

Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, XXII¹⁾

Darstellung, Bildungsmechanismus und Molekülstruktur eines Bis(organometall)dimethylarsonium-metallats

Reinhard Janta^a, Walter Albert^a, Helga Rößner^a, Wolfgang Malisch^{a*},
Hans-Joachim Langenbach^b, Erika Röttinger^b und Heinrich Vahrenkamp^{b*}

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

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

Eingegangen am 10. Dezember 1979

Die Umsetzung der Übergangsmetallarsane $C_5H_5(CO)_2PMe_3M - AsMe_2$ und $C_5H_5(CO)_3M - AsMe_2$ ergibt die Bismetallarsonium-metallate $\{[C_5H_5(CO)_2PMe_3M]_2AsMe_2\}\{M(CO)_3C_5H_5\}$ (**1a** (Mo), **1b** (W)) und Tetramethyldiarsan. **1a** wird durch MeI rasch in $\{[C_5H_5(CO)_2PMe_3Mo]_2AsMe_2\}I$ (**2**) und $MeMo(CO)_3C_5H_5$ umgewandelt. Die Konstitution der Bismetallarsoniumsalze wird durch IR- und NMR-Spektren sowie eine Röntgenstrukturanalyse von **1a** belegt. Es wird ein Mechanismus für ihre Bildung diskutiert.

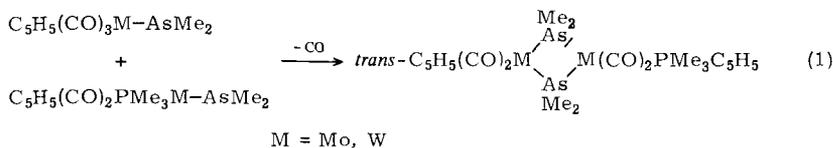
Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes, and Stibanes, XXII¹⁾

Synthesis, Mechanism of Formation, and Molecular Structure of a Bis(organometal)dimethylarsonium Metalate

The interaction of the transition metal arsanes $C_5H_5(CO)_2PMe_3M - AsMe_2$ and $C_5H_5(CO)_3M - AsMe_2$ gives the bismetallarsonium metalates $\{[C_5H_5(CO)_2PMe_3M]_2AsMe_2\}\{M(CO)_3C_5H_5\}$ (**1a** (Mo), **1b** (W)) and tetramethyldiarsane. **1a** is rapidly converted into $\{[C_5H_5(CO)_2PMe_3Mo]_2AsMe_2\}I$ (**2**) and $MeMo(CO)_3C_5H_5$ by MeI. The structure of the bismetallarsonium salts is proved by IR and NMR spectra and an X-ray analysis of **1a**. Their mechanism of formation is discussed.

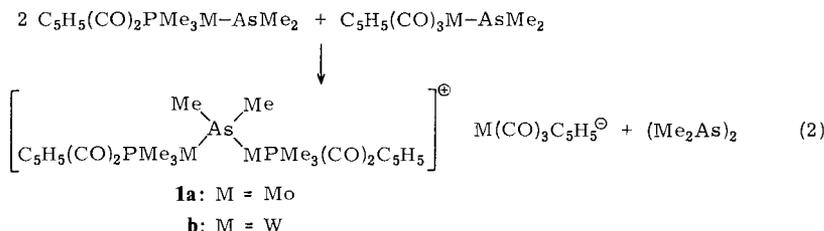
Übergangsmetall-dimethylarsane mit Tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom-, -molybdän- oder -wolfram-Substituenten²⁾ zeichnen sich durch ein hohes Donorvermögen aus, das durch den Austausch von Kohlenmonoxid gegen Phosphordonatoren noch erheblich gesteigert werden kann³⁻⁵⁾. Dieser Prozeß läßt sich unter sehr milden Bedingungen realisieren und betrifft ausschließlich den zur Dimethylarsenido-Einheit *trans*-ständigen Kohlenmonoxidliganden. In Anbetracht der hohen Austauschaktivität der $Cp(CO)_3M$ -dimethylarsane und der besonders ausgeprägten Basizität ihrer PMe_3 -Substitutionsprodukte erscheint eine Umsetzung dieser Organometall-(VB)-Elementbasen unterschiedlicher Reaktivität als ein direkter Weg zu Zweikernkomplexen mit verbrückender und freier Dimethylarsenidogruppierung.

Aufgrund der Basenfunktion erwarten wir von solchen Verbindungen eine bevorzugte Reaktion mit elektrophilen Agentien und damit einen weiteren Einblick in das Reaktionsverhalten von Organometallarsanen mit σ -gebundener Übergangsmetallgruppierung, die im skizzierten Beispiel ein Metallarsan als Ligand enthält.



Umsetzung und Produktcharakterisierung

Vereinigt man $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$ und $\text{trans-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$ in Benzol bei Raumtemperatur, so setzt nach einem Tag die Bildung eines feinen, kristallinen Niederschlags ein, ohne daß CO-Entwicklung feststellbar ist. Sie ist erst nach etwa 30 Tagen abgeschlossen, kann aber thermisch erheblich beschleunigt werden. In der Lösung läßt sich Tetramethyldiarsan $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen. Das feste Reaktionsprodukt erweist sich als das neuartige Bis(molybdän)arsonium-molybdat **1a**, was darauf hindeutet, daß die beiden Arsane entgegen dem ursprünglichen Synthesziel gemäß der in Gleichung (2) angegebenen 2:1-Stöchiometrie miteinander reagieren.



In analoger Weise erhält man die Wolframspezies **1b**, deren Bildung aber wesentlich langsamer erfolgt, wofür der nachstehend diskutierte Reaktionsmechanismus eine Erklärung liefert.

1a, b entstehen auch stets bei der Darstellung der PMe_3 -Metallarsane aus den $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2$ -Systemen durch CO/ PR_3 -Austausch³⁾. Die Anteiligkeit der salzartigen Verbindung am Produktgemisch liegt besonders hoch, wenn der Substitutionsprozeß in einer geringen Lösungsmittelmenge vorgenommen wird, da dann zu (2) vergleichbare Verhältnisse gegeben sind.

Die neuartigen Bis(metall)arsonium-metallate sind intensiv gelbe, an der Luft nur mäßig stabile Festkörper. Sie sind in Acetonitril gut, in Aceton und THF mäßig, in Ether und Petrolether nicht löslich. In chlorierten Lösungsmitteln tritt sofortige Zersetzung ein. Die Leitfähigkeitsmessung in Acetonitril weist **1a** als schwachen Elektrolyten aus.

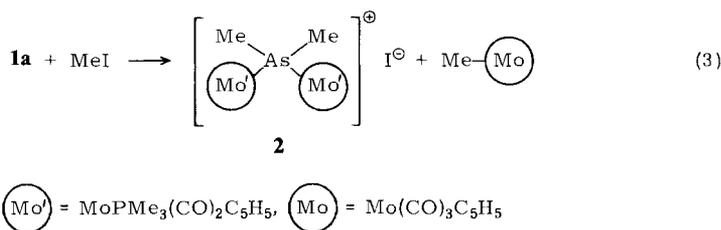
Konstitution und Zusammensetzung der Arsonium-metallate **1a, b** werden durch die spektroskopischen und analytischen Befunde bestätigt. Das Protonenresonanzspektrum zeigt neben den *As*- und *P*-Methylsignalen im Cyclopentadienylbereich zwei Signale, von denen das bei tieferem Feld infolge ^{31}P -Kopplung mit komplexgebundenem Trimethylphosphan zu einem Dublett aufgespalten ist und die doppelte Intensität des Singulets bei höherem Feld besitzt. Durch Vergleich lassen sie sich der pentahapto-Cyclopentadienyleinheit eines Kations vom Typ $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{MAsR}_3]^+$ ⁶⁾ und der einer anionischen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}$ -Gruppierung⁷⁾ zuordnen.

Aus dem Protonenverhältnis folgt, daß das Arsonium-Ion zwei äquivalente $C_5H_5(CO)_2PMe_3M$ -Gruppierungen enthält, deren Phosphanmoleküle, wie die Kopplung $^3J_{HCMP}$ beweist, in *trans*-Stellung zur Me_2As -Brücke an das Metallzentrum fixiert sind⁸⁾.

Die Absorptionen der IR-Lösungsspektren im νCO -Bereich können aufgrund ihrer Lage und Intensität leicht in zwei Gruppen aufgetrennt werden, die den terminalen CO-Gruppen der Kation- bzw. Anioneinheit zuzuordnen sind. Sie bestehen jeweils aus zwei Banden, wobei die niederwellige stets deutlich intensiver ist. Diese läßt sich im Fall von $(M)^{\oplus}$ in Acetonitril nicht wie sonst üblich weiter auflösen⁷⁾ (die erwartete Aufspaltung wird aber in KBr erzielt); im Fall von $(M)^{\ominus}$ besitzt sie eine schwache Schulter, deren Ursache unklar ist. Das Intensitätsverhältnis $I\nu CO_{antisym} : I\nu CO_{sym}$ der Absorptionen des kationischen $M(CO)_2$ -Fragments ist deutlich größer als 1, was ein weiterer Beleg für die bereits aus $^3J_{HCMP}$ folgende *trans*-Konfiguration der CO-Liganden ist⁹⁾.

Für den ^{31}P -Verschiebungswert des PMe_3 -Liganden findet sich eine ausgeprägte Metallabhängigkeit (Mo: $\delta = +21.8$; W: -15.0). Die Kopplungskonstante $^1J_{183W^{31}P}$ von **1b** ist mit 209 Hz gegenüber der des Ausgangsarsans (278 Hz) deutlich vermindert. Die Überführung des Arsenatoms vom trivalenten in den tetravalenten Bindungszustand bedingt demzufolge eine deutliche Abnahme der *s*-Elektronendichte im Bindungssystem Phosphor-Wolfram. Sie kann aus einer erhöhten induktiven Akzeptorwirkung resultieren und betrifft dann hauptsächlich das Metallatom¹⁰⁾ oder/und aus einer verstärkten ($d_M \rightarrow d_{As}$) π -Wechselwirkung, die über einen synergetischen Bindungsmechanismus die σ -Donorkraft des Phosphanliganden reduziert¹¹⁾.

Ein chemisches Argument zur Konstitutionsfestlegung von **1a** liefert dessen Umsetzung mit Methyljodid, die unter Austausch des Anions zum Iodidhomologen **2** und Methylmolybdänderivat führt.



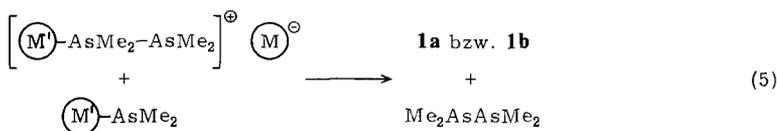
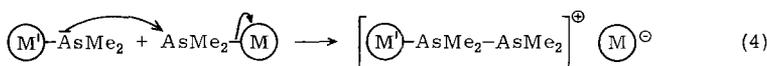
Reaktion nach Gl. (3) verläuft außerordentlich rasch und unterstreicht die enorme Metallierungskraft dieser speziellen Onium-Metallate, die wir zur Zeit eingehend studieren.

2 unterscheidet sich von **1a** durch eine geringere Löslichkeit. Es besitzt die gleichen spektroskopischen Parameter wie das Kation von **1a** und stützt die Zuordnung der 1H -, ^{31}P -NMR- und IR-Daten.

Diskussion des Bildungsmechanismus

Wesentlich für das Verständnis der überraschenden Bismetallarsonium-metallat-Bildung ist die Tatsache, daß das Arsenatom in AsX_3 -Verbindungen nicht nur als nucleophiles¹²⁾, sondern auch als elektrophiles Zentrum fungieren kann¹³⁾. Bei einer

Kombination mit Nucleophilen wird in Abhängigkeit von deren Natur und der des As-Substituenten entweder ein Addukt erhalten oder eine Substituentenaustauschreaktion beobachtet. Infolge des unterschiedlichen Donor-Charakters der Metall-Liganden (M) und (M') ist für die hier eingesetzten Metallarsane eine verschiedenartige Akzeptorfähigkeit zu erwarten. Sie ist, wie die Reaktionen mit dem besonders aktiven Phosphor-Ylid Me_3PCH_2 demonstrieren, für das $C_5H_5(CO)_3M$ -Arsan wesentlich höher anzusetzen als für das $C_5H_5(CO)_2PMe_3M$ -Derivat¹⁴⁾. In der vorgestellten Reaktion kommt damit letzterem die Rolle des Nucleophils zu. Daß diese tatsächlich durch eine Elektrophil/Nucleophil-Wechselwirkung zwischen den beiden metallierten Arsanen eingeleitet wird, belegt das Auftreten der anionischen Metallgruppierung in den Produkten **1a, b**, die nur aus der durch (4) wiedergegebenen heterolytischen Spaltung von $(M)-AsMe_2$ resultieren kann, sowie die Bildung von Tetramethyldiarsan, die die intermediäre Knüpfung einer As-As-Bindung voraussetzt.

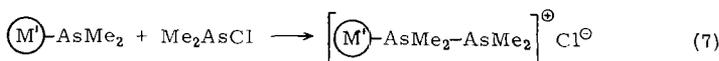
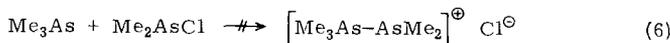


Auch bei Umsetzungen mit einem starken Unterschuß an $(M)-AsMe_2$ wird das primäre Diarsanmetall-Kation so rasch durchlaufen, daß es sich dem Nachweis entzieht. Als Ursache hat man die hohe nucleophile Kraft des PMe_3 -haltigen Arsans anzusehen, die für eine unmittelbare Verdrängung von $(Me_2As)_2$ unter gleichzeitigem Aufbau des bismetallierten Arsonium-Ions sorgt.

Aus der skizzierten Reaktionsfolge erklärt sich zwanglos die metallabhängige Bildungsgeschwindigkeit der Onium-metallate. Entsprechend der Abstufung der Lewisbasizität $(Mo)-AsMe_2 > (W)-AsMe_2$ ³⁾ sollten im Molybdänfall sowohl die primäre As-As-Kopplung als auch der nachfolgende Ligandaustausch deutlich schneller ablaufen.

(3) repräsentiert das erste Beispiel einer Wechselwirkung von zwei Übergangsmetall-diorganoarsanen über ihr zentrales VB-Elementatom. Es bestätigt ein von uns bereits mehrfach beobachtetes und hervorgehobenes Reaktionsmuster, wonach $C_5H_5(CO)_3M$ -substituierte VB- und IVB-Elementverbindungen gegenüber starken Nucleophilen ein Reaktionsverhalten entwickeln, das dem der halogenanalogen Spezies entspricht¹⁴⁻¹⁶⁾.

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die Nucleophilie von Trimethylarsan für einen vergleichbaren Angriff an Chlordimethylarsan nicht hinreichend ist (6)¹⁷⁾, wohl aber die des Arsans $(M)-AsMe_2$ (7)⁶⁾.



Zusammen mit dessen Reaktion mit $(M)-AsMe_2$ nach (4) dokumentiert dies eindrucksvoll, daß die Einführung eines $C_5H_5(CO)_2PMe_3M$ -Restes Organometallarsane von bislang unbekannter nucleophiler Aktivität liefert.

Strukturbestimmung von 1a

Bildung und Zusammensetzung von 1a waren genügend neuartig, um eine Röntgenstrukturanalyse zu rechtfertigen. Sie verlief problemlos und führte zu den in Tab. 1 – 3 und Abb. 1A und B wiedergegebenen Ergebnissen.

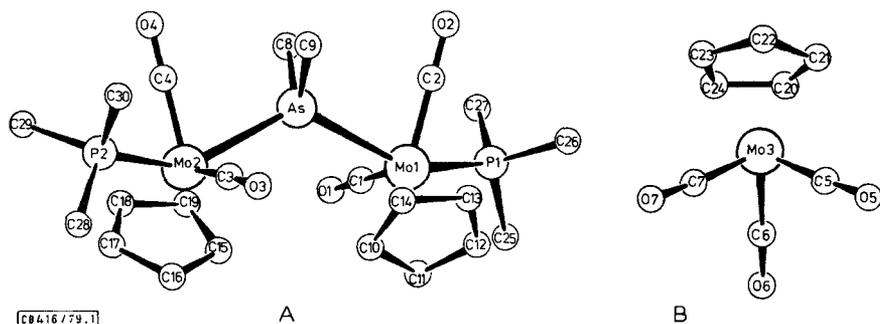


Abb. 1. A Kation, B Anion der Komplexverbindung 1a

Tab. 1. Atomare Lageparameter von 1a

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Mo1	0.5241 (1)	0.3208 (1)	0.1784 (1)	C17	0.3342 (11)	0.0494 (12)	0.4895 (16)
Mo2	0.2854 (1)	0.1325 (1)	0.3121 (1)	C18	0.3412 (11)	-0.0152 (11)	0.3723 (17)
Mo3	0.1135 (1)	0.6665 (1)	0.2967 (1)	C19	0.4182 (10)	0.0345 (10)	0.3314 (15)
As	0.3398 (1)	0.2006 (1)	0.1212 (1)	C20	0.0505 (12)	0.4858 (11)	0.2204 (18)
P1	0.6685 (3)	0.3155 (3)	0.0835 (4)	C21	-0.0312 (11)	0.5323 (12)	0.1531 (15)
P2	0.1204 (3)	0.1265 (3)	0.3658 (4)	C22	-0.0639 (11)	0.5934 (11)	0.2606 (18)
C1	0.5622 (11)	0.1859 (10)	0.1871 (14)	C23	0.0039 (12)	0.5824 (11)	0.3906 (14)
C2	0.4490 (10)	0.3072 (11)	-0.0185 (14)	C24	0.0762 (11)	0.5194 (11)	0.3684 (15)
C3	0.2664 (10)	0.2753 (11)	0.3501 (14)	C25	0.8006 (11)	0.3177 (15)	0.2086 (18)
C4	0.1748 (10)	0.0615 (10)	0.1325 (14)	C26	0.6920 (11)	0.4210 (12)	0.0119 (15)
C5	0.0966 (11)	0.7504 (11)	0.1711 (16)	C27	0.6519 (15)	0.2029 (13)	-0.0572 (19)
C6	0.2596 (12)	0.6747 (12)	0.3088 (15)	C28	0.1389 (13)	0.1847 (15)	0.5483 (16)
C7	0.1581 (11)	0.7881 (12)	0.4495 (16)	C29	0.0423 (12)	0.0007 (12)	0.3324 (18)
C8	0.3281 (12)	0.0844 (12)	-0.0373 (15)	C30	0.0217 (11)	0.1924 (13)	0.2728 (19)
C9	0.2228 (11)	0.2666 (13)	0.0263 (17)	O1	0.5887 (9)	0.1099 (8)	0.1987 (13)
C10	0.5169 (11)	0.3943 (10)	0.3964 (14)	O2	0.4032 (8)	0.3023 (9)	-0.1343 (10)
C11	0.6265 (10)	0.4095 (11)	0.4078 (14)	O3	0.2573 (9)	0.3593 (8)	0.3806 (13)
C12	0.6386 (11)	0.4740 (10)	0.3226 (14)	O4	0.1126 (8)	0.0152 (9)	0.0267 (10)
C13	0.5381 (13)	0.4990 (10)	0.2573 (17)	O5	0.0844 (10)	0.7962 (10)	0.0869 (13)
C14	0.4640 (12)	0.4490 (11)	0.3035 (16)	O6	0.3513 (8)	0.6802 (11)	0.3203 (12)
C15	0.4640 (10)	0.1316 (11)	0.4325 (15)	O7	0.1809 (10)	0.8592 (10)	0.5453 (13)
C16	0.4114 (12)	0.1416 (12)	0.5308 (15)				

Tab. 2. Bindungsabstände in **1a**

Abstand	Länge (pm)	Abstand	Länge (pm)
1. Bindungslängen im Kation ^{a)}			
Mo1-As	265.4(2)	Mo2-As	266.6(2)
Mo1-P1	245.5(4)	Mo2-P2	246.0(4)
Mo1-C1	197(1)	Mo2-C3	196(2)
Mo1-C2	196(1)	Mo2-C4	196(1)
Mo1-C10	233(2)	Mo2-C15	234(1)
Mo1-C11	234(1)	Mo2-C16	236(1)
Mo1-C12	235(1)	Mo2-C17	235(2)
Mo1-C13	236(1)	Mo2-C18	237(2)
Mo1-C14	232(2)	Mo2-C19	232(1)
Mo1-Cp	200(2)	Mo2-Cp	201(2)
As-C8	199(2)	As-C9	199(2)
P1-C25	184(2)	P2-C28	184(2)
P1-C26	182(2)	P2-C29	183(2)
P1-C27	182(2)	P2-C30	183(2)
C1-O1	115(2)	C3-O3	115(2)
C2-O2	116(2)	C4-O4	115(1)
C10-C11	143(2)	C15-C16	142(2)
C11-C12	143(2)	C16-C17	144(2)
C12-C13	142(2)	C17-C18	139(2)
C13-C14	142(3)	C18-C19	142(2)
C14-C10	142(2)	C15-C19	144(2)
2. Bindungslängen im Anion			
Mo3-C5	191(2)	C5-O5	118(2)
Mo3-C6	192(2)	C6-O6	119(2)
Mo3-C7	193(1)	C7-O7	117(2)
Mo3-C20	240(1)	C20-C21	140(2)
Mo3-C21	238(1)	C21-C22	146(2)
Mo3-C22	238(2)	C22-C23	143(2)
Mo3-C23	237(2)	C23-C24	140(2)
Mo3-C24	237(2)	C20-C24	144(2)
Mo3-Cp	204(2)		

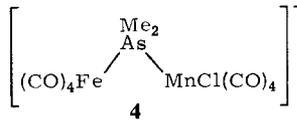
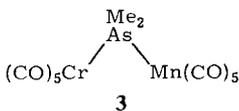
a) Bindungen, welche durch die pseudo-zweizählige Achse des Kations ineinander überführt werden, stehen in derselben Zeile der Tabelle.

1a ist nicht die erste Verbindung, an der die Strukturbestimmung des Cp(CO)₃Mo-Anions vorgenommen wurde^{17a)}. Daher ist der interessantere Molekülteil von **1a** das ungewöhnliche Arsonium-Kation. Dieses besitzt eine nicht-kristallographische zweizählige Achse, welche die Winkel Mo1 – As – Mo2 und C8 – As – C9 halbiert und die beiden Organo-Molybdän-Einheiten äquivalent macht (vgl. Tab. 2, 3). Das Kation von **1a** vervollständigt damit eine Serie von anionischen, neutralen und kationischen M₂AsMe₂-Komplexen, in denen die Organometall-Einheiten (M) jeweils symmetrisch an die AsMe₂-Gruppe gebunden sind. Das Beispiel für den Neutralkomplex ist **3**¹⁸⁾, dasjenige für den Anionkomplex **4**¹⁹⁾.

Tab. 3. Bindungswinkel in **1a**

Winkel	Grad	Winkel	Grad
1. <u>im Kation</u> ^{a)}			
1.1. am Arsenatom			
Mo1-As-Mo2	123.08(5)		
C8-As-C9	99.4(6)		
Mo1-As-C8	105.7(5)	Mo2-As-C9	107.7(6)
Mo1-As-C9	108.2(5)	Mo2-As-C8	110.2(5)
1.2. an den Mo-Atomen			
As-Mo1-P1	135.0(1)	As-Mo2-P2	131.6(1)
As-Mo1-C1	75.6(4)	As-Mo2-C3	76.3(5)
As-Mo1-C2	76.2(4)	As-Mo2-C4	73.7(5)
P1-Mo1-C1	77.1(5)	P2-Mo2-C3	76.3(5)
P1-Mo1-C2	77.4(5)	P2-Mo2-C4	76.7(5)
C1-Mo1-C2	105.3(6)	C3-Mo2-C4	106.2(6)
1.3. an den P-Atomen			
Mo1-P1-C25	115.2(7)	Mo2-P2-C28	114.8(6)
Mo1-P1-C26	114.9(5)	Mo2-P2-C29	117.3(6)
Mo1-P1-C27	115.6(7)	Mo2-P2-C30	115.3(7)
C25-P1-C26	103.2(8)	C28-P2-C29	102.2(9)
C25-P1-C27	102.8(8)	C28-P2-C30	102.8(9)
C26-P1-C27	103.6(8)	C29-P2-C30	102.4(7)
1.4. an den C-Atomen			
Mo1-C1-O1	176.4(1.0)	Mo2-C3-O3	176.0(1.4)
Mo1-C2-O2	177.6(1.3)	Mo2-C4-O4	176.3(1.3)
C14-C10-C11	106.9(1.4)	C19-C15-C16	107.9(1.3)
C10-C11-C12	107.7(1.2)	C15-C16-C17	106.8(1.3)
C11-C12-C13	109.0(1.4)	C16-C17-C18	108.9(1.5)
C12-C13-C14	106.5(1.4)	C17-C18-C19	109.0(1.2)
C13-C14-C10	109.8(1.4)	C18-C19-C15	107.4(1.4)
2. <u>im Anion</u>			
2.1. am Mo-Atom			
C5-Mo3-C6	87.8(7)	C6-Mo3-C7	88.0(6)
C5-Mo3-C7	89.1(7)		
2.2. an den C-Atomen			
Mo3-C5-O5	175.6(1.2)	C20-C21-C22	106.9(1.4)
Mo3-C6-O6	178.1(1.3)	C21-C22-C23	106.4(1.3)
Mo3-C7-O7	175.9(1.6)	C22-C23-C24	109.9(1.4)
C24-C20-C21	110.1(1.5)	C23-C24-C20	106.5(1.3)

a) Durch Drehung um die pseudo-zweizählige Achse des Kations ineinander überführbare Winkel stehen in derselben Zeile.



Die ermittelte Geometrie des Kations bestätigt die spektroskopischen Befunde. An den Molybdänatomen sind die As- und P-Einheiten *trans*-ständig. Die Koordination des Molybdäns ist tetragonal-pyramidal mit dem Mittelpunkt des C₅H₅-Ringes an der Spitze der Pyramide. Die Winkel zwischen den *cis*-ständigen Basis-Liganden sind mit

durchschnittlich 76° sehr ähnlich. Bei den *trans*-ständigen Basis-Liganden sind aber die As–Mo–P-Winkel um 27° größer als die C–Mo–C-Winkel, was wohl an der verschieden großen Abstoßung zwischen diesen Liganden liegt. Die Mo–C- und Mo–P-Bindungslängen sind normal^{20–23}). Die As–Mo-Abstände sind mit durchschnittlich 266 pm etwas länger als bisher bekannt^{24–28}). Die sich darin andeutende geschwächte Mo–As-Rückbindung dürfte von der positiven Ladung des Arsonium-Ions herrühren. An dem Arsenatom spannen die beiden Organo-Molybdän-Einheiten einen Winkel von 123° auf, der ebenfalls größer ist als bisher bekannte M–As–M-Winkel in Zweikernkomplexen ohne Metall-Metall-Bindung^{18,29,30}). Hierin spiegelt sich die Abstoßung der sehr raumerfüllenden $R_3P \cdot MoCp(CO)_2$ -Gruppen wider, die sich auch in dem großen Mo–Mo-Abstand von 468 pm zeigt.

Die Geometrie des Anions entspricht in sehr guter Näherung der erwarteten Klavierstuhl-Anordnung. Das bedeutet, daß die Ebenen C5–C6–C7 und O5–O6–O7 nur 4.7° bzw. 1.2° gegen die Kleinste-Quadrate-Ebene durch die Cyclopentadienyl-Gruppe geneigt sind. Die knapp unter 90° liegenden Winkel zwischen den Carbonylliganden demonstrieren die Verwandtschaft der Klavierstuhl-Geometrie mit der Oktaedergeometrie und belegen die isoelektronische Beziehung zwischen $CpMo(CO)_3^-$ und $CpMn(CO)_3$ sowie anderen $CpML_3$ -Komplexen^{31,32}). Ähnlich wie beim Kation sind beim Anion von **1a** Bindungslängen mit der Ladung zu korrelieren. Die durch den Elektronenreichtum des Anions begünstigte Rückbindung zeigt sich in den Mo–C(CO)-Abständen, die mit durchschnittlich 192 pm deutlich kürzer sind als im Kation und in anderen einfachen $Cp(CO)_3Mo$ -Komplexen^{20,33,34}). Und die C–O-Abstände des Anions sind dementsprechend überdurchschnittlich aufgeweitet.

Die Synthese und Strukturbestimmung der Ionenverbindungen **1** belegen die vielseitige Nutzbarkeit der verbrückenden AsR_2 -Liganden zur Bildung und Stabilisierung neuartiger mehrkerniger Organometall-Komplexe. Die hierbei gleichzeitige Entstehung des Carbonylmetallat-Anions in einem Nicht-Donor-Solvens und ohne Alkalimetall-Gegegenionen läßt auch einen präparativen Nutzen der Komplexe **1** erwarten.

Diese Arbeiten wurden von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Das *Rechenzentrum der Universität Freiburg* stellte Rechenzeit zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 -Atmosphäre mit getrockneten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die analytischen Bestimmungen wurden von Frau E. Ullrich im Mikrolaboratorium des Würzburger Instituts durchgeführt. – 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Varian T 60 und Bruker WH 90 (Fourier Transform). – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin Elmer 457 und 283. – Leitfähigkeitsmessung: Leitfähigkeitsmeßapparatur WTW LF 410. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare). – Die Metallarsane $C_5H_5(CO)_3M-AsMe_2^2$ und $C_5H_5(CO)_2PMe_3M-AsMe_2^3$ (M = Mo, W) wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

1. $\{\mu\text{-}[\text{Dimethylarsonio}]\text{-bis}[\text{dicarbonyl(cyclopentadienyl)}](\text{trimethylphosphan})\text{molybdän}\}\text{-tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdat}(1-)$ (**1a**): $C_5H_5(CO)_2PMe_3Mo-AsMe_2$ (361 mg, 0.91 mmol) wird mit $C_5H_5(CO)_3Mo-AsMe_2$ (160 mg, 0.46 mmol) in 15 ml Benzol vereinigt und die rotbraune Reaktionsmischung bei Raumtemp. 90 d aufbewahrt. Niederschlagsbildung setzt nach 1 d ein. Das braungelbe, feste Reaktionsprodukt wird abgefrittet, mit Benzol und Ether gewaschen und i.

Hochvak. getrocknet. Umfällen aus Acetonitril (3 ml)/Ether (20 ml) liefert 334 mg (78%) **1a** in Form gelber Kristalle vom Schmp. 183–184 °C. In der Reaktionslösung wird Tetramethyldiarsan $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.

Molare Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$] in Acetonitril (25 °C): 67.4 ($c = 6.54 \cdot 10^{-4}$ mol/l). – $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , TMS int.): $\delta = 5.45$ (d, 10H, C_5H_5 (Kation)), $^3J_{\text{HCMoP}} = 1.8$ Hz), 5.10 (s, 5H, C_5H_5 (Anion)), 1.86 (s, 6H, CH_3As), 1.66 (d, 18H, CH_3P , $^2J_{\text{HCP}} = 10.2$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , H_3PO_4 ext.): $\delta = 21.8$. – IR (Acetonitril/KBr): νCO (Kation) = 1932 (s), 1870 (sh), 1855 (vs)/1930 (s), 1842 (vs); νCO (Anion) = 1892 (s), 1773 (vs)/1894 (s), 1782 (s), 1764 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{AsMo}_3\text{O}_7\text{P}_2$ (936.3) Ber. C 38.48 H 4.20 Gef. C 38.50 H 4.23

2. $\{\mu\text{-}(\text{Dimethylarsonio})\text{-bis}[\text{dicarbonyl}(\text{cyclopentadienyl})(\text{trimethylphosphan})\text{wolfram}]\text{-tri-carbonyl}(\text{cyclopentadienyl})\text{wolfram}(\text{I-})\}$ (**1b**): Aus $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{PMe}_3\text{W-AsMe}_2$ (161 mg, 0.33 mmol) und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W-AsMe}_2$ (73 mg, 0.17 mmol) in 8 ml Benzol werden bei 25 °C nach 14 d und bei zu 1. analoger Aufarbeitung 51 mg (25%) eigelbes, kristallines **1b** erhalten. Zers. ab 172 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , TMS int.): $\delta = 5.53$ (d, 10H, C_5H_5 (Kation), $^3J_{\text{HCWP}} = 1.2$ Hz), 5.12 (s, 5H, C_5H_5 (Anion)); 1.74 (s, 6H, CH_3As), 2.07 (d, 18H, CH_3P , $^2J_{\text{HCP}} = 10.8$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , H_3PO_4 ext.): $\delta = -14.99$, $^1J_{\text{AsWP}} = 209$ Hz. – IR (Acetonitril/KBr): νCO (Kation) = 1930 (s), 1865 (sh), 1843 (vs)/1920 (s), 1831 (vs); νCO (Anion) = 1890 (s), 1770 (vs)/1887 (s), 1779 (s), 1759 cm^{-1} (vs).

$\text{C}_{30}\text{H}_{39}\text{AsO}_7\text{P}_2\text{W}_3$ (1200.1) Ber. C 30.03 H 3.28 Gef. C 28.23 H 3.43

3. $\{\mu\text{-}(\text{Dimethylarsonio})\text{-bis}[\text{dicarbonyl}(\text{cyclopentadienyl})(\text{trimethylphosphan})\text{molybdän}]\text{-iodid}\}$ (**2**): Eine Suspension von 100 mg (0.11 mmol) **1a** in 20 ml Benzol wird mit überschüssigem MeI (30 mg, 2 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung färbt sich unmittelbar tiefgelb. Zur Vervollständigung des Umsatzes wird noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird der blaßgelbe Niederschlag abgefrittet, nacheinander mit je 5 ml Ether und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Zers. ab 185 °C; Ausb. 85 mg (95%). Aus der Lösung werden nach Abziehen des Solvens und unumgesetztem MeI 24 mg (85%) $\text{MeMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ gewonnen.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , TMS int.): $\delta = 5.46$ (d, 10H, C_5H_5 , $^3J_{\text{HCMoP}} = 2.0$ Hz); 1.87 (s, 6H, CH_3As); 1.68 (d, 18H, CH_3P , $J_{\text{HCP}} = 10.4$). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 21.7$. – IR (Acetonitril): $\nu\text{CO} = 1930$ (s), 1870 (sh), 1853 (vs).

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{AsIMo}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (818.2) Ber. C 32.30 H 4.19 Gef. C 31.32 H 3.92

Strukturbestimmung von 1a: Kristallisiertes **1a** in Form gelber Blättchen wurde aus Aceton gewonnen: Kristallgröße $0.07 \times 0.35 \times 0.35$ mm, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 1346.5(2)$, $b = 1367.1(5)$, $c = 1055.1(5)$ pm, $\alpha = 102.90(3)^\circ$, $\beta = 108.61(2)^\circ$, $\gamma = 95.51(2)^\circ$; $d_{\text{ber.}} = 1.76$, $d_{\text{gef.}} = 1.74$ g/cm 3 , $\mu = 21.44$ cm $^{-1}$. Die Vermessung erfolgte auf einem Nonius-CAD 4-Diffraktometer bis zu einem θ -Winkel von 25°. Es wurden 4599 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe mit $l > 4 \sigma(l)$ ausgewertet. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und bis zu einem R -Wert von 0.062 verfeinert. Die Extrema der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese liegen mit ± 1.5 und $-2.5 e/10^6$ pm 3 in der Nähe der Mo-Atome. Tabellen mit den anisotropen Temperaturfaktoren und Strukturparametern sind bei den Autoren erhältlich.

Literatur

- 1) XXI. Mitteil.: *W. Malisch, H. Blau, H. Rößner* und *G. Jäth*, Chem. Ber. **113**, 1180 (1980).
- 2) *W. Malisch* und *M. Kuhn*, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).
- 3) *W. Malisch, H. Rößner, K. Keller* und *R. Janta*, J. Organomet. Chem. **133**, C 21 (1977).
- 4) *H.-J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **110**, 1206 (1977).
- 5) *W. Malisch* und *R. Janta*, Angew. Chem. **90**, 221 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 212 (1978).
- 6) *R. Janta* und *W. Malisch*, Z. Naturforsch., zur Publikation eingereicht.
- 7) *W. Malisch*, Angew. Chem. **85**, 228 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 223 (1973).
- 8) *A. R. Manning*, J. Chem. Soc. A **1968**, 651.
- 9) *W. Beck, I. Melnikoff* und *R. Stahl*, Chem. Ber. **99**, 3721 (1966).
- 10) *R. L. Keiter* und *J. G. Verkade*, Inorg. Chem. **10**, 2115 (1969).
- 11) *J. F. Nixon* und *A. Pidcock*, Ann. Rev. NMR Spectrosc. **1969**, 371.
- 12) *G. O. Doak* und *L. D. Freedman*, Organometallic Chemistry of Arsenic, Antimony, and Bismuth, Wiley Interscience, New York 1970.
- 13) *F. Kober*, Chem.-Ztg. **101**, 532 (1977).
- 14) *W. Malisch*, unveröffentlicht.
- 15) *W. Malisch*, J. Organomet. Chem. **77**, C 15 (1974).
- 16) *W. Malisch* und *P. Panster*, J. Organomet. Chem. **99**, 421 (1975).
- 17) *J. C. Summers* und *H. H. Sisler*, Inorg. Chem. **9**, 863 (1976). – ^{17a)} Vgl. *M. A. Adams, K. Folting, J. C. Hoffmann* und *K. G. Caulton*, Inorg. Chem. **18**, 3020 (1979).
- 18) *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **105**, 1486 (1972).
- 19) *H. J. Langenbach, E. Röttinger* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **113**, 42 (1980).
- 20) *J. St. Denis, W. Butler, M. D. Glick* und *J. P. Oliver*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5427 (1974).
- 21) *J. Chatt, M. Kubota, G. J. Leigh, F. C. March, R. Mason* und *D. J. Yarrow*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 1033.
- 22) *W. S. Sheldrick*, Acta Crystallogr., Sect. B **31**, 1789 (1975).
- 23) *W. S. Sheldrick*, Chem. Ber. **108**, 2242 (1975).
- 24) *M. G. B. Drew, A. W. Johans* und *A. P. Wolters*, J. Chem. Soc. D **1971**, 819.
- 25) *P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd* und *B. O. West*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 953.
- 26) *J. C. Dewan, K. Henrick, D. L. Kepert, K. R. Trigwell, A. H. White* und *S. B. Wild*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 546.
- 27) *I. W. Nowell, S. Rettig* und *J. Trotter*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2381.
- 28) *M. G. B. Drew* und *J. D. Wilkins*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2664.
- 29) *E. Keller* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **111**, 65 (1978).
- 30) *E. Röttinger* und *H. Vahrenkamp*, J. Chem. Res. **1977**, (S) 76, (M) 0818.
- 31) *E. W. Abel* und *F. G. A. Stone*, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 325 (1969).
- 32) *H. Vahrenkamp*, J. Organomet. Chem. **63**, 399 (1973).
- 33) *R. D. Adams, D. M. Collins* und *F. A. Cotton*, Inorg. Chem. **13**, 1086 (1974).
- 34) *S. Chaiwasie* und *R. H. Fenn*, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 525 (1968).