

Jochen Ellermann und Karlheinz Dorn

Spiroheterocyclische Metallnitrosyl-, Metallnitrosylcarbonyl- und Metallcarbonyl-Derivate des tetratertiären Arsins Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan¹⁾

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 14. August 1967)

Das tetratertiäre Arsin Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan, $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$, wirkt gegenüber den Metallnitrosylcarbonylen $Fe(NO)_2(CO)_2$ und $Co(NO)(CO)_3$ und den Metallcarbonylen $Ni(CO)_4$, $Cr(CO)_6$ und $Mo(CO)_6$ als zweimal zweizähliger Komplexligand und setzt sich mit ihnen im Molverhältnis 1 : 2 unter Eliminierung von 2 Mol CO/Mol Metallnitrosylcarbonyl bzw. Metallcarbonyl zu *homöopolaren, metall- und arsenhaltigen Heterospiroundecanen* um. Gegenüber $W(CO)_6$ betätigt es nicht mehr alle vier As-Donatoren und fungiert insgesamt nur als einmal zweizähliger Ligand. Die Strukturen der neuen Verbindungen werden in Zusammenhang mit Molekulargewichtsbestimmungen an Hand der IR-aktiven N–O-, C–O-, M–N- und M–C-Valenzschwingungen sowie der M–N–O- und M–C–O-Deformationsschwingungen (M = Metall) diskutiert.

Mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan (**1**)²⁾ und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan (**2**)³⁾ konnten wir kürzlich zwei neuartige, vierzählige Komplexliganden zugänglich machen. Im Gegensatz zu den bisher bekannt gewordenen



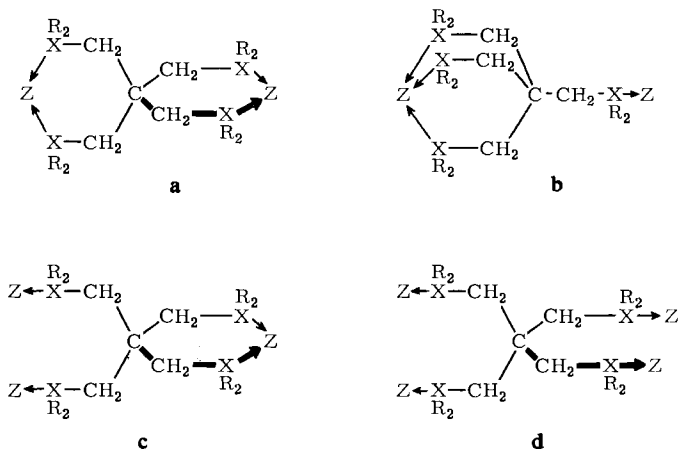
vierzähligen P- und As-Liganden⁴⁾, können sie nämlich auf Grund ihres *tetraedrischen Zentrums* nicht mehr *alle* vier P- bzw. As-Donatoren gegenüber nur einem Koordinationszentrum betätigen, sondern benötigen hierzu *mindestens zwei* derselben. Dementsprechend haben sie die Möglichkeiten gegenüber *zwei* Koordinationszentren zweimal zweizählige (**a**) oder gleichzeitig drei- und einzählige (**b**), gegenüber *drei* Koordinationszentren gleichzeitig zweimal einzählige und zweizählige (**c**) und schließlich gegenüber *vier* Koordinationszentren viermal einzählige (**d**) zu fungieren. Von diesen Möglichkeiten sollte die *zweimal zweizählige* Wirkungsweise (**a**) bevorzugt sein, da sie zu dem größten Chelateffekt führt.

¹⁾ 9. Mitteil. über spiroheterocyclische Verbindungen; 8. Mitteil.: J. Ellermann und W. H. Gruber, Z. Naturforsch. **22b**, 1248 (1967).

²⁾ J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **99**, 653 (1966).

³⁾ J. Ellermann und K. Dorn, Chem. Ber. **100**, 1230 (1967).

⁴⁾ L. M. Venanzi, Angew. Chem. **76**, 621 (1964), und die dort zit. Lit.



(R = C₆H₅; X = P bzw. As; Z = Koordinationszentrum)

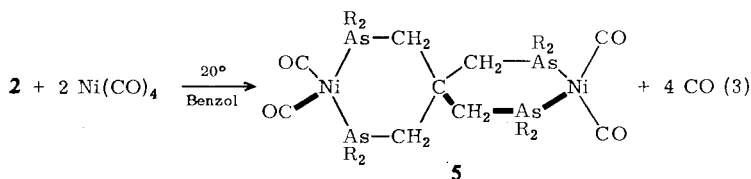
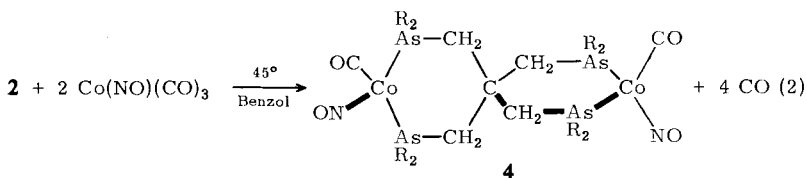
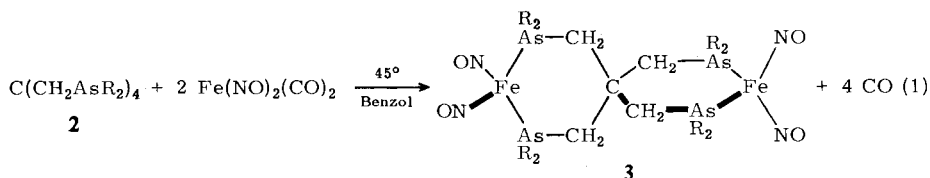
Tatsächlich ergaben zahlreiche Untersuchungen, daß **1**^{1,5-9)} und seine Chalkogen-¹⁰⁾ und Alkali-Derivate¹¹⁾ fast ausschließlich als zweimal zweizählige Reaktionspartner wirken und somit sowohl die Synthese spiroheterocyclischer Komplexverbindungen als auch diejenige kovalenter, metall- und nichtmetallhaltiger Spiroheterocyclen ermöglichen. Es lag daher nahe, das komplexchemische Verhalten von **2**, speziell im Hinblick auf die Synthese spiroheterocyclischer Metall-Arsen-Komplexe, zu untersuchen.

Soll **2** nur als zweimal zweizähliger As-Donator wirken, so scheinen die günstigsten Voraussetzungen dann gegeben zu sein, wenn es mit den anderen Reaktionspartnern im Molverhältnis 1 : 2 umgesetzt wird und wenn diese nur zwei Koordinationsstellen anbieten. In letzterem Sinne besonders geeignet sind die isoelektronischen Verbindungen Eisendinitrosyldicarbonyl, Fe(NO)₂(CO)₂, Kobaltnitrosyltricarbonyl, Co(NO)(CO)₃, und Nickeltetracarbonyl, Ni(CO)₄. Bekanntlich lassen sich in ihnen, trotz der unterschiedlichen Zahl an CO-Gruppen, auf *direktem* Wege *maximal* nur zwei von ihnen durch Organoarsine substituieren¹²⁻¹⁴⁾.

- 5) J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch. **20b**, 920 (1965).
- 6) J. Ellermann und K. Dorn, Angew. Chem. **78**, 547 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 516 (1966).
- 7) J. Ellermann und K. Dorn, J. organometal. Chem. **6**, 157 (1966).
- 8) J. Ellermann, W. H. Gruber und D. Schirmacher, unveröffentl. Ergebnisse.
- 9) J. Ellermann, H. Behrens, H. Dobrzanski, und F. Poersch, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- 10) J. Ellermann und D. Schirmacher, Chem. Ber. **100**, 2220 (1967).
- 11) J. Ellermann und F. Poersch, Angew. Chem. **79**, 380 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 355 (1967).
- 12) L. Malatesta und A. Araneo, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3803.
- 13) W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber. **96**, 1643 (1963).
- 14) J. Chatt und F. A. Hart, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1378.

I) Umsetzung von $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ (**2**) mit $Fe(NO)_2(CO)_2$, $Co(NO)(CO)_3$ und $Ni(CO)_4$

Setzt man **2** mit $Fe(NO)_2(CO)_2$ bzw. $Co(NO)(CO)_3$ bei ca. 45° und mit $Ni(CO)_4$ bei Raumtemperatur in Benzol im Molverhältnis 1 : 2 um, so werden zwar entsprechend den Gleichungen (1) bis (3) die spiroheterocyclischen Komplexe **3** bis **5** gebildet, die Reaktionen verlaufen jedoch selbst nach einwöchiger Reaktionsdauer keineswegs quantitativ. Dies hat seine Ursache in der leichten Flüchtigkeit der Metallnitrosylcarbonyle und des Nickeltetracarbonyls, so daß auch beim Arbeiten im Einschlußrohr immer ein erheblicher Anteil im Gasraum enthalten und so der Reaktion



weitgehend entzogen ist. Somit sind **3**, **4** und **5** nur mit unumgesetztem **2** zugänglich, dessen Abtrennung wegen gleicher Lösungseigenschaften erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Am besten werden die spiroheterocyclischen Komplexe **3**, **4** und **5** daher durch Umsetzung von **2** mit einem fünffachen Überschuß an Metallnitrosylcarbonyl bzw. Metallcarbonyl dargestellt. Die Reaktionen verlaufen dann bei **3** und **4** innerhalb von 3 bis 4 Tagen und bei **5** innerhalb von ca. 15 Stdn. quantitativ. Obwohl **2** bei diesen Molverhältnissen auch die Möglichkeit hat, sich an drei und vier Koordinationszentren zu binden (c und d), werden bei den gegebenen Bedingungen keine entsprechenden Reaktionsprodukte beobachtet. **2** zeigt somit wie **1** die Tendenz, bevorzugt zweimal zweizählig zu wirken.

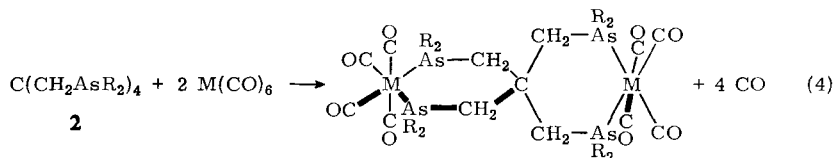
Während **3** und **4** aus benzolischer Lösung auf Zugabe von Petroläther in roten bzw. orangefarbenen Nadeln ausfallen, wird **5** in Form farbloser Kristalle erhalten. Die Formeln **3**–**5** werden durch Analysen, Mol.-Gewichtsbestimmungen und IR-Spektren (s. Abschn. III) gesichert. Der zu erwartende Diamagnetismus läßt sich nach der

NMR-Methode¹⁵⁾ relativ leicht nachweisen. Alle drei Verbindungen sind nichtleitend und zeigen in Übereinstimmung mit den Mol.-Gewichtsbestimmungen keinerlei Dissoziationstendenzen. Die gute Löslichkeit von **3**, **4** und **5** in aromatischen Solventien sowie ihre IR-Spektren weisen weiter darauf hin, daß **3–5** vollkommen homöopolar gebaut sind im Sinne der angegebenen Formeln.

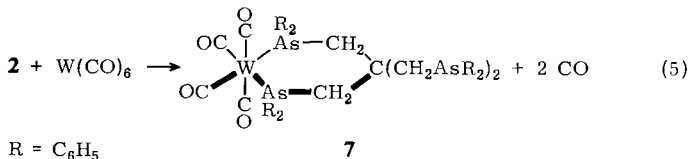
II) Umsetzung von $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$ (**2**) mit $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$

Die bisherigen Untersuchungen bestätigten die Erwartung, daß sich **2** bevorzugt nur an zwei Koordinationszentren bindet. Da die eingesetzten Reaktionspartner auf direktem Wege^{12–14)} maximal aber nur eine zweifache Koordination zulassen, waren Informationen bezüglich einer eventuell möglichen gleichzeitig drei- und einzähligen Reaktionsweise (**b**) von **2** nicht erhältlich. Zur Klärung können Umsetzungen von **2** mit den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe, $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$), dienen. Bekanntlich lassen sich in ihnen nicht nur ein und zwei, sondern, speziell bei höheren Temperaturen, auch drei Moleküle CO durch Organoarsine substituieren¹⁶⁾.

Erhitzt man **2** mit Chrom- bzw. Molybdänhexacarbonyl im Molverhältnis 1 : 2 in Xylol oder Benzol im Einschlußrohr 3–4 Tage auf 150–160°, so entstehen unter Eliminierung von 2 Mol CO/Mol Hexacarbonyl gemäß Gl. (4) die spiroheterocyclischen Komplexe **6a** und **6b**. Mit Wolframhexacarbonyl reagiert **2** unter den gleichen Bedingungen, bei nur 50prozent. Umsatz von $W(CO)_6$ (Gl.(5)), zu einem monocyclischen Komplex **7**.



	R	M
6a	C ₆ H ₅	Cr
6b	C ₆ H ₅	Mo

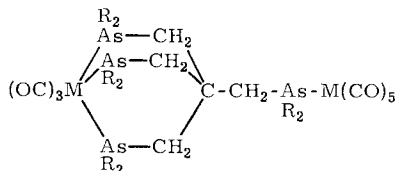


Die Lösungen weisen beim Chrom eine gelb-grüne Farbe, bei Molybdän und Wolfram keinerlei Färbungen auf. Aus ihnen lassen sich die Reaktionsprodukte durch Zugabe von Petroläther in ca. 60prozent. Ausbeute isolieren. Die Strukturen von **6a** und **6b** folgen aus den IR-Spektren (Abschn. III). Auf Grund von Analysen, Mole-

¹⁵⁾ H. P. Fritz und K. E. Schwarzhaus, J. organometal. Chem. **1**, 208 (1964).

¹⁶⁾ F. A. Cotton, Inorg. Chem. **3**, 702 (1964), u. die dort zit. Lit.

kulargewichtsbestimmungen und magnetischen Messungen (durchgeführt nach der NMR-Methode¹⁵) kann nämlich nicht entschieden werden, ob **2** gemäß Gl. (4) Verbindungen vom Typ **6** oder isomere Bicyclooctanderivate vom Typ **6'** bildet. Die Struktur von **7** hingegen wird weniger durch das IR-Spektrum, als vielmehr durch



6' (R = C₆H₅; M = Cr, Mo)

Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung gesichert. Das IR-Spektrum ist erwartungsgemäß mit denen von **6a** und **6b** nahezu identisch. Den homöopolaren Bau der Spiroheterocyclen **6a** und **6b** und des Cyclohexanderivates **7** im Sinne der Formeln beweisen Mol.-Gewichtsbestimmungen in Benzol, die keinerlei Hinweise auf Dissoziationstendenzen ergeben, IR-Spektren, die das Vorliegen ionogener Bindungen ausschließen und schließlich die gute Löslichkeit der Verbindungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Tetrahydrofuran, Aceton und Chloroform.

Zusammenfassend läßt sich somit feststellen, daß **2** wie **1** bevorzugt als zweimal zweizähliger Reaktionspartner fungiert. Die nur *einmal* zweizählige Wirkungsweise im Falle der Umsetzung mit W(CO)₆ kann z. Zt. nicht stichhaltig erklärt werden. In diesem Zusammenhang sei jedoch erwähnt, daß *Venanzi*⁴) an den von ihm dargestellten vierzähligen Liganden ebenfalls eine nur teilweise koordinative Betätigung der P- und As-Donatoren aufzeigen konnte.

III) IR-Spektren, Struktur- und Bindungsfragen

Die IR-Spektren der spiroheterocyclischen Verbindungen wurden zwischen 4000 und 250/cm vollständig registriert und zugeordnet. Im Bereich von 4000–400/cm gelangten die Verbindungen in Form von KBr-Preßlingen, zwischen 700 und 250/cm als Nujolsuspensionen zur Aufnahme. Lediglich im Bereich der strukturreisenden NO- und CO-Valenzschwingungen (2100–1600/cm) konnten **3**, **4**, **5**, **6a**, **6b** und **7** in CHCl₃-Lösung aufgenommen werden. In allen anderen Bereichen waren Aufnahmen von Lösungsspektren nicht möglich, da die in Frage kommenden Lösungsmittel in diesen Bereichen zahlreiche und starke Eigenabsorptionen aufweisen. Dementsprechend konnten Bandenaufspaltungen infolge von Kristalleffekten nur bei den NO- und CO-Valenzschwingungen ausgeschlossen werden.

Durch die Ringschlüsse von **2** mit den Metallnitrosylcarbonylen und Metallcarbonylen zu den spiroheterocyclischen Komplexen gehen die Gerüstschwingungen von **2** in Ringschwingungen über. Erwartungsgemäß zeigen die ihnen zuzuordnenden Banden (Tab. 1) im Vergleich zu **2** Frequenzverschiebungen und -aufspaltungen. Die übrigen Absorptionen des Liganden finden sich in den spiroheterocyclischen Komplexen innerhalb einiger weniger Wellenzahlen mit nahezu gleicher Intensität

Tab. 1. Gerüst- bzw. Ringschwingungen (in cm^{-1}) von **2**, den spiroheterocyclischen Komplexen **3**, **4**, **5**, **6a** und **6b**, sowie von dem monocyclischen Komplex **7**

Zuordnung	2	3	4	5	6a	6b	7
$\nu\text{CC}_4/\rho\text{CH}_2$	978 m-st 973 m	1045 s-m 1038 Sch	1045 m 1039 m	1039 m	1046 s-m	1037 s	1037 ss
$\nu\text{CC}_4/\rho\text{CH}_2$	812 m-st 793 m	824 s-m 815 m 798 s-m	826 s-m 814 m 798 s-m	822 m 810 s-m	820 Sch 813 m 797 s-m 785 s-m	819 s-m 810 s-m	812 s-m 810 s-m
νAsC_3 (νMAsC_3)	336 s-m 314 m 296 m	359 s 331 st 326 st 320 Sch	358 m 336 Sch 324 st 310 m	337 m-st 331 m 322 st 312 m-st	353 m 327 st 315 st 308 st	326 st 323 st 312 st 307 st	328 Sch 323 st 311 st 308 Sch

Abkürzungen: s = schwach, ss = sehr schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, Sch = Schulter, M = Metall.

lagekonstant. Nachdem das IR-Spektrum von **2** bereits früher³⁾ vollständig mitgeteilt und eingehend diskutiert wurde, kann auf eine Wiedergabe der lagekonstanten Banden an dieser Stelle verzichtet und auf die frühere Arbeit³⁾ verwiesen werden.

Da die Schwingungen des Neopentangerüsts (νCC_4) mit den Rockingschwingungen der CH_2 -Gruppen (ρCH_2) in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten und Kopplungen zwischen beiden Schwingungsarten möglich sind, kann eine Abgrenzung als Gerüst- oder Rockingschwingung für beide nicht gegeben werden. Demgemäß werden sie in Tab. 1 als $\nu\text{CC}_4/\rho\text{CH}_2$ bezeichnet. Für die beobachtbaren Frequenzaufspaltungen müssen sowohl Symmetrierniedrigungen als auch Kristalleffekte in Betracht gezogen werden. Eine genauere Charakterisierung ist aus den eingangs erwähnten Gründen nicht möglich. Auffallend ist, daß die vorwiegend den Schwingungen der CC_4 - und AsC_3 -Gruppe entsprechenden Absorptionen in den spiroheterocyclischen Verbindungen z. T. beträchtlich nach höheren Wellenzahlen verschoben auftreten. Während dieses bezüglich der AsC_3 -Gruppe der allgemeinen Erwartung¹⁷⁾ entspricht, denn bei der Komplexbildung ändert sich gemäß $\overset{\ominus}{\text{M}}-\overset{\oplus}{\text{AsC}_3}$ (M = Metall) sowohl die Bastardisierung als auch die Polarisierung, überrascht diese Verschiebung bei den CC_4 -Valenzschwingungen. Die Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen sind insbesondere bei νCC_4 um 970/cm (für **2**) am stärksten ausgeprägt. Nachdem jedoch für die C-C-Bindungen weder Polarisationen im obigen Sinne noch π -Bindungsanteile in Frage kommen, muß angenommen werden, daß diese Frequenzverschiebungen vornehmlich auf Ringspannungen zurückzuführen sind. Allgemein nehmen die Frequenzen mit zunehmender Ringspannung gegenüber den normalen Werten zu¹⁸⁾. In den Spiroundecansystemen kann nun jeder *einzelne* Ring als ein, durch den Einbau des Metalles und des Arsens aufgeweitetes, Cyclohexan angesehen werden. Demgemäß sollten die durch Ringspannung kurzweilig verschobenen Frequen-

¹⁷⁾ G. B. Deacon und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1965**, 6107.

¹⁸⁾ H. J. Becher, W. Bruhn, A. Fadini, W. Sawodny und H. Siebert, Zuordnung und Ausdeutung von Schwingungsspektren, S. 77. (Aus Vorträgen und Übungen des Ferienkurses über die Zuordnung und Ausdeutung von Schwingungsspektren in Freudenstadt (Deutschland) vom 24. 9. bis 3. 10. 1963).

zen, trotz der Schwere der Heteroatome, möglicherweise über denen des Cyclohexans liegen. Tatsächlich erfüllen die der Pulsationsschwingung des Cyclohexans bei 802/cm *entsprechenden* Schwingungen der Heterospiroundecane $\nu_{CC_4/\rho}CH_2$ bei ca. 820/cm und 1040/cm diese Erwartung. Inwieweit Kopplungen zwischen ν_{CC_4} und ν_{MAS_2} vorliegen und Frequenzverschiebungen eventuell auf sie zurückzuführen sind, kann nicht geklärt werden, da letztere außerhalb des untersuchten Bereiches (unterhalb 200/cm) auftreten.

Tab. 2. N—O-, C—O-, M—N- und M—C-Valenzfrequenzen sowie M—N—O- und M—C—O-Deformationsfrequenzen (M = Metall) eisen-, kobalt- und nickelhaltiger Spiroheterocyclen in cm^{-1}

Zuordnung	3	P-Homologe ⁵⁾ zu 3	4	P-Homologe ⁵⁾ zu 4	5	P-Homologe ⁶⁾ zu 5
ν_{C-O}			1958 st (A')	(1965 st)	2008 st (A ₁)	(2005 st)
ν_{C-O}					1947 sst (B ₂)	(1952 sst)
ν_{N-O}	1726 st (A ₁)	(1727 st)	1720 st (A')	(1714 st)		
ν_{N-O}	1677 sst (B ₂)	(1679 sst)				
ν_{M-N} und δ_{M-N-O}	717 s—m 686 st 683 Sch 656 s—m 578 m 454 s—m	(723 m—st) (683 st) (674 Sch) (654 s) (593 m—st) (573 m—st) (464 s—m)	717 s—m			
			679 st	(682 st)		
			596 m	(596 m)		
			578 Sch	(586 m)		
ν_{M-C} und δ_{M-C-O}			533 m—st	(542 m—st)	505 m	(492 m—st)
			500 m	(492 m)	470 *)	(460 **)
			438 *)	(438 m)	437 s	(428 m)
					378 m	(377 s)
				371 m		
				360 m—st	(354 s)	
				357 m—st		

*) Sch v. $\gamma_{As-C_6H_5}$; **) Sch v. $\gamma_{P-C_6H_5}$; Abkürzungen wie Tab. 1.

Tab. 3. C—O- und M—C-Valenzschwingungen sowie M—C—O-Deformations-schwingungen (M = Cr, Mo, W) der Verbindungen **6a**, **b** und **7** in cm^{-1}

Zuordnung	6a	6b	7
ν_{C-O}	2009 st (A ₁) <i>trans</i>	2023 st (A ₁) <i>trans</i>	2019 m (A ₁) <i>trans</i>
	1922 st (A ₁) <i>cis</i>	1941 sst (B ₁) <i>trans</i>	1934 sst (B ₁) <i>trans</i>
	1897 sst (B ₁) <i>trans</i>	1908 m—st (A ₁) <i>cis</i>	1898 m—st (A ₁) <i>cis</i>
	1881 Sch (B ₂) <i>cis</i>	1845 st (B ₂) <i>cis</i>	1844 st (B ₂) <i>cis</i>
δ_{M-C-O}	682 st	624 st	621 stSch
	673 stSch	616 st	616 st
	649 sst (B ₁)	589 sst (B ₁)	588 sst (B ₁)
	638 mSch (B ₁)	577 st	576 st
	556 s—m	526 m	524 m
	512 m	517 m	514 m
ν_{M-C}	433 s	466 m	462 s—m
	422 s	456 s—m	455 s—m
	416 s	444 m	444 s—m
	402 s	409 m	408 m

Abkürzungen wie in Tab. 1.

Zu Strukturuntersuchungen eignen sich neben den Ringschwingungen speziell die zu den $M-N-O$ - und $M-C-O$ -Bindungen ($M = \text{Metall}$) gehörenden $N-O$ -, $C-O$ -, $M-N$ - und $M-C$ -Valenzschwingungen ($\nu N-O$, $\nu C-O$, $\nu M-N$, $\nu M-C$), und die $M-N-O$ - und $M-C-O$ -Deformationsschwingungen ($\delta M-N-O$, $\delta M-C-O$). In Tab. 2 sind $\nu C-O$, $\nu N-O$, $\nu M-C$, $\nu M-N$, $\delta M-C-O$ und $\delta M-N-O$ der isoelektronischen Verbindungen **3**, **4** und **5**, in Tab. 3 $\nu C-O$, $\nu M-C$ und $\delta M-C-O$ der Verbindungen mit den Metallen der VI. Nebengruppe (**6a**, **b** und **7**) zusammengestellt. Zum Vergleich sind in Tab. 2 noch die entsprechenden, nicht publizierten Frequenzen der zu **3** bis **5** homologen *Phosphor-Derivate*^{5,6} mit aufgeführt.

Während die Zuordnung der intensitätsstarken $C-O$ - und $N-O$ -Valenzschwingungen relativ leicht möglich ist, da sie in weitgehend voneinander getrennten und von anderen Absorptionen freien Bereichen auftreten, ist die Zuordnung von $\nu M-N$, $\nu M-C$, $\delta M-N-O$ und $\delta M-C-O$ mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da sie *alle* in einem sehr engen Frequenzbereich (700–350/cm) erscheinen und in diesem Bereich außerdem noch (wenn auch nur sehr wenige) Banden der $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen³⁾ zu finden sind. Das Auftreten von $\nu M-N$, $\nu M-C$, $\delta M-N-O$ und $\delta M-C-O$ in diesem sehr engen Frequenzbereich von 700–350/cm bedingt, daß bei gleicher Symmetrie sowohl Kopplungen zwischen Valenz- bzw. Deformationsschwingungen als auch zwischen Valenz- und Deformationsschwingungen möglich sind. In letzterem Falle sind die $\nu M-N$ und $\nu M-C$ weder als „reine“ Valenzschwingungen, noch die $\delta M-N-O$ und $\delta M-C-O$ als „reine“ Deformationsschwingungen anzusprechen. Demgemäß ist die Zuordnung einer Frequenz zur Valenz- oder Deformationsschwingung oft schwierig und in gewissem Umfange willkürlich. Als Zuordnungshilfe kann jedoch die Tatsache dienen, daß die Deformationsschwingungen allgemein intensitätsstärker als die Valenzschwingungen sind und dementsprechend die intensitätsstärksten Banden vorwiegend Deformationsschwingungen darstellen. Da außerdem die Bindungsgrade der $M-N$ -Bindungen, wegen der größeren Rückkopplung zwischen Metall und NO -Gruppen, höher liegen als die der $M-C$ -Bindungen, dürften die höheren Frequenzen vorwiegend $M-N$ -Valenz- und $M-N-O$ -Deformationsschwingungen zuzuordnen sein. In Übereinstimmung hiermit zeigt der reine Metallnitrosylspiroheterocyclus **3** (Tab. 2) Absorptionen, die *vorwiegend* nur zwischen 700 und 570/cm auftreten. Die Absorptionen der $M-C-O$ -Bindungen grenzen, bei teilweiser Überlappung (630 bis 350/cm), im *allgemeinen* an diesen Bereich an. Lediglich im Falle von **6a** (Tab. 3) werden Absorptionen bis hinauf zu ca. 700/cm beobachtet. Als Ursache hierfür sind wohl u. a. die speziell beim leichten und kleinen Atom Cr begünstigten Kopplungen anzusehen.

Da in den Spiroundecansystemen sämtliche Kohlenstoff- und Arsenatome, wenn auch wahrscheinlich teilweise verzerrt, tetraedrisch konfiguriert³⁾ sind, muß für die spirocyclisch verknüpften Sechsringe eine weitgehend gewellte Struktur angenommen werden. Auf Grund der dadurch bedingten Molekülasymmetrie ist zu erwarten, daß die jeweils in ein Spirangerüst eingebauten *zwei* Metallnitrosyl- bzw. Metallnitrosylcarbonyl- oder Metallcarbonylgruppen weder bindungs- noch massenmäßig miteinander koppeln. Dementsprechend sollen diese *Gruppen* IR-Absorptionen geben, wie

sie nur für ein *einzelnes* Koordinationspolyeder zu erwarten sind. Die beobachteten Absorptionen (Tab. 2 und Tab. 3) stimmen mit dieser spektralen Erwartung gut überein. Dies zeigt insbesondere ein Vergleich von **6b** mit der tatsächlich nur ein Koordinationspolyeder enthaltenden Verbindung **7** (Tab. 3).

Aus dem Auftreten von 2 N—O-Valenzfrequenzen der Rassen A_1 und B_2 , 3 Fe—N—O-Deformationsfrequenzen (A_1 , B_1 , B_2) und 2 Fe—N-Valenzfrequenzen (A_1 , B_2) folgt, daß die $As_2Fe(NO)_2$ -Gruppen in **3** Pseudotetraedersymmetrie (C_{2v}) besitzen. Von den 2 $\nu N—O$ wird die intensitätsstärkere Bande der asymmetrischen (B_2), die intensitätsschwächere der symmetrischen Valenzschwingung (A_1) zugeordnet. Ähnlich wird bei den $\delta Fe—N—O$ die intensitätsstärkste Bande der Rasse B_2 zugesprochen. Entsprechend einer C_s -Symmetrie der $As_2Co(NO)(CO)$ -Gruppen beobachtet man im IR-Spektrum von **4** jeweils nur eine C—O-, N—O-, Co—C- und Co—N-Valenzschwingung der Rasse A' sowie 2 Co—C—O- und 2 Co—N—O-Deformationsschwingungen jeweils der Rassen A' und A'' . Für die $\nu Co—N$ wird angenommen, daß sie der intensitätsschwachen Bande bei 717/cm zuzuordnen ist oder unter der intensitätsstarken $\delta Co—N—O$ bei 679/cm liegt. Für die $As_2Ni(CO)_2$ -Gruppen (Punktgruppe C_{2v}) in **5** findet man in Übereinstimmung mit der Erwartung 2 $\nu C—O$ (A_1 , B_2), 2 $\nu Ni—C$ (A_1 , B_2) und 3 $\delta Ni—C—O$ (A_1 , B_1 , B_2). Während auf Grund der Intensitätsverhältnisse bei den $\nu C—O$ eine Zuordnung zur symmetrischen (A_1) und asymmetrischen Valenzschwingung (B_2) gegeben werden kann, ist diese Rassenzuordnung für die $\nu Ni—C$ und $\delta Ni—C—O$ nicht eindeutig möglich, da die gefundenen Frequenzen häufig Schultern oder Nebenbanden anderer intensitätsstarker Absorptionen sind. Die bei den $\delta Ni—C—O$ (Tab. 2) beobachteten Frequenzaufspaltungen dürften, wie ein Vergleich mit dem P-Homologen zeigt, auf Kristallfeldeinwirkungen zurückzuführen sein. Insgesamt ergänzen die beobachteten Frequenzen in sinnvoller Weise die Arbeiten von *Bigorgne et al.*¹⁹⁾ und *Edgell et al.*²⁰⁾.

Wie eingangs schon erwähnt, kann auf Grund analytischer Daten nicht entschieden werden, ob die Umsetzungen von **2** mit $Cr(CO)_6$ bzw. $Mo(CO)_6$ zu den spiroheterocyclischen Verbindungen vom Typ **6** oder zu den isomeren Bicyclooctanderivaten vom Typ **6'** führen. Da **2** infolge seines tetraedrischen Zentrums *mehrzählig* nur *cis-konfigurierend* wirken kann, sollten Verbindungen vom Typ **6'** ein IR-Spektrum geben, das sowohl einem $M(CO)_5AsRR'_2$ ($M = Cr, Mo$; $R = \text{Alkyl}$, $R' = \text{Aryl}$) als auch einem *cis*- $M(CO)_3(AsRR'_2)_3$ entspricht. Für $M(CO)_5RRAs'_2$ (Punktgruppe C_{4v}) sind 3 $\nu C—O$ und 3 $\nu M—C$ (jeweils 2 A_1 und E) sowie 4 $\delta M—C—O$ (A_1 , 3 E), für *cis*- $M(CO)_3(AsRR'_2)_3$ (Punktgruppe C_{3v}) 2 $\nu C—O$ (A_1 , E), 2 $\nu M—C$ (A_1 , E) und 3 $\delta M—C—O$ (A_1 , 2E) zu erwarten. Die voraussichtlichen Lagen der $\nu C—O$ und $\delta M—C—O$ können aus zahlreichen Literaturdaten^{7, 16, 21–24)} ungefähr abgeschätzt werden. Die beobachteten Spektren (Tab. 3) entsprechen nun dieser Erwartung nicht,

19) G. Bouquet und M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **1962**, 433; Proceedings I.C.C.C., St. Moritz/Zürich 1966.

20) W. F. Edgell und M. P. Dunkle, Inorg. Chem. **4**, 1629 (1965).

21) J. Chatt und H. R. Watson, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4980.

22) M. Bigorgne, J. organometal. Chem. **1**, 101 (1963).

23) D. M. Adams, J. chem. Soc. [London] **1964**, 1771.

24) R. Poilblanc und M. Bigorgne, Bull. Soc. chim. France **1962**, 1301.

vielmehr zeigen sie große Ähnlichkeit mit denen der Verbindungen *cis*-M(CO)₄C₂H₄-[P(C₆H₅)₂]₂^{16, 21)}, *cis*-M(CO)₄[P(C₂H₅)₃]₂^{24, 25)} und *cis*-M(CO)₄(Amin)₂²⁶⁾. Somit kann die Bildung von Bicyclooctanderivaten des Typs **6'** ausgeschlossen werden.

Für die in den spirocyclischen Undecansystemen **6a, b** und in dem Cyclohexansystem **7** enthaltenen octaedrischen *cis*-As₂M(CO)₄-Gruppen (M = Cr, Mo, W) (Punktgruppe C_{2v}) sind im IR-Spektrum vier C—O- und vier M—C-Valenzschwingungen der Rassen A₁ (2), B₁ und B₂ und sechs M—C—O-Deformationsschwingungen der Rassen A₁ (2), B₁ (2) und B₂ (2) zu erwarten. Die gefundenen Frequenzen (Tab. 3) stimmen bezüglich ihrer Anzahl und Lage hiermit sehr gut überein. Berücksichtigt man die bekannte Tatsache, daß Molybdän und Wolfram in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind und sich hierin deutlich von ihrem Homologen Chrom abheben, so ist der in Tab. 3 beobachtbare Sprung im Gang von δM—C—O und νM—C verständlich. Die überraschend hohen Lagen von δCr—C—O und die tiefen Lagen von νCr—C dürften in Kopplungen zwischen beiden Schwingungsarten gleicher Symmetrie begründet sein. Derartige Kopplungen sind verständlicherweise bei relativ leichten Atomen, wie z. B. Cr, begünstigt. Die Zuordnung von νC—O erfolgte in Anlehnung an eingehende IR-spektroskopische Studien anderer Autoren^{26–28)}. Mit B₁ bezeichnen wir die asymmetrische Schwingung der beiden *trans*-ständigen, kollinearen CO-Gruppen, mit B₂ die der beiden *cis*-ständigen CO-Gruppen (kollinear mit den As-Atomen). Da bei dem Ersatz von CO durch As der stärkere Metall-d-Elektronenacceptor CO gegen den schwächeren As ausgetauscht wird, ist zu erwarten, daß entsprechend einem „*trans*-Effekt“ die zu den As-Donatoren kollinearen, *cis*-ständigen CO-Gruppen in verstärktem Maße Metall-d-Elektronen aufnehmen. Demgemäß wird die am langstwelligen auftretende, relativ intensitätsschwache bzw. intensitätsstarke νC—O der symmetrischen (A₁) und asymmetrischen (B₂) Valenzschwingung der *cis*-ständigen CO-Gruppe zugeordnet. Dies hat zur Folge, daß bei der chromhaltigen Verbindung **6a** die A₁-Schwingung der *cis*-ständigen CO-Gruppe noch über, bei den molybdän- und wolframhaltigen Verbindungen **6b** und **7** jedoch unterhalb der B₁-Schwingung der *trans*-ständigen CO-Gruppe liegt. *Poiblanc* und *Bigorgne*²⁸⁾ konnten zeigen, daß derartige Verschiebungen auch bei ein und derselben Substanz auftreten und in Abhängigkeit von der Polarität des zur Aufnahme angewandten Lösungsmittels stehen. Eine erhöhte Lösungsmittlempfindlichkeit der CO-Valenzschwingungen diarsinsubstituierter Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonylderivate stellten bereits *Nyholm* et al.²⁹⁾ fest. Sie nimmt, wie *Beck* und *Lottes*³⁰⁾ zeigen konnten, allgemein mit erhöhter d-Elektronenrückbindung vom Metall zur CO-Gruppe zu. Es nimmt daher nicht Wunder, daß von diesen langwelligen Frequenzverschiebungen insbesondere die νC—O der *cis*-ständigen C—O-Gruppen betroffen werden.

25) L. E. Orgel, Inorg. Chem. **1**, 25 (1962).

26) C. S. Kraihanzel und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **2**, 533 (1963).

27) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

28) R. Poiblanc und M. Bigorgne, J. organometal. Chem. **5**, 93 (1966).

29) C. C. Barraclough, J. Lewis und R. S. Nyholm, J. chem. Soc. [London] **1961**, 2582.

30) W. Beck und K. Lottes, Z. Naturforsch. **19b**, 987 (1964).

Auf Grund von Kraftkonstantenberechnungen für die Hexacarbonyle konnten verschiedene Autoren^{31,32)} zeigen, daß in allen Fällen die $\delta M-C-O$ über denen von $\nu M-C$ ($M = Cr, Mo, W$) liegen. Auch für Substitutionsprodukte der Hexacarbonyle, insbesondere von $Mo(CO)_6$, konnte dieser Sachverhalt bestätigt werden²⁴⁾. Die in Tab. 3 aufgeführten Zuordnungen weisen in die gleiche Richtung und stimmen gut überein mit Ergebnissen von *Bigorgne* et al.²⁴⁾. Die Deformationsschwingungen wurden allgemein den intensitätsstarken Banden zugeordnet. Eine detaillierte Rassenzuordnung kann im Augenblick nicht gegeben werden; die intensitätsstärksten Banden dürften jedoch den $\delta M-C-O$ der Rasse B_1 zuzusprechen sein (vgl. $\nu C-O$). Nimmt man an, daß die A_1 -Schwingungen die intensitätsschwächsten $\delta M-C-O$ liefern, so ergäbe sich, daß $\nu C-O$ und $\delta M-C-O$ ein gegenläufiges Verhalten zeigen. Ein Vergleich³³⁾ mit den $\delta M-C-O$ und $\nu M-C$ der unsubstituierten Hexacarbonyle zeigt, daß mit fortschreitender Substitution die $\nu C-O$ fallen und sowohl die $\delta M-C-O$ als auch die $\nu M-C$ entsprechend dem Valence bond-Formalismus: $M-C \equiv \overset{\oplus}{O} | \leftrightarrow M=C=\overline{\overset{\ominus}{O}}$ ansteigen. In diesem Zusammenhang sei jedoch erwähnt, daß *Bigorgne*³⁴⁾ und *Beck* et al.³⁵⁾ zeigen konnten, daß P- und As-Liganden mit fortschreitender Substitution selbst in erhöhtem Maße Metall-d-Elektronen aufnehmen können.

Als qualitatives Maß für die Stärke der Rückbindung von Metall-d-Elektronen in die antibindenden, freien Orbitale der CO- und NO-Gruppen können die CO- und NO-Bindungsgrade dienen³⁵⁾. Sie fallen mit zunehmender Rückbindung ab³⁶⁾. Obwohl die Angabe von exakten Bindungsgraden problematisch ist³⁷⁾, erscheint diese für vergleichende Betrachtungen zumindest gerechtfertigt. Die nach *Siebert*³⁸⁾ ermittelten Kraftkonstanten (f) und Bindungsgrade (N) sind für die hier untersuchten Verbindungen in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Tab. 4. NO- und CO-Kraftkonstanten und -Bindungsgrade der isoelektronischen, spiroheterocyclischen Eisen-, Kobalt- und Nickelkomplexe

Verbindung	ν_{NO} [cm ⁻¹]	f_{NO} [mdyn/Å]	N_{NO}	ν_{CO} [cm ⁻¹]	f_{CO} [mdyn/Å]	N_{CO}
3	1726 1677	12.74	1.7 ₆			
4	1720	13.04	1.8 ₄	1958	15.46	2.3 ₆
5				2008 1947	15.82	2.4 ₀

31) *H. Murata* und *K. Kawai*, J. chem. Phys. **27**, 605 (1957); Bull. chem. Soc. Japan **33**, 1008 (1960).

32) *L. H. Jones*, J. chem. Phys. **36**, 2375 (1962); Spectrochim. Acta, **19**, 329 (1963).

33) *M. A. Bennett* und *R. J. H. Clark*, J. chem. Soc. [London] **1964**, 5560.

34) *M. Bigorgne*, J. organometal. Chem. **2**, 68 (1964), und die dort zit. Lit.

35) *W. Beck* und *K. Lottes*, Chem. Ber. **98**, 2657 (1965).

36) *W. Beck*, Chem. Ber. **94**, 1214 (1961); *W. Beck* und *R. E. Nitzschmann*, Z. Naturforsch. **17b**, 577 (1962).

37) *R. Paetzold*, Z. Chem. **4**, 321 (1964).

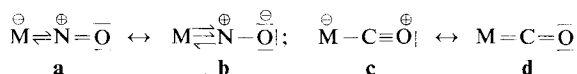
38) *H. Siebert*, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1966.

Tab. 5. Kraftkonstanten und Bindungsgrade der *trans*- und *cis*-ständigen CO-Gruppen in den chrom-, molybdän- und wolframhaltigen Verbindungen

Verbindung	ν^t_{CO} [cm ⁻¹]	f^t_{CO} [mdyn/Å]	N^t_{CO}	ν^c_{CO} [cm ⁻¹]	f^c_{CO} [mdyn/Å]	N^c_{CO}
6a	2009 1897	15.49	2.3 ₆	1922 1881	14.61	2.2 ₅
6b	2023 1941	15.89	2.4 ₂	1908 1845	14.23	2.2 ₀
7	2019 1934	15.78	2.4 ₀	1898 1844	14.14	2.1 ₉

Anmerkung: Index *t* = *trans*, Index *c* = *cis*.

Danach liegt in **3** und **4** der NO-Bindungsgrad bei etwa 1.8 (in den unsubstituierten Metallnitrosylcarbonylen bei etwa 2.0³⁹⁾ und in **4** und **5** der CO-Bindungsgrad bei etwa 2.4 (in den unsubstituierten Metallnitrosylcarbonylen und Metallcarbonyl bei ca. 2.6). Daraus folgen indirekt entsprechend den mesomeren Formen **a**–**d**,



für die Metall-N- und Metall-C-Bindungen erhebliche Mehrfachbindungsanteile. Nachdem mit fortschreitender Substitution allgemein auch As-Donatoren erhöhte Fähigkeit zur Rückbindung von Metall-d-Elektronen zeigen^{34,35)}, können für die Metall-As-Bindungen ebenfalls, wenn auch geringere, Mehrfachbindungsanteile abgeleitet werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen **6a**, **b** und **7**. Die Bindungsgrade der *cis*-ständigen CO-Gruppen zeigen gegenüber denen der *trans*-ständigen die erwartete Erniedrigung. Sie ist besonders augenfällig bei der Molybdän- und Wolframverbindung (**6b** und **7**).

Abschließend kann somit ausgesagt werden, daß die Metalle in den spiroheterocyclischen Ringen vollkommen homöopolar, durch Mehrfachbindungsanteile verstärkt, gebunden sind.

Herrn Prof. Dr.-Ing. *H. Behrens* danken wir herzlich für die großzügige Förderung unserer Arbeiten. Unser Dank gilt weiterhin der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Bereitstellung des IR-Gerätes sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen/Rhein, für die kostenlose Überlassung von Ausgangsmaterialien.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit in wasserfreien, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienen z. T. dickwandige Einschlußrohre von ca. 50 ccm Inhalt mit stählernen Schutzhüllen. Die *IR-Spektren* wurden mit einem Beckman IR-7-Doppelstrahl-Spektralphotometer aufgenommen; für den langwelligen Bereich wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet.

³⁹⁾ *H. Behrens, E. Lindner und H. Schindler, Chem. Ber.* **99**, 2399 (1966).

1) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetranitrosyl-2.4.8.10-tetraarsa-3.9-diferra-spiro[5.5]undecan (3): 2.00 g (11.6 mMol) $Fe(NO)_2(CO)_2$ werden mit 1.00 g (1.02 mMol) **2** in 30 ccm Benzol gelöst und dann im Einschlußrohr 3–4 Tage auf 47° erwärmt. Die entstehende dunkelrote Lösung wird von Spuren Zersetzungsprodukten abfiltriert und mit 30 ccm Petroläther versetzt. Das ausfallende Reaktionsprodukt wird abgesaugt (G 3), nochmals in ca. 30 ccm Benzol gelöst und abermals mit 30 ccm Petroläther vorsichtig überschichtet. So fällt **3** in roten Nadeln an, die abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet werden. Sie sind sehr gut löslich in $CHCl_3$, gut löslich in Benzol, Tetrahydrofuran (THF) und Aceton und praktisch unlöslich in Äther, Äthanol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Zers.-P. 240°, unter Zusammensintern und Dunkelfärbung. Ausb. ca. 90%. Die Verbindung ist diamagnetisch.

$C_{53}H_{48}As_4Fe_2N_4O_4$ (1216.3) Ber. C 52.40 H 4.03 As 24.64 Fe 9.26 N 4.61
Gef. C 53.16 H 3.24 As 24.75 Fe 8.98 N 5.15
Mol.-Gew. 1280 (osmometr. in Benzol)

2) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.9-dinitrosyl-3.9-dicarbonyl-2.4.8.10-tetraarsa-3.9-dikobalt-spiro[5.5]undecan (4): 2.00 g (11.7 mMol) $Co(NO)(CO)_3$ werden mit 985 mg (1 mMol) **2**, in 30 ccm Benzol gelöst, im Einschlußrohr drei Tage auf 47° erhitzt. Die Aufbereitung der roten Lösung wie bei **3** führt zu einer orangeroten, kristallinen Substanz, die sich sehr gut in Benzol, THF, Aceton, $CHCl_3$ und wenig in CCl_4 löst. In aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen ist sie praktisch unlöslich. Zers.-P. ab 154° unter Gasentwicklung. Ausb. ca. 90%.

$C_{55}H_{48}As_4Co_2N_2O_4$ (1218.5) Ber. C 54.22 H 4.06 As 24.59 Co 9.68 N 2.53
Gef. C 54.44 H 4.03 As 23.95 Co 9.97 N 2.93
Mol.-Gew. 1272 (osmometr. in Benzol)

3) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.9.9-tetracarbonyl-2.4.8.10-tetraarsa-3.9-diniccela-spiro[5.5]undecan (5): Bringt man ca. 500 mg (3 mMol) $Ni(CO)_4$ mit 985 mg (1 mMol) **2**, in 20 ccm Benzol gelöst, im Schlenk-Rohr bei Raumtemperatur zur Reaktion, so setzt bereits nach wenigen Min. schwache Gasentwicklung ein. Lösungsmittel und nicht umgesetztes $Ni(CO)_4$ werden nach 15 Stdn. i. Hochvak. abgezogen. Der uneinheitliche, schmutzigweiße Rückstand wird 20 Min. mit 25 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt, abfiltriert (G 3) und mit wenig Äthanol gewaschen. Aus Benzol/Petroläther (1 : 1) farblose Kristalle, gut löslich in Benzol, THF, Aceton, Trichloräthylen und $CHCl_3$ und unlöslich in Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Zers.-P. ab 150° unter Gelbfärbung. Ausb. 80%. Die Verbindung ist diamagnetisch.

$C_{57}H_{48}As_4Ni_2O_4$ (1214.0) Ber. C 56.39 H 3.99 As 24.68 Ni 9.68
Gef. C 56.40 H 3.38 As 25.01 Ni 9.99
Mol.-Gew. 1204 (osmometr. in Benzol)

4) 2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.3.3.9.9.9.9-octacarbonyl-2.4.8.10-tetraarsa-3.9-dichromaspiro[5.5]undecan (6a): Erhitzt man 440 mg (2 mMol) $Cr(CO)_6$ mit 985 mg (1 mMol) **2**, in 30 ccm Xylol gelöst, im Einschlußrohr 3 Tage auf 150–160°, so verändert sich die ursprünglich farblose Lösung nach Hellgelb-grün. Man filtriert (G 3) von Spuren Zersetzungsprodukten und versetzt die Lösung mit 30 ccm Petroläther. Die ausfallende Substanz wird abgesaugt, aus wenig Aceton oder Äthanol umkristallisiert und nach abermaliger Filtration mit wenig Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die nahezu farblose, kristalline Substanz löst sich gut in THF, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, ist aber praktisch unlöslich in Äther, Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Zers.-P. ab 230° unter Gasentwicklung. Ausb. ca. 60%.

$C_{61}H_{48}As_4Cr_2O_8$ (1312.7) Ber. C 55.82 H 3.69 As 22.83 Cr 7.95
Gef. C 55.68 H 3.11 As 23.31 Cr 8.38
Mol.-Gew. 1274 (osmometr. in Benzol)

5) *2.2.4.4.8.8.10.10-Octaphenyl-3.3.3.3.9.9.9.9-octacarbonyl-2.4.8.10-tetraarsa-3.9-dimolybdäna-spiro[5.5]undecan (6b)* wird entsprechend **6a** durch Umsetzung von 528 mg (2 mMol) $Mo(CO)_6$ mit 985 mg (1 mMol) **2** dargestellt. Die aus der farblosen Lösung mit 30 ccm Petroläther gefällte, aus Aceton umkristallisierte und i. Hochvak. getrocknete farblose kristalline Substanz ist gut löslich in THF, Benzol, Aceton und $CHCl_3$ und praktisch unlöslich in Diäthyläther, Äthanol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Zers.-P. 250° unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Ausb. ca. 60%.

$C_{61}H_{48}As_4Mo_2O_8$ (1400.6) Ber. C 52.10 H 3.46 As 21.39 Mo 13.71
 Gef. C 51.96 H 3.33 As 21.75 Mo 13.53
 Mol.-Gew. 1453 (osmometr. in Benzol)

6) *1.1.1.1-Tetracarbonyl-2.2.6.6-tetraphenyl-4.4-bis(diphenylarsinomethyl)-1-wolframa-2.6-diärsa-cyclohexan (7)*: 705 mg (2 mMol) $W(CO)_6$ und 985 mg (1 mMol) **2** werden in 30 ccm Xylol bzw. Benzol gelöst und im Einschlußrohr 3 Tage auf 150--160° erhitzt. Die farblose Lösung wird wie bei **6a** aufgearbeitet und die erhaltene farblose kristalline Substanz mehrfach aus Benzol/Petroläther (1:1) umgefällt und i. Hochvak. getrocknet. Sie ist gut löslich in Benzol, THF, Aceton, $CHCl_3$, kaum löslich in Äthanol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Schmp. 220° unter Gasentwicklung. Ausb. ca. 60%. Die Verbindung ist diamagnetisch.

Auch durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Molverhältnis 2:1 bei ca. 180° i. Vak. erhält man nach 3 tägiger Reaktionsdauer und Extraktion des Schmelzkuchens mit Benzol bei Aufarbeitung wie unter **6a** die gleiche Substanz.

$C_{57}H_{48}As_4WO_4$ (1280.6) Ber. C 53.40 H 3.78 As 23.40 Gef. C 53.20 H 3.90 As 23.35
 Mol.-Gew. 1332 (osmometr. in Benzol)

[368/67]