

## Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane, XXXIII<sup>1)</sup>

### (Brommethyl)bis(trimethylsilyl)methyljarsan: Darstellung und Metallierung zu Komplexen mit $\eta^1$ - oder $\eta^2$ -koordiniertem Arsinomethyl-Liganden

Angelika Meyer, Anna Hartl und Wolfgang Malisch \*

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

Eingegangen am 27. April 1982

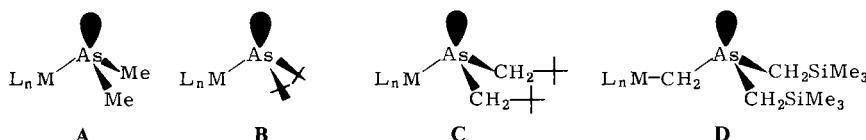
Die Pyrolyse des Trialkyldibromarsorans  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{AsBr}_2$  (**1**) bei reduziertem Druck liefert unter  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ -Eliminierung über die intermediäre Stufe eines Bromdialkylmethylenarsorans  $\text{Br}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{As}=\text{CH}_2$  das (Brommethyl)arsan  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{AsCH}_2\text{Br}$  (**2**). Dieses reagiert mit  $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) zu den Übergangsmetall-substituierten Arsanen  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (**3a, b**), welche sich spontan (**3a**) bzw. bei UV-Bestrahlung oder längerem Stehenlassen bei Raumtemperatur (**3b**) unter CO-Verlust in  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}[\eta^2\text{-CH}_2\text{As}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  (**4a, b**), die ersten Komplexe mit  $\eta^2$ -gebundener Arsinomethyl-Einheit, umwandeln. MeI quartäriiert das Arsan **3b** zum metallierten Arsoniumsalz  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{CH}_2\text{As}(\text{Me})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]\text{I}$  (**5**). Die NMR-Spektren zeigen für die chiralen Metallacylen **4a, b** fluktuierendes Verhalten an. Als Mechanismus für den dafür verantwortlichen schnellen Konfigurationswechsel am Zentralmetall wird die Rotation des *dihapto*-koordinierten Liganden um eine durch das Metall und den Mittelpunkt der As – C(M)-Bindung verlaufende Achse vorgeschlagen.

### Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes, and Stibanes, XXXIII<sup>1)</sup>

#### (Bromomethyl)bis(trimethylsilyl)methyljarsane: Synthesis and Metalation to Complexes with $\eta^1$ - or $\eta^2$ -Coordinated Arsinomethyl Ligand

The pyrolysis of the trialkyldibromoarsorane  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{AsBr}_2$  (**1**) under reduced pressure yields the (bromomethyl)arsane  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{AsCH}_2\text{Br}$  (**2**) with  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  elimination via the intermediate formation of the bromodialkylmethylenarsorane  $\text{Br}(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{As}=\text{CH}_2$ . **2** reacts with  $\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) to give the transition metal substituted arsanes  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  (**3a, b**). These undergo cyclisation with loss of CO and formation of  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}[\eta^2\text{-CH}_2\text{As}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]$  (**4a, b**), the first complexes with an  $\eta^2$ -bound arsinomethyl unit, either spontaneously (**3a**) or upon ultraviolet irradiation or prolonged standing at room temperature (**3b**). MeI quaternizes the arsan **3b** to give the metallated arsonium salt  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{CH}_2\text{As}(\text{Me})(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2]\text{I}$  (**5**). The NMR spectra indicate fluxional behaviour for the chiral metallacycles **4a, b**. It is caused by a rapid change of the configuration at the metal centre, for which a mechanism, involving a rotation of the *dihapto*-coordinated ligand about an axis defined by the metal and the centre of the As – C(M) bond, is suggested.

Vorliegender Arbeit lag ursprünglich die Absicht zugrunde, Metall-dialkylarsenide vom Typ **C** mit in  $\beta$ -Stellung verzweigter Alkylgruppe zu synthetisieren und sie in ihren Eigenschaften mit den bereits bekannten Metall-arseniden **A**<sup>2)</sup> und **B**<sup>3)</sup> zu vergleichen.



Diese speziellen Arsen(III)-Verbindungen verdienen vor allem auch Aufmerksamkeit als Modellsubstanzen zur NMR-spektroskopischen Untersuchung der pyramidalen Inversion Übergangsmetall-substituierter Arsenatome, für deren Registrierung sich die prochiralen Alkyl-Liganden von **C** als geeignete Sonde anbieten<sup>4)</sup>. Diese Möglichkeit sollte zunächst anhand des Systems  $L_nM - As(CH_2SiMe_3)_2$  überprüft werden, da sich für das zu seiner Darstellung<sup>5)</sup> nach einem vielfach erprobten Metallierungsverfahren<sup>2a,c,3)</sup> benötigte Halogenarsan  $(Me_3SiCH_2)_2AsHal$ , in Anlehnung an etablierte Verfahren aus der Organoarsen-Chemie<sup>6)</sup>, aussichtsreiche Synthesewege konzipieren lassen<sup>7-9)</sup>. Diese versagen aber, wie etwa die gezielte Dialkylierung von  $AsCl_3$  mit dem Grignard(Lithium)reagenz  $Me_3SiCH_2MgHal(Li)$ <sup>10)</sup> oder die thermisch induzierte  $Me_3SiCH_2Br$ -Abspaltung aus dem Trialkylbromarsoran  $(Me_3SiCH_2)_3AsBr_2$ <sup>11)</sup>. Im zweiten Fall wird statt dessen das (Halogenmethyl)arsan  $(Me_3SiCH_2)_2AsCH_2Br$  erhalten, dessen Darstellung und weitere Reaktion zu den neuartigen  $\alpha$ -Metalloalkylarsanen **D** nachfolgend beschrieben werden.

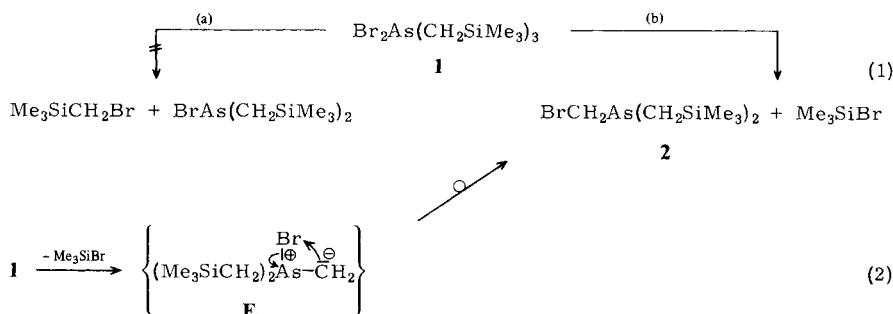
**D** ist im Vergleich zu den oben genannten Metall-arseniden von Interesse, weil die für die außerordentlich hohe Lewisbasitität von **A** – **C** verantwortliche Wechselwirkung zwischen Metall- und Arsenatom<sup>2a-g)</sup> in **D** durch das „Isolatoratom“ Kohlenstoff unterbunden wird. Für **D** sind daher die für Trialkylarsane „normalen“ Reaktivitäten zu erwarten, die allerdings infolge der Anwesenheit der Metallgruppierung und ihrer besonderen Stellung zum Donorzentrum Anlaß zu ungewöhnlichen Produkten geben können, wie das Untersuchungen an metallierten Amino- und Sulfidomethylenverbindungen belegen<sup>12,13)</sup>.

## I. Präparative Befunde

### 1. (Brommethyl)bis[(trimethylsilyl)methyl]arsan (2)

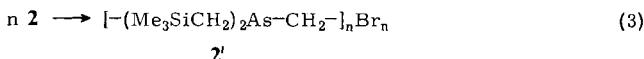
Erhitzt man festes  $(Me_3SiCH_2)_3AsBr_2$  (**1**) bei einem Druck von  $10^{-4}$  Torr auf 170 – 180 °C, so tritt nicht die gewünschte Fragmentierung nach (1a) ein. Vielmehr destillieren das (Brommethyl)arsan **2** und  $Me_3SiBr$  ab, die aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Flüchtigkeit getrennt werden können.

Entscheidende Triebkraft dieser für Dihalogentrialkylarsorane ungewöhnlichen Spaltungsreaktion (1b)<sup>6)</sup> ist die hohe Bildungstendenz von Bromtrimethylsilan<sup>14)</sup>. Das hierbei vermutlich primär resultierende *As*-Brom-methylenarsoran **E** ist unter den Bedingungen von (1b) nicht fassbar. Unter Verschiebung eines  $Br^+$ -Ions vom Arsen zum carbanionischen Kohlenstoff dürfte es nach (2) eine rasche Isomerisierung in das stabile (Brommethyl)arsan **2** erfahren. Diese entspricht in ihrem Ablauf dem zweiten Teilschritt der zu (Chlormethyl)diphenylphosphanan führenden Dehydrochlorierung der Phosphorane  $Ph_2Cl_2P(CHRR')$  ( $R = Alk$ ;  $R' = H, Alk$ )<sup>15)</sup>, für den Appel et al. die Isomerisierung intermedier gebildeter *P*-Chlor-methylenphosphorane (diese sind nur existenzfähig, wenn das ylidische Kohlenstoffatom durch Silylgruppen stabilisiert



wird<sup>16)</sup> unter Chlorverschiebung postulieren. Ein solches Verhalten sollte in noch stärkerem Maße für die vermutlich einen tetraedrisch konfigurierten Ylidkohlenstoff<sup>17)</sup> aufweisenden und damit besonders reaktiven Arsenhomologen gegeben sein.

**2** ist eine farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft zersetzt. Die ausgezeichnete Löslichkeit in allen unpolaren Solventien schließt eine Formulierung als Salz  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{As} = \text{CH}_2]\text{Br}$ , wie sie für die stickstoffanaloge Verbindung<sup>18)</sup> zutrifft, eindeutig aus. **2** ist außerordentlich thermolabil. Beim Versuch der Destillation wandelt es sich in einen schwerlöslichen, farblosen Farbstoff **2'** um, dessen analytische Daten mit denen von **2** identisch sind, und der höchstwahrscheinlich aus einer intermolekularen Quartärisierungsreaktion von **2** hervorgeht.



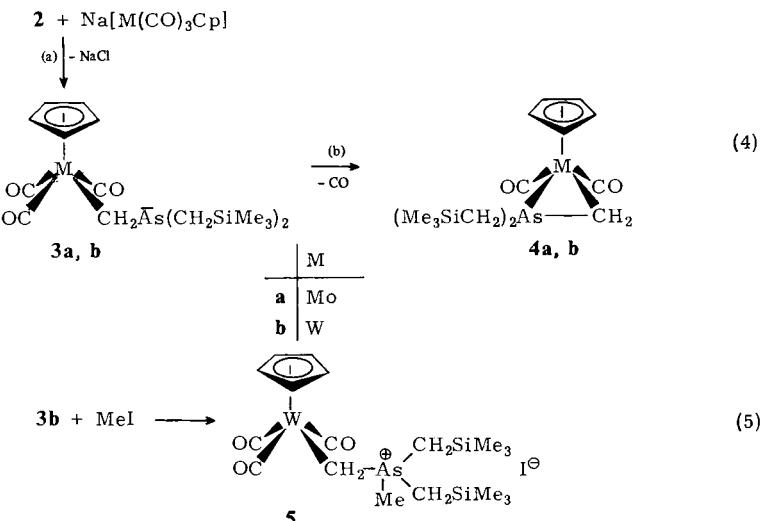
In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß ein **2'** entsprechendes Phosphor-haltiges Produkt  $[-(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{PCH}_2-]_n\text{Br}_n$  bei der thermischen  $\text{Me}_3\text{SiBr}$ -Abspaltung aus  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{PBr}_2$  direkt anfällt<sup>19)</sup>. Das (Brommethyl)phosphan  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{PCH}_2\text{Br}$  erweist sich damit bezüglich einer „Polymerisation“ nach (3) noch wesentlich anfälliger als **2**. Der Grund liegt in der höheren nucleophilen Aktivität des Phosphoratoms, was im Einklang mit Beobachtungen am kürzlich beschriebenen Grundkörper der Mono( $\alpha$ -halogenalkyl)phosphan-Reihe  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{Cl}$  ist<sup>20)</sup>.

## 2. (Metallomethyl)bis[(trimethylsilyl)methyl]arsane 3, 4

**2** erscheint als geeignete Ausgangsstanz zur Einführung des Ligandsystems  $\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  an Übergangsmetallatomen durch  $\text{Br}^\ominus/\text{ML}_n^\ominus$ -Austausch (die Bildung eines Salzes  $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{AsCH}_2][\text{ML}_n]$  lässt sich aufgrund der Eigenschaften von **2** so gut wie ausschließen), das über das Kohlenstoffatom als Einelektronendonator oder bei zusätzlicher koordinativer Beanspruchung des Arsenatoms als Dreielektronendonator fungieren kann. Für den letztgenannten Fall stellt sich die bereits an den verwandten Ligandsystemen  $\text{H}_2\text{C}-\text{NMe}_2$ <sup>12,21)</sup>,  $\text{H}_2\text{C}-\text{SMe}$ <sup>13,22)</sup> und  $\text{H}_2\text{C}-\text{PR}_2$ <sup>23)</sup> untersuchte Frage einer intra- bzw. intermolekularen Koordination der Donorfunktion unter  $\text{CO}$ -Eliminierung zu einem drei- bzw. sechsgliedrigen Heterocyclus.

Die Anheftung des Arsinomethyl-Liganden an ein Metallzentrum über das Kohlenstoffatom lässt sich nach (4a) durch Umsetzung von **2** mit den Natrium-metallaten

$\text{Na}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  in siedendem THF erzielen. Erst nach drei Tagen ist eine weitgehende  $\text{M} - \text{C}-\sigma$ -Bindungsbildung erreicht, die damit sehr viel langsamer eintritt als an der vergleichbaren Schwefelverbindung (Chlormethyl)methylsulfan<sup>13b)</sup>, eine Folge der sterisch anspruchsvollen Alkyl-Liganden am Arsen.



Während das gelbe kristalline **3b** durch Tieftemperaturkristallisation aus Pentan rein isoliert werden kann und bis 120 °C in Substanz oder Toluol unverändert bleibt, ist **3a** nur kurzzeitig IR-spektroskopisch nachweisbar ( $\nu\text{CO} = 2006, 1911$  (THF)). Unter den zur Metallierung erforderlichen Bedingungen wird es unmittelbar nach Entstehen gemäß (4b) zum roten, in unpolaren Solventien extrem gut löslichen Komplex **4a** mit *dihapto*-gebundenem Arsinomethyl-Liganden decarbonyliert.

Bei Bestrahlung mit UV-Licht erhält man aus **3b** in 5 Stunden den entsprechenden dreigliedrigen Metallacyclus **4b**. Die schwere Substituierbarkeit des CO-Liganden in **3b** resultiert aus der beim Wolframatom wirksamen Lanthaniden-Kontraktion, die mit einer erhöhten  $d_{\text{M}} - \pi^*_{\text{CO}}$ -Wechselwirkung verbunden ist<sup>24)</sup>.

Für eine Insertion von CO in die  $\text{M} - \text{C}$ -Bindung als primären Reaktionsschritt, wie das bei Alkyltricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän und -wolfram in Gegenwart von Phosphordonoren<sup>25)</sup> oder bei der Ringschlußreaktion von  $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$  in Benzol eintritt<sup>13b)</sup>, ergeben sich bei der Cyclisierung nach (4b) keine Hinweise. Ebenso wenig wird eine nachträgliche CO-Einschiebung unter Ringerweiterung beobachtet<sup>26)</sup>. Für **3a** ist allerdings die Ausbildung eines Acetylkomplexes  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo} - \text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{As}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$  und dessen anschließende Decarbonylierung zu **4a** nicht völlig auszuschließen<sup>25b)</sup>.

Die in (4b) formulierte intramolekulare Koordination der Donorfunktion von **3a, b** unter Ligand-Eliminierung, die bereits für die Metall-Alkylverbindungen  $\text{M} - \text{CH}_2\text{SMe}$ <sup>12)</sup> und  $\text{M} - \text{CH}_2\text{NMe}_2$ <sup>13)</sup> bekannt ist, wird durch die massenspektroskopisch und kryoskopisch bestimmte Molmasse von **4a, b** belegt. Die Inaktivität von **4b** gegenüber den Donoren Trimethylphosphan und *tert*-Butylisonitril ist ein weiteres Indiz für das Vorliegen der stabilen Dreiringstruktur<sup>27)</sup>.

Mit **4a,b** ist es erstmals gelungen, die Chelatkoordination einer Diorganylarsenmethanid-Einheit an ein Übergangsmetall zu verwirklichen und damit ein höheres Homologes der im Gegensatz zu **4a,b** vornehmlich durch metall- bzw. baseninduzierte C – H-Spaltung von komplex-gebundenem Phosphan zugänglichen Phosphinomethyl-Komplexe zu gewinnen<sup>23)</sup>. Außerdem repräsentieren **4a,b**, die auch als *As*-metallierte Arsen-Ylide mit intramolekular koordinierter Ylidfunktion interpretierbar sind, Grundglieder der metallacyclischen Verbindungsreihe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M} - \text{As}[\text{CH}_2]_n - \text{CH}_2$  ( $n = 0$ ), von denen Vertreter mit  $n = 3$  schon länger bekannt sind<sup>28)</sup>.

Wie diese besitzen **4a,b** ein durch die Unsymmetrie des *cis*-fixierten Chelatliganden bedingtes chirales Metallzentrum und werden daher als Gemisch enantiomerer Formen erhalten. Auf diesen Aspekt wird bei der Diskussion der NMR-Spektren näher eingegangen.

Die in (4a) nachgewiesene Lewisbasizität der ( $\alpha$ -Metalloalkyl)arsane gestattet auch ihre Quartärisierung mit Methyljodid. Aus **3b** entsteht glatt das luftstabile orangefarbene Komplexsalz **5**.

Die Alkylierung nach (5) erfolgt aber ungleich langsamer als die der Metall-arsenide von Typ **A**<sup>2a)</sup>, woraus sich eine Abstufung der Nucleophilie  $\text{M} - \text{AsMe}_2 \gg \text{M} - \text{CH}_2\text{AsMe}_2$  ableitet. Das Kation von **5** kann als metalliertes Arsonium-Ion oder als Ylidkomplex mit dem unbekannten und im unkomplexierten Zustand mit Sicherheit nicht existenten Arsan (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>MeAs = CH<sub>2</sub> als Liganden aufgefaßt werden. Aufgrund der Erfahrungen mit vergleichbaren Phosphor-Yliden sollte das freie Arsan eine Anordnung (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)(Me)<sub>2</sub>As = CHSiMe<sub>3</sub> mit silyl-stabilisierter Ylidfunktion bevorzugen<sup>29)</sup>.

## II. Spektroskopische Befunde

Das *Massenspektrum* des (Brommethyl)arsans **2** enthält den Molekülpeak mit hoher Intensität (vgl. Tab. 1). Das Fragment [BrAs(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> entsteht vermutlich nicht

Tab. 2. Massenspektren von **2**, **3b** und **4b** bei 70 eV ( $T = 200^\circ\text{C}$ )<sup>a)</sup>

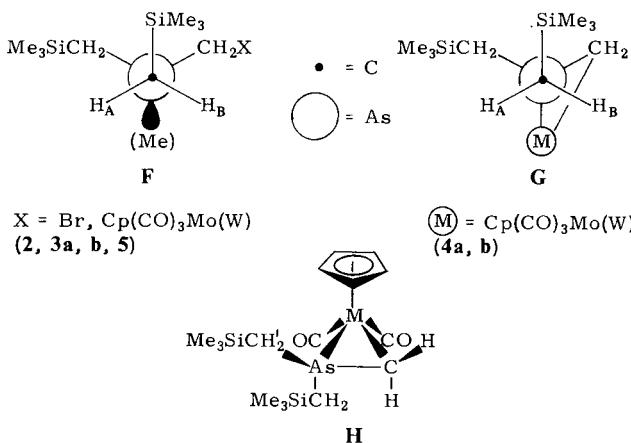
Fragment <b>2</b>	Masse (rel. Int.)	Fragment <b>3b, 4b</b>	Masse	rel. Int.
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsCH <sub>2</sub> Br <sup>+</sup>	343 (18)	Cp(CO) <sub>2</sub> WCH <sub>2</sub> As(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> CpWCH <sub>2</sub> As(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	568 512	22 8
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsBr <sup>+</sup>	328 (4)	Cp(CO) <sub>2</sub> WCH <sub>2</sub> As(CH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cp(CO) <sub>2</sub> WCH <sub>2</sub> AsCH <sub>2</sub> Si <sup>+</sup>	495 436	9 6
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> AsCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	263 (24)	CpWCH <sub>2</sub> AsCH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> Cp(CO) <sub>2</sub> WCH <sub>2</sub> As <sup>+</sup>	425 394	20 9
(Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> As <sup>+</sup>	249 (13)	Cp(CO)WCH <sub>2</sub> As <sup>+</sup> CpWCH <sub>2</sub> AsCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	366 352	12 8
Me <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	87 (19)	CpWCH <sub>2</sub> As <sup>+</sup> CpWCH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	338 263	8 9
Me <sub>3</sub> Si <sup>+</sup>	73 (100)	CpW <sup>+</sup> AsCH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> SiMe <sub>3</sub> <sup>+</sup> SiMe <sub>2</sub> <sup>+</sup> SiMe <sup>+</sup> CO <sup>+</sup>	249 148 73 58 43 28	6 29 100 17 30 4

a) Massenzahlen bez. auf <sup>28</sup>Si, <sup>79</sup>Br und <sup>184</sup>W.

aus  $(Me_3SiCH_2)_2AsCH_2Br$  durch  $CH_2$ -Eliminierung, sondern durch Rekombination von  $Br$  und  $[As(CH_2SiMe_3)_2]^+$ . Sowohl für **4b** als auch **3b** erscheint  $[Cp(CO)_2WCH_2As(CH_2SiMe_3)_2]^+$  als Ion höchster Masse. Demnach wird die in (4b) formuliere Umwandlung von **3b** in **4b** auch unter massenspektroskopischen Bedingungen bevorzugt vollzogen. Die Metall-Kohlenstoff-Bindung wird erst nach Eliminierung sämtlicher Carbonyl- und Alkylgruppen gelöst.

Die für die  $\sigma$ -Alkylkomplexe **3a, b, 4a, b** und **5** skizzierte „piano-stool“-Konfiguration der Übergangsmetallgruppierung folgt aus den *IR-Spektren*. So zeigen **3a, b** drei intensive Absorptionen im terminalen Carbonylvalenzschwingungsbereich (lokale Symmetrie  $C_s$ ,  $2A' + A''$ ), aus deren Lage sich für die  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{AsCH}_2$ -Einheit eine einfachen Alkylgruppen identische elektronische Wirkung ableitet<sup>30</sup>. Die zum Zentralmetall  $\beta$ -ständige Arsinogruppe ist praktisch ohne Einfluß auf dessen Donorvermögen. Im Einklang mit diesem Befund verändert sich auch die Lage der  $\nu\text{CO}$ -Banden bei der Quartärisierung von **3b** kaum. Die positive Ladung bleibt vollständig am Arsenatom des „Ylidliganden“  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{MeAs} - \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2$  lokalisiert. Das IR-Spektrum von **5** enthält in den zur Aufnahme notwendigen polaren Lösungsmitteln nur zwei  $\nu\text{CO}$ -Banden, deren stark unterschiedliche Intensität eine Überlagerung der niederfrequenten  $A'$ -Bande und der  $A''$ -Bande anzeigt. Die *cis*-Stellung der CO-Liganden an der Basis der tetragonalen Monopyramide von **4a, b** folgt aus dem Intensitätsverhältnis von  $\nu\text{CO}_s$  (hochfrequent) zu  $\nu\text{CO}_{as}$  (niederfrequent), das größer als 1 ist<sup>31</sup>.

Die in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2–5** bei Raumtemperatur auftretenden Signale können eindeutig zugeordnet werden, ihre Zahl ist aber für einige Protonensorten gegenüber der theoretischen Vorhersage stark reduziert. Für die Trimethylsilyl- und Brom- bzw. Metallmethylen-Einheit finden sich ausnahmslos Singulettresonanzen mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis. Die zum Silicium benachbarten Methylenprotonen von **2**, **3b** und **5** bzw. **4a,b**, die, wie die Newman-Projektionen **F** bzw. **G** zeigen, anisochron sind (alle Moleküle enthalten bezüglich der  $\text{H}_2\text{C}$ -Einheit weder eine Spiegel-ebene noch eine  $\text{C}_2$ -Achse), liefern nur im Falle von **2** und **4a,b** das typische Vierlinienmuster eines AB-Spinsystems.



**3b** und **5** zeigen dagegen nur eine Singulettresonanz, die auch beim Abkühlen auf  $-80^{\circ}\text{C}$  nicht weiter aufspaltet. Da bei dieser Temperatur zur Äquilibrierung führende Ligandenumordnungsprozesse am Metall mit Sicherheit eingefroren sind, kommt als Ursache dieses Phänomens nur eine zufällige magnetische Äquivalenz der beiden Methylenprotonen in Frage. **4a, b** besitzen nach Aussage des Raumtemperaturspektrums nur eine einzige Sorte von  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Einheiten und äquivalente  $\text{CH}_2(\text{M})$ -Protonen. Aufgrund der Chiralität dieser Komplexe sind aber die beiden  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Liganden anisochron (vgl. **H**), so daß für diese bei starrer Struktur eigentlich zwei nichtäquivalente Sätze von Signalen zu fordern sind. Für die metallgebundene Methylenheit wird unter den selben Bedingungen ein Spektrum vom AB-Typ erwartet (**H**).

**4a, b** zeichnet demnach fluktuirende Aktivität aus, was das  $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$  von **4b** bestätigt, das bei  $35^{\circ}\text{C}$  nicht nur die  $\text{H}_3\text{CSi}$ - und  $\text{H}_2\text{CSi}$ -Kohlenstoffe als Singulett zeigt, sondern auch die chemisch unterschiedlichen CO-Gruppen. Die scheinbare

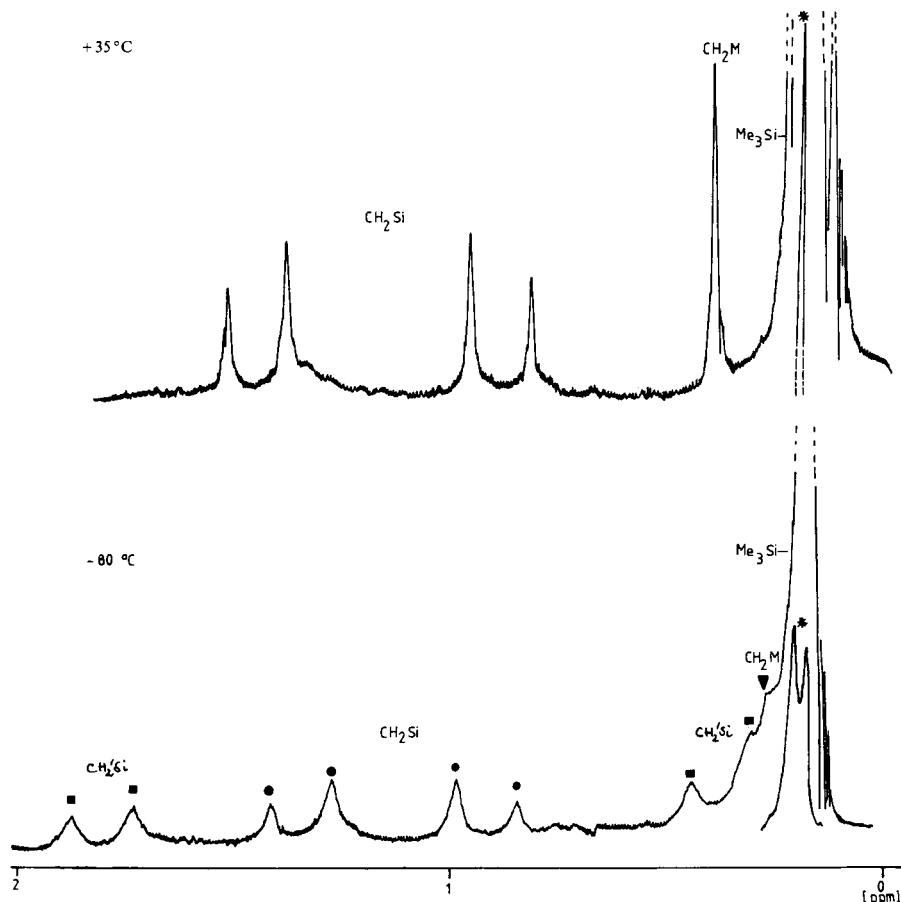
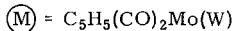


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **4b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (außer Cp-Signal) bei  $+35$  und  $-80^{\circ}\text{C}$ . \* Verkleinertes  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Signal

Äquivalenz der beiden  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2$ -Liganden im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist bei  $-80^\circ\text{C}$  aufgehoben. Die dann auftretenden AB-Spektren von  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_2'$ -Gruppe (ihre Zuordnung ist rein willkürlich) sind durch eine stark unterschiedliche Struktur und Temperaturabhängigkeit ihrer chemischen Verschiebung charakterisiert (vgl. Abb. 1). Ob auch für die diastereotopen  $\text{CH}_2\text{M}$ -Protonen die geforderte Aufspaltung eintritt, kann nicht zweifelsfrei entschieden werden, weil deren Resonanz stark temperaturabhängig ist und im Tieftemperaturspektrum weitgehendst unter das Signal der Trimethylsilylgruppe zu liegen kommt.

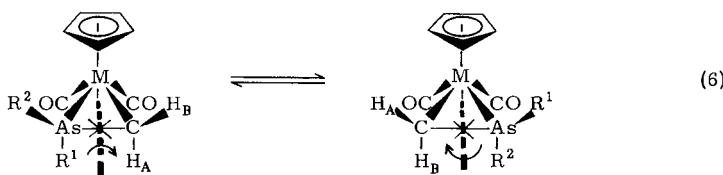
Die Dynamik der Metallacyclen deutet auf eine rasche Inversion ihrer NMR-spektroskopisch nicht unterscheidbaren Enantiomeren am Metall hin, wie das für eine ganze Reihe von „piano-stool“-Molekülen  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MLX}$  ( $\text{M} = \text{Mo, W}$ ) mit  $\text{L}$  und  $\text{X}$  als zwei einzähnigen bzw. einem zweizähnigen Liganden nachgewiesen ist<sup>32a-e</sup>). Mit Hilfe der Koaleszenztemperatur der  $\text{Me}_3\text{Si}$ - bzw.  $\text{CH}_2$ -Signale berechnet sich für die *cis*(*R*)  $\leftarrow$  *cis*(*S*)-Umwandlung eine Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  von 12.3 ( $T_1 = 231\text{ K}$ ,  $\nu = 4.5\text{ Hz}$ ) bzw. 12.6 kcal/mol ( $T_2 = 266\text{ K}$ ,  $\nu = 98\text{ Hz}$ )<sup>33</sup>). Dieser Wert ist unabhängig von der Konzentration an **4b** und der Solvenspolarität (untersucht wurde eine 25- bzw. 50proz. Lösung in  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$  und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ), was den intramolekularen Charakter des Bewegungsvorgangs belegt und eine vollständige Abspaltung des  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{AsCH}_2$ -Liganden und seine Wiederanlagerung zum Spiegelbildisomeren ausschließt. Aufgrund der bereits angesprochenen Inaktivität von **4b** gegenüber starken Donoren entfällt auch eine Enantiomerenumwandlung unter Lösen der C – W- oder As – W-Bindung,  $180^\circ$ -Rotation der  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{AsCH}_2$ -Einheit im resultierenden 16-Elektronenteilchen mit pseudotetraedrisch konfiguriertem Metallatom und Schließen der primär geöffneten Bindung.

Eines Kommentars bedarf der  $\Delta G^\ddagger$ -Wert des eindeutig intramolekular verlaufenden Racemisierungsvorgangs insofern, als er bei den strukturverwandten Metallkomplexen **I** und **K** um etwa 6 – 8 kcal/mol höher ausfällt<sup>28a,34</sup>. **K** schließt den „Chelateffekt“ als entscheidende Ursache dieser Diskrepanz praktisch aus.



Andererseits entspricht die Freie Aktivierungsenthalpie für die Konfigurationsänderung am Metall von **4b** in etwa der analoger Metallverbindungen mit der  $\eta^2$ -gebundenen Einheit  $\text{R}_2\text{As} = \text{S}$  (**L**)<sup>30a</sup> bzw.  $\text{Me}_2\text{N} - \text{CH}_2$ <sup>32c,35</sup> und zeigt eine auffallende Beziehung zu den  $\Delta G^\ddagger$ -Werten der Rotation von metallkoordinierten Monoolefinen<sup>36</sup>). Unter Berücksichtigung dieser Zusammenhänge erscheint die in (6) dargestellte Rotation des dreiringbildenden Liganden um eine durch das Metallatom und den Mittelpunkt der As – C-Bindung verlaufende Achse als sinnvollster Mechanismus der Konfigurationsumkehr am Metallzentrum von **4a, b**<sup>37,38</sup>.

Möglicherweise ist der damit verbundene vergleichsweise geringe Energieaufwand eine unmittelbare Konsequenz der besonderen strukturellen Gegebenheiten, was z. B.



bedeuten könnte, daß der Arsinomethyl-Ligand in **4a, b** gegenüber dem Metall als Heteroolefin  $R_2As = CH_2$  fungiert. Anhaltspunkte für diese Vorstellung finden sich in den Strukturen einiger  $R_2P - CH_2$ -Komplexe<sup>23e, 39</sup>.

Röntgenographische Untersuchungen werden letztlich zeigen müssen, ob für den hier angesprochenen Verbindungstyp der vermutete Zusammenhang zwischen dem dynamischen Verhalten in Lösung und der Struktur im festen Zustand existiert. Erste in diesem Sinne interpretierbare Hinweise liefert der literaturbekannte Komplex  $Cp(CO)_2W(\eta^2-CH_2SMe)$ , der bei Raumtemperatur *keine* schnelle Ligandbewegung zeigt<sup>13a)</sup> und dessen  $H_2C - S$ -Bindung *Einfachbindungscharakter* aufweist<sup>22)</sup>.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, vom *Verband der Chemischen Industrie* und durch eine Chemikalienspende der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, unterstützt. Frau Dr. *G. Lange* danken wir für die Durchführung der massenspektroskopischen Analysen, den Herren Dr. *W. Buchner*, Dr. *D. Scheutzw* und *C. P. Kneis* für die Aufnahme des <sup>13</sup>C-Spektrums sowie der temperaturabhängigen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre mit getrockneten und  $N_2$ -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die analytischen Bestimmungen wurden von Frau *U. Neumann* im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian T 60 und Varian XL 100. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker Cryospec WM 400. – IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin Elmer 283 und 457. – Massenspektren: Varian MAT-CH 7. – Schmelzpunkte: Cu-Block, geschlossene Kapillare (unkorrigiert). – Die Übergangsmetall-Anionen  $Na[M(CO)_3Cp]$  ( $M = Mo, W$ )<sup>30a</sup> und das Arsan (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>AsBr<sub>2</sub><sup>11)</sup> wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt.

1. *(Brommethyl)bis(trimethylsilyl)methylarsan* (**2**): (Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>AsBr<sub>2</sub> (**1**) (6.60 g, 13.3 mmol) wird i. Vak. bei 170–180°C (10<sup>-4</sup> Torr) pyrolysiert. Bei 48–50°C destillieren 3.03 g (69%) **2** über, die in einer auf 0°C gekühlten Vorlage aufgefangen werden. **2** erstarrt bei –78°C glasartig. Das flüchtigere Bromtrimethylsilan wird in einer auf –78°C gekühlten Falle gesammelt und anhand seines Siedepunktes und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums identifiziert<sup>40)</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR von **2** (Benzol, TMS intern):  $\delta = 3.34$  (s, 2H, H<sub>2</sub>CBr);  $\delta_A = 1.15$ ,  $\delta_B = 0.46$  (AB,  $J = 13.8$  Hz, 4H, H<sub>2</sub>CSi); 0.17 (s, 18H, H<sub>3</sub>CSi).

C<sub>9</sub>H<sub>24</sub>AsBrSi<sub>2</sub> (343.3) Ber. C 31.49 H 7.05 Br 23.27

Gef. C 31.36 H 7.08 Br 22.41 Molmasse 343 (MS, bez. auf <sup>79</sup>Br)

2. *{Bis(trimethylsilyl)methyl}arsinomethyl/tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)wolfram(II) (**3b**):* Eine Lösung von 2.93 g (8.23 mmol) Na[W(CO)<sub>3</sub>Cp] in 70 ml THF wird mit 2.80 g (8.16 mmol) **2** versetzt und 3 d unter Rückfluß erhitzt. Dabei färbt sich die Lösung von violett nach dunkelrot,

gleichzeitig bildet sich ein Niederschlag. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der verbleibende Feststoff mehrmals in der Wärme mit 20 ml Pentan extrahiert. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird gelbes, kristallines **3b** aus den vereinigten Pentanextrakten ausgefroren. Es wird abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.61 g (55%), Schmp. 42 °C.  ${}^1\text{H-NMR}$  (Benzol, TMS intern):  $\delta$  = 4.87 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 1.51 (s, 2H,  $\text{H}_2\text{CW}$ ); 0.94 (s, 4H,  $\text{H}_2\text{CSi}$ ); 0.27 (s, 18H,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ).  ${}^{-1}\text{IR}$  (Pantan):  $\nu\text{CO}$  = 2015 (s), 1938 (vs), 1922  $\text{cm}^{-1}$  (vs).

$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{AsO}_3\text{Si}_2\text{W}$  (596.4) Ber. C 34.24 H 4.90

Gef. C 34.60 H 4.92 Molmasse 596 (MS, bez. auf  ${}^{184}\text{W}$ )

3.  $\{\eta^2\text{-Bis(trimethylsilyl)methyl}]\text{arsinomethyl-As,C-1}\}\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{molybdenum(II)}$  (**4a**): Eine Lösung von 633 mg (2.36 mmol)  $\text{Na}[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  in 50 ml THF wird mit 800 mg (2.33 mmol) **2** vereinigt. Die Reaktionsmischung wird 3 d unter Rückfluß gekocht, wobei sie sich zunehmend dunkler färbt und ein Niederschlag entsteht. Das Solvens wird i. Vak. entfernt und der ölige Rückstand mit 15 ml Pentan versetzt. Danach wird von unlöslichem abfiltriert und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Es kristallisiert orangefarbes **4a**, das bei Raumtemp. zu einem dunkelroten Öl zerfließt. Ausb. 503 mg (45%).  ${}^1\text{H-NMR}$  (Benzol, TMS intern):  $\delta$  = 5.04 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $\delta_A$  = 1.00,  $\delta_B$  = 0.63 (AB,  $J$  = 8 Hz, 4H,  $\text{H}_2\text{CSi}$ ); 0.41 (s, 2H,  $\text{H}_2\text{CMo}$ ); 0.17 (s, 18H,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ).  ${}^{-1}\text{IR}$  (Pantan):  $\nu\text{CO}_s$  = 1942 (vs);  $\nu\text{CO}_{as}$  = 1867  $\text{cm}^{-1}$  (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{AsMoO}_2\text{Si}_2$  (480.4) Ber. C 40.00 H 6.08

Gef. C 40.85 H 6.43 Molmasse 482 (MS, bez. auf  ${}^{98}\text{Mo}$ )

4.  $\{\eta^2\text{-Bis(trimethylsilyl)methyl}]\text{arsinomethyl-As,C-1}\}\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{wolfram(II)}$  (**4b**): Eine Lösung von 980 mg (1.64 mmol) **3b** in 40 ml Benzol wird 5 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  mit UV-Licht (Quarzlampe Hanau Q 150) bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhält man ein gelbes Öl, das mit 10 ml siedendem Pentan extrahiert wird. Aus der Lösung werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  476 mg (51%) gelbes, kristallines **4b** ausgefroren. Nach Abfiltrieren wird i. Vak. getrocknet. Schmp. 61–62 °C.  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int., +30 °C):  $\delta$  = 5.06 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $\delta_A$  = 1.73,  $\delta_B$  = 0.35 (AB,  $J$  = 14 Hz, 4H,  $\text{H}_2\text{CSi}$ ); 0.37 (s, 2H,  $\text{H}_2\text{CW}$ ); 0.14 (s, 18H,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ).  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS int.,  $-80^{\circ}\text{C}$ ):  $\delta$  = 5.33 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ );  $\delta_A$  = 1.52,  $\delta_B$  = 0.71 (AB,  $J$  = 14 Hz, 2H,  $\text{H}_2\text{CSi}$ );  $\delta_A$  = 2.51,  $\delta_B$  =  $-0.35$  (AB,  $J$  = 14 Hz, 2H,  $\text{H}_2\text{CSi}$ ); 0.25 (s, 2H,  $\text{H}_2\text{CW}$ ); 0.18 (s, 9H,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ); 0.16 (s, 9H,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ).  ${}^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.):  $\delta$  = 234 (s, 2C, CO); 88.1 (s, 5C,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 11.0 (s, 2C,  $\text{CH}_2\text{Si}$ ); 1.34 (s, 1C,  $\text{CH}_2\text{W}$ ); 1.25 (s, 6C,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ).  ${}^{-1}\text{IR}$  (Pantan):  $\nu\text{CO}_s$  = 1938 (vs);  $\nu\text{CO}_{as}$  = 1860  $\text{cm}^{-1}$  (s).

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{AsO}_2\text{Si}_2\text{W}$  (568.4) Ber. C 33.81 H 5.14

Gef. C 33.65 H 4.88 Molmasse 568 (MS, bez. auf  ${}^{184}\text{W}$ ), 539 (kryoskop. in Benzol)

5. *Methyl/[tricarbonyl( $\eta^5\text{-cyclopentadienyl}$ )wolframio]methyl]bis(trimethylsilyl)methyl]arsonium-iodid* (**5**): Eine Lösung von 384 mg (0.64 mmol) **3b** in 25 ml Benzol wird mit überschüssigem  $\text{MeI}$  (596 mg, 4.20 mmol) versetzt und 1 d bei  $25^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch i. Vak. von Solvens und überschüssigem Methyliodid befreit, das zurückbleibende, orangefarbene Öl mit 5 ml Pentan behandelt und i. Vak. getrocknet. Ausb. 369 mg (78%), Schmp. 56 °C.  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , TMS int.):  $\delta$  = 5.77 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ); 2.13 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CAs}$ ); 1.76 (s, 2H,  $\text{H}_2\text{CW}$ ); 1.48 (s, 4H,  $\text{H}_2\text{CSi}$ ); 0.21 (s, 18H,  $\text{H}_3\text{CSi}$ ).  ${}^{-1}\text{IR}$  (Acetonitril):  $\nu\text{CO}$  = 2018 (s), 1913  $\text{cm}^{-1}$  (vs).  ${}^{18}\text{MS}$  (bez. auf  ${}^{184}\text{W}$ , 70 eV, 200 °C):  $m/e$  = 527 (7%,  $[\text{M} - \text{I}, - 3\text{CO}]^+$ ), 512 (5%,  $[\text{M} - \text{I}, - \text{CO}, - \text{Me}]^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{AsI}\text{O}_3\text{Si}_2\text{W}$  (738.3) Ber. C 29.28 H 4.37 I 34.37 Gef. C 30.02 H 4.32 I 33.09

- 1) XXXII. Mitteil.: *H.-A. Kaul, D. Greifinger, W. Malisch, H. P. Klein und U. Thewalt*, Angew. Chem., zur Publikation eingereicht.
- 2) 2a) *W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rößner*, Chem. Ber. **113**, 3318 (1980). – 2b) *W. Malisch, H. Rößner, K. Keller und R. Janta*, J. Organomet. Chem. **133**, C21 (1977). – 2c) *W. Malisch, R. Janta und G. Künzel*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 599 (1979). – 2d) *R. Janta und W. Malisch*, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 1207 (1980). – 2e) *W. Malisch, H. Blau, H. Rößner und G. Jäth*, Chem. Ber. **113**, 1180 (1980). – 2f) *R. Janta, W. Albert, H. Rößner, W. Malisch, H.-J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **113**, 2729 (1980). – 2g) *H. A. Kaul, D. Greifinger, M. Luksza und W. Malisch*, J. Organomet. Chem. **228**, C29 (1982).
- 3) 3a) *W. Malisch, M. Luksza und W. S. Sheldrick*, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1580 (1981). – 3b) *M. Luksza und W. Malisch*, Publikation in Vorbereitung.
- 4) 4a) *E. W. Abel, G. W. Farrow, K. G. Orell und V. Sik*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 43. – 4b) *E. W. Abel, A. K. S. Ahmed, G. W. Farrow, K. G. Orell und V. Sik*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 47.
- 5) 5a) Die gewünschten Komplexe sind nicht durch Umsetzung von  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M} - \text{AsCl}_2$ <sup>10</sup> ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) mit  $\text{LiCH}_2\text{SiMe}_3$  zugänglich. Es erfolgt Spaltung der Metall-Arsenbindung unter Bildung von  $\text{Li}[\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}]$  und  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{As}$ : *A. Meyer und W. Malisch*, unveröffentlicht. – 5b) *W. Malisch, P. Panster und R. Alsmann*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 899 (1978).
- 6) *S. Samaan* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. 13/8, Thieme, Stuttgart 1978.
- 7) *C. R. Mitchell und R. A. Zingaro*, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **11**, 1 (1982).
- 8) *H. Hartmann und G. Nowak*, Z. Anorg. Allg. Chem. **290**, 348 (1957).
- 9) *B. F. Abalonin, Y. F. Gatilov und G. I. Vasilenko*, Zh. Obshch. Khim. **46**, 2734 (1976) [Chem. Abstr. **86**, 140179r (1977)].
- 10) Erhalten wird das Arsian  $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{As}$ . Variation der Stöchiometrie, des Solvens, der Konzentrationsverhältnisse und der Reaktionstemperatur liefert auch nicht untergeordnet das gewünschte Produkt.
- 11) *D. Seyerth*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1336 (1958).
- 12) 12a) *C. W. Fong und G. Wilkinson*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1100. – 12b) *D. J. Sepelak, C. G. Pierpont, E. K. Barefield, J. T. Budz und C. A. Poffenberger*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 6178 (1976). – 12c) *E. K. Barefield und D. J. Sepelak*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6542 (1979).
- 13) 13a) *R. B. King und M. B. Bisnette*, Inorg. Chem. **4**, 486 (1965). – 13b) *G. Yoshida, H. Kurosowa und R. Okawara*, J. Organomet. Chem. **113**, 85 (1976). – 13c) *G. Yoshida, H. Kurosowa und R. Okawara*, J. Organomet. Chem. **131**, 309 (1977). – 13d) *K. Miki, Y. Kai, N. Yasuoka und N. Kasai*, J. Organomet. Chem. **135**, 53 (1977).
- 14) *J. E. Huheey* in Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity, S. 699, Harper & Row Publisher, London 1975.
- 15) *R. Appel und M. Huppertz*, Z. Anorg. Allg. Chem. **459**, 7 (1979).
- 16) *R. Appel und H. F. Schöler*, Chem. Ber. **112**, 1068 (1979).
- 17) 17a) *H. Schmidbaur, W. Richter, W. Wolf und F. H. Köhler*, Chem. Ber. **108**, 2649 (1975). – 17b) *K. A. Ostoya-Starzewski, W. Richter und H. Schmidbaur*, Chem. Ber. **109**, 473 (1976).
- 18) 18a) *J. Schreiber, H. Haag, N. Nashimoto und A. Eschenmoser*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 330 (1971). – 18b) *H. Böhm und K. Hartke*, Chem. Ber. **93**, 1305 (1960).
- 19) *W. Malisch und A. Meyer*, Publikation in Vorbereitung.
- 20) *H. H. Karsch*, Chem. Ber. **115**, 823 (1982).
- 21) 21a) *E. W. Abel, R. J. Rowley, R. Mason und K. M. Thomas*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 72. – 21b) *E. W. Abel und R. J. Rowley*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1096.
- 22) *E. R. de Gil und L. F. Dahl*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3751 (1969).
- 23) 23a) *J. Chatt und J. M. Davidson*, J. Chem. Soc. **1965**, 843. – 23b) *F. A. Cotton, B. A. Frenz und D. L. Hunter*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 755. – 23c) *N. Bresciani, M. Calligans, P. Delise, G. Nardin und L. Randaccio*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5642 (1974). – 23d) *H. H. Karsch und H. Schmidbaur*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 762 (1977). – 23e) *H. H. Karsch, H. F. Klein und H. Schmidbaur*, Angew. Chem. **87**, 630 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 637 (1975). – 23f) *J. W. Rathke und E. L. Muetterties*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3272 (1975). – 23g) *T. V. Harris, J. W. Rathke und E. L. Muetterties*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6966 (1978). – 23h) *H. Schmidbaur und G. Blaschke*, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 584 (1980). – 23i) *S. Ali-Jibori, C. Crocker, W. S. McDonald und B. L. Shaw*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1981**, 1572. – 23j) *H. Werner und R. Werner*, J. Organomet. Chem. **209**, C60 (1981).

- 24) *R. B. King*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5**, 905 (1969).
- 25) 25a) *K. W. Barnett, D. L. Beach, S. P. Gaydos* und *T. G. Polman*, J. Organomet. Chem. **69**, 121 (1974). – 25b) *P. J. Craig* und *M. Green*, J. Chem. Soc. A **1968**, 1978.
- 26) *E. Lindner, G. Funk* und *S. Hoehne*, Chem. Ber. **114**, 2465 (1981).
- 27) 4a wird allerdings von  $\text{Me}_3\text{P}$  fragmentiert, worüber in anderem Zusammenhang berichtet werden soll: *W. Malisch* und *A. Meyer*, Publikation in Vorbereitung.
- 28) 28a) *M. Mickiewicz, K. P. Wainwright* und *S. B. Wild*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 262. – 28b) *E. Lindner, G. Funk* und *F. Bouachir*, Chem. Ber. **114**, 2653 (1981).
- 29) 29a) *H. Schmidbaur* und *W. Malisch*, Chem. Ber. **102**, 83 (1969). – 29b) *H. Schmidbaur* und *W. Malisch*, Chem. Ber. **103**, 3448 (1970).
- 30) 30a) *T. S. Piper* und *G. Wilkinson*, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 104 (1972). – 30b) *K. W. Barnett* und *D. W. Slocum*, J. Organomet. Chem. **2**, 1 (1972).
- 31) *W. Beck, G. Melnikoff* und *R. Stahl*, Chem. Ber. **99**, 3721 (1966).
- 32) 32a) *J. W. Faller* und *A. S. Anderson*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 5832 (1970). – 32b) *H. Brunner* und *W. A. Herrmann*, Chem. Ber. **106**, 632 (1973). – 32c) *R. D. Adams* und *D. F. Chodosh*, Inorg. Chem. **17**, 41 (1978). – 32d) *P. Kalck, R. Pince, R. Poilblanc* und *J. Roussel*, J. Organomet. Chem. **24**, 445 (1970). – 32e) *J. W. Faller, C. C. Chen, M. J. Maltina* und *A. Jakubowski*, J. Organomet. Chem. **52**, 361 (1971). – 32f) *A. Meyer, A. Hartl* und *W. Malisch*, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 845 (1982).
- 33) *M. S. Gutowsky* und *C. H. Holm*, J. Chem. Phys. **25**, 1228 (1956).
- 34) Bisher ist nur das fluktuierende Verhalten Phosphoran-substituierter Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{R}_3\text{P})\text{MCH}_3$  untersucht; vgl. hierzu Lit. 32e). Untersuchungen zum dynamischen Verhalten der Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}[\text{E}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]\text{Br}$  ( $\text{E} = \text{P, As; M = Mo, W}$ )<sup>32f)</sup> erbrachten aber nur einen geringfügigen Einfluß von  $\text{E}$  auf  $\Delta G^\ddagger$ .
- 35) Als Hinweis für eine ähnliche Größe von  $\Delta G^\ddagger$  des dynamischen Moleküls  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}[\eta^2\text{CH}_2\text{NMe}_2]$  existiert bisher lediglich das Auftreten der statischen Struktur bei  $-60^\circ\text{C}$ ; vgl. Lit. 12a).
- 36) 36a) *J. W. Faller*, Adv. Organomet. Chem. **16**, 211 (1978). – 36b) *E. Lichtenberger, B. Schilling* und *R. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. **101**, 565 (1979).
- 37) Eine inverse Pseudorotation über einen achiralen, trigonal-bipyramidal konfigurierten Übergangszustand, wie sie für die Komplexe *cis*- $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{MX}$  ( $\text{X} = \text{H, Hal, Me}$ ) diskutiert wird 32a–f), ist nicht völlig auszuschließen; vgl. *R. Hoffmann*, Organometallics **1**, 180 (1982).
- 38) Möglicherweise wird auch die zur Racemisierung führende Rotation des *dihapto*-Liganden durch eine gegenläufige Bewegung der drei übrigen Substituenten am Metall unterstützt: *P. Hofmann*, Persönliche Mitteilung.
- 39) 39a) *H. F. Klein, J. Wenninger* und *U. Schubert*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1390 (1979). – 39b) *H. H. Karsch*, Angew. Chem. **94**, 322 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 311 (1982).
- 40) *V. Bazant, V. Chvalovsky* und *J. Rathousky*, Organosilicon Compounds, Bd. 2/1, S. 70, Academic Press, New York und London 1965.

[133/82]