

[1] a) Unter Zusatz von chiralen Shift-Reagentien zeigten die Signale der Brückenkopf-H-Atome in **1** keine Aufspaltung. Die ^{13}C - ^1H -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 ^1H -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 $|F| > 3\sigma(|F|)$ für alle Berechnungen verwendet: $R = 0.069$; $R_w = 0.068$; $w^{-1} = \sigma^2(|F_o|) + g|F_o|^2$. 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 ($\lambda = 308\text{ nm}$); Absorptionsmessung bei $\lambda = 600\text{ nm}$, $T = 120\text{ K}$, $d = 1\text{ cm}$. 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] $T_f = 262^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.24$ (m, 2H; 8-, 8'-H), 7.7 (m, 2H; 5-, 5'-H), 7.54 (m, 4H; 6-, 6'-H, 7-, 7'-H), 6.85 (s, 2H; 3-, 3'-H), 4.00 (s, 6H; 4-, 4'-OMe), 1.48 (s, 18H, 6C-Me).

[9] $T_f = 302^\circ\text{C}$ (Zers.). ^1H -NMR (200 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 100°C): $\delta = 8.38$ (d, $J = 8\text{ Hz}$, 4H; *o,o'*-Phe), 8.24 (m, 2H), 7.92–7.82 (m, 4H), 7.80–7.62 (m, 8H), 6.46 (s, 2H; 3-, 3'-H), 3.76 (s, 6H; O-Me).

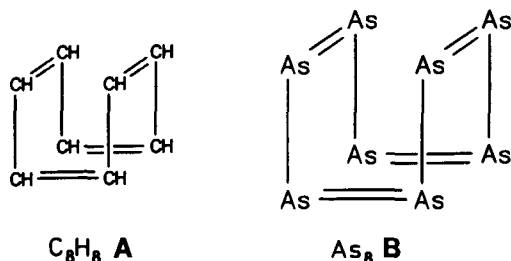
[10] $T_f = 139^\circ\text{C}$; ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.25$ (m, 4H; 5-, 5'-H, 8-, 8'-H), 7.60 (m, 4H; 6-, 6'-H, 7-, 7'-H), 6.94 (s, 2H; 3-, 3'-H), 4.24 (s, 6H; 1-, 1'-OMe), 4.06 (s, 6H; 4-, 4'-OMe).

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*-As₅ und *cyclo*-As₆ koordinativ stabilisiert werden^[1]. Als größte Ringeinheit findet man bei den Polyarseniden das Norbornadien-Analogon As₇⁺ und kronen-



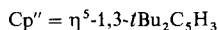
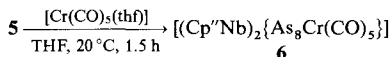
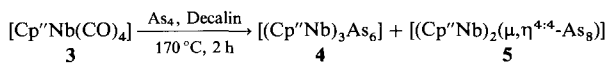
[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. R. Winter, Dipl.-Chem. G. Heckmann[*], Dr. G. Wolmershäuser[*] Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[**] Röntgenstrukturanalysen

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

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 (As₄) 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** mahagonifarbene, metallisch glänzende Kristallnadeln und **6** rote Kristalle, die in Petrolether kaum, in Benzol mäßig und in Dichlormethan gut löslich sind; **4** ist besser löslich. ^1H -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

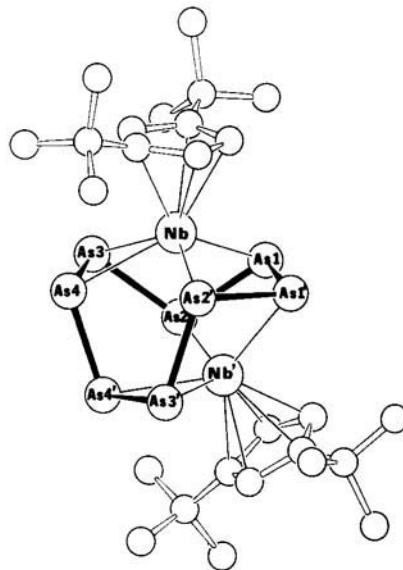


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb-As1 2.585(2), Nb-As2' 2.545(2), Nb-As3 2.642(2), Nb-As4 2.744(2), As1-As1' 2.530(3), As1-As2 2.402(2), As2-As3 2.422(2), As3-As4 2.355(3), As4-As4' 2.429(3), Nb-Cp_(Zentrum) 2.13; As1'-As1-As2 106.3(3), As1-As2-As3 107.9(1), As2-As3-As4 96.9(1), As3-As4-As4' 99.9(1), Cp_(Zentrum)-Nb-Nb' 158.3.

Wissens bisher bei Cyclooctatetraen-Komplexen^[6] nicht beobachtet. Möglicherweise tragen zu dieser *cyclo*-As₈-Verzerrung die beiden Zehn-Valenzelektronen-Fragmente Cp''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

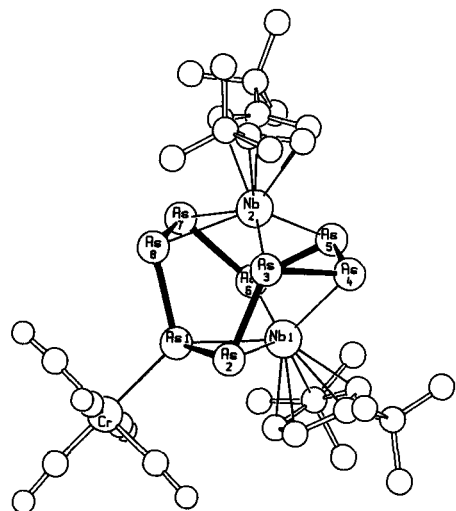


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Nb2-As5 2.573(6), Nb2-As3 2.533(5), Nb2-As7 2.637(6), Nb2-As8 2.735(6), Nb1-As4 2.576(6), Nb1-As6 2.539(5), Nb1-As2 2.669(5), Nb1-As1 2.714(5), As5-As4 2.546(6), As4-As3 2.393(6), As3-As2 2.380(6), As2-As1 2.361(6), As1-As8 2.432(6), As8-As7 2.360(7), As7-As6 2.390(6), As6-As5 2.380(6), As1-Cr 2.508(8), Nb1-Cp_(Zentrum) 2.09, Nb2-Cp_(Zentrum) 2.08; As6-As4-As3 106.1(2), As4-As3-As2 107.1(2), As3-As2-As1 94.6(2), As2-As1-As8 102.6(2), As1-As8-As7 98.0(2), As8-As7-As6 99.1(2), As7-As6-As5 108.0(2), As6-As5-As4 106.6(2), Cp_(Zentrum)-Nb1-Nb2 162.4, Cp_(Zentrum)-Nb2-Nb1 156.3.

vergleichbaren Bindungslängen und -winkel des Nb₂As₈-Gerüsts, das aus anellierten Drei-, Vier- und Fünfringen besteht, unterscheiden sich bei **5** und **6** nur geringfügig. Für den Mittelwert der sehr unterschiedlichen As-As- und Nb-As-Abstände findet man 2.415 bzw. 2.629 bei **5** und 2.405 bzw. 2.622 Å bei **6**; Bindungslängen, die bei **1**^[2] 2.405 Å und bei **2**^[3] 2.434 bzw. 2.619 Å betragen und mit $\bar{d}(\text{As-As})$ bei Komplexen mit (RAs)_n-Liganden^[7] vergleichbar sind. Der Mittelwert der As-As-As-Winkel beträgt bei **5** und **6** 102.8°. Bemerkenswert sind die teilweise recht kurzen transanularen Abstände Nb...As1' = 3.022(2) und Nb...As2 = 2.861(2) Å für **5** sowie Nb1...As3 = 2.882(5), Nb1...As5 = 2.999(5), Nb2...As4 = 3.010(5) und Nb2...As6 = 2.854(5) Å bei **6**. Der Nb...Nb-Abstand (3.326(2) Å bei **5** und 3.311(5) Å bei **6**) liegt im Grenzbereich bindender Wechselwirkungen^[8].

Arbeitsvorschriften

4,5: 765 mg (2.00 mmol) **3** [9], gelöst in 10 mL Decalin, und 150 mL einer frisch bereiteten As₄-Decalinlösung (ca. 862 mg = 2.9 mmol) werden bei ca. 170 °C unter IR-Kontrolle (nach ca. 2 h keine CO-Banden mehr) gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum (ca. 50 °C Badtemperatur) wird der schwarzbraune, ölige Rückstand mit 3 mL CH₂Cl₂ und ca. 2.5 g Al₂O₃ (basisch, 3% H₂O) versetzt und im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Mit Petrolether eluiert (Säule: 30 × 2.5 cm, Al₂O₃) man 20 mg (2.6%) unumgesetztes, rotes **3**. Petrolether-Toluol (20:1) eluiert 106 mg (4.3% bezogen auf umgesetztes **3**) **4**, das, umkristallisiert aus Toluol-Hexan (1:2), 88 mg (3.6%) braunes, mikrokristallines **4** ergibt. Petrolether-Toluol (10:1) eluiert **5** als mahagonifarbene Fraktion, die nach dem Einengen der Lösung auf ca. 5 mL und zweitägiger Kristallisation 196 mg (8.8%, bezogen auf umgesetztes **3**) **5** ergibt. Aus der Mutterlauge lassen sich nochmals 177 mg (8.0%) isolieren. Geeignete Einkristalle erhält man durch Umkristallisation aus Diethylether, versetzt mit Petrolether, schonendem Einengen bis zur beginnenden Kristallkeimbildung und zweitägigem Belassen bei Raumtemperatur. **5** bildet dünne mahagonifarbene Kristallnadeln.

6: Eine Lösung von [Cr(CO)₃(thf)], photochemisch hergestellt aus 11.7 mg (0.053 mmol) frisch sublimiertem [Cr(CO)₆], in 50 mL THF wird zu 61 mg (0.053 mmol) **5** gegeben, bei Raumtemperatur ca. 1.5 h gerührt (IR-Kontrolle zeigt kein weiteres Anwachsen der neuauftretenden CO-Banden) und wie bei **5** angegeben aufgearbeitet. Petrolether-Diethylether (15:1) eluiert 8 mg (13.1%) unumgesetztes **5** als mahagonifarbene Fraktion, der eine braunrote Fraktion von **6** folgt. Nach Einengen auf ca. 10 mL entstehen bei Raumtemperatur innerhalb 20 h 48 mg (71%, bezogen auf umgesetztes **5**) rubinroter, quaderförmiger

Kristalle von **6**. Aus der Mutterlauge können weitere 3 mg isoliert werden (Gesamtausbeute 51 mg (76%)).

Eingegangen am 11. Februar 1991 [Z 4437]

CAS-Registry-Nummern:

3, 133887-27-1; **4**, 133887-28-2; **5**, 133887-29-3; **6**, 133887-30-6; As₄, 12187 08-5; [Cr(CO)₃(thf)], 15038-41-2.

- [1] Neueste Übersicht: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 1104.
- [2] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1081; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1032.
- [3] H. G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* **98** (1986) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 353.
- [4] ¹H-NMR (400 MHz bei **4** und **5**, 298 K), **4** (C₆D₆): δ = 5.87 (br, 2H), 4.76 (br, 1H), 1.29 (s, 18H); ¹³C-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 123.1 (s), 91.9 (d, ¹J(CH) = 165 Hz), 88.0 (d, ¹J(CH) = 172 Hz), 32.7 (q, ¹J(CH) = 126 Hz), 32.1 (s). **5** (CD₂Cl₂): δ = 4.78 (t, 1H), 4.74 (t, 1H), 4.24 (t, 1H), jeweils ³J(HH) = ⁴J(HH) = 2.4 Hz, 1.14 (s, 9H), 0.97 (s, 9H). **6** (200 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 4.97 (t, ⁴J(HH) = 2.20 Hz), 4.73 (dd, ³J(HH) = 3.08, ⁴J(HH) = 2.20 Hz), 4.48 (dd, ³J(HH) = 2.94, ⁴J(HH) = 2.35 Hz), 4.30 (dd, ³J(HH) = 2.94, ⁴J(HH) = 2.35 Hz), 4.20 (dd, ³J(HH) = 3.08, ⁴J(HH) = 2.20 Hz), 4.17 (t, ⁴J(HH) = 2.35 Hz), 1.33 (s, 9H), 1.16 (s, 9H), 0.99 (s, 9H), 0.90 (s, 9H); IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ [cm⁻¹] = 2049 (s), 1977 (m), 1938 (vs), 1928 (vs), 1919 (s). MS (70 eV), **4**: *m/z* 1259.4 (*M*⁺, 100%), 630.0 (*M*²⁺, 31%) sowie weitere Bruchstücke. Korrekte C,H-Analysen.
- [5] a) **5** kristallisiert monoklin, C₂/c; *a* = 25.103(3), *b* = 8.067(3), *c* = 17.699(3) Å, β = 99.53(1)°, *Z* = 4, 3099 unabhängige Reflexe (MoK_α: 1.5° ≤ θ ≤ 25°), davon 1748 beobachtet mit *I* ≥ 2σ(*I*); 183 Parameter, *R* = 0.053, *R_w* = 0.049 [5σ]; b) **6** kristallisiert orthorhombisch, *Pccn*; *a* = 17.319(3), *b* = 20.027(2), *c* = 24.343(17), *Z* = 8, 3946 unabhängige Reflexe (MoK_α: 1.5° ≤ θ ≤ 25°), davon 1711 beobachtet mit *I* ≥ 2σ(*I*); 221 Parameter, *R* = 0.068, *R_w* = 0.0635 [5σ]; c) Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit dem Programmsystem SHELX-76, SHELXS-86. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55255, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] J. H. Bieri, T. Egoß, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewé, U. Rudpli, A. Salzer, *Organometallics* **5** (1986) 2413; W. E. Geiger, A. Salzer, J. Edw. W. von Philipsborn, U. Piantini, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 7113, zit. Lit.
- [7] Neueste Übersicht: A.-J. Di Maio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **90** (1990) 169.
- [8] L. Messerle, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1225.
- [9] R. Winter, O. J. Scherer, unveröffentlicht.

Phosphormonoxid (PO) als Komplexligand**

Von Otto J. Scherer*, Jürgen Braun, Peter Walther, Gert Heckmann und Gotthelf Wolmershäuser

Im Gegensatz zum ubiquitären, auch in seinen Ligandeneigenschaften eingehend untersuchten^[1] Stickstoffmonoxid (NO) sind vom Phosphor-Analogon PO, dem wahrscheinlich häufigsten phosphorhaltigen Molekül in interstellaren Wolken^[2], nur einige spektroskopische Daten bekannt^[3].

Ausgehend vom Diphosphadinickelatetrahedran **1** erhält man bei dessen Umsetzung mit [W(CO)₅(thf)] den Ni₂WP₂-Komplex **2**, der mit Bis(trimethylsilyl)peroxid zu **3**, dem ersten Komplex mit einem PO-Liganden, oxidierbar ist. **1**, **2** und **3** bilden schwarze, dunkelgrüne bzw. schwarze Kristalle, die an Luft kurzzeitig handhabbar sind und sich in Pentan gut bis mäßig, in Benzol und Dichlormethan sehr gut bis gut lösen. Lösungen von **2** sind äußerst empfindlich gegenüber Spuren Sauerstoff. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Ergeb-

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dr. J. Braun, Dipl.-Chem. P. Walther, 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 gefördert.