

Notizen

Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, XXI¹⁾

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(dimethylarsenido)eisen und μ -(Dimethylarsonio)-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]-chlorid²⁾

Wolfgang Malisch*, Herbert Blau, Helga Rößner und Georg Jäth

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

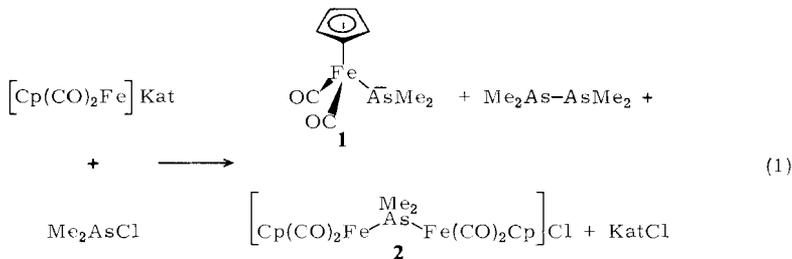
Eingegangen am 17. August 1979

Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes and Stibanes, XXI¹⁾

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(dimethylarsenido)iron and μ -(Dimethylarsonio)-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)iron] Chloride²⁾

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeAsMe}_2$ (**1**) is obtained in moderate to good yields by the reaction of Me_2AsCl with $\text{Kat}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ($\text{Kat} = \text{Na}, \text{MeP}(\text{n-Bu})_3$) together with $[\text{Me}_2\text{As}]_2$ and the arsonium chloride $\{[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{AsMe}_2\}\text{Cl}$ (**2**). For the salt-like product the mechanism of formation is proved. **1** is generated in quantitative yield via transmetallation of $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$ with $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$.

Arsenido-Übergangsmetall-Komplexe des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) sind über die Reaktion von Chlordimethylarsan mit den entsprechenden Übergangsmetall-Anionen oder Silyl-Metallverbindungen zugänglich²⁾. Da sich die Metall-Siliciumbindung in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{SiMe}_3$ selbst unter drastischen Bedingungen einer Spaltung durch VB-Elementhalogenide widersetzt³⁾, ist man zur Gewinnung des Arsenidoeisen-Komplexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{AsMe}_2$ auf die nucleophile Metallierung angewiesen.



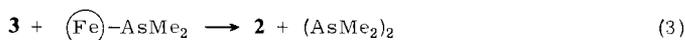
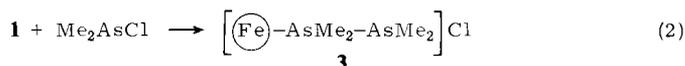
$\text{Kat} = \text{Na}, \text{MeP}(\text{n-Bu})_3, \text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$

Überraschenderweise erhält man aber bei der Einwirkung von Me_2AsCl auf $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$ in THF nicht die metallorganische Base **1** als Hauptprodukt, sondern das kristalline, schwerlösliche μ -Arsonio-bis(eisen)-chlorid **2**. In der Reaktionslösung findet sich neben Tetramethyldiarsan und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ nur wenig Arsenido-eisen **1**, das sich als rotes Öl abtrennt und durch rasche Destillation im Hochvakuum gereinigt wird.

Heterogener Umsatz der Reaktanden in Methylcyclohexan/Toluol führt im Gegensatz zu den Erfahrungen mit Carbonyl(cyclopentadienyl)metallaten der Chromgruppe²⁾ zu keiner verbesserten Ausbeute an **1**, verändert aber das Verhältnis von Eisendimeren zu **2** nahezu völlig zugunsten des Oniumsalzes, da der für die $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ -Bildung verantwortliche Einelektrontransfer in weniger polaren Solventien nur noch stark untergeordnet abläuft⁴⁾.

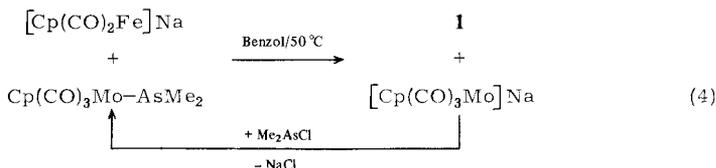
1 ist in Reinsubstanz bei -20°C unter Luft- und Lichtausschluß unbegrenzt lagerfähig und in allen halogenfreien organischen Solventien hervorragend löslich. **2** löst sich gut in Acetonitril, mäßig in Aceton und THF. Information über die Konstitution von **1** und **2** liefern die $^1\text{H-NMR}$ -sowie die ausschließlich terminale Carbonylvalenzschwingungsabsorptionen aufweisenden IR-Spektren, die mit denen der analogen Antimonsysteme praktisch übereinstimmen^{5,6)}.

Ausschlaggebend für das unerwartete Ergebnis der Reaktion (1) ist die ausgeprägte Basizität von **1**, die den nucleophilen Angriff am Chlordimethylarsan und die Substitution des Tetramethyldiarsan-Liganden im hierbei resultierenden Kationkomplex **3** ermöglicht.



Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch die Einwirkung von Me_2AsCl auf **1** gesichert, die direkt **2** und $(\text{Me}_2\text{As})_2$ ergibt. **3** kann dabei weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen werden und stellt ein kurzlebiges Zwischenprodukt dar. Der Ligandenaustausch (3) erfolgt demnach ungleich schneller als die As-As-Bindungsknüpfung (2). Nach Summers und Sisler⁷⁾ zeigt Me_3As mit Me_2AsCl selbst in Substanz keine Reaktion, was beweist, daß **1** deutlich basischer ist als Trimethylarsan. Da außerdem eine entsprechende Reaktion bei der Metallierung von Me_2AsCl mit den Anionen $[\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]^\ominus$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) nicht beobachtet wird²⁾, besitzt **1** die höchste Basizität unter den von uns bis jetzt synthetisierten Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-dimethylarsanen.

Entsprechend den Teilschritten der Ferrat/Arsenchloridreaktion ist eine bevorzugte Bildung des Eisenarsenids nur dann zu erwarten, wenn man die primäre Metallierung gegenüber dem As-As-Kopplungsvorgang begünstigt oder diesen völlig unterbindet. Tatsächlich erbringt die Metallierung mit $[\text{Bu}_3\text{PMe}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ⁸⁾, die sich in Benzol homogen führen läßt, wesentlich bessere Ausbeuten an **1**, ohne allerdings das Entstehen von **2** zu vermeiden. Dies gelingt erst bei Verwendung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$ als Dimethylarsenidokomponente, die gegenüber einer zur $\overset{\oplus}{\text{Fe}} - \text{As} - \text{As}$ -Anordnung führenden heterolytischen Spaltung durch **1** stabil ist.



Ihre Ummetallierung in Benzol durch das wesentlich stärkere Nucleophil $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]^{\ominus 9}$ liefert den besten Zugang zu **1**. $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ fällt in (4) in hoher Reinheit an und kann direkt zur Darstellung des Molybdänarsenids wiedereingesetzt werden²⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60. – IR-Spektren: Perkin Elmer 457 bzw. 283. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Ausgangsmaterialien: $\text{Me}_2\text{AsCl}^{10)}$, $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]^{11,12)}$, $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoAsMe}_2^{2)}$ und $[\text{Bu}_3\text{PMe}]\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^{8)}$ wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.

1. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)(dimethylarsenido)eisen (**1**) und μ -(Dimethylarsonio)-bis-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]-chlorid (**2**) aus $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ und Me_2AsCl

a) *In THF*: Zu 1020 mg (5.10 mmol) in 15 ml THF gelöstem $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ wird bei 25°C und unter Lichtausschluß im Verlaufe von 1 h die Lösung von 715 mg (5.10 mmol) Me_2AsCl in 10 ml THF getropft. Es fällt ein kristalliner Niederschlag von gelbem **2** und NaCl , während die zunächst braune Reaktionslösung sich intensiv rot färbt. Nach 3 h Rühren wird abgefrittet, das Filtrat i. Vak. vom Solvens befreit und aus dem öligen Rückstand zunächst mit Pentan **1**, mit Benzol $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ (429 mg) extrahiert. Der danach verbleibende Rückstand von **2** wird mit dem Niederschlag vereinigt und **2** nach Extraktion mit 10 ml Acetonitril und Fällen mit 50 ml Ether rein gewonnen. Ausbeuten, bez. auf Me_2AsCl : 240 mg (17%) **1** nach Destillation (Sdp. 44 bis $45^\circ\text{C}/0.001$ Torr), rotbraunes Öl, Schmp. $-(3-5)^\circ\text{C}$. 450 mg (54%) **2**, goldgelbe Kristalle, Schmp. $120-122^\circ\text{C}$.

1: $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 4.17$ (s, 5H, C_5H_5), 1.4 (s, 6H, CH_3). – IR (Pentan): $\nu_{\text{CO}} = 1997$ (vs), 1951 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{AsFeO}_2$ (282.0) Ber. C 38.34 H 3.93

Gef. C 39.41 H 3.92 Molmasse 282 (MS, bez. auf ^{56}Fe)

2: $^1\text{H-NMR}$ (CHCl_3): $\delta = 5.31$ (s, 10H, C_5H_5), 1.76 (s, 6H, CH_3). – IR (CHCl_3): $\nu_{\text{CO}} = 2032$ (s), 2020 (s), 1982 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{AsClFeO}_4$ (494.4) Ber. C 38.80 H 3.26 Gef. C 36.20 H 3.53

b) *In Methylcyclohexan/Toluol*: Eine Suspension von 1750 mg (8.76 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ in 10 ml Toluol/Methylcyclohexan (1:1) wird innerhalb von 1 h bei 0°C mit 1230 mg (8.76 mmol) Me_2AsCl , gelöst in 40 ml des gleichen Lösungsmittelgemisches, vereinigt. Nach 12 h Rühren werden die festen Reaktionsprodukte (**2** und NaCl) abgetrennt, die flüchtigen Bestandteile i. Vak. abgezogen und **1** durch Pentanextraktion und Destillation isoliert (416 mg/17%). **2** wird wie unter 1 a) gereinigt. Ausb. 1120 mg (77.5%).

2. **1** und **2** aus $[\text{Bu}_3\text{PMe}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ und Me_2AsCl in Benzol: Zur hellbraunen Lösung von 300 mg (0.76 mmol) des Phosphonium-ferrats in 20 ml Benzol werden bei Raumtemp. unter intensivem Rühren 106 mg (0.75 mmol) Me_2AsCl , verdünnt mit 15 ml Benzol, getropft. Nach 2 h werden die flüchtigen Anteile i. Vak. abgezogen, bei -78°C aufgefangen und Tetramethyldiarsan $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen. Der zurückbleibende braune Kristallbrei wird zunächst mit 30 ml Pentan behandelt; aus dem Extrakt werden nach Abziehen des Solvens i. Vak. 116 mg (55%) **1** erhalten. Der ölige Rückstand wird mit 10 ml Benzol aufgenommen und dadurch $[\text{Bu}_3\text{PMe}]\text{Cl}$ (160 mg) und unreakiertes $[\text{Bu}_3\text{PMe}][\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (ca. 70 mg) vom unlöslichen Arsoniumsalz **2** abgetrennt. Ausb. 41 mg (33%, bez. auf Me_2AsCl).

3. **2** aus **1** und Me_2AsCl : 172 mg (0.61 mmol) **1** und 42 mg (0.30 mmol) Me_2AsCl werden in 15 ml Benzol vereinigt und 12 h bei 25 °C gerührt. Nach wenigen min bildet sich ein schmieriger Niederschlag, der nach Dekantieren der $(\text{Me}_2\text{As})_2$ -enthaltenden Reaktionslösung (NMR-Nachweis) 1 h mit 10 ml Pentan behandelt wird. Kristallines **2** wird abgefrittet und wie oben beschrieben gereinigt. Ausb. 141 mg (95%).

4. **1** durch Ummetallierung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$ mit $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]\text{Na}$: Ein heterogenes Gemisch aus 840 mg (2.4 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$, 485 mg (2.4 mmol) $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ und 40 ml Benzol wird 4 d bei Raumtemp. intensiv gerührt. Im gleichen Maße wie das gelbbraune, unlösliche Eisensalz reagiert, bildet sich blaßgelbes $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$ (640 mg/99%), das nach Abfiltrieren, Waschen mit 10 ml Benzol und 10 ml Ether sowie Trocknen i. Vak. wieder zur Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$ verwendet wird. Die rotbraune Reaktionslösung wird bei 10^{-2} Torr eingeeengt und **1** wie vorstehend gewonnen. Ausb. 575 mg (85%).

Literatur

- 1) XX. Mitteil.: *W. Malisch* und *R. Janta*, *Angew. Chem.* **90**, 221 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 212 (1978).
- 2) Teilweise vorveröffentlicht: *W. Malisch* und *M. Kuhn*, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 85 (1974).
- 3) *W. Malisch* und *P. Panster*, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1405 (1978).
- 4) *P. J. Krusic*, *P. F. Fagan* und *J. S. Filippo jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 250 (1977).
- 5) *W. Malisch* und *P. Panster*, *Angew. Chem.* **86**, 708 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 670 (1974).
- 6) *P. Panster* und *W. Malisch*, *Chem. Ber.* **109**, 692 (1976).
- 7) *J. C. Summers* und *H. H. Sisler*, *Inorg. Chem.* **9**, 863 (1970).
- 8) *W. Malisch*, *H. Blau* und *H. J. Haaf*, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- 9) *R. E. Dessey*, *R. L. Pohl* und *R. B. King*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5121 (1966).
- 10) *G. P. van der Kelen* und *M. A. Hermann*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **65**, 343 (1956).
- 11) *E. O. Fischer* und *R. Böttcher*, *Z. Naturforsch., Teil B* **10**, 600 (1955).
- 12) *T. S. Piper* und *G. Wilkinson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).