

δ = 136.7 (C-7a), 132.8 (C-3), 129.9 (C-4), 126.5 (C-6a), 125.6 (C-11a), 122.4 (C-9), 119.6 (C-10, C-11), 118.4 (C-17), 113.8 (C-11b), 111.2 (C-8), 39.5 (C-5), 38.6 (C-11c), 38.15 (C-2), 38.1 (C-4a), 31.5 (C-13), 30.9 (C-6), 26.8 (C-16), 26.03 (C-1), 19.9 (C-12), 19.5 (C-14), 14.2 (C-15); $[\alpha]_D^{25} = 94.5$ ($c = 0.49$ in CH_2Cl_2).

Eingegangen am 18. Januar 1993 [Z 5815]

- [1] Für Übersichten über dieses Gebiet siehe beispielsweise a) L. Ebersson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, 1987; b) J. Mattay, *Angew. Chem.* 1987, 99, 849–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 825–846; c) *Photoinduced Electron Transfer Part A–D* (Hrsg.: M. Chanon, M. A. Fox), Elsevier, Amsterdam, 1988.
- [2] a) B. Harirchian, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 1826–1828; b) J. Mattay, *Synthesis* 1989, 233–252; c) M. Schmittel, H. von Seggern, *Angew. Chem.* 1991, 103, 981–983; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 999–1001; d) F. Müller, J. Mattay, *ibid.* 1992, 104, 207–208 bzw. 1992, 31, 209–210.
- [3] a) S. Blechert, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 673–682; b) J. Wilkens, A. Kühling, S. Blechert, *Tetrahedron* 1987, 43, 3237–3246; c) U. Pindur, *Heterocycles* 1988, 27, 1253–1268; d) U. Pindur, L. Pfeuffer, *Chem. Ztg.* 1986, 110, 95–99.
- [4] a) H. Schroers, Dissertation, Universität Bonn, 1989; b) J. Lévy, J. Sapi, J.-Y. Laronze, D. Royer, L. Toupet, *Synlett* 1992, 601–602.
- [5] a) A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, *Synlett* 1990, 275–277; b) A. Gieseler, E. Steckhan, O. Wiest, F. Knoch, *J. Org. Chem.* 1991, 56, 1405–1411.
- [6] a) J. Mlcoch, E. Steckhan, *Angew. Chem.* 1985, 97, 429–431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 412–414; b) J. Mlcoch, E. Steckhan, *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 1081–1084; c) M. Martiny, E. Steckhan, T. Esch, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [7] D. J. Bellville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 718–720.
- [8] F. A. Bell, A. Ledwith, D. C. Sherrington, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2719–2720.
- [9] Aromatisierung durch einfache Dehydrierung ist bekannt: M. J. Climent, H. Garcia, S. Iborra, M. A. Miranda, J. Primo, *Heterocycles* 1989, 29, 115–121.
- [10] O. Wiest, E. Steckhan, F. Grein, *J. Org. Chem.* 1992, 57, 4034–4037.
- [11] Weitere mechanistische Studien sind in Gange und werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [12] Diese [1,3]-H-Verschiebung wurde bereits an anderen Systemen beobachtet: a) J. Delaunay, A. Orliac-Le Moing, J. Simonet, L. Toupet, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 6205–6208; b) Lit. [6a].
- [13] Übersicht: H. Schwarz, *Top. Curr. Chem.* 1981, 97, 1–31.
- [14] Für eine neuere Übersicht siehe a) K. N. Houk, Y. Li, J. D. Evansek, *Angew. Chem.* 1992, 104, 711–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 682–708; ältere Übersichten: b) T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 6838–6840; c) Y. Hoppliard, G. Bouchoux, *Org. Mass Spectrom.* 1982, 17, 534–536.
- [15] T. Wirth, S. Blechert, *Synlett*, im Druck. Wir danken Herrn Dr. T. Wirth für eine Probe von **9**.
- [16] Die [4 + 2]-Cycloaddition von **9** und **6e** kann alternativ durch potentialkontrollierte Elektrolyse (ungeteilte Zelle, Arbeitselektrode: Graphit, Gegenelektrode: Pt, $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1/1, 0.1 M LiClO_4 , Arbeitspotential 670 mV gegen Ag/AgNO_3) initiiert werden. Hierdurch ist gezeigt, daß die Reaktion über das Radikalkation von **9** verläuft.

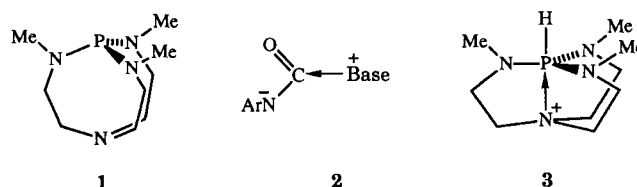
[P(MeNCH₂CH₂)₃N], ein effizienter Katalysator für die Umwandlung von Isocyanaten in Isocyanurate**

Von Jian-Sheng Tang und John G. Verkade*

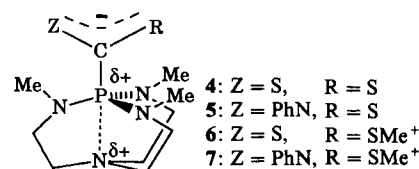
Triarylisocyanurate sind nützliche Aktivatoren für die kontinuierliche anionische Polymerisation und Nachpolymerisation von ϵ -Caprolactam zu Nylon-6 mit niedrigem Restmonomergehalt und sehr stabiler Schmelzviskosität^[1]. Die hervorragenden thermischen Eigenschaften und die Stabilität in bezug auf Hydrolysen von Schäumen und Kunststoffen, die aus Isocyanuraten aufgebaut sind, haben großes Interesse an der Entwicklung effizienter Katalysatoren für

die Trimerisierung von Isocyanaten hervorgerufen^[2]. Eine Vielzahl von Katalysatoren für die Trimerisierung von Arylisocyanaten zu Triarylisocyanuraten ist bekannt^[1, 3]. Da unreine Triarylisocyanurate die Qualität von Nylon-6 herabsetzen, ist die Reinsynthese dieser Aktivatoren sehr wichtig^[1a]. Reinigungsmethoden erniedrigen jedoch die Ausbeute deutlich, und Versuche die Trimerisationsausbeute zu erhöhen, bedingen häufig große Katalysatormengen, drastische Reaktionsbedingungen und lange Reaktionszeiten. Wir berichten hier über die herausragenden Eigenschaften von **1** als Katalysator für die Trimerisierung von Arylisocyanaten und belegen den katalytischen Reaktionsablauf.

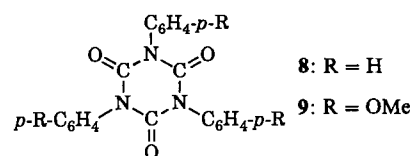
Da die bekannten Katalysatoren für die Trimerisierung von Isocyanaten Lewis-Basen sind, wurde vorgeschlagen, daß ihre Aktivität von der Basizität^[4] und/oder von der Stabilität zwitterionischer Zwischenprodukte wie **2** abhängt^[3c, d]. Deshalb könnten starke Basen, die stabile zwitterionische Intermediate liefern, als effiziente Katalysatoren für die Trimerisierung von Arylisocyanaten geeignet sein. Wir berichteten vor kurzem, daß **1** eine außerordentlich starke Base ist, deren konjugierte Säure **3** einen $\text{p}K_a$ -Wert von ca. 27 in DMSO hat^[5, 6], und daß zwitterionische Addukte wie **4** und **5** isoliert werden können^[7]. Die partielle transannuläre Bin-



dung in **4** wurde durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen; der transannuläre Abstand zwischen den Brückenkopf-Atomen in **4** (3.008 Å^[7]) liegt zwischen dem postulierten Abstand in **1** (ca. 3.35 Å^[8]) und dem gemessenen in Kation **3** (1.967 Å^[7]). Der Abstand in **4** ist ca. 0.3 Å länger als der im methylierten Derivat **6** (2.771 Å^[7]), was darauf hindeutet, daß der entsprechende Abstand in **7** (2.190 Å^[7]) wahrscheinlich kürzer als der in **5** (ca. 2.5 Å) ist (für **5** konnten keine röntgentauglichen Kristalle erhalten werden).



Die Trimere **8** und **9** können aus den entsprechenden Arylisocyanaten in einer einstufigen Reaktion mit nur 0.33 Mol-% **1** als Katalysator hergestellt werden; bei dünn-schichtchromatographischer Reinheit betrug die Ausbeute 97 bzw. 99 %, die Reaktionszeit 3 bzw. 8 min bei Raumtemperatur. P(NMe₂)₃, ein acyclisches Analogon von **1**, liefert dagegen bei der Reaktion von Phenylisocyanat selbst nach längerer Reaktionszeit nur eine geringe Ausbeute an cyclischem Dimer. **1** ist auch im Vergleich zu den früher beschrie-



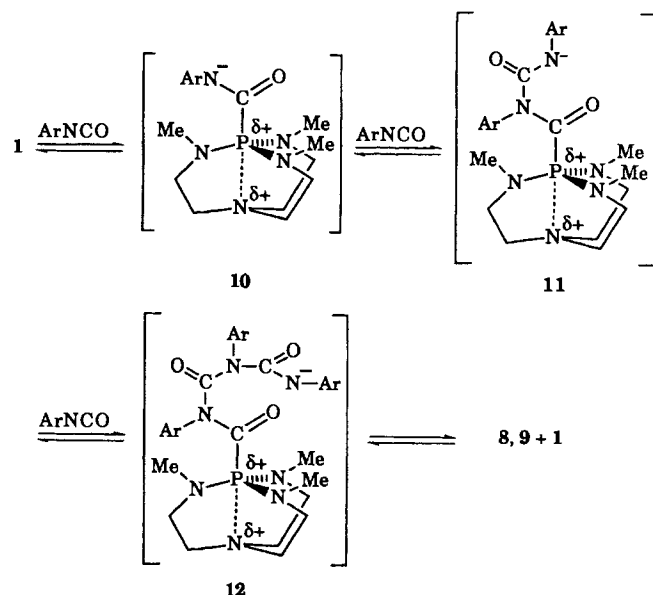
* Prof. J. G. Verkade, J.-S. Tang
Department of Chemistry
Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)

** Diese Arbeit wurde durch die National Science Foundation gefördert.

benen Katalysatoren effektiver. Et₃N, setzt zwar Phenylisocyanat bei 100 °C vollständig um, jedoch werden 10 Mol-% Katalysator und 800 MPa Druck über 20 h benötigt^[3a, b]. AsBu₃ liefert 18–99 % Ausbeute in 12–34 min, aber die Reaktion ist sehr temperaturempfindlich^[3f]. Reinheitskriterien wurden in diesen Untersuchungen nicht erwähnt. Falls ein Lösungsmittel bei den durch **1** katalysierten Reaktionen verwendet wird – **1** ist in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich – ist Benzol am geeignetsten, da die Reaktanten darin sehr gut, das Produkt jedoch kaum löslich ist. Einfaches Waschen des Produkts mit Benzol liefert nahezu quantitativ **8** und **9** in dünnstschichtchromatographischer Reinheit.

Eine elektronenschiebende Gruppe am Arylsubstituenten der Arylisocyanate macht das Carbonyl-Kohlenstoffatom weniger elektrophil und erschwert daher, wie bei *para*-MeC₆H₄NCO^[3c, d] gezeigt worden ist, die Trimerisierung. Mit **1** als Katalysator bildet sich, sogar mit einem *para*-Methoxysubstituent am Arylsubstituenten, bei verlängerter Reaktionszeit (8 min) das Trimer in 99 % Ausbeute.

Der Reaktionsablauf in Schema 1 ist analog zu den für andere Katalysatoren vorgeschlagenen^[3c, d, h], obwohl intermediär auftretende, zwitterionische Katalysatoren-Arylisocyanat-Addukte bisher nicht nachgewiesen werden konnten. Bei der Trimerisierung von PhNCO mit **1** als Katalysator



Schema 1. Reaktionsmechanismus der Trimerisierung von ArNCO mit **1** als Katalysator.

beobachten wir jedoch ein zwischenzeitlich auftauchendes Signal im ³¹P-NMR-Spektrum bei δ = 29.46 (in C₆D₆) und einen Peak im FAB-Massenspektrum bei *m/z* 336.1 (*M* + *H*) für einen isolierten Feststoff, der anscheinend ein Zwischenprodukt enthält. Für *p*-MeOC₆H₄NCO ist ein entsprechendes ³¹P-NMR-Signal bei δ = 29.23 in C₆D₆ zu beobachten. In beiden Fällen könnte man diese Werte den entsprechenden Zwischenprodukten **10** zuschreiben. Die Stabilität des Addukts **5**, dem Schwefelanalogon von **10**, in bezug auf die Weiterreaktion mit PhNCS^[7] kann der verringerten Nucleophilie des PhN-C-Kohlenstoffatoms zugeschrieben werden, die durch das weniger elektronegative Schwefelatom hervorgerufen werden.

Bei der Cyclodimerisierung von PhNCO liegt bei höheren Temperaturen das Gleichgewicht auf der Seite der Edukte^[9]; die Trimerisierung ist thermodynamisch zwischen 0–850 K

möglich^[10]. Daher wird der Anteil an Dimer/Trimer mit steigender Temperatur in Gegenwart des wenig effizienten Katalysators P(NMe₂)₃ kleiner^[11]. Die viel stärkere katalytische Aktivität von **1** resultiert im wesentlichen aus dem stabilisierenden Einfluß von **1** auf die Addukte **10** und **11** (Schema 1), insbesondere auf **11**, damit dieses das dritte ArNCO-Molekül nucleophil angreifen kann. Die Basizität des nucleophilen Stickstoffatoms in **11** ist zweifellos durch den Induktionseffekt des Brückenkopf-Stickstoffatoms in der quasitransannularen Bindung erhöht, die beispielsweise in **4**, **6** und **7** vorliegt^[7]. Es ist anzunehmen, daß, wenn beim Zwischenprodukt **12** die Sechsringbildung zum Trimer erfolgt, die daraus resultierende erhöhte Elektronendichte am P-Kohlenstoffatom die transannuläre Bindung schwächt. Dadurch ist die Abspaltung des Trimers und das Freisetzen des Katalysators **1** möglich, in dem die transannuläre Wechselwirkung am schwächsten ist^[7, 8]. Die postulierte Flexibilität der transannularen Wechselwirkung in **1** (in Abhängigkeit vom Phosphor-Substituenten) zeigt sich im P-N-Abstand in acht Substanzen, der sich von 3.33 Å (was im wesentlichen die Summe der kovalenten Radien von P und N ist) bis zu 1.967 Å schrittweise verkleinert^[7].

Experimentelles

Zu einer Lösung von **1** (0.11 g, 0.50 mmol) in 10 mL wasserfreiem Benzol in einem Einhalsrundkolben (250 mL, mit N₂ gefüllt und mit einem Septum verschlossen) wurde mit einer Spritze Phenylisocyanat (18.0 g, 99 % Reinheit, 150 mmol, Aldrich) gegeben. Nachdem die Mischung bei Raumtemperatur 3 min gerührt worden war, verfestigte sich der schnell gebildete weiße Niederschlag innerhalb von Sekunden. Der Feststoff wurde auf Raumtemperatur gekühlt, im Vakuum getrocknet, zu Pulver gemahlen, mit 30 mL wasserfreiem Benzol für 2 h gerührt, im Vakuum gefiltert, nochmals mit 15 mL wasserfreiem Benzol gewaschen und schließlich nochmals im Vakuum getrocknet. Er ergab 17.2 g (96.6 %) ¹H-NMR-spektroskopisch und dünnstschichtchromatographisch (Silicagel, Hexan: Ether = 2:1 oder CHCl₃ oder CHCl₃: Aceton = 50:1 als Eluierungsmittel) reines **8**. Fp.(unkorrigiert) = 279.0–279.5 °C (Lit. 281–281.5 °C [1b]); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.35–7.51 (m, C₆H₅); ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 128.21, 128.74, 129.16, 133.39, 148.46; HRMS (*m/z*): ber. und gef. für: C₂₁H₁₅N₃O₃ 357.1134 (54, *M*⁺); korrekte Elementaranalyse.

Die analoge Reaktion mit *p*-MeOC₆H₄NCO ergab nach Waschen mit Benzol (80 mL) und Trocknen im Vakuum bei 50 °C (8 min) in 98.7 % Ausbeute ¹H-NMR-spektroskopisch und dünnstschichtchromatographisch (Silicagel, gleiche Elutionsmittel wie bei **8**) reines **9**. Fp.(unkorrigiert) = 261.0–261.5 °C (Lit. 261–2 °C [1b]); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.81 (s, 9H, OCH₃), 6.96 (d, 4H, C₆H₄; ³J_{HH} = 8.7 Hz), 6.27 (d, 4H, C₆H₄; ³J_{HH} = 8.7 Hz); HRMS (*m/z*): ber. (C₂₄H₂₁N₃O₆) 447.14304, gef. 447.14358 (50, *M*⁺).

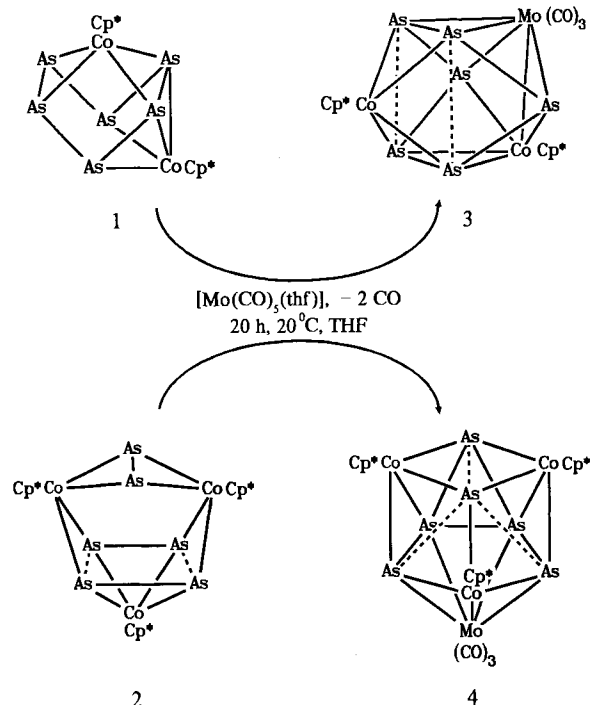
Zum Nachweis der Zwischenstufen wurden die Reaktionen von 0.037 g (0.17 mmol) **1** und 0.062 g (0.52 mmol) PhNCO in 0.8 mL C₆D₆ sowie von 0.057 g (0.26 mmol) **1** und 0.094 g (0.79 mmol) *p*-MeOC₆H₄NCO in 0.7 mL C₆D₆ ³¹P-NMR-spektroskopisch verfolgt. Bei Zugabe von 0.08 g (0.7 mmol) PhNCO mit einer Spritze zu einer Lösung von 0.1 g (0.5 mmol) **1** in 10 mL Ether fiel ein farbloser Feststoff aus, der nach Trocknen im Vakuum 0.14 g ergab. ³¹P-NMR: δ (CD₃CN): 31.11, –9.35; MS (*m/z*, FAB): 336.1 (*M* + *H* für **10**, 52) und 217.1 (*M* + *H* für **1**, 100).

Die analoge Reaktion mit P(NMe₂)₃ (0.17 g, 1.0 mmol) wurde in 45 mL wasserfreiem Benzol mit 11.9 g (0.10 mol) PhNCO durchgeführt. Nach einer Reaktionszeit von 5 d bei 60–70 °C und 10 h Stehenlassen bei Raumtemperatur bildete sich eine kleine Menge eines weißen Niederschlags. Die flüchtigen Stoffe wurden im Vakuum entfernt, der Niederschlag mit 5 mL Benzol gerührt und dann die Suspension filtriert, gewaschen mit Acetonitril (5 × 2 mL) und getrocknet. Es ergab 0.48 g (4 %) an cyclischem Dimer. Fp. = 182–183 °C (Lit. 175 °C [10]); ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 7.4–7.5 (m); HRMS (*m/z*): ber. (C₁₄H₁₀N₂O₂) 238.07423, gef. 238.07428 (3.5, *M*⁺).

Eingegangen am 30. Dezember 1992 [Z 5784]

- [1] a) Z. Bukac, J. Sebenda (Ustav Makromol. Chem., CSAV Prag), CS-A 227 247, **1985** (Chem. Abstr. **1986**, 105, 173224r); b) Chem. Prum. **1985**, 35, 361 (Chem. Abstr. **1984**, 103, 123978c); c) J. Horsky, U. Kubanek, J. Marick, J. Kralicek, *ibid.* **1982**, 32, 599 bzw. (**1983**, 98, 5459q).
- [2] a) H. Ulrich, J. Cell. Plast. **1981**, 17, 31; b) P. I. Kordemenas, J. E. Kresta, *Macromolecules* **1981**, 14, 1434; c) D. K. Hoffman, J. Cell. Plast. **1984**, 20, 129.
- [3] a) Y. Taguchi, I. Shibuya, M. Yasumoto, T. Tsuchiya, K. Yonemoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, 63, 3486; b) Y. Taguchi, I. Shibuya (Agency of Industrial Sciences and Technology), JP-A 03 109 382, **1991** (Chem. Abstr.

- 1991, 115, 208 022j); c) J. Mizuya, T. Yokozawa, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1991**, 29, 1545; d) T. Endo, J. Suike (Arokawa Chemical Industries, Ltd.), JP-A 01 226 878, **1989** (*Chem. Abstr.* **1990**, 112, 77 236v); e) K. Ashide (BP Chemicals Ltd.), EP-A 169 708, **1986** (*Chem. Abstr.* **1987**, 107, 134 825j); f) F. R. Gubaidullin, M. I. Bakhitov, L. Sh. Zainutdinova, F. L. Kligman, R. G. Miřtakhova (Kazan Chemical-Technological Institute), SU-A 1555 328, **1990** (*Chem. Abstr.* **1990**, 113, 78 425p); g) D. Kermis, H. P. Mueller (Bayer AG), DE-A 3 543 925, **1987** (*Chem. Abstr.* **1987**, 107, 176 705a); h) W. Broda, E. V. Dehmlow, H.-J. Schulz, *Isr. J. Chem.* **1985**, 26, 222; i) T. Endo, Y. Nambu (Asahi, Denka Kogyo, K. K.), EP-A 447 074, **1991** (*Chem. Abstr.* **1992**, 116, 41 486v); j) H. J. Fabris, E. M. Mexey, H. Uelmann (General Tire and Rubber Co.), US-A 3 980 594, **1976** (*Chem. Abstr.* **1976**, 85, 193 324v); k) E. A. Barsa, C. Conn (Upjohn Co.), US-A 4 540 781, **1985** (*Chem. Abstr.* **1985**, 104, 89 741d); l) I. Wakishima, Z. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, 48, 953; m) R. J. P. Corriu, G. f. Lanneau, V. D. Mehta, *Heteroatom Chem.* **1991**, 2, 46; n) R. Richter, P. Müller, K. Wagner, *Angew. Makromol. Chem.* **1983**, 113, 1.
- [4] S.-W. Wong, K. Frisch, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1986**, 24, 2877.
- [5] a) M. A. H. Laramay, J. G. Verkade, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 605, 163; b) J. G. Verkade (Iowa State University), US-A 5051 533, **1991** (*Chem. Abstr.* **1992**, 116, 50 379q).
- [6] W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 3295. Hier wird von einem verlässlicheren Wert von 32.2 für pK_a von t BuOH in DMSO berichtet, wodurch der pK_a -Wert für **3** auf ca. 30 steigt.
- [7] J.-S. Tang, M. A. H. Laramay, V. Young, S. Ringrose, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3129.
- [8] S.-K. Xi, H. Schmidt, C. Lensink, S. Kim, D. Wintergrass, L. M. Daniels, R. A. Jacobson, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2214.
- [9] R. G. Arnold, J. A. Nelson, J. J. Verbanc, *Chem. Rev.* **1957**, 57, 59.
- [10] T. A. Bykova, B. V. Lebedev, E. G. Kipanisova, E. N. Tarasov, T. N. Frenkel, V. A. Pankratov, S. V. Vinogradova, V. V. Korshak, *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1985**, 2303 (*Chem. Abstr.* **1984**, 100, 86 171z).
- [11] M. I. Bakhitov, N. K. Emal'yanov, A. I. Tikhonova, I. G. Davletbaev, *Vysokomol. Soedin. Ser. B* **1983**, 25, 830 (*Chem. Abstr.* **1984**, 100, 86 171z).



gestrecktes, dreifach überdachtes trigonales As_4CoMo -Prisma beschreiben (Abb. 1), bei dem die drei Längskanten fast gleich lang sind ($As1-As3$ 3.032, $As4-As6$ 3.023, $Mo-Co1$ 3.030 Å, (Summe der Kovalenzradien nach Pauling: $As-As = 2.42$, $Mo-Co = 2.46$ Å). Dies führt zu parallelen

Durch Käfigerweiterung zu Clustern mit Co_2/Co_3MoAs_6 -Polyedergerüst**

Von Michaela Detzel, Karl Pfeiffer, Otto J. Scherer* und Gotthelf Wolmershäuser

Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

Zu einem ungewöhnlich vielfältigen Forschungsgebiet hat sich – vor allem in jüngster Zeit – die Synthese von Molekülen entwickelt, die ausschließlich aus L_nM - und nackten E_n -Einheiten ($E = P, As, Sb, Bi$) aufgebaut sind^[1]. Noch sehr wenig weiß man allerdings über die Reaktivität derartiger Komplexe^[1].

Die gezielte Erweiterung von Co_2/Co_3As_6 -Käfiggerüsten zu neun- bzw. zehnkernigen Heteroatomclustern gelang nun, indem man **1**^[2] bzw. **2**^[2] mit $[Mo(CO)_5(thf)]$ zur Reaktion brachte ($Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$). Die Produkte **3** (violette Kristalle) bzw. **4** (schwarze Kristalle) sind kurzzeitig an Luft stabil und lösen sich in n -Hexan schlecht, in Benzol und Toluol mäßig bis gut und in Dichlormethan sehr gut. Die Komplexe entstehen in befriedigender (47% **3**) bzw. guter Ausbeute (74% **4**).

Die Röntgenstrukturanalyse^[3] zeigt, daß bei **3** die in **1** noch freie Trapezfläche des As_6 -Liganden durch das $12e^-$ -Fragment $[Mo(CO)_3]$ überdacht wird, was aber die Gesamtzahl der Gerüstelektronenpaare (GEP) nicht ändert. Mit 11 GEP gehört **1** zum arachno-Typ ($n + 3$) und **3** zum nido-Typ ($n + 2$). Das Gerüst des Neukernclusters **3** läßt sich als ein

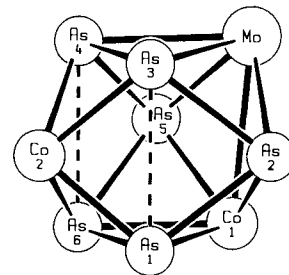


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** ohne Liganden. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: $Co1-Mo$ 3.030(3), $Co1-As1$ 2.518(3), $Co1-As2$ 2.434(3), $Co1-As5$ 2.426(3), $Co1-As6$ 2.516(3), $Co2-As1$ 2.364(3), $Co2-As3$ 2.413(3), $Co2-As4$ 2.412(3), $Co2-As6$ 2.364(3), $Mo-As2$ 2.588(2), $Mo-As3$ 2.813(2), $Mo-As4$ 2.817(3), $Mo-As5$ 2.604(2), $As1-As2$ 2.481(3), $As2-As3$ 2.509(3), $As3-As4$ 2.433(3), $As4-As5$ 2.509(3), $As1-As6$ 2.423(3), $As5-As6$ 2.492(3), $As1-As3$ 3.032, $As4-As6$ 3.023, $As2-As5$ 3.873; $As1-As2-As3$ 74.8(1), $As4-As5-As6$ 74.4(1), $As2-As3-As4$ 106.4(1), $As3-As4-As5$ 107.0(1), $As2-As1-As6$ 107.0(1), $As1-As6-As5$ 106.9(1); Diederwinkel $As1,2,5,6/As2,3,4,5$ 78.6°.

Dreiecksflächen (Diederwinkel 0.6°) und zu sechs $As-As$ -Bindungslängen, deren Mittelwert 2.47 Å beträgt. Das Co_2MoAs_6 -Polyedergerüst von **3** weist interessante Parallelen zum Bi_3^{3+} -Clusterion **5**^[4] auf, und zwar sowohl was die Zahl der Gerüstelektronen (22, d. h. $n + 2 = 11$ GEP) als auch was das h/e -Verhältnis (h = Mittelwert der drei langen Prismakanten, e = Mittelwert der sechs Dreieckskanten) betrifft, das bei **3** 1.17 und bei **5** 1.15 beträgt. Bei **5** (11 GEP) wird die Besetzung des antibindenden a_2' -Orbitals (HOMO) für die Elongation des trigonalen Prismas verantwortlich gemacht^[4]; bei $B_9H_9^{2-}$ (10 GEP) ist dieses Orbital das LUMO^[5].

¹H-NMR-Untersuchungen bei mehreren Temperaturen^[6] zeigen, daß das Cp^* -Raumtemperaturesingulett von **3** erst bei tiefer Temperatur in zwei Einzelsignale für die Cp^* -Liganden

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. M. Detzel, Dr. K. Pfeiffer, Dr. G. Wolmershäuser^[+]
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern
Telefax: Int. + 631/205-3200

[+] Röntgenstrukturanalysen

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