

## Arsiniden-Komplexe: Synthesen, Substitutionsreaktionen, Spektren und Strukturen von $XAs[(CO)_5Cr]_2$ und $XAs[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2$ (X = Aryl, Halogen, RE mit E = O, S, Se)

Joachim von Seyerl, Beate Sigwarth, Hans-Georg Schmid, Gerhard Mohr, Albin Frank, Mario Marsili und Gottfried Huttner\*

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

Eingegangen am 5. August 1980

Die Chlorfunktion im Arsiniden-Komplex  $ClAs[(CO)_5Cr]_2$  (**1a**) kann durch Umsetzung mit Nucleophilen wie Halogenid-Ionen, Alkoholen oder deren S- und Se-Homologen gegen andere Halogene sowie RO-, RS- und RSe-Gruppen ausgetauscht werden. Substitution durch  $C_6H_5$  gelingt mit  $BiPh_3$  als Phenylierungsmittel, Chlor-Brom-Austausch erfolgt bei der Reaktion von **1a** mit  $BBr_3$ .  $ClAs[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2$  (**2a**) reagiert ähnlich. Für die Synthese von Phenylarsiniden-Komplexen stehen neben der Halogensubstitution eine Reihe weiterer Synthesewege zur Verfügung. Die Elektronenspektren der intensiv farbigen Arsiniden-Komplexe werden unter Berücksichtigung der Elektronenspektren von Phosphiniden- und Stibiniden-Komplexen diskutiert. – Die Strukturchemie von Arsiniden-Komplexen, die trigonal-planar koordiniertes Arsen(+1) enthalten, wird anhand von röntgenstrukturanalytischen Ergebnissen an **1a** und **2a** sowie  $PhAs[(CO)_5Cr]_2$  (**1d**) und  $PhAs[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2$  (**2c**) besprochen.

### Arsinidene Complexes: Syntheses, Substitution Reactions, Spectra and Structures of $XAs[(CO)_5Cr]_2$ and $XAs[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2$ (X = Aryl, Halogen, RE where E = O, S, Se)

Within the arsinidene complex  $ClAs[(CO)_5Cr]_2$  (**1a**) the chlorine function may be substituted by reaction with nucleophiles such as halide ions, alcohols or their S- and Se-homologues by other halogens, or RO-, RS- and RSe-groups, respectively. Phenyl substitution occurs with  $BiPh_3$  as the phenylating agent. Chlorine-bromine exchange is observed upon reaction of **1a** with  $BBr_3$ .  $ClAs[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2$  (**2a**) behaves similarly to **1a**. For the synthesis of phenylarsinidene complexes other methods in addition to halogen substitution have been developed. The electronic spectra of the deeply coloured arsinidene complexes are discussed in context with the electronic spectra of phosphinidene and stibinidene complexes. – The structural chemistry of arsinidene complexes, which contain trigonally planar coordinated arsenic(+1), is exemplified by the X-ray results obtained from **1a** and **2a** as well as  $PhAs[(CO)_5Cr]_2$  (**1d**) and  $PhAs[\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn]_2$  (**2c**).

Arsiniden-Komplexe  $L_nM \equiv AsR \equiv ML_n$  enthalten Elektronensextett-Moleküle  $R - \overline{As}$  als Brückenliganden zwischen zwei 16-Elektronen-Übergangsmetallfragmenten  $L_nM$  [ $L_nM = (CO)_5Cr, Cp(CO)_2Mn$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ )]<sup>1-4</sup>. In ihnen sind die Sextett-Spezies  $R - \overline{As}$  durch Rückbindung aus Metallorbitalen unter trigonal-planarer Koordination des Arsens stabilisiert. Sie sind damit die ersten Verbindungen mit Arsen der Oxidationsstufe +1 in dieser Koordinationsform. Die Er-

forschung ihrer vielfältigen Chemie, die ganz wesentlich mit dem Elektronenmangel am Arsenzentrum zusammenhängt, konnte erst begonnen werden, nachdem bequeme Synthesewege für am Arsen funktionalisierte Arsiniden-Komplexe bekannt geworden waren<sup>3,4)</sup>.

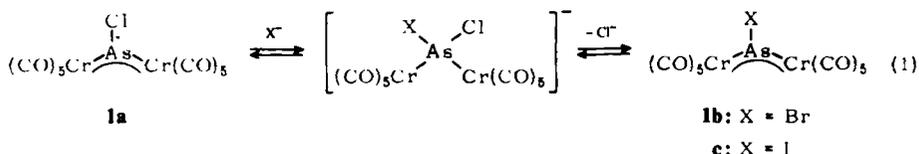
Im folgenden wird über Substitutionsreaktionen an den Halogenarsiniden-Komplexen  $\text{ClAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (**1a**) und  $\text{ClAs}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$  (**2a**) berichtet. Sodann werden die spektroskopischen Eigenschaften der synthetisierten Komplexe behandelt, wobei insbesondere die Elektronenspektren aller bisher bekannten Phosphiniden-<sup>5)</sup>, Arsiniden-<sup>1-4)</sup> und Stibiniden-Komplexe<sup>6)</sup>  $\text{RX}[\text{L}_n\text{M}]_2$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ;  $\text{ML}_n = (\text{CO})_5\text{Cr}, \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ ) in einem einfachen Modell zusammenfassend interpretiert werden.

Abschließend werden die strukturanalytischen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert, die an vier chemisch verwandten Arsiniden-Komplexen erhalten worden sind.

## Präparative Ergebnisse

### Arsiniden-bis(pentacarbonylchrom)-Komplexe

Das Elektronendefizit am Sextett-Liganden  $\text{Cl}-\overline{\text{As}}$ , der mit seinen freien Elektronenpaaren zwei 16-Elektronen-Fragmente  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  koordinativ bindet, wird durch die Rückbindung aus d-Orbitalen der Metallatome nur unvollständig ausgeglichen. Dementsprechend verhält sich  $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdots \text{As}(\text{Cl}) \cdots \text{Cr}(\text{CO})_5$  (**1a**) wie eine Elektronenmangelverbindung und bildet mit Donor-Molekülen Addukte. Als „weiche“ Säure reagiert **1a** vor allem mit „weichen“ Basen wie  $\text{R}_3\text{P}$  zu stabilen Addukten<sup>7)</sup>. Mit anionischen Basen können dabei über die Stufe anionischer Addukte hinweg<sup>4)</sup> durch Austritt des Chlorid-Ions substituierte Neutralkomplexe entstehen [Gl. (1)].



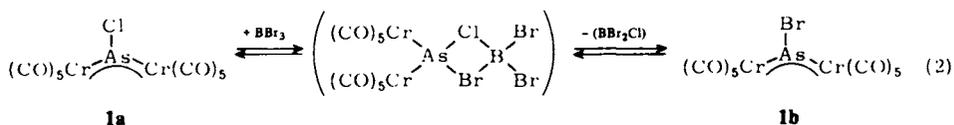
Der Chlorid-Ligand in **1a** kann dabei sowohl durch andere Halogene wie durch RE-Gruppierungen ( $\text{E} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ;  $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ ) substituiert werden. Auf Umwegen gelingt weiter die Substitution durch  $\text{RE} = \text{C}_6\text{H}_5$ .

### Substitution durch Halogene

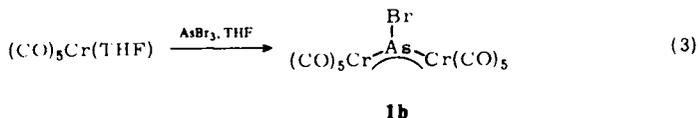
Tiefblaues **1a** läßt sich mit  $[\text{PyH}]^+ \text{I}^-$  zum kristallinen orangeroten Addukt  $[\text{PyH}]^+ \{[\text{Cl}]\text{As}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\}^-$  umsetzen<sup>4)</sup>, während mit  $\text{NaI}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über die Stufe dieses Adduktes hinweg unter Eliminierung von  $\text{Cl}^-$  der intensiv grüne Arsiniden-Komplex  $\text{IAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (**1c**) entsteht. Die Additions-Eliminierungs-gleichgewichte [s. Gl. (1)] reagieren offenbar empfindlich sowohl auf die elektronischen Eigenschaften von  $\text{X}$  als auch auf die Löslichkeit der Komponenten. Mit großvolumigen Kationen lassen sich kristalline Addukte einer breiten Palette von Halogen- und Pseudohalogen-Anionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{CN}, \text{SCN}, \text{N}_3$ ) erhalten<sup>4)</sup>. Beim Versuch, Eliminierungsreaktionen an den kristallinen Addukten im Sinne einer Chlor-Substitution thermisch auszulösen,

tritt allerdings in der Regel entweder Zersetzung oder Rückreaktion zu **1a** ein. So zeigen alle Addukte außer denen mit X = Br oder I im Massenspektrum ausschließlich die Signale von **1a**. Vollständige Substitution des Chlorid-Liganden durch ein anderes Halogen ließ sich auf diesem Wege bisher nur für X = I mit NaI als Reagens erreichen. Für X = Br läßt sich mit [PyH]<sup>+</sup>Br<sup>-</sup> das Addukt [PyH]<sup>+</sup>{Br(Cl)As[(CO)<sub>5</sub>Cr]<sub>2</sub>}<sup>-</sup> darstellen, das im Massenspektrometer Signale sowohl für **1a** als auch für den Bromarsiniden-Komplex **1b** erkennen läßt. Dementsprechend ergibt das Addukt bei seiner Zersetzung auf Silicagel ungefähr gleiche Teile von **1a** und **1b**. In reiner Form läßt sich BrAs[(CO)<sub>5</sub>Cr]<sub>2</sub> (**1b**) dagegen auf zwei anderen Wegen erhalten: a) durch Umsetzung von **1a** mit BBr<sub>3</sub>, b) durch Reaktion von AsBr<sub>3</sub> mit (CO)<sub>5</sub>Cr(THF).

Zu a): Der Halogenaustausch zwischen **1a** und BBr<sub>3</sub> kann in ähnlicher Weise wie die raschen Halogenaustauschgleichgewichte zwischen verschiedenen Borhalogeniden<sup>8)</sup> über die Bildung und Spaltung von Assoziaten im Sinne von Gl. (2) gedeutet werden.

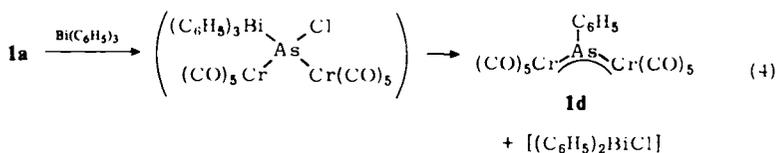


Zu b): Der THF-Komplex (CO)<sub>5</sub>Cr(THF) läßt sich mit AsCl<sub>3</sub> in 50% Ausbeute zu dem entsprechenden Arsiniden-Komplex **1a** umsetzen<sup>4)</sup>. Ganz ähnlich reagiert AsBr<sub>3</sub> mit (CO)<sub>5</sub>Cr(THF) in 48% Ausbeute zu BrAs[(CO)<sub>5</sub>Cr]<sub>2</sub> (**1b**) [Gl. (3)].



#### Substitution durch organische Reste

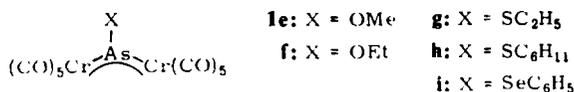
Der scheinbar einfachste Zugang zu Alkyl- oder Arylarsiniden-Komplexen würde in der Substitution des Halogens in **1a** durch organische Reste bestehen, die sich mit Alkyl- oder Aryl-Derivaten elektropositiver Metalle durchführen lassen sollte. Alle bislang hierzu vorgenommenen Versuche zeigten zwar in jedem Fall eine unmittelbare Reaktion an, jedoch konnten die gewünschten Substitutionsprodukte so nicht erhalten werden. Die Substitution des Halogenrestes durch eine Phenylgruppe gelingt dagegen mit Triphenylbismutan, das mit **1a** vollständig zu **1d** reagiert [Gl. (4)].



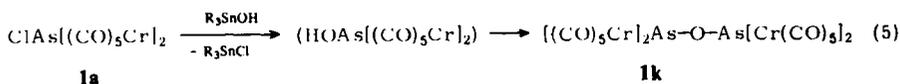
In Analogie zu den Umsetzungen von **1a** mit Phosphanen, die zu stabilen Addukten ClAs[(CO)<sub>5</sub>Cr]<sub>2</sub> · PR<sub>3</sub><sup>7)</sup> führen, kann man als erste Reaktionsstufe die Bildung eines Adduktes im Sinne der Gl. (4) formulieren. Das Addukt läßt sich allerdings nicht isolieren, sondern reagiert unter C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>/Cl-Metathese zu **1d**<sup>9)</sup>. (Es wurden keine Versuche gemacht, das wismutorganische Koppelprodukt (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>BiCl zu isolieren!)

## Substitution durch O-, S- und Se-Verbindungen

Mit der Neutralbase  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird, ähnlich wie mit anderen Sauerstoffdonatoren (Ether, Ketone<sup>7)</sup>), reversible und erst bei tiefen Temperaturen oder sehr großem Basenüberschuß vollständige Adduktbildung (erkennbar am reversiblen vollständigen Verschwinden der blauen Farbe von **1a**) beobachtet. Dementsprechend erhält man aus methanolischen Lösungen den Arsiniden-Komplex **1a** unverändert zurück. Erst beim Zugeben einer Hilfsbase spaltet das Addukt  $\text{HCl}$  ab und geht in den substituierten Komplex  $\text{MeOAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (**1e**) über. Läßt man eine Lösung von **1a** in Methylenechlorid mit einem fünffachen Überschuß von Methanol in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Hilfsbase reagieren, so kann nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung durch Filtration über Cellulose analysenreines **1e** in Form von metallisch glänzenden violetten Blättchen isoliert werden. In analoger Weise ist  $\text{EtOAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (**1f**) darstellbar. Mit den acideren Thiolen  $\text{RSH}$  und Selenolen  $\text{RSeH}$  erfolgt die Abspaltung von  $\text{HCl}$  bereits ohne Hilfsbase, und man erhält nach Entfernen der flüchtigen Reagentien unmittelbar die Substitutionsprodukte  $\text{XAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  ( $\text{X} = \text{SC}_2\text{H}_5$ , **1g**;  $\text{SC}_6\text{H}_{11}$ , **1h**;  $\text{SeC}_6\text{H}_5$ , **1i**).



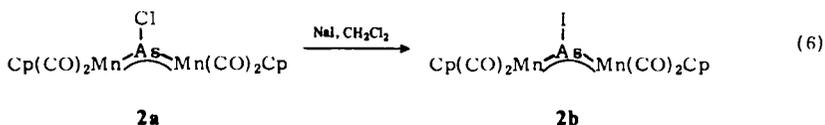
Alle Arsiniden-Komplexe **1a** – **i** sind in Gegenwart von Wasser nicht unbegrenzt beständig. Sie zersetzen sich unter Bildung eines intensiv violetten Zwischenproduktes, **1k**, das sich jedoch wegen weiterer Zersetzungsreaktionen nur schwer isolieren läßt. In kristalliner Form konnte **1k** erstmals bei der Umsetzung von **1a** mit wäßrigem Ammoniak in kleineren Ausbeuten erhalten werden; eine gezielte Darstellung gelingt dagegen mit dem Hydroxyl-Gruppenüberträger  $\text{Me}_3\text{SnOH}$ <sup>10)</sup> nach Gl. (5). Der als Primärprodukt zu erwartende Hydroxylarsiniden-Komplex kann nicht nachgewiesen werden. Als stabile rein isolierbare Substanz entsteht das vierkernige Kondensationsprodukt **1k**, das als komplex stabilisiertes Anhydrid der im freien Zustand nicht bekannten Säure „AsOH“ aufgefaßt werden kann.

Arsiniden-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]-Komplexe

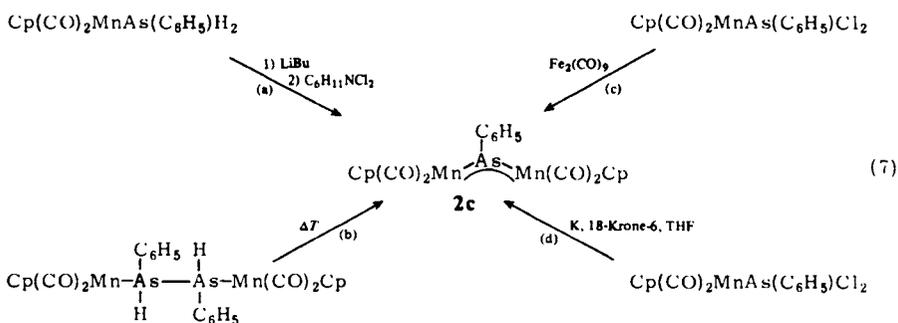
Für die Synthese von Arsiniden-Komplexen  $\text{RAs}[\text{L}_n\text{M}]_2$  mit  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$  als 16-Elektronen-Fragment  $\text{L}_n\text{M}$  konnte eine Reihe von Wegen aufgefunden werden:

Der Chlorarsiniden-Komplex  $\text{ClAs}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$  (**2a**) entsteht in einer zur Darstellung des analogen Pentacarbonylchrom-Komplexes **1a** analogen Reaktion bei der Umsetzung von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  mit  $\text{AsCl}_3$ <sup>3)</sup>. Da die Ausbeuten bei dieser Synthese deutlich schlechter sind als bei der Darstellung von **1a**, wurden bisher für **2a** nur wenige Reaktionen untersucht. Die für **1a** eindeutig belegte Bildung von Addukten mit Lewis-

Basen wird für **2a** ebenfalls beobachtet. Im Gegensatz zu **1a** liegt das Gleichgewicht jedoch jeweils auch bei tiefen Temperaturen weitgehend auf der Seite der getrennten Komponenten. Trotzdem läßt sich mit NaI in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ähnlich wie bei **1a** ein quantitativer Austausch des Chlor-Substituenten gegen Iod erreichen [Gl. (6)].



C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>As[Cp(CO)<sub>2</sub>Mn]<sub>2</sub> (**2c**) konnte erstmals analog zu C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P[Cp(CO)<sub>2</sub>Mn]<sub>2</sub><sup>5)</sup> durch Lithiierung von Cp(CO)<sub>2</sub>MnAs(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)H<sub>2</sub> und nachfolgende Umsetzung mit C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NCl<sub>2</sub> erhalten werden<sup>11)</sup> [Gl. (7a)]. Ebenso wurde **2c** bei der thermischen Fragmentierung von Cp(CO)<sub>2</sub>MnAs(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(H) – (H)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)AsMn(CO)<sub>2</sub>Cp<sup>12)</sup> als eines der Produkte erhalten [Gl. (7b)]. Einen einfacheren Zugang zu **2c** bietet die Enthaloxygenierung von Cp(CO)<sub>2</sub>MnAs(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub> mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, die neben einer Reihe heterometallischer Dreikerncluster<sup>13)</sup> **2c** in Ausbeuten bis zu 11% liefert<sup>14)</sup> [Gl. (7c)]. Das gleiche Reaktionsprinzip liegt der Umsetzung von Cp(CO)<sub>2</sub>MnAs(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)Cl<sub>2</sub> mit Kalium/18-Krone-6 zugrunde, die in Ausbeuten um 30% zu **2c** führt<sup>15)</sup> [Gl. (7d)].



## Spektroskopische Daten

In den IR-Spektren der Pentacarbonylchrom-Komplexe **1a** – **k** treten bis zu sieben ν<sub>CO</sub>-Banden auf (Tab. 1a), während bei lokaler C<sub>4</sub>-Symmetrie nur drei Carbonyl-Valenzschwingungen zu erwarten wären. Aus den beobachteten Spektren kann man daher auf jeden Fall darauf schließen, daß die Erniedrigung der lokalen C<sub>4</sub>-Symmetrie durch die Bindung der (CO)<sub>5</sub>Cr-Reste an das Arsiniden-Fragment einen merklichen Einfluß auf die ν<sub>CO</sub>-Schwingungen nimmt. Betrachtungen an Strukturmodellen dieser Verbindungen zeigen nun, daß sterisch verträgliche Molekülkonformationen der Komplexe **1** nur bei wenigen ausgezeichneten Drehwinkeln der (CO)<sub>5</sub>Cr-Einheiten um die Cr – As-Bindungsachsen existieren. Zum selben Ergebnis gelangt man für die Komplexe **2**, bei denen dementsprechend statt der für eine Cp(CO)<sub>2</sub>Mn-Einheit erwarteten zwei ν<sub>CO</sub>-Absorptionen jeweils fünf beobachtet werden (Tab. 1b).

Tab. 1.  $\nu_{\text{CO}}$ -Werte der Verbindungen **1a**–**k** und **2a**–**c** in  $\text{cm}^{-1}$ , Lösungsmittel n-Pentan,  $\text{CaF}_2$ -Optik; w = schwach, m = mittel, s = stark, sh = Schultera)  $\text{XAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$ 

X =									
Cl	<b>1a</b>			2060 m	2010 s	1972 s	1950 sh		
Br	<b>1b</b>		2085 m	2053 m	2007 sh	1990 s	1975 m	1910 sh	
I	<b>1c</b>	2090 w	2075 m	2048 m		1985 s	1960 m	1910 sh	
$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>1d</b>		2082 m	2032 m		1984 s	1953 m		
$\text{OCH}_3$	<b>1e</b>	2090 w	2080 w	2048 m	1995 m	1988 s	1966 m	1960 m	
$\text{OC}_2\text{H}_5$	<b>1f</b>	2090 w	2080 w	2049 m	1994 m	1988 s	1972 m	1962 m	
$\text{SC}_2\text{H}_5$	<b>1g</b>	2085 w		2045 m	2004 sh	1986 s	1962 m	1957 sh	
$\text{SC}_6\text{H}_{11}$	<b>1h</b>	2085 w		2045 m	2004 w	1987 s	1965 m	1957 m	
$\text{SeC}_6\text{H}_5$	<b>1i</b>	2084 w		2042 m	1991 s	1984 s	1959 m	1946 sh	
O	<b>1k</b>	2090 w	2081 w	2049 m	1995 m	1989 s	1968 s	1966 sh	

b)  $\text{XAs}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$ 

X =								
Cl	<b>2a</b>	2002 m	1996 m	1963 s	1950 m	1920 m		
I	<b>2b</b>	2008 m	1995 w	1963 s	1951 s	1922 m		
$\text{C}_6\text{H}_5$	<b>2c</b>		1982 w	1965 m	1931 s	1907 s	1891 m	

Es liegt damit nahe, die beobachteten Spektren als eine Überlagerung von einfachen Spektren mehrerer rotamerer Formen der Komplexe zu deuten. Der merkliche Einfluß (Tab. 1a) der Substituenten X in  $\text{XAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$  (**1**) auf die Bandenzahl stützt diese Deutung. Das hiermit auf Rotamerie zurückgeführte unterschiedliche Erscheinungsbild der Spektren macht eine Interpretation der Bandenlage im Hinblick auf einen Vergleich der CO-Kraftkonstanten unmöglich.

Die Massenspektren erwiesen sich als der einfachste Weg zur Identifizierung von Arsinidenkomplexen. Die Verbindungen **1a**–**2c** zeigen jeweils die charakteristischen Molekülpeaks sowie eine successive Abspaltung aller Carbonylfragmente. Wengleich die in Tab. 2 aufgeführten Fragmentserien nicht alle mit dem gleichen Gerät unter jeweils

Tab. 2. Fragmentierung der Arsiniden-Komplexe **1a**–**i** (rel. Intensität in Klammern)

Fragmention	<b>1a</b> X = Cl	<b>1b</b> Br	<b>1c</b> I	<b>1d</b> Ph	<b>1e</b> OMe	<b>1f</b> OEt	<b>1g</b> SEt	<b>1h</b> $\text{SC}_6\text{H}_{11}$	<b>1i</b> SePh
$\text{M}^+$	493 (30)	539 (5)	586 (1)	536 (17)	490 (30)	504 (20)	520 (40)	574 (50)	615 (50)
$\text{M}^+ - \text{CO}$	465 (2)	-	-	508 (2)	-	-	492 (20)	546 (20)	587 (30)
$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$	437 (5)	-	-	480 (2)	-	-	-	-	-
$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$	409 (10)	-	-	452 (10)	406 (30)	-	436 (10)	-	531 (30)
$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$	381 (30)	-	-	424 (20)	378 (20)	-	408 (30)	462 (50)	-
$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$	353 (40)	399 (5)	446 (10)	396 (20)	350 (20)	-	380 (40)	434 (90)	475 (20)
$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$	325 (50)	371 (2)	418 (10)	368 (30)	322 (40)	-	352 (50)	406 (50)	447 (20)
$\text{M}^+ - 7 \text{CO}$	297 (80)	343 (5)	390 (15)	340 (50)	294 (50)	-	324 (80)	378 (90)	419 (50)
$\text{M}^+ - 8 \text{CO}$	269 (80)	315 (5)	362 (20)	312 (60)	266 (90)	-	296 (80)	350 (90)	391 (70)
$\text{M}^+ - 9 \text{CO}$	241 (90)	287 (10)	334 (20)	284 (70)	238 (70)	-	268 (90)	322 (90)	363 (40)
$\text{M}^+ - 10 \text{CO}$	213 (100)	259 (15)	306 (30)	256 (100)	210 (100)	224 (100)	240 (100)	294 (90)	335 (100)
$\text{M}^+ - \text{X}$	-	459 (4)	459 (3)	-	-	-	-	-	-
$\text{Cr}_2\text{Ag}^+$	179 (10)	179 (20)	179 (20)	-	179 (60)	179 (90)	179 (30)	179 (10)	179 (20)
$\text{CrAs}^+$	127 (20)	127 (5)	-	-	-	-	-	-	-
$\text{C}_5^+$	52 (50)	52 (100)	52 (100)	52 (60)	52 (40)	52 (50)	52 (50)	52 (100)	52 (50)
$\text{M}^+ - 10 \text{CO} - \text{Me}$	-	-	-	-	195 (20)	209 (40)	225 (30)	-	-
$\text{M}^+ - 10 \text{CO} - \text{Et}$	-	-	-	-	-	195 (40)	211 (100)	-	-
$\text{M}^+ - 10 \text{CO} - \text{Ph}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\text{M}^+ - 10 \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_{11}$	-	-	-	-	-	-	-	211 (100)	-

gleichen Bedingungen beobachtet wurden, so daß die Spektren nur bedingt miteinander verglichen werden können, fällt doch eine Besonderheit auf: In den OR-, SR- und SeR-substituierten Komplexen treten jeweils vergleichsweise intensive Peaks  $XAsC_2^+$  ( $X = O, S, Se$ ) auf, die der Abspaltung der Reste R aus  $RXAsCr_2$  entsprechen. In diesen Fragmenten liegen die den neutralen Halogenarsiniden-Liganden HalAs ( $Hal = Cl, Br, I$ ) isoelektronischen kationischen Fragmentliganden  $OAs^+, SAs^+$  bzw.  $SeAs^+$  vor.

Die *Elektronenspektren* der intensiv farbigen Arsiniden-Komplexe enthalten jeweils eine langwellige intensive Absorption mit einer molaren Extinktion um  $10^4 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  sowie eine kurzwellige Bande mit deutlich geringerer Extinktion um  $5000 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$  (Tab. 3).

Tab. 3. UV-Daten der Komplexe **1a**–**2c**,  $\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$ ,  $\epsilon$  in  $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$

Komplex	Farbe	$\tilde{\nu}_1$	$\epsilon_1$	$\tilde{\nu}_2$	$\epsilon_2$
<b>1a</b>	blau	16840	13770	25000	3840
<b>1b</b>	türkis	16610	15250	24150	4210
<b>1c</b>	grün	16290	16260	22300	4500
<b>1d</b>	grün	16080	20000	22030	5000
<b>1e</b>	violett	18250	12940	25970	5950
<b>1f</b>	violett	18250	11230	25970	4460
<b>1g</b>	blau	17240	13530	21600	5230
<b>1h</b>	blau	17240	11270	21510	5410
<b>1i</b>	blau	16810	15050	20410	6230
<b>1k</b>	violett	18250	26120	25970	8290
<b>2a</b>	rot	19920	9950	29330	3950
<b>2b</b>	rot	19800	9190	26670	6010
<b>2c</b>	violett	18350	12700	24210	3400

Völlig analoge Spektren werden für Phoshiniden- und Stibiniden-Komplexe beobachtet (Tab. 4).

Tab. 4. Lage ( $\tilde{\nu}$  in  $cm^{-1}$ ) der langwelligen Absorptionsmaxima in den Komplexen  $C_6H_5X[Cp(CO)_2Mn]_2$

X	P	As	Sb
$\tilde{\nu}$	19690	18350	16720

Die langwellige Bande tritt in einem Spektralbereich auf, der in Phosphan- oder Arsan-Komplexen der gleichen Metallkomplexfragmente  $L_nM(Cp(CO)_2Mn, (CO)_5Cr)$  keine Banden aufweist. Abb. 1 zeigt ein typisches Spektrum am Beispiel des Arsiniden-Komplexes  $C_2H_5SAs[(CO)_5Cr]_2$  (**1g**). Zum Vergleich ist das für den Arsan-Komplex  $(CO)_5CrAs(Ph)Cl_2$  beobachtete Bandenmuster eingetragen. Man erkennt, daß auch die kürzerwellige Absorption bei  $21600 cm^{-1}$  noch zweifelsfrei dem  $Cr \cdots As \cdots Cr$ -Chromophor des Arsiniden-Komplexes zuzuordnen ist.

Die sehr ähnlichen Extinktionen für jeweils vergleichbare Banden (Tab. 3) lassen den Schluß zu, daß die zugrundeliegenden Elektronenübergänge in allen Komplexen zwischen ähnlichen Orbitalen erfolgen.

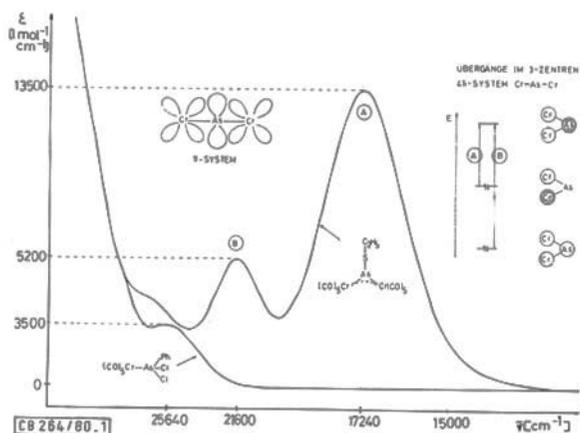


Abb. 1. Elektronenspektrum von  $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SAs}((\text{CO})_5\text{Cr})_2$  (1g)

Das Auftreten von zwei intensiven Banden bei Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen läßt sich in einem einfachen schon früher verwendeten Bild<sup>2)</sup> für die Bindungsverhältnisse in diesen Molekülen deuten: Die Sextett-Moleküle  $\text{R}-\bar{\text{X}}$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) binden mit ihren freien Elektronenpaaren zwei 16-Elektronen-Komplexfragmente  $\text{L}_n\text{M}$ . Diesem  $\sigma$ -Bindungssystem ist ein  $\pi$ -System überlagert, das durch die Wechselwirkung gefüllter Metall-d-Orbitale mit dem leeren Valenzorbital am Brückenzentrum X der Komplexe  $\text{RX}[\text{L}_n\text{M}]_2$  entsteht. In diesem mit vier Elektronen besetzten Homo-Allyl-System<sup>16)</sup> sind zwei symmetrieeerlaubte Elektronenübergänge möglich. Es liegt nahe, die beobachteten Banden diesen Übergängen zuzuordnen. Interpretiert man in einer sehr groben Näherung die Energie der Elektronenübergänge als Differenz der Hückel-Orbitalenergien, so lassen sich die Spektren mit Hückel-Resonanzintegralen  $\beta$  um 1 eV und Unterschieden zwischen den Coulomb-Integralen  $\alpha$  der Zentren M und X in  $\text{M} \equiv \text{X} \equiv \text{M}$  von 1 bis 1.5 eV beschreiben. Diese Werte haben zumindest die erwartete Größenordnung.

Die langwellige Bande zeigt – mit Ausnahme der schwefel- und selensubstituierten Arsiniden-Komplexe 1g-i – eine Abhängigkeit der Lage des Bandenmaximums von der Elektronegativität der Substituenten am Arsen: Das Maximum verschiebt sich für die Substituentenatome O, Cl, Br, I, C in der Reihenfolge abnehmender Elektronegativität längerwellig. Ebenso fällt die Absorptionsfrequenz für die Komplexe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$  in der Reihe  $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  mit abnehmender Elektronegativität der Brückenatome. Dieser Effekt läßt sich innerhalb des verwendeten Bildes nur dann verstehen, wenn über die von den Brückenatomen ausgehenden  $\sigma$ -Donor-Bindungen die Orbitalelektronegativitäten der Metalle mit zunehmender  $\sigma$ -Donor-Kapazität des Ligandenzentrums X stark abfallen. Ebenso läßt sich innerhalb des verwendeten Bildes nur über einen Ausgleich der Orbitalelektronegativitäten an den Zentren M und X in den Komplexen  $\text{L}_n\text{M} \equiv \text{X}(\text{R}) \equiv \text{ML}_n$  verstehen, daß die gemessenen Unterschiede in den Bandenlagen für die sehr unterschiedlich elektronegativen Zentren  $\text{X} = \text{P}, \text{As}$  und  $\text{Sb}$  vergleichsweise klein sind. Diese Kopplung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Effekten läßt eine einfache

quantitative Korrelation der experimentellen Daten mit dem Modell kaum möglich erscheinen. Die Mangan-Arsiniden-Komplexe **2a** – **c** zeigen die langwellige Absorption um 2000 bis 3000  $\text{cm}^{-1}$  kurzweilig gegenüber der entsprechenden Absorption der Chrom-Arsiniden-Komplexe **1a** – **k** verschoben. In der gleichen Richtung verändert sich die Lage der kürzerwelligen Absorption (Tab. 3). Der gemischte Komplex  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn} \cdots \text{As}(\text{Cl}) \cdots \text{Cr}(\text{CO})_5$ <sup>17)</sup> zeigt die entsprechenden Banden etwa in der Mitte zwischen dem Bis(pentacarbonylchrom)-Derivat **1a** und dem Bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan]-Komplex **2a** ( $\tilde{\nu}_1 = 18600$ ,  $\tilde{\nu}_2 = 27500 \text{ cm}^{-1}$ ).

Der Einfluß der terminalen Gruppen auf die Übergänge im Drei-Zentren- $4\pi$ -System  $\text{L}_n\text{M} \cdots \text{X} \cdots \text{ML}_n$  setzt sich offenbar additiv aus den Beiträgen der Komponenten zusammen.

Die in Relation zur Elektronegativität der Substituenten RS – und RSe – vergleichsweise kurzweilige Lage der langwelligen Bande in den Komplexen **1g**, **h** und **l** stört die Interpretation innerhalb des verwendeten Bildes nicht, da ein einfacher Zusammenhang zwischen Substituentenelektronegativität und Bandenlage nicht a priori erwartet werden kann und da zudem eine abstoßende Wechselwirkung zwischen den gefüllten Orbitalen am Schwefel und dem  $\pi^*$ -Orbital des  $\text{L}_n\text{M} \cdots \text{AsR} \cdots \text{ML}_n$ -Systems in einer konjugativen Wechselwirkung diskutiert werden könnte. In den phenylsubstituierten Komplexen ist eine solche Wechselwirkung praktisch auszuschließen, da Strukturanalysen gezeigt haben, daß die Ebene des Phenylsubstituenten aus sterischen Gründen jeweils stark gegenüber der Ebene des M – X – M- $\pi$ -Systems gedreht ist; bei den anderen Derivaten könnte eine solche Wechselwirkung dagegen eine mehr oder weniger starke Rolle spielen.

## Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen

Durch Abkühlen von *n*-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen der Komplexe **1d**, **2a**, **2c** konnten Kristalle erhalten werden, die sich zur Strukturanalyse eignen. Vom Komplex **1a** erhält man dagegen unter den gleichen Bedingungen bei Kristallisationsversuchen durchweg metallisch glänzende Nadeln oder Schuppen, die sich wegen ihrer ungünstigen Dimensionen nicht für Einkristalluntersuchungen eignen. Erst Kristallisationsversuche mit Spuren von  $\text{AlCl}_3$  führten in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel zum Erfolg. Zur Strukturanalyse wurden jeweils möglichst isometrische Kristalle mit maximalen Durchmesser von 0.3 mm ausgewählt.

Kristalldaten:

**1a**  $\text{C}_{10}\text{AsClCr}_2\text{O}_{10}$  Molmasse 494.5;  $a = 699.1$ ,  $b = 1143.0$ ,  $c = 2136.1 \text{ pm}$ ,  $\beta = 107.85^\circ$ ; Raumgruppe  $P 2_1/c$  monoklin,  $Z = 4$ , 1365 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.052$

**1d**  $\text{C}_{16}\text{H}_5\text{AsCr}_2\text{O}_{10}$  Molmasse 536.1;  $a = 965.5$ ,  $b = 1211.6$ ,  $c = 1777.7 \text{ pm}$ ,  $\beta = 108.7^\circ$ ; Raumgruppe  $P 2_1/c$  monoklin,  $Z = 4$ , 1360 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.058$

**2a**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClMn}_2\text{O}_4$  Molmasse 462.5;  $a = 899.2$ ,  $b = 1513.8$ ,  $c = 1178.9 \text{ pm}$ ,  $\beta = 80.02^\circ$ ; Raumgruppe  $P 2_1/c$  monoklin,  $Z = 4$ , 1112 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.053$

**2c**  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{AsMn}_2\text{O}_4$  Molmasse 504.1;  $a = 1235.7$ ,  $b = 1844.4$ ,  $c = 1236.9 \text{ pm}$ ,  $\beta = 137.19^\circ$ ; Raumgruppe  $P 2_1/c$  monoklin,  $Z = 4$ , 1370 unabhängige Reflexe,  $R_1 = 0.057$

Die Messung der Beugungsdaten für die Verbindungen **1d** und **2a** bzw. **1a** und **2c** erfolgte auf  $P 2_1$ - bzw.  $P 3$ -Diffraktometern der Firma Syntex. Meßbedingungen:  $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069 \text{ pm}$ , Graphitmonochromator,  $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $T = 293 \text{ K}$  für **1d**, **2a** und **2c**,  $T = 193 \text{ K}$  für **1a**; Zellparameter: Anpassung an mindestens 12 Beugungswinkel ( $2\theta \geq 15^\circ$ ),

Standardabweichung kleiner als 1‰ der angegebenen Werte; Lösung: Syntex XTL bzw. EXTL konventionell, Verfeinerung mit voller Matrix, teilweise anisotrop.

Einen Überblick über die wichtigsten Abstände und Winkel der Verbindungen gibt Tab. 5. Die Atomkoordinaten sind in Tab. 6 wiedergegeben. Abb. 2 zeigt die Molekülstrukturen.

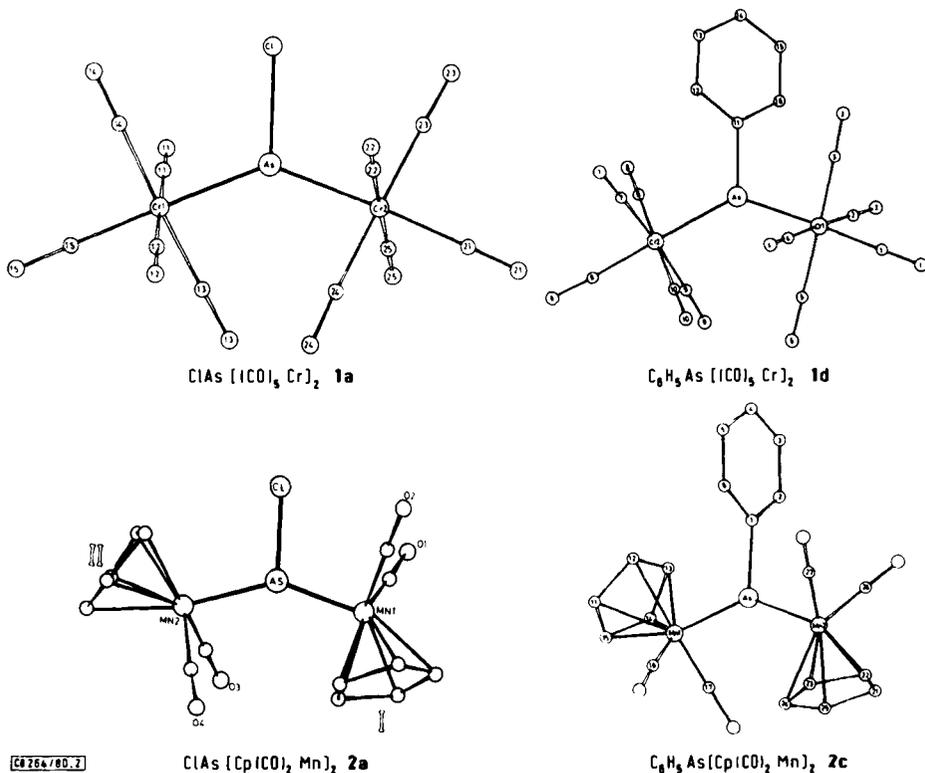


Abb. 2. Molekülstrukturen von 1a, 1d, 2a und 2c

Tab. 5. Abstände und Winkel der Verbindungen 1a, 1d, 2a, 2c in pm bzw. Grad (Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale)

<b>1a</b> $\text{ClAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$		<b>1d</b> $\text{PhAs}[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2$	
Cr1 - As	231.9 (2)	Cr1 - As	237.5 (3)
Cr2 - As	232.9 (2)	Cr2 - As	239.4 (3)
As - Cl	223.0 (3)	As - C11	195 (1)
Cr1 - As - Cr2	138.8 (1)	Cr1 - As - Cr2	132.1 (1)
Cr1 - As - Cl	109.8 (1)	Cr1 - As - C11	113.3 (1)
Cr2 - As - Cl	111.0 (1)	Cr2 - As - C11	114.6 (4)
<b>2a</b> $\text{ClAs}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$		<b>2c</b> $\text{PhAs}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$	
Mn1 - As	221.2 (2)	Mn1 - As	227.3 (3)
Mn2 - As	223.3 (2)	Mn2 - As	226.6 (3)
As - Cl	225.2 (5)	As - C1	196 (2)
Mn1 - As - Mn2	142.0 (1)	Mn1 - As - Mn2	138.3 (1)
Mn1 - As - Cl	107.4 (1)	Mn1 - As - C1	111.1 (6)
Mn2 - As - Cl	110.1 (1)	Mn2 - As - C1	110.1 (6)

Tab. 6. Lageparameter der Verbindungen 1a, 1d, 2a, 2c (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale)\*)

1a ClAsI(CO) <sub>5</sub> CrI <sub>2</sub>				1d PhAsI(CO) <sub>5</sub> CrI <sub>2</sub>			
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
As	0.5003(2)	0.26397(8)	0.37685(4)	As	0.2175(1)	0.1612(1)	0.2709(1)
Cr1	0.3672(2)	0.1445(1)	0.28613(2)	Cr1	0.1438(2)	0.0483(2)	0.3605(1)
Cr2	0.7426(3)	0.2553(1)	0.47970(7)	Cr2	0.4301(2)	0.2727(2)	0.2877(1)
C1	0.3594(5)	0.4407(2)	0.3577(1)	C1	0.096(2)	-0.042(1)	0.4331(8)
C11	0.451(1)	0.2488(8)	0.2306(5)	O1	0.066(1)	-0.1009(9)	0.4777(6)
O11	0.505(1)	0.3120(6)	0.1983(3)	C2	-0.024(2)	0.133(1)	0.3509(9)
C12	0.288(2)	0.0391(9)	0.3414(5)	O2	-0.133(1)	0.1822(9)	0.3435(6)
O12	0.247(1)	-0.0291(6)	0.3754(4)	C3	0.040(2)	-0.041(1)	0.2765(8)
C13	0.618(2)	0.0733(8)	0.3054(5)	O3	-0.020(1)	-0.0986(9)	0.2240(6)
O13	0.776(1)	0.0298(7)	0.3189(4)	C4	0.311(2)	-0.039(1)	0.3754(9)
C14	0.118(2)	0.2225(9)	0.2663(5)	O4	0.411(1)	-0.098(1)	0.3839(6)
O14	-0.037(1)	0.2697(7)	0.2533(4)	C5	0.253(2)	0.142(1)	0.4457(9)
C15	0.259(2)	0.0425(9)	0.2150(5)	O5	0.320(1)	0.1957(8)	0.4969(6)
O15	0.190(1)	-0.0214(7)	0.1710(4)	C6	0.590(2)	0.364(1)	0.3021(8)
C21	0.943(2)	0.2435(9)	0.5618(5)	O6	0.689(1)	0.4230(9)	0.3083(6)
O21	1.067(1)	0.2340(6)	0.6125(4)	C7	0.498(2)	0.186(1)	0.2198(9)
C22	0.546(2)	0.2576(9)	0.5248(5)	O7	0.546(1)	0.1316(9)	0.1789(7)
O22	0.433(1)	0.2585(6)	0.5540(4)	C8	0.520(2)	0.362(1)	0.2032(8)
C23	0.760(2)	0.4187(9)	0.4847(5)	O8	0.257(1)	0.4182(9)	0.1517(6)
O23	0.773(1)	0.5203(7)	0.4886(4)	C9	0.377(2)	0.362(1)	0.3612(9)
C24	0.728(2)	0.0920(9)	0.4740(5)	O9	0.349(1)	0.417(1)	0.4086(7)
O24	0.727(1)	-0.0090(7)	0.4720(4)	C10	0.534(2)	0.185(1)	0.3744(8)
C25	0.944(2)	0.2489(8)	0.4391(5)	O10	0.598(1)	0.1314(9)	0.4261(6)
O25	1.068(1)	0.2409(7)	0.4117(4)	C11	0.081(1)	0.158(1)	0.1628(7)
				C12	0.131(1)	0.150(1)	0.0986(8)
				C13	0.030(2)	0.139(1)	0.0226(9)
				C14	-0.113(2)	0.141(1)	0.0115(9)
				C15	-0.165(2)	0.151(1)	0.0750(9)
				C16	-0.069(2)	0.160(1)	0.1489(8)

2a ClAs[Cp(CO) <sub>2</sub> Mn] <sub>2</sub> xx)				2c PhAs[Cp(CO) <sub>2</sub> Mn] <sub>2</sub>			
Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
As	0.7272(1)	0.3651(1)	0.3312(1)	As	0.5387(2)	0.1536(1)	0.3217(2)
Mn1	0.9379(2)	0.4382(1)	0.2667(2)	Mn1	0.2879(3)	0.1751(1)	0.0766(3)
Mn2	0.6401(2)	0.2295(1)	0.3788(2)	Mn2	0.7040(3)	0.0583(1)	0.4703(3)
C1	0.5334(5)	0.4587(3)	0.3286(4)	C1	0.644(2)	0.2438(8)	0.441(2)
C11	0.865(2)	0.4736(8)	0.145(1)	C2	0.732(2)	0.2852(8)	0.433(2)
O1	0.816(1)	0.4988(6)	0.0664(8)	C3	0.804(2)	0.3510(8)	0.520(2)
C2	0.876(2)	0.5377(9)	0.334(1)	C4	0.782(2)	0.3745(8)	0.610(2)
O2	0.835(1)	0.6078(7)	0.3724(9)	C5	0.692(2)	0.3361(9)	0.618(2)
C3	0.723(2)	0.188(1)	0.240(1)	C6	0.625(2)	0.2689(8)	0.537(2)
O3	0.780(1)	0.1617(7)	0.1526(9)	C11	0.114(2)	0.2520(9)	0.005(2)
C4	0.806(2)	0.2036(9)	0.432(1)	C12	0.270(2)	0.2844(8)	0.126(2)
O4	0.917(1)	0.1847(7)	0.4656(8)	C13	0.337(2)	0.2859(8)	0.070(2)
C11	1.143(2)	0.4484(9)	0.335(1)	C14	0.219(2)	0.2561(8)	-0.092(2)
C12	1.083(2)	0.3615(8)	0.358(1)	C15	0.085(2)	0.2355(8)	-0.127(2)
C13	1.075(2)	0.3211(9)	0.253(1)	C16	0.206(2)	0.112(1)	0.103(2)
C14	1.131(2)	0.3794(9)	0.164(1)	O16	0.150(2)	0.0660(8)	0.138(2)
C15	1.174(2)	0.4581(9)	0.214(1)	C17	0.302(2)	0.113(1)	-0.014(2)
C21	0.494(2)	0.125(1)	0.453(2)	O17	0.310(2)	0.0678(8)	-0.078(2)
C22	0.503(2)	0.193(1)	0.536(1)	C21	0.767(2)	-0.0374(9)	0.424(2)
C23	0.444(2)	0.266(1)	0.494(2)	C22	0.779(2)	-0.0529(8)	0.551(2)
C24	0.405(2)	0.247(1)	0.390(1)	C23	0.622(2)	-0.0428(8)	0.475(2)
C25	0.435(2)	0.162(1)	0.364(1)	C24	0.518(2)	-0.0233(8)	0.314(2)
				C25	0.606(2)	-0.020(1)	0.284(2)
				C26	0.864(2)	0.1026(9)	0.529(2)
				O26	0.975(2)	0.1320(7)	0.570(1)
				C27	0.759(2)	0.0910(9)	0.639(2)
				O27	0.796(1)	0.1126(6)	0.751(1)

\*) Thermische Parameter und weitere Angaben zu den Strukturen sind auf Anfrage beim Autor (G.H.) erhältlich.

xx) Ring I: Atome C11 - C15; Ring II: Atome C21 - C25

## Diskussion

In allen Komplexen liegt das Arsenatom des Arsiniden-Brückenliganden in trigonal-planarer Koordination vor. Die Summe der Winkel am Arsen beträgt innerhalb der Standardabweichung jeweils 360 Grad. Die mittlere Abweichung aus einer idealisierten Ebene durch das Arsen- und seine drei Nachbaratome beträgt maximal 2 - 13 pm. Die Metall-Arsen-Bindungsabstände zeigen eine deutliche Bindungslängenverkürzung beim Übergang von den phenylsubstituierten zu den chlosubstituierten Verbindungen:  $RAs[(CO)_5Cr]_2$ ,  $\bar{d}_{Cr-As} = 238.4$  pm für R = Ph, 232.4 pm für R = Cl;  $RAs[Cp(CO)_2Mn]_2$ ,  $\bar{d}_{Mn-As} = 227$  pm für R = Ph, 223 pm für R = Cl. Diese Verkürzung kann am einfachsten als eine Folge des induktiv elektronenziehenden Einflusses

der elektronegativen Chlor-Substituenten gedeutet werden. Die verstärkte Metall-Arsen-Kopplung kommt auch in den Elektronenspektren zum Ausdruck, die für die Chlorderivate deutlich kürzerwellige Absorptionen zeigen als für die phenylsubstituierten Arsiniden-Komplexe.

Die As – Cl-Bindungen sind in den beiden Chlorarsiniden-Komplexen **1a** und **2a** mit 223 bzw. 225 pm länger als die As – Cl-Abstände in  $\text{AsCl}_3$  (216.1 pm)<sup>18)</sup>. Da **1a** und **2a** trigonal-planar koordiniertes Arsen in der Oxidationsstufe +1 enthalten, während  $\text{AsCl}_3$  eine pyramidale Arsen(III)-Verbindung ist, ist eine einfache Interpretation dieser Abstandsdifferenzen nur schwer möglich. Mit der Regel, daß E – X-Abstände mit steigender Oxidationsstufe von E kleiner werden, stimmen die beobachteten Abstandsdifferenzen überein. Daß zudem eine spezifische Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -System der Arsiniden-Komplexe und den freien Elektronenpaaren des Halogen-Substituenten eine Rolle spielt, läßt sich aus der Beobachtung ableiten, daß die  $C_{\text{Ph}} - \text{As}$ -Abstände in **1d** und **2c** mit 195(1) und 196(2) pm kaum länger sind als  $C_{\text{Ph}} - \text{As}$ -Abstände in Verbindungen mit höher oxidiertem Arsen (vgl.:  $d_{\text{As} - \text{C}(\text{Ph})}$  in  $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{Ph})\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$  193.2(3) pm<sup>19)</sup>,  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Ph}_2\text{As}_2\text{H}_2$  194(1) pm<sup>12)</sup>,  $[(\text{CO})_3\text{Cr}]_2\text{Ph}_2\text{As}_2\text{Cl}_2$  191.7(5) pm<sup>20)</sup>;  $(\text{CO})_5\text{CrAs}(\text{Ph})\text{H}_2$  194.1(1) pm<sup>21)</sup>. Die konjugative Wechselwirkung mit den Phenyl-Substituenten ist vernachlässigbar, da die Ebenen der Phenylgruppen um 42 Grad in **1d** und 90 Grad in **2c** gegenüber der M...As...M-Ebene gedreht sind.

Die Verkürzung der Arsen-Metall-Bindungen beim Übergang von den phenylsubstituierten Komplexen **1d** bzw. **2c** zu den Chlorderivaten **1a** bzw. **2a** würde bei gleichbleibenden MAsM-Winkeln zu einer verstärkten Abstoßung zwischen den Komplexfragmenten  $L_n\text{M}$  in den Arsiniden-Komplexen  $\text{RAs}[L_n\text{M}]_2$  führen. Diesem Druck weichen die Systeme durch eine Aufweitung der MAsM-Winkel um etwa 7 bzw. 4 Grad aus (Tab. 5). In gleicher Weise führt der Ersatz von  $L_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$  in **1a** bzw. **1d** durch das sperrige Komplexfragment  $L_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$  in **2a** bzw. **2c** zu einer Aufweitung des MAsM-Winkels von 3 bzw. 6 Grad.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/Main, für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Inertgas ( $\text{N}_2$ ) mit frisch destillierten und absolutierten Reagenzien durchgeführt. Zur Chromatographie diente eine kühlbare Säule (Länge 20 cm, Durchmesser 2.5 cm; Kieselgel Merck, 0.063 – 0.2 mm). Die verwendete Cellulose wurde 30 h i. Hochvak. getrocknet und über  $\text{N}_2$  aufbewahrt.

IR-Spektren: Zeiss IMR 40,  $\text{CaF}_2$ -Küvetten, n-Pentan als Lösungsmittel. – Massenspektren: Varian CH 7 bzw. Varian MAT 112, Einlaß Ofenschiffchen. – UV-Spektren: Zeiss DM 4.

Für die Durchführung der Elementaranalysen danken wir Fräulein R. Naserke.

$\mu$ -Bromarsandiyl-bis(pentacarbonylchrom) (**1b**): 5.0 g (23 mmol)  $(\text{CO})_6\text{Cr}$  werden 3 h in 400 ml THF bestrahlt. Die entstandene Lösung von  $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})$  wird zusammen mit 6.0 g (19 mmol)  $\text{AsBr}_3$  10 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bis zur Trockne wird nicht umgesetztes  $(\text{CO})_6\text{Cr}$  absublimiert, der verbliebene grün-blaue Rückstand mit Toluol aufgenommen und über 10 cm Silicagel filtriert. Als Vorlauf erhält man mit Toluol eine hellbraune Fraktion, die

verworfen wird. **1b** kann anschließend mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man **1b** als metallisch glänzende, bronzefarbene Nadeln. Schmp.  $110^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 2.5 g (40%, bez. auf  $(\text{CO})_6\text{Cr}$ ).

$\text{C}_{10}\text{AsBrCr}_2\text{O}_{10}$  (548.9) Ber. Cr 19.29 Gef. Cr 19.98

$\mu$ -Iodarsandiyl-bis(pentacarbonylchrom) (**1c**): 100 mg (0.2 mmol) **1a** werden mit 30 mg (0.2 mmol) NaI in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 h gerührt. Die Farbe ändert sich dabei von blau nach grün. Nach Filtration der Lösung über 2 cm Silicagel und Abziehen des überschüssigen Lösungsmittels erhält man **1c** als metallisch glänzende, schwarze Kristalle. Schmp.  $110^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 100 mg (95%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{10}\text{AsCr}_2\text{I}_{10}$  (585.9) Ber. C 20.50 Gef. C 20.40

$\mu$ -Phenylarsandiyl-bis(pentacarbonylchrom) (**1d**): Eine Lösung von 200 mg (0.4 mmol) **1a** in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 180 mg (0.4 mmol)  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  versetzt und 1 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Die Farbe verändert sich dabei von blau nach grün. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der verbliebene Rückstand mit Toluol über 2 cm Silicagel filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man analysenreines **1d** als metallisch glänzende Kristalle. Schmp.  $104^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 190 mg (90%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{16}\text{H}_5\text{AsCr}_2\text{O}_{10}$  (536.1) Ber. C 35.85 H 0.94 Cr 19.40 Gef. C 35.84 H 1.10 Cr 19.55

$\mu$ -Methoxyarsandiyl-bis(pentacarbonylchrom) (**1e**): 200 mg (0.4 mmol) **1a** werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, mit 1 ml (31.25 mmol) Methanol sowie 50 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt und 1 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Die Farbe schlägt dabei von blau nach violett um. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit 30 ml Toluol aufgenommen und über 2 cm Cellulose filtriert. Nach Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan erhält man **1e** als metallisch glänzende Schuppen. Schmp.  $109^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 100 mg (51%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{11}\text{H}_3\text{AsCr}_2\text{O}_{11}$  (490.1) Ber. C 26.93 H 0.61 Gef. C 26.97 H 0.65

$\mu$ -Ethoxyarsandiyl-bis(pentacarbonylchrom) (**1f**): Die Darstellung von **1f** erfolgt analog zu **1e**. Schmp.  $117^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 100 mg (50%, bzw. auf **1a**).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{AsCr}_2\text{O}_{11}$  (504.1) Ber. C 28.57 H 0.99 Gef. C 28.49 H 1.19

$\mu$ -[(Ethylthio)arsandiyl]-bis(pentacarbonylchrom) (**1g**): 200 mg (0.4 mmol) **1a** werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 0.1 ml (1.5 mmol) Ethanthiol 30 min bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsprodukt wird auf 2 g Silicagel aufgezogen und bei  $-30^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (10:1) kann eine blaue Zone eluiert werden, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus n-Pentan **1g** kristallin erhalten wird. Schmp.  $85^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 130 mg (63%, bzw. auf **1a**).

$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{AsCr}_2\text{O}_{10}\text{S}$  (520.2) Ber. C 27.69 H 0.96 Gef. C 27.81 H 0.92

$\mu$ -[(Cyclohexylthio)arsandiyl]-bis(pentacarbonylchrom) (**1h**): Die Darstellung erfolgt analog zu **1g**. 200 mg (0.4 mmol) **1a**, 0.1 ml (1.3 mmol) Cyclohexanthiol. Schmp.  $115^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 150 mg (65%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{AsCr}_2\text{O}_{10}\text{S}$  (574.2) Ber. C 33.47 H 1.93 Gef. C 33.45 H 2.02

$\mu$ -[(Phenylseleno)arsandiyl]-bis(pentacarbonylchrom) (**1i**): Die Darstellung erfolgt analog zu **1g**. 200 mg (0.4 mmol) **1a**, 0.1 ml (1.0 mmol) Benzolselenol. Schmp.  $84^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 150 mg (62%, bez. auf **1a**).

$\text{C}_{16}\text{H}_5\text{AsCr}_2\text{O}_{10}\text{Se}$  (615.1) Ber. C 31.24 H 0.82 Gef. C 31.37 H 0.73

$\mu$ -Hydroxyarsandiyl-bis(pentacarbonylchrom)-anhydrid (**1k**): 200 mg (0.4 mmol) **1a** werden in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 51 mg (0.4 mmol) Trimethylzinnhydroxid versetzt. Die Farbe schlägt dabei sofort von blau nach violett um. Durch Abkühlen der Reaktionslösung auf  $-30^\circ\text{C}$  kann

**1k** als Rohprodukt erhalten werden. Analysenreines **1k** erhält man durch mehrmaliges Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Schmp.  $125^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 120 mg (64%, bez. auf **1a**).

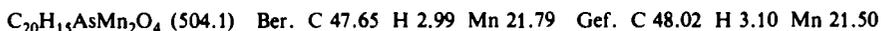


$\mu$ -Iodarsandiyl-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan] (**2b**): 100 mg (0.21 mmol) **2a** werden mit 30 mg (0.2 mmol) NaI in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Filtration der rotviolett Lösung über 2 cm Silicagel und Abziehen des Lösungsmittels erhält man **2b** als metallisch glänzende, schwarze Kristalle. Schmp.  $134^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 100 mg (80%, bez. auf **2a**).



$\mu$ -Phenylarsandiyl-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan] (**2c**)

a) Aus Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(phenylarsan)mangan: 2.6 g (8 mmol)  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Bei  $-78^\circ\text{C}$  wird innerhalb 1 min unter kräftigem Rühren eine Lösung von 16 mmol  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  in 16 ml  $n$ -Pentan zugetropft. Die orangefarbene Reaktionslösung wird sofort mit 2.38 g (14.2 mmol)  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCl}_2$  versetzt. Bei  $-50^\circ\text{C}$  wird 30 min gerührt, dann bei  $-20^\circ\text{C}$  das Lösungsmittel abgezogen. Der orangefarbene Rückstand – die berechnete Menge LiCl läßt sich hier als toluolunlöslicher Anteil nachweisen – wird in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und über Silicagel bei  $18^\circ\text{C}$  chromatographiert. Ein grünlichgelber Vorlauf enthält Azocyclohexan neben einem Gemisch noch nicht genau charakterisierter Cycloarsanochrom-Komplexe. Die violette Zone von  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2$  entwickelt sich langsam und wird mit insgesamt 250 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemp. wird erneut bei  $-15^\circ\text{C}$  chromatographiert. Der Komplex wandert als breite violette Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/25$  ml  $n$ -Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  schwarze Kristalle ergibt. Schmp.  $145^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 73 mg (15%, bez. auf  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ).



b) Aus  $\mu$ -(As,As'-Diphenyldiarsan-As,As')-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]: 500 mg (0.76 mmol)  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2^{12)}$  werden bei  $10^{-2}$  Torr auf  $150\text{--}160^\circ\text{C}$  erhitzt und die gebildeten violettrotten Zersetzungsprodukte an einen Kühlfinger ( $-78^\circ\text{C}$ ) sublimiert. Durch Resublimation an einen wassergekühlten Finger erhält man bei langsamer Erwärmung wenig weißgefärbtes Vorsublimat, das verworfen wird. Ab ca.  $150^\circ\text{C}$  schlägt sich ein schwarzvioletter Festkörper nieder, den man in 3 ml Toluol löst und über eine mit Silicagel gefüllte Säule bei  $-35^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit Toluol/ $n$ -Pentan (1:1) läßt sich eine schwarzviolette Zone eluieren. Das Eluat wird i. Hochvak. bis auf 2 ml eingengt und nochmals unter analogen Bedingungen chromatographiert. Das anfallende schwarze Pulver wird bei tiefen Temperaturen zweimal aus  $n$ -Pentan umkristallisiert. Man erhält schließlich schwarzviolett, feinkristallines **2c**. Schmp.  $145^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 75 mg (20%, bez. auf  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2$ ).



c) Aus Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(dichlorphenylarsan)mangan und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ : In einer Lösung von 2.1 g (5.28 mmol)  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnAs}(\text{C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2$  in 60 ml Toluol werden 3.0 g (8.24 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  suspendiert und bei  $40^\circ\text{C}$  20 h gerührt. Die dunkelrot verfärbte Lösung wird von einem hellbraunen Niederschlag abfiltriert. Nach Zugabe von 3 g Silicagel entfernt man bei Raumtemp. das Lösungsmittel, bis die Rieselfähigkeit des Silicagels erreicht ist. Das mit den Reaktionsprodukten beladene Silicagel bringt man bei  $-25^\circ\text{C}$  auf eine Säule auf. Mit  $n$ -Pentan erhält man einen gelb-braunen Vorlauf, der verworfen wird. Anschließend folgt eine dunkelgrüne Zone (mit  $n$ -Pentan), die  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  enthält. Der Komplex  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{AsC}_6\text{H}_3)_2^{22}$  wandert mit  $n$ -Pentan/Toluol (8:1). Mit  $n$ -Pentan/Toluol (5:1) kann man eine violette Zone eluieren, aus der nach Abziehen

des Lösungsmittels **2c** nach Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol in Form schwarzer Nadeln erhalten werden kann. Schmp. 145°C (Zers.), Ausb. 250 mg (11%, bez. auf  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{AsMn}_2\text{O}_4$  (504.1) Ber. C 47.65 H 2.99 Gef. C 47.91 H 3.07

d) Aus Dicarboxyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(dichlorphenylarsan)mangan und Kalium/18-Krone-6: 1.0 g (4.9 mmol)  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}$  werden in 400 ml THF 150 min bestrahlt. Zur entstandenen roten Lösung von  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  (75% Umsatz) gibt man auf einmal 1.8 g (4.5 mmol)  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ . 480 mg (12 mmol) Kalium werden bei  $-90^\circ\text{C}$  mit 200 mg (0.8 mmol) 18-Krone-6 bis zur intensiven Blaufärbung gerührt. Die beiden Lösungen werden bei  $-90^\circ\text{C}$  vereinigt. Man läßt innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmen und zieht das Lösungsmittel ab. Der rotviolette Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und bei  $20^\circ\text{C}$  über Silicagel filtriert, wobei die Farbe nach violett umschlägt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird aus Toluol auf 3 g Silicagel aufgezogen und bei  $-30^\circ\text{C}$  chromatographiert. Ein gelber Vorlauf wird mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1) ausgewaschen. Danach folgt mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) eine breite violette Zone von **2c**, die nach nochmaliger Chromatographie und Umkristallisieren aus n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  einen schwarzen Festkörper ergibt. Schmp. 145°C (Zers.), Ausb. 550 mg (30%, bez. auf  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ ).

$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{AsMn}_2\text{O}_4$  (504.1) Ber. C 47.65 H 2.99 Gef. C 47.88 H 3.05

- 1) G. Huttner und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 454 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 433 (1975).
- 2) G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H. G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 455 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 434 (1975).
- 3) 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).
- 4) J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.* **114**, 727 (1981).
- 5) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **87**, 714 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 705 (1975).
- 6) J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **90**, 911 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 11 (1978).
- 7) J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **91**, 244 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 233 (1979).
- 8) Holleman-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin und New York 1976; F. A. Cotton/G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 9) B. Arociani, M. Nicolini und T. Boschi, *J. Organomet. Chem.* **33**, C81 (1971).
- 10) W. D. Honnick und J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **15**, 3034 (1976), und zit. Lit.; W.-W. du Mont und B. Neudert, *Angew. Chem.* **92**, 561 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 553 (1980).
- 11) H.-G. Schmid, Dissertation, Technische Univ. München 1976.
- 12) G. Huttner, H.-G. Schmid und H. Lorenz, *Chem. Ber.* **109**, 3741 (1976).
- 13) G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.-G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160**, 59 (1978).
- 14) G. Mohr, Dissertation, Technische Univ. München 1978.
- 15) J. v. Seyerl, Dissertation, Techn. Univ. München 1979.
- 16) E. Heilbronner und H. Bock, *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 17) G. Huttner und B. Sigwarth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 18) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1975.
- 19) J. v. Seyerl, G. Huttner und C. Krüger, *Z. Naturforsch. Teil B* **35**, 1552 (1980).
- 20) J. v. Seyerl und G. Huttner, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 21) J. v. Seyerl, A. Frank und G. Huttner, *Cryst. Struct. Commun.*, im Druck.
- 22) G. Huttner, G. Mohr, A. Frank und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **118**, C 73 (1976).

[264/80]