

Preliminary communication

Organometallarsine

VIII★. Organometallarsine als Liganden in Übergangsmetallcarbonylkomplexen

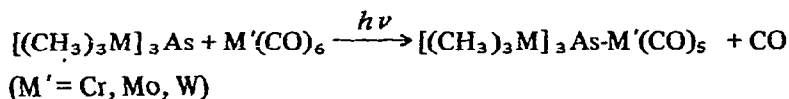
HERBERT SCHUMANN, GUSTAV PFEIFER und HERBERT RÖSER

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin (Deutschland)

(Eingegangen den 21 August 1972)

Organoelement(IVb)-phosphine reagieren mit Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram, mit Eisenpentacarbonyl, Nickeltetracarbonyl und Cyclopentadienylmangantricarbonyl unter Substitution einer Carbonylgruppe und Bildung organometallphosphin-substituierter Übergangsmetallcarbonylkomplexe². Das Studium der spektroskopischen Eigenschaften dieser Komplexe gewährte einen vorzüglichen Einblick in die Bindungsverhältnisse des Element(IVb) – Phosphor-Gerüsts von Organometallphosphinen. Gleiche Erwartungen setzen wir in die Untersuchungen an einer systematischen Reihe von Übergangsmetallcarbonylkomplexen, die Organoelement(IVb)-arsine als Liganden tragen, deren erste Vertreter bereits früher beschrieben wurden³; und die die Lücke zwischen den organometallphosphin-substituierten und den von uns erstmals beschriebenen organometallstibin-substituierten Übergangsmetallcarbonylkomplexen⁴ schliessen sollen.

Bestrahlt man Lösungen von Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram und Tri-*t*-butylarsin, Tris(trimethylsilyl)-arsin, Tris(trimethylgermyl)-arsin bzw. Tris(trimethylstannyl)-arsin in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit UV-Licht, so bilden sich unter CO-Abspaltung die organoelement(IVb)-arsin-substituierten Pentacarbonylmetallkomplexe Ia–Ic, IIa–IIc, IIIa–IIIc und IVa–IVc in Rohausbeuten zwischen 31 und 94%:

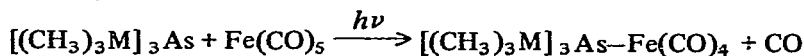


★ Für VII Mitteilung siehe Ref. 1.

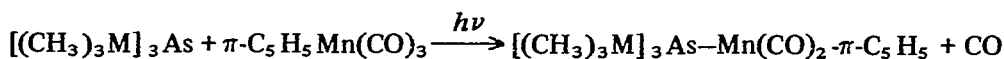
		Ausbeute	Schmelzp.
Ia	$[(CH_3)_3C]_3As-Cr(CO)_5$	94 %	60°
Ib	$[(CH_3)_3C]_3As-Mo(CO)_5$	67 %	54° (Zers.)
Ic	$[(CH_3)_3C]_3As-W(CO)_5$	42 %	145° (Zers.)
IIa	$[(CH_3)_3Si]_3As-Cr(CO)_5$	91 %	135° (Zers.)
IIb	$[(CH_3)_3Si]_3As-Mo(CO)_5$	59 %	Öl
IIc	$[(CH_3)_3Si]_3As-W(CO)_5$	31 %	Öl
IIIa	$[(CH_3)_3Ge]_3As-Cr(CO)_5$	89 %	130° (Zers.)
IIIb	$[(CH_3)_3Ge]_3As-Mo(CO)_5$	94 %	115° (Zers.)
IIIc	$[(CH_3)_3Ge]_3As-W(CO)_5$	84 %	145° (Zers.)
IVa	$[(CH_3)_3Sn]_3As-Cr(CO)_5$	93 %	140° (Zers.)
IVb	$[(CH_3)_3Sn]_3As-Mo(CO)_5$	84 %	110° (Zers.)
IVc	$[(CH_3)_3Sn]_3As-W(CO)_5$	92 %	120° (Zers.)

Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Umfällen des zurückbleibenden Rohproduktes aus Pentan (Auflösen bei 25°, Ausfällen bei -78°) erhält man die Komplexe in Form analysenreiner gelber Prismen, mit Ausnahme von IIb und IIc, die als nicht zur Kristallisation zu bringende Öle anfallen. Die Derivate von Tris(trimethylgermyl)-arsin und Tris(trimethylstannyl)-arsin sind luft- und hydrolysestabil, während alle anderen Komplexe selbst in inerte Atmosphäre nach kurzer Zeit unter Schwarzfärbung zerfallen. Elementaranalysen, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen, ¹H-NMR- und IR-Spektren bestätigen die Struktur der Verbindungen.

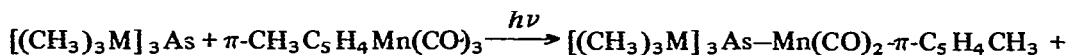
Analog erhält man aus den gleichen Liganden und Eisenpentacarbonyl, Cyclopentadienylmangantricarbonyl bzw. Methylcyclopentadienylmangantricarbonyl die Komplexe If, IIf, IIIId-IIIIf und IVd-IVf:



	Ausbeute	Schmelzp.
$[(CH_3)_3Ge]_3As-Fe(CO)_4$	80 %	100° (Zers.)
$[(CH_3)_3Sn]_3As-Fe(CO)_4$	40 %	Öl



	Ausbeute	Schmelzp.
$[(CH_3)_3Ge]_3As-Mn(CO)_2-\pi-C_5H_5$	85 %	110° (Zers.)
$[(CH_3)_3Sn]_3As-Mn(CO)_2-\pi-C_5H_5$	92 %	90° (Zers.)



	Ausbeute	Schmelzp.
$[(CH_3)_3C]_3As-Mn(CO)_2-\pi-C_5H_4CH_3$	98 %	Öl
$[(CH_3)_3Si]_3As-Mn(CO)_2-\pi-C_5H_4CH_3$	84 %	140° (Zers.)
$[(CH_3)_3Ge]_3As-Mn(CO)_2-\pi-C_5H_4CH_3$	89 %	132° (Zers.)
$[(CH_3)_3Sn]_3As-Mn(CO)_2-\pi-C_5H_4CH_3$	91 %	142° (Zers.)

Im Gegensatz zu den Chrom-, Molybdän- und Wolframderivaten sind diese Komplexe extrem empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Sie sind nur sehr schwer in kristalliner Form zu erhalten und zerfallen ausnahmslos schon nach kurzer Zeit selbst in inerte Atmosphäre zu bisher nicht näher untersuchten Produkten.

Über weitere interessante Derivate dieser Verbindungsklasse, sowie über das reaktive Verhalten dieser Komplexe soll im Zusammenhang mit in Angriff genommenen NMR-, UV- und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen in Kürze berichtet werden.

Unser Dank gilt der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, für kostenlose Überlassung von Molybdänhexacarbonyl, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- 1 H. Schumann und A. Roth, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3731.
 - 2 H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1383; H. Schumann, L. Rösch und O. Stelzer, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) 351; H. Schumann und U. Arbenz, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 411; H. Schumann, O. Stelzer und U. Niederreuther, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 1391; H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2350; H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 105; H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 993.
 - 3 E.W. Abel, J.P. Crow und S.M. Illingworth, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1631.
 - 4 H. Schumann und H.J. Breunig, *J. Organometal. Chem.*, 27 (1971) C28.
- J. Organometal. Chem.*, 44 (1972)