

Abb. 1. Struktur des $P_4N_{10}^{10-}$ -Ions im Festkörper (Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°] (Standardabweichungen in Klammern): P-N2 158.1(3), P-N1 167.6(3); N1-P-N2 112.7(1), N1-P-N1 105.9(1), P-N1-P 116.0(2).

polarer Bindungen zwischen den terminalen Stickstoffatomen und Phosphor vermutet.

Die Packung der $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen im Festkörper entspricht überraschenderweise trotz abweichender Zusammensetzung derjenigen von molekularem As_4O_6 in der kubischen Hochtemperaturphase Arsenolith^[9, 10]. Die $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen sind im Festkörper somit in Zinkblende-analoger Weise angeordnet, was zu einer wesentlich günstigeren Packung der komplexen Anionen führt als beim vergleichbaren molekularen Phosphor(v)-oxid P_4O_{10} (verzerrt innenzentrierte Anordnung^[11]). Offensichtlich ermöglicht die ionische Struktur aus Lithium-Kationen und $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen diese raumsparende Anordnung, die beim topologisch vergleichbaren und isoelektronischen aber ungeladenen P_4O_{10} nicht erreicht werden kann.

Die Arsenolith-analoge Packung der $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen im Festkörper zwingt die Li^{10+} -Ionen in $Li_{10}P_4N_{10}$ auf bemerkenswert unterschiedliche Positionen: Neben trigonal-planar koordinierten Li^{10+} -Ionen werden auch solche mit tetraedrischer sowie eine dritte Sorte mit annähernd oktaedrischer Koordination durch Stickstoff gefunden. Ein Zehntel der Li^{10+} -Ionen in $Li_{10}P_4N_{10}$ verteilt sich schließlich unter Fehlordnung auf eine höherzählige Lage. Die ermittelten Li-N-Kontaktabstände (193 bis 220 pm) entsprechen etwa der Summe der Ionenradien^[12, 13] und nehmen wie erwartet mit der Koordinationszahl des Kations ab.

Die hier realisierte dichte Packung der komplexen Anionen wird offensichtlich durch die angestrebte koordinative Absättigung der Li^{10+} -Ionen bewirkt. Aufgrund der Topologie der komplexen $P_4N_{10}^{10-}$ -Ionen kann die relativ große Anzahl von Li^{10+} -Ionen ($Li^{10+} : P_4N_{10}^{10-} = 10:1$) dabei allerdings nicht einheitlich koordiniert werden. Aus diesem Grund verteilen sich die Li^{10+} -Ionen auf Positionen, welche aus kristallchemischer Sicht ungewöhnlich unterschiedlich von Stickstoff umgeben sind. Analog Li_7PN_4 und $LiPN_2$ sollte auch $Li_{10}P_4N_{10}$ eine nennenswerte Lithium-Ionenleitfähigkeit aufweisen.

Eingegangen am 15. Januar 1991 [Z 4387]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

Li_3N , 26134-62-3; P_3N_5 , 12136-91-3; $LiPN_2$, 60883-88-7; Li_7PN_4 , 11118-04-0; $Li_{10}P_4N_{10}$, 133670-95-8.

- [1] E. V. Borisov, E. E. Nifant'ev, *Russ. Chem. Rev.* 46 (1977) 842.
[2] W. Schnick, J. Lücke, unveröffentlicht.
[3] W. Schnick, J. Lücke, *J. Solid State Chem.* 87 (1990) 101.
[4] W. Schnick, J. Lücke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 588 (1990) 19.
[5] W. Schnick, J. Lücke, *Solid State Ionics* 38 (1990) 271.
[6] Die Zusammensetzung $Li_{10}P_4N_{10}$ wurde durch Elementaranalysen (Lithium flammenphotometrisch, Phosphor photometrisch als Molybdo-vanadatophosphat und Stickstoff photometrisch als Indophenol) bestätigt.

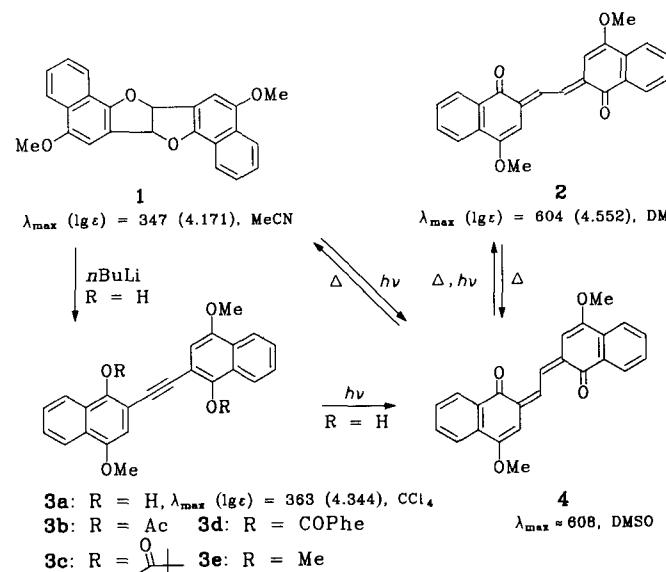
tigt, die Abwesenheit von Wasserstoff (N-H) IR-spektroskopisch überprüft.

- [7] $Li_{10}P_4N_{10}$: $Fd\bar{3}m$, $a = 1230.9(1)$ pm, $Z = 8$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scan-Breite: 2° , ω -Scan, 958 gemessene Reflexe mit $2^\circ \leq \theta \leq 32^\circ$, 166 symmetrieeinabhängige Reflexe mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$, $R_{\text{int}} = 0.047$, anisotrope Verfeinerung, $R = 0.074$, $R_w = 0.042$ mit $w = 10.8/(\sigma^2(F_0))$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55175, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[8] Im IR-Spektrum (KBr und PE-Preßling, Bereich: 4000 bis 150 cm^{-1}) wurden ausschließlich die aufgrund der Lagesymmetrie (T_d) des komplexen $P_4N_{10}^{10-}$ -Ions im Festkörper zu erwartenden Schwingungen beobachtet: $\nu_{as}(P=N_{\text{exo}}): 1067 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(P=N_{\text{exo}}): 541 \text{ cm}^{-1}$. Käfigschwingungen: 1000, 839, 778 und 660 cm^{-1} .
[9] K. E. Almin, A. Westgren, *Ark. Kemi B* 15 (1942) 1.
[10] Im Bereich von -100 bis $+120^\circ\text{C}$ konnten für $Li_{10}P_4N_{10}$ mit temperaturabhängigen Guinier-Aufnahmen keine Phasenumwandlungen festgestellt werden.
[11] M. Jansen, M. Möbs, *Z. Kristallogr.* 159 (1982) 283.
[12] A. Rabenau, *Solid State Ionics* 6 (1982) 277.
[13] W. H. Baur, *Cryst. Rev.* 1 (1987) 59.

2,2'-(Ethindiyi)bis(4-alkoxy-1-naphthole) und Dinaphthofuro[3,2-*b*]furane – Substanzen mit ungewöhnlicher Photoreaktivität und photochromem Verhalten

Von Andreas Johann Schmidt, Hartmut Laatsch* und Mathias Noltemeyer

Farblose Dialkoxydinaphthofuro[3,2-*b*]furane vom Typ 1^[1 a] werden im UV-Licht augenblicklich blau und dann violett ($\lambda_{\text{max}} = 604 \text{ nm}$, Dimethylsulfoxid (DMSO)), wobei als einziges Endprodukt ein dimeres *trans*-Chinonmethid^[1 b] vom Typ 2 entsteht. UV-spektroskopisch ist bei der Reaktion eine kurzlebige Zwischenstufe nachweisbar ($\lambda_{\text{max}} = 608 \text{ nm}$), die wir als *cis*-Form 4 interpretieren; 4 kann thermisch, wahrscheinlich in einer antarafacinalen $[4_s + 4_a]$ -



Schema 1 Photochrome Umwandlungen des Eurofurans 1.

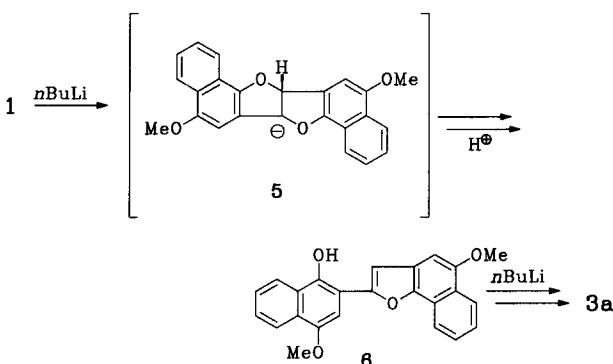
[*] Prof. Dr. H. Laatsch, A. J. Schmidt
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammstraße 2, W-3400 Göttingen

Dr. M. Noltemeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen

Cycloaddition, zum Edukt **1** recyclisieren. Eurofurane und Bismethide bilden damit ein neues photochromes System, das durch den ungewöhnlichen Mechanismus, die Intensität des Farbwechsels sowie die große Differenz der Absorptionsmaxima von Edukt und Produkt auffällt^[2].

Von Nachteil ist allerdings die rasche Isomerisierung des primär gebildeten (*Z,Z*)-Methids **4** in die (*E,E*)-Form **2**, aus der die Cyclisierung zu **1** Aktivierungsenergien um 100 kJ mol⁻¹ erfordert. Naheliegend war es daher, den Einfluß von Brückenkopfsubstituenten auf die Stabilität von **4** und das photochrome Verhalten von **1** zu untersuchen.

Nach Lithiierung von **1** und anschließender Reaktion mit Alkylhalogeniden entstand jedoch kein am Brückenkopf substituiertes Eurofuran, sondern das Alkin **3a**. Offenbar ist das Anion **5** selbst bei tiefen Temperaturen nicht stabil, denn Absangsexperimente mit Deuteriumoxid ergaben neben **3a** stets nur unverändertes Edukt **1**. Vermutlich läuft die Ringöffnung in zwei Stufen ab, denn auch das in Form seines Anions als Zwischenprodukt postulierte Furylnaphthol **6** reagierte mit *n*-Butyllithium zum Alkin **3a**. Ähnlich reagiert 3-Brombenzofuran mit *n*-Butyllithium zum *o*-Hydroxyphenylacetylen^[3].



Schema 2. Anionische Umlagerung von **1** in **3a**

Säurechloride ergaben dagegen bei Raumtemperatur *O*-acetylierte Alkinderivate **3b**–**3d** mit Ausbeuten zwischen 75 und 90 %. Aus diesen ließ sich das Naphthol **3a** durch Verseifung mit methanolischer Natronlauge leicht freisetzen; mit Dimethylsulfat reagierte **3a** unter Phasentransferkatalyse in hoher Ausbeute zum Tetramethylether **3e**; mit Trifluoressigsäure oder auch thermisch in siedendem 1,2-Dichlorbenzol cyclisierte **3a** in hohen Ausbeuten zu **6**.

Das Naphthol **3a** und seine Derivate **3b**, **3c** und **3e** fluoreszieren auffallend stark (Φ_f (**3a**) = 0.223). Eine Röntgenstrukturanalyse von **3b** ergab, daß im Kristall die Ebenen der beiden Naphthalineinheiten um ca. 40° gegeneinander verdreht sind, wobei die Acetatreste eine synperiplanare Anordnung in Bezug auf die Dreifachbindung einnehmen^[4]; Bindungslängen und -winkel liegen im normalen Bereich.

Unter den zahlreichen bekannten Diarylalkinen ist nur das Di-(2-hydroxyphenyl)acetylen^[5] in *o,o'*-Position zur Dreifachbindung dihydroxyliert; auffallende Eigenschaften wurden nicht berichtet. Gänzlich unerwartet war daher die extreme Photolabilität von **3a**, das sich in Lösung selbst bei 120 K unter UV-Licht in weniger als 20 ns in das dimere (*Z/Z*)-Methid **4** umlagerte^[6]. Auch als Feststoff oder molekulardispers in einer Polymermatrix wird der Dimethylether **3a** im Licht (langwelliges UV oder Photoblitz) augenblicklich tintenblau. Für diese Photoreaktion gibt es in der Reihe der Acetylene bisher keine Parallelen.

Acetylen liegt im ersten angeregten Zustand in einer dem *trans*-Buten entsprechenden Konfiguration vor^[7]. Wenn **3a**

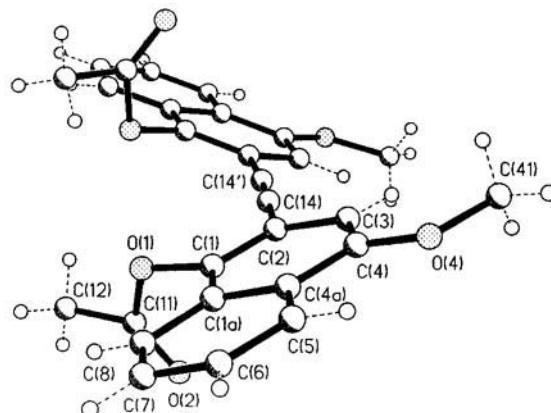


Abb. 1. Struktur von **3b** im Kristall [4].

im elektronisch angeregten Zustand **S₁** entsprechend gewinkelt ist, läßt sich die ungewöhnliche Photoreaktion des Alkin **3a** am besten als doppelte [1,5]sigmatrope Wasserstoffverschiebung zum (*Z/Z*)-konfigurierten dimeren Chinonmethid **4** deuten. In der Tat zeigen vorläufige Messungen, daß **4** aus **3a** gebildet wird; offensichtlich sind der Umlagerung jedoch weitere Parallel- oder Folgereaktionen überlagert.

Die anionische Ringöffnung von **1** verspricht eine breitere Anwendbarkeit zur Synthese hydroxylierter Aryl- und Diarylalkine. Und umgekehrt eröffnet eine alternative Synthese von letzteren die Möglichkeit, photochemisch zu neuen, substituierten Eurofuranen zu gelangen und auch deren photochemisches Verhalten zu untersuchen.

Arbeitsvorschriften

2,2'-(Ethindiyi)bis(4-methoxy-1-naphthol) **3a**: a) 1.0 g (2.7 mmol) Eurofuran **1** wurde bei Raumtemperatur in 50 mL wasserfreiem THF suspendiert und unter N₂ mit 6.7 mL (10.8 mmol) *n*BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 6 h Rühren wurden in die grün fluoreszierende Lösung 10 mL MeOH eingespritzt und 10 min weitergerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit CH₂Cl₂ über Kieselgel (10 × 3 cm) filtriert und der Eindampfrückstand aus Toluol/Petrolether umkristallisiert. Man erhielt 672 mg (67 %) **3a** als farblose, bei 174 °C unter Zersetzung schmelzende, in Lösung blau fluoreszierende Nadeln. b) Analoge Umsetzung von 640 mg (1.73 mmol) **6** in 30 mL wasserfreiem THF mit 2.16 mL (3.46 mmol) *n*BuLi (1.6 M in Hexan) ergab 493 mg (76 %) **3a**. c) Eine Suspension von 160 mg (35.2 mmol) **3b** in 30 mL MeOH und 10 mL 2 N NaOH wurde unter N₂ 10 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend neutralisierte man mit Essigsäure und extrahierte mit CH₂Cl₂. Der Eindampfrückstand der über Magnesiumsulfat getrockneten organischen Phase ergab bei Säulenchromatographie (CH₂Cl₂) an Kieselgel zwei Hauptzonen neben polymerem Material am Start. Fraktion 1 enthielt 18 mg (11 %) Edukt (*R_f* = 0.9, CH₂Cl₂), Fraktion 2 88 mg (76 % auf den Umsatz bezogen) **3a** (*R_f* = 0.75, CH₂Cl₂). – UV (CCl₄): λ_{max} (lg ϵ) = 264 (4.811), 287 (4.549), 363 nm (4.344); ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (m, 4 H), 7.62 (m, 4 H), 6.80 (s, 2 H; 3-, 3'-H), 6.18 (s, 2 H; 1-, 1'-OH), 4.02 (s, 6 H; 4-, 4'-OMe); ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.3 MHz, 50 °C): δ = 149.4 (C-4,4'), 148.6 (C-1,1'), 127.3 (C-8a,8a'), 127.1 (C-6,6'), 126.7 (C-7,7'), 124.5 (C-4a,4a'), 122.3 (C-5,5'), 122.2 (C-8,8'), 104.5 (C-3,3'), 101.3 (C-2,2'), 91.5 (C-Alkin), 55.9 (CH₃).

2,2'-(Ethindiyi)bis(1-acetoxy-4-methoxynaphthalin) **3b**: 1.0 g (2.7 mmol) **1** wurde bei Raumtemperatur in 50 mL wasserfreiem THF suspendiert und unter N₂ mit 6.7 mL (10.8 mmol) *n*BuLi (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 12 h Rühren wurden 0.77 mL (10.8 mmol) Acetylchlorid zugespritzt und weitere 12 h gerührt. Das Gemisch wurde auf Kieselgel (10 × 3 cm) gegeben, mit CH₂Cl₂ eluiert und der schwach gelbe Eindampfrückstand des Eluats durch Kristallisation aus Toluol/Petrolether gereinigt. Man erhielt 1.09 g (89 %) **3b** als farblose, bei 224 °C unter Zersetzung schmelzende monokline Nadeln, die in Lösung intensiv blau fluoreszieren. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (m, 2 H), 7.86 (m, 2 H), 7.60 (m, 4 H; 6-, 6'-H, 7-, 7'-H), 6.96 (s, 2 H; 3-, 3'-H), 4.02 (s, 6 H; 4-, 4'-OMe), 2.52 (s; 6 H; Ac-H).

Durch Absangreaktionen des Anions mit Pivaloylchlorid oder Benzoylchlorid entstanden analog **3c** [8] bzw. **3d** [9]; durch Umsetzung von **3a** mit Dimethylsulfat wurde **3e** [10] erhalten.

Eingegangen am 23. Oktober 1990,
veränderte Fassung am 19. März 1991 [Z 4248]

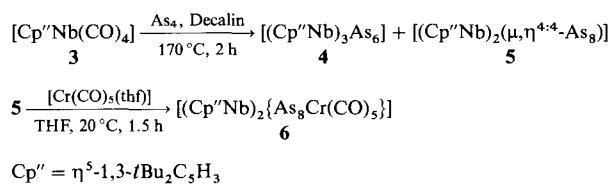
CAS-Registry-Nummern:

1, 133870-93-6; 3a, 133870-94-7; 3b, 133870-95-8; 3c, 133870-96-9; 3d, 133870-97-0; 3e, 133870-98-1; 6, 84101-79-1.

- [1] a) Unter Zusatz von chiralen Shift-Reagentien zeigten die Signale der Brückenkopf-H-Atome in **1** keine Aufspaltung. Die $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ -Kopplung von 7.5 Hz weist jedoch auf eine *cis*-Verknüpfung der Ringe hin; zu Messungen an analogen Benzolderivaten siehe: B. Cardillo, M. Cornia, L. Merlini, *Gazz. Chim. Ital.* 105 (1975) 1151. b) Die *trans-trans*-Struktur schließen wir aus der Konfigurationsstabilität in Gegenwart von Iod sowie aus der Anisotropie-bedingten Tieffeldverschiebung der Olefinsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.
- [2] H. Laatsch, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1808.
- [3] H. Gilman, D. S. Melstrom, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 1655.
- [4] **3b** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit den Zellkonstanten $a = 2794.6(9)$, $b = 767.6(9)$, $c = 2296.3(9)$ pm; $\beta = 92.30^\circ$; $V = 4.922 \text{ nm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.34 \text{ Mg m}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.19 \text{ mm}^{-1}$. 5140 (3215 unabhängige) Reflexe auf STOE-Vierkreisdiffraktometer gemessen, davon 2472 mit $|F| > 36(|F|)$ für alle Berechnungen verwendet: $R = 0.069$; $R_w = 0.068$; $w^{-1} = \delta^2(F_0) + g|F_0|^2$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55057, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [5] R. L. Letsinger, J. R. Nazy, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3013.
- [6] Für die Messung danken wir Herrn Dr. K. H. Grellmann, Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen. Belichtet wurde mit einem Excimer-Laser ($\lambda = 308$ nm); Absorptionsmessung bei $\lambda = 600$ nm, $T = 120$ K, $d = 1$ cm. Der Absorptionsanstieg erfolgte innerhalb der Pulsbreite des Lasers von 15 ns und konnte nicht aufgelöst werden.
- [7] C. K. Ingold, G. W. King, *J. Chem. Soc.* 1953, 2702.
- [8] $\text{Fp} = 262^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.24$ (m, 2 H; 8-, 8'-H), 7.7 (m, 2 H; 5-, 5'-H), 7.54 (m, 4 H; 6-, 6'-H, 7-, 7'-H), 6.85 (s, 2 H; 3-, 3'-H), 4.00 (s, 6 H; 4-, 4'-OMe), 1.48 (s, 18 H, 6 C-Me).
- [9] $\text{Fp} = 302^\circ\text{C}$ (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 100 °C): $\delta = 8.38$ (d, $J = 8$ Hz, 4 H; o,o'-Phe), 8.24 (m, 2 H), 7.92–7.82 (m, 4 H), 7.80–7.62 (m, 8 H), 6.46 (s, 2 H; 3-, 3'-H), 3.76 (s, 6 H; O-Me).
- [10] $\text{Fp} = 139^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.25$ (m, 4 H; 5-, 5'-H, 8-, 8'-H), 7.60 (m, 4 H; 6-, 6'-H, 7-, 7'-H), 6.94 (s, 2 H, 3-, 3'-H), 4.24 (s, 6 H; 1-, 1'-OMe), 4.06 (s, 6 H; 4-, 4'-OMe).

förmiges *cyclo-As₈⁸⁻* in den ionischen Verbindungen $[\text{As}_7\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}]^{3-}$ **1**^[2] bzw. $[\text{Rb}\{\text{NbAs}_8\}]^{2-}$ **2**^[3]. In Analogie zum Cyclooctatetraen **A** kann man für eine *cyclo-As₈*-Einheit formal Struktur **B** postulieren.

Setzt man die Tetracarbonylniob-Verbindung **3** mit gelbem Arsen (As_4) im Überschuss um, dann entsteht neben geringen Anteilen des strukturell noch nicht gesicherten Dreikernkomplexes **4**^[4] in ca. 17% Ausbeute der Niob-Zweikernkomplex **5**, der seinerseits mit $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ zu **6** umgesetzt werden kann.



4 bildet ein braunes, mikrokristallines Pulver, **5** mahagonifarbe, metallisch glänzende Kristallnadeln und **6** rote Kristalle, die in Petrolether kaum, in Benzol mäßig und in Dichlormethan gut löslich sind; **4** ist besser löslich. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch^[4] findet man für **4** auch bei tiefer Temperatur nur eine Sorte von Cp'' -Liganden; bei **5** und **6** treten die aufgrund der Symmetrie zu erwartenden Signalmuster^[4] auf.

Röntgenstrukturanalysen^[5] zeigen, daß sowohl bei **5** als auch bei **6** das Arsen-Analogon **B** des Cyclooctatetraens einen gewellten, stark verzerrten Achtring bildet (Abb. 1 bzw. 2). Eine solche Koordinationsgeometrie wurde unseres

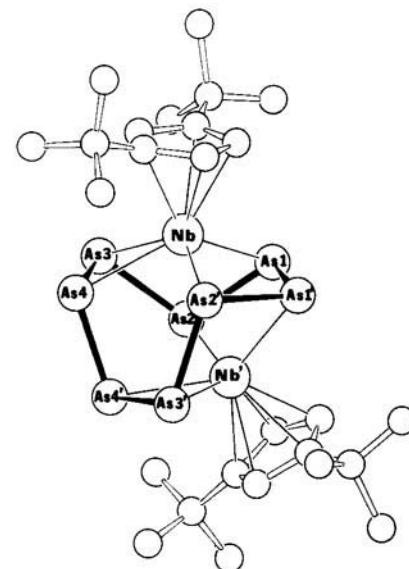


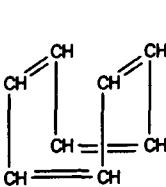
Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Nb-As1 2.585(2), Nb-As2' 2.545(2), Nb-As3 2.642(2), Nb-As4 2.744(2), As1-As1' 2.530(3), As1-As2 2.402(2), As2-As3 2.422(2), As3-As4 2.355(3), As4-As4' 2.429(3), Nb-Cp''_{Zentrum} 2.13; As1'-As1-As2 106.3(3), As1-As2-As3 107.9(1), As2-As3-As4 96.9(1), As3-As4-As4' 99.9(1), Cp''_{Zentrum}-Nb-Nb' 158.3.

cyclo-As₈ als Komplexligand**

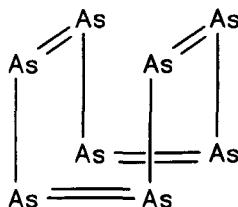
Von Otto J. Scherer*, Rainer Winter, Gert Heckmann und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Hans Georg von Schnering zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Komplexchemie substituentenfreier E_n -Einheiten ($E = \text{P, As, Sb, Bi}$) konnten beim Arsen bislang *cyclo-As₃*, *cyclo-As₄*, *cyclo-As₅⁸⁻* und *cyclo-As₆* koordinativ stabilisiert werden^[1]. Als größte Ringeinheit findet man bei den Polyarseniden das Norbornadien-Analogon *As₇⁸⁻* und kronen-



C_8H_8 **A**



As_8 **B**

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. R. Winter, Dipl.-Chem. G. Heckmann^[+], Dr. G. Wolmershäuser^[+] Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[+] Röntgenstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie (Doktorandenstipendium für R. W.) gefördert.

Wissens bisher bei Cyclooctatetraen-Komplexen^[6] nicht beobachtet. Möglicherweise tragen zu dieser *cyclo-As₈*-Verzerrung die beiden Zehn-Valenzelektronen-Fragmente $\text{Cp}''\text{Nb}$ entscheidend bei; sie spannen mit den vier Arsenatomen As1, As2', As4, As3 und As1', As2, As4', As3' bei **5** (Abb. 1) sowie As3, As5, As7, As8 und As1, As2, As4, As6 bei **6** (Abb. 2) je zwei verzerrte tetragonale Pyramiden auf. Die