

Übergangsmetall-substituierte VB-Elementsysteme, XI<sup>1)</sup>

## Ni(CO)<sub>3</sub>-assistierte Cyclisierung von Dimethylantimon(arsen)-Übergangsmetallverbindungen

Peter Panster und Wolfgang Malisch\*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 24. März 1976

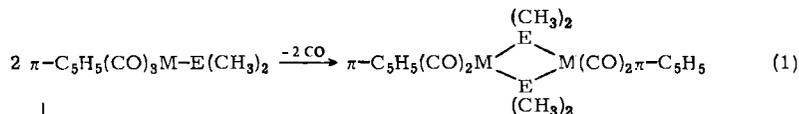
Die VB-Element-Übergangsmetallverbindungen  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  und  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{SbCH}_3$  reagieren mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  bei Raumtemperatur zu den Hetero-Zweikern-Komplexen  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Ni}(\text{CO})_3$  (1) bzw.  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{Sb}(\text{CH}_3)-\text{Ni}(\text{CO})_3$  (2). 1 sowie das entsprechende Antimonderivat ergeben mit einem weiteren Moläquiv. an freiem Ligand in siedendem Methylcyclohexan ausschließlich die Vierringsysteme  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2]_2$  (3–5; E = As, Sb; M = Mo, W). Ein Bildungsmechanismus wird diskutiert.

### Transition Metal Substituted VB Element Systems, XI<sup>1)</sup>

#### Ni(CO)<sub>3</sub>-Assisted Cyclisation of Dimethylantimony(arsenic) Transition Metal Compounds

The VB element transition metal compounds  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  and  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{SbCH}_3$  react with  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  at room temperature to give the hetero dinuclear complexes  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Ni}(\text{CO})_3$  (1) and  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{Sb}(\text{CH}_3)-\text{Ni}(\text{CO})_3$  (2). 1 as well as the corresponding antimony derivative exclusively yield with a further mole of free ligand in boiling methylcyclohexane the four-membered ring systems  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2]_2$  (3–5; E = As, Sb; M = Mo, W). A mechanism of formation is discussed.

Komplexen der Zusammensetzung  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2$  (M = Mo, W; E = P, As) sollte unter normalen Bedingungen nur eine geringe Existenzfähigkeit zukommen<sup>2)</sup>. Detaillierte Untersuchungen erbrachten jetzt, daß eine Aggregation dieser Spezies nach (1), die bislang allgemein als Ursache ihrer Instabilität angesehen wurde, lediglich im Falle der Phosphorverbindung bei Raumtemperatur spontan abläuft<sup>3)</sup>.



E	M
P	Mo, W
As	Mo

<sup>1)</sup> Vorgetragen: VII. International Conference on Organometallic Chemistry, Veredig 1975; W. Malisch und P. Panster, Abstracts of Papers, S. 174; X. Mitteil.: P. Panster und W. Malisch, Chem. Ber. 109, 2112 (1976).

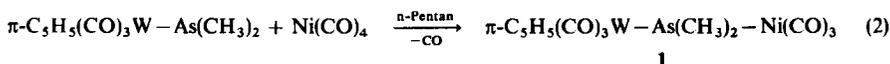
<sup>2)</sup> R. G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963).

<sup>3)</sup> W. Malisch, M. Kuhn und P. Panster, unveröffentlicht.

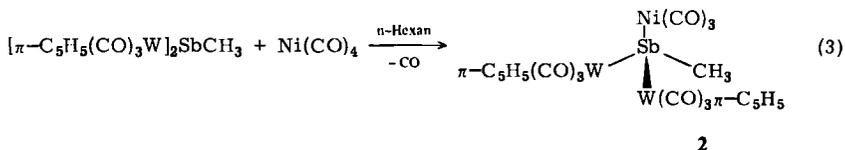
Innerhalb der Arsenreihe<sup>4)</sup> läßt sich dagegen bereits die Umwandlung des Arsen-Wolframkomplexes auch bei mehrstündiger Behandlung in siedendem Toluol nicht erzwingen<sup>5)</sup>. Entsprechendes gilt ungeachtet der Natur der metallischen Gruppierung für die kürzlich synthetisierten Antimonvertreter<sup>5)</sup>. Diese Befunde weisen auf ein in der Reihe M–P, M–As, M–Sb zunehmend ungünstigeres Verhältnis von VB-Elementbasizität und M–CO-Bindungsaktivität hin, was wir hauptsächlich als Konsequenz eines reduzierten Donorvermögens des VB-Elementatoms deuten. Unzureichende Reaktivität dieses Zentrums sollte sich durch eine leichtere Substituierbarkeit der Kohlenmonoxideinheiten ausgleichen lassen, womit u. U. auch bei den bezüglich (1) inaktiven VB-Element-Übergangsmetallsystemen die Voraussetzungen für einen intermolekularen Substitutionsprozeß gegeben wären.

## Ergebnisse

Eine Aktivierung übergangsmetallierter Arsine und Stibine im angesprochenen Sinne läßt sich durch deren koordinative Fixierung an Carbonylmetallverbindungen erreichen<sup>5–8)</sup>. Für die Weiterreaktion der resultierenden Arsen- bzw. Antimon-verbrückten Zweikernkomplexe zu den cyclischen Systemen ist jedoch gleichzeitig die leichte Ablösbarkeit der aktivierenden Metallgruppierung erforderlich. Mit der Ni(CO)<sub>3</sub>-Einheit haben wir jetzt ein Metallcarbonylfragment gefunden, das beide Kriterien hinreichend erfüllt<sup>9)</sup>, dessen Einführung darüber hinaus durch Umsetzung von Ni(CO)<sub>4</sub> mit den freien monometallierten Basen bereits unter relativ milden Bedingungen möglich ist.



Im Prinzip gleichartig reagieren auch noch die sterisch anspruchsvolleren Stibine vom Bismetalltyp<sup>10)</sup>; ihre Tendenz zur Kohlenmonoxidverdrängung erscheint allerdings reduziert.



1 verhält sich in Lösung gegenüber weiterer, auch überschüssiger Arsinbase bis 80°C indifferent. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt aber rasch Bildung von elementarem Nickel. Die Lösung selbst enthält nach dem Verbrauch von exakt einem Moläquiv. Arsinbase neben Ni(CO)<sub>4</sub> (IR-spektroskopischer Nachweis) ausschließlich das Arsen-Wolfram-Vierringsystem 3.

<sup>4)</sup> W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 84 (1974).

<sup>5)</sup> W. Malisch und P. Panster, *J. Organomet. Chem.* **99**, 421 (1975).

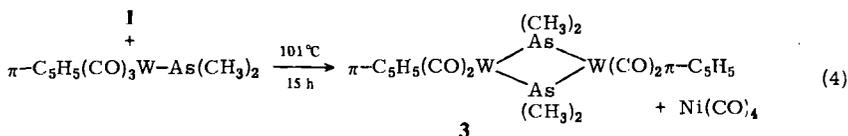
<sup>6)</sup> W. Malisch und P. Panster, *Chem. Ber.* **108**, 716 (1975).

<sup>7)</sup> P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.* **109**, 692 (1976).

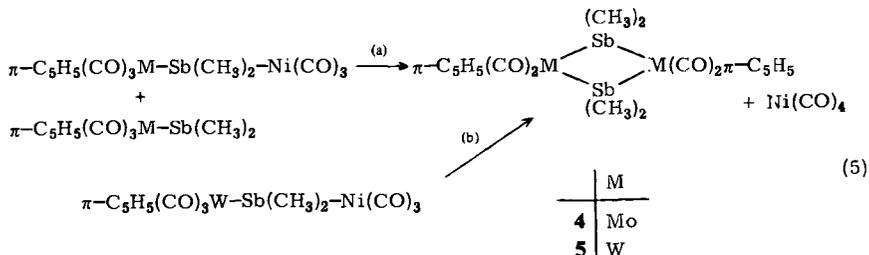
<sup>8)</sup> W. Malisch und P. Panster, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 229 (1975).

<sup>9)</sup> Anhaltspunkte für ein solches Verhalten konnten wir bereits früher den Massenspektren von Komplexen des Typs  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2-\text{Ni}(\text{CO})_3$  entnehmen<sup>5)</sup>.

<sup>10)</sup> W. Malisch und P. Panster, *Chem. Ber.* **108**, 700 (1975).



Die Reaktion nach (4) läßt sich in praktisch unveränderter Form zur Synthese der analogen Antimon-Übergangsmetallheterocyclen ausnutzen (a), von denen einer (5) auch unmittelbar durch Erwärmen des reinen Zweikernsystems<sup>5)</sup> in Methylcyclohexan gewonnen wurde (b).



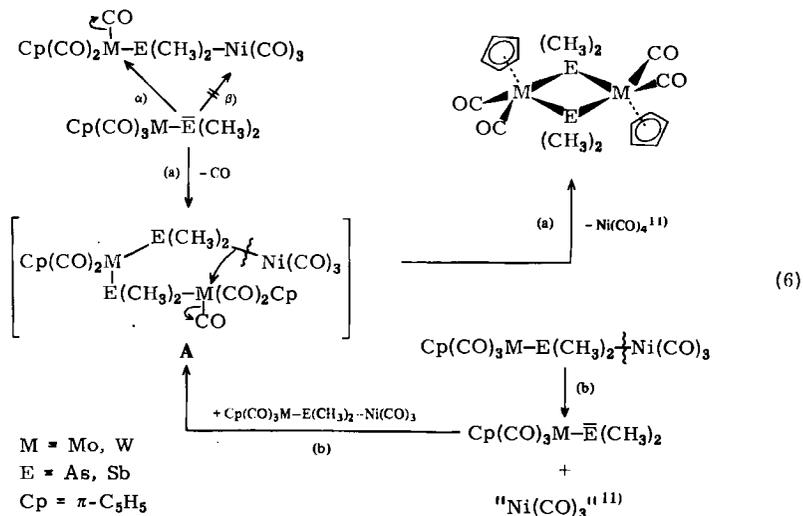
Die kristallinen Heterocyclen 3–5 sind in fester Form luftstabil. Sie sind thermisch deutlich stabiler als die Ausgangskomplexe, lösen sich kaum in acyclischen Kohlenwasserstoffen, mäßig in cyclischen, gut in Benzol und THF. Die deutliche Löslichkeitsabnahme gegenüber den einfach verbrückten Mehrkernsystemen 1 und 2 dürfte in erster Linie auf die Anwesenheit von nunmehr zwei „Oniumstruktureinheiten“ pro Molekül zurückzuführen sein.

Umsetzung der Dreikernspezies 2 mit ihrem freien übergangsmetallierten Liganden resultiert in keinem definierten Cyclisierungsvorgang. Die Einführung einer zweiten Ligandeneinheit am Nickelatom ist dabei ebensowenig zu beobachten.

## Diskussion des Reaktionsverlaufs

Von den beiden der metallierten Base prinzipiell gegebenen Möglichkeiten einer Kohlenmonoxid-Substitution am Heterozweikernkomplex eignet sich die Reaktion nach  $\alpha$ ) ungleich besser zur Erklärung der nachgewiesenen Produkte. Da ein solcher Vorgang am freien Ligandensystem, wie eingangs hervorgehoben, als einleitender Schritt der Aggregation dieser Spezies auch unter schärferen Bedingungen nicht realisierbar ist, muß die erhöhte Substitutionsempfindlichkeit auf die Anwesenheit der  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Gruppierung zurückgeführt werden. Eindeutige Hinweise für ihre aktivierende Assistenz ergeben sich aus den spektroskopischen Daten (vgl. spektroskopische Charakterisierung).

Die Dreikernspezies A konnte auch spektroskopisch nicht nachgewiesen werden und wird demnach rasch durchlaufen. Ihre Cyclisierung unter  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Eliminierung setzt das Lösen der Nickel-E-Bindung voraus, was unter den Bedingungen der Reaktion ohne weiteres möglich ist. Dies beweist die direkte Umwandlung der  $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Spezies in das Vierringssystem nach (6b), die mit Sicherheit zunächst die Erzeugung freien Stibins verlangt, während der weitere Reaktionsablauf mit dem von (6a) identisch sein sollte.



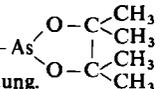
Eine Diskussion der Alternativreaktion  $\beta$ ) – Substitution am Ni(CO)<sub>3</sub>-Rest – erscheint selbst für den Fall eines nur kurzzeitigen Auftretens der dann entstehenden L<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>2</sub>-Spezies aus den folgenden Gründen wenig sinnvoll. Vollständige Überführung in das Disubstitutionsprodukt würde hinsichtlich einer Vierringbildung ebenfalls die Dissoziation einer Ligand-Nickelbindung verlangen („LNi(CO)<sub>2</sub>“ + L) und damit, was die weitere Reaktion anbelangt, zu praktisch den gleichen Verhältnissen wie in (6a) führen. Ein Angriff des freien Liganden am L<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>2</sub>-System in der hier beschriebenen Art und Weise sollte wesentlich langsamer ablaufen als derselbe Schritt in (6a), da die Ni(CO)<sub>2</sub>-Einheit im Vergleich zum Ni(CO)<sub>3</sub>-Fragment weniger aktivierend ist und ihre Einflußnahme sich zudem auf zwei metallierte VB-Elementliganden verteilen würde.

Das Mißlingen der Cyclisierungsreaktion bei der Umsetzung der Dreikernspezies 2 mit ihrem korrespondierenden freien Stibin läßt sich als Hinweis für die Existenz einer Zwischenstufe vom Typ A werten, deren Ausbildung bei zu hoher Raumerfüllung, dies dürfte im Falle dieser Reaktandenkombination zutreffen, unterbleibt<sup>12)</sup>.

(6) illustriert nach unserer Meinung ein generelles Reaktionsverhalten metallocarbonylfixierter VB-Element-Übergangsmetallbasen und erklärt beispielsweise zwanglos die beobachtete Produktbildung bei der thermischen<sup>3)</sup> oder photolytischen Behandlung<sup>13)</sup> von Komplexen der Form M'-E(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-M(CO)<sub>5</sub> [E = P, As, Sb; M = Cr, Mo, W; M' =  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>Mo(W), (CO)<sub>5</sub>Mn(Re), Co(CO)<sub>4</sub>]. Dabei sorgt die teilweise auch

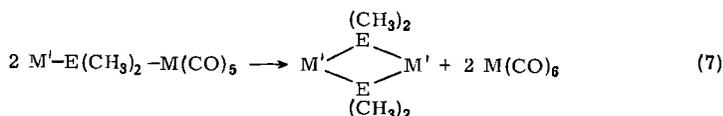
<sup>11)</sup> Ni(CO)<sub>4</sub> kann sowohl durch CO-Übertragung auf das Ni(CO)<sub>3</sub>-Fragment als auch durch dessen Disproportionierung entstanden sein [4Ni(CO)<sub>3</sub> → 3Ni(CO)<sub>4</sub> + Ni]. Eine zweifelsfreie Entscheidung läßt sich bei den zur Cyclisierung notwendigen Temperaturen nicht treffen, da diese bereits auch zur Eigenzersetzung des Ni(CO)<sub>4</sub> ausreichen.

<sup>12)</sup> Ähnliche Erfahrungen konnten wir mit dem großvolumigen Übergangsmetall-VB-Element-

system  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>3</sub>W-As  machen. W. Malisch, M. Kuhn und P. Panster, Publikation in Vorbereitung.

<sup>13)</sup> W. Ehrh und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2550 (1973).

massenspektroskopisch ausgewiesene Abstufung der Übergangsmetall-VB-Elementbindungsstärken  $M'-E > (CO)_5M-E$  für das intermediäre Auftreten von freiem Ligand, während die Labilität der CO-Liganden von  $M'$  die entscheidende Triebkraft der weiteren Zersetzung zu Hexacarbonylmittel und dem anorganischen Heterocyclus darstellt.



### Spektroskopische Charakterisierung

Die  $^1H$ -NMR- und IR-Daten der einfach und doppelt verbrückten Zweikernsysteme sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zur Verdeutlichung des koordinativen Effekts, der entscheidenden Ursache des Cyclisierungsvorgangs, sind die spektroskopischen Werte, die den freien und koordinierten Zustand der Arsenbase charakterisieren, einander gegenübergestellt.

	$^1H$ -NMR [ppm]	$\pi-C_5H_5(CO)_3W - \bar{As}(CH_3)_2$	IR [ $cm^{-1}$ ]		
	$\delta_{C_5H_5}$	$\delta_{CH_3}$	$\nu_{C \equiv O}$		
Unkoordiniert <sup>4)</sup>	4.00	0.95	1995	1923	1906
Koordiniert (1)	4.65	1.49	2014	1947	1928
	(C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )				(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )

Tab. 1.  $^1H$ -NMR- und IR-spektroskopische Daten der VB-Element-Übergangsmetallsysteme 1–5

	$^1H$ -NMR <sup>a)</sup>		$\nu_{C \equiv O}$ [ $cm^{-1}$ ] <sup>b)</sup>		
	$\delta_{C_5H_5}$	$\delta_{CH_3}$			
1	4.65 (s, 5H)	1.49 (s, 6H)	2064 (st) <sup>c)</sup> 1947 (st)	2014 (sst) 1928 (sst)	1994 (st) <sup>c)</sup> 1983 (st) <sup>c)</sup>
2	4.82 (s, 10H)	2.03 (s, 3H)	2055 (m) <sup>c)</sup> 1937 (m)	2013 (sst) 1926 (m)	1998 (st) <sup>d)</sup> 1909 (m)
3	4.98 (s, 10H)	1.64 (s, 12H)	1931 (Sch)	1921 (sst)	1849 (sst)
4	4.82 (s, 10H)	1.23 (s, 12H)	1942 (Sch)	1921 (sst)	1860 (sst)
5	4.95 (s, 10H)	1.40 (s, 12H)	1937 (s)	1915 (sst)	1850 (sst)

<sup>a)</sup> Chemische Verschiebungen [ppm] zu niederen Feldstärken, bezogen auf TMS (int.); Lösungsmittel C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

<sup>b)</sup> 0.1-mm-NaCl-Flüssigkeitsküvetten: 1, 2 in Cyclohexan, 3–5 in THF. Polystyrol-Eichung (1601.4  $cm^{-1}$ ) (sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter).

<sup>c)</sup> Absorptionen des Ni(CO)<sub>3</sub>-Fragments.

<sup>d)</sup> Absorption des Stibinliganden und des Ni(CO)<sub>3</sub>-Fragments.

Niederfeldveränderung der  $^1H$ -NMR-Signale und hochfrequente Verschiebung der Carbonylvalenzschwingungsabsorptionen weisen auf eine deutliche Abnahme der W–CO-Bindungsstärke als Folge der Beanspruchung des VB-Elementelektronenpaares. Bei den Antimonvertretern findet man Entsprechendes <sup>5)</sup>. Für die Ni(CO)<sub>3</sub>-Einheit von 1 und 2 werden drei intensive CO-Banden registriert (A<sub>1</sub> und 2 E). Die Aufspaltung von

E [1994, 1983 (1); 1998, 1980 (2)] erklärt sich aus einer Symmetrierniedrigung, die wahrscheinlich durch den hohen Raumbedarf der Übergangsmetall-Arsen(Antimon)liganden verursacht wird.

Aufgrund der  $^1\text{H-NMR}$ -Parameter existieren **3**–**5** unter den Bedingungen der Aufnahme ausschließlich in der in Gleichung (6) skizzierten *trans*-Form. Der langwellige Charakter ihrer  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen ist typisch für Systeme der Form  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{LM}-\text{E}(\text{CH}_3)_2$  [ $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}; \text{L} = \text{P}(\text{CH}_3)_3, \text{As}(\text{CH}_3)_3$ ]<sup>3)</sup>, unter die die Vierringcyclen als ein Spezialfall einzuordnen sind. Ihre hohe Stabilität spiegelt sich auch in den Massenspektren wider, nach denen einfach und sogar zweifach positiven Ionen mit intaktem  $\text{W}_2\text{As}_2$ -Kernstück eine relativ hohe Beteiligung am Gesamtionenstrom zukommt. Von den Substituenten werden CO und das  $\text{CH}_3$ -Fragment wesentlich leichter eliminiert als die Cyclopentadienleinheit (vgl. Massenspektrum von **3**).

Herrn Prof. Dr. M. Schmidt danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln. Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu großem Dank verpflichtet.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter trockenem und nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. Die analytischen Bestimmungen wurden von Frau E. Ullrich im Mikrolaboratorium des hiesigen Instituts durchgeführt.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T 60, TMS int. Standard. – Massenspektren: Varian MAT SM 1-BH. – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 457. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare), unkorrigiert.

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{W})-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ <sup>5)</sup>,  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{SbCH}_3$ <sup>10)</sup>,  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ <sup>4)</sup> und die komplexen Derivate  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}(\text{W})-\text{Sb}(\text{CH}_3)_2-\text{Ni}(\text{CO})_3$ <sup>5)</sup> wurden von uns kurzlich beschrieben.

*Tricarbonyl{dimethyl[tricarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)wolframio]arsin}nickel(0)* (**1**): 0.38 g (2.23 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  werden zu einer Lösung von 0.96 g (2.19 mmol)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  in 70 ml absol. Pentan gegeben und das Reaktionsgemisch 36 h bei 25°C gerührt. Unlösliche Reaktionsprodukte werden abgefrittet und der Zweikernkomplex **1** direkt aus der Lösung durch Abkühlen auf –20 bis –30°C gewonnen. Ausb. 1.14 g (90%); Schmp. 77–79°C (orangegelbe Blättchen).

*Tricarbonyl{methylbis[tricarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)wolframio]stibin}nickel(0)* (**2**): 0.99 g (1.23 mmol)  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2\text{SbCH}_3$  und 0.22 g (1.29 mmol)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  in 60 ml n-Hexan werden 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wird auf 40–50°C erhitzt und anschließend sofort von schwerlöslichen Bestandteilen befreit. Beim Erkalten kristallisiert **2** aus, das aus n-Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 0.58 g (50%); Schmp. 116–118°C (Zers.) (rotbraune Nadeln).

### Darstellung der doppelt VB-Element-verbrückten Zweikernkomplexe **3**–**5**

*Verfahren A* (Allgemeine Arbeitsvorschrift): Das Zweikernsystem  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2-\text{Ni}(\text{CO})_3$  und die äquimolare Menge an freier Übergangsmetall-VB-Elementbase  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{E}(\text{CH}_3)_2$  werden in 50 ml Methylcyclohexan 15 h zum Sieden erhitzt, wobei elementares Nickel und  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  (IR-spektroskopischer Nachweis) gebildet werden. Die Reaktionslösung wird in der Siedehitze abgefrittet, der feste Rückstand mehrmals mit heißem Methylcyclohexan extrahiert und der beim Erkalten anfallende Vierringcyclus durch Umlösen aus Cyclohexan (**3**, **4**) bzw. Benzol/Cyclohexan (1 : 1) (**5**) gereinigt (Tab. 2 und 3).

Tab. 2. Ansätze und Ausbeuten bei der Darstellung der Zweikernkomplexe 3--5  
 $[L = \pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M} - \text{E}(\text{CH}_3)_2]$ 

E M	L g mmol	(CO) <sub>3</sub> NiL g mmol	Produkt	Ausb. g (%)	Scmp. Aussehen
As	0.63	0.84	Bis( $\mu$ -dimethylarsin)-bis[di-carbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)-wolfram(II)]	0.54	305–307°C (Zers.) ziegelrote Blättchen
W	1.45	1.45		3 (45.5)	
Sb	0.60	0.81	Bis( $\mu$ -dimethylstibin)-bis[di-carbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)-molybdän(II)]	0.33	ab $\approx$ 255°C Zers. violettrote Blättchen
Mo	1.50	1.50		4 (29.8)	
Sb	0.67	0.87	Bis( $\mu$ -dimethylstibin)-bis[di-carbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)-wolfram(II)]	0.48	ab $\approx$ 280°C Zers. metallischrote Nadeln
W	1.39	1.39		5 (37.9)	

Verfahren B: 677 mg (1.08 mmol)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W} - \text{Sb}(\text{CH}_3)_2 - \text{Ni}(\text{CO})_3$  werden in 35 ml Methylcyclohexan unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Solvens i. Ölpumpenvak. wird der schwarze Rückstand mit 25 ml siedendem THF extrahiert und kristallines 5 durch Abkühlen auf Raumtemp. gewonnen. Ausb. 170 mg (34.5%).

Tab. 3. Summenformeln, Mol.-Massen und analytische Daten der Komplexe 1–5

	Summenformel	Mol.-Masse <sup>a)</sup>		Analyse		Gef.	
		Ber.	Gef.	Ber.	C	H	C
1	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> AsNiO <sub>6</sub> W	580.7	580	26.89	1.91	26.97	1.96
2	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> NiO <sub>9</sub> SbW <sub>2</sub>	945.5	944	25.41	1.39	25.05	1.55
3	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> As <sub>2</sub> O <sub>4</sub> W <sub>2</sub>	819.9	820	26.37	2.71	26.48	2.81
4	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub>	737.8	740	29.31	3.01	29.47	3.09
5	C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> Sb <sub>2</sub> W <sub>2</sub>	913.6	912	23.67	2.43	23.77	2.52

<sup>a)</sup> Massenspektroskopisch bestimmt. Massenzahlen bezogen auf Isotopen größter Häufigkeit: <sup>58</sup>Ni, <sup>98</sup>Mo, <sup>121</sup>Sb, <sup>184</sup>W.

Massenspektrum von 3 [70 eV, 100°C; Fragment, *m/e* (rel. Int. in %): Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup> 820 (36), Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>W<sub>2</sub>AsMe<sub>3</sub><sup>+</sup> 805 (1), Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup> 792 (5), Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup> 777 (1), Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup> 764 (100), Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup> 749 (8), Cp<sub>2</sub>(CO)W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup> 736 (46), Cp<sub>2</sub>(CO)W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup> 721 (70), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>4</sub><sup>+</sup> 708 (8), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup> 693 (67), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>2</sub><sup>+</sup> 678 (35), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sup>+</sup> 663 (68), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub><sup>+</sup> 648 (29), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>AsMe<sub>2</sub><sup>+</sup> 603 (17), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>AsMe<sup>+</sup> 588 (69), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sup>+</sup> 573 (28), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub><sup>+</sup> 498 (7), Cp(CO)<sub>2</sub>WAsMe<sub>2</sub><sup>+</sup> 410 (8), Cp<sub>2</sub>(CO)W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>3</sub><sup>+</sup> 360.5 (2), Cp(CO)<sub>3</sub>W<sup>+</sup> 333 (7), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Me<sub>2</sub><sup>+</sup> 331.5 (8), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>AsMe<sub>2</sub><sup>+</sup> 294 (12), Cp<sub>2</sub>W<sub>2</sub>As<sup>2+</sup> 286.5 (8), CpW<sup>+</sup> 249 (11), Cp(CO)<sub>3</sub>W<sup>2+</sup> 166.6 (3), CpW<sup>2+</sup> 124.5 (4) (Massenzahlen bezogen auf das Isotop <sup>184</sup>W).

[124/76]