

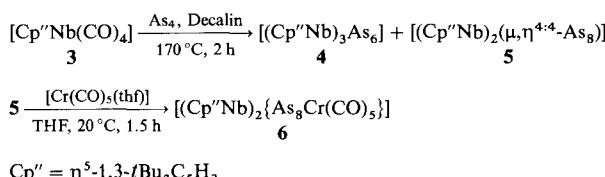
CAS-Registry-Nummern:

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  $|F| > 36(|F_0|)$  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] Fp = 262°C;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.24$  (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] Fp = 302°C (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 100°C):  $\delta = 8.38$  (d,  $J = 8$  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] Fp = 139°C;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.25$  (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).

förmiges *cyclo-As<sub>8</sub><sup>8-</sup>* in den ionischen Verbindungen  $[\text{As}_7\{\text{Cr}(\text{CO})_3\}]^{3-}$  **1**<sup>[2]</sup> bzw.  $[\text{Rb}\{\text{NbAs}_8\}]^{2-}$  **2**<sup>[3]</sup>. In Analogie zum Cyclooctatetraen **A** kann man für eine *cyclo-As<sub>8</sub>*-Einheit formal Struktur **B** postulieren.

Setzt man die Tetracarbonylniob-Verbindung **3** mit gelbem Arsen ( $\text{As}_4$ ) im Überschuß um, dann entsteht neben geringen Anteilen des strukturell noch nicht gesicherten Dreikernkomplexes **4**<sup>[4]</sup> 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** mahagonifarbane, 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<sup>[4]</sup> findet man für **4** auch bei tiefer Temperatur nur eine Sorte von  $\text{Cp''}$ -Liganden; bei **5** und **6** treten die aufgrund der Symmetrie zu erwartenden Signalmuster<sup>[4]</sup> auf.

Röntgenstrukturanalysen<sup>[5]</sup> 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

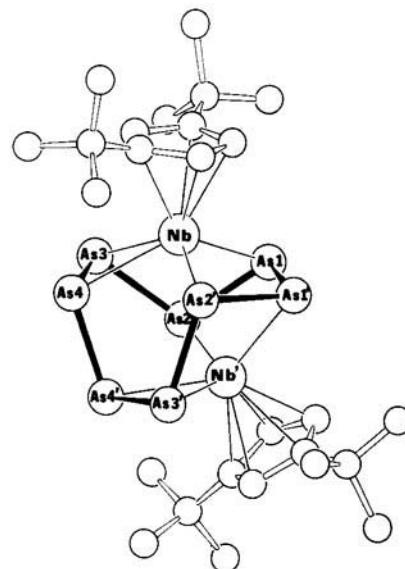


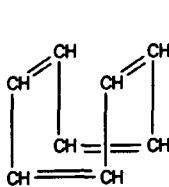
Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: Nb-As1 2.585(2), Nb-As2' 2.545(2), Nb-As3 2.642(2), Nb-As4 2.744(2), As1-As1' 2.530(3), As1-As2 2.402(2), As2-As3 2.422(2), As3-As4 2.355(3), As4-As4' 2.429(3), Nb-Cp''(zentrum) 2.13; As1'-As1-As2 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-As<sub>8</sub> als Komplexligand\*\*

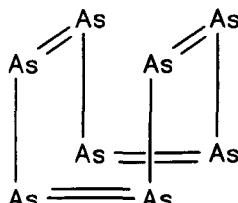
Von Otto J. Scherer\*, Rainer Winter, Gert Heckmann und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Hans Georg von Schnerring  
zum 60. Geburtstag gewidmet

In der Komplexchemie substituentenfreier E<sub>n</sub>-Einheiten (E = P, As, Sb, Bi) konnten beim Arsen bislang *cyclo-As<sub>3</sub>*, *cyclo-As<sub>4</sub>*, *cyclo-As<sub>5</sub><sup>8-</sup>* und *cyclo-As<sub>6</sub>* koordinativ stabilisiert werden<sup>[1]</sup>. Als größte Ringeinheit findet man bei den Polyarseniden das Norbornadien-Analogon *cyclo-As<sub>8</sub><sup>8-</sup>* und kronen-



$\text{C}_8\text{H}_8$  **A**



$\text{As}_8$  **B**

[\*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. R. Winter,  
Dipl.-Chem. G. Heckmann<sup>[+]</sup>, Dr. G. Wolmershäuser<sup>[+]</sup>  
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<sup>[6]</sup> nicht beobachtet. Möglicherweise tragen zu dieser *cyclo-As<sub>8</sub>*-Verzerrung die beiden Zehn-Valenzelektronen-Fragmente  $\text{Cp''Nb}$  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

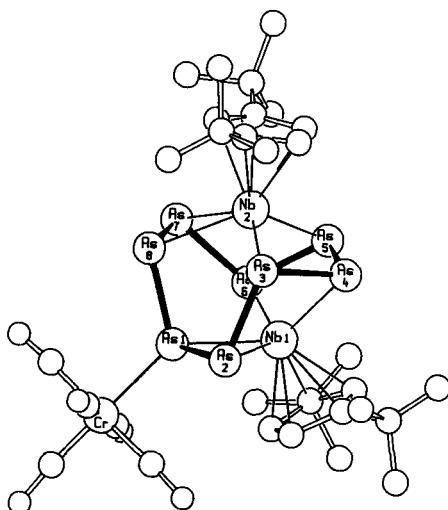


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^{\circ}$ ]: Nb<sub>2</sub>-As<sub>5</sub> 2.573(6), Nb<sub>2</sub>-As<sub>3</sub> 2.533(5), Nb<sub>2</sub>-As<sub>7</sub> 2.637(6), Nb<sub>2</sub>-As<sub>8</sub> 2.735(6), Nb<sub>1</sub>-As<sub>4</sub> 2.576(6), Nb<sub>1</sub>-As<sub>6</sub> 2.539(5), Nb<sub>1</sub>-As<sub>2</sub> 2.669(5), Nb<sub>1</sub>-As<sub>1</sub> 2.714(5), As<sub>5</sub>-As<sub>4</sub> 2.546(6), As<sub>4</sub>-As<sub>3</sub> 2.393(6), As<sub>3</sub>-As<sub>2</sub> 2.380(6), As<sub>2</sub>-As<sub>1</sub> 2.361(6), As<sub>1</sub>-As<sub>8</sub> 2.432(6), As<sub>8</sub>-As<sub>7</sub> 2.360(7), As<sub>7</sub>-As<sub>6</sub> 2.390(6), As<sub>6</sub>-As<sub>5</sub> 2.380(6), As<sub>1</sub>-Cr 2.508(8), Nb<sub>1</sub>-Cp''(Zentrum) 2.09, Nb<sub>2</sub>-Cp''(Zentrum) 2.08; As<sub>6</sub>-As<sub>4</sub>-As<sub>3</sub> 106.1(2), As<sub>4</sub>-As<sub>3</sub>-As<sub>2</sub> 107.1(2), As<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>-As<sub>1</sub> 94.6(2), As<sub>2</sub>-As<sub>1</sub>-As<sub>8</sub> 102.6(2), As<sub>1</sub>-As<sub>8</sub>-As<sub>7</sub> 98.0(2), As<sub>8</sub>-As<sub>7</sub>-As<sub>6</sub> 99.1(2), As<sub>7</sub>-As<sub>6</sub>-As<sub>5</sub> 108.0(2), As<sub>6</sub>-As<sub>5</sub>-As<sub>4</sub> 106.6(2), Cp''(Zentrum)-Nb<sub>1</sub>-Nb<sub>2</sub> 162.4, Cp''(Zentrum)-Nb<sub>2</sub>-Nb<sub>1</sub> 156.3.

vergleichbaren Bindungslängen und -winkel des Nb<sub>2</sub>As<sub>8</sub>-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**<sup>[2]</sup> 2.405 Å und bei **2**<sup>[3]</sup> 2.434 bzw. 2.619 Å betragen und mit  $\overline{d}$ (As-As) bei Komplexen mit (RAs)<sub>n</sub>-Liganden<sup>[7]</sup> 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<sup>[8]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

**4,5:** 765 mg (2.00 mmol) **3** [9], gelöst in 10 mL Decalin, und 150 mL einer frisch bereiteten As<sub>4</sub>-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 Ölumpenvakuum (ca. 50 °C Badtemperatur) wird der schwarzbraune, ölige Rückstand mit 3 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und ca. 2.5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, 3% H<sub>2</sub>O) versetzt und im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Mit Petrolether eluiert (Säule: 30 × 2.5 cm, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 mahagonifarbenen 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 Mutterlaage 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 mahagonifarbe Kristallnadeln.

**6:** Eine Lösung von [Cr(CO)<sub>5</sub>(thf)], photochemisch hergestellt aus 11.7 mg (0.053 mmol) frisch sublimiertem [Cr(CO)<sub>6</sub>], 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 mahagonifarbenen 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 Mutterlaage können weitere 3 mg isoliert werden (Gesamtausbeute 51 mg (76%)).

Eingegangen am 11. Februar 1991 [Z4437]

CAS-Registry-Nummern:

**3**, 133887-27-1; **4**, 133887-28-2; **5**, 133887-29-3; **6**, 133887-30-6; As<sub>4</sub>, 12187 08-5; [Cr(CO)<sub>5</sub>(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] <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz bei **4** und **5**, 298 K), **4** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5.87 (br, 2 H), 4.7 (br, 1 H), 1.29 (s, 18 H); <sup>13</sup>C-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 298 K): δ = 123.1 (s), 91.9 (d, <sup>1</sup>J(CH) = 165 Hz), 88.0 (d, <sup>1</sup>J(CH) = 172 Hz), 32.7 (q, <sup>1</sup>J(CH) = 126 Hz), 32.1 (s). **5** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 4.78 (t, 1 H), 4.74 (t, 1 H), 4.24 (t, 1 H), jeweils <sup>3</sup>J(HH) = <sup>4</sup>J(HH) = 2.4 Hz, 1.14 (s, 9 H), 0.97 (s, 9 H), t (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K): δ = 4.97 (t, <sup>4</sup>J(HH) = 2.20 Hz), 4.73 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 3.08, <sup>4</sup>J(HH) = 2.20 Hz), 4.48 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 2.94, <sup>4</sup>J(HH) = 2.35 Hz), 4.30 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 2.94, <sup>4</sup>J(HH) = 2.35 Hz), 4.20 (dd, <sup>3</sup>J(HH) = 3.08, <sup>4</sup>J(HH) = 2.20 Hz), 4.17 (t, <sup>4</sup>J(HH) = 2.35 Hz), 1.33 (s, 9 H), 1.16 (s, 9 H), 0.99 (s, 9 H), 0.90 (s, 9 H); IR (Hexan): δ(CO) [cm<sup>-1</sup>] = 2049 (s), 1977 (m), 1938 (vs), 1928 (vs), 1919 (s). MS (70 eV), **4**: m/z 1259.4 (M<sup>+</sup>, 100%), 630.0 (M<sup>2+</sup>, 31%) sowie weitere Bruchstücke. Korrekte C, H-Analysen.

[5] a) **5** kristallisiert monoklin, C<sub>2</sub>/c; a = 25.103(3), b = 8.067(3), c = 17.699(3) Å, β = 99.53(1)°, Z = 4, 3099 unabhängige Reflexe (Mo<sub>Kα</sub>: 1.5° ≤ θ ≤ 25°), davon 1748 beobachtet mit I ≥ 2σ(I); 183 Parameter, R = 0.053, R<sub>w</sub> = 0.049 [5c]; b) **6** kristallisiert orthorhombisch, Pccn; a = 17.319(3), b = 20.027(2), c = 24.343(17), Z = 8, 3946 unabhängige Reflexe (Mo<sub>Kα</sub>: 1.5° ≤ θ ≤ 25°), davon 1711 beobachtet mit I ≥ 2σ(I); 221 Parameter, R = 0.068, R<sub>w</sub> = 0.0635 [5c]; c) Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit dem Programmsystem SHEXL-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 Zeitschriftenzitals angefordert werden.

[6] J. H. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewo, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics 5* (1986) 2413; W. E. Geiger, A. Salzer, J. Edwin, 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 Ligan-deneigenschaften eingehend untersuchten<sup>[11]</sup> Stickstoffmonoxid (NO) sind vom Phosphor-Analogon PO, dem wahrscheinlich häufigsten phosphorhaltigen Molekül in interstellaren Wolken<sup>[2]</sup>, nur einige spektroskopische Daten bekannt<sup>[3]</sup>.

Ausgehend vom Diphosphadinnickelatetrahedran **1** erhält man bei dessen Umsetzung mit [W(CO)<sub>5</sub>(thf)] den Ni<sub>2</sub>WP<sub>2</sub>-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<sup>[+1]</sup>, Dr. G. Wolmershäuser<sup>[+1]</sup> Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

[+] Röntgenstrukturanalysen

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