

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

109. Jahrg. Nr. 12

S. 3741 – 3966

## Übergangsmetallkomplexe der Liganden $\text{PhAsH}_2$ und $\text{Ph}_2\text{As}_2\text{H}_2$ ; Struktur und Epimerisierung von *meso*- $\text{Ph}_2\text{As}_2\text{H}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$

Gottfried Huttner\*, Hans-Georg Schmid und Hans Lorenz

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

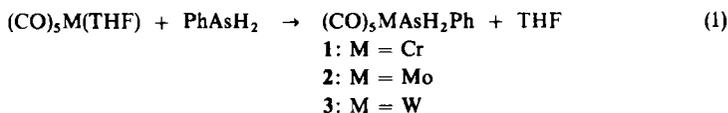
Eingegangen am 19. März 1976

Phenylarsin,  $\text{PhAsH}_2$ , läßt sich mit den Tetrahydrofuran-Addukten  $(\text{CO})_5\text{M}(\text{THF})$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Pentacarbonylmetall-Derivaten  $(\text{CO})_5\text{MAsH}_2\text{Ph}$  (1–3) umsetzen. Die Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  mit  $\text{PhAsH}_2$  führt dagegen zu einem Gemisch von Produkten, aus dem der zweikernige Diphenyldiarsan-Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PhHAs} - \text{AsHPh})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  (4) isoliert wird. Röntgenstrukturanalyse und Epimerisierungsreaktionen des komplex-stabilisierten Diphenyldiarsans werden beschrieben.

**Transition Metal Complexes with  $\text{PhAsH}_2$  and  $\text{Ph}_2\text{As}_2\text{H}_2$  Ligands; Structure and Epimerisation of *meso*- $\text{Ph}_2\text{As}_2\text{H}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$**

Phenylarsine,  $\text{PhAsH}_2$ , reacts with the tetrahydrofuran adducts  $(\text{CO})_5\text{M}(\text{THF})$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) to give the corresponding pentacarbonylmetal complexes  $(\text{CO})_5\text{MAsH}_2\text{Ph}$  (1–3) in good yields. Reaction of  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  with  $\text{PhAsH}_2$ , however, leads to a product mixture from which the binuclear diphenyldiarsane derivative  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PhHAs} - \text{AsHPh})\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  (4) has been isolated. X-ray structure analysis and epimerisation reactions of the complex-stabilized diphenyldiarsane are described.

Als Ausgangssubstanzen für die Darstellung von Arsiniden-Komplexen haben sich Übergangsmetallderivate des Phenylarsins  $\text{LMAsH}_2\text{Ph}$  als geeignet erwiesen<sup>1)</sup>; mit  $\text{LM} = (\text{CO})_5\text{Cr}, (\text{CO})_5\text{Mo}$  und  $(\text{CO})_5\text{W}$  bereitet ihre Darstellung nach (1) keine besonderen Schwierigkeiten.



<sup>1)</sup> G. Huttner und H. G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 454 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 433 (1975).

Die physikalischen Eigenschaften der Komplexe unterscheiden sich nur graduell (Spektren s. Tab. 1).

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 1–3

Verbindung	$\delta$ -Werte <sup>a)</sup>		$\nu_{\text{CO}}$ <sup>b)</sup>	$\nu_{\text{AsH}}$ <sup>c)</sup>	$\delta_{\text{AsH}}$ <sup>c)</sup>
	$\text{C}_6\text{H}_5$	AsH			
$\text{AsH}_2\text{Ph}$	7.2–7.7	3.54		2085 (sst)	965 (m) 711 (sst)
1 $(\text{CO})_5\text{CrAsH}_2\text{Ph}$	7.4–7.9	4.68	2066 (m) 1947 (sst) 1923 (s)	2190 (m) 2140 (m)	965 (m) 773 (st)
2 $(\text{CO})_5\text{MoAsH}_2\text{Ph}$	7.4–7.9	4.67	2076 (m) 1953 (sst) 1925 (s)	2170 (m) 2155 (m)	969 (m) 765 (st)
3 $(\text{CO})_5\text{WAsH}_2\text{Ph}$	7.4–7.9	4.98	2075 (m) 1946 (sst) 1917 (s)	2175 (m) 2165 (m)	968 (m) 773 (st)

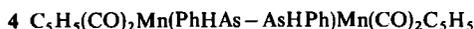
<sup>a)</sup> In  $[\text{D}_6]$ Aceton mit TMS als int. Standard.

<sup>b)</sup> n-Hexan, LiF-Optik.

<sup>c)</sup> KBr, NaCl-Optik.

Während die Darstellung von 1–3 glatt verläuft, läßt sich nach dem gleichen Verfahren mit  $\text{LM} = \text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$  auch nach breiter Variation der Reaktionsbedingungen der erwartete Komplex  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnAsH}_2\text{Ph}$  nicht rein isolieren.

Dagegen kann aus dem Reaktionsgemisch die zweikernige Verbindung 4 in Form luftbeständiger roter Kristalle abgetrennt werden. Die Ausbeuten hängen stark von den Reaktionsbedingungen ab und liegen maximal bei 32%. Im Gegensatz zu freiem  $\text{PhAsH}-\text{HAsPh}$ , das nicht existenzfähig ist<sup>2)</sup>, zersetzt sich der 1,2-Diphenyldiarsan-Komplex 4 erst ab 140°C. Obwohl die Bildung von 1,2-Diphenyldiarsan als Zwischenstufe bei der Hydrolyse von 1,2-Dilithio-1,2-diphenyldiarsan,  $\text{PhAsLi}-\text{LiAsPh}$ , postuliert worden ist<sup>2)</sup>, gelang es uns nicht, auf diesem Wege durch Zusatz von  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  zum Reaktionsgemisch die Verbindung 4 zu erhalten.



Im zweikernigen Komplex 4 bilden die Arsenatome zwei identisch substituierte chirale Zentren. Dementsprechend sollte die Verbindung in drei stereoisomeren Formen auftreten: einer achiralen *meso*-Form und einem dazu diastereomeren chiralen Enantiomerenpaar. Bei der Kristallisation der Verbindung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$  entsteht jedoch ein morphologisch einheitliches Kristallinat, das, wie die Strukturanalyse zeigt, die *meso*-Form enthält.

### Strukturanalyse von 4

Kristalldaten:  $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnAsHC}_6\text{H}_5]_2$  (4), Mol.-Masse 658.18, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1058(1)$ ,  $b = 1148(1)$ ,  $c = 1200(1)$  pm;  $\beta = 120.85(8)^\circ$ ,  $Z = 2$ . Die Zellkonstanten wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer „Syntex-P 21“ durch Anpassungsrechnung für 15 Reflexe mit  $2\theta > 20^\circ$  bestimmt. Auf dem gleichen Gerät wurden im Bereich  $5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$  insgesamt 1040 unabhängige, von Null verschiedene Reflexintensitäten gemessen, die für die Lösung (konventionelle Methoden) und Verfeinerung der Struktur (volle „Kleinste Quadrate“-Matrix) mit dem Strukturlösungsgerät „Syntex-XTL“ verwendet wurden ( $R_1 = 0.042$ ).

<sup>2)</sup> G. Wittig, M. A. Jesatis und M. Gloz, Liebigs Ann. Chem. 577, 1 (1952).

Die erhaltenen Strukturparameter sind in Tab. 2 wiedergegeben; Abb. 1 gibt eine Ansicht des Moleküls, der zugleich die in Tab. 2 verwendete Bezifferung der Atome zu entnehmen ist.

Tab. 2. Strukturparameter von 4

Atom	x/a	y/b	z/c	Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
As	0.4714(1)	0.4864(1)	0.0865(1)	Mn-As	231.9(3)	C(1)-C(2)	132(2)
Mn	0.6144(1)	0.5767(1)	0.2859(1)	Mn-O(1)	210(1)	C(2)-C(3)	153(2)
C(1)	0.832(1)	0.609(1)	0.438(1)	Mn-O(2)	210(1)	C(3)-C(4)	147(2)
C(2)	0.753(1)	0.566(1)	0.468(1)	Mn-O(3)	210(1)	C(4)-C(5)	138(2)
C(3)	0.697(1)	0.460(1)	0.443(1)	Mn-O(4)	215(1)	C(5)-C(1)	134(2)
C(4)	0.752(1)	0.425(1)	0.358(1)	Mn-O(5)	212(1)	As-As	246.0(2)
C(5)	0.834(1)	0.519(1)	0.359(1)	Mn-O(21)	178(1)	C(21)-O(21)	117(1)
C(11)	0.261(1)	0.515(1)	-0.019(1)	Mn-O(22)	177(1)	C(22)-O(22)	116(1)
C(12)	0.209(1)	0.626(1)	-0.051(1)	As-O(11)	194(1)	C-C <sub>Ph</sub>	133(2)-138(2)
C(13)	0.061(1)	0.644(1)	-0.125(1)				
C(14)	-0.034(1)	0.550(2)	-0.165(1)	Atome	Winkel(°)	Atome	Winkel(°)
C(15)	0.018(1)	0.442(1)	-0.134(1)	As-Mn-O(21)	93.5(3)	Mn-O(21)-O(21)	176(1)
C(16)	0.164(1)	0.424(1)	-0.060(1)	As-Mn-O(22)	91.6(3)	Mn-O(22)-O(22)	176(1)
C(21)	0.6200(9)	0.7118(9)	0.2153(9)	O(21)-Mn-O(22)	93.8(5)	Mn-As-As'	120.1(1)
O(21)	0.6290(8)	0.8026(6)	0.1765(7)	Mn-As-O(11)	121.3(3)	As-As'-C(11)	97.2(3)
C(22)	0.4571(9)	0.6152(8)	0.2928(8)				
O(22)	0.3593(7)	0.6434(7)	0.3038(7)				

C111/76, Tab. 2

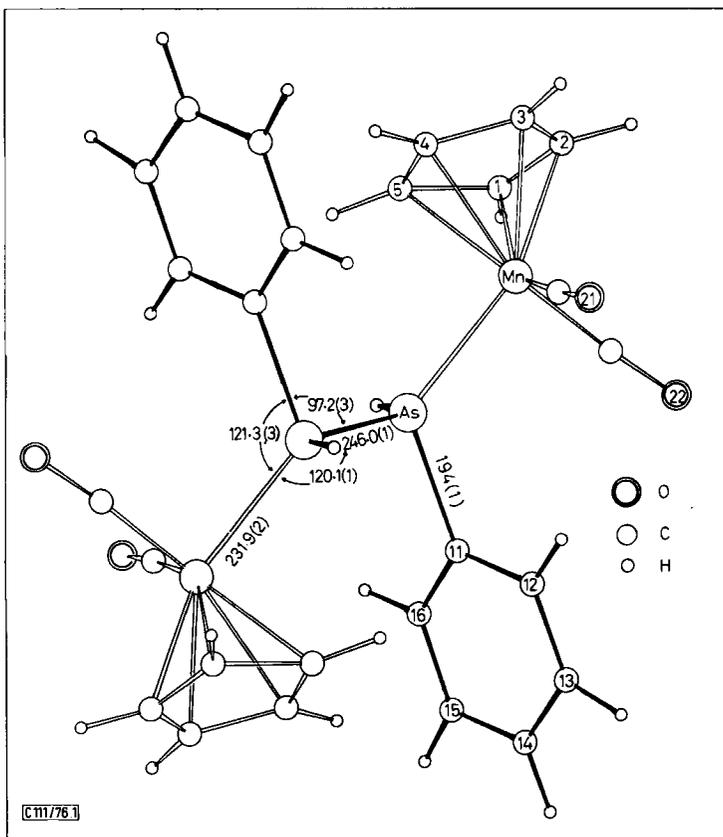


Abb. 1. Die Struktur des Diphenyldiarsan-Komplexes 4

Die Moleküle der aus Methylenechlorid/n-Pentan erhaltenen kristallinen Form von **4** sind zentrosymmetrisch gebaut: Der Mittelpunkt der As–As-Bindung liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. **4** liegt daher in der achiralen *meso*-Form vor.

Die in **4** beobachtete As–As-Bindungslänge entspricht mit 246.0(1) pm den bisher für As–As-Einfachbindungen bekannten Werten: 242.8(8) pm in  $[\text{CH}_3\text{As}]_5$  und 245.6(5) in  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{As}]_6$ <sup>3,4)</sup>. Der Mn–As-Abstand von 231.9(2) pm ist dagegen wesentlich kürzer als der Wert von 269 pm, der aus der Summe der kovalenten Radien von Mn (146 pm<sup>5)</sup>) und As (123 pm =  $0.5 \cdot d_{\text{As-As}}$ ) für eine Mn–As-Einfachbindung folgen würde. Er ist auch deutlich kürzer als die Mn–As-Bindungslänge in  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ <sup>6)</sup>, für die ein Wert von 254 pm beobachtet wurde. 1,2-Diphenyldiarsan ist damit als ein sehr gut rückbindender Ligand ausgewiesen. Die übrigen Bindungsabstände weisen keine Besonderheiten auf.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **4**

In Übereinstimmung mit der morphologischen Einheitlichkeit des aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  erhaltenen **4** zeigen dessen frischbereitete Lösungen in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  nur drei <sup>1</sup>H-NMR-Signale, die den  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  ( $\delta = 3.92$  ppm, s, rel. Intensität 5), den AsH- (5.08 ppm, s, 1) und den  $\text{C}_6\text{H}_5$ -Protonen (7.58 ppm, m, 5) zugeordnet werden können. In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

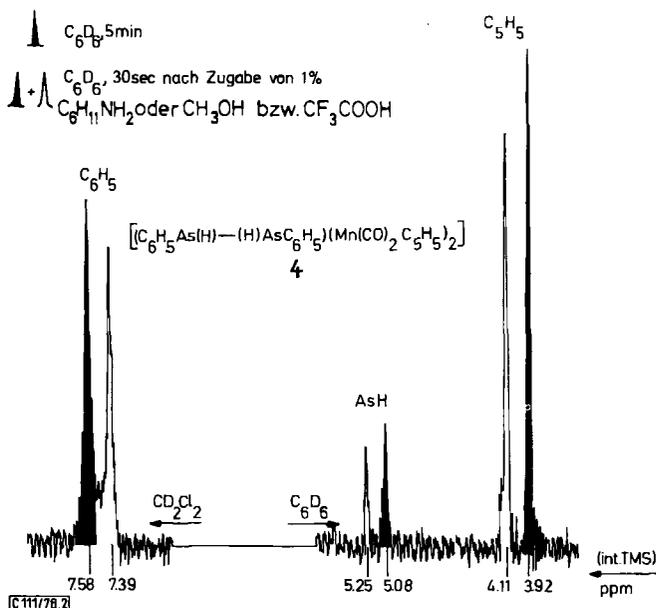


Abb. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** ohne und nach Zusatz von Cyclohexylamin, Methanol oder Trifluoressigsäure

<sup>3)</sup> J. H. Burns und J. Waser, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 859 (1957).

<sup>4)</sup> K. Hedberg, E. W. Hughes und J. Waser, *Acta Crystallogr.* **14**, 369 (1961).

<sup>5)</sup> M. R. Churchill in J. D. Dunitz und J. A. Ibers, *Perspectives in Structural Chemistry*, Bd. 3, S. 126, Wiley, New York-London-Sidney-Toronto 1970.

<sup>6)</sup> H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 1486 (1972).

beobachtet man *zusätzlich* Signale bei 4.11 ppm (s, 5), 5.25 ppm (s, 1) und 7.39 ppm (m, 5). Da **4** aus dieser Lösung quantitativ und analysenrein zurückgewonnen werden kann, gehen die neuen Signale in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nicht auf Zersetzungsprodukte von **4** zurück. Da die Rotation um die As–As- und um die As–Mn-Bindung nach Molekülmodellen sterisch zwar behindert, aber dennoch leicht möglich ist, können diese neuen Signale nicht von einem anderen Rotameren von **4** herrühren, zumal auch zwischen –80 und +60°C keine Änderung der Signalform beobachtet wird.

Aufgrund ihrer Lage (siehe Abb. 2) und ihres Intensitätsverhältnisses von 5 : 1 : 5 lassen sich die neu auftretenden Signale dagegen widerspruchsfrei dem zu *meso*-**4** diastereomeren Enantiomerenpaar von **4** zuordnen.

Aufschluß über den Ablauf der Epimerisierungs-Reaktion geben folgende Beobachtungen: Setzt man frisch bereiteten benzolischen Lösungen von *meso*-**4**, die nur eine Signalgruppe zeigen, 1% einer Base wie Cyclohexylamin oder Methanol zu, so treten augenblicklich die den Diastereomeren von *meso*-**4** zugeordneten <sup>1</sup>H-NMR-Signale auf (Abb. 2).

Zusatz von [D<sub>4</sub>]Methanol bewirkt gleichzeitig ein Verschwinden der AsH-Signale: die am Arsen gebundenen H-Atome werden durch Deuterium ersetzt; die nach Abziehen des Solvens verbleibende Festsubstanz zeigt im IR-Spektrum keine As–H-Absorptionen mehr. Stattdessen treten die Absorptionen der As–D-Gruppe,  $\nu_{\text{As-D}}$  1520,  $\delta_{\text{As-D}}$  570 cm<sup>-1</sup> (KBr), auf.

Ebenso wie beim Zusatz von Basen treten im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum benzolischer Lösungen von **4** auch nach Zugabe von 1% CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H sofort die den Isomeren von *meso*-**4** zugeordneten Signale auf. Zusatz von CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D führt unter Deuterierung am Arsen zum Verschwinden der AsH-Signale. Eine Rein-Isolierung von deuteriertem **4** gelingt hier jedoch nicht, da die Reaktion von **4** mit Säuren unter teilweiser Zersetzung abläuft.

Alle Beobachtungen lassen sich einfach mit der Annahme einer sowohl durch Basen wie auch durch Säuren katalysierten Epimerisierung von **4** deuten.

## Epimerisierung von **4**

### Basen-Katalyse

Wie der H/D-Austausch-Versuch zeigt, können die AsH-Protonen in **4** leicht abdissoziieren. Mit Basen dürfte daher ein am Arsen deprotoniertes Komplex-Anion entstehen, in dem ein Arsenatom nur mehr drei statt der im Neutralkomplex vorhandenen vier Substituenten besitzt (s. Formelschema). Es gleicht damit dem Arsenatom in einem Arsin R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>As mit den Resten R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und R<sup>3</sup> = As(H)(Ph)Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>.

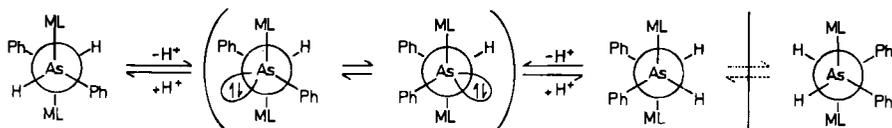
Für Arsine ist die Möglichkeit der Inversion am Arsen nachgewiesen, wobei allerdings in der Regel die Aktivierungsenergien zwischen 30 und 70 kcal mol<sup>-1</sup> liegen<sup>7)</sup>. Mislow und Mitarbb.<sup>7)</sup> konnten nun feststellen, daß die Inversionsbarrieren von Arsinen durch Substituenten mit freien d-Orbitalen, wie etwa SiH<sub>3</sub>, drastisch reduziert werden. So beansprucht die Inversion von Ph(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>As eine Aktivierungsenergie von nurmehr 17.7 kcal mol<sup>-1</sup> 7).

<sup>7)</sup> Zusammenfassung bei J. D. Andose, A. Rank und K. Mislow, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6904 (1974).

*meso*-Form

Anion

Racemat

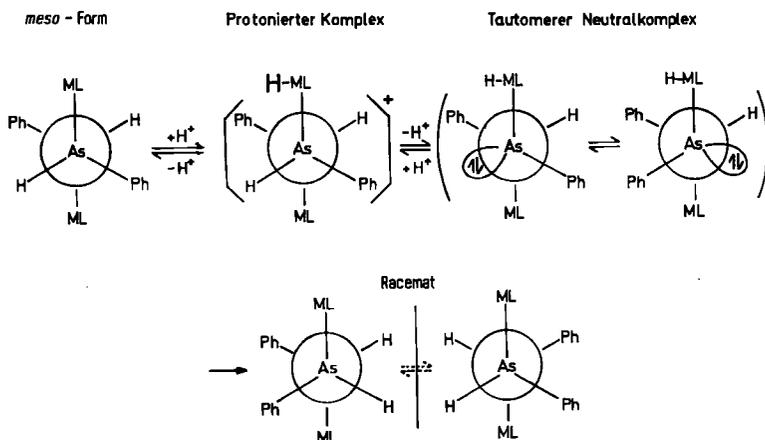


Die offensichtlich sehr niedrige Inversionsbarriere am dreifach koordinierten Arsenatom des Anions von 4 – die Reaktion läuft im NMR-Röhrchen nach Zusatz von Base sofort ab – läßt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Einfluß der ungewöhnlichen Substituenten am Arsenatom zurückführen. Für das Anion von 4 läßt sich eine niedrige Inversionsbarriere auch deshalb erwarten, weil bekannt ist, daß in Arsiniden-Komplexen wie  $\text{PhAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ <sup>1)</sup> trigonal-planar koordiniertes Arsen vorliegt, das durch Metall- $\pi$ -Arsen- $\pi$ -Wechselwirkungen stabilisiert wird<sup>8)</sup>.

Wiederanlagerung eines Protons an das Anion von 4 kann nun entweder zum Ausgangskomplex zurückführen oder ein Diastereomeres der Ausgangsverbindung ergeben (siehe Formelschema). Auf grundsätzlich gleichem Weg können die Enantiomeren untereinander und mit der *meso*-Form im Gleichgewicht stehen.

### Säure-Katalyse

Für die Deutung der säure-katalysierten Epimerisierung von 4 nehmen wir an, daß in einem ersten Schritt ein Proton am Manganatom unter Bildung eines kationischen Komplexes addiert wird (siehe Formelschema). Diese Hypothese wird durch die Beobachtung gestützt, daß  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnPR}_3$ -Komplexe in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  am Metall protoniert werden<sup>9)</sup>.



<sup>8)</sup> G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 455 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 433 (1975).

<sup>9)</sup> A. G. Ginzburg, L. A. Fedorov, P. V. Petrovskii, V. N. Setkina und D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **73**, 77 (1974).

Von der kationischen Zwischenverbindung kann nun das Proton von zwei Zentren wieder abgegeben werden: Vom Metall unter Rückbildung des Ausgangskomplexes oder vom Arsen unter Bildung einer am Metall protonierten, am Arsen aber deprotonierten tautomeren Verbindung. Diese Zwischenverbindung enthält nun ebenfalls ein chirales, mit nur drei Substituenten besetztes Arsen-Zentrum; Inversion an diesem Arsenatom und Wanderung des Protons vom Metall zum Arsen kann dann zu den Diastereomeren des Ausgangskomplexes führen (siehe Formelbild). Diese Deutung wird vor allem durch die beobachtete Deuterierung von **4** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D gestützt.

Zur Erklärung der Beobachtung, daß bei der Kristallisation von **4** aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Pentan ausschließlich *meso-4* erhalten wird, genügt es anzunehmen, daß von den stereoisomeren Formen von **4** die *meso*-Form die kleinste Löslichkeit besitzt. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen nämlich (s. oben), daß auch in Methylenchlorid eine Gleichgewichtsmischung der drei stereoisomeren Formen von **4** vorliegt; bei der Kristallisation wird *meso-4* als die schwerer lösliche Komponente fortlaufend aus dem Gleichgewicht entfernt, so daß im Kristallinat schließlich nur die *meso*-Form von **4** erhalten wird.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln zu Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten müssen unter gereinigtem Stickstoff und unter Verwendung stickstoffgesättigter trockener Lösungsmittel durchgeführt werden.

### 1. PhAsH<sub>2</sub>-Komplexe

Phenylarsin wurde nach Palmer et al.<sup>10)</sup> dargestellt.

a) *Pentacarbonyl(phenylarsin)chrom* (**1**): Eine Lösung von 4.7 g (21.4 mmol) (CO)<sub>6</sub>Cr in 350 ml Tetrahydrofuran wird in einer Duran-Apparatur 5 h mit einer UV-Lampe (Hanau, TQ 50) bestrahlt und anschließend mit 2.46 g (16 mmol) Phenylarsin versetzt. Man läßt 12 h bei 20°C rühren und zieht dann das Solvens bei 1 Torr ab. Es verbleibt ein teils kristalliner, teils viskoser bräunlich gefärbter Rückstand, der in 10 ml n-Pentan aufgeschlämmt und bei -15°C chromatographiert wird (Silicagel, Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, 3% H<sub>2</sub>O; Laufmittel n-Pentan; Säule 10 cm × 3 cm). Mit reinem n-Pentan kann eine breite, schwach grünlichgelb gefärbte Zone eluiert werden. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand durch Lösen in 20 ml n-Pentan und Abkühlen auf -78°C dreimal umkristallisiert. Nach Dekantieren des Lösungsmittels und Trocknen (0°C, 10<sup>-2</sup> Torr) erhält man 4.9 g (66%, bez. auf (CO)<sub>6</sub>Cr) **1** in Form hellgelber Kristalle, Schmp. 43°C.

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>AsCrO<sub>5</sub> (346.1) Ber. C 38.18 H 2.04 Cr 15.02

Gef. C 38.32 H 2.12 Cr 15.10 Mol.-Masse 346 (MS)

b) *Pentacarbonyl(phenylarsin)molybdän* (**2**): Darstellung und Reinigung erfolgen wie bei **1**. 4.5 g (17 mmol) (CO)<sub>6</sub>Mo, 1.3 g (8.5 mmol) Phenylarsin. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 48°C. Ausb. 2.45 g (37%, bez. auf (CO)<sub>6</sub>Mo).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>AsMoO<sub>5</sub> (390.0) Ber. C 33.87 H 1.81 Gef. C 34.01 H 1.93 Mol.-Masse 392 (MS)

<sup>10)</sup> C. S. Palmer und R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1356 (1922).

c) *Pentacarbonyl(phenylarsin)wolfram* (3): Es wird wie bei 1 verfahren. 5.5 g (15.6 mmol)  $(\text{CO})_6\text{W}$ , 1.7 g (11 mmol) Phenylarsin. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 58°C. Ausb. 3.78 g (51% bez. auf  $(\text{CO})_6\text{W}$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{AsO}_5\text{W}$  (477.9) Ber. C 27.64 H 1.48 Gef. C 27.69 H 1.50 Mol.-Masse 478 (MS)

2.  $\mu$ -(1,2-Diphenyldiarsan)-bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] (4): 4.0 g (19.6 mmol)  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$  werden in 350 ml THF gelöst und in einer Duran-Apparatur bei 20°C solange bestrahlt (Hanau, TQ 50), bis sich 15 mmol CO entwickelt haben. Die weinrote Lösung wird auf 150 ml eingeeengt (20°C, 1 Torr) und mit 2.26 g (14.7 mmol) Phenylarsin versetzt. Man läßt 3 h rühren und zieht dann das Lösungsmittel vollständig ab. Unumgesetztes  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$  wird durch Sublimation bei 20°C an einen wassergekühlten Finger zurückgewonnen. Der viskose braunviolette Rückstand wird in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und auf eine auf -30°C gekühlte Chromatographie-Säule (Silicagel, Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, 3%  $\text{H}_2\text{O}$ ; Laufmittel n-Pentan; Säule 20 cm × 2.5 cm) aufgebracht. Mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) läßt sich eine lange, untenviolette, oben braunrote Zone eluieren, die stark verunreinigtes  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnAsH}_2\text{Ph}$  enthält. Der orangerote Diarsin-Komplex 4 verbleibt zum großen Teil auf der Säule. Die oberen 3 cm der Säulenpackung werden abgehebert und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus 3 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 20 ml n-Hexan und Abkühlen auf -78°C erhält man orangefarbenes feinkristallines 4, das nach Trocknen (1 h,  $10^{-2}$  Torr, 20°C) analysenrein ist. Zers.-P. 140°C.

Die Ausbeuten an 4 hängen stark von der genauen Einhaltung der angegebenen Reaktionsbedingungen ab und betragen maximal 32% bez. auf eingesetztes Phenylarsin. Eine Verbesserung der Gesamtausbeute ist möglich, wenn man das aus der braunvioletten Zone gewonnene Produkt mit Luft oxidiert und den dabei entstehenden Diarsin-Komplex 4 wie oben aufarbeitet.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{As}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  (658.2) Ber. C 47.45 H 3.37 Mn 16.69 Gef. C 47.39 H 3.56 Mn 16.29

[111/76]