

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

L *. CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAMCARBONYLKOMPLEXE EINES ORGANOCYCLOTRIARSANS

JOCHEN ELLERMANN *, HELMUT A. LINDNER und HELMUT GÄBELEIN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1,
 D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 18. Dezember 1978)

Summary

Organocyclotriarsine $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ reacts with Group VI metal hexacarbonyls under ultraviolet irradiation to give the complexes $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_2\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) and $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$ ($n \geq 2$). The reactions depend mostly on the solvents employed and the molar ratios of the reagents. Starting with $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ($\text{C}_7\text{H}_8 =$ cycloheptatriene) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ yields the presumably polymeric complex $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$. The structures of the compounds are discussed on the basis of their mass, infrared, far infrared and Raman spectra.

Zusammenfassung

Das Organocyclotriarsan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ bildet mit den Metallhexacarbonylen der 6. Nebengruppe unter UV-Bestrahlung die Komplexe $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_2\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) und $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$ ($n \geq 2$). Die Reaktionen hängen weitgehend von den Lösungsmitteln und Molverhältnissen der Reaktanden ab. Ausgehend von $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ ($\text{C}_7\text{H}_8 =$ Cycloheptatrien) erhält man durch Umsetzung mit $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ den vermutlich polymeren Komplex $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$. Die Strukturen der Verbindung werden an Hand von Massen-, IR-, FIR- und Raman-Spektren diskutiert.

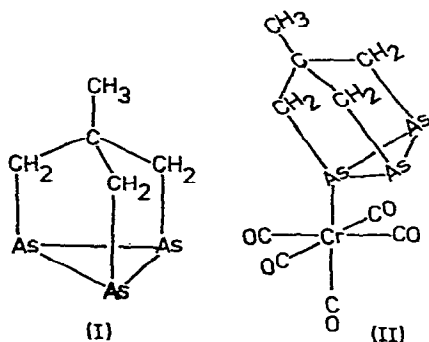
I. Einleitung

Die Reihe der Organocyclohexa-, -cyclopenta- und -cyclotetraarsane $(\text{RAs})_n$ ($\text{R} =$ organischer Rest, $n = 6-4$) [2-4] konnten wir kürzlich mit der Synthese

* XLIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

[5] des röntgenographisch [6] charakterisierten Organocyclotriarsans (I) nach unten hin vervollständigen. Das Arsendreiringsystem, das infolge von Ringspannungen instabil sein sollte, wird anscheinend durch das Käfiggerüst (I) zusammengehalten. Die niedrigen, nichtcyclicen Glieder der Reihe $(RAs)_n$ ($n = 2$ [7–9] und 1 [10–12]) wurden durch Koordination an Metallen stabilisiert. Eine Ausnahme bildet $CH_3As-AsCH_3$, das Sprossenfunktionen in einem leiterartig strukturierten Polymeren $(CH_3AsAsCH_3)_n$ ausübt [13,14].

Während die Organocyclopolymersane vom Typ $(RAs)_n$ ($n = 4-6$) bei der Komplexbildung mit Metallcarbonylen meist chelatartig mehrzählig reagieren [2,3] und verschiedentlich Ringöffnungs-, abbau- und -erweiterungsreaktionen [2,3,7,15–17] eingehen, wirkt I gegenüber $Cr(CO)_6$ nur als einzähniger Ligand und bildet [18] den röntgenographisch gesicherten [19] Komplex II mit intaktem Organocyclotriarsan.

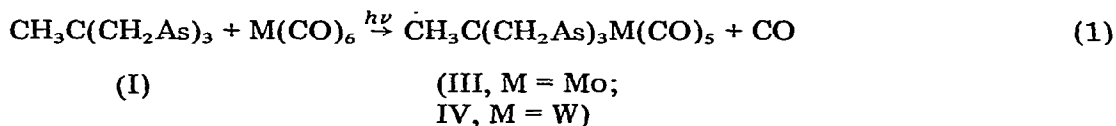


Im Anschluss an diese Arbeiten lag es nahe, das komplexchemische Verhalten von $CH_3C(CH_2As)_3$ (I) ganz allgemein gegenüber den Hexacarbonylen der VI. Nebengruppe zu untersuchen. Dabei interessierten insbesondere weitere Koordinationsmöglichkeiten von I, denn auf Grund des PE-Spektrums und theoretischer Berechnungen [20] ist für I, im Gegensatz zu den substituentenfreien As_3 -Ringen [21,22], keine chelatisierende Wirkung gegenüber einem metallischen Zentrum zu erwarten*.

II. Präparative Ergebnisse

1. Metallpentacarbonyl-Komplexe

Bestrahlt man äquimolare Lösungen von I und $Mo(CO)_6$ in Aceton bzw. von I und $W(CO)_6$ in THF mehrere Stunden mit UV-Licht, so erhält man entsprechend Gl. 1 die dunkelgelben Komplexe III und IV in guten Ausbeuten.



Nach Abzug des Lösungsmittels werden nicht umgesetztes Metallhexacarbonyl und I durch Sublimation abgetrennt. Die Substanzen werden entweder durch

* Die chelatisierende Wirkung von I gegenüber polymetallischen Clustern wird momentan untersucht.

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN DER KOMPLEXE $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_5$ (III, M = Mo; IV, M = W)

	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_5^a$		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{W}(\text{CO})_5^b$	
	<i>m/e</i>	Rel. Int. ^c	<i>m/e</i>	Rel. Int. ^c
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_5^+$	532	<1	618	10
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_4^+$	504	<1	590	20
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_3^+$	476	<1	562	1
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_2^+$	448	<1	534	15
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})^+$	420	<1	506	10
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}^+$	392	<1	478	17
As_3M^+	323	<1		
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	294	100	294	100
$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	65	279	100

^a Direkteinlass 45°C, Ionenquellentemperatur 120°C. ^b Direkteinlass 60°C, Ionenquellentemperatur 180°C. ^c Intensitäten der M-haltigen Ionen bezogen auf ⁹⁸Mo bzw. ¹⁸⁴W.

Waschen mit Petrolether (III) oder durch Umkristallisieren aus Aceton/Petrolether (IV) gereinigt. Aus diese Weise wird IV absolut rein erhalten. III ist dagegen, wie die spektroskopischen Untersuchungen zeigen, noch mit Spuren eines *cis*-Mo(CO)₄-Derivats (vermutlich $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$, $n \geq 2$), erkenntlich an der schwachen, aber scharfen $\nu(\text{CO}) A_1^2$ bei ca. 2025 cm⁻¹ (Tab. 2), verunreinigt. Allerdings sind diese Verunreinigungen analytisch nicht feststellbar. Versuche, sie durch chromatographische Verfahren oder Umkristallisieren zu entfernen, scheiterten. Zwar sind III und IV in THF, Aceton und CH₂Cl₂ löslich, jedoch ist III in diesen Lösungsmitteln nur kurzzeitig haltbar. Bei länger dauernden Kristallisationsverfahren oder an Säulenfüllmaterialien tritt allgemein Zersetzung von III unter Ausscheidung dunkelbrauner Flocken ein. Bemerkenswert ist auch, dass III (M = Mo) im Gegensatz zu II (M = Cr) und IV (M = W) nicht durch Bestrahlungsreaktion in THF in Reinsubstanz isoliert werden kann, da in diesem Lösungsmittel ebenfalls erhebliche Mengen an Zersetzungsprodukten entstehen. Letztere konnten wiederum, weder durch Umkristallisation noch durch Säulenchromatographie (neutrales Al₂O₃), von III abgetrennt werden. Allgemein lässt sich feststellen, dass die Löslichkeiten in den verschiedenen Solventien vom Chrom- [19] zum Wolfram-Komplex stark abnehmen. Versuche, III analog zu Mo(CO)₅PR₃ in Diglyme [23] darzustellen, schlugen ebenfalls fehl, da bereits nach zehnmütigem Erhitzen der Reaktionsmischung aus Mo(CO)₆, Diglyme und I totale Zersetzung des Mo(CO)₆ eintrat.

Der monomere Bau von III und IV folgt aus den Massenspektren (Tab. 1). Für beide Verbindungen kann auf Grund der mit II [19] vergleichbaren Massen- und schwingungsspektroskopischen Daten (Tab. 1 und 2) eine zu II analoge Struktur angenommen werden.

2. Metalltetracarbonyl-Komplexe

Bestrahlt man eine Lösung von I und M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W; Molverhältnis 2/1) in Petrolether mehrere Stunden mit UV-Licht, so erhält man unter CO-Eliminierung braune Komplexe der Zusammensetzungen $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ (V, M = Cr; VI, M = W) und $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_4]_n$ ($n \geq 2$; VII).

(Fortsetzung s. S. 46)

TABELLE 2

SCHWINGUNGSBANDEN VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_5$ (M = Mo, W) IN cm^{-1}

Zuordnung	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_5$		$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{W}(\text{CO})_5$	
	IR	Raman	IR	Raman
$\nu(\text{CH}_3)$				
und				
$\nu(\text{CH}_2)$				
($2A_1 + 3E$)	2940 s-m(br)	CH_2Cl_2 -Bd.	2940 s(br)	2962 s-m 2948 s 2904 s
$\nu(\text{CO})A_1^2$	2880 s(br) 2080 m 2027 s ^d	2870 s(br) 2080 s-m	2870 ss(br) 2075 m	2897 s-m(br) 2072 m
B_1	1990 (Sch)	1985 (Sch)	1983 (Sch)	1978 m-st 1966 (Sch)
E	1930 sst	1960 sst	1965 (Sch)	1925 s-m 1913 s-m
A_1^1	1890 (Sch)	1925 s(Sch)	1918 sst 1905 st	1947 sst 1923 (Sch)
$\delta(\text{CH}_3)E$	1458 (Sch)	1455 s	1452 s-m 1430 s	1448 ss
$\delta(\text{CH}_2)A_1$	1454 s-m		1432 ss	
$\delta(\text{CH}_2)E$	1430 s	CH_2Cl_2 -Bd.	1424 s	1394 s(br)
$\delta(\text{CH}_3)A_1$	1402 s		1401 s	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})A_1$	1377 s		1374 s	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2)E$	1260 ss(br)		1264 s(br)	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3)E$	1148 s		1148 s-m	1250 s 1212 s(br) 1148 ss
$\nu(\text{CC})E$	1142 s-m 1054 s-m		1057 (Sch) 1050 s-m	1062 ss 1041 s(br)

$\nu(\text{OC}) A_1$	1000 s	1000 s	1001 s	1025 ss
A_1	936 s	930 ss	934 s	
$\delta(\text{As-C-H}) E$	830 s-m	833 ss	830 s-m	
	824 (Sch)	827 ss	820 s-m	
$\delta(\text{As-C-H}) E$	777 s	775 s	777 s	775 s(br)
	755 s(ur)		760 s(ur)	
Käfigdeform. E	672 s	631 s	672 (Sch)	674 s
	655 s	605 s	668 s	664 s
$\delta(\text{MCO}) A_1$	608 m-st		599 m	600 m
E	588 st		578 m	567 s
$\nu(\text{AsC})$	535 (Sch)	530 ss	540 (Sch)	588 s
$\nu(\text{MC}) A_1$	455 ss	443 m	460 ss	457 m
B_1^c	425 s	422 m	425 s	431 s-m
A_1^c	400 (Sch)	408 m	395 (Sch)	418 m
E	378 st	384 s(Sch)	390 m-st	423 st, p
$\text{CH}_3\text{-Torsion } A_2 \rightarrow A''$	349 m(br)		314 m	nicht beob.
$\nu(\text{As}_3) A_1 \rightarrow A'$	318 m(br)	314 sst	314 m	321 st, p
$\delta(\text{CH}_2\text{-C-CH}_2) E$	289 s	272 s-m	289 s	
	276 m	265 (Sch)	270 m	
		254 ss		
			255 m	257 s
			227 s-m	231 s, p
$\nu(\text{As}_3) E \rightarrow A''$	213 m	214 m-st	220 s	
$\nu(\text{MAS}) A_1$	186 m	137 s-m	207 s-m	213 st
$\delta(\text{CMC})$	107 m	106 (Sch)	115 s-m	218 m, dp
	100 m	97 st	101 s	100 m
	93 (Sch)	79 s-m	85 s	
	82 s	67 (Sch)		81 s-m(br)
$\delta(\text{CMAs})$		36 m		56 s

^a Oberhalb 400 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen, ^b Feste Substanz, ^c Mit $\delta(\text{O-C-C}) (A_1 \rightarrow A' p)$ [19], ^d Verunreinigt mit sehr geringer Menge eines $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Derivats, vermutlich $[\text{cis-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$ ($n \geq 2$; VII). Abkürzungen: sst = sehr stark, st = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, (br) = breit, (Sch) = Schulter, p = polarisiert, tp = teilpolarisiert, dp = depolarisiert.

TABELLE 3

SCHWINGUNGSBANDEN VON $\text{cis-}[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ (M = Cr, W) UND $[\text{cis-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$ ($n \geq 2$) IN cm^{-1}

Zuordnung	$[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{Cr}(\text{CO})_4$		$[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$		$[\text{cis-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$		
	IR fest ^a	CH_2Cl_2	IR fest ^a	CH_2Cl_2	Raman fest ^b	IR fest ^a	Raman fest ^b
$\nu(\text{CH}_3)$ E	2960 s		2960 s			2970 s-m	
und E	2925 s		2925 s			2930 s	
$\nu(\text{CH}_2)$ E	2870 s	2875 s	2870 s			2870 s	
$\nu(\text{CO})$	2070 s ^c	2070 s ^c	2075 s ^c			2080 ss ^c	
A_2^1	2015 st	2019 m	2022 m-st	2030 s-m ^d	2021 s-m	2033 st	2030 s ^d
A_1^1	1937 s(Sch)	1946 st	1925 Sch		1926 s-m	1958 Sch	1955 m ^{d, e}
B_1	1915 sst	1930 st	(br) 1910 sst	(br) 1945 m(br) ^d	1908 m	1927 sst	1935 m(Sch)
B_2	1880 (Sch)	1897 (Sch)	1878 st(Sch)		1862 s-m	1882 sst	1885 s-m ^d
$\delta(\text{CH}_3)$ E	1460 (Sch)		1460 (Sch)			1460 (Sch)	1870 s-m(Sch) ^e
	1453 s-m		1455 s			1453 s-m	
$\delta(\text{CH}_2)$ A ₁	1430 s		1430 ss			1430 s	
$\delta(\text{CH}_2)$ E	1400 s-m		1400 s		1401 s	1402 s-m	
$\delta(\text{CH}_3)$ A ₁	1375 ss				1365 s		
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H})$ A ₁	1260 s					1260 s	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_2)$ E	1220 ss		1230 (br)			1225 ss	
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{H}_3)$ E	1150 s-m		1155 s-m			1152 m	
	1148 (Sch)						
$\nu(\text{CC})$ E	1052 s-m		1055 s-m			1053 m	
$\nu(\text{CC})$ A ₁						1015 s	
$\nu(\text{CC})$ A ₁	930 ss		975 ss(br)			960 ss	
$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H})$ E	827 s-m		935 ss			935 s	
	825 (Sch)		833 s-m			827 m	

$\delta(\text{As}-\text{C}-\text{H}) E$	775 ss	780 (Sch) }	780 s		
	750 s(br)	745 s, br	750 ss		
$\delta(\text{MCO})$	671 m-st }	600 s-m	619 st	620 s-m	616 ss
Käfigform. E	668 (Sch)	645 s(br)	650 s	650 s	675 s
$\delta(\text{MCO})$	637 m-st }	573 m	645 s	580 s	570 ss
	626 m(Sch)		675 s(br)		
	620 m(Sch)				
	582 ss				
$\nu(\text{AsC}) E$	545 s	560 s(br)	555 s	550 s	
	522 ss	520 s	515 s		
$\nu(\text{AsC}) A_1$	476 m	475 s-m(br)	465 ss	474 m	473 s-m
$\nu(\text{MC}) A_1$	420 s			448 s	447 s
$\delta(\text{C}-\text{C}-\text{C})$	415 (Sch)			425 m	425 s-m
$\nu(\text{MC}) B_2$	397 st	428 s-m(br)	408 s-m	398 m-st	425 s-m
B_1	386 st	385 st	385 st	386 st	405 s-m
$\nu(\text{As}_2)$	317 m	316 s-m	320 st	317 m	385 s } (br)
und	288 m	290 m-st	282 m-st	289 m	305 m
$\delta(\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2) E$	269 s-m	271 s-m	271 m	269 s-m	281 m
			255 s-m	240 ss	268 m
$\nu(\text{As}_2)$	222 s-m			222 s-m	255 s-m
	210 m	207 m		210 m	218 m-st
$\nu(\text{MAS})$?	121 m		136 m	136 s-m
$\nu(\text{MAS})$ und	{	110 s-m		108 m	105 st }
$\delta(\text{CMC})$	108 m	100 ss		96 m-st	95 (Sch)
$\delta(\text{CMC})$		89 s			83 ss
		77 s-m			70 m
$\delta(\text{CMAs}) ?$					52 m
					39 s-m

^a Oberhalb 400 cm^{-1} fest in KBr, unterhalb 400 cm^{-1} fest in Polyethylen. ^b Feste Substanz. ^c Verunreinigt mit Spuren $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_5$. ^d Geringe Löslichkeit, daher $\nu(\text{CO})$ -Banden nur mit geringer Intensität. ^e Vermutlich zu *trans*- $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ gehöriq: 2000 (A_{1g}), 1955 (B_{1g} + $\nu(\text{CO})$) von $[\text{cis-CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{-Mo}(\text{CO})_4]_n$, 1870 (E_u) cm^{-1} .

Auffallend ist nicht nur die Tatsache, dass VII eine 1/1-Zusammensetzung besitzt, sondern auch, dass es gegenüber den beiden anderen Produkten in sehr guter Ausbeute zugänglich ist. Alle Komplexe fallen mikrokristallin an und sind, mit Ausnahme von Methylenchlorid, in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Auch in Methylenchlorid ist die Löslichkeit nur mässig und nimmt von V zu VI und VII stark ab. Weiterhin scheint in der "Lösung" von VII ein Abbau des Komplexes, u.a. zu einem *trans*-Mo(CO)₄-Derivat (Tab. 3), stattzufinden. Dementsprechend konnten die Komplexe nicht durch Umkristallisation gereinigt werden und waren meist, wie die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen ergeben (Tab. 3), mit Spuren der jeweiligen M(CO)₅-Derivate (II bis IV) verunreinigt (erkenntlich an der $\nu(\text{CO}) A_1^2$ bei ca. 2075 cm⁻¹). Allerdings erwiesen sich diese Verunreinigungen als so gering, dass sie analytisch nicht ins Gewicht fielen. Die Löslichkeiten der Verbindungen V–VII in CH₂Cl₂ waren für osmometrische Molmassenbestimmungen nicht ausreichend. Desgleichen konnten auch für Raman-spektroskopische Untersuchungen keine genügend konzentrierten Lösungen erhalten werden. Lediglich IR-Lösungsspektren waren für V–VII zugänglich. Dabei liess die Qualität der Spektren bei der Wolfram- (VI) und Molybdänverbindung (VII) sehr zu wünschen übrig (Tab. 3). Für die Aufnahme von Massenspektren zeigten die Verbindungen eine zu geringe Flüchtigkeit. Sie konnten daher nicht ohne Zersetzung verdampft werden. Eine massenspektroskopische Molmassenbestimmung war somit auch nicht möglich. Zur strukturellen Charakterisierung der Metalltetracarbonyl-Derivate V–VII konnten daher nur die Festkörper-IR-, -FIR- und -Raman-Spektren sowie teilweise die Lösungs-IR-Spektren herangezogen werden.

3. Metalltricarbonyl-Komplexe

Bisher gelang es uns nur, einen Molybdäntricarbonyl-Komplex mit I als Liganden zu erhalten. Dabei gingen wir nicht, wie bisher, von dem entsprechenden Metallhexacarbonyl, sondern von C₇H₈Mo(CO)₃ (C₇H₈ = 1,3,5-Cycloheptatrien) aus. Erhitzt man äquimolare Mengen des π -Komplexes und CH₃C(CH₂As)₃

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE IR-BANDEN VON [CH₃C(CH₂As)₃Mo(CO)₃]_n IN cm⁻¹

Zuordnung	IR ^a		Versuchsweise Bandenzuordnung im Lösungsspektrum
	fest	CH ₂ Cl ₂	
$\nu(\text{CO})$		2080 s 2035 s-m 1987 sst 1957 Sch } 1947 st 1920 sst 1885 st	Mo(CO) ₅ L ^b <i>cis</i> -Mo(CO) ₄ L ₂ Mo(CO) ₆ + Mo(CO) ₅ L { Mo(CO) ₅ L und <i>fac</i> -Mo(CO) ₃ L ₃ <i>cis</i> -Mo(CO) ₄ L ₂ <i>fac</i> -Mo(CO) ₃ L ₃ und <i>cis</i> -Mo(CO) ₄ L ₂
A ₁	1950 st		
E	{ 1862 st 1843 st		
$\delta(\text{MoCO})$	ca. 650 s(br)		

^a Abkürzungen siehe Tab. 2. ^b L = CH₃C(CH₂As)₃.

(I) in CH_2Cl_2 ca. 10 Stunden unter Rückfluss, so fällt ein rotbraunes Produkt der stöchiometrischen Zusammensetzung $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$ (VIII) aus. Die Unlöslichkeit der Verbindung in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln weist auf eine polymere Struktur hin. Auch ist auf Grund theoretischer Berechnungen [20] eine Chelatwirkung von I gegenüber einem $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Rest unwahrscheinlich. Lediglich in CH_2Cl_2 zeigt VIII eine geringe Löslichkeit. Jedoch entstehen hierbei, wie die Schwingungsspektren (Tab. 4) zeigen, $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -, $\text{Mo}(\text{CO})_4$ - und $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -Derivate sowie $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Infolgedessen konnte VIII nur durch sein IR-Festkörperspektrum charakterisiert werden (Tab. 4), denn die tiefe Farbigkeit und das geringe Streuvermögen der Verbindung verhinderten die Aufnahme von Festkörper-Raman-Spektren.

III. Massenspektren

Von den Verbindungen III bis VIII liessen sich nur die Komplexe III und IV im Direkteinlass unzersetzt zwischen 45 und 60°C verdampfen. Dabei zeigen sie (Tab. 1) die für Metallcarbonylderivate charakteristische primäre, stufenweise Abspaltung von CO aus dem Molekülion, bis schliesslich $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}$ (M = Mo, W) entsteht. Eine Konkurrenzreaktion zur CO-Abspaltung wird für die $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_n$ -Fragmente ($n = 1-5$) nicht beobachtet. Dies spricht für eine vergleichsweise grosse Stabilität des Cyclotriarsan-Käfigs. Dementsprechend besitzt das Molekülion des Liganden I auch die grösste Intensität. Es fragmentiert ähnlich dem nicht komplexgebundenen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ [5]. Wegen Überschneidungen der Isotopenpeaks können die Massenspektren im Bereich unterhalb m/e 279 nicht mehr eindeutig ausgewertet werden. Das Vorhandensein von M in den jeweiligen Fragmentionen ist an den typischen Isotopenmustern erkennbar (relative Häufigkeiten: ^{92}Mo 15.84, ^{94}Mo 9.04, ^{95}Mo 15.72, ^{96}Mo 16.53, ^{97}Mo 9.46, ^{98}Mo 23.78, ^{100}Mo 9.63; ^{180}W 0.16, ^{182}W 26.35, ^{183}W 14.32, ^{184}W 30.68, ^{186}W 28.49).

Da III und IV analog zu II [19] fragmentieren und für den letzteren Komplex das Vorliegen des intakten Cyclotriarsan-Käfigs röntgenographisch belegt wurde [19], ist aus massenspektroskopischen Gründen für III und IV eine entsprechende Struktur wie für II anzunehmen.

IV. Schwingungsspektren

1. Metallpentacarbonyl-Komplexe

Sämtliche IR- und Raman-Banden von III und IV sind mit ihren Zuordnungen in Tab. 2 zusammengestellt. Zum Vergleich und als Zuordnungshilfe können die IR- und Raman-Spektren von I und II herangezogen werden [19]. Die Charakterisierung der Banden des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ -Gerüsts erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildebrand und Kaufmann [24], die für ein vergleichbares Ringsystem Zuordnungen an Hand einer Normalkoordinatenanalyse trafen. Weiterhin wurde bei der Zuordnung der Ligandengerüstschwingungen auf IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an zahlreichen Alkylarsenverbindungen Bezug genommen [25-27].

Im Festzustand besitzt $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (I) C_s -Symmetrie, jedoch ist die Abweichung von der C_{3v} -Symmetrie geringfügig [6] und dürfte vorwiegend auf

Packungseffekte zurückzuführen sein. In Übereinstimmung hiermit entsprechen das ^1H - [5], ^{13}C -NMR und das Raman-Spektrum des gelösten I [19] den Erwartungen für eine C_{3v} -Symmetrie. Demgemäss werden die Gerüstschwingungen von I den IR- und Raman-aktiven Rassen A_1 und E zugeordnet. Für den Arsendreiring sind bei einer C_{3v} -Symmetrie zwei Banden ($\nu(\text{As}_3)$: $A_1 + E$) zu erwarten. Die symmetrische Schwingung des Arsendreiringes ist eine Pulsationsbewegung, bei der die Valenzwinkel unverändert bleiben. Die zweifachentartete E -Schwingung verzerrt gleichzeitig Abstände und Winkel des Arsendreiringes. Sie besitzt daher sowohl Valenz- als auch Deformationsschwingungscharakter [18,28].

Bei der Koordination des Organocyclotriarsans an die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Reste wird die lokale Symmetrie des Liganden I, unabhängig vom Aggregatzustand, in dem sich die Komplexe III und IV befinden, mindestens nach C_s erniedrigt. Dies hat zur Folge, dass die $\nu(\text{As}_3)$ A_1 nach A' transformiert und die entsprechende E -Schwingung aufspaltet ($A' + A''$). Dabei fällt auf, dass die ($A_1 \rightarrow A'$)-Linie bei ca. 320 cm^{-1} gegenüber dem freien I [19] um ca. 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben wird (Tab. 2). Von der aufgespalteten E -Bande kann der Depolarisationsgrad der ebenfalls kurzweilig verschobenen A'' -Linie (ca. 225 cm^{-1}) eindeutig bestimmt werden. Die Bande bei ca. 230 cm^{-1} ist für Polarisationsgradmessungen teilweise zu intensitätsschwach. In Übereinstimmung mit einer angenäherten C_s -Symmetrie spalten in den Festkörperspektren nahezu alle E -Schwingungsbanden des Käfiggerüsts auf. Gleichzeitig werden die eigentlich inaktiven A_2 -Schwingungen IR- und Raman-aktiv. Der Vollständigkeit halber sie jedoch erwähnt, dass derartige Aufspaltungen auch durch Kristalleffekte bedingt sein können.

Bei den Komplexen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) ist nicht nur für den Organoarsenkäfig, sondern eigentlich für das gesamte Komplexmolekül eine C_s -Gesamtsymmetrie zu erwarten [19]. Überraschenderweise beobachtet man bei den $\text{AsM}(\text{CO})_5$ -Teilen diese Symmetrierniedrigung nach C_s so gut wie nicht. Zwar findet man im $\nu(\text{CO})$ -Bereich in den Festkörper-Raman-Spektren 5 Linien ($3 A' + 2 A''$), jedoch sind diese in den Festkörper-IR-Spektren nicht mehr aufgelöst und erscheinen teilweise nur noch als schwache Schulter der Hauptbande bei 1918 cm^{-1} (IV). Die Bandenkonturen entsprechen eher den Erwartungen für $\text{AsM}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder mit einer lokalen C_{4v} -Symmetrie. Schliesslich ist die geringe Anzahl der $\delta(\text{MCO})$ -, $\nu(\text{MC})$ - und $\delta(\text{CMC})$ -Banden sowohl in den Festkörper- als auch in den Lösungs-IR- und Raman-Spektren nur noch mit einer lokalen C_{4v} -Symmetrie in Einklang zu bringen. Dies gilt im übrigen auch für die Anzahl der $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR- und Raman-Lösungsspektren (Tab. 2). Bedauerlicherweise können Lösungsspektren von III und IV nur im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ($2100\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$) und im langwelligen Gebiet (unterhalb 700 cm^{-1}) ausgewertet werden, da viele Banden, insbesondere die $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_3$ -Absorptionen, zu intensitätsschwach sind, um noch in den Lösungsspektren beobachtet zu werden. Auch werden einige Käfig-Banden durch Lösungsmittelbanden überdeckt. Insgesamt lassen sich somit nur die Schwingungen der $\text{AsM}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder voll erfassen. Für diese sind, entsprechend einer lokalen C_{4v} -Symmetrie, folgende Schwingungen zu erwarten: 4 $\nu(\text{CO})$: $2 A_1 + B_1 + E$, 7 $\delta(\text{MCO})$: $A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 3 E$, 4 $\nu(\text{MC})$: $2 A_1 + B_1 + E$, 1 $\nu(\text{MAs})$: A_1 , 4 $\delta(\text{CMC})$: $A_1 + B_2 + 2 E$ und 2 $\delta(\text{CMAs})$: $B_1 + E$. Die Schwingungen der Rassen A_1 und E sind IR- und Raman-aktiv, die der Rassen

B_1 und B_2 nur Raman-aktiv und die der A_2 -Rasse inaktiv. Mit Ausnahme der $\delta(\text{CMC})$ - und $\delta(\text{CMAs})$ -Schwingungen, die in den Bereich der Gitterschwingungen (unterhalb 80 cm^{-1}) bzw. bei den Raman-Lösungsspektren in den Endanstieg der Spektren fallen, konnten alle Schwingungen der $\text{AsM}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder zweifelsfrei zugeordnet werden (Tab. 2).

Die Zuordnung der $\nu(\text{CO})$ -Banden erfolgte in Anlehnung an zahlreiche Literaturdaten [29–32] und konnte für die intensivsten Raman-Banden durch Polarisationsmessungen zusätzlich abgesichert werden (IV). Lediglich für III beobachtet man keine eindeutigen Polarisationsverhältnisse. Die $\nu(\text{CO}) B_1$, die bei strenger Gültigkeit der lokalen Symmetrie IR-inaktiv sein sollte, wurde dennoch meist als sehr schwache Schulter der E -Bande registriert. Diese Anomalie, die praktisch in den IR-Spektren aller $\text{LM}(\text{CO})_5$ -Komplexe auftritt, erklären Bigorgne et al. [33] mit geringfügigen Deformationen der vier äquatorialen CO-Gruppen aus der idealen koplanaren Anordnung heraus.

Eine oxidative Addition von I an die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Reste unter Bildung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^{-\text{II}} \text{M}^{+\text{II}}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), bei gleichzeitiger Öffnung einer As–As-Bindung (Fig. 1), kann nicht nur auf Grund der Massenspektren, sondern auch an Hand der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden ausgeschlossen werden. Letztere treten nämlich im gleichen Bereich auf, wie sie für Metall(0)-Komplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L} = \text{Organoarsin}$) gefunden werden [29]. Bei Metall(+II)-Komplexen wäre dagegen eine deutliche Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden nach höheren Wellenzahlen zu erwarten.

In den Schwingungsspektren von III und IV werden 4 IR- und 6 Raman-aktive $\delta(\text{MCO})$ -Banden erwartet, jedoch nicht alle gefunden. Die Zuordnung erfolgte nach einer für $\text{M}(\text{CO})_5\text{PH}_3$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) erstellten Normalkoordinatenanalyse [34]. Für Polarisationsmessungen waren die $\delta(\text{MCO})$ in den Raman-Spektren zu intensitätsschwach bzw. sie wurden überhaupt nicht beobachtet. Erwartungsgemäss erscheinen die $\delta(\text{MCO})$ -Absorptionen in den IR-Spektren intensiver als in den Raman-Spektren.

Für die MC-Valenzschwingungen (Tab. 2) findet sich ebenfalls eine gute Bestätigung der lokalen C_{4v} -Symmetrie. In den Festkörper-Raman-Spektren werden alle $\nu(\text{MC})$ -Banden ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) beobachtet. Sie gehören zu den intensivsten Linien der langwelligen Raman-Spektren und sind somit gut zu erkennen. Die Zuordnungen der A_1 -Banden werden durch Polarisationsmessungen bei den Lösungs-Raman-Spektren sichergestellt. Hinsichtlich der Lage der $\nu(\text{MC})$ -Banden wird für III und IV eine hervorragende Übereinstimmung mit anderen $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) beobachtet [34,35].

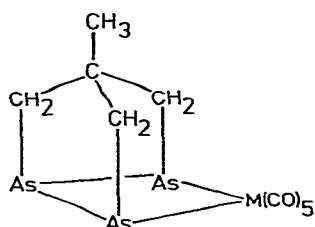


Fig. 1. Zu erwartende Struktur für Komplexe des Typs $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^{-\text{II}} \text{M}^{+\text{II}}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) bei einer hypothetischen oxidativen Addition.

Die $\nu(\text{MAS})$ -Schwingungen A_1 werden den Banden bei ca. 137 bzw. 115 cm^{-1} zugeordnet; sie zeigen, wie ein Vergleich mit dem homologen Cr-Komplex [19] ergibt, einen massenabhängigen Gang.

In den Schwingungsspektren von III und IV finden sich zwischen 110 und 65 cm^{-1} noch 3–4 Banden unterschiedlicher Intensität, die, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [34], den $\delta(\text{CMC})$ -Schwingungen zugeordnet werden. In den Raman-Lösungsspektren werden sie nicht beobachtet, da sie anscheinend im Endanstieg der Spektren liegen.

Für die weiterhin auftretende Raman-Bande bei 36 cm^{-1} (III) kann keine eindeutige Zuordnung gegeben werden. Möglicherweise handelt es sich um eine der beiden $\delta(\text{CMoAs})$ -Banden ($B_1 + E$) oder um eine Gitterschwingungsbande.

2. Metalltetracarbonyl-Komplexe

Die Schwingungsspektren der allgemein nur wenig löslichen Komplexe $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ (V, $\text{M} = \text{Cr}$; VI, $\text{M} = \text{W}$) und $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$ ($n \geq 2$; VII) zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich das für $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ -Komplexe typische Bild [36] (Tab. 3). Dementsprechend besitzen V–VII Strukturen mit $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{As}_2$ -Koordinationspolyedern. Wegen der Löslichkeitsverhältnisse sind für V–VII neben mono- und dimeren auch polymere Strukturen in Betracht zu ziehen (Fig. 2 und 3). Die Schwingungsspektren (Tab. 3) lassen sich weitestgehend auf der Basis einer lokalen C_{3v} - bzw. C_s -Symmetrie für das $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ -Gerüst (vgl. Kapitel IV, 1) und einer lokalen C_{2v} -Symmetrie für die $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{As}_2$ -Koordinationspolyeder zuordnen [37]. Nach der Schwingungsanalyse sind für die $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{As}_2$ -Einheiten (C_{2v}) 4 $\nu(\text{CO})$: 2 $A_1 + B_1 + B_2$; 8 $\delta(\text{MCO})$: 2 $A_1 + 2 A_2 + 2 B_1 + 2 B_2$; 4 $\nu(\text{MC})$: 2 $A_1 + B_1 + B_2$; 2 $\nu(\text{MAS})$: $A_1 + B_2$ und insgesamt 9 Deformationsschwingungen ($\delta(\text{CMC})$, $\delta(\text{CMAs})$, $\delta(\text{AsMAS})$):

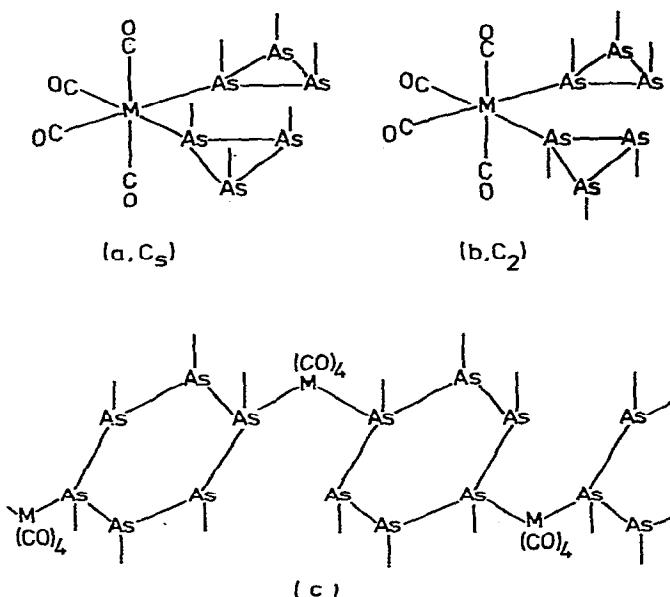


Fig. 2. Mögliche Strukturen von $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$). Das organische Ligandengerüst wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils weggelassen.

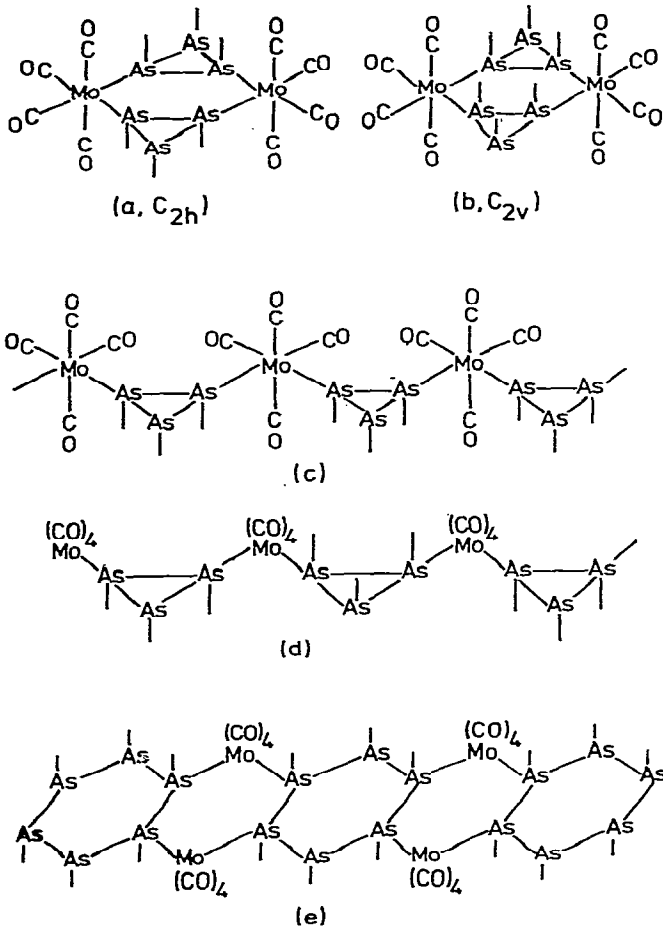


Fig. 3. Mögliche Strukturen von $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$ ($n \geq 2$). Das organische Ligandengerüst wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit jeweils weggelassen.

$3 A_1 + 2 A_2 + 3 B_1 + B_2$ zu erwarten. Von diesen sind die Schwingungen der Rassen A_1 , B_1 und B_2 IR- und Raman-erlaubt, während die Schwingungen der Rasse A_2 nur Raman-aktiv sind.

Für die Komplexe $\text{cis-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) ist die Rassenzuordnung der CO-Valenzschwingungen in der Reihenfolge $\nu(\text{CO}) A_1^2 > \nu(\text{CO}) A_1^1 > \nu(\text{CO}) B_1 > \nu(\text{CO}) B_2$ abgesichert [37]. Bedauerlicherweise sind V–VII in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln so schwer löslich, dass für Raman-Lösungsspektren keine ausreichend konzentrierten Lösungen erhalten werden konnten. Die IR-Lösungsspektren sind aus dem gleichen Grund ebenfalls nur von mässiger Qualität. Um dennoch eine Rassenzuordnung zu ermöglichen, werden die Verbindungen V–VII mit den Komplexen $\text{cis-M}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $(\text{L}-\text{L}) = \text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PR}_2$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $n = 1-3$) verglichen, welche erst kürzlich in einer sehr ausführlichen Arbeit [38] schwingungsspektroskopisch untersucht wurden. Die Übereinstimmung der einzelnen $\nu(\text{CO})$ -Bandenlagen (Tab. 3) ist so gut, dass die dort abgesicherten Rassenzuordnungen auch auf die Verbindungen

dungen V—VII übertragbar sind. Im Gegensatz zu den Komplexen $M(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})$ [38] werden in den Raman-Festkörperspektren von V—VII alle vier Raman-aktiven CO-Valenzschwingungen aufgefunden.

Im IR-Spektrum des in CH_2Cl_2 gelösten $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$ ($n \geq 2$) treten, im Vergleich zum Festkörper-IR- und -Raman-Spektrum, 2 neue Banden schwacher bis mittlerer Intensität bei 2000 (A_{1g}) und 1870 cm^{-1} (E_u) auf (Tab. 3). Gleichzeitig verstärkt sich die Intensität der Absorption bei 1955 cm^{-1} scheinbar durch eine neue $\nu(\text{CO})$ -Bande (B_{1g}). Dies deutet darauf hin [39], dass VII in Lösung teilweise in einen *trans*- $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplex mit angenäherter D_{4h} -Punktsymmetrie zerfällt. Das Erscheinen der schwachen, eigentlich nur Raman-aktiven A_{1g} - und B_{1g} -Absorptionen im IR-Spektrum ist nicht aussergewöhnlich [39,40], denn, wie in vielen anderen Fällen [39,40], kann auch hier $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ nicht mehr ohne weiteres als Punktmasse angesetzt werden. *cis-trans*-Isomerisierungen der zuvor genannten Art konnten für Komplexe des Typs $M(\text{CO})_4\text{L}_2$ schon verschiedentlich festgestellt werden [32,41—43].

Bei den $\delta(\text{MCO})$ -Schwingungen werden in keinem Fall die erwarteten 8 Raman- bzw. 6 IR-Banden beobachtet. Die gefundenen Lagen und Intensitäten entsprechen den Erwartungen [38,44].

Bezüglich der Zuordnung der Metall—Kohlenstoff-Valenzschwingungen (Tab. 3) kann auf eingehende, frühere Untersuchungen verwiesen werden [38]. Da der Ligand I im Bereich von 500 bis 380 cm^{-1} nur eine schwache Deformationsbande zeigt, konnten nahezu alle $\nu(\text{MC})$ -Banden in den Festkörper-IR- und -Raman-Spektren aufgefunden werden.

Bemerkenswert erscheint, dass die Tetracarbonyl-Komplexe V—VII im Vergleich zu den Pentacarbonyl-Komplexen II—IV ([19] und Tab. 2) im Bereich der $\nu(\text{As}_3)$ eine zusätzliche, intensive Bande zwischen 280 und 290 cm^{-1} aufweisen. Sie wird versuchsweise einer $\nu(\text{As}_3)$ des zweiten, koordinierten Käfigs zugeordnet.

Während die Pentacarbonyl-Komplexe (Tab. 2) im Bereich der $\nu(\text{MAs})$ -Schwingungen (160 — 100 cm^{-1}) im wesentlichen nur eine intensive Bande zeigen, beobachtet man bei den Tetracarbonyl-Komplexen (Tab. 3) in diesem Bereich vielfach 2 intensive Banden. Sie werden versuchsweise den $\nu(\text{MAs})$ zugeordnet, obwohl sich nicht ausschliessen lässt, dass hier bereits Überlagerungen mit den $\delta(\text{CMC})$ -Banden auftreten.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass bei der Bestrahlung mit Laser-Licht hoher Leistung sowohl aus den festen Tetracarbonyl- als auch aus den Pentacarbonyl-Komplexen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ freigesetzt wird. Dementsprechend findet man u. U. in den Spektren der Komplexe II—VII die $\nu(\text{As}_3)$ -Bande des freien Liganden I bei 300 cm^{-1} . Ihre Intensität nimmt mit der Bestrahlungsdauer zu.

Bezüglich der Strukturen von V—VII lässt sich feststellen, dass die Löslichkeiten in CH_2Cl_2 darauf hinweisen, dass zumindest in diesem Lösungsmittel keine höhermolekularen Einheiten vorliegen. Für den Festzustand lassen sich jedoch hochpolymere Strukturen nicht gänzlich ausschliessen. Allerdings halten wir Strukturen mit kondensierten Arsendreiringen für relativ unwahrscheinlich (c in Fig. 2 und e in Fig. 3). Vielmehr deutet die Tatsache, dass durch Laser-Licht aus den Komplexen II—VII $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ eliminiert wird, darauf hin, dass I, wie für II röntgenographisch bewiesen [19], auch in V—VII mit intaktem Ringsystem vorliegt.

Für V und VI werden daher die Strukturen a oder b (Fig. 2) vorgeschlagen. Zwischen ihnen kann schwingungsspektroskopisch nicht unterschieden werden. Die geringen Lösungseigenschaften sind für derart niedermolekulare Einheiten jedoch nicht ganz verständlich.

VII wird in CH_2Cl_2 -Lösung zweifelsfrei verändert. Neben dimeren Einheiten können auch in geringem Umfange $\text{trans-}[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexe vorliegen. Vergleicht man die IR- und Raman-Spektren von VII (Tab. 3), so fällt auf, dass insbesondere im $\nu(\text{CO})$ -Bereich die Raman-Linien bis zu 25 Wellenzahlen tiefer liegen als die entsprechenden IR-Banden. Dieser Umstand deutet auf ein Inversionszentrum im Molekül hin, zumal IR-Festkörper- und Lösungsspektren, sieht man von den schwachen Banden der Nebenprodukte bei 2080 bzw. 2000 und 1870 cm^{-1} ab, im $\nu(\text{CO})$ -Bereich völlig identisch sind. Mit grosser Wahrscheinlichkeit kommt daher der Verbindung VII die Struktur a (Fig. 3) zu. Bei Annahme einer C_{2h} -Molekülsymmetrie und unter Berücksichtigung des Alternativverbots können die $\nu(\text{CO})$ -Banden von VII auch wie folgt zugeordnet werden: IR: 4 $\nu(\text{CO})$, 2 $A_u + 2 B_u$ (2030, 1955, 1935, 1885 cm^{-1}); Raman: 4 $\nu(\text{CO})$, 2 $A_g + 2 B_g$ (2025, 1933, 1916, 1864 cm^{-1}). Bei den $\nu(\text{MoC})$ - und den nur teilweise zu beobachtenden $\delta(\text{MoCO})$ -Banden finden sich keine deutlichen Hinweise auf das Alternativverbot.

3. Der Tricarbonylkomplex $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$ (VIII)

Die vollständige Verdrängung des olefinischen Liganden aus $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ [45] durch das Organocyclotriarsan I beweist das IR-Festkörperspektrum von VIII, das keine $\nu(\text{CH})$ - bzw. $\nu(\text{CC})$ -Banden des Olefinliganden zeigt. Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich erscheinen drei Absorptionen (Tab. 4), die auf Grund der Frequenzlage und der Bandenkonturen sicher einem $\text{fac-Mo}(\text{CO})_3$ Koordinationspolyeder mit einer Pseudo- C_{3v} - bzw. C_s oder auch C_1 -Symmetrie zuzuordnen sind. Es ist anzunehmen, dass VIII eine Struktur besitzt, bei der ein Cyclotriarsanring dreimal einzähnig drei $\text{fac-Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppen koordiniert und andererseits jede $\text{fac-Mo}(\text{CO})_3$ -Gruppe von drei verschiedenen Cyclotriarsanringen umgeben ist. Eine oxidative Addition von I an den $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Rest unter Bildung von Molybdän(+II)-Komplexen ist auf Grund der Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden auszuschliessen [46]. Wie für $\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\text{As-n-Pr})_8$ ($n\text{-Pr} = n\text{-C}_3\text{H}_7$) gezeigt [15,47], liegen bei diesen Molybdän(+I)-Komplexen die $\nu(\text{CO})$ -Banden schon um 50 cm^{-1} höher als bei Molybdän(0)-Komplexen mit nichtionischen Liganden.

Das IR-Spektrum des in CH_2Cl_2 längere Zeit suspendierten $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$ zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich eine Vielzahl von Banden und weist auf einen Zerfall der polymeren Verbindung in Lösung in $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$ und $\text{cis-Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$) hin (Tab. 4). Der Versuch, Raman- bzw. FIR-Spektren aufzunehmen, scheiterte an der leichten Zersetzlichkeit des tiefgefärbten Komplexes bei intensiver Bestrahlung mit Laser- bzw. Hg-Dampflampen-Licht.

V. Experimentelles

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in N_2 -Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet und N_2 -gesättigt.

Die Massenspektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Varian MAT, Modell CH-5, aufgenommen.

Die Registrierung der IR-Spektren erfolgte im Bereich von 4000–250 cm^{-1} mit einem Beckman-IR-12-Doppelstrahlspektrometer bzw. mit einem Beckman-IR-7-Spektrometer mit CsI-Austauschoptik. Im Bereich von 400–50 cm^{-1} wurden die Verbindungen zusätzlich mit einem Beckman Fourier-IR-720-Spektrometer in Form von Polyethylenpresslingen vermessen. Die Raman-Spektren wurden im Bereich von 3200–ca. 30 cm^{-1} mit dem Gerät Cary 82 der Firma Varian mit einem Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) oder Argonlaser (Erregerlinie 514.5 nm) der Fa. Spectra Physics aufgenommen. Die Depolarisationsgradmessungen wurden in einem rotierenden Probenhalter für Flüssigkeiten (Fa. Varian) mit membran-gefilterten (Porengrösse 0.3 μm ; Fa. Sartorius) CH_2Cl_2 -Lösungen durchgeführt. Die Verbindungen wurden mit einem unfokussierten Laserstrahl vermessen, um lokale Überhitzungen und die dadurch mögliche Zersetzung der Proben zu vermeiden.

1. 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-pentacarbonyl-molybdän, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ (III)

140 mg (0.53 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 150 mg (0.51 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (I) werden in ca. 15 ml Aceton gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr unter kräftigem Rühren 4 h mit UV-Licht (Hg-Tauchlampe, Typ TQ 150 Z 3, Fa. Original Hanau Quarzlampen GmbH, Hanau) bestrahlt. Anschliessend wird die gelb-braune Lösung abfiltriert (D 4) und das Aceton bei 20°C im Vakuum abgezogen. Nichtumgesetztes $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wird durch Sublimation bei 10⁻⁵ Bar und 50°C abgetrennt. Sodann wird unumgesetztes I bei 10⁻⁵ Bar und 90°C absublimiert. Eine höhere Temperatur darf nicht gewählt werden, da sonst Zersetzung von III eintritt. Der Rückstand der Sublimationen wird rasch mit ca. 3 ml Petrolether gewaschen, um letzte Spuren von I zu entfernen. Das dunkelgelbe

TABELLE 5

ANALYSEN UND MOLEKULARGEWICHTE DER KOMPLEXE

Verbindung	Summenformel Molmasse gef. (ber.)	Analysen (gef. (ber.) (%))			
		C	H	As ^a	M ^b
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ (III)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{As}_3\text{MoO}_5$ 532 ^c (529.86)	22.66 (22.66)	1.98 (1.71)	42.61 (42.42)	
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{W}(\text{CO})_5$ (IV)	$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{As}_3\text{O}_5\text{W}$ 618 ^c (617.79)	19.75 (19.44)	1.79 (1.47)	36.25 (36.38)	
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (V)	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{As}_6\text{CrO}_4$ (751.76)	22.36 (22.37)	2.61 (2.41)	59.55 (59.79)	
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (VI)	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{As}_6\text{O}_4\text{W}$ (883.67)	19.37 (19.03)	1.53 (2.05)	51.02 (50.86)	
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$ (VII)	$(\text{C}_9\text{H}_9\text{As}_3\text{MoO}_4)_n$ (501.85) _n	21.39 (21.54)	2.08 (1.81)	44.36/45.6 (44.78)	18.98 (19.12)
$[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$ (VIII)	$(\text{C}_8\text{H}_9\text{As}_3\text{MoO}_3)_n$ (473.86) _n	20.55 (20.28)	2.15 (1.91)	47.62 (47.43)	

^a As-Analysen durchgeführt von den mikroanalytischen Laboratorien Dornis und Kolbe, D-4330 Mülheim/Ruhr sowie Dr. Pascher, D-5300 Bonn. ^b Mo-Analyse durch Atomabsorption. ^c Massenspektrometrisch, bezogen auf das ⁹⁸Mo- bzw. ¹⁸⁴W-Isotop.

III löst sich in Aceton, THF, CH_2Cl_2 und etwas in Ether und Petrolether. Ausbeute ca. 40%. Fp. 156°C unter Zersetzung.

2. *4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-pentacarbonyl-wolfram, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{W}(\text{CO})_5$, (IV)*

324 mg (1.10 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ und 387 (1.10 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in 15 ml THF gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr mit UV-Licht bestrahlt. Nach 6 h stellt man keine CO-Entwicklung mehr fest und die Lösung hat sich intensiv gelb gefärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum auf 70°C erhitzt, um eventuell vorhandenes $\text{W}(\text{CO})_6$ und I herauszusublimieren. IV wird aus 3 ml THF/30 ml Petrolether umkristallisiert, abgesaugt, mit wenig Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die dunkelgelbe Verbindung ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme aliphatischer Kohlenwasserstoffe, mässig löslich. Ausbeute 489 mg (72% d. Th.). Fp. 94°C unter Zersetzung.

3. *Darstellung von $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]_2\text{M}(\text{CO})_4$ (V, M = Cr; VI, M = W) und $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_4]_n$ ($n \geq 2$, VII)*

Je 0.25 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ und 0.5 mmol I werden in 35 ml Petrolether gelöst und in einem Quarz-Schlenkrohr 3 h mit UV-Licht bestrahlt. Die sich mikrokristallin abscheidenden Komplexe V–VII werden abfiltriert (P 3) und die Filtrate jeweils erneut 3 h dem UV-Licht ausgesetzt. Die sich abscheidenden ockergelben bis hellbraunen Substanzen werden wiederum abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Alle Tetracarbonylkomplexe sind in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Eine Ausnahme bildet CH_2Cl_2 , in dem die Verbindungen eine mässige Löslichkeit zeigen. Sie nimmt aber vom Chrom- zum Wolfram-Komplex hin ab. Während der Chrom- (V) und Wolfram-Komplex (VI) nur in ca. 20–40 prozentiger Ausbeute entstehen, wird die Molybdänverbindung VII in mehr als 80-prozentiger Ausbeute gebildet. Fp.: 208°C (V), 195°C (VI), 195°C (VII), jeweils unter Zersetzung.

4. *Darstellung von $[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Mo}(\text{CO})_3]_n$ (VIII)*

300 mg (1.02 mmol) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ und 269 mg (1.02 mmol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_3$ [45] werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und 10 h unter Rückfluss erhitzt. Die während der Reaktion ausfallende tiefbraune Verbindung VIII wird abgesaugt, mit wenig CH_2Cl_2 und Petrolether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. VIII ist in keinem gebräuchlichen organischen Lösungsmittel unzersetzt löslich. Ausbeute 318 mg (67% d. Th.). Fp. ab 200°C unter Zersetzung.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Hoechst AG Frankfurt/Main danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 H. Gäbelein und J. Ellenmann, Z. Anorg. Allg. Chem., (1979) im Druck.
- 2 L.R. Smith und J.L. Mills, J. Organometal. Chem., 84 (1975) 1 und die dort zit. Lit.

- 3 B.O. West in A.L. Rheingold (Hrsg.), *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1977, S. 409.
- 4 N. Mandel und J. Donohue, *Acta Crystallogr. B*, 27 (1971) 467; A. Tzschach und V. Kiesel, *J. Prakt. Chem.*, 313 (1971) 259; K. Hedberg, E.W. Hughes und J. Waser, *Acta Crystallogr.*, 14 (1961) 369; J.H. Burns und J. Waser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 859.
- 5 J. Ellermann und H. Schössner, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 601.
- 6 G. Thiele, G. Zoubek, H.A. Lindner und J. Ellermann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 135.
- 7 P.S. Elmes, P. Leverett und B.O. West, *Chem. Commun.*, (1971) 747.
- 8 G. Huttner, H.G. Schmid, A. Frank und O. Orama, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 255.
- 9 M. Jacob und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) 31.
- 10 G. Huttner und H.G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 454.
- 11 G. Huttner, G. Mohr, A. Frank und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1978) C73.
- 12 E. Röttiger und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 294.
- 13 J.J. Daly und F. Sanz, *Helv. Chim. Acta*, 53 (1970) 1879.
- 14 A.L. Rheingold, J.E. Lewis und J.M. Bellama, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2845.
- 15 P.S. Elmes, B.M. Gatehouse, D.J. Lloyd und B.O. West, *Chem. Commun.*, (1974) 953.
- 16 P.S. Elmes und B.O. West, *J. Organometal. Chem.*, 32 (1971) 365.
- 17 B.M. Gatehouse, *Chem. Commun.*, (1969) 948.
- 18 J. Ellermann und H. Schössner, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C69.
- 19 J. Ellermann, H.A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele und G. Zoubek, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1979) 1386.
- 20 P. Hofmann und J. Ellermann, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 21 A.S. Foust, M.S. Forster und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5631.
- 22 M.D. Vaira, S. Midollini, L. Sacconi und F. Zanobini, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 720.
- 23 D.J. Darensbourg und M.A. Murphy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 463.
- 24 J. Hildebrand und G. Kaufmann, *Spectrochim. Acta A*, 26 (1970) 1407.
- 25 J. Ellermann, H. Schössner, A. Haag und H. Schödel, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 33.
- 26 J. Ellermann, H. Schössner, und H.A. Lindner, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 603.
- 27 J. Ellermann und H. Schössner, *J. Organometal. Chem.*, 166 (1979) 31.
- 28 G.A. Ozin, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2307.
- 29 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publ., London, 1967, S. 98.
- 30 R.A. Brown und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 65.
- 31 F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 702.
- 32 R. Poilblanc und M. Bigorgne, *Bull. Soc. Chim. France*, (1962) 1301.
- 33 M. Bigorgne, R. Poilblanc und M. Pankowski, *Spectrochim. Acta A*, 26 (1970) 1217.
- 34 C. Jeanne, R. Pince und R. Poilblanc, *Spectrochim. Acta A*, 31 (1975) 819.
- 35 F.R. Young III, R.A. Levenson, M.N. Memering und G.R. Dobson, *Inorg. Chim. Acta*, 8 (1974) 61.
- 36 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publ., London, 1967, S. 108.
- 37 M.Y. Darensbourg und D.J. Darensbourg, *J. Chem. Educ.*, 51 (1974) 787.
- 38 H. Gäbelein und J. Ellermann, *J. Organometal. Chem.*, 156 (1978) 389.
- 39 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publ., London, 1967, S. 99.
- 40 J. Ellermann und H. Gäbelein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, (1979) im Druck.
- 41 R.B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 936.
- 42 R.B. King und T.F. Korenowski, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1188.
- 43 H. Schumann und J. Opitz, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 357.
- 44 D.M. Adams, *J. Chem. Soc.*, (1964) 1771.
- 45 E.W. Abel, M.A. Bennett, R. Burton und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, (1958) 4558.
- 46 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, Edward Arnold Publ., London, 1967, S. 140 ff.
- 47 P.S. Elmes und B.O. West, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 2247.