

## Addition anionischer Lewis-Basen an Arsinidenkomplexe

Joachim von Seyerl, Beate Sigwarth und Gottfried Huttner •

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz

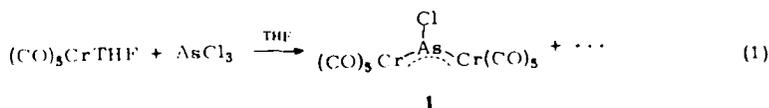
Eingegangen am 30. Juni 1980

Der Chlorarsinidenkomplex  $\text{ClAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (**1**) reagiert mit Ammoniumsalzen der Halogenid- und Pseudohalogenid-Ionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  und  $\text{SCN}^-$  unter Bildung von anionischen 1:1-Addukten. Darstellung und Eigenschaften aller Komplexe sowie die an der Verbindung  $\text{HPy}^+(\text{Cl}_2\text{As}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2)^-$  durch Röntgenstrukturanalyse belegte Konstitution werden beschrieben.

### Addition of Anionic Lewis Bases to Arsinidene Complexes

The chloroarsinidene complex  $\text{ClAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (**1**) reacts with ammonium salts of halide and pseudohalide ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ , and  $\text{SCN}^-$  to give anionic 1:1 adducts. Syntheses and properties of these compounds as well as the results of an X-ray structure analysis of  $\text{HPy}^+(\text{Cl}_2\text{As}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2)^-$  will be described.

In der Reaktion von  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnTHF}$  mit  $\text{AsCl}_3$  fanden wir vor kurzem einen einfachen Zugang zu  $\text{ClAs}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$ , dem ersten am Arsen funktionalisierten Arsinidenkomplex<sup>1)</sup>. Wir berichten hier über Darstellung und Reaktionen des analogen Chlorarsinidenkomplexes **1**, der sich gemäß Gl. (1) in Ausbeuten um 50% einfach darstellen läßt.



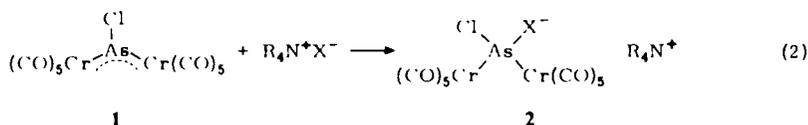
Die Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$  mit  $\text{AsCl}_3$  in THF führt nach 10stdg. Rühren bei 20°C zu einer intensiv gelb gefärbten Lösung. Nach vollständigem Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein intensiv blauer Rückstand, aus dem nach Absublimieren von nicht umgesetztem  $(\text{CO})_5\text{Cr}$  chromatographisch der Chlorarsinidenkomplex **1** in metallisch glänzenden, bronzefarbenen Nadeln isoliert werden kann.

Im IR-Spektrum von **1** tritt im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich ein Bandenmuster auf, das qualitativ mit dem für den Arsinidenkomplex  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$ <sup>2)</sup> beobachteten  $\nu_{\text{CO}}$ -Spektrum übereinstimmt. Vier Banden bei 2060 (m), 2010 (s), 1972 (s) und 1950 (sh)  $\text{cm}^{-1}$  deuten auf ein Rotamerengleichgewicht hin. Im Massenspektrum beobachtet man neben dem Molekülion ( $m/e = 493$ , bez. auf  $^{35}\text{Cl}$ ) eine Fragmentserie, die durch Abspaltung aller CO-Gruppen hervorgerufen wird.

Die trigonal-planare Koordination des Arsens im Komplex **1** wird sowohl durch die charakteristische intensiv blaue Farbe seiner Lösungen ( $\nu_1 = 16835 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon = 13770 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) als auch durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>3)</sup> bestätigt.

Arsandiyl-Liganden  $R-\overline{\text{As}}$  gleichen ihr Elektronendefizit in Arsinidenkomplexen<sup>2)</sup> durch Metall-Arsen-Rückbindung teilweise aus. Daß das im Komplex koordinativ ungesättigte einwertige Arsenatom trotz Rückbindung einen Elektronenmangel aufweist, zeigt die Fähigkeit zur Adduktbildung von  $\text{ClAs}[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$  (**1**) mit Lewisbasen wie  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>4)</sup>.

Wir konnten zeigen, daß Halogenid- und Pseudohalogenid-Ionen ebenfalls als Lewisbasen mit **1** unter Bildung von anionischen  $\mu$ -Dichlorarsenidkomplexen reagieren können [Gl. (2)].



Tropft man zu einer Lösung von **1** in Methylenchlorid eine äquimolare Lösung des entsprechenden Ammoniumsalzes, so beobachtet man eine Entfärbung der intensiv blauen Lösung, die erst bei einer über das Molverhältnis 1:1 hinausgehenden Menge an Ammoniumsalz vollständig ist. Die Reaktion kann daher wie eine Titration durchgeführt werden. Da die intensive Farbe von **1** (Absorption bei  $16835 \text{ cm}^{-1}$ ) auf Elektronenübergänge im Dreizentren- $4\pi$ -System  $\text{Cr} \cdots \text{As} \cdots \text{Cr}$  zurückzuführen ist<sup>12)</sup>, das durch die Adduktbildung in **2** aufgehoben ist<sup>4)</sup>, läßt sich das Verschwinden der langwelligen Absorption von **1** in den Addukten **2** einfach deuten. Nach Filtration der orangefarbenen Reaktionslösung über Cellulose und Abziehen des Lösungsmittels erhält man die analysenreinen Komplexe **2a** – **f**.

$\text{ClAs}[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2 \cdot \text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$	Cl	Br <sup>-</sup>	I	$\text{N}_3^-$	CN	$\text{SCN}^-$
PyH <sup>+</sup>	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>2c</b>			
NEt <sub>4</sub> <sup>+</sup>						<b>2f</b>
NBu <sub>4</sub> <sup>+</sup>				<b>2d</b>	<b>2e</b>	

Alle Verbindungen sind orangefarben, bis auf **2c** kristallin, in Toluol wenig, in Methylenchlorid mäßig löslich und an Luft über Stunden stabil.

### Spektroskopische Daten

IR-Spektren: Die Komplexe **2a** – **f** zeigen im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich das breite, wenig aufgelöste Bandenmuster von Verbindungen, die mindestens zwei  $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Einheiten in einem Rotamerengleichgewicht enthalten.

Im Vergleich zum Chlorarsinidenkomplex **1** läßt sich nur eine geringfügige Verschiebung der  $\nu_{\text{CO}}$ -Frequenzen nach niedrigen Wellenzahlen beobachten, die negative Ladung muß im wesentlichen jeweils am Arsenliganden lokalisiert sein, der sich damit am ehesten als Dichlorarsenid-Ligand beschreiben läßt.

Die Frage nach der Koordination des Thiocyanat-Ions im Komplex **2f** kann mit den erhaltenen IR-spektroskopischen Daten aufgrund der Überlagerung der CN-Schwingungen mit den entsprechenden Banden der Carbonylgruppen des Komplexes nicht hinreichend beantwortet werden. Aus *Pearsons* Säure-Base-Betrachtung<sup>5)</sup> sollte jedoch eine Koordination der weichen Base Schwefel an das Arsenatom als sicher angenom-

Tab. 1.  $\nu_{\text{CO}}$ -Werte ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Verbindungen **1** und **2a–f**, Lösungsmittel Methylenchlorid,  $\text{CaF}_2$ -Optik, w = schwach, m = mittel, s = stark, sh = Schulter

<b>1</b>		2060 m	2010 s		1972 s	1950 sh
<b>2a</b>		2065 w	2050 m	1990 sh	1960 s	1940 sh
<b>2b</b>	2095 m	2065 m	2050 m		1960 s	1940 sh
<b>2c</b>	2095 m	2065 m	2050 m		1960 s	1940 sh
<b>2d</b>		2067 w	2048 m	1985 w	1950 s	1919 m
<b>2e</b>		2067 w	2048 m	1985 sh	1950 s	1918 m
<b>2f</b>		2072 w	2050 m	1986 sh	1955 s	1926 m

men werden können. Einen weiteren Hinweis für die Wahrscheinlichkeit dieser Annahme liefert der neutrale Adduktkomplex  $\text{ClAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2 \cdot \text{S}=\text{C}(\text{NHMe})_2$ , dessen As–S-Verknüpfung röntgenographisch gesichert ist<sup>6)</sup>.

In den Massenspektren der Verbindungen **2a–f** werden jeweils nur Signale der Ausgangsprodukte, die sich in der Ionenquelle im Sinne einer Rückreaktion bilden, beobachtet ( $\text{M}^+$ :  $\text{ClAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2^+$  493 und dessen Fragmentierung). Sie lassen keinen Schluß auf die tatsächliche Zusammensetzung der Komplexe zu.

Die Analyse der Verbindungen **2a–f** ergibt die für ein 1:1-Verhältnis von **1** und den jeweiligen Ammoniumsalzen errechneten C-, H-, N-Gehalte und bietet somit neben der charakteristischen Farbaufhellung den sichersten Beweis für die Formulierung der Komplexe als Addukte.

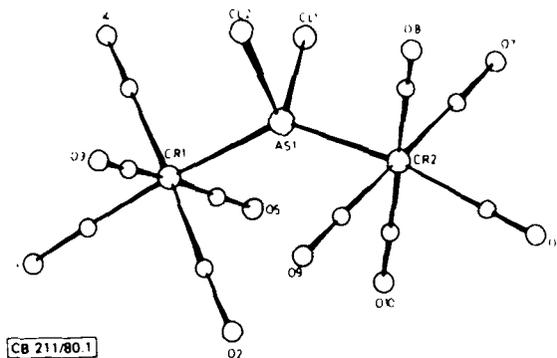
### Röntgenstrukturanalyse

Der Bau der Additionskomplexe wurde am Beispiel von  $\text{PyH}^+ \text{Cl}_2\text{As}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2^-$  (**2a**) durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Kristalle der Verbindung wurden durch Abkühlen einer  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung des Komplexes erhalten.

*Kristalldaten:* **2a**,  $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{AsCl}_2\text{Cr}_2\text{NO}_{10}$ , Molmasse 610,1,  $a = 1159,4$ ,  $b = 1158,6$ ,  $c = 3181,6$  pm, Raumgruppe: tetragonal  $P4_12_12$ ,  $Z = 8$ , 1176 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0,04$ , Kristallgröße:  $0,2 \times 0,2 \times 0,3$  mm.

Die Messung erfolgte auf einem P3-Diffraktometer der Firma Syntex  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71,069$  pm, Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $1 \leq \omega \leq 29,3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $2,5 \leq 2\theta \leq 40^\circ$ ,  $T = 190\text{K}$ . Lösung: Syntex EXTL konventionell, Verfeinerung mit voller Matrix, teilweise anisotrop.

Eine Ansicht des Komplexes gibt Abb. 1. Einen Überblick über die wichtigsten Abstände und Winkel enthält Tab. 2.

Abb. 1.  $\mu$ -Dichlorarsenido-bis(pentacarbonylchrom)-Anion

Tab. 2. Lageparameter, Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2$ ), Abstände (pm) und Winkel von **2a**\*

Atom	x/A	y/B	z/C	B	
As	0.0165(11)	0.4610(11)	0.0231(11)		Cr1 - As 242.2(13)
Cr1	0.2033(2)	0.5255(2)	0.7477(1)		Cr2 - As 241.5(13)
Cr2	-0.1147(2)	0.5546(2)	-0.0250(1)		C11 - As 230.3(14)
C11	0.0505(4)	0.2762(4)	-0.0005(1)		C12 - As 228.3(14)
C12	-0.0811(4)	0.3956(4)	0.0807(1)		Cr1 - C <sub>10ax</sub> 192.8(20)
O1	0.4416(19)	0.601(1)	0.0757(4)		Cr1 - C <sub>10eq</sub> 190.8(20)
O2	0.172(1)	0.7610(19)	0.0084(4)		Cr2 - C <sub>10ax</sub> 188.6(20)
O3	0.100(1)	0.614(1)	0.1287(4)		Cr2 - C <sub>10eq</sub> 190.3(20)
O4	0.225(1)	0.2883(19)	0.0853(3)		
O5	0.305(1)	0.457(1)	-0.0368(3)		
O6	-0.262(1)	0.692(1)	-0.0860(4)		
O7	-0.137(1)	0.341(1)	-0.0797(4)		
O8	-0.325(1)	0.491(1)	0.0260(4)		
O9	-0.090(1)	0.766(1)	0.0312(4)		Cr1 - As - Cr2 129.0(1)
O10	0.096(1)	0.625(1)	-0.0754(3)		Cr1 - As - C11 103.9(1)
C1	0.355(2)	0.572(2)	0.0662(5)	2.2(3)	Cr1 - As - C12 108.6(1)
C2	0.180(1)	0.672(1)	0.0240(5)	2.0(3)	Cr2 - As - C11 108.6(1)
C3	0.136(1)	0.579(1)	0.0927(5)	2.2(3)	Cr2 - As - C12 110.2(1)
C4	0.219(1)	0.373(2)	0.0729(5)	1.8(3)	C11 - As - C12 92.2(2)
C5	0.266(1)	0.491(2)	-0.0051(5)	2.1(3)	
C6	-0.296(1)	0.619(1)	-0.0632(5)	1.9(3)	
C7	-0.130(1)	0.420(1)	-0.0596(5)	1.8(3)	
C8	-0.246(1)	0.509(1)	0.0072(5)	1.7(3)	
C9	-0.100(1)	0.687(1)	0.0096(5)	1.9(3)	
C10	0.018(1)	0.598(1)	-0.2565(5)	1.7(3)	
N1	0.015(2)	0.138(2)	0.3854(5)	4.3(4)	
C21	-0.090(2)	0.103(2)	0.4094(5)	3.0(4)	
C22	-0.082(1)	-0.001(1)	0.4252(5)	1.9(3)	
C23	0.092(2)	-0.075(2)	0.4194(6)	3.7(4)	
C24	0.098(2)	-0.047(2)	0.3967(6)	3.4(4)	
C25	0.103(2)	0.061(2)	0.3801(5)	2.8(4)	

Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B21
As	1.2(1)	1.1(1)	1.7(1)	0.0(1)	0.0(1)	0.0(1)
Cr1	1.0(1)	1.1(1)	1.7(1)	0.0(1)	-0.1(1)	0.2(1)
Cr2	1.2(1)	1.2(1)	1.6(1)	0.1(1)	-0.2(1)	-0.2(1)
C11	2.5(2)	1.6(2)	2.9(2)	0.4(2)	-0.4(2)	-0.3(2)
C12	1.7(2)	2.7(2)	1.8(2)	-0.4(2)	0.3(2)	0.5(2)
O1	1.0(1)	2.9(1)	3.1(1)	-0.7(1)	-1.6(1)	1.1(1)
O2	1.0(1)	1.2(1)	4.7(1)	-0.5(1)	-0.9(1)	1.0(1)
O3	5.1(1)	2.5(1)	3.2(1)	-1.1(1)	1.1(1)	-1.2(1)
O4	3.1(1)	1.6(1)	2.6(1)	0.7(1)	0.2(1)	1.2(1)
O5	3.1(1)	2.4(1)	2.6(1)	0.3(1)	0.7(1)	-0.1(1)
O6	2.9(1)	2.3(1)	3.8(1)	0.4(1)	-1.6(1)	0.2(1)
O7	3.4(1)	2.0(1)	3.0(1)	-0.4(1)	0.3(1)	-1.0(1)
O8	1.9(1)	4.7(1)	4.2(1)	-0.5(1)	0.2(1)	0.3(1)
O9	2.4(1)	2.6(1)	5.5(1)	0.3(1)	-0.8(1)	-2.6(1)
O10	2.2(1)	2.4(1)	2.7(1)	-0.0(1)	0.1(1)	0.4(1)

x) Der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch:  
 $\exp[-1/4(h_1^2 a^2 + \dots + 2b_1 b_2 ab^2 c^2)]$  in  $\text{\AA}^2$

## Diskussion

Die Verbindung **2a** enthält einen anionischen  $\mu$ -Dichlorarsenid-Liganden  $\text{Cl}_2\text{As}^-$ , der durch zwei  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Einheiten komplex stabilisiert wird.

Arsenide  $\text{R}_2\text{As}^-$  bzw. deren Homologe  $\text{R}_2\text{Sb}^-$  bilden wichtige Reaktionszwischenstufen, sie sind jedoch bisher in fester kristallisierter Form nicht bekannt geworden. Die erste Verbindung, die ein  $\text{R}_2\text{P}^-$ -Ion enthält, wurde erst kürzlich mit der Verbindung  $[\text{Na}(18)\text{Krone-6}]^+\text{P}(\text{CN})_2^-$  dargestellt und röntgenographisch untersucht<sup>7)</sup>.

In der Komplexchemie können dagegen neben  $\text{R}_2\text{P}^-$ - und  $\text{R}_2\text{Sb}^-$ -Liganden einige formal anionische Arsenide  $(\text{CH}_3)_2\text{As}^-$ , wie zum Beispiel in den Verbindungen  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\text{AsMe}_2)^{10)}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{AsMe}_2\text{MoC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2^{11)}$ ,  $(\text{CO})_5\text{CrAsMe}_2\text{Mn}(\text{CO})_5^{10)}$  und  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{CrAsMe}_2^{11)}$ , beobachtet werden. Alle Komplexe sind neutral, die negative Ladung des Arsenidliganden wird durch je ein formal positiv geladenes Übergangsmetallfragment über  $\sigma$ -Bindungen ausgeglichen. Die hier beschriebenen Verbindungen **2a-f** sind mit einem Tetraalkylammonium-Kation und dem  $\mu$ -Arsenido-bis(pentacarbonylchrom)-Anion jedoch ionisch.

Das 3-Zentren- $4\pi$ -Elektronensystem des Komplexes **1** ist aufgrund der Halogenidaddition in **2a** nicht mehr vorhanden, das Arsenatom wird verzerrt tetraedrisch von je

zwei Chlorsubstituenten und zwei  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragmenten umgeben. Die Cr-As-Bindungslängen von 241 und 242 pm sind vergleichsweise kurz und liegen zwischen den für  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (238 pm)<sup>12)</sup> und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}(\text{Cl})\text{As}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (248 pm)<sup>4)</sup> gefundenen Cr-As-Abständen.

Der im neutralen Arsenidkomplex  $(\text{CO})_5\text{CrAsMe}_2\text{Mn}(\text{CO})_5$  gefundene Cr-As-Abstand ist dagegen mit 251.6 pm<sup>10)</sup> um 10 pm länger. Ebenso findet man in dieser Verbindung einen Cr-As-Mn-Winkel von 121.5°, während der vergleichbare Cr-As-Cr-Winkel in **2a** in Einklang mit den kürzeren Metall-Arsen-Abständen in **2** aus sterischen Gründen bei 129° liegt.

Die Cr-C<sub>O</sub>-Werte zeigen innerhalb dreier Standardabweichungen keine Unterschiede und sind im Mittel mit 190.6 pm ebenso lang wie in  $(\text{CO})_6\text{Cr}$ <sup>11)</sup>. Die negative Ladung ist, wie bereits durch die IR-spektroskopischen Daten nahegelegt wurde, vorwiegend am Arsen lokalisiert. Die As-Cl-Abstände betragen im Mittel 229.3 pm und sind um 4 pm länger als in  $\text{ClAs}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$  (225 pm)<sup>2)</sup>, um 11 pm länger als in  $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{AsPhCl}]_2$  (218 pm)<sup>14)</sup> und um 13 pm länger als in  $\text{AsCl}_3$  (216.1 pm)<sup>15)</sup>. Die Verlängerung des As-Cl-Abstandes in **2** läßt sich als Folge der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den gefüllten Valenzorbitalen am Halogen und der negativen Ladung am Arsenid-Liganden deuten.

Halogenarsenid-Liganden wurden bisher weder in freier noch in komplexierter Form beobachtet. Die Verbindungen **2a-f** sind somit die ersten Komplexe, die  $\mu$ -Dihalogenarsenid- bzw.  $\mu$ -Halogen-pseudohalogenarsenid-Liganden enthalten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter  $\text{N}_2$  als Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln ausgeführt. Zur Filtration wurde Cellulose verwendet, die vorher i. Ölpumpenvak. getrocknet und unter  $\text{N}_2$  aufbewahrt wurde. IR-Spektren: Zeiss IMR 40,  $\text{CaF}_2$ -Küvetten. Massenspektren: Atlas CH 7, Einlaß Ofenschiffchen. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau R. Naserke dankbar.

*$\mu$ -Chlorarsandiyl-bis(pentacarbonylchrom)* (**1**): 5.0 g (23 mmol)  $(\text{CO})_6\text{Cr}$  werden 3 h in 400 ml THF bestrahlt. Die entstandene Lösung von  $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$  wird zusammen mit 2 ml (24 mmol)  $\text{AsCl}_3$  10 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bis zur Trockne wird nicht ungesetztes  $(\text{CO})_6\text{Cr}$  absublimiert, der verbliebene blaue Rückstand mit Toluol aufgenommen und über 10 cm Silicagel filtriert (Merek, Korngröße 0.063 – 0.2 mm). Als Vorlauf erhält man mit Toluol eine hellbraune Fraktion, die verworfen wird. **1** kann anschließend mit Methylenchlorid eluiert werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Methylenchlorid erhält man **1** als metallisch glänzende, bronzefarbene Nadeln. 3.0 g (52%, bez. auf  $(\text{CO})_6\text{Cr}$ ), Schmp. 103°C (Zers.).

$\text{C}_{10}\text{AsClCr}_2\text{O}_{10}$  (494.5) Ber. C 24.27 Cr 21.03 Gef. C 24.28 Cr 21.60

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Komplexe 2a-f*: Zu einer Lösung von 0.4 mmol  $\text{ClAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (**1**) in 20 ml Methylenchlorid wird bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 0.5 mmol  $\text{R}_3\text{NX}$  in 20 ml Methylenchlorid getropft, bis die intensiv blaue Farbe des Komplexes **1** vollständig verschwunden ist. Die erhaltene orangefarbene Lösung wird über 1 cm Cellulose

filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Die Salze **2a** – **f** fallen als mikrokristalline orangegelbe Pulver an.

*Pyridinium- $\mu$ -dichlorarsenido-bis(pentacarbonylchrom)* (**2a**): Ausb. 195 mg (80%, bez. auf **1**), Schmp. 95 °C (Zers.).

$C_{15}H_6AsCl_2Cr_2NO_{10}$  (610.0) Ber. C 29.53 H 0.99 N 2.29 Gef. C 29.29 H 1.02 N 2.38

*Pyridinium- $\mu$ -bromchlorarsenido-bis(pentacarbonylchrom)* (**2b**): Ausb. 222 mg (85%, bez. auf **1**), Schmp. 98 °C (Zers.).

$C_{15}H_6AsBrClCr_2NO_{10}$  (654.5) Ber. C 27.53 H 0.92 N 2.14 Gef. C 27.10 H 0.83 N 1.89

*Pyridinium- $\mu$ -chloriodarsenido-bis(pentacarbonylchrom)* (**2c**): Ausb. 224 mg (80%, bez. auf **1**), rotes Öl.

$C_{15}H_6AsClCr_2INO_{10}$  (701.5) Ber. C 25.7 H 0.86 N 2.0 Gef. C 27.5 H 1.00 N 2.5

*Tetrabutylammonium- $\mu$ -azidochlorarsenido-bis(pentacarbonylchrom)* (**2d**): Ausb. 250 mg (80%, bez. auf **1**), Schmp. 85 °C (Zers.).

$C_{26}H_{36}AsClCr_2N_4O_{10}$  (778.9) Ber. C 40.06 H 4.62 Cr 13.35 Gef. C 40.06 H 4.86 Cr 13.74

*Tetrabutylammonium- $\mu$ -chlorcyanarsenido-bis(pentacarbonylchrom)* (**2e**): Ausb. 260 mg (85%, bez. auf **1**), Schmp. 80 °C (Zers.).

$C_{27}H_{36}AsClCr_2N_2O_{10}$  (763.0) Ber. C 42.46 H 4.71 Cr 13.63 N 3.67

Gef. C 41.87 H 4.71 Cr 13.78 N 3.35

*Tetraethylammonium- $\mu$ -chlorthiocyanatoarsenido-bis(pentacarbonylchrom)* (**2f**): Ausb. 220 mg (81%, bez. auf **1**), Schmp. 103 °C (Zers.).

$C_{19}H_{20}AsClCr_2N_2O_{10}S$  (682.8) Ber. C 33.38 H 2.92 N 4.10 Gef. C 33.11 H 2.79 N 3.89

<sup>1)</sup> J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.* **90**, 912 (1978); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **17**, 844 (1978).

<sup>2)</sup> G. Huttner und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 454 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 433 (1975).

<sup>3)</sup>  $R = 0.052$ , 1365 unabhängige Reflexe,  $a = 699.1$ ,  $b = 1143.0$ ,  $c = 2136.1$  pm,  $\beta = 107.85^\circ$ , monoklin  $P2_1/c$ .

<sup>4)</sup> J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **91**, 244 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 233 (1979).

<sup>5)</sup> R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).

<sup>6)</sup> J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>7)</sup> W. S. Sheldrick, J. Kroner, F. Zwaschka und A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* **91**, 998 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **18**, 934 (1979).

<sup>8)</sup> J. Grobe und F. Kober, *J. Organomet. Chem.* **29**, 295 (1971).

<sup>9)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **104**, 3261 (1971).

<sup>10)</sup> H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 1486 (1972).

<sup>11)</sup> W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).

<sup>12)</sup> G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 455 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 434 (1975).

<sup>13)</sup> A. Withaker und J. W. Jeffery, *Acta Crystallogr. A* **27**, 368 (1971).

<sup>14)</sup> J. v. Seyerl und G. Huttner, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>15)</sup> A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1975.