

Darstellung und Reaktionen von Dimethylarsin-Metallcarbonylkomplexen

Peter Umland und Heinrich Vahrenkamp*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 5. November 1976

Die Umsetzung von Dimethylarsin mit Metallcarbonylen liefert die funktionellen Komplexe $M - As(CH_3)_2H$ (2) mit $M = (CO)_5Cr, (CO)_5Mo, (CO)_5W, C_5H_5(CO)_2Mn, (CO)_4Fe, (CO)(NO)_2Fe, (CO)_2(NO)Co$ und $(CO)_3Ni$. Diese lassen sich durch Luft zu den Zweikernkomplexen $M - As(CH_3)_2 - As(CH_3)_2 - M$ (3) oxidieren, die auch aus den Metallcarbonylen und Tetramethyldiarsin zugänglich sind. An ausgewählten Beispielen werden die Methylierung, Dehydrierung, Metallierung und Halogenierung der Komplexe 2 beschrieben.

Preparation and Reactions of Dimethylarsine Metal Carbonyl Complexes

The reaction of dimethylarsine with metal carbonyls yields the functional complexes $M - As(CH_3)_2H$ (2) with $M = (CO)_5Cr, (CO)_5Mo, (CO)_5W, C_5H_5(CO)_2Mn, (CO)_4Fe, (CO)(NO)_2Fe, (CO)_2(NO)Co$, and $(CO)_3Ni$. They can be oxidized by air to the dinuclear complexes $M - As(CH_3)_2 - As(CH_3)_2 - M$ (3) which are also accessible from the metal carbonyls and tetramethyldiarsine. For selected examples the methylation, dehydrogenation, metalation, and halogenation of the complexes 2 are reported.

Reaktionen an Liganden in Übergangsmetallkomplexen gewinnen zunehmend an Bedeutung^{1, 2)}. Bei komplexgebundenen Phosphenen und Arsenen kann die Reaktivität dabei in einem freien Elektronenpaar, einer Aminogruppe, einem Halogensubstituenten, einer Trimethylsilylgruppe und in der P(bzw. As)–H-Bindung liegen²⁾. Komplexe mit P–H-haltigen Liganden haben sich weiterhin als gut geeignet zur Synthese der uns interessierenden Verbindungen mit Metall-Metall-Bindung erwiesen. Bei diesen Synthesen wird jeweils die P–H-Bindung gespalten^{3–5)}.

Da bekannt ist, daß in freien Arsenen sich die As–H-Bindungen leichter spalten lassen als die P–H-Bindungen in freien Phosphenen^{6, 7)}, erwarten wir von Komplexen mit As–H-Liganden auch erhöhte Reaktivität. Wir haben deshalb eine systematische

¹⁾ Vgl. J. P. Collman, *Transition Met. Chem.* **2**, 1 (1966).

²⁾ Vgl. C. S. Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.* **73**, 137 (1974).

³⁾ Vgl. K. Yasufuku und H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1502 (1973).

⁴⁾ B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi und D. T. Thompson, *Chem. Commun.* **1968**, 1506.

⁵⁾ P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **11**, 1609, 1615 (1972).

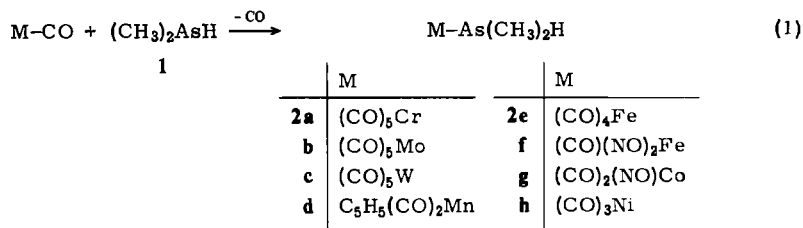
⁶⁾ J. D. Smith in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Bd. 2, S. 633, Pergamon Press, Oxford 1973.

⁷⁾ K. H. Linke und W. Brandt, *Angew. Chem.* **87**, 671 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 643 (1975).

Studie von Metallkomplexen mit primären und sekundären Arsinen als Liganden begonnen, aus der wir im folgenden über Metall-Carbonyl-Komplexe des Dimethylarsins (**1**) berichten.

Darstellung der Komplexe

Die Dimethylarsinkomplexe **2** wurden alle gemäß Gl. (1) durch Substitution einer CO-Gruppe durch **1** aus den einfachen Metall-Carbonyl-Komplexen gewonnen. Das Darstellungsverfahren war dabei die indirekte photochemische Methode⁸⁾ für **2a, b** und **c**, die direkte photochemische Methode⁹⁾ für **2d** und die thermische Umsetzung¹⁰⁻¹³⁾ für **2e, f, g** und **h**. Die Komplexe **2** für $M = C_5H_5(CO)_3V$ und $C_5H_5(CO)Co$ ließen sich nach den gebräuchlichen Verfahren^{9, 14)} nicht gewinnen, die Komplexe **2b, d** und **h** konnten nicht ganz analysenrein erhalten werden.



Die farblosen bis gelbroten Komplexe **2** sind zumeist flüssig. Sie sind thermisch stabil genug, so daß **2a-e** im Hochvakuum destilliert werden können. Nur **2h** unterliegt in Abwesenheit eines Überschusses von $Ni(CO)_4$ oder **1** einem Zerfall in Ni , $Ni(CO)_4$ und **1**. Die sehr große Luftempfindlichkeit der Komplexe **2** wurde bei der unten beschriebenen Synthese der Zweikern-Kakodylkomplexe **3** ausgenutzt.

IR- und NMR-Spektroskopie erlaubten eine leichte Identifizierung der Verbindungen. Im NMR-Spektrum zeigen **2a-h** das Dublett für die $AsCH_3$ -Gruppen und das Septett für das arsengebundene H-Atom. Charakteristisch sind dabei die mit der Komplexbindung einhergehende deutliche Tieffeldverschiebung des AsH -Signals im Vergleich zum freien **1** und die Verkleinerung der $HCAH$ -Kopplungskonstanten von 6,8 auf 5,8 Hz (Tab. 1).

In den IR-Spektren liegen die CO- und NO-Valenzschwingungen an den Stellen, wo man sie auf Grund der Erfahrung mit Vergleichskomplexen, etwa des Triphenylphosphins, erwartet. Zusätzlich werden bei erhöhter Konzentration die $As-H$ -Valenzschwingungen im Bereich um 2100 cm^{-1} sichtbar (Tab. 1). Im Vergleich zur Lage der $\nu(As-H)$ -Bande von freiem **1** bei 2062 cm^{-1} sind sie erwartungsgemäß¹⁵⁾ zu höheren Wellenzahlen verschoben.

⁸⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

⁹⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2813 (1967).

¹⁰⁾ W. M. Douglas und J. K. Ruff, J. Chem. Soc. A **1971**, 3558.

¹¹⁾ D. W. McBride, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, Inorg. Chem. **1**, 386 (1962).

¹²⁾ W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber. **96**, 1643 (1963).

¹³⁾ L. S. Meriwether und M. L. Fiene, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4200 (1959).

¹⁴⁾ R. B. King, Inorg. Chem. **5**, 82 (1966).

¹⁵⁾ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Heidelberg 1966.

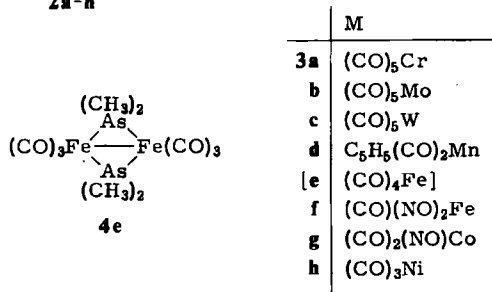
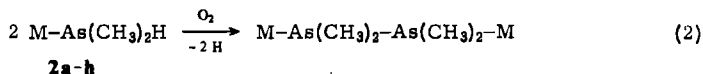
Tab. 1. NMR- (ppm, Benzol, int. TMS) und IR-Spektren (Cyclohexan, cm^{-1}) der Komplexe 2

M	Komplex	$\delta(\text{AsCH}_3)$	$\delta(\text{AsH})$	J [Hz]	$\nu(\text{AsH})$	$\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{NO})$
$(\text{CO})_5\text{Cr}$	2a	0.74	2.72	5.8	2128 ss	2062 s, 1945 sst
$(\text{CO})_5\text{Mo}$	b	0.80	2.73	5.8	2134 ss	2071 s, 1951 sst
$(\text{CO})_5\text{W}$	c	0.80	2.80	5.8	2134 ss	2072 s, 1944 sst
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}^{\text{a)}$	d	0.90	3.33	5.8	2088 ss	1943 sst, 1882 sst
$(\text{CO})_4\text{Fe}$	e	0.72	2.88	5.8	2146 ss	2051 m, 1980 m, 1947 sst
$(\text{CO})(\text{NO})_2\text{Fe}$	f	0.72	2.77	5.8	2145 ss	2005 st, 1760 st, 1728 sst
$(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Co}$	g	0.80	2.88	5.8	2145 ss	2035 st, 1981 sst, 1768 st
$(\text{CO})_3\text{Ni}$	h	0.72	2.74	6.0	2125 ss	2069 m, 1997 sst
freies $(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$		0.83	2.40	6.8		

^{a)} $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 4.06$.

Luftoxidation zu den Kakodylkomplexen

Als Demonstration der Reaktivität der Dimethylarsinkomplexe 2 und als ein Hilfsmittel zu ihrer Charakterisierung erwies sich ihre Umsetzung mit Luftsauerstoff. Mit Ausnahme von 2e, das zu 4e reagierte, lieferten sie bei geeigneter Versuchsführung gemäß Gl. (2) die Kakodylkomplexe 3.



Die Luftempfindlichkeit der Komplexe 2 ordnet diese in die drei Gruppen 2a–c (langsame Reaktion), 2f–h (schnelle Reaktion) und 2d und e (Folgereaktionen) ein. Da neben der Reaktion nach (2) immer auch teilweise oxidative Zerstörung der Komplexe 2 auftrat, besteht keine Beziehung zwischen ihrer Reaktivität und den Ausbeuten der Komplexe 3. 3d und h konnten bei den Luftoxidationen aus 2d und h zwar spektroskopisch nachgewiesen, aber nicht analysenrein isoliert werden. Bekannt sind bis jetzt die Kakodyl-Zweikernkomplexe 3a¹⁶⁾, 3b, c¹⁷⁾ und 3d¹⁸⁾.

Um die neuen Komplexe 3f und g sowie die nicht rein isolierbaren Komplexe 3d und h zu sichern, wurden sie auf einem zweiten Wege dargestellt. Dazu diente die direkte

¹⁶⁾ R. G. Hayter, Inorg. Chem. 3, 711 (1964).

¹⁷⁾ J. Chatt und D. A. Thornton, J. Chem. Soc. 1964, 1005.

¹⁸⁾ R. G. Hayter, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1977 (1964).

Umsetzung von Tetramethyldiarsin mit den entsprechenden Metallcarbonylen. Sie lieferte **3d**, **f** und **g** in akzeptablen Ausbeuten und in reiner Form, bei **3h** fiel wiederum ein Produkt an, das sich wegen seiner schnellen Zersetzung nur spektroskopisch charakterisieren ließ. **2h** und **3h** haben wie andere Tricarbonylnickelkomplexe mit funktionellen Arsin-Liganden die Eigenschaft, nur in Gegenwart eines Ligand- oder $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Überschusses stabil zu sein¹⁹⁾. Der Eisen-Zweikernkomplex **3e** läßt sich ebenfalls aus Kakodyl und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, ohne Schwierigkeiten darstellen²⁰⁾. Das Ausbleiben seiner Bildung aus **2e** kann deshalb nicht mit der mangelnden Stabilität von **3e** erklärt werden, zumal dessen Behandlung mit Luftsauerstoff nicht zu **4e** führt.

Die Komplexe **3** sind stets etwas tiefer gefärbt als die entsprechenden Komplexe **2**. Im Unterschied zu jenen sind sie bei Raumtemperatur kristallin und in reiner Form luftstabil. Bis auf das schwerlösliche **3d** sind sie in Benzol mäßig löslich. Ihre NMR-Spektren zeigen ein Signal für den verbrückenden Kakodyl-Liganden, ihre IR-Spektren sind denen der einkernigen Komplexe **2** in der Bandenlage ähnlich, zeigen aber die Gegenwart zweier gleicher Metallcarbonyl-Einheiten zumeist durch Bandenaufspaltungen an (Tab. 2).

Tab. 2. NMR- und IR-Spektren der Kakodylkomplexe **3**
(NMR: Benzol, int. TMS; IR: Cyclohexan)

M	Komplex	$\delta(\text{AsCH}_3)$ (ppm)	$\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{NO})$ (cm^{-1})
$(\text{CO})_5\text{Cr}$	3a	1.00	2067 Sch, 2057 m, 1954 Sch, 1952 sst, 1945 Sch, 1934 m
$(\text{CO})_5\text{Mo}$	b	0.99	2074 Sch, 2065 s, 1957 sst, 1953 Sch, 1942 Sch,
$(\text{CO})_5\text{W}$	c	1.12	2074 Sch, 2067 m, 1949 sst, 1945 Sch, 1933 m
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$	d	1.44 ^{a)}	1930 st, 1867 st ^{b)}
$(\text{CO})_4\text{Fe}$	e	1.24	2041 st, 1981 m, 1947 sst
$(\text{CO})(\text{NO})_2\text{Fe}$	f	0.93	2012 st, 2004 Sch, 1775 Sch, 1767 st, 1735 Sch, 1730 sst
$(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Co}$	g	0.93	2038 Sch, 2033 st, 1984 sst, 1765 st
$(\text{CO})_3\text{Ni}$	h	0.93	2075 Sch, 2066 m, 1997 st

^{a)} In CHCl_3 , $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 4.48$.

^{b)} In 1,2-Dichlorethan.

Weitere Reaktionen

Außer zu Oxidationsreaktionen bietet sich die As-H-Funktion in den Komplexen **2** noch zu einer Reihe weiterer Umsetzungen an. Einige von diesen wurden exemplarisch an den Komplexen **2a**, **c** und **e** ausgeführt.

Die Acidität des arsengebundenen Wasserstoffatoms zeigte sich in den Methylierungen von **2a** und **e** mit Diazomethan zu den bekannten Trimethylarsinkomplexen **5a**²¹⁾ und **e**²²⁾.

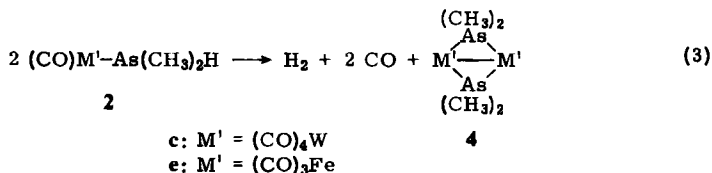
¹⁹⁾ H. Vahrenkamp, W. Ehrl und R. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁰⁾ Diese Versuche wurden von A. Trenkle ausgeführt.

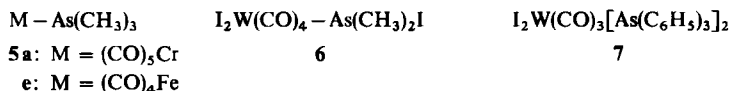
²¹⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **103**, 3563 (1970).

²²⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3613 (1969).

Ebenfalls an zwei Beispielen wurde die Wasserstoffabspaltung aus den Komplexen unter Bildung von Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindung ausgeführt. Sie verlief für **2e** thermisch bei der Destillationstemperatur, so daß als Destillationsrückstand fast reines **4e**¹⁶⁾ hinterblieb. Bei **2c** ließ sie sich durch Bestrahlung erzielen, wobei aus der Lösung **4c**¹⁶⁾ auskristallisierte (Gl. 3).



Je eine Umsetzung wurde zur Metallierung und Halogenierung der Komplexe **2** ausgeführt. **2a** ließ sich bei tiefer Temperatur mit Butyllithium deprotonieren, was die anschließende Umsetzung mit Methyljodid unter Bildung von **5a** bewies. Die Umsetzung von **2c** mit einem Überschuß von Iod lieferte einen neuen Komplex, dem wir auf Grund der Analysen und Spektren die Formel **6** mit siebenfach koordiniertem Wolfram zuschreiben. Mit **6** verwandte Komplexe sind unseres Wissens noch nicht bekannt, doch sind ähnliche Bis-arsin-Komplexe wie **7**²³⁾ beschrieben worden.



Die Umsetzungen der Dimethylarsinkomplexe zeigen, daß der funktionelle Ligand genügend Reaktivität besitzt, um ihn zu einer vielseitigen Derivatchemie mit Hauptgruppenelement- und Übergangsmetall-Substituenten zu befähigen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. K. Steinbach von der Universität Marburg danken wir für das Massenspektrum, Herrn Prof. F. Umland von der Universität Münster für einige Analysen.

Experimenteller Teil

Mit Ausnahme der Luftoxidationen von **2a–d** und **h** wurden alle Versuche unter Reinststickstoff in trockenen und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangs-Metallcarbonyle waren gekauft oder nach gängigen Methoden hergestellt. Dimethylarsin (**1**)²⁴⁾ und Tetramethyldiarsin²⁵⁾ wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Zu Bestrahlungen diente ein Hanau TQ 150-Hg-Hochdruckbrenner.

Pentacarbonyl(dimethylarsin)chrom (2a): 2.98 g (13.5 mmol) Cr(CO)₆ in 90 ml THF wurden 4 h bei 15 °C bestrahlt. Dann wurden 0.85 g (8.0 mmol) **1** zugegeben und 15 min gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Ölpumpenvak. wurde der gelbgrüne ölige Rückstand in Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und wieder vom Hexan i. Vak. befreit. Sublimation bei 40 °C/

²³⁾ R. Colton und C. J. Rix, Aust. J. Chem. **22**, 305 (1969).

²⁴⁾ R. D. Feltham und W. Silverthorn, Inorg. Synth. **X**, 160 (1967).

²⁵⁾ F. A. Lee, C. Thing und W. M. Dehn, J. Am. Chem. Soc. **45**, 2997 (1923).

10^{-2} Torr entfernte überschüssiges $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Die anschließende Destillation in einer Mikro-Destillationsapparatur lieferte bei $50-60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 1.73 g (43%) gelbes **2a** vom Schmp. $9-10^\circ\text{C}$.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{AsCrO}_5$ (298.1) Ber. C 28.11 H 2.37 Cr 17.45 Gef. C 28.32 H 2.58 Cr 17.40

Pentacarbonyl(dimethylarsin)molybdän (2b): Wie vorstehend aus 2.65 g (10.0 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 0.61 g (6.0 mmol) **1**. Destillation bei $70-80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr lieferte 0.65 g (19%) farbloses **2b** vom Schmp. $5-6^\circ\text{C}$. Die Substanz zersetzte sich bei Raumtemp. langsam unter Abscheidung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$, was ihren Versand zur Bestimmung eines dritten Analysenwertes verhinderte.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{AsMoO}_5$ (342.0) Ber. C 24.58 H 2.06 Gef. C 25.23 H 2.21

Pentacarbonyl(dimethylarsin)wolfram (2c): Wie **2a** aus 3.52 g (10.0 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 1.06 g (10.0 mmol) **1**. Destillation bei $80-90^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr lieferte 1.56 g (36%) farbloses **2c** vom Schmp. $21-22^\circ\text{C}$.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{AsO}_5\text{W}$ (429.9) Ber. C 19.53 H 1.63 W 42.77 Gef. C 19.77 H 1.81 W 41.6 ± 1.25

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(dimethylarsin)mangan (2d): 5.25 g (25.7 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$ und 2.65 g (25.0 mmol) **1** in einer Lösung aus 35 ml Benzol und 55 ml THF wurden bei 15°C bis zu einer Abspaltung von 500 ml (22.3 mmol) CO bestrahlt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, in 30 ml Hexan aufgenommen, filtriert und wieder zur Trockne eingengt. Aus dem Rückstand, der zu etwa gleichen Teilen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$ und **2d** enthält, konnten durch Abgießen der flüssigen, vorwiegend aus **2d** bestehenden Phase bei 50°C von der festen, vorwiegend aus $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$ bestehenden Phase und anschließende Destillation der flüssigen Phase bei $70-80^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 2.70 g (37%) gelbes **2d** vom Schmp. $40-42^\circ\text{C}$ erhalten werden, das nach Aussage seines NMR-Spektrums immer noch einen geringen Anteil von $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$ enthält.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{AsMnO}_2$ (282.1) Ber. C 38.42 H 4.28 Mn 19.48 Gef. C 43.34 H 4.34 Mn 19.35

Tetracarbonyl(dimethylarsin)eisen (2e): 3.92 g (10.4 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 1.11 g (10.4 mmol) **1** wurden bei Raumtemp. in 50 ml Benzol gerührt, bis sich nach 18 h alles $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gelöst hatte und sich laut NMR-Spektrum ausschließlich **2e** gebildet hatte. Nach Entfernen des Lösungsmittels lieferte Destillation bei $60-70^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr 0.86 g (31%) gelbes **2e** vom Schmp. -4°C .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{AsFeO}_4$ (273.9) Ber. C 26.31 H 2.58 Fe 20.37 Gef. C 25.81 H 2.67 Fe 19.95

Der Destillationsrückstand verfestigte sich beim Abkühlen. Umkristallisation aus Hexan/Benzol lieferte 0.95 g (37%) rotes **4e** vom Schmp. $208-210^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁶⁾ $210-211^\circ\text{C}$), das spektroskopisch identifiziert wurde¹⁶⁾.

Carbonyl(dimethylarsin)dinitrosyleisen (2f): 1.43 g (8.3 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und 0.92 g (8.5 mmol) **1** wurden in 15 ml Benzol 4 h bei $65-70^\circ\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und 2 h i. Ölpumpenvak. gerührt, wobei 1.69 g (82%) tiefrotes **2f** hinterblieben, das auch bei Trockeneistemperatur nicht erstarrte. Beim Versuch der Destillation trat Zersetzung ein.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{AsFeN}_2\text{O}_3$ (249.9) Ber. C 14.42 H 2.82 N 11.24 Gef. C 15.10 H 2.78 N 10.82

Dicarbonyl(dimethylarsin)nitrosylkobalt (2g): Wie **2f** aus 0.92 g (5.3 mmol) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ und 0.56 g (5.3 mmol) **1** in 20 ml Benzol bei $55-60^\circ\text{C}$ in 9 h. Ausb. 0.90 g (68%) gelbrotes **2g**, das ebenfalls bis herab zur Trockeneistemperatur nicht erstarrte.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{AsCoNO}_3$ (251.0) Ber. C 19.14 H 2.81 N 5.58 Gef. C 19.31 H 2.87 N 5.45

Tricarbonyl(dimethylarsin)nickel (2h): 1.71 g (10.0 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 1.06 g (10.0 mmol) **1** wurden ohne Lösungsmittel 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile unter Rühren mit einem schwachen Stickstoffstrom verblasen. Das entstandene gelbe, flüssige

2h (2.05 g, 82%) mußte sofort weiter verwendet werden, da es sich rasch unter Schwarzfärbung (Ni) und teilweiser Bildung von freiem Ni(CO)₄ und **1** zersetzte.

C₃H₇AsNiO₃ (248.7) Ber. C 24.14 H 2.84 Ni 23.60 Gef. C 22.69 H 2.88 Ni 23.40

μ-Tetramethyldiarsin-bis(pentacarbonylchrom) (**3a**): 2.08 g (7.0 mmol) **2a** wurden in 3 ml Hexan 15 min bei Raumtemp. und 15 min bei 40°C an der Luft gerührt. Einengen auf 1 ml und Abkühlen auf 0°C führten zur Kristallisation von rotem **3a**. Zweimalige Umkristallisation aus Benzol lieferte 1.10 g (53%) gelbes **3a** vom Schmp. 110–111°C (Lit.¹⁶⁾ 108–110°C).

μ-Tetramethyldiarsin-bis(pentacarbonylmolybdän) (**3b**): Wie **3a** aus 0.30 g (0.87 mmol) **2b** in 2 ml Hexan in 24 h. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol 33 mg (11%) blaßgelbes **3b** vom Schmp. 116–117°C (Lit.¹⁷⁾ 116.5–117.5°C).

μ-Tetramethyldiarsin-bis(pentacarbonylwolfram) (**3c**): Wie **3a** aus 0.34 g (0.87 mmol) **2c** in 2 ml Hexan in 3 Tagen. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol/Hexan 22 mg (6%) gelbes **3c** vom Schmp. 140–143°C (Lit.¹⁷⁾ 144–146°C).

μ-Tetramethyldiarsin-bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] (**3d**)

a) *Durch Lufoxidation von 2d*: Lösungen von **2d** in Hexan zeigten bei Luftzutritt sofortige Reaktion unter Ausflockung brauner Zersetzungsprodukte. **3d** konnte spektroskopisch identifiziert, aber nicht von unbekanntem und in vergleichbaren Mengen anfallenden weiteren Produkten abgetrennt werden.

b) *Aus Tetramethyldiarsin*: 1.0 g (4.9 mmol) C₅H₅(CO)₃Mn in 80 ml THF wurden bis zur Abspaltung von 110 ml (4.9 mmol) CO bestrahlt und dann mit einer Lösung von 0.52 g (2.5 mmol) Tetramethyldiarsin in 5 ml Hexan versetzt. Anschließend wurde 30 min bei 55°C gerührt, zur Trockne eingengt, in 50 ml heißem Benzol gelöst und filtriert. Nach Einengen des Filtrats wurde aus 10 ml heißem Benzol umkristallisiert, wobei 0.35 g (12%) gelbes **3d** anfielen, die oberhalb von 190°C unter Zersetzung schmelzen (Lit.¹⁸⁾ 210–212°C, Zers.).

μ-Tetramethyldiarsin-bis(tetracarbonyl Eisen) (**3e**)

a) *Lufoxidation von 2e*: 0.82 g (3.0 mmol) **2e** wurden in 2 ml luftgesättigtem Hexan 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurden erneut 2 ml luftgesättigtes Hexan zugegeben und diese Prozedur einige Male wiederholt, bis IR-Spektren der Lösung kein **2e** mehr zeigten. Spektren des Reaktionsprodukts zeigten fast ausschließlich **4e** und lieferten keinen sicheren Anhaltspunkt für die Bildung von **3e**. Es wurde in 10 ml Benzol aufgenommen, filtriert, auf 2 ml eingengt und mit 0.5 ml Hexan versetzt. Dabei kristallisierten 0.29 g (40%) orangefarbenes **4e** vom Schmp. 208–210°C (Lit.¹⁶⁾ 210–211°C).

b) *Aus Tetramethyldiarsin*²⁰⁾: 3.60 g (9.6 mmol) Fe₂(CO)₉ und 1.00 g (4.8 mmol) Tetramethyldiarsin wurden in 30 ml Benzol 7 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus Hexan/Benzol (2:1) umkristallisiert, wobei 1.50 g (60%) rotbraunes **3e** vom Schmp. 120–121°C (Zers.) anfielen. **3e** ist im festen Zustand luftstabil, in Lösung wird es von Luft langsam unter Bildung eines braunen Niederschlages zersetzt.

C₁₂H₁₂As₂Fe₂O₈ (543.8) Ber. C 25.95 H 2.18 Fe 20.10 Gef. C 26.19 H 2.34 Fe 20.22

μ-Tetramethyldiarsin-bis(carbonyldinitrosyleisen) (**3f**)

a) *Durch Lufoxidation von 2f*: 0.35 g (1.4 mmol) **2f** wurden in 5 ml luftgesättigtem Hexan 15 min bei Raumtemp. gerührt, dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, wieder mit 5 ml luftgesättigtem Hexan versetzt und dieser Vorgang bis zum Verbrauch von **2f** wiederholt. Nach Einengen zur Trockne wurde mit 10 ml Hexan/Benzol (3:1) extrahiert, filtriert und das Filtrat auf 2 ml eingengt. Dabei kristallisierten 195 mg (56%) rotbraunes **3f** vom Schmp. 85–87°C aus.

b) Aus Tetramethyldiarsin: 0.25 g (1.4 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und 0.15 g (0.7 mmol) Tetramethyldiarsin wurden in 20 ml Benzol/Hexan (1:1) 2 Tage auf 65°C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit 20 ml Hexan in der Wärme aufgenommen, filtriert, auf 5 ml eingengt und auf 0°C abgekühlt. Dabei kristallisierten 0.23 g (66%) **3f** vom Schmp. 86–87°C aus.

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{As}_2\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_6$ (497.7) Ber. C 14.47 H 2.43 N 11.25 Gef. C 14.21 H 2.55 N 11.05

μ -Tetramethyldiarsin-bis(dicarbonylnitrosylkobalt) (**3g**)

a) Durch Luftoxidation von **2g**: Wie **3f** aus 0.13 g (0.52 mmol) **2g**. Ausb. 70 mg (54%) dunkelrotes **3g** vom Schmp. 51–52°C.

b) Aus Tetramethyldiarsin: Wie **3f** aus 0.17 g (1.0 mmol) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ und 0.11 g (0.5 mmol) Tetramethyldiarsin in einem Tag bei 65°C. Ausb. 110 mg (44%) **3g** vom Schmp. 52–53°C.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{As}_2\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_6$ (499.9) Ber. C 19.22 H 2.42 N 5.60

Gef. C 19.43 H 2.28 N 5.78 Mol.-Masse 500 (MS)

Versuche zur Darstellung von **3h**

a) Durch Luftoxidation von **2h**: 1.24 g (5.0 mmol) **2h** wurden 10 min bei Raumtemp. unter Luftzutritt gerührt. Dabei wurde nicht alles **2h** verbraucht und vorwiegend eine Substanz gebildet, deren Spektren mit der Struktur von **3h** vereinbar sind. Eine starke Zunahme der Viskosität der Lösung deutete Zersetzung der Substanzen an, und durch Einengen der Lösung trat Schwarzfärbung und Ausflocken von Zersetzungsprodukten ein.

b) Aus Tetramethyldiarsin: 0.85 g (5.0 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 0.52 g (2.5 mmol) Tetramethyldiarsin wurden 45 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend flüchtige Komponenten in einem schwachen Stickstoffstrom verblasen. Es hinterblieben 1.1 g (97%) eines gelben Öls, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte und das sich i. Vak. rasch unter Abscheidung eines Nickelspiegels zersetzte, dessen Spektren aber anzeigten, daß weitgehend reines **3h** vorlag.

Umsetzungen von **2a** und **e** mit Diazomethan

a) 75 mg (0.26 mmol) **2a** in 5 ml Hexan wurden bei 0°C tropfenweise mit einer etherischen Diazomethan-Lösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat. Dann wurde 15 min gerührt und auf 1 ml eingengt. Umkristallisation des abgeschiedenen gelben Pulvers aus wenig Hexan ergab 43 mg (53%) farbloses Pentacarbonyl(trimethylarsin)chrom (**5a**) vom Schmp. 49–50°C (Lit.²¹) 51–52°C). – NMR (Benzol, int. TMS): $\delta = 0.70$ ppm. – IR (Cyclohexan): 2056 s, 1941 cm^{-1} sst.

b) 0.31 g (1.2 mmol) **2e** in 5 ml Hexan wurden wie oben mit Diazomethan behandelt und aufgearbeitet, wobei die Sublimation als zweiter Reinigungsschritt bei 50°C/10⁻³ Torr 0.10 g (30%) hellgelbes Tetracarbonyl(trimethylarsin)eisen (**5e**) vom Schmp. 118°C (Lit.²²) 124°C) ergab. – NMR: $\delta = 0.80$ ppm. – IR (Cyclohexan): 2044 m, 1975 m, 1940 cm^{-1} sst.

Photolyse von **2c**: Eine Lösung von 108 mg (0.25 mmol) **2c** in 0.5 ml Benzol wurde im NMR-Röhrchen bestrahlt und der Verlauf der Photolyse NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 6 h war alles **2c** verbraucht, in Lösung war neben verschiedenen Zersetzungsprodukten hauptsächlich Bis(μ -dimethylarsino)-bis(tetracarbonylwolfram)(*W-W*) (**4c**) vorhanden, und im Röhrchen waren 42 mg (42%) rotes **4c** auskristallisiert, die abfiltriert, durch ihren Schmp. von 220°C (Zers.) und ihre Spektren¹⁶⁾ identifiziert wurden.

Metallierung von **2a**: 0.15 g (0.5 mmol) **2a** in 2 ml THF wurden bei –78°C mit 0.6 mmol einer 0.1 M Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 5 min wurden 0.05 ml Methyljodid zugegeben, langsam auf Raumtemp. erwärmt und einige min auf 40°C erhitzt. Dann wurde i. Vak. das Lösungsmittel entfernt, in 5 ml Benzol aufgenommen, heiß filtriert und auf 1 ml eingengt. Dabei kristallisierten 0.12 g (77%) blaßgelbes **5a** vom Schmp. 52–53°C.

Tetracarbonyldiiod(ioddimethylarsin)wolfram (6): 0.77 g (1.8 mmol) **2c** in 4 ml Benzol wurden bei Raumtemp. mit 0.92 g (3.6 mmol) Iod 90 min gerührt, wobei langsame Gasentwicklung auftrat. Danach wurde i. Vak. vom Lösungsmittel und überschüssigem Iod befreit und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert, wobei 0.76 g (54%) rotes **6** vom Schmp. 135 °C (Zers.) erhalten wurden, das licht-, luft- und wasserempfindlich ist. — NMR: $\delta = 2.40$ ppm. — IR: 2032 m, 1967 st, 1933 cm^{-1} m.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{AsI}_3\text{O}_4\text{W}$ (781.6) Ber. C 9.22 H 0.77 I 48.71 Gef. C 9.02 H 1.08 I 48.55

[473/76]