

Heinrich Vahrenkamp

Metallorganische Lewis-Basen, IX<sup>1)</sup>

## Zweikernige Wolframcarbonyl-Komplexe mit dreiatomiger Lewis-basischer Brücke

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 4. Juli 1972)



Die luftstabilen Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{X}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{W}(\text{CO})_5$  (**1**) ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ,  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NCH}_3, \text{PC}_6\text{H}_5$ ) lassen sich aus den Halogenderivaten  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  mit  $\text{H}_2\text{X}$  oder aus den freien Liganden  $(\text{CH}_3)_2\text{E}-\text{X}-\text{E}(\text{CH}_3)_2$  bzw. deren mono- $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexen mit  $\text{W}(\text{CO})_5$  gewinnen. Einige Zwischenstufen der Reaktionen wurden isoliert. Die Verbindungen mit  $\text{X} = \text{O}$  bzw.  $\text{S}$  sind thermisch recht stabil, während für  $\text{X} = \text{NCH}_3$  und  $\text{PC}_6\text{H}_5$  beim Erhitzen eine Disproportionierung zu einfacheren Carbonylkomplexen eintritt.

Organometallic Lewis Bases, IX<sup>1)</sup>

### Dinuclear Tungsten Carbonyl Complexes with Threatomic Lewis-basic Bridge

The air stable complexes  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{X}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{W}(\text{CO})_5$  (**1**) ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ;  $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NCH}_3, \text{PC}_6\text{H}_5$ ) can be prepared from the halogen derivatives  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  and  $\text{H}_2\text{X}$  or from the free ligands  $(\text{CH}_3)_2\text{E}-\text{X}-\text{E}(\text{CH}_3)_2$  or their mono- $\text{W}(\text{CO})_5$ -complexes and  $\text{W}(\text{CO})_5$ . Some intermediates of the reactions were isolated. The compounds with  $\text{X} = \text{O}$  or  $\text{S}$  are thermally fairly stable, whereas with  $\text{X} = \text{NCH}_3$  or  $\text{PC}_6\text{H}_5$  disproportionation into simpler carbonyl complexes occurs upon heating.



Die Kettenbildung der Lewis-basischen Atome aus der fünften und sechsten Hauptgruppe des Periodensystems führt im allgemeinen zu wenig stabilen Verbindungen. Es resultieren z. B. das explosive Hydrazin und Wasserstoffperoxid oder die sehr leicht disproportionierenden Oligophosphane<sup>2)</sup> und Polysulfane<sup>3)</sup>. Die Zersetzlichkeit dieser Verbindungen wird gewöhnlich auf die Anhäufung von freien Elektronenpaaren zurückgeführt, deren Abstoßung die Element-Element-Bindungsenergie stark herabsetzt.

Gegenüber Elektronenakzeptoren bewirkt die Anhäufung freier Elektronenpaare eine erhöhte Reaktivität. So werden Hydrazin und Tetraphenyldiphosphan viel leichter oxidiert als Ammoniak und Triphenylphosphin. Entsprechend ist auch eine

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 1486 (1972).

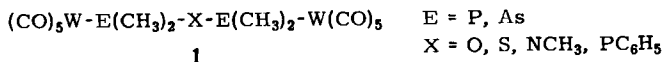
<sup>2)</sup> E. Wiberg, M. van Ghemen und G. Mueller-Schiedmayer, Angew. Chem. 75, 814 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 646 (1963).

<sup>3)</sup> M. Schmidt, Angew. Chem. 73, 394 (1961).

ausgeprägte Lewis-Basizität gegenüber Metallen gegeben. Die große Anzahl der Übergangsmetall-Komplexe von Dialkyldisulfanen und Tetraorganyldiphosphanen beweist dies<sup>4)</sup>.

Systeme mit mehr als zwei verknüpften Lewis-basischen Atomen wurden bisher nur wenig mit Übergangsmetallen umgesetzt, wenn man von den Reaktionen des elementaren Schwefels mit Metallcarbonyl-Derivaten<sup>5)</sup> absieht. Die zu erwartende gute Stabilität von mehrkernigen Komplexen solcher Liganden veranlaßte unsere Untersuchungen zur Synthese zweikerniger Metallcarbonyl-Komplexe mit dreiatomiger Lewis-basischer Brücke. Auch diese Komplexe sind potentielle Vorläufer von höhermolekularen Gebilden. Als solche haben wir bisher Zweikernkomplexe mit ein-<sup>6,7)</sup> und zweiatomiger<sup>8)</sup> Brücke untersucht. Dabei nahm die Tendenz zur Umlagerung in Metall-Metall-verknüpfte Verbindungen von den einfach zu den zweifach verbrückten Systemen zu. Es sollte deshalb möglich sein, daß die dreifach verbrückten Komplexe noch bessere Pyrolyseergebnisse zeigen.

Angeregt wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen durch die Beobachtung<sup>6)</sup>, daß der Komplex  $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  zu dem dreiatomig verbrückten Komplex  $(\text{CO})_5\text{W} - \text{P}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - \text{P}(\text{CH}_3)_2 - \text{W}(\text{CO})_5$  hydrolysiert wird. Ausgehend davon wurde die Synthese der Komplexe des allgemeinen Typs **1** mit Stickstoff, Phosphor, Arsen, Sauerstoff und Schwefel in der dreiatomigen Brücke in Angriff genommen.



## Darstellung

Während Diphosphino-<sup>9)</sup> und Diarsinomethane<sup>10)</sup>,  $\text{R}_2\text{E} - \text{CH}_2 - \text{ER}_2$  ( $\text{E} = \text{P, As}$ ), bewährte Liganden zur Darstellung zweikerniger Übergangsmetallkomplexe sind, wurden von den Verbindungen aus drei basischen Atomen unseres Wissens bisher nur Diphosphinoamine mit Übergangsmetallen umgesetzt, wobei infolge Chelatbildung einkernige Komplexe entstanden<sup>11)</sup>. Die Komplexe **1** ließen sich jedoch, je nach Wahl des zentralen X-Atoms, nach drei verschiedenen Methoden gewinnen. Orientierende Versuche zeigten weiterhin, daß auch entsprechende Chrom- und Molybdänkomplexe wie **1** darstellbar sind.

Nach Gl. (1) wurde die Hydrolyse bzw. Thiolyse der Ausgangskomplexe **2**<sup>6)</sup> durchgeführt. In glatter Reaktion wurde dabei durch das zugesetzte Amin HCl abgespalten, während in Abwesenheit einer Base die Verbindungen **2** hydrolysestabil sind.

4) R. G. Hayter in *Preparative Inorganic Reactions*, Bd. 2, S. 211, herausgegeben von W. L. Jolly, Interscience Publ., New York 1964.

5) E. W. Abel und B. C. Crosse, *Organometal. Chem. Rev.* [Amsterdam] **2**, 454 (1967).

6) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **104**, 3261 (1971).

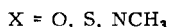
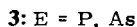
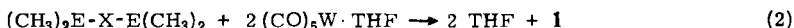
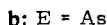
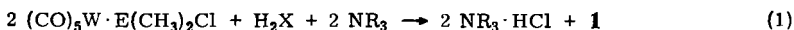
7) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 1471 (1972).

8) H. Vahrenkamp und W. Ehrl, *Angew. Chem.* **83**, 501 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 513 (1971).

9) R. J. Haines, A. L. Du Preez und G. T. Wittmann, *Chem. Commun.* **1968**, 611.

10) J. T. Mague, *Inorg. Chem.* **8**, 1975 (1969).

11) T. R. Johnson und J. F. Nixon, *J. chem. Soc. [London]* **A 1969**, 2518, sowie darin zitierte Arbeiten.

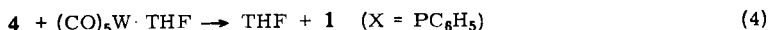
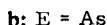
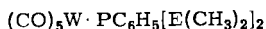
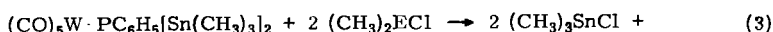


Der Reaktionsweg (2) ging von den freien Liganden **3** aus, welche mit einem Überschuß des  $(\text{CO})_5\text{W}$ -Tetrahydrofuran-Komplexes umgesetzt wurden.

Die Methode (2) ist dadurch beschränkt, daß der freie Ligand  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{X}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  für  $\text{X} = \text{O}$  und  $\text{S}$  unbekannt und wahrscheinlich instabil bezüglich Umlagerung in die Isomeren  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ <sup>12)</sup> und  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_2$ <sup>13)</sup> ist.

Wo Methoden (1) und (2) anwendbar waren, lieferten sie gleiche Ergebnisse. So ließen sich die Derivate **1e** und **f** des Kakodyloxids und des Kakodylsulfids nach Methode (1) mit 48 und 31% Ausbeute, nach Methode (2) mit 55 und 22% Ausbeute gewinnen.

Da die Komplexe **2** mit Phenylphosphin nicht in der gewünschten Weise reagieren (s. u.) und methylsubstituierte Triphosphane bzw. Diarsinophosphane noch unbekannt sind, sind Gl. (1) und (2) zur Darstellung der Komplexe **1** mit  $\text{X} = \text{PC}_6\text{H}_5$  ungeeignet. Die Darstellung dieser Komplexe gelang auf dem durch Gl. (3) und (4) beschriebenen Weg:



Die aus den von *Schumann* et al.<sup>14)</sup> beschriebenen Stannylphosphinkomplexen gemäß (3) zugänglichen Komplexe **4** stellen die ersten Vertreter der methylsubstituierten Triphosphane bzw. Diarsinophosphane dar. Ähnliche Verbindungen wurden inzwischen auch von *Schumann*<sup>15)</sup> erhalten. Versuche, diese Verbindungen auch in unkomplexierter Form zu gewinnen, schlugen dagegen fehl<sup>16)</sup>. Die Reaktionen (4) lieferten die gewünschten Komplexe **1** mit  $\text{X} = \text{PC}_6\text{H}_5$  in sehr geringer Ausbeute. Tab. 1 faßt Darstellungsmethoden und Eigenschaften der neuen Zweikernkomplexe **1a-h** zusammen.

Wird bei der Umsetzung der Komplexe **2** mit  $\text{H}_2\text{S}$  ein Überschuß Triäthylamin angewendet, so entstehen nicht **1b** und **f**, sondern die salzartigen Verbindungen **5**, die sich gut in Äthern und mäßig in Benzol lösen. **5a** entspricht den Salzen der Dialkyl-

<sup>12)</sup> Beschreibung der Butylverbindung: *K. Issleib* und *B. Walther*, *Angew. Chem.* **79**, 59 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 88 (1967).

<sup>13)</sup> *L. Maier*, *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 275 (1962).

<sup>14)</sup> *H. Schumann*, *O. Stelzer*, *J. Kuhlmeier* und *U. Niederreuther*, *Chem. Ber.* **104**, 993 (1971).

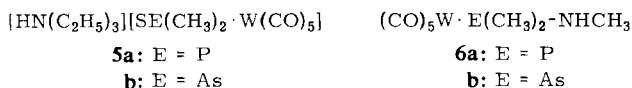
<sup>15)</sup> *H. Schumann* und *E. v. Deuster*, *J. organomet. Chem.* **40**, C 27 (1972).

<sup>16)</sup> *H. Vahrenkamp*, unveröffentlicht.

Tab. 1. Dreiatomig verbrückte Zweikernkomplexe (**1**)  
 $(\text{CO})_5\text{W}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{X}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{W}(\text{CO})_5$ 

	E	X	Darstellung Gleichung	Farbe	Schmp.	% Ausb.
<b>1a</b>	P	O	(1)	farblos	85°	41
<b>b</b>	P	S	(1)	ocker	137° (Zers.)	18
<b>c</b>	P	NCH <sub>3</sub>	(2)	hellgelb	105–110° (Zers.)	30
<b>d</b>	P	PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(4)	hellgelb	130–135° (Zers.)	13
<b>e</b>	As	O	(1)	gelb	72°	48
<b>f</b>	As	S	(1)	gelb	101°	31
<b>g</b>	As	NCH <sub>3</sub>	(2)	gelb	119° (Zers.)	62
<b>h</b>	As	PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(4)	gelb	139° (Zers.)	3.5

dithiophosphinsäuren und sollte ähnlich vielseitige Reaktionen wie diese mit Übergangsmetallhalogeniden geben<sup>17)</sup>. Mit **2a** liefert es den Zweikernkomplex **1b** mit 68% Ausbeute. Damit ist ein Weg angedeutet, auch heteronucleare Komplexe des Typs **1** und solche mit drei verschiedenen Elementen in der Brücke zu gewinnen.



Beim Versuch, die Stickstoffverbindungen **1c** und **g** nach Methode (1) zu gewinnen, wird nur ein Wasserstoffatom des primärenamins  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  substituiert, und die Reaktion bleibt auf der Stufe der Aminophosphin- bzw. Aminoarsin-Komplexe **6** stehen. Die Verbindungen **6** sind gelbe Öle, deren IR-Spektren denen der Zweikernkomplexe ähneln. Sie geben, auch nach Zugabe stärkerer Basen wie Natrium oder Methylithium, keine Umsetzung zu den Zweikernkomplexen.

### Eigenschaften

Die farblosen bis gelben Komplexe **1** (vgl. Tab. 1) sind in allen aprotischen Lösungsmitteln ohne Zersetzung löslich. In Lösung werden sie durch Luftzutritt langsam zersetzt, während sie im festen Zustand an der Luft lagerfähig sind. Durch die Koordination der freien Elektronenpaare an den Lewis-basischen Atomen Phosphor bzw. Arsen geht demnach die hohe Reaktivität der freien Liganden verloren. Das gilt insbesondere für die in den freien phosphorhaltigen Liganden  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{X}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  ausgeprägte Neigung zu einer Art *Michaelis-Arbusow-Umlagerung*, die mit der Basizität am Phosphoratom steigt<sup>18)</sup>. So ist zum Beispiel die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{S}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  unbekannt, das weniger basische  $(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)\text{P}-\text{S}-\text{P}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$  lagert sich bei Raumtemperatur langsam um<sup>19)</sup> und das kaum noch basische  $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{S}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$  ist wie die Komplexe **1** bis über 100° stabil<sup>20)</sup>.

<sup>17)</sup> Vgl. E. Lindner und K. M. Matejcek, J. organomet. Chem. **29**, 283 (1971).

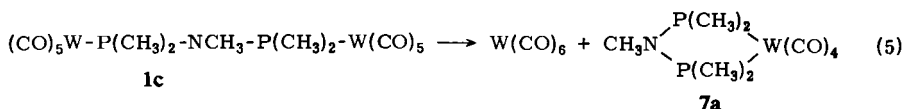
<sup>18)</sup> A. J. Kirby und S. G. Warren, The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterdam 1967.

<sup>19)</sup> A. B. Burg und D. K. Kang, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1901 (1970).

<sup>20)</sup> R. G. Cavell und H. J. Emeleus, J. chem. Soc. [London] **1964**, 5852.

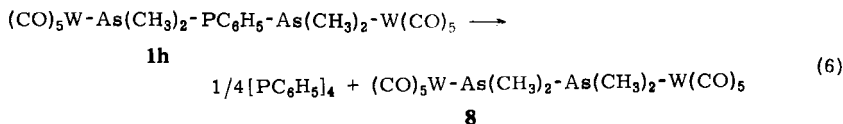
Die Abwesenheit von Phosphin-Reaktionen ordnet die Komplexe **1** den Verbindungen des fünfwertigen Phosphors und Arsens zu. Damit ist **1a** verwandt mit dem Anhydrid  $(\text{CH}_3)_2\text{PO}-\text{O}-\text{PO}(\text{CH}_3)_2$ <sup>21)</sup> und **1b** mit dem Anhydrosulfid  $(\text{CH}_3)_2\text{PS}-\text{S}-\text{PS}(\text{CH}_3)_2$ <sup>22)</sup>. Die Ersetzbarkeit von Sauerstoff oder Schwefel in Phosphor(V)-Verbindungen durch eine  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppe zeigt sich auch im salzartigen Komplex **5a**. Und der Komplex **2a** ist so gesehen ein Analogon von  $(\text{CH}_3)_2\text{POCl}$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{PSCl}$ . Für den Phosphorchemiker eröffnet diese Betrachtungsweise eine Fülle von Analogien, deren experimentelle Überprüfung sehr aussichtsreich erscheint.

Thermisch sind die Komplexe **1** relativ stabil. **1a**, **e** und **f** schmelzen unzersetzt, **1b** färbt sich beim Lagern langsam dunkel, zersetzt sich jedoch erst beim Schmelzpunkt. Der Stickstoff-Phosphor-Komplex **1c** ist nicht lagerfähig. Schon nach einem Tag ist im IR-Spektrum  $\text{W}(\text{CO})_6$  nachzuweisen, und die Substanz verfärbt sich graugrün. Bei längerem Erhitzen im Vakuum tritt vollständige Zersetzung unter Bildung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  ein. Das verbleibende Produkt läßt sich oberhalb von  $100^\circ$  im Hochvakuum sublimieren. Es erweist sich aufgrund von Analysen, IR-, NMR- und Massenspektren als das *cis*-Tetracarbonylwolfram-Derivat **7a** des Liganden  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ . Die Zersetzung von **1c** ist demnach wie Gl. (5) zu formulieren.



In **1c** überwiegt also wie in anderen Diphosphinoaminen<sup>10)</sup> die Neigung zur Chelatbildung. Im Gegensatz zu **1c** ist die Arsenverbindung **1g** unbeschränkt lagerfähig. Beim Erhitzen in Schmelzpunktnähe tritt jedoch ebenfalls Zersetzung nach Gl. (5) ein, wobei die zu **7a** analoge Arsenverbindung **7b** entsteht. Das bei  $95^\circ$  aufgenommene Massenspektrum von **1g** zeigt alle drei Komponenten der Reaktion (5) mit As anstelle von P. Analoges gilt für das Massenspektrum von **1a**. Komplexe wie **7a** sind zwar theoretisch interessant bezüglich der Spannungseffekte im viergliedrigen heterocyclischen Ring. Da sie jedoch keine neuen Aspekte zum Aufbau mehrkerniger Komplexe bieten, wurden die Umsetzungen nach (5) von uns nicht weiter verfolgt.

Die Darstellung der Komplexe **1** gemäß Gl. (1) und (2) ließ sich nicht auf die Verbindungen mit Phosphor als Zentralatom ausdehnen. Während **2a** mit Phenylphosphin nicht reagierte, ergab die Reaktion von **2b** mit Phenylphosphin in mäßiger Ausbeute den Zweikernkomplex **8**<sup>8)</sup>. Nach Abfiltrieren von dieser Verbindung zeigte das NMR-Spektrum der verbleibenden Lösung u. a. Phenylsignale, die denen des Tetraphenyl-



<sup>21)</sup> G. M. Kosolapoff und R. M. Watson, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5466 (1951).

<sup>22)</sup> L. Almasi und L. Paskucz, Chem. Ber. **102**, 1489 (1969).

cyclotetraphosphans ähnlich sind. Wir vermuten deshalb zwar intermediäre Bildung des gewünschten Komplexes **1h**, doch sofortige Disproportionierung nach Gl. (6).

Dieser Reaktionsverlauf ist vollkommen analog zu den Versuchen, unter HCl-Abspaltung mehrgliedrige Oligoarsane bzw. Phosphinoarsane zu synthetisieren<sup>23)</sup>, wobei auch nur Disproportionierung beobachtet wurde. Anscheinend sind die Reaktionsbedingungen für diese Zersetzung verantwortlich, denn kürzlich gelang es auf anderen Wegen, Triarsane und Diphosphinoarsane darzustellen<sup>24)</sup>. Darüber hinaus sind die gemäß Gl. (3) und (4) synthetisierten Komplexe **1d** und **h** bei Raumtemperatur stabil. Ihre thermische Zersetzung führt jedoch für **1h** vorwiegend zu **8**, während aus **1d** ein unaufgeklärtes Produktgemisch entsteht.

Die Zersetzungsreaktionen (5) und (6) der Komplexe **1** lassen darauf schließen, daß diese Verbindungen wenig geeignet sind zur Synthese höhermolekularer Gebilde. Ähnlich wie bei den einfach basenverbrückten Zweikernkomplexen<sup>6)</sup> verläuft die Thermolyse unter Bildung einfacherer Komplexe. Der Trend zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen, der bei den Komplexen mit zweiatomiger Lewis-basischer Brücke sichtbar wurde<sup>8)</sup>, ist demnach in den Komplexen **1** nicht verstärkt. Nach unseren bisherigen Erfahrungen bieten Diphosphane bzw. Diarsane in Kombination mit Metallen aus der siebenten und achten Nebengruppe die besten Möglichkeiten zum gezielten Aufbau heteronuclearer mehrkerniger Metall-Carbonyl-Komplexe.

## Spektren

Die IR-Spektren der Komplexe **1**, **5** und **6**, aufgenommen in Cyclohexan-Lösung, stimmen nahezu überein. Sie zeigen eine schwache Bande bei 2075–2084/cm und eine sehr starke Absorption bei 1940–1948/cm, die bei den Phosphorverbindungen von einer Schulter auf der kürzerwelligen Seite begleitet wird. Dies ist das normale Bild für Pentacarbonylkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs. Die Elektronen-Donator-Akzeptor-Eigenschaften der Liganden sind hier nicht so sehr verschieden, als daß drastische Unterschiede in den Carbonylschwingungen resultieren würden. Die Tetracarbonylkomplexe **7** zeigen Banden bei 2025 (m), 1930 (m) und 1900/cm (st).

Mehr Information liefern die NMR-Spektren. Tab. 2 gibt die Werte für die Komplexe **1**. Die Phosphor- bzw. Arsen-Methyl-Signale liegen bei wesentlich niedrigerem Feld als in vergleichbaren freien Phosphinen bzw. Arsenen<sup>25)</sup>. Zur Gegenüberstellung seien hier die Liganden  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  ( $\delta\text{PCH}_3 = -1.03$  ppm) und  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{NCH}_3-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  ( $\delta\text{AsCH}_3 = -0.94$  ppm) angeführt. Auch diese Erscheinung ordnet die Komplexe **1** der Gruppe der fünfwertigen Phosphor- und Arsenverbindungen zu, in denen Methylgruppen stets weniger abgeschirmt sind<sup>26)</sup>.

Das *P*-Methyl-NMR-Signal der Komplexe **1a**–**c** ist Teil eines  $X_6AA'X'_6$ -Spinsystems, da die beiden Phosphoratome zwar chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent sind. In Tab. 2 ist als Größe *N* die Summe der beiden Kopplungskonstanten

<sup>23)</sup> W. Steinkopf und H. Dudek, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 2949 (1929).

<sup>24)</sup> H. Schumann, A. Roth und O. Stelzer, J. organomet. Chem. **24**, 183 (1970).

<sup>25)</sup> H. Vahrenkamp und H. Nöth, J. organomet. Chem. **12**, 281 (1968).

<sup>26)</sup> Vgl. A. Schmidpeter, H. Brecht und J. Ebeling, Chem. Ber. **101**, 3902 (1968).

$J(\text{PCH})$  und  $J(\text{PXPCH})$  eingetragen, die dem Abstand der beiden äußeren Linien des auftretenden Pseudo-Tripletts entspricht<sup>27)</sup>. Die innere Linie des Tripletts ist in den drei Spektren verschieden hoch. Ihre relative Höhe, bezogen auf die äußeren Linien, ist in Tab. 2 mit  $H$  bezeichnet. Die Höhe dieser Linie ist als ein rohes Maß für

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Zweikernkomplexe **1**  
(Benzol, int. TMS, 60 MHz)

	E	X	$\delta(\text{ECH}_3)$ [ppm]	$N^{\text{a)}}$ [Hz]	$H^{\text{a)}}$	$\delta(\text{NCH}_3)$ [ppm]
<b>1a</b>	P	O	-1.50	5.0	1.2	—
<b>b</b>	P	S	-1.70	5.8	0.4	—
<b>c</b>	P	$\text{NCH}_3$	-1.49	4.9	0.3	-2.15 <sup>b)</sup>
<b>d</b>	P	$\text{PC}_6\text{H}_5$	-1.46, -1.28	6	1.2	...
<b>e</b>	As	O	-1.42	—	—	—
<b>f</b>	As	S	-1.48	—	—	—
<b>g</b>	As	$\text{NCH}_3$	-1.32	...	—	-2.25
<b>h</b>	As	$\text{PC}_6\text{H}_5$	-1.58, -1.45	—	—	...

<sup>a)</sup> vgl. Text.

<sup>b)</sup> Triplet.  $J(\text{PNCH}) = 11.4$  Hz.

die Größe der P-P-Kopplungskonstanten anzusehen<sup>27)</sup>. Diese ist demnach im Komplex **1c** am kleinsten. Im Unterschied dazu ist im freien  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  die zentrale Linie des  $\text{PCH}_3$ -Tripletts scharf und 1.6 mal so hoch wie die beiden anderen Linien. Die P-N-P-Kopplung des Diphosphinoamins nimmt also bei der Komplexbildung ab. Das Gleiche tritt auf bei der Komplexbildung des Tetramethyldiphosphans<sup>28)</sup> zu  $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{W}(\text{CO})_5$ <sup>29)</sup>.

Die NMR-Spektren der Komplexe **1d** und **h** sind durch das zentrale Phosphoratom zusätzlich in Dubletts aufgespalten. Weiterhin sind in ihnen offensichtlich je zwei Methylgruppen nicht chemisch äquivalent, denn **1d** zeigt zwei doppelte Pseudo-tripletts und **1h** zwei Dubletts. Dadurch deutet sich die Möglichkeit an (die sich auch aus der Darstellung ergibt), daß in **1d** und **h** nicht die beiden Endatome der dreigliedrigen Brücke koordiniert sind, sondern ein Endatom und das zentrale Phosphoratom. Gegen diese Möglichkeit, die nicht ganz auszuschließen ist, sprechen in erster Linie die chemischen Verschiebungen. Der Vergleich mit den Werten für die Komplexe **4** in Tab. 3 belegt, daß auch hier deutlich zwischen koordinierten und unkoordinierten  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ - bzw.  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen unterschieden werden kann.

Im Chelatkomplex **7a** ist das  $\text{PCH}_3$ -Signal nur mehr ein Dublett. Obwohl in **7a** die beiden Phosphoratome im Vergleich zu **1c** und zum freien Liganden die geringste räumliche Entfernung haben, tritt offensichtlich keine P-N-P-Kopplung auf. Die P-N-C-H-Kopplung über drei Bindungen ist in **1c**, **6a** und **7a** wiederum<sup>8)</sup> größer

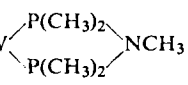
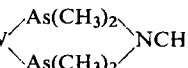
<sup>27)</sup> R. K. Harris, Canad. J. Chem. **42**, 2275 (1964).

<sup>28)</sup> R. K. Harris und R. G. Hayter, Canad. J. Chem. **42**, 2282 (1964).

<sup>29)</sup> R. G. Hayter, Inorg. Chem. **3**, 711 (1964).

als die P—C—H-Kopplung über 2 Bindungen. Beim Übergang von den einfach Wolfram-substituierten Aminoderivaten **6** zu den Zweikernkomplexen **1c** und **g** tritt eine deutliche negative Verschiebung des *P*- bzw. *As*-Methyl-Signals ein, ein Nachweis dafür, daß sich der Einfluß jeder W(CO)<sub>5</sub>-Gruppe auf beide Phosphin- bzw. Arsin-Gruppen erstreckt.

Tab. 3. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der einkernigen Komplexe **4–7**  
(Benzol, int. TMS, 60 MHz)

Verbindung	$\delta(\text{ECH}_3)$ [ppm]	$J(\text{PCH})$ [Hz]	$\delta(\text{NCH}_3)$ [ppm]	$J(\text{PNCH})$ [Hz]
<b>4a</b> (CO) <sub>5</sub> W · PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	−1.07, −0.85	—	—	—
<b>4b</b> (CO) <sub>5</sub> W · PC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	−0.97, −0.80	—	—	—
<b>5a</b> [HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ][SP(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · W(CO) <sub>5</sub> ] <sup>a)</sup>	−1.95	7.0	—	—
<b>5b</b> [HN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ][SAs(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · W(CO) <sub>5</sub> ] <sup>a)</sup>	−1.75	—	—	—
<b>6a</b> (CO) <sub>5</sub> W · P(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —NHCH <sub>3</sub>	−1.20	6.6	−1.88	11.5
<b>6b</b> (CO) <sub>5</sub> W · As(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> —NHCH <sub>3</sub>	−1.05	—	−2.05	—
<b>7a</b> (CO) <sub>4</sub> W 	−1.57	4.8	−2.26	11.0
<b>7b</b> (CO) <sub>4</sub> W 	−1.01	—	−1.91	—

<sup>a)</sup>  $\delta(\text{CH}_2) = -2.3$  ppm,  $\delta(\text{CH}_3) = -0.6$  ppm,  $J(\text{HCCH}) = 7$  Hz.

Die am mittleren basischen Atom koordinierten Komplexe **4a** und **b** zeigen im NMR-Spektrum das gleiche Aufspaltungsbild wie die Zweikernkomplexe **1d** und **h**. Das ist ein weiteres Indiz dafür, daß die Symmetrieverhältnisse bei **4a** und **1d** bzw. **4b** und **1h** ähnlich, mithin **1d** und **h** an den Endatomen koordiniert sind. Wäre in **4a** und **b** ein Endatom koordiniert, müßten andererseits größere Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der jeweiligen Methylgruppen auftreten.

Die Massenspektren der Komplexe **1** belegen die Zusammensetzung der Verbindungen. In Tab. 4 sind zwei typische Spektren wiedergegeben.

Das Spektrum von **1a** konnte herab bis zu Massenzahlen von etwa 300 interpretiert werden, das von **1g** etwa bis 400. Darunter liegt eine große Anzahl von Masselinien, deren Zuordnung durch den geringen Unterschied in den Massen der Bruchstücke CO (28), NCH<sub>3</sub> (29), 2 CH<sub>3</sub> (30), P (31) und 2 O (32) praktisch unmöglich gemacht wird. Die Zuordnung der Wolfram enthaltenden Spezies wird durch das typische Isotopenmuster des Wolframs erleichtert.

Man erkennt in beiden Spektren den Zerfall der Zweikernkomplexe **1** in W(CO)<sub>6</sub> und Chelatkomplexe wie **7**. Diese drei Spezies geben jeweils zuerst sukzessive alle ihre CO-Gruppen ab, bevor sie weiter zerfallen. Nur für **1a** wurde noch die Einheit W(CO)<sub>4</sub>P<sub>2</sub> und ihre CO-Abspaltung identifiziert. Außer dem Nachweis der Chelatkomplexe bieten die Massenspektren der Verbindungen **1** demnach keine ungewöhnlichen Ergebnisse.



Tab. 4. Massenspektren von **1a** und **1g**

<b>1a</b> (62°, 70 eV) Fragment	Masse <sup>a)</sup>	relat. Int.	<b>1g</b> (95°, 70 eV) Fragment	Masse <sup>a)</sup>	relat. Int.
W	184	4	W	184	10
W(CO)	212	5	W(CO)	212	15
W(CO) <sub>2</sub>	240	36	W(CO) <sub>2</sub>	240	7
W(CO) <sub>3</sub>	268	40	W(CO) <sub>3</sub>	268	12
WP <sub>2</sub>	246	110	W(CO) <sub>4</sub>	296	9
W(CO)P <sub>2</sub>	274	43	WAs <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	423	3
W(CO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	302	85	W(CO)As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	451	2
W(CO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	330	114	W(CO) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	479	2
W(CO) <sub>4</sub> P <sub>2</sub>	358	107	W(CO) <sub>3</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	507	1
WP <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	322	19	W(CO) <sub>4</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	535	6
W(CO)P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	350	32	W <sub>2</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	607	60
W(CO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	378	12	W <sub>2</sub> (CO)As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	635	40
W(CO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	406	49	W <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	663	150
W(CO) <sub>4</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	434	13	W <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	691	40
W <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O	446	21	W <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	719	90
W <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> )O	461	25	W <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	747	25
W <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	476	63	W <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	775	3
W <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> O	491	71	W <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	803	2
W <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	506	77	W <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	831	1
W <sub>2</sub> (CO)P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	534	43	W <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	859	3
W <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	562	45	W <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> As <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	887	100
W <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	590	81			
W <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	618	77			
W <sub>2</sub> (CO) <sub>5</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	646	240			
W <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	674	61			
W <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	702	29			
W <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	730	13			
W <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	758	3			
W <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> P <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> O	786	100			

<sup>a)</sup> bezogen auf das Isotop <sup>184</sup>W.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Nöth für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Dipl.-Chem. J. Högel für Informationen und Diskussionen über Phosphorverbindungen. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Arbeit durch eine Sachbeihilfe. Herr Dr. H. Bachhuber nahm dankenswerterweise die Massenspektren auf.

### Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden unter Stickstoff durchgeführt, obgleich die Reaktionsprodukte im festen Zustand luftstabil waren. IR-Spektren wurden auf einem Beckman IR 10-, NMR-Spektren auf einem Varian A 60-, Massenspektren auf einem Atlas CH 4-Gerät vermessen.

**Ausgangsmaterialien:** Die Darstellung der Ausgangskomplexe **2** ist von uns beschrieben<sup>6)</sup>. Die freien Liganden Kakodyloxid<sup>30)</sup>, Kakodylsulfid<sup>30)</sup> und Kakodylmethylamin<sup>31)</sup> wurden

<sup>30)</sup> E. Krause und A. v. Grosse, Die Chemie der metallorganischen Verbindungen, Bornträger, Berlin 1937.

<sup>31)</sup> O. J. Scherer und M. Schmidt, Angew. Chem. **76**, 787 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 702 (1964).

durch Hydrolyse, Thiolyse und Aminolyse von Dimethylchlorarsin gewonnen. Der Ligand  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  resultierte in unreiner Form und in etwa 10% Ausbeute bei der Methylaminolyse von Dimethylchlorphosphin analog zu *Burg* und *Slota*<sup>32)</sup>. Die Reaktion zu **1c** ist hier der Konstitutionsbeweis. Der Stannylphosphinkomplex  $(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PC}_6\text{H}_5[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  wurde analog zur Literaturvorschrift<sup>14)</sup> gewonnen.

*Oxy-bis*[(pentacarbonylwolfram)dimethylphosphin] (**1a**): Zu einer Lösung von 390 mg (0.93 mMol) **2a** in 10 ccm 1.2-Dimethoxyäthan wurde eine Lösung von 0.46 mMol Wasser in 3 ccm 1.2-Dimethoxyäthan gegeben. Unter Rühren wurden 202 mg (2.00 mMol) Triäthylamin zugefügt. Von dem sofort gebildeten Niederschlag aus Triäthylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und eingedampft. Umkristallisation aus heißem n-Heptan ergab 150 mg (41%) **1a** als farblose Blättchen vom Schmp. 85°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{P}_2\text{W}_2$  (785.9) Ber. C 21.40 H 1.54 W 46.79

Gef. C 21.38 H 1.55 W 46.14

Mol.-Gew. 786 (massenspektrometr.)

*Thio-bis*[(pentacarbonylwolfram)dimethylphosphin] (**1b**)

a) In die Lösung von 0.69 g (1.64 mMol) **2a** und 160 mg (1.60 mMol) Triäthylamin in 10 ccm Äther wurde ein Überschuß  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet, wobei sich ein Niederschlag bildete, der zum Teil in Wasser, zum Teil nur in Aceton löslich war. Nach Abfiltrieren und Eindampfen ergab die Umkristallisation aus Cyclohexan 120 mg (18%) graugelbes **1b** vom Schmp. 120–125° (Zers.), das im Vergleich zu dem aus **5a** gewonnenen Produkt noch etwas verunreinigt war.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{P}_2\text{SW}_2$  (801.9) Ber. C 20.97 H 1.51 W 45.85

a) Gef. C 21.83 H 2.03 W 43.10

b) Gef. C 21.33 H 1.62 W 45.12

b) *Aus 5a*: Zu 0.47 g (0.90 mMol) **5a** in 20 ccm Benzol wurden 0.38 g (0.90 mMol) **2a** in 10 ccm Benzol getropft. Nach Filtrieren wurde langsam auf 1.5 ccm eingengt, wobei 0.49 g (68%) hellgelbes **1b** vom Schmp. 137° (Zers.) auskristallisierten.

*Methylimino-bis*[(pentacarbonylwolfram)dimethylphosphin] (**1c**): Zu 150 mg (1 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{NCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)_2$  wurde langsam eine Lösung von 2 mMol  $(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{OC}_4\text{H}_8$  in Tetrahydrofuran getropft. Anschließend wurde eingedampft, i. Hochvak. getrocknet, der Rückstand mit 20 ccm Benzol ausgezogen und die filtrierte Lösung auf 3 ccm eingengt, wobei sich 240 mg (30%) hellgelbes **1c** vom Schmp. 105–110° (Zers.) abschieden.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{W}_2$  (798.9) Ber. C 22.55 H 1.89 N 1.75 W 46.02

Gef. C 23.34 H 1.82 N 1.79 W 44.41

*Versuch zur Darstellung von 1c nach Gl. (1)*: Von 1.32 g (3.1 mMol) **2a** wurde eine Hälfte durch Aminierung in **6a** übergeführt (s. u.). Zur Lösung von **6a** in 20 ccm Äther wurden 1.5 mMol  $\text{LiCH}_3$  in Äther getropft, wobei sich unter Gasentwicklung ein gelber Niederschlag (vermutlich  $\text{LiNCH}_3-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{W}(\text{CO})_5$ ) bildete. Eine Suspension dieses Niederschlags wurde zur anderen Hälfte von **6a** in 10 ccm Äther getropft. Es trat keine sichtbare Reaktion ein, und ein NMR-Spektrum des Gemisches zeigte vorwiegend das Signal von **6a**. Beim Kochen dieses Reaktionsgemisches in höhersiedenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran oder 1.2-Dimethoxyäthan wurde nur Dunkelfärbung und Zersetzung beobachtet.

*[Bis(dimethylphosphino)phenylphosphin]pentacarbonylwolfram (4a)*: Zu 0.45 g (0.59 mMol)  $(\text{CO})_5\text{W}\cdot\text{PC}_6\text{H}_5[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  in 3 ccm Benzol wurden 0.12 g (1.25 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}$  gegeben.

<sup>32)</sup> A. B. Burg und P. J. Slota, J. Amer. chem. Soc. **80**, 1107 (1958).

Nach Einengen i. Hochvak. wurde in 5 ccm Cyclohexan aufgenommen, filtriert und auf 0.5 ccm eingeengt. Zugabe von wenig n-Heptan fällte 0.21 g (64%) teilweise kristallines, blaßgelbes **4a** vom Schmp. 122°, das mit n-Heptan gewaschen und getrocknet wurde.

$C_{15}H_{17}O_3P_3W$  (554.1) Ber. C 32.52 H 3.09 Gef. C 32.78 H 3.26

*Phenylphosphin-bis[(pentacarbonylwolfram)dimethylphosphin]* (**1d**): Zu 2.20 g (2.90 mMol)  $(CO)_5W \cdot PC_6H_5[Sn(CH_3)_3]_2$  in 10 ccm Benzol wurden 0.57 g (6.0 mMol)  $(CH_3)_2PCl$  gegeben und kurz gerührt. Ein NMR-Spektrum der Mischung zeigte vollständige Bildung von **4a** an. Nach Einengen i. Hochvak. wurden 4 mMol einer  $W(CO)_5$ -Lösung in THF zugetropft und über Nacht gerührt. Anschließend wurde bei 40° i. Hochvak. von überschüss.  $W(CO)_6$  befreit, in 100 ccm warmem Cyclohexan gelöst, filtriert und auf 10 ccm eingeengt. Auf Zugabe von 10 ccm n-Heptan kristallisierten 0.32 g (13%) hellgelbes **1d** vom Schmp. 130–135° (Zers.), das mit 3 ccm Benzol und 10 ccm n-Pentan gewaschen und getrocknet wurde.

$C_{20}H_{17}O_{10}P_3W_2$  (878.0) Ber. C 27.36 H 1.95 W 41.88 Gef. C 26.93 H 2.06 W 43.24

Wurde eine Lösung von **1d** in Benzol einige Stdn. gekocht und dann ein NMR-Spektrum aufgenommen, zeigte sich Zersetzung des Produkts, aber keine Bildung von  $(CO)_5W - P(CH_3)_2 - P(CH_3)_2 - W(CO)_5$  an.

*Oxy-bis[(pentacarbonylwolfram)dimethylarsin]* (**1e**): a) Die Darstellung erfolgte analog zu **1a** aus 0.53 g (1.14 mMol) **2b**, 202 mg (2.00 mMol)  $N(C_2H_5)_3$  und 0.55 mMol  $H_2O$ . Umkristallisation aus kaltem Pentan ergab 0.24 g (48%) gelbes **1e** vom Schmp. 72°.

$C_{14}H_{12}As_2O_{11}W_2$  (873.8) Ber. C 19.24 H 1.38 W 42.08

Gef. C 19.91 H 1.59 W 42.43

Mol.-Gew. 874 (massenspektrometr.)

b) **1e** nach Gl. (2): Zu 230 mg (1 mMol)  $(CH_3)_2As - O - As(CH_3)_2$  wurden 2.5 mMol einer Tetrahydrofuran-Lösung von  $(CO)_5W \cdot OC_4H_8$  getropft. Nach Eindampfen und Trocknen i. Hochvak. wurde mit 25 ccm Benzol extrahiert, filtriert und eingedampft. Umkristallisation aus Cyclohexan ergab 481 mg (55%) **1e** vom Schmp. 70°, dessen IR- und NMR-Spektren mit denen des oben erhaltenen Produkts übereinstimmen.

*Thio-bis[(pentacarbonylwolfram)dimethylarsin]* (**1f**)

a) In eine Lösung aus 510 mg (1.10 mMol) **2b** und 111 mg (1.10 mMol) Triäthylamin in 20 ccm Äther wurde ein Überschuß  $H_2S$  eingeleitet. Nach Abfiltrieren vom Niederschlag wurde eingedampft und aus Cyclohexan umkristallisiert, wobei 152 mg (31%) goldgelbes **1f** vom Schmp. 100° resultierten.

$C_{14}H_{12}As_2O_{10}SW_2$  (889.9) Ber. C 18.90 H 1.36 W 41.32 Gef. C 19.11 H 1.43 W 41.24

b) **1f** nach Gl. (2): Zu 0.90 g (3.7 mMol)  $(CH_3)_2As - S - As(CH_3)_2$  wurden 8 mMol einer Tetrahydrofuran-Lösung von  $(CO)_5W \cdot OC_4H_8$  getropft. Nach Eindampfen und Trocknen i. Hochvak. wurde mit 100 ccm warmem Benzol extrahiert, filtriert und eingedampft, wobei ein braunes Öl zurückblieb. Dieses wurde nach einigen Tagen mit 10 ccm Benzol digeriert, die Lösung auf etwa 3 ccm eingeengt und zum Kristallisieren gekühlt. Es fielen 710 mg (22%) **1f** vom Schmp. 101° aus, das spektroskopisch identifiziert wurde.

*Methylimino-bis[(pentacarbonylwolfram)dimethylarsin]* (**1g**): Zu 501 mg (2.10 mMol)  $(CH_3)_2As - NCH_3 - As(CH_3)_2$  wurden 4 mMol einer Tetrahydrofuran-Lösung von  $(CO)_5W \cdot OC_4H_8$  getropft. Aufarbeitung wie bei **1c** ergab 1.16 g (62%) gelbes **1g** vom Schmp. 119° (Zers.).

$C_{15}H_{15}As_2NO_{10}W_2$  (886.8) Ber. C 20.32 H 1.60 N 1.58 W 41.46

Gef. C 20.49 H 1.78 N 1.35 W 40.49

Mol.-Gew. 887 (massenspektrometr.)

[*Bis(dimethylarsino)phenylphosphin*]pentacarbonylwolfram (**4b**): Die Darstellung erfolgte analog zu **4a**. Zur Vervollständigung der Reaktion mußte 1 Stde. auf 80° erhitzt werden. So wurden aus 0.39 g (0.51 mMol)  $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{PC}_6\text{H}_5[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  und 0.14 g (1.0 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  0.20 g (61%) blaßgelbes **4b** vom Schmp. 118° (Zers.) gewonnen.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{As}_2\text{O}_5\text{PW}$  (642.0) Ber. C 28.07 H 2.67 Gef. C 29.03 H 2.90

*Phenylphosphin-bis[(pentacarbonylwolfram)dimethylarsin]* (**1h**): Zu 2.83 g (3.73 mMol)  $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{PC}_6\text{H}_5[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]_2$  in 10 ccm Benzol wurden 1.08 g (7.5 mMol)  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  gegeben. Die Mischung wurde 1 Stde. auf 80° erwärmt, dann wurde i. Hochvak. eingedampft und eine Lösung von 5 mMol  $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}$  zugegeben. Am anderen Morgen wurde i. Hochvak. von überschüss.  $\text{W}(\text{CO})_6$  befreit, der Rückstand in 50 ccm warmem Benzol gelöst, filtriert und auf 5 ccm eingengt. Dabei fielen 0.12 g (3.5%) gelbes kristallines **1h** vom Schmp. 139° (Zers.) an.

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{As}_2\text{O}_{10}\text{PW}_2$  (965.9) Ber. C 24.87 H 1.77 W 38.07 Gef. C 24.80 H 1.55 W 40.05

Das NMR-Spektrum der benzolischen Mutterlauge zeigte als Hauptbestandteil  $(\text{CO})_5\text{W} - \text{As}(\text{CH}_3)_2 - \text{As}(\text{CH}_3)_2 - \text{W}(\text{CO})_5$ . Dieses Produkt wurde ebenfalls vorwiegend gebildet, wenn man eine Lösung von **1h** in Benzol einige Stdn. kochte.

*Versuchte Darstellung von 1h aus 2b und Phenylphosphin*: Zu 0.49 g (1.05 mMol) **2b** und 55 mg (0.50 mMol)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$  in 35 ccm Tetrahydrofuran wurde ein kleiner Überschuß Triäthylamin gegeben. Von dem sich langsam bildenden wasserlöslichen Niederschlag wurde nach 2 Stdn. abfiltriert, eingedampft und aus Benzol umkristallisiert. Es kristallisierten 190 mg einer gelben Substanz vom Schmp. 140° (Zers.), die sich auf Grund ihrer C,H-Analysen und Spektren als  $(\text{CO})_5\text{W} - \text{As}(\text{CH}_3)_2 - \text{As}(\text{CH}_3)_2 - \text{W}(\text{CO})_5$ <sup>8)</sup> erwies.

*Triäthylammonium-(pentacarbonylwolfram)dimethylthiophosphinat* (**5a**): In eine Lösung von 0.84 g (2 mMol) **2a** und 0.6 ccm Triäthylamin in 30 ccm Äther wurde ein Überschuß  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Der nach Filtrieren und Eindampfen verbleibende ölige Rückstand wurde in 1 ccm Benzol gelöst. Mit 5 ccm Pentan wurde daraus **5a** als hellgelbes Öl gefällt, das im Kühlschrank kristallisierte. Ausb. 0.74 g (71%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 56–60°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{NO}_5\text{PSW}$  (519.2) Ber. C 30.07 H 4.27 N 2.70 Gef. C 29.12 H 3.89 N 3.08

*Triäthylammonium-(pentacarbonylwolfram)dimethylthioarsinat* (**5b**): Analog **5a** aus 0.51 g (1.1 mMol) **2b**, überschüss.  $\text{H}_2\text{S}$  und Triäthylamin. Das als gelbbraunes Öl anfallende **5b** (0.39 g, 63%) konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden und war nicht ganz analysenrein. IR- und NMR-Spektren sind in Übereinstimmung mit einer Formulierung als **5b**.

[*(Methylamino)dimethylphosphin*]pentacarbonylwolfram (**6a**): In die Lösung von 210 mg (0.50 mMol) analysenreinem **2a** in 20 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde ein Überschuß Methylamin eingeleitet. Nach Abfiltrieren vom feinen Niederschlag verblieb eine blaßgelbe Lösung. Diese wurde eingedampft und bei  $10^{-2}$  Torr trocken gepumpt. Es hinterließ **6a** als gelbes, in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliches Öl.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_5\text{PW}$  (415.0) Ber. C 23.15 H 2.43 N 3.38 Gef. C 23.88 H 2.77 N 3.32

Auf gleiche Weise wurde die Arsenverbindung **6b** als hellgelbes Öl gewonnen und durch ihre Spektren identifiziert.

[*Bis(dimethylphosphino)methylamin*]tetracarbonylwolfram (**7a**): 100 mg (0.12 mMol) **1c** wurden im evakuierten Kolben 4 Stdn. auf 120° erhitzt. Anschließend wurde zunächst

W(CO)<sub>6</sub> bei 40° und dann **7a** bei 130° i. Hochvak. absublimiert. Es fielen 35 mg (65 %) gelbes, kristallines **7a** vom Schmp. 198° (Zers.) an.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>W (447.0) Ber. C 24.18 H 3.38 N 3.13  
Gef. C 25.67 H 4.10 N 2.57  
Mol.-Gew. 447 (massenspektrometr.)

[*Bis(dimethylarsino)methylamin*]tetracarbonylwolfram (**7b**): 0.30 g (0.34 mMol) **1g** wurden wie vorstehend pyrolysiert. Nach zweimaliger Sublimation wurden 90 mg (49 %) gelbes **7b** vom Schmp. 150–160° (Zers.) erhalten.

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>As<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>W (534.9) Ber. C 20.21 H 2.83 N 2.62  
Gef. C 19.73 H 2.43 N 1.82  
Mol.-Gew. 535 (massenspektrometr.)

[254/72]