

Das Verhalten von Mono- und Diorganylphosphansulfiden gegenüber Metallcarbonylsystemen, XXII¹⁾

Aufbau und Stabilisierung der Dimethylarsinigen Säure an Übergangsmetall-Ligand-Systemen

Ekkehard Lindner* und Jörg-Peter Gumz

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 11. Januar 1980

Durch alkalische Hydrolyse der As–Cl-Bindung in den Verbindungen $L_nMX(CO)_2-As(CH_3)_2Cl$ (**2a–c**) [$X = Cl$, $L_n = \eta^5-C_5H_5$; $M = Mo$ (**a**), W (**b**); $X = Br$, $L_n = (CO)_2$; $M = Mn$ (**c**)], welche man durch Ligandenaustausch aus $L_nM(CO)_3X$ (**1a–c**) und $As(CH_3)_2Cl$ erhält, konnte erstmals die in den Komplexen $L_nMX(CO)_2-As(CH_3)_2OH$ (**3a–c**) stabilisierte Dimethylarsinige Säure isoliert werden. Die IR- und ¹H-NMR-Spektren weisen im Vergleich zur Dimethylphosphinigen Säure auf eine geringere Acidität der OH-Bindung hin.

The Behavior of Mono- and Diorganylphosphane Sulfides towards Metal Carbonyl Systems, XXII¹⁾

Synthesis and Stabilization of the Dimethylarsinous Acid on Transition Metal Ligand Systems

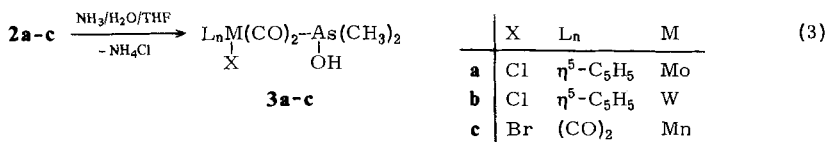
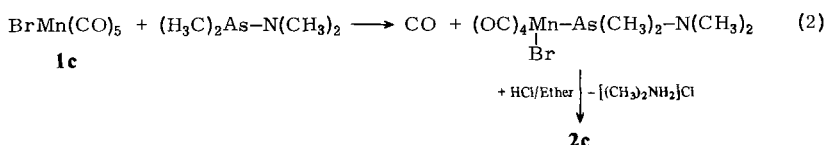
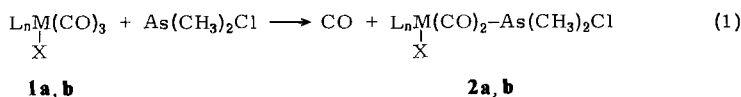
Dimethylarsinous acid, stabilized by the complexes $L_nMX(CO)_2-As(CH_3)_2OH$ (**3a–c**) [$X = Cl$, $L_n = \eta^5-C_5H_5$; $M = Mo$ (**a**), W (**b**); $X = Br$, $L_n = (CO)_2$; $M = Mn$ (**c**)], was isolated for the first time by alkaline hydrolysis of the As–Cl bond in the compounds $L_nMX(CO)_2-As(CH_3)_2Cl$ (**2a–c**) which are obtained by ligand exchange from $L_nM(CO)_3X$ (**1a–c**) and $As(CH_3)_2Cl$. In comparison with dimethylphosphinous acid the IR and ¹H NMR spectra point to a lower acidity of the OH bond.

Arsinige Säuren des Typs R_2AsOH sind im allgemeinen instabil und existieren in dieser Form nur, wenn die organischen Substituenten elektronenziehenden Charakter besitzen²⁾. So kennt man in der aliphatischen Reihe nur Derivate für $R = CF_3$ ³⁾, mit substituierten aromatischen Resten am Arsen sind dagegen mehrere Vertreter beschrieben^{2,3)}. Versucht man Arsinige Säuren zu synthetisieren, so erhält man meist nur die stabileren „Anhydride“ $[R_2As]_2O$ ²⁾. Nun konnte vor einiger Zeit gezeigt werden, daß sich die im freien Zustand ebenfalls labilen Phosphinigen Säuren, R_2POH , an Übergangsmetallen stabilisieren lassen⁴⁾. Man erhält sie durch Substitution eines CO-Moleküls im Metallcarbonyl durch sekundäre Phosphanoxide, welche sich am Metall irreversibel in die entsprechenden Phosphinigen Säuren umlagern. Da sekundäre Arsanoxide unbekannt sind, wurde in der vorliegenden Arbeit am Beispiel der Dimethylarsinigen Säure versucht, diese an einem Übergangsmetall-Liganden-System aufzubauen. Führt man am Metall einen zweiten funktionellen Rest ein, so sind Komplexe

des Typs $L_nM(X) - AsR_2(OH)$ zugänglich, die für die Synthese von Metallacyclen mit Metall-Kohlenstoff- σ -Bindung^{5,6} eine Rolle spielen.

Resultate und Diskussion

Hydroxydimethylarsan-Komplexe lassen sich stufenweise aufbauen. Zunächst erfolgt Substitution eines CO-Moleküls in den Verbindungen $\eta^5-C_5H_5M(CO)_3X$ (**1a, b**) durch Chlordimethylarsan bei 70°C in Petrolether unter Bildung von $\eta^5-C_5H_5MX(CO)_2 - As(CH_3)_2Cl$ (**2a, b**) [Gl. (1)]. Die Umsetzung von $BrMn(CO)_5$ (**1c**) mit $As(CH_3)_2Cl$ verläuft selbst unterhalb 10°C unkontrolliert. Ein Ausweg bietet sich in der Reaktion von (Dimethylamino)dimethylarsan⁷ mit $BrMn(CO)_5$ an, die bei Einhaltung spezifischer Bedingungen über $(OC)_4BrMn - As(CH_3)_2N(CH_3)_2$ mit etherischer HCl-Lösung zu $(OC)_4BrMn - As(CH_3)_2Cl$ (**2c**) führt [Gl. (2)]. Bei **2a - c** handelt es sich um intensiv farbige, im Hochvakuum unter teilweiser Zersetzung sublimierbare Verbindungen, die sich in den üblichen organischen Solventien leicht lösen. **2c** ist thermisch relativ empfindlich und eliminiert schon bei gelindem Erwärmen CO. Die hydrolytische Spaltung der As-Cl-Bindung in **2a - c** mit schwachen Basen liefert bei 20°C die kristallinen, recht stabilen Hydroxydimethylarsan-Komplexe $L_nMX(CO)_2 - As(CH_3)_2OH$ (**3a - c**) [Gl. (3)], die sich nur in polaren organischen Mitteln lösen. **3c** sublimiert im Hochvakuum.



Die Stabilität von Arsinigen Säuren hängt im wesentlichen von der Elektronendichte am Arsen ab. Hohe Elektronendichte destabilisiert den As-OH-Rest. Eine Stabilisierung gelingt durch elektronenziehende Gruppen (z. B. CF₃) oder dadurch, daß man Elektronendichte am Arsen durch formal positiv geladene Koordinationszentren abzieht. Hierzu eignen sich vor allem die Übergangsmetall-Liganden-Systeme $\eta^5-C_5H_5M(CO)_2X$ - (M = Mo, W) und $(OC)_4BrMn$ -, in denen die Metalle die formalen Oxidationszahlen +II bzw. +I aufweisen. Platin(II)-Komplexe eignen sich offensichtlich nur zur Stabilisierung aromatischer Arsiniger Säuren⁸).

Im 5- μ -Bereich der IR-Spektren von **2, 3a, b** (in CHCl₃) und **2, 3c** (in n-Hexan) beobachtet man zwei bzw. vier ($\Gamma = 3A' + A''$; C_s-Pseudosymmetrie) Absorptionen termi-

Tab. 1. Einige charakteristische Grundschnwingungen (in cm^{-1}) in den IR-Spektren der Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{MCl}(\text{CO})_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (**2a**, **b**), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{MCl}(\text{CO})_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (**3a**, **b**) sowie $(\text{OC})_4\text{BrMnAs}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (**2c**) und $(\text{OC})_4\text{BrMnAs}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (**3c**) (Phase: fest/Polyethylen)

2a	2b	2c	3a	3b	3c	Zuordnung
			3400 m, br ^{a)}	3430 m, br ^{a)}	3348 st ^{a)}	$\nu(\text{AsO}-\text{H})$
1989 sst ^{b)}	1974 sst ^{b)}	2098 m ^{c)}	1987 sst ^{b)}	1971 sst ^{b)}	2097 m ^{c)}	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1903 st	1884 st	2029 st	1891 st-sst	1876 st	2030 st	
		2018 sst			2017 sst	
		1988 st-sst			1967 st-sst	
			665 st	677 m	669 st ^{d)}	$\nu(\text{As}-\text{OH})$
364 st	368 st	380 st				$\nu(\text{As}-\text{Cl})$
345 m	356 m		358 m	370 m		$\nu(\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5)$
282 m	282 m	222 m	272 m	273 m	220 m	$\nu(\text{M}-\text{Hal})$
186 s	180 s	191 s	200 s	190 s	200 s	$\nu(\text{M}-\text{As})$

a) In KBr. – b) In CHCl_3 . – c) In n-Hexan. – d) + $\delta(\text{MnCO})$.

naler C–O-Valenzschwingungen (vgl. Tab. 1). Nach Lage und Intensität befinden sich die Liganden in *cis*-Position^{4,9}. Beim Austausch der AsCl- gegen die AsOH-Funktion in **2**, **3a** – **c** bleiben die CO-Banden praktisch lagekonstant. Lediglich durch die geringfügige längerwellige Verschiebung der jeweiligen CO-Bande niedrigster Energie erhöht sich die Frequenzdifferenz der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingungen der zueinander *cis*-ständigen CO-Gruppen um bis zu 20 cm^{-1} . Infolge der unterschiedlichen Massen- und Donor-Akzeptor-Verhältnisse der $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ - und $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ -Liganden wird $\nu(\text{M}-\text{As})$ beim Übergang **2** → **3** um ca. 10 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Charakteristisch sind in den Spektren von **2a** – **c** die intensiven Absorptionen für $\nu(\text{As}-\text{Cl})$, an deren Stelle bei **3a** – **c** die Banden für $\nu(\text{As}-\text{OH})$ und $\nu(\text{AsO}-\text{H})$ in den Bereichen von $665-680$ bzw. $3350-3450 \text{ cm}^{-1}$ treten. Im Vergleich hierzu erscheint $\nu(\text{PO}-\text{H})$ im Spektrum von $(\text{OC})_4\text{BrMnP}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ bei 3245 cm^{-1} ⁴⁾. Die energiereichere AsO–H-Schwingung in **3c** deutet auf erhöhte Festigkeit entsprechend geringerer Acidität der O–H-Bindung im Vergleich zur komplexgebundenen Dimethylphosphinigen Säure hin⁸⁾. Zwischen 220 und 280 cm^{-1} lassen sich die gut erkennbaren Metall-Halogen-Streckschwingungen zuordnen.

Die Signale der verschiedenen Protonensorten in den ¹H-NMR-Spektren von **2**, **3a** – **c** zeigen eine merkliche Lösungsmittelabhängigkeit (vgl. Tab. 2).

Wegen des Abzugs von Elektronendichte vom Arsen durch die Koordinationszentren treten die Methylprotonen des Chlordimethylarsans in **2a** – **c** im Vergleich zum freien Liganden um ca. 0.5 ppm tieffeldverschoben in Resonanz. Die elektronenziehende Wirkung der Metall-Halogen-Gruppierung läßt sich durch Vergleich mit den bekannten Metall(0)-Komplexen $(\text{OC})_n\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($n=4$: $\text{M}=\text{Fe}$; $n=5$: $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ^{10,11)} veranschaulichen, bei denen dieser Effekt nur $0.2-0.25 \text{ ppm}$ ausmacht. Ausgehend von **2a** – **c** liegen die entsprechenden Resonanzsignale in den Spektren von **3a** – **c** um $0.3-0.4 \text{ ppm}$ bei höheren Feldstärken. Löst man **2**, **3a**, **b** in C_6D_6 , so zeigen die Spektren für die CH_3 -Protonen zwei Signale, dies gilt auch für **2a**, **b** in CDCl_3 . Da Kopplungen mit anderen Kernen ausscheiden, handelt es sich um die Existenz magnetisch nicht äquivalenter Methylgruppen^{12,13)}, wofür die Chiralitätszentren am Molyb-

dän und Wolfram in **2**, **3a**, **b** verantwortlich sind^{12,14,15}). Die NMR-Spektren sind damit ein weiterer Beweis für die *cis*-Position der Liganden.

Tab. 2. Chemische Verschiebungen δ in den ¹H-NMR-Spektren der Komplexe $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{MCl}(\text{CO})_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (**2a**, **b**), $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{MCl}(\text{CO})_2\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (**3a**, **b**), $(\text{OC})_4\text{BrMnAs}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ (**2c**), $(\text{OC})_4\text{BrMnAs}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (**3c**) und des Liganden $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$

Verbindung	Lösung in C ₆ D ₆			Lösung in CDCl ₃		
	CH ₃	C ₅ H ₅	OH	CH ₃	C ₅ H ₅	OH
As(CH ₃) ₂ Cl	1.20					
2a	1.72 1.74	4.78		2.15 2.19	5.55	
2b	1.73 1.82	4.89		2.23 2.28	5.70	
2c	1.68			2.32		
3a	1.32 1.47	4.78	3.56	1.83	5.52	3.61
3b	1.39 1.53	4.88	3.60	1.91	5.67	3.73
3c	1.22		3.20	1.96		3.54

Die Protonen der C₅H₅-Ringe treten im Erwartungsbereich als Singulets auf¹⁵).

Ein wenig intensives, leicht verbreitertes Signal zwischen $\delta = 3$ und 4 in den Spektren von **3a**–**c** weist auf die OH-Gruppe hin. Seine Lage ist, wahrscheinlich infolge von Wasserstoffbrückenbindungen, stark lösungsmittelabhängig. Mit zunehmender Polarität der Medien in der Reihe C₆D₆, CDCl₃, CD₃CN und [D₈]THF beobachtet man z. B. bei **3c** eine sukzessive Tieffeldverschiebung: 3.20, 3.54, 4.09 und 5.45 ppm. Wegen des H/D-Austausches verschwindet das Signal bei Zugabe von D₂O. Ein Vergleich der ¹H-NMR-Daten von **3c** (in CDCl₃) mit (OC)₄BrMnP(CH₃)₂OH ($\delta = 5.40$ in CDCl₃⁴⁾) bezüglich der chemischen Verschiebung des OH-Protons zeigt einen Unterschied von fast 2 ppm. In Übereinstimmung mit den IR-Spektren deutet dieses Ergebnis auf eine größere Festigkeit der OH-Bindung in **3c** hin. Reproduzierbare alkalimetrische Bestimmungen des pK_S-Wertes sind allerdings nicht möglich, da von stärkeren Basen (Metallhydroxide, -organyle, -amide, -alkoxide etc.) nicht nur das Proton abgespalten, sondern gleichzeitig auch die Metall-Halogen-Bindung oder sogar ein CO-Ligand angegriffen wird.

Die Arsinigsäure-Komplexe **3a**–**c** stellen eine wichtige Grundlage für die Erweiterung der Synthesen von Metallacycloalkanen dar^{6,16}). Hierüber wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

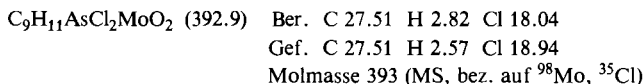
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Außerdem sind wir der Firma Schering AG für die kostenlose Überlassung von Triisobutylaluminium zur Darstellung von Mn₂(CO)₁₀ zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

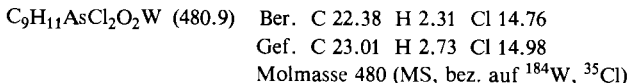
Alle Versuche wurden unter N_2 -Atmosphäre in getrockneten und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. – IR-Spektren: Beckman IR 12 und FT-IR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell IFS 113c. – 1H -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer der Fa. Bruker, Modell WP 80 (int. Standard TMS). – Mikroelementaranalysen: Anlage der Fa. Carlo Erba, Modell 1104. – Massenspektren: Varian MAT 711 A.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe $\eta^5-C_5H_5MCl(CO)_2-As(CH_3)_2Cl$ (2a, b): Eine Suspension von $\eta^5-C_5H_5M(CO)_3Cl$ (**1a, b**) in 150 ml Petrolether (Siedebereich 60–90°C) wird mit einem $1\frac{1}{2}$ -fachen Überschuß an $As(CH_3)_2Cl$ versetzt und mehrere h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend kühlt man langsam auf 20°C und filtriert (D3) von ausgefallenem **2a, b**. Beim Einengen der Mutterlauge i. Vak. und Kühlen auf –30°C fällt weiteres **2a, b** an.

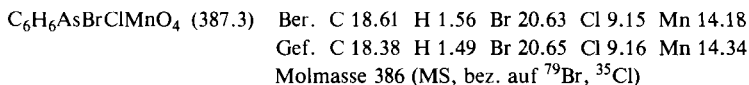
1. *Dicarbonylchloro(chlordimethylarsan)(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän(II) (2a):* Einwaage 2.8 g (10 mmol) **1a** und 1.6 ml [2.11 g (15 mmol)] $As(CH_3)_2Cl$. Reaktionsdauer 5 h. Rote Plättchen, Schmp. 104°C (aus Petrolether). Ausb. 3.2 g (82%).



2. *Dicarbonylchloro(chlordimethylarsan)(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram(II) (2b):* Einwaage 3.68 g (10 mmol) **1b** und 1.6 ml [2.11 g (15 mmol)] $As(CH_3)_2Cl$. Reaktionsdauer 70 h. Braunrote Kristalle, Schmp. 113°C (aus Petrolether). Ausb. 4.34 g (90%).



3. *Bromotetracarbonyl(chlordimethylarsan)mangan(I) (2c):* Zu einer Suspension von 2.53 g (9.2 mmol) $BrMn(CO)_5$ (**1c**) in 100 ml Petrolether gibt man 1 ml [1.36 g (9.2 mmol)] $(H_3C)_2AsN(CH_3)_2$. Bei 15°C wird solange gerührt, bis die Lösung klar geworden und die CO-Entwicklung beendet ist. Das Vorliegen von $(OC)_4BrMnAs(CH_3)_2N(CH_3)_2$ erkennt man an den C–O-Absorptionen in den IR-Spektren (2088 m, 2018 sch, 2010 sst, 1960 st). Anschließend entfernt man das Solvens bei 15°C i. Vak., nimmt den Rückstand mit 30 ml Ether auf und fügt soviel HCl-gesättigten Ether hinzu, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel i. Hochvak. abgezogen und der Rückstand zweimal mit je 100 ml Petrolether digeriert. Die vereinigten Extrakte werden i. Vak. stark eingeengt. Bei –30°C kristallisieren rote Nadeln vom Schmp. 62.5°C. Ausb. 2.7 g (76%).



Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Hydroxyarsan-Komplexe $L_nMX(CO)_2-As(CH_3)_2OH$ (3a–c): Die Lösungen von **2a–c** in THF werden mit verd. wäßr. NH_3 -Lösung im Überschuß versetzt, bis sich eine schwerere wäßr. Phase abscheidet, in der sich gebildetes NH_4Cl löst. Man zieht das THF i. Hochvak. ab und extrahiert den Rückstand solange mit $CHCl_3$, bis die Lösung farblos abläuft. Die vereinigten Extrakte werden 12 h über Na_2SO_4 getrocknet, anschließend filtriert (D3) und bis auf wenige ml i. Vak. eingeengt. Nach Zugabe von 50 ml Petrolether scheidet sich unter Rühren jeweils ein feinkristalliner Niederschlag von **3a–c** ab, welcher filtriert (D4) und i. Hochvak. getrocknet wird.

1. *Dicarbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)(hydroxydimethylarsan)molybdän(II)* (**3a**): Einwaage 1.0 g (2.54 mmol) **2a** in 40 ml THF. Hellrote Kristalle vom Schmp. 98 °C, Ausb. 630 mg (66%).

$C_9H_{12}AsClMoO_3$ (374.5) Ber. C 28.87 H 3.23 Cl 9.47
Gef. C 28.74 H 3.28 Cl 10.59
Molmasse 376 (MS, bez. auf ^{98}Mo , ^{35}Cl)

2. *Dicarbonylchloro(η^5 -cyclopentadienyl)(hydroxydimethylarsan)wolfram(II)* (**3b**): Einwaage 920 mg (1.9 mmol) **2b** in 50 ml THF. Rote Kristalle vom Schmp. 105 °C, Ausb. 560 mg (63%).

$C_9H_{12}AsClO_3W$ (462.4) Ber. C 23.38 H 2.62 Cl 7.67
Gef. C 23.45 H 2.78 Cl 8.15
Molmasse 462 (MS, bez. auf ^{184}W , ^{35}Cl)

3. *Bromotetracarbonyl(hydroxydimethylarsan)mangan(I)* (**3c**): Einwaage 1.94 g (5.0 mmol) **2c** in 30 ml THF. Reaktionstemp. 10 °C. Gelbe Nadeln vom Schmp. 81 °C, Ausb. 1.1 g (60%).

$C_6H_7AsBrMnO_5$ (368.9) Ber. C 19.54 H 1.91 Br 21.66 Mn 14.89
Gef. C 20.04 H 1.95 Br 22.43 Mn 15.21
Molmasse 368 (MS, bez. auf ^{79}Br)

Literatur

- 1) XXI. Mittel.: E. Lindner, S. Hoehne und K.-W. Rodatz, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 520 (1979).
- 2) S. Samaan in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. XIII/8, S. 226, Thieme, Stuttgart 1978.
- 3) M. Dub, Organometallic Compounds, 2. Aufl., Bd. III, S. 206, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1968.
- 4) E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. **110**, 3266 (1977); C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3572 (1972).
- 5) E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Angew. Chem. **91**, 568 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 534 (1979).
- 6) E. Lindner und H.-J. Eberle, Angew. Chem. **92**, 70 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 73 (1980).
- 7) E. Schädel und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3850 (1974).
- 8) J. Chatt und B. T. Heaton, J. Chem. Soc. A **1968**, 2745.
- 9) A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1967**, 1984.
- 10) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 3574 (1972).
- 11) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2550 (1973).
- 12) H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt und M. Vogel, J. Organomet. Chem. **24**, 515 (1970).
- 13) M. Mickiewicz, K. P. Wainwright und S. B. Wild, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 262.
- 14) H. Brunner und E. Schmidt, Angew. Chem. **81**, 570 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 616 (1969).
- 15) K. W. Barnett und D. W. Slocum, J. Organomet. Chem. **44**, 1 (1972).
- 16) E. Lindner, G. von Au und H.-J. Eberle, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1296 (1978).