

Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, XXIII¹⁾

Stabile Übergangsmetall-dimethylarsane mit Tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom-, -molybdän- oder -wolfram-Substituenten²⁾

Wolfgang Malisch*, Max Kuhn, Walter Albert und Helga Rößner

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

Eingegangen am 30. Januar 1980

Durch die Reaktion von $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ mit $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ oder $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ werden erstmals stabile Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-dimethylarsane der Form $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (**1–3**) erhalten. Ihre thermische Behandlung in Substanz liefert $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2$ und $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]_2$, in Lösung unter CO-Eliminierung die cyclischen Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ **4a** (Mo), **4b** (W). Unter photolytischen Bedingungen werden zusätzlich zu **4a, b** die Aggregationsprodukte *trans*- $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_x$ (**5a, b**) und $[\text{trans}-\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_x$ (**6a, b**) isoliert. Alkylhalogenide und $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ überführen **1–3** glatt in die kationischen Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{R}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (**7a–f**). Mit Chlor oder Brom werden die extrem labilen Dihalogenaddukte $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Hal}_2$ (**8a–c**) gebildet, die rasch zu $(\text{CH}_3)_2\text{AsHal}$ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoHal}$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WH}$ zerfallen. $\text{HCl}, \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}, (\text{CH}_3)_3\text{SnH}, \text{Na/Hg}, \text{CH}_3\text{MgI}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ spalten die Übergangsmetall-Arsenbindung unter sehr milden Bedingungen.

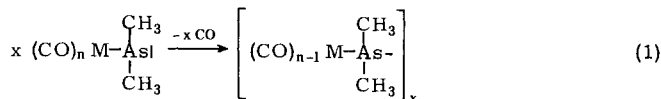
Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes, and Stibanes, XXIII¹⁾

Stable Transition Metal Dimethylarsanes Bearing a Tricarbonyl(cyclopentadienyl)chromium, -molybdenum or -tungsten Substituent²⁾

By the interaction of $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ with $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ or $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ stable carbonyl(cyclopentadienyl)metal dimethylarsanes of the formula $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (**1–3**) are obtained for the first time. Their thermal treatment in the solid state yields $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2$ and $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]_2$, in solution with loss of CO the cyclic species $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ **4a** (Mo), **4b** (W) are formed. Under photolytic conditions in addition to **4a, b** the aggregation products *trans*- $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_x$ (**5a, b**) and $[\text{trans}-\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_x$ (**6a, b**) are isolated. Alkyl halides and $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ readily convert **1–3** into the cationic complexes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{R}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3, \text{Si}(\text{CH}_3)_3; \text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (**7a–f**). With chlorine or bromine the extremely labile dihalogen adducts $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Hal}_2$ (**8a–c**) are formed, which rapidly decompose to $(\text{CH}_3)_2\text{AsHal}$ and $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoHal}$ or $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WH}$. $\text{HCl}, \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}, (\text{CH}_3)_3\text{SnH}, \text{Na/Hg}, \text{CH}_3\text{MgI}$, and $(\text{CH}_3)_3\text{PCH}_2$ cleave the transition metal-arsenic bond under very mild conditions.

Einleitung

Organometall-dimethylarsane mit Carbonylmetall-Liganden entziehen sich in der Regel einer Isolierung in Substanz infolge rascher Umwandlung in Arsen-verbrückte Anordnungen, die dimer ($M = Mn$) oder polymer ($M = Co$) sein können³⁻⁵.



Diese ausgeprägte Aggregationsneigung erklärt sich einerseits aus der besonders hohen Donoraktivität Übergangsmetall-substituierter 5B-Elementzentren, andererseits aus der leichten Substituierbarkeit der CO-Liganden, womit sich zur Stabilisierung von Übergangsmetall-arsanen die folgenden Möglichkeiten ableiten:

a) Abbau des Donorcharakters der Arsenidofunktion durch Organoreste mit Elektronenakzeptoreigenschaften.

b) Festere Bindung des Kohlenmonoxids durch Einführung von Liganden mit geringerem π -Säurecharakter, die selbst nur schwer austauschbar sind.

Die bisherigen Bemühungen zur Gewinnung unter Normalbedingungen existenter Übergangsmetall-arsane beschränkten sich auf die Maßnahme a), die mit dem CF_3 -Liganden in Einzelfällen zum Erfolg führte⁶⁻⁸. Für den Aufbau einer im Sinne von b) günstigen Übergangsmetallgruppierung erschien uns die verstärkte Fixierung der kritischen CO-Liganden mittels einer pentahapto-Cyclopentadienyl-Einheit aussichtsreich, da sie die erforderlichen Eigenschaften besonders ausgeprägt zeigt und weil sich für die Einführung von Carbonyl(cyclopentadienyl)-metall-Einheiten am Arsen einfache Synthesewege konzipieren lassen. Bei dieser Form der (M-CO)-Bindungsstabilisierung erhofften wir uns erstmals einen Zugang zu Metall-arsanen mit Alkyldonorliganden, die als besonders aggregationslabil gelten. Im Vergleich zu allen bislang bekannten Vertretern sollte diese eine erheblich gesteigerte basische Aktivität und damit eine vielfältige Chemie am 5B-Elementzentrum auszeichnen.

Obwohl Versuche von *Hayter*, solche spezielle Arsane durch nucleophile Metallierung von Chlordimethylarsan zu erhalten, nicht zum Ziel geführt hatten⁹, haben wir dieses Reaktionsprinzip nochmals aufgegriffen. Unsere Erfahrungen bei der Darstellung der analogen Antimonverbindungen^{10,11} ließen nämlich den Schluß zu, daß die früher angewandten Reaktionsbedingungen für eine Präparation der Übergangsmetall-dimethylarsane ungeeignet waren.

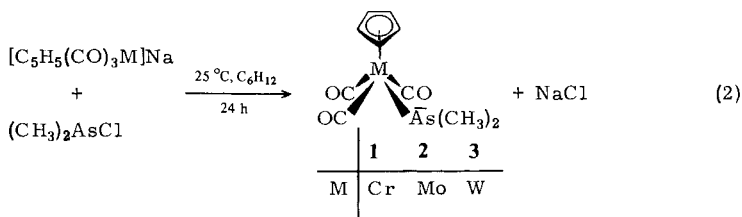
Im folgenden berichten wir über die Synthese von Carbonyl(cyclopentadienyl)metall-dimethylarsanen und deren Charakterisierung durch Reaktivitätsstudien und spektroskopische Untersuchungen.

Präparative Ergebnisse

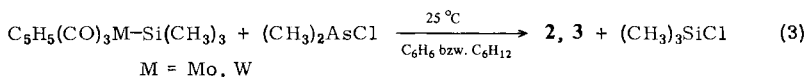
Darstellung der Tricarbonyl(cyclopentadienyl)metall-dimethylarsane

Als Darstellungsverfahren wählten wir eine von uns entwickelte Variante der nucleophilen Metallierung¹²⁻¹⁷. Dabei werden das Übergangsmetallat und das Organoelementhalogenid heterogen in Cyclohexan (bei Raumtemperatur) oder Methylcyclohexan (bei Temperaturen bis -100°C) umgesetzt. In diesen Reaktionsmedien treten vor allem Einelektronenübertragungsprozesse, die Anlaß zur Nebenproduktbildung geben können¹⁸, völlig in den Hintergrund. Bei akzeptabler Metallierungsgeschwindigkeit ist zudem eine äußerst geringe solvolytische Beanspruchung der entstehenden Übergangs-

metall-Hauptgruppenelementbildung gewährleistet. Vereinigt man in der angegebenen Weise die Alkalimetallate $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]\text{Na}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Chlordimethylarsan, so färbt sich die Reaktionslösung rasch intensiv rotbraun, während das Metallat in Lösung geht. Weder beim Metallierungsprozeß, der zweckmäßig als Dunkelreaktion durchgeführt wird (vgl. Chemische Eigenschaften), noch bei der nachfolgenden Gewinnung der kristallinen, gelb bis orangefarbenen Arsane **1**–**3** durch Tieftemperaturkristallisation wird Aggregation unter CO-Entwicklung festgestellt.



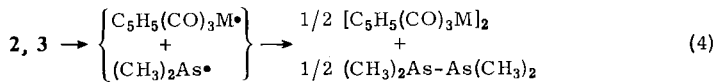
Als ein alternativer Weg zu **2** und **3** erweist sich die Umsetzung von Chlordimethylarsan mit den entsprechenden Trimethylsilyl-6A-Metallkomplexen, deren M–Si-Bindung bereits bei Raumtemperatur glatt gespalten wird¹⁹.



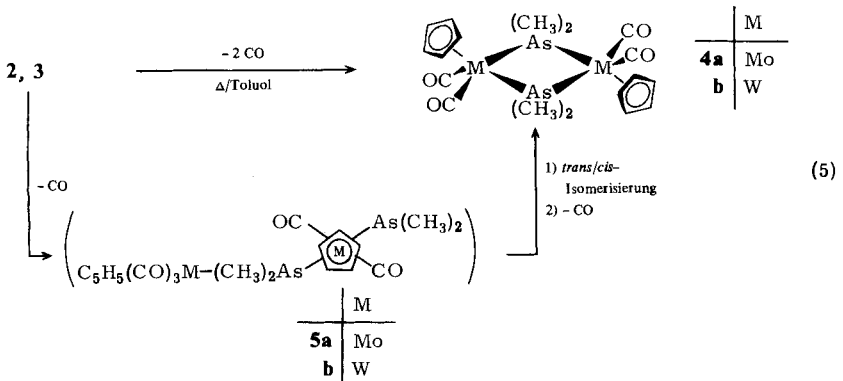
Treibende Kraft in (3) dürfte wie bei Entsilierungsprozessen an vergleichbaren metallorganischen Systemen die hohe Bildungstendenz von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ sein²⁰. Trotz homogener Reaktionsführung liegen Ausbeute und Reinheit der Arsane bei (3) deutlich niedriger als bei der Alkalisalzmethode, wofür der Eigenzerfall der Ausgangskomplexe verantwortlich ist¹⁹, dessen Produkte $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ bzw. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WH}$ mit dem gebildeten Metallarsan weiterreagieren können²¹. Diese Nebenreaktionen fallen in Cyclohexan, in dem die Silylkomplexe längere Zeit unzersetzt bleiben, weniger ins Gewicht als in Benzol.

Thermische und photochemische Behandlung der Übergangsmetall-arsane

Die Arsan-Übergangsmetallkomplexe **1**–**3** stellen extrem licht- und luftempfindliche, kristalline Substanzen dar, die unter geringer Zersetzung schmelzen und in organischen Solventien gut (Cyclohexan, Pentan) bis sehr gut (Benzol, CH_2Cl_2 , THF) löslich sind. Unter Lichtausschluß und N_2 -Atmosphäre können **1**–**3** bei Raumtemperatur sowohl als Feststoff als auch in Lösung über einen längeren Zeitraum unzersetzt gelagert werden (**3**, 30 d, THF). Erst intensive thermische oder photochemische Beanspruchung führt zu Veränderung der reinen Substanz. Dabei wird in Abhängigkeit von den Reaktionsparametern, Temperatur und Solvens eine stark unterschiedliche Produktbildung beobachtet. So liefern die reinen Komplexe **2** und **3** beim Erhitzen auf 100°C nach (4) ausschließlich Tetramethyldiarsan und das Molybdän- bzw. Wolfram-Dimere $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}]_2$, die über ein homolytisches Lösen der Metall-Arsan- σ -Bindung und nachfolgende Dimerisierung der Radikalbruchstücke entstehen.



In gelöstem Zustand erfolgt dagegen oberhalb von 100°C CO-Eliminierung und Aggregation zu den bekannten Vierringsystemen **4a**, **b**²²⁾, deren Cyclopentadienyl-Liganden ausschließlich eine *trans*-Stellung zur M₂As₂-Ebene einnehmen.

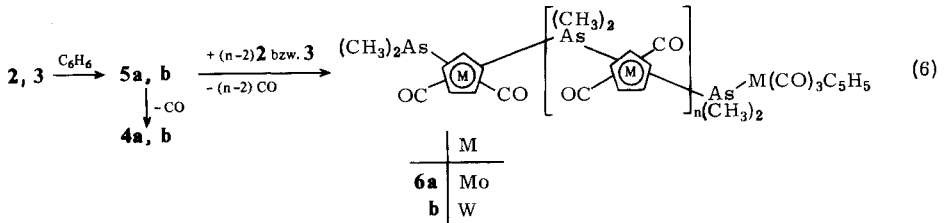


Toluol erweist sich gegenüber Methylcyclohexan als das wirkungsvollere Reaktionsmedium bei der Cyclisierung. In beiden Solventien wird jedoch **3** wesentlich langsamer in den anorganischen Heterocyclus übergeführt als **2**. Dies hat seine Ursache in der intensiveren Koordination von Kohlenmonoxid an das Übergangmetallzentrum Wolfram²³⁾ und in der geringeren Donoraktivität von **3**, die durch die nachstehend beschriebenen Quartärisierungsreaktionen belegt wird. Zur Darstellung von **4b** ist daher die von uns früher beschriebene Methode der Metallcarbonyl-assistierten Cyclisierung des Metallarsans **3** einer thermischen Umwandlung nach (5) deutlich überlegen²²⁾.

Unter Berücksichtigung der mehrfach nachgewiesenen hohen Austauschaktivität der zur Dimethylarsenido-Gruppierung *trans*-ständigen CO-Einheit^{24,25)}, muß als Primärschritt in (5) ein CO/Metallarsan-Austausch unter Ausbildung der einfach Arsenverbrückten Zweikernspezies **5a**, **b** angenommen werden. Der Überführung in den Cyclus hat dann eine *trans*→*cis*-Isomerisierung von **5** vorauszugehen, die die freie Arsenidofunktion in die zur CO-Substitution notwendige Position bezüglich des zweiten Übergangmetallzentrums bringt. Dieser Prozeß dürfte wie von *Faller* an Komplexen des Typs C₅H₅(CO)₂(PR₃)MX (M = Mo, W; X = Hal, CH₃) gezeigt, über ein Intermediat mit trigonal-bipyramidaler Ligandanordnung am Metallzentrum ablaufen²⁶⁾. Seine Gültigkeit für Systeme, die anstelle von tertiären Phosphanen einen Übergangsmetall-dimethylarsan-Liganden tragen (X = Cl, Br, I), konnte inzwischen an den Zweikernkomplexen C₅H₅(CO)₂[C₅H₅(CO)₃Mo-AsMe₂]Mo-X (X = Cl, Br, I) bewiesen werden²¹⁾.

Während bei der thermischen Behandlung von **2** und **3** Substitution, Isomerisierung und Cyclisierung so rasch aufeinanderfolgen, daß **5** auch spektroskopisch nicht nachweisbar ist, kann bei der Photolyse **5a** anhand des ¹H-NMR- und IR-Spektrums zwei-

felsfrei identifiziert werden, **5b** ist sogar in Substanz isolierbar. Außer **5a, b** und den Cyclen **4a, b**, die in der Reaktionslösung verbleiben, bildet sich bei der Bestrahlung nach ca. 4 h ein schwerlöslicher, rotbrauner Feststoff von der Art, wie er sich auch an der Oberfläche der kristallinen Arsane niederschlägt, wenn man sie einige Zeit dem Tageslicht aussetzt. Er ist nicht sublimierbar und nur in DMSO und CH_3CN einigermaßen löslich. Aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten besitzen **6a, b** die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ und enthalten die beiden terminalen CO-Gruppen am Übergangsmetallzentrum ausschließlich in *trans*-Stellung ($I\nu\text{CO}_{\text{sym}}:I\nu\text{CO}_{\text{asym}} < 1^{27}$), keine Diastereotopie der As-Methylgruppen). Die Koordinationssphäre wird durch zwei Brücken-Dimethylarsenido-Einheiten vervollständigt, so daß **6** als ein Koordinationspolymeres mit Kettenstruktur aufzufassen ist. IR-spektroskopisch lassen sich für dieses noch zusätzliche νCO -Banden mit geringer Intensität feststellen, die einem koordinativ fixierten $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -System zuzuordnen sind. Diese dürften von dem das Polymere abschließenden $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}$ herrühren.



Da **6** ausgehend von **5** durch CO-Substitution leicht aufgebaut werden kann, stellen die offenkettigen *trans*-konfigurierten Zweikernkomplexe auch bei der Photoreaktion die entscheidende Zwischenstufe dar. Entsprechend dem hohen Anteil an Polymeren läuft die *trans*→*cis*-Isomerisierung nun erheblich langsamer ab als in (5), wird aber von der nur spektroskopisch erfaßbaren Molybdänspezies **5a** immer noch sehr viel rascher ausgeführt als von der Wolframverbindung **5b**.

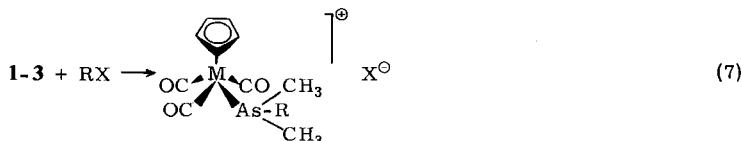
Insgesamt zeigen diese Resultate, daß die Organometallarsane **1–3** in ihrer Aggregationsstabilität Carbonylmetall-substituierte Derivate deutlich übertreffen^{3–6}. Dieser Befund erklärt sich hauptsächlich aus dem Elektronendonorumvermögen der Cyclopentadienyl-Einheit, das die Substituierbarkeit der CO-Liganden drastisch reduziert. In gleicher Weise wird die eingeführte Dimethylarsenido-Einheit wirksam, so daß ein Teil der den Aggregationsprozeß begünstigenden Wirkung der Methylsubstituenten, nämlich die Erhöhung der Arsenido-Donoraktivität auf diese Weise wieder aufgehoben wird. Dieser Aspekt blieb bei früheren Diskussionen zur Stabilität von Metallarsanen unberücksichtigt^{3–6}.

Im Einklang mit dieser Interpretation und im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen sind **1–3** tatsächlich thermisch und photolytisch nur *unwesentlich instabiler* als die $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ -analoge Systeme²⁸. Übergangsmetallierte Arsane und auch andere Übergangsmetallierte 5B-Elementbasen können demzufolge durchaus sowohl eine *brauchbare Stabilität* und eine *hohe Basizität* in sich vereinigen, sofern man für den Einbau substituitionsstabiler Übergangsmetallgruppierungen sorgt^{29,30}.

Reaktionen

a) Unter Erhaltung der Metall-Arsen-Bindung

Die Übergangsmetallarsane **1–3** bieten mit dem 5B-Element- und dem Übergangsmetallatom, die jeweils über nichtbindende Elektronen verfügen, elektrophilen Agentien zwei Möglichkeiten des Angriffs. Kohlenstoffhalogenide attackieren spezifisch die Arsenidofunktion. Unter Erhaltung der Metall-Arsenbindung entstehen aus den Metallarsanen **1–3** mit Methyljodid in Ether glatt und quantitativ die blaßgelben Salze **7a–c**, deren diamagnetisches Metallkation einen Trimethylarsan-Liganden enthält.

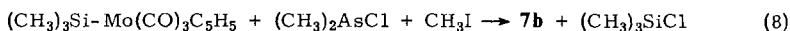


7	a	b	c	d	e	f
M	Cr	Mo	W	W	Mo	W
R	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₂ Si(CH ₃) ₃	CH ₂ C(O)C ₆ H ₅	Si(CH ₃) ₃
X	I	I	I	I	Br	I

Alkylhalogenide, in denen ein Methylwasserstoffatom durch die räumlich anspruchsvolle Einheit (CH₃)₃Si oder C(O)C₆H₅ ersetzt ist, reagieren stark verzögert und zeigen bisweilen eine bemerkenswerte Selektivität bezüglich des Metallarsans. So quartärisiert Phenacylbromid zwar noch **2**, nicht mehr aber das schwächer basische Wolframarsan.

Ungeachtet dieser Einschränkungen eröffnet (7) einen einfachen und ergiebigen Weg zu kationischen Metallkomplexen, die sich von der Stammverbindung C₅H₅(CO)₄M[⊕] ableiten, mit z. T. recht speziellen Organoarsan-Liganden. Aufgrund des einheitlichen Verlaufs ist die Quartärisierung der Metallarsane der bisher zum Aufbau derartiger Kationkomplexe verwandten Umsetzung von C₅H₅(CO)₃MHal mit AsR₃^{31–34} – diese liefert ein Gemisch von Halogen- und Kohlenmonoxid-Substitutionsprodukt – deutlich überlegen.

Gl. (8) belegt, daß sich die Kationkomplexe auch direkt aus der Silylvorstufe mit (CH₃)₂AsCl und dem Alkylhalogenid gewinnen lassen.

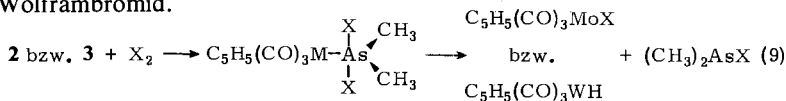


Das Eintopfverfahren beschränkt sich allerdings auf den Einsatz von Alkylhalogeniden, die keine Spaltung der M–Si-Bindung hervorrufen.

Bei der Einwirkung von molekularem Chlor oder Brom auf **2** bzw. **3** in Methylcyclohexan bilden sich momentan die hellgelben, schwerlöslichen Additionsprodukte **8a–c** mit intakter Metall-Arsen-σ-Bindung.

Selbst bei tiefen Temperaturen und unter Lichtausschluß zerfällt **8a** rasch zu (CH₃)₂AsCl und C₅H₅(CO)₃MoCl, **8b, c** zu (CH₃)₂AsCl(Br) und C₅H₅(CO)₃WH. Aus der Hydridbildung kann auf das intermediäre Auftreten von Metallradikalen beim Abbau der Metall-Arsen(V)-Verbindungen geschlossen werden. Hierbei wird C₅H₅(CO)₃Mo· durch Halogen abgesättigt (**8a**), während das reaktivere Teilchen

$C_5H_5(CO)_3W$ ^{19,35} Wasserstoff vom Solvens abstrahiert (**8b, c**). Bei **8c** entsteht in Spuren auch Wolframbromid.

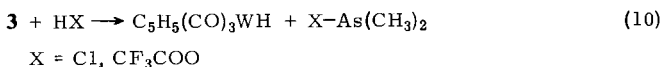


	M	X
8a	Mo	Cl
b	W	Cl
c	W	Br

Die Identifizierung von **8a–c** neben den stets vorhandenen Zersetzungsprodukten gelingt spektroskopisch anhand eines Vergleichs mit den stabileren analogen Antimon-systemen³⁶. ¹H-NMR- und IR-Daten sowie das Zerfallsverhalten weisen auf die Existenz von pentavalentem Arsen in **8a–c** hin, mit vermutlich trigonal-bipyramidaler Anordnung der Liganden^{*)}.

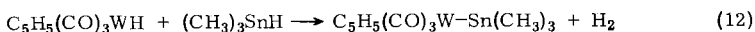
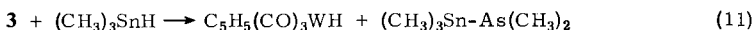
b) Unter Spaltung der Metall-Arsen-Bindung

Mit Protonensäuren wird ein Lösen der zentralen Metall-Arseneinheit entgegen der vorgegebenen Bindungspolarität $M^{\delta+} - As^{\delta-}$ beobachtet.



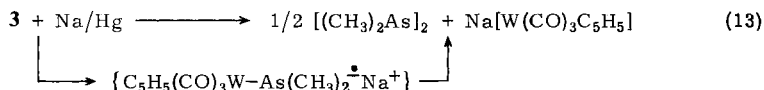
Der Angriff des Protons erfolgt am Übergangsmetallzentrum^{16,37,38}, das Säureanion übernimmt die Dimethylarsenido-Gruppierung. Bemerkenswerterweise verlaufen Säurespaltungen an den Organometall-arsanen $(CO)_5M - As(CF_3)_2$ (M = Mn, Re) in umgekehrtem Sinne³⁹. Das im Vergleich zu CO deutlich höhere Donorvermögen des Cyclopentadienyl-Liganden steigert demnach die basische Aktivität des Übergangsmetallatoms in einem solchen Maße, daß sie sogar die einer terminalen Dimethylarsenido-Einheit übertrifft.

$(CH_3)_3SnH$ spaltet trotz seines hydridischen Charakters⁴⁰ die M–As-Bindung von **3** in gleicher Weise wie die protonenaktiven Spezies. Das gebildete Metallhydrid reagiert in einem Folgeschritt mit dem Zinnreagens zum Wolfram-Zinnkomplex weiter⁴¹.

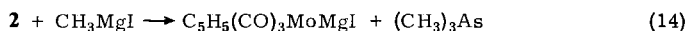


Mit Natriumamalgam entsteht aus **3** Tetramethyldiarsan und Natrium-tricarbonyl-(cyclopentadienyl)wolframat. Als Zwischenstufe kann ein durch Einelektronentransfer gebildetes Radikalanion postuliert werden. Dieses zerfällt in $[C_5H_5(CO)_3W]^\ominus$ und ein $(CH_3)_2As$ -Radikal, das unmittelbar nach seiner Entstehung dimerisiert⁴¹.

*) Anmerkung bei der Korrektur (10. 3. 1980): Die Addition von Br₂ an *trans*- $C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]M - As(CH_3)_2$ (M = Mo, W) liefert die ionischen Produkte [*trans*- $C_5H_5(CO)_2[P(CH_3)_3]M - AsMe_2Br$]Br, die aber thermisch ungleich stabiler sind als **8a–c** (Schmp. 130 °C (Zers.) (Mo), 155–156 °C (W)); R. Janta und W. Malisch, Z. Naturforsch., im Druck. Auch für die pentavalenten Antimonverbindungen mit Cp(CO)₃M-Substituenten wird Eliminierung der Übergangsmetalleinheit nach Gl. (9) festgestellt³⁵).



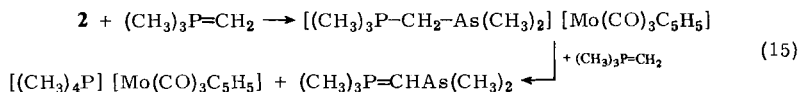
Grignard-Verbindungen lösen die zentrale Bindung im Prinzip nach dem Muster der Säurereaktion (10), was bereits bei Raumtemperatur zum quantitativen Austausch der Methylgruppe gegen eine Übergangsmetalleinheit am Magnesiumatom führt.



9

(10), (11) und (14) demonstrieren, daß die Metallarsane ausgezeichnete Metallierungsmittel darstellen. Von besonderem Vorteil ist, daß sich mit ihnen Metallierungsprozesse auch in *unpolaren Solventien homogen* führen lassen.

Aufgrund des Ergebnisses von Gl. (14) überrascht es nicht, daß starke Nucleophile, wie Phosphor-Ylide⁴²⁾, selektiv das Arsenatom attackieren. Das unter anionischer Verdrängung der Übergangsmetallgruppierung intermediär erzeugte (Dimethylarsenido)-methylphosphonium-metallat ist nicht isolierbar, da es rasch durch ein zweites Mol Ylid deprotoniert wird. Die Zweistufenreaktion resultiert in einem Transfer der $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ -Gruppe vom Übergangsmetall auf das Ylidzentrum, womit erneut eindrucksvoll die *halogenanaloge Funktion* von Übergangsmetallgruppierungen bestätigt wird^{16,43-45)}.



Spektroskopische Befunde

Die Ergebnisse der NMR-, IR- und Massenspektroskopie sichern die vorgeschlagene Konstitution der Arsen-Metallkomplexe (vgl. Tab. 1). So zeigen die ¹H-NMR-Spektren der neutralen und kationischen Systeme die C₅H₅- und As(CH₃)₂-Protonen stets als Singulettresonanzen im theoretisch geforderten Intensitätsverhältnis. Diese Tatsache ist vor allem bei der Festlegung der Struktur von **5** und **6** von Bedeutung, da sie eine *cis*-Koordinierung der Dimethylarsenido-Liganden an der Basis der tetragonal-monopyramidal konfigurierten Komplexeinheiten ausschließt. In diesem Falle wäre das Übergangsmetallzentrum chiral, und die Methylgruppen sowohl des verbrückenden als auch des terminalen Arsens hätten diastereotopen Charakter^{25,46)}.

Der Elektronenabzug vom 5B-Elementzentrum infolge Koordination, Quartärisierung oder Oxidation der Metallarsane äußert sich in einer in dieser Reihe wachsenden Tieffeldverschiebung der C₅H₅- bzw. As(CH₃)₂-Protonen. Die skizzierte tetragonal-monopyramidale Anordnung der Liganden um das Metallatom belegen zweifelsfrei die ¹³C-NMR-Spektren von **2** und **3** (Tab. 2), die für die zur Dimethylarsenido-Gruppierung *cis*- und *trans*-ständigen CO-Liganden unterschiedliche Signale mit einem ungefähren Intensitätsverhältnis von 2:1 liefern. Das Signal der As(CH₃)₂- bzw. C₅H₅-Kohlenstoffatome erscheint im erwarteten Verschiebungsbereich. Letzteres ist bei **3** von Sa-

telliten flankiert, die aus der Wechselwirkung der Ringkohlenstoffe mit dem Wolfram-Isotop ^{183}W ($s = 1/2$) resultieren. Die Kopplungskonstante $J(^{183}\text{W}^{13}\text{C}_{\text{C}_5\text{H}_5})$, die unseres Wissens hiermit erstmals erfaßt wurde^{47,48)}, fällt mit 4.5 Hz außerordentlich klein aus,

Tab. 1. ^1H -NMR-Spektren und $\nu(\text{CO})$ -Werte der Arsen-Übergangsmetallkomplexe 1–3 und 5–8

Verb.	$^1\text{H-NMR}^{\text{a)}$		IR-Daten ^{d)}		
	$\delta\text{C}_5\text{H}_5$ (s, 5H)	δCH_3 (s, 6H)	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]		
1	4.24	1.40	1988 (vs)	1927 (s)	1909 (vs)
2	4.60	1.40	1993 (vs)	1922 (s)	1904 (vs)
3	4.58	1.43	1995 (vs)	1923 (s)	1906 (vs)
5a ^{b)}	δ_1 4.91	1.70	2023 (vs) ^{e)}	1941 (vs) ^{e)}	1918 (vs) ^{e)}
	δ_2 4.35	1.60	1920 (s)	1828 (vs)	
5b ^{b)}	δ_1 4.92	2.12	2025 (vs) ^{e)}	1945 (vs) ^{e)}	1920 (vs) ^{e)}
	δ_2 4.40	2.02	1920 (s)	1830 (vs)	
6a	5.35	1.52	2020 (vw)	1902 (s, br)	1870 (vs, br)
6b	5.51	2.03	2025 (w)	1900 (s, br)	1850 (vs, br)
7a	5.30	1.59	2037 (vs)	1982 (m)	1957 (vs)
		(s, 9H)			
7b	6.23	2.20	2051 (vs)	1987 (s)	1956 (vs)
		(s, 9H)			
7c	6.36	2.28	2047 (vs)	1975 (s)	1946 (vs)
		(s, 9H)			
7d ^{c)}	6.33	2.23	2038 (vs)	1970 (s)	1941 (vs)
7e ^{c, f)}	6.22	2.27	2056 (vs)	1990 (s)	1963 (vs)
7f ^{c)}	6.20	2.13	2044 (vs)	1972 (s)	1944 (vs)
8a ^{g)}	6.12	2.48	2052 (vs)	1965 (vs, br)	
8b ^{g)}	6.43	2.52	2042 (vs)	1955 (vs, br)	
8c ^{g)}	6.26	2.01	2042 (vs)	1958 (vs, br)	

a) Multiplizitäten und Intensitäten in Klammern. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) zu niederen Feldstärken rel. TMS int. außer **7a–f** (TMS ext.); Lösungsmittel: Benzol (**1–3**, **5a**, **b**), $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (**7a**, **8a**, **b**), CDCl_3 (**6a**, **b**, **7b–f**, **8c**). – b) δ_1 : Signale des $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M} - \text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Liganden. – c) Zusätzliche ^1H -NMR-Signale: **7d** δCH_2 (s, 2H) 1.92; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ (s, 9H) 0.33; **7e** δCH_2 (s, 2H) 4.83; $\delta\text{C}_6\text{H}_5$ (m, 5H) 6.68–6.36; **7f** $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ (s, 9H) 1.85. – d) 0.1-mm-NaCl-Flüssigkeitsküvetten außer **6a**, **b** (Nujolsuspension, NaCl-Fenster); Lösungsmittel: Cyclohexan (**1–3**), Aceton (**7a**, **8b**), CHCl_3 (**5a**, **7b–f**, **8a**, **c**); vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, br = breit. – e) Absorptionen des $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}$ -Fragments. – f) $\nu\text{C}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$ 1671 cm^{-1} (m). – g) Durch $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}$ (**8a**) bzw. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WH}$ (**8b**, **c**) verunreinigt.

Tab. 2. $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2**, **3** und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W} - \text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ ^{a)}

Verb.	$\delta\text{C}_5\text{H}_5$ $J(^{183}\text{W}^{13}\text{C})$	δCH_3	$\delta\text{CO}_{\text{cis}}$	$\delta\text{CO}_{\text{trans}}$
2 ^{b)}	92.5	9.1	224.9	229.3
	–			
3	90.5	8.17	213.6	220.9
	4.6			
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W} - \text{Sb}(\text{CH}_3)_2$	89.6	1.33	213.5	217.5
	4.5			

a) In C_6D_6 , TMS int. – b) Vermessen in Gegenwart von 5 mol-% $\text{Cr}(\text{acac})_3$.

was dahingehend interpretiert werden kann, daß der Kohlenstoff-2s-Anteil in der Bindung zwischen dem Cyclopentadienylring und dem zentralen Metallatom gering ist⁴⁷⁾.

Dasselbe Kopplungsphänomen wird im ¹³C-NMR-Spektrum von C₅H₅(CO)₃W – Sb(CH₃)₂ beobachtet, das zum Vergleich in Tab. 2 mitaufgenommen ist.

Einen zusätzlichen Beweis für die „piano-stool“-Struktur der Übergangsmetallgruppierung in den Metallarsanen **1–3** ergibt sich aus den IR-Spektren, die drei intensive Absorptionen im terminalen Carbonylvalenzschwingungsbereich aufweisen (Lokale Symmetrie C_s, 2A' + A''). Ihre im Vergleich zu den As(CF₃)₂-Systemen⁸⁾ um etwa 40 cm⁻¹ niederwellige Lage deutet auf eine signifikante M – CO-Bindungsverstärkung hin, die letztendlich für die unerwartet hohe Stabilität von **1–3** ausschlaggebend ist.

7a–c zeigen ebenfalls drei νCO-Banden, **8a–c** in den zur Aufnahme notwendigen polaren Solventien nur deren zwei, allerdings von stark unterschiedlicher Intensität. Es kann daher angenommen werden, daß die Geometrie am Übergangsmetallzentrum bei Reaktionen, die die Arsenidofunktion betreffen, unverändert bleibt. Reduziert wird jedoch deutlich die Donorfähigkeit der Organoarseneinheit gegenüber dem metallischen Zentrum, wie die um 25 cm⁻¹ höherwellige Lage der νCO-Banden bei der Koordination von **2** und **3** in **5a, b** belegt. Diese wird in den Oxidationsprodukten **8a–c** um weitere 20 cm⁻¹ in gleicher Richtung verschoben.

Tab. 3. Massenspektren der Übergangsmetallarsane **2** und **3** bei 70 eV (*T* = 20°C)^{a)}

Fragment	2 (M = Mo)		3 (M = W)	
	Masse	rel. Int.	Masse	rel. Int.
C ₅ H ₅ (CO) ₃ M – As(CH ₃) ₂ ⁺	352	12	438	8
C ₅ H ₅ (CO) ₂ M – As(CH ₃) ₂ ⁺	324	40	410	100
C ₅ H ₅ (CO) ₂ M – AsCH ₃ ⁺	309	5	395	64
C ₅ H ₅ (CO) ₂ M – As ⁺	294	7	380	3
C ₅ H ₅ (CO)M – AsCH ₂ ⁺ bzw. H ₃ CC ₅ H ₄ (CO)M – As ⁺	280	10	366	98
C ₅ H ₅ (CO)M – As ⁺	266	8	352	59
C ₅ H ₅ M – AsCH ₂ ⁺ bzw. H ₃ CC ₅ H ₄ M – As ⁺	252	100	338	97
C ₅ H ₅ M – As ⁺	238	10	324	40
C ₅ H ₅ M ⁺	163	50	249	31
C ₅ H ₅ (CO) ₂ M – As ²⁺	147	7	162	5
C ₅ H ₅ M ²⁺	81.5	10	124.5	2
C ₅ H ₅ As(CH ₃) ₂ ⁺	170	15	170	21
C ₅ H ₅ AsCH ₃ ⁺	155	2	155	2
As(CH ₃) ₂ ⁺	105	55	105	7
AsCH ₃ ⁺	90	45	90	5

a) Massenzahl, bezogen auf die Isotopen größter Häufigkeit ⁹⁸Mo, ¹⁸⁴W.

Die *Massenspektren* der flüchtigen Metallarsane **1–3** (vgl. Tab. 3) enthalten den Molpeak mit mittlerer bis geringer Intensität. Dem primären Verlust von CO schließt sich die Eliminierung der Methylgruppen an. Die Metall-Arsen-Bindung ist überraschend stabil. Sie wird vorzugsweise dann fragmentiert, wenn nur noch C₅H₅ am Über-

gangsmetall fixiert ist. Darüber hinaus treten auch zweifach geladene Teilchen mit intakter M – As-Bindung, wie $C_5H_5(CO)_2M - As^{2+}$ auf. Als hauptsächlichstes Rekombinationsprodukt wird $C_5H_5As(CH_3)_2$ nachgewiesen⁴⁹⁾.

Unser Dank gilt Herrn Dr. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dr. W. Buchner und Herrn C. P. Kneis für die Vermessung der ^{13}C -NMR-Spektren sowie Frau E. Ullrich für die Durchführung der analytischen Bestimmungen. Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Reaktionen wurden in gereinigter N_2 -Atmosphäre vorgenommen. Die Lösungsmittel wurden vor dem Einsatz nach Standardmethoden gereinigt und N_2 -gesättigt.

1H -NMR-Spektren: Varian T 60. – ^{13}C - $\{^1H\}$ -NMR-Spektren: Bruker WH 90 bei 26.636 MHz (Fourier-Transform). – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 457 bzw. 283. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare), unkorrigiert. – Ausgangsmaterialien: $(CH_3)_2AsCl$ ⁵⁰⁾, $(CH_3)_3SiCH_2I$ ⁵¹⁾, $C_6H_5C(O)CH_2Br$ ⁵²⁾, $(CH_3)_3SiI$ ⁵³⁾, $(CH_3)_3SnH$ ⁵⁴⁾, $(CH_3)_3PCH_2$ ⁵⁵⁾, $Na[M(CO)_3C_5H_5]$ (M = Cr, Mo, W)^{56, 57)} und $C_5H_5(CO)_3M - Si(CH_3)_3$ (M = Mo, W)¹⁹⁾ wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert, alle übrigen Chemikalien waren Handelsware.

1. Darstellung der Übergangsmetall-dimethylarsane 1–3

a) *Aus $(CH_3)_2AsCl$ und $Na[M(CO)_3C_5H_5]$* (Tab. 4): Eine Aufschlammung des trockenen, pulverigen Metallats in 100 ml Cyclohexan wird mit überschüssigem $(CH_3)_2AsCl$ versetzt. Die an der Phasengrenze unmittelbar einsetzende Reaktion ist bei Raumtemp. nach 24 h weitgehendst abgeschlossen (IR-spektroskopische Kontrolle). Nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile wird das klare rotbraune Filtrat i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der feste Rückstand wird mehrmals mit handwarmem Pentan extrahiert, aus dem die kristallinen Metall-arsane durch Ausfrieren bei $-78^\circ C$ gewonnen werden.

Tab. 4. Darstellung der Übergangsmetall-dimethylarsane 1–3 nach 1a): Ansätze und Ausbeuten

Na-Metallat g (mmol)	$(CH_3)_2AsCl$ g (mmol)	Produkt g (%)	Erscheinungsform Schmp. ($^\circ C$)
$Na[Cr(CO)_3C_5H_5]$ 2.24 (10.0)	3.02 (21.50)	Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- (dimethylarsenido)chrom(II) (1) 1.25 (40.8)	gelbe Kristalle 34–35
$Na[Mo(CO)_3C_5H_5]$ 4.48 (16.71)	3.96 (28.20)	Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- (dimethylarsenido)molybdän(II) (2) 4.21 (72.0)	gelbbraune Kristalle 54–56
$Na[W(CO)_3C_5H_5]$ 4.47 (12.56)	3.82 (27.20)	Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- (dimethylarsenido)wolfram(II) (3) 4.67 (84.9)	orangerote Nadeln 69–72

b) *Aus $(CH_3)_2AsCl$ und $(CH_3)_3Si - M(CO)_3C_5H_5$* (Tab. 5): Zu einer Lösung des Trimethylsilyl-Übergangsmetallkomplexes im angegebenen Solvens wird eine überschüssige Menge an $(CH_3)_2AsCl$ pipettiert und das homogene Reaktionsgemisch bei Raumtemp. gerührt. Nach voll-

ständiger Umsetzung des Silylkomplexes wird das Lösungsmittel zusammen mit entstandenem $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ (NMR-spektroskopischer Nachweis) i. Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mehrmals mit je 10 ml Pentan extrahiert, wobei tiefrote, in gängigen organischen Solventien unlösliche Rückstände verbleiben. Die vereinigten Extrakte werden bis auf 15 ml eingengt und die Metall-arsane bei -78°C ausgefroren.

Tab. 5. Darstellung von 1–3 nach 1b): Ansätze, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten

Silylkomplex g (mmol)	$(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ g (mmol)	Solvens ml	Reaktions- Temp. ($^\circ\text{C}$)/ Dauer (h)	Nr.	Produkt g (%)
$\textcircled{\text{M}}$ – $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$					
1.67 (5.25)	1.93 (13.74)	$\text{C}_6\text{H}_6/20$	10/4	2	0.31 (16.7)
1.44 (4.52)	2.30 (16.38)	$\text{C}_6\text{H}_{12}/40$	25/4	2	0.57 (36.0)
$\textcircled{\text{W}}$ – $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$					
1.20 (2.95)	1.81 (12.89)	$\text{C}_6\text{H}_6/20$	10/6	3	0.36 (27.7)
1.55 (3.82)	1.94 (13.81)	$\text{C}_6\text{H}_{12}/40$	25/6	3	0.89 (53.2)

$\textcircled{\text{M}}$ = $\text{M}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$.

2. Thermische Behandlung der Übergangsmetall-dimethylarsane 2 und 3

a) *In Reinsubstanz*: 2.24 g (6.40 mmol) 2 werden 1 h auf 100°C erhitzt. Hierbei abdestillierendes farbloses Tetramethyldiarsan (0.63 g/94.3%) wird in einer auf -78°C gekühlten Vorlage aufgefangan und IR- und NMR-spektroskopisch sowie analytisch nachgewiesen. Aus dem rotbraunen Pyrolyserückstand werden durch Extraktion mit Benzol 1.46 g (93.1%) des bekannten Zweikernkomplexes $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ gewonnen (IR-, ^1H -NMR-Vergleich mit authent. Material). – 1.83 g (4.18 mmol) 3 ergeben unter gleichen Bedingungen 0.42 g (95.5%) Tetramethyldiarsan und 1.32 g (94.7%) $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2$.

b) *In Lösung*: 1170 mg (3.34 mmol) 2 werden 7 h in Methylcyclohexan unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird anschließend i. Ölpumpenvak. zur Trockne gebracht und der feste Rückstand mehrmals mit Pentan extrahiert. Nach dem Ausfrieren (-78°C) werden 1050 mg (89.7%) an 2 zurückgewonnen. Der pentanunlösliche Teil besteht aus 92 mg (8.2%) ziegelrotem 4a. – 300 mg (0.86 mmol) 2 ergeben nach 5stdg. Kochen unter Rückfluß in 15 ml Toluol 178 mg (62%) 4a. Zur Isolierung des Heterocyclus wird die gefrittete Reaktionslösung auf die Hälfte eingengt, mit 3 ml Pentan versetzt und auf -78°C abgekühlt. Analog werden aus 158 mg (0.36 mmol) 3 in 10 ml siedendem Toluol nach 50 h 41 mg (28%) 4b erhalten. – 4a, b werden durch Vergleich mit authent. Proben identifiziert.

3. *Photochemische Behandlung der Übergangsmetall-dimethylarsane 2 und 3*: 420 mg (1.20 mmol) 2 werden in 20 ml Benzol gelöst und unter kräftigem Rühren 9 h bei 25°C mit UV-Licht (Quarzlampe Q 150 Hanau) behandelt. Unter CO-Entwicklung nimmt die Lösung nach 3 h eine tiefrote Farbe an, nach 4 h ist Niederschlagsbildung zu beobachten. Nach Abtrennen des schwerlöslichen Reaktionsproduktes 6a (104 mg/27%) wird die benzolische Phase i. Vak. zur Trockne gebracht. Aus dem festen Rückstand werden durch mehrfaches Extrahieren mit 20 ml heißem Methylcyclohexan 165 mg (43%) 4a gewonnen.

Aus 1.41 g (3.22 mmol) 3, gelöst in 30 ml Benzol, werden nach 22stdg. Bestrahlen 243 g (18%) Aggregationspolymeres 6b erhalten, 290 mg (22%) 4b nach Extraktion der eingedampften Reaktionslösung mit 10 ml Methylcyclohexan und 105 mg (8%) rotbraunes *trans*-Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)dimethylarsenido [dimethyl]tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframiojarsan }wolfram(II) (5b) nach Lösen des Extraktionsrückstandes in 3 ml CH_3CN und Fällen mit 15 ml Ether. Schmp. $140-142^\circ\text{C}$ (Zers.).

4. Quartärisierung der Übergangsmetall-dimethylarsane 1–3 (Tab. 6)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer frisch gefritteten Lösung des Metall-arsans in 10 ml Ether wird unter Rühren eine etherische Lösung der angegebenen Menge Quartärisierungsgagens getropft, wobei unmittelbar ein salzartiger Niederschlag ausfällt. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird das Reaktionsgemisch noch 1 d (**7a–c**) bzw. 3 d (**7d–f**) bei 25 °C belassen. Die kristallinen Salze werden abgesaugt, zunächst mit Et₂O, dann mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Tab. 6. Ansätze, Produkte und Ausbeuten bei den Quartärisierungsreaktionen

Metall-arsan mg (mmol)	Quartärisierungs- agens mg (mmol)	Produkt Ausb. mg (%)	Schmp. (°C) Farbe
1 215 (0.70)	CH ₃ I 195 (1.37)	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- (trimethylarsan)chrom(II)-iodid (7a) 296 (94.4)	ab 158 Zers. gelb
2 149 (0.43)	CH ₃ I 120 (0.85)	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- (trimethylarsan)molybdän(II)-iodid (7b) 208 (98.3)	ab 160 Zers. farblos
3 384 (0.88)	CH ₃ I 241 (1.70)	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- (trimethylarsan)wolfram(II)-iodid (7c) 498 (97.6)	ab 161 Zers. ockergelb
3 227 (0.52)	(CH ₃) ₃ SiCH ₂ I 102 (0.48)	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- [dimethyl(trimethylsilylmethyl)- arsan]wolfram(II)-iodid (7d) 202 (59.6)	194–196 blaßgelb
2 134 (0.38)	C ₆ H ₅ C(O)CH ₂ Br 76 (0.38)	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- [dimethyl(phenacyl)arsan]molyb- dän(II)-bromid (7e) 142 (68.0)	134–136 ockergelb
3 720 (1.64)	(CH ₃) ₃ SiI 910 (4.50)	Tricarbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)- [dimethyl(trimethylsilyl)arsan]wolf- fram(II)-iodid (7f) 345 (33.0)	ab 205 Zers. orange

5. Darstellung von **7b** durch Eintopfreaktion aus (CH₃)₃Si–Mo(CO)₃C₅H₅, Chlordimethylarsan und Methyljodid: Ein Gemisch aus 2.56 g (8.04 mmol) Silylkomplex und 4.56 g (32.1 mmol) CH₃I werden in 20 ml Methylcyclohexan mit 1.71 g (12.2 mmol) Chlordimethylarsan versetzt. Nach 6 h Rühren unter Lichtausschluß bei 25 °C wird der entstandene, schwach rosa gefärbte Niederschlag an **7b** abgefrittet, mehrfach mit je 5 ml Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.43 g (86.8%).

6. Umsetzung von **2** und **3** mit molekularem Chlor bzw. Brom

a) Dichlordimethyl[tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)molybdänio]arsoran (**8a**) und Dichlordimethyl[tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)wolframio]arsoran (**8b**): Ein mit N₂ verdünnter Chlorstrom wird unter starkem Rühren bei 35 °C solange durch eine Lösung von 520 mg (1.48 mmol) **2** bzw. 672 mg (1.53 mmol) **3** in 50 ml Methylcyclohexan geleitet, bis an der Einleitungsstelle keine Niederschlagsbildung mehr zu beobachten ist und die zunächst rotbraune Lösung eine blaßgelbe Farbe angenommen hat. Man hält die Temperatur noch 30 min konstant, trennt den Festkörper über eine gekühlte Fritte ab, wäscht mit 10 ml kaltem Ether und trocknet i. Vak. Ausb. 408 mg (65.6%) **8a** bzw. 563 mg (72.3%) **8b**.

b) Dibromdimethyl[tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)wolframio]arsoran (**8c**): 358 mg (0.82 mmol) **3**, gelöst in 30 ml Ether, werden bei –10 °C unter Rühren im Verlaufe von 1 h mit 136 mg

(0.85 mmol) Br₂ in 10 ml Ether versetzt. Der voluminöse ockergelbe Niederschlag **8c** wird nach 15 min unter Kühlung abgetrennt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 335 mg (68.4%).

Tab. 7. Summenformel, Mol.-Massen und analytische Daten der Arsen-Übergangsmetallverbindungen **1–3**, **5b**, **6a**, **b** und **7a–f**

	Summenformel (Mol.-Masse) ^{a)}		Analyse			
	Ber.	Gef.	C	H	Hal	
1	C ₁₀ H ₁₁ AsCrO ₃		Ber.	39.24	3.62	
	306.1	306	Gef.	40.08	3.79	
2	C ₁₀ H ₁₁ AsMoO ₃		Ber.	34.31	3.17	
	350.1	352	Gef.	34.98	3.42	
3	C ₁₀ H ₁₁ AsO ₃ W		Ber.	27.42	2.53	
	438.0	438	Gef.	27.64	2.52	
5b	C ₁₉ H ₂₂ As ₂ O ₅ W ₂		Ber.	26.91	2.62	
	847.9	820 ^{b)}	Gef.	26.19	2.42	
6a	C ₉ H ₁₁ AsMoO ₂		Ber.	33.57	3.44	
	322.0	—	Gef.	32.89	3.85	
6b	C ₉ H ₁₁ AsO ₂ W		Ber.	26.37	2.71	
	410	—	Gef.	25.33	2.54	
7a	C ₁₁ H ₁₄ AsCrIO ₃		Ber.	29.49	3.15	28.32
	448.1	—	Gef.	29.07	3.28	27.56
7b	C ₁₁ H ₁₄ AsIMoO ₃		Ber.	26.85	2.87	25.79
	429.0	—	Gef.	26.58	2.85	25.28
7c	C ₁₁ H ₁₄ AsIO ₃ W		Ber.	22.78	2.43	21.88
	579.9	—	Gef.	22.51	2.39	21.11
7d	C ₁₄ H ₂₂ AsIO ₃ SiW		Ber.	25.79	3.40	19.46
	652.1	—	Gef.	25.20	3.31	19.12
7e	C ₁₈ H ₁₈ AsBrMoO ₄		Ber.	39.37	3.30	14.55
	549.1	—	Gef.	38.90	3.30	14.98
7f	C ₁₃ H ₂₀ AsIO ₃ SiW		Ber.	24.47	3.15	19.88
	638.1	—	Gef.	24.63	2.89	19.03

a) Massenspektroskopisch bestimmt; Massenzahlen bezogen auf ⁵²Cr, ⁹⁸Mo, ¹⁸⁴W.

b) (M – CO)⁺.

7. *Zerfall der Dihalogenaddukte 8a–c in benzolischer Lösung*: Die nach 6. isolierte Menge an **8a–c** wird in 30 ml Benzol aufgeschlämmt und 24 h bei Raumtemp. intensiv gerührt, wobei der Niederschlag in Lösung geht. Danach wird das Solvens zusammen mit gebildetem (CH₃)₂AsCl(Br), das ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wird, i. Vak. abgezogen und aus dem Rückstand 260 mg (95.7%) C₅H₅(CO)₃MoCl nach Extraktion mit CHCl₃ und Fällen mit Pentan oder 341 mg (92.1%) bzw. 117 mg (62.7%) C₅H₅(CO)₃WH (aus **8b** bzw. **8c**) durch Pentanextraktion und Ausfrieren bei –78 °C gewonnen. Bei **8c** verbleiben dann noch 60 mg (26%) C₅H₅(CO)₃WBr.

8. Umsetzung von **3** mit Protonensäuren

a) *Mit reinem HCl*: Auf 245 mg (0.56 mmol) **3** werden unter Kühlung mit flüssiger Luft ca. 5 ml trockenes HCl aufkondensiert. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei –90 °C belassen. Danach wird überschüssiges HCl durch langsames Erwärmen auf Raumtemp. abgedampft und flüchtiges (CH₃)₂AsCl (NMR-spektroskopischer Nachweis) i. Vak. in eine gekühlte Vorlage gezogen (–78 °C). Im Reaktionsgefäß verbleibt ein orangerotes festes Material, das geringe Mengen an [C₅H₅(CO)₃W]₂ enthält und aus dem bei 10^{–2} Torr zwischen 55–60 °C 152 mg (81.3%) blaßgelbes C₅H₅(CO)₃WH absublimieren (IR-, ¹H-NMR-Vergleich mit authent. Präparat).

b) *Mit CF₃CO₂H in Ether*: Zu einer Lösung von 670 mg (1.53 mmol) **3** in 15 ml Et₂O werden bei Raumtemp. unter Rühren 218 mg (1.91 mmol) CF₃CO₂H in 5 ml Et₂O getropft. Nach 12stdg. Rühren bei 25 °C werden das Solvens und gebildetes Nebenprodukt i. Vak. abgezogen. Der feste Rückstand liefert nach Sublimation 410 mg (80.2%) C₅H₅(CO)₃WH.

9. *Umsetzung von 3 mit Trimethylzinnhydrid*: 200 mg (0.45 mmol) **3** werden in 15 ml Benzol gelöst, mit 222 mg (1.32 mmol) (CH₃)₃SnH versetzt und bei 25 °C gerührt. Nach 15 h ist spektroskopisch (IR, ¹H-NMR) Bildung von C₅H₅(CO)₃WH, nach 17 h die von C₅H₅(CO)₃W – Sn(CH₃)₃ zu beobachten. Nach 3 d wird das Solvens i. Vak. entfernt und aus dem verbleibenden, festen Rückstand nach Absublimieren von 20 mg (13%) C₅H₅(CO)₃WH 184 mg (82.5%) reine Wolfram-Zinnverbindung erhalten, die durch Vergleich mit einer authent. Probe identifiziert wird (Schmp., IR, ¹H-NMR).

10. *Umsetzung von 3 mit Natriumamalgam*: Eine Lösung von 193 mg (0.44 mmol) **3** in 10 ml Benzol wird 13 h mit überschüssigem, 3proz. Natriumamalgam (22 mg Na/733 mg Hg) behandelt. Anschließend wird das Solvens zusammen mit gebildetem Tetramethyldiarsan (¹H-NMR-Nachweis) i. Vak. abgezogen. Der feste Rückstand wird in 5 ml THF aufgenommen, die Lösung gefrittet und mit 30 ml Pentan versetzt. Gefälltes Na[W(CO)₃C₅H₅] wird nach Abtrennen bei 150 °C i. Vak. getrocknet. Ausb. 145 mg (92%).

11. *Spaltung von 2 mit Methylmagnesiumiodid*: Zu 275 mg (0.79 mmol) **2**, gelöst in 20 ml Et₂O, werden im Verlaufe von 15 min 10 ml einer 150 mg (0.91 mmol) CH₃MgI enthaltenden etherischen Lösung getropft. Nach ca. 5 min bildet sich ein hellgelber, schwerlöslicher Niederschlag von Tricarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)molybdän-magnesiumiodid (**9**), der nach 12stdg. Rühren abfiltriert und nach mehrmaligem Waschen mit je 5 ml Ether i. Vak. getrocknet wird. Das Filtrat enthält (CH₃)₃As, das mit CH₃I in [(CH₃)₄As]I übergeführt und anhand einer Vergleichssubstanz identifiziert wird. Ausb. 297 mg (95%) an **9**. Schmp. 198 °C (Zers.).

¹H-NMR (CD₃CN, TMS int.): δC₅H₅ = 6.2. – IR (THF): νCO 2040 (s), 1945 (vs, br). – MS bez. auf ²⁴Mg, ⁹⁸Mo (70 eV, 20 °C, ab 20% I_{rel.}): m/e = 247 [26% (M – MgI)⁺], 219 [33% (M – MgI – CO)⁺], 191 [20% (M – MgI – 2 CO)⁺], 163 [100% (M – MgI – 3 CO)⁺], 151 [59% (MgI)⁺].

C₈H₅IMgMoO₃ (396.3) Ber. C 24.25 H 1.27 I 32.02 Gef. C 24.75 H 1.45 I 32.81

12. *Spaltung von 2 mit Trimethylmethylenphosphoran*: 160 mg (0.46 mmol) **2** werden in 15 ml Ether gelöst und im Verlaufe von 10 min unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 82 mg (0.92 mmol) (CH₃)₃PCH₂ in 10 ml Ether versetzt, wobei sofort hellgelbes, kristallines [(CH₃)₄P][Mo(CO)₃C₅H₅] fällt. Es wird 30 min nachgerührt. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit je 10 ml Et₂O und Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 148 mg (98%). Im Filtrat verbleiben nach Abziehen des Lösungsmittels 81 mg (91%) (CH₃)₃PCHAs(CH₃)₂, dessen ¹H-NMR-Daten mit denen von Lit.⁴³⁾ übereinstimmen.

Literatur

- 1) XXII. Mitteil.: R. Janta, W. Albert, H. Rößner, W. Malisch, H.-J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 2729 (1980).
- 2) Teilweise vorveröffentlicht: W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).
- 3) R. G. Hayter, J. Am. Chem. Soc. **86**, 823 (1964).
- 4) E. W. Abel und G. V. Hutson, Inorg. Nucl. Chem. **30**, 2339 (1968).
- 5) Y. L. Baay und A. G. McDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3**, 159 (1967).
- 6) G. Beyssel, J. Grobe und W. Mohr, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 121 (1975).
- 7) J. Grobe und R. Rau, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 19 (1975).

- 8) *W. R. Cullen* und *R. G. Hayter*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1030 (1964).
9) *R. G. Hayter*, *Inorg. Chem.* **2**, 1031 (1963).
10) *W. Malisch* und *P. Panster*, *J. Organomet. Chem.* **99**, 421 (1975).
11) *P. Panster* und *W. Malisch*, *Chem. Ber.* **109**, 692 (1976).
12) *W. Malisch* und *R. Alsmann*, *Angew. Chem.* **88**, 809 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 769 (1976).
13) *W. Malisch* und *P. Panster*, *Chem. Ber.* **108**, 700 (1978).
14) *W. Malisch*, *P. Panster* und *R. Alsmann*, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 889 (1978).
15) *W. Malisch* und *P. Panster*, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 229 (1975).
16) *W. Malisch* und *P. Panster*, *Chem. Ber.* **108**, 2554 (1975).
17) *W. Malisch* und *P. Panster*, *Angew. Chem.* **88**, 480 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 618 (1976).
18) *J. San Filipo (Jr.)*, *J. Silbermann* und *P. J. Fagan*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4834 (1970).
19) *W. Malisch* und *M. Kuhn*, *Chem. Ber.* **107**, 979 (1974).
20) *H. Schmidbaur* und *W. Malisch*, *Chem. Ber.* **104**, 150 (1971).
21) *W. Malisch*, *H. Rößner* und *G. Jäth*, *Z. Naturforsch., zur Publikation eingereicht*.
22) *P. Panster* und *W. Malisch*, *Chem. Ber.* **109**, 3842 (1976).
23) *R. B. King*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 905 (1969).
24) *W. Malisch*, *H. Rößner*, *K. Keller* und *R. Janta*, *J. Organomet. Chem.* **133**, C 21 (1977).
25) *J. W. Fallor* und *A. S. Anderson*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5852 (1970).
26) *W. Malisch* und *R. Janta*, *Angew. Chem.* **90**, 221 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 212 (1978).
27) *W. Beck*, *J. Melnikoff* und *R. Stahl*, *Chem. Ber.* **99**, 3721 (1966).
28) *M. Cooke*, *M. Green* und *D. Kirckpatrick*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1507.
29) Diese Form der Stabilisierung läßt sich durch den Ersatz von CO-Liganden gegen Phosphorodonatoren verstärken, vgl. Lit.²⁴⁾.
30) Über Trimethylphosphan-stabilisierte Metallarsane berichteten kürzlich *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **150**, C 11 (1978).
31) *E. O. Fischer*, *K. Fichtel* und *K. Öfele*, *Chem. Ber.* **95**, 249 (1962).
32) *E. O. Fischer* und *E. Moser*, *J. Organomet. Chem.* **5**, 63 (1966).
33) *A. R. Manning*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1984.
34) *P. M. Treichel*, *K. W. Barnett* und *R. L. Shubkin*, *J. Organomet. Chem.* **7**, 449 (1967).
35) *K. B. Abrahamson* und *M. S. Wrighton*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5510 (1977).
36) *W. Malisch* und *P. Panster*, *Angew. Chem.* **86**, 708 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 670 (1974).
37) *A. P. Hagen*, *C. R. Higgins* und *R. J. Russo*, *Inorg. Chem.* **10**, 1657 (1971).
38) *A. Davison*, *W. MacFarlane*, *L. Pratt* und *G. Wilkinson*, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3653.
39) *J. Grobe* und *R. Rau*, *J. Organomet. Chem.* **157**, 289 (1978).
40) *H. G. Kuivila*, *Adv. Organomet. Chem.* **1**, 47 (1963).
41) *H. R. H. Patil* und *W. A. G. Graham*, *Inorg. Chem.* **5**, 1401 (1966).
42) *H. Schmidbaur*, *Acc. Chem. Res.* **8**, 62 (1975).
43) *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 3556 (1968).
44) *W. Malisch*, *J. Organomet. Chem.* **61**, C 15 (1973).
45) *W. Malisch*, *J. Organomet. Chem.* **77**, C 15 (1974).
46) *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.
47) *F. H. Köhler*, *H. J. Kalder* und *E. O. Fischer*, *J. Organomet. Chem.* **85**, C 9 (1975); *F. H. Köhler*, persönliche Mitteilung.
48) *R. L. Todd*, *J. R. Wilkinson*, *J. P. Hickey*, *D. L. Beach* und *K. W. Barnett*, *J. Organomet. Chem.* **154**, 151 (1979).
49) *P. Jutzi* und *M. Kuhn*, *Chem. Ber.* **107**, 1228 (1974).
50) *G. P. van der Kelen* und *M. A. Herman*, *Bull. Soc. Chim. Belges* **65**, 343 (1956).
51) *F. C. Whitmore* und *L. H. Sommer*, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 481 (1946).
52) *H. Korten* und *R. Scholl*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **34**, 1902 (1901).
53) *W. Wolfsberger* und *H. Schmidbaur*, *J. Organomet. Chem.* **28**, 301 (1971).
54) *A. E. Finholt*, *A. C. Bond jr.*, *K. E. Witzbach* und *H. J. Schlesinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2692 (1947).
55) *H. Schmidbaur* und *W. Tronich*, *Chem. Ber.* **101**, 595 (1968).
56) *E. O. Fischer* und *R. Böttcher*, *Z. Naturforsch., Teil B* **10**, 600 (1955).
57) *T. S. Piper* und *G. Wilkinson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).

[35/80]