickstoffatom von (Chlorsilyl)dimethylamin noch stärker und kürzer, auch wenn all diese Wechselwirkungen so schwach sind, daß sie nur in kristallinen Feststoffen zu diskreten gebundenen Spezies führen.

Eingegangen am 7. August 1989 [Z 3483]

- [1] S. Cradock, K. C. Franklin, unveröffentlicht.
- [2] H. J. Campbell-Ferguson, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1508; *ibid.* 1967, 705.
- [3] B. J. Aylett, J. Emsley, *J. Chem. Soc. A* 1967, 652.
- [4] D. G. Anderson, A. J. Blake, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, A. J. Welch, *Angew. Chem.* 98 (1986) 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 107.
- [5] J. Cosier, A. M. Glazer, *J. Appl. Crystallogr.* 19 (1986) 105.
- [6] Orthorhombisch, Raumgruppe $Pn2_1m$, $a = 4.5395(5)$, $b = 7.7207(10)$, $c = 8.6532(10)$ Å, $V = 303.28$ Å³ [aus den 2θ-Werten von 36 Reflexen, gemessen bei $\pm \omega$ ($2\theta = 30^\circ$ – 32° , $\lambda = 0.71073$ Å)], $M = 112.63$, $Z = 2$ (dies bedeutet, daß jedes Addukt molekül auf einer kristallographischen SpiegelEbene liegt); $F_p = 190$ K; $\rho_{\text{br.}} = 1.233$ g cm⁻³, $T = 100$ K, $\mu(\text{MoK}\alpha) =$

0.691 mm⁻¹. Die Datensammlung unter Verwendung von Mo_{Kα}-Strahlung lieferte 1493 Daten bis $2\theta_{\text{max}} = 60^\circ$, darunter 768 unabhängige ($R_{\text{merg}} = 0.034$); davon wurden 741 mit $F \geq 6\sigma(F)$ in allen Berechnungen verwendet. Die Nicht-H-Atome wurden mit automatischen Direkten Methoden [7] und alle H-Atome mit einer Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert; anschließend wurden sie mit anisotropen bzw. isotropen Temperaturfaktoren verfeinert [8]. Die Verfeinerung konvergierte auf $R = 0.0203$, $R_w = 0.0264$, $S = 1.173$ für 46 verfeinerte Parameter, und die letzte ΔF -Synthese zeigte keinen Peak größer 0.40 eÅ⁻³. [Für die alternative Polarität wurden höhere R -Werte von 0.0307 bzw. 0.0428 und höhere Ungenauigkeiten bei allen verfeinerten Parametern erhalten.] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

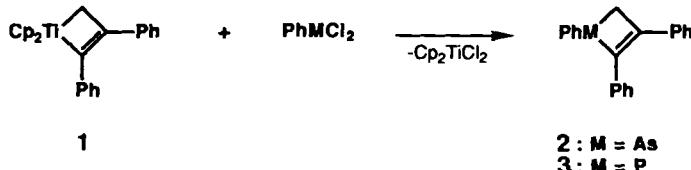
- [7] G. M. Sheldrick, SHELX86, Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Universität Göttingen 1986.
 - [8] G. M. Sheldrick, SHELX76, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, University of Cambridge 1976.
 - [9] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C40* (1984) 895.
 - [10] J. L. Duncan, J. L. Harvie, D. C. McKean, S. Cradock, *J. Mol. Struct.* 145 (1986) 225.
 - [11] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, M. Dyrbusch, *Acta Crystallogr. Sect. C43* (1987) 1683.
 - [12] A. J. Blake, unveröffentlicht.
 - [13] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, S. G. D. Henderson, A. J. Welch, *Acta Crystallogr. Sect. C41* (1985) 1141.
 - [14] P. D. Blair, A. J. Blake, R. W. Cockman, S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, *J. Mol. Struct.* 193 (1989) 279.
 - [15] R. West, L. S. Whatley, K. J. Lake, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 761.

Die Verwendung von Titanacyclen in der Heterocyclensynthese: Phospha- und Arsacyclobutene **

Von William Tumas,* Joseph A. Suriano und
Richard L. Harlow

George Parshall zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Neigung der leichten Übergangsmetalle, Transmetallierungsreaktionen mit Hauptgruppenelementhalogeniden einzugehen^[1], verbunden mit der nun verfügbaren großen Zahl an Metallacyclen^[2], sollte den Zugang zu Heterocyclen eröffnen, die bisher nur schwierig herzustellen waren. Mit Ausnahme der eingehend untersuchten Phosphetane^[3] sind Beispiele für viergliedrige Carbocyclen, die ein Element der Gruppe 15 enthalten, selten^[4, 5]. Bei unserer Suche nach organometallischen Wegen zu Hauptgruppenelement-Heterocyclen haben wir nun entdeckt, daß das Bis(cyclopentadienyl)titanacyclobuten **1** mit Aryldichlorverbindungen von Elementen der Gruppe 15 schnell und sauber zu den entsprechenden Heterocyclobutenen **2** und **3** reagiert. Wir berichten hier über diese Synthesen sowie die Charakterisierung und



[*] Dr. W. Tumas, J. A. Suriano, Dr. R. L. Harlow
Central Research and Development Department
E.I. du Pont de Nemours and Co.
Experimental Station, Wilmington, DE 19880 (USA)

[**] Beitrag Nr. 5275 des Central Research and Development Departments.
Wir danken *F. Davidson* für die ^{13}C -NMR-Messungen, *J. Lazar* für die
massenspektrometrischen Untersuchungen und *W. Marshall* für die Hilfe
bei der Röntgenstrukturanalyse.

die Struktur von 2, dem unseres Wissens nach ersten Arsacyclobuten (1,2-Dihydroarset), und vergleichen es mit dem Phosphor-Analogon 3.

Die Zugabe eines Äquivalents Dichlorphenylarsan oder Dichlorphenylphosphan zu einer Lösung von **1**^[6] in einem Kohlenwasserstoff führt zur sofortigen Ausfällung von Titanocendichlorid und zur Bildung von **2** bzw. **3**^[7] (laut NMR-Spektrum praktisch quantitativ)^[8].

Die Verbindungen wurden in Ausbeuten von über 50% nach Abfiltrieren des Titanocendichlorids, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus kaltem (-20°C) Diethylether oder Pentan als farblose Kristalle isoliert. Die NMR-Daten^[9] und die Daten der hochauflösenden Massenspektrometrie^[10] stimmen mit einer viergliedrigen Ringstruktur für **2** und **3** überein. Die diastereotopen Methylenwasserstoffatome liefern im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2** Dubletts ($J = 13.3 \text{ Hz}$) bei $\delta = 2.75$ und 2.35 . Die $^1\text{J}(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante für das *ipso*-Phenylkohlenstoffatom von **3** beträgt 33.9 Hz ($^{13}\text{C-NMR}$) und stimmt mit den für Phosphetane publizierten Werten überein. Die $^1\text{J}(^{13}\text{C}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten der CH_2 -Gruppen in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **2** und **3** liegen im Bereich von $140 - 146 \text{ Hz}$, auch dies ein Indiz für eine cyclische Struktur^[11].

Die für das Arsacyclobuton vorgeschlagene Struktur **2** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Abb. 1)^[1,2]. Der viergliedrige Ring weist nur eine geringe

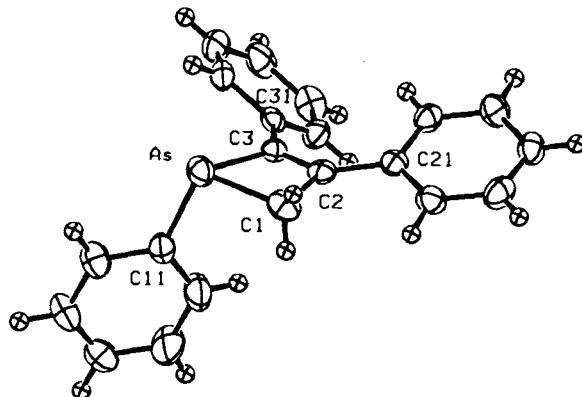


Abb. 1. Struktur von 2 im Kristall.

Faltung auf; die Ringatome weichen von der mittleren Ringebene nur um 0.039 (As), -0.052 (C1), 0.073 (C2) und -0.059 Å (C3) ab. Darüber hinaus ist das As-Atom mit C-As-C-Winkeln von 69.9, 102.3 und 101.7° offensichtlich pyramidal koordiniert. Zum Vergleich haben wir das isostrukturelle Phosphacyclobuten 3 ebenfalls hergestellt und strukturell charakterisiert^[7, 13]. Die charakteristischen Bindungslängen und -winkel für **2** und **3** sowie für zwei bereits beschriebene Metallacyclobutene^[14] sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der viergliedrige Ring ist in allen diesen Verbindungen annähernd planar^[15]. Die X-C-Bindungslängen spiegeln die Hybridisierung der Kohlenstoffatome im Ring wider. Wie erwartet, ist die Einfachbindung C(1)-C(2) beträchtlich länger als die Doppelbindung C(2)-C(3). Die Doppelbindung im Vierring ist jedoch in den P- und As-Verbindungen etwas länger als in den Übergangsmetallkomplexen. Dieser Unterschied kann ein Hinweis auf eine größere Delokalisierung in den Hauptgruppenelementverbindungen oder aber eine Folge der geringeren Spannung in den Übergangsmetallkomplexen wegen der Bindung über d-Orbitale sein.