

METHYLARSIN- UND METHYLARSINIDEN-METALLCARBONYLE *

E. RÖTTINGER und H. VAHRENKAMP *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg
(Deutschland)*

(Eingegangen den 15. Dezember 1980)

Summary

The complexes $\text{MeAsH}_2 \cdot \text{M}(\text{CO})_n$ with $\text{M}(\text{CO})_n = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{Mo}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5, \text{Fe}(\text{CO})_4, \text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2, \text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$, and $\text{Ni}(\text{CO})_3$ are so unstable that only $\text{MeAsH}_2 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ could be isolated in a pure state. They decompose with loss of CO and H_2 to form oligomeric compounds of low solubility. From $\text{MeAsH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ the cubane-like oligomer $[\text{MeAsFe}(\text{CO})_3]_4$ is isolated and identified by crystal structure analysis. $\text{MeAsH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ and $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ or $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ formed a methyl-arsinidene cluster $\text{MeAsFeCo}_2(\text{CO})_9$.

Zusammenfassung

Die Komplexe $\text{MeAsH}_2 \cdot \text{M}(\text{CO})_n$ mit $\text{M}(\text{CO})_n = \text{Cr}(\text{CO})_5, \text{Mo}(\text{CO})_5, \text{W}(\text{CO})_5, \text{Fe}(\text{CO})_4, \text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2, \text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ und $\text{Ni}(\text{CO})_3$ sind so instabil, dass nur $\text{MeAsH}_2 \cdot \text{W}(\text{CO})_5$ in reiner Form isoliert werden konnte. Sie zersetzen sich unter Verlust von CO und H_2 und Bildung von oligomeren Produkten niedriger Löslichkeit. Aus $\text{MeAsH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ wurde das Cuban-artige Oligomer $[\text{MeAsFe}(\text{CO})_3]_4$ isoliert und durch eine Kristallstrukturanalyse identifiziert. $\text{MeAsH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ bildeten den Methylarsiniden-Cluster $\text{MeAsFeCo}_2(\text{CO})_9$.

Einleitung

Komplexe mit Hauptgruppenelement-Hydrid-Liganden haben sich als wertvolle Bausteine für Mehrkernkomplex-Synthesen erwiesen, da sie mit Metallcarbonylen unter Wasserstoff-Abspaltung und Verknüpfung reagieren [1–6]. Arsen-Wasserstoff-Liganden wurden aber für solche Reaktionen noch kaum eingesetzt [7,8], obwohl z.B. Me_2AsH [9] und MeAsH_2 [10] synthetisch leichter

* Prof. Paoli Chini gewidmet.

zugänglich sind als vergleichbare Liganden mit Si—H- oder P—H-Einheiten. Monomethylarsin-Komplexe sollten Vorstufen von Methylarsiniden-Clustern sein, die ihrerseits für katalytische Reaktionen [11] oder als Vorläufer von chiralen Clustern [12] von Interesse sind. Im Rahmen einer systematischen Studie von Hauptgruppenelementhydrid-Metallcarbonyl-Komplexen untersuchten wir deshalb die Darstellung und Reaktivität von Methylarsin-Metallcarbonylen.

Methylarsin-Komplexe

Die Synthese von sieben Methylarsin-Metallcarbonylen wurde nach Gl. 1 vorgenommen, wobei als reaktive Formen der Metallhexacarbonyle deren photochemisch erzeugte $M(\text{CO})_5\text{-THF}$ -Derivate und als reaktive Form des Eisenpentacarbonyls $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ verwendet wurden. In jedem Fall wurde das Methylarsin im Überschuss eingesetzt.



(I)

(a, $M = (\text{CO})_5\text{Cr}$; b, $M = (\text{CO})_5\text{Mo}$; c, $M = (\text{CO})_5\text{W}$; d, $M = (\text{CO})_4\text{Fe}$; e, $M = (\text{CO})\text{-}(\text{NO})_2\text{Fe}$; f, $M = (\text{CO})_2\text{NOCo}$; g, $M = (\text{CO})_3\text{Ni}$)

Es wurden Reaktionslösungen erhalten, deren Spektren den weitgehenden Verbrauch der Ausgangs-Metallcarbonyle anzeigten und die Existenz der entstandenen Komplexe I sicherstellten. Bei Reinigungsoperationen traten jedoch Zersetzungsreaktionen ein, die mit einer Ausnahme die Reinisolierung der Komplexe verhinderten. Zersetzungsprodukte waren CO , H_2 , die Ausgangs-Metallcarbonyle und tiefgefärbte schwerlösliche Niederschläge. Deren Spektren und Analysen zeigten das Vorhandensein von CO - bzw. NO -Gruppen, von Arsen und dem betreffenden Metall an, so dass wir sie für durch Aggregation entstandene Oligomere mit $M\text{-As-M}$ -Einheiten halten.

Ia, Ib und Ic konnten weitgehend vom Lösungsmittel und Metallhexacarbonyl befreit werden. Dabei blieben unreines Ia und Ib als gelbe Öle und analysenreines Ic als gelbes Pulver zurück. Die Bildung von Id war praktisch quantitativ, doch blieb das erhaltene rote Öl nur bei tiefen Temperaturen unzersetzt. Die Entstehung von Ie, If und Ig verlief langsam und unvollständig, sie konnte wegen der Zersetzlichkeit der Produkte nicht durch Erwärmen beschleunigt werden. Beim Einengen der Lösungen im Vakuum wurde aus Ie und If wieder langsam Methylarsin abgespalten, Ig war nur in Gegenwart von überschüssigem Methylarsin stabil.

Die IR- und NMR-Spektren (Tab. 1) der Methylarsinkomplexe I entsprechen der Erwartung. Alle CO - und NO -Valenzschwingungen liegen bei etwas höheren Wellenzahlen als in den entsprechenden Dimethylarsin-Komplexen [7]. Wie dort ist bei den Komplexen I die $\nu(\text{As-H})$ -Bande im Vergleich zum freien Methylarsin höherfrequent verschoben. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen das Triplett für die CH_3 -Gruppe und das Quartett für die AsH_2 -Einheit deutlich verschoben gegenüber den Signalen des freien Methylarsins. Das zur Stabilisierung von Ig nötige freie Methylarsin zeigt sich im NMR-Spektrum nicht. Stattdessen deuten nur geringe Signalverschiebungen und ein stark verbreitertes AsH_2 -Signal den

TABELLE 1

NMR- (ppm, Benzol, int. TMS) UND IR-SPEKTREN (Cyclohexan, cm^{-1}) DER KOMPLEXE I

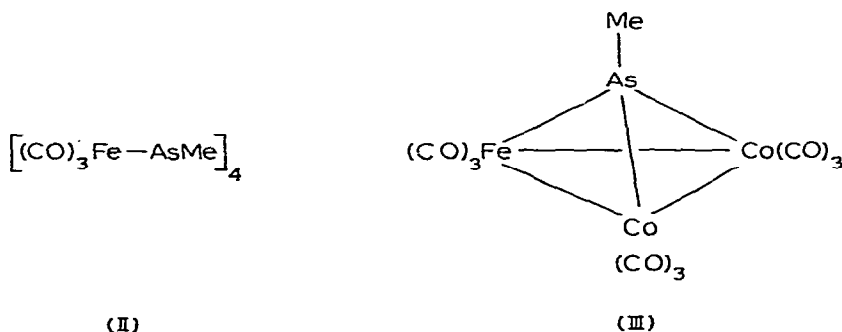
M	Verbindung	$\delta(\text{AsCH}_3)$	$\delta(\text{AsH})$	J (Hz)	$\nu(\text{AsH})$	$\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{NO})$		
$(\text{CO})_5\text{Cr}$	Ia	0.48	2.14	6.1	2144ss	2072s	1948sst	
$(\text{CO})_5\text{Mo}$	Ib	0.54	2.15	6.1	2150ss	2079s	1958sst	
$(\text{CO})_5\text{W}$	Ic	0.66	2.34	6.1	2156ss	2078s	1948sst	
$(\text{CO})_4\text{Fe}$	Id	0.54	2.46	5.4	2155ss	2053m	1982m	1950sst
$(\text{CO})(\text{NO})_2\text{Fe}$	Ie	0.43	2.21	6.0	2155ss	2016st	1775st	1731sst
$(\text{CO})_2(\text{NO})\text{Co}$	If	0.49	2.24	6.0	2144ss	2043st	1986sst	1776st
$(\text{CO})_3\text{Ni}$	Ig	0.62	2.11	6.8	2144ss	2075m	1997sst	
Freies MeAsH_2		0.66	2.04	6.8	2088ss			

raschen Austausch zwischen freiem und komplexgebundenem MeAsH_2 an. Zur Erzielung guter Spektren mussten besonders die Komplexe Ie–Ig in dem betreffenden Lösungsmittel hergestellt und möglichst schnell aufgearbeitet werden.

μ_3 -Methylarsiniden-Komplexe

Beim Erhitzen der Methylarsin-Komplexe, sowohl in offenen wie in zugeschmolzenen Gefäßen, beschleunigte sich die erwähnte Zersetzungsreaktion. Die dunkel gefärbten Zersetzungsprodukte wurden mit fortschreitender Reaktionszeit immer schwerlöslicher und konnten mit einer Ausnahme weder durch Chromatographie noch durch Kristallisation gereinigt werden.

Die Ausnahme war die Thermolyse des Eisenkomplexes Id in siedendem Benzol. Dieser wandelte sich ohne spektroskopisch erkennbare Zwischenstufen und in guter Ausbeute in den Vierkernkomplex II um, dessen Konstitution durch ein FD-Massenspektrum aufgeklärt wurde und für den die Kristallstrukturanalyse (s.u.) den Cuban-ähnlichen Aufbau mit vier μ_3 -Methylarsiniden-Einheiten belegt hat. Die Bildung von II überraschte, denn die Thermolyse des mit Id verwandten Komplexes $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{PH}_2\text{Ph}$ führte über $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{PPh}]_2$ zum Dreikerncluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})_2$ [2]. Das tiefrote II, das stets Lösungsmittel im Kristall enthält, ist in Hexan mässig, in Benzol gut löslich. Es zeigt in Benzol ein $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei 1.32 ppm gegen int. TMS, dessen deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber dem Methylsignal von Id der dreifachen Metallkoordination des Arsens entspricht. Das IR-Spektrum von II in Cyclohexan zeigt Banden bei 2025st und



1985 cm^{-1} , wie es für $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen mit C_{3v} -Symmetrie typisch ist [13]. II ist thermisch bis über 120°C stabil und inert gegen Substitution mit starken Donoren wie Trimethylphosphin. Trotz der Gewinnung von II muss die Thermolyse der Komplexe I als wenig fruchtbarer Syntheseweg bezeichnet werden.

Vielversprechender scheint dagegen die Nutzung der As-H-Funktionalität durch Reaktionen bei niedrigeren Temperaturen zu sein. Dies wurde exemplarisch durch Umsetzungen von Id mit geeigneten Carbonylcobalt-Komplexen ausprobiert. So ist von $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ bekannt, dass es mit PH-haltigen Carbonylkomplexen zu neuartigen Mehrkernkomplexen aggregiert [14]. Gleiches war bei dessen Umsetzung mit Id der Fall, die bei 2/1-Stöchiometrie den Hetero-Cluster III ergab. Auch mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagierte Id zu III, allerdings in geringerer Ausbeute und unter gleichzeitiger Bildung von II.

Die Konstitution von III wurde durch ein EI-Massenspektrum gesichert. Seine Struktur lässt sich aus derjenigen der entsprechenden Komplexe mit μ_3 -PPh- [15] bzw. μ_3 -S-Brücke [16] ableiten. Dies geht insbesondere aus dem IR-Spektrum hervor (in Cyclohexan: 2092s, 2050st, 2042sst, 2030st, 2017ss, 1983s, 1975s cm^{-1}). Das Singulett der Methylgruppe im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in Benzol: 2.06 ppm gegen int. TMS) ist noch stärker zu tiefem Feld verschoben als das von II. Die Vielseitigkeit der Element-Wasserstoff-Liganden in Reaktionen mit Metallcarbonylen [1–6] wird also durch die Reaktivität von Id bestätigt.

Strukturanalyse des Cubankomplexes II

Die Kristallstrukturbestimmung von II wurde in Angriff genommen, da chemische Analysen wegen des Lösungsmiteleinschlusses nicht eindeutig waren. Ihr Ergebnis, die für Metallcarbonyle der Eisengruppe ungewöhnliche Cubanstruktur, stellt die Herausforderung dar, weitere Cubane dieser Art gezielt zu synthetisieren.

Das tiefrote II kristallisiert aus Benzol/Cyclohexan in kubischen Kristallen der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ mit acht Cuban- und sechs Cyclohexan-Molekülen pro Elementarzelle: a 1873(1) pm, V 6.575 nm^3 ; $d_{\text{ber.}}$ 1.98, $d_{\text{gef.}}$ 1.98 g/cm^3 , μ 60.3 cm^{-1} . Die Struktur wurde mit 717 absorptionskorrigierten Reflexen nach direkten Methoden gelöst und bis zu einem R -Wert von 0.051 verfeinert. Die Extrema in der abschliessenden Differenz-Fouriersynthese waren $\pm 0.6 \times 10^6$ e/pm^3 .

Die Moleküle von III liegen auf den Raumdiagonalen der kubischen Elementarzelle derart, dass für die Cubangebilde dreizählige Symmetrie vorgegeben ist, wobei die Atome As(2), Fe(2) und C(2) auf der dreizähligen Achse liegen. Schwierigkeiten bereitete die Identifizierung der eingelagerten Cyclohexan-Moleküle. Denn diese liegen auf den Kanten- und Flächenmitten der Elementarzelle, wo sich je drei zweizählige Achsen schneiden. Das Cyclohexan-Molekül kann jedoch die damit vorgegebene Symmetrie nicht haben. Da spektroskopisch sichergestellt wurde, dass nicht Benzol einkristallisiert war, müssen die Cyclohexan-Moleküle fehlgeordnet sein, wofür auch ihre hohen Temperaturfaktoren sprechen. Tab. 2 und 3 geben die relevante Strukturinformation wieder, Figur 1 zeigt die Moleküle von II.

Obwohl kristallographisch für die Moleküle von II nur dreizählige Symmetrie

TABELLE 2
ATOMPARAMETER VON II

Atom	X	Y	Z	B
<i>Moleküle von II</i>				
As(11)	0.6655(1)	0.7358(1)	0.3933(1)	a
As(2)	0.7440(1)	0.7440	0.2560	a
Fe(11)	0.6272(2)	0.7911(2)	0.2839(2)	a
Fe(2)	0.6169(1)	0.6169	0.3831	a
C(11)	0.6381(13)	0.7862(13)	0.4831(13)	5.3(5)
C(2)	0.8057(15)	0.8057	0.1943	6.2(11)
C(31)	0.6602(14)	0.8754(14)	0.3078(13)	5.8(6)
C(41)	0.6091(14)	0.8126(14)	0.1923(15)	5.6(6)
C(51)	0.5382(12)	0.8047(12)	0.3155(12)	4.6(5)
C(61)	0.5296(12)	0.6438(12)	0.4071(12)	4.4(5)
O(31)	0.6863(11)	0.9314(10)	0.3261(11)	7.6(5)
O(41)	0.6004(10)	0.8229(11)	0.1317(11)	7.7(5)
O(51)	0.4823(11)	0.8136(10)	0.3411(11)	7.7(5)
O(61)	0.4740(9)	0.6648(9)	0.4193(9)	5.9(4)
<i>Cyclohexan-Moleküle</i>				
C(71)	0.0137	0.5673	0.5389	12(3)
C(81)	-0.0137	0.5673	0.5389	12(3)
C(91)	0.0137	0.5000	0.5777	12(2)

a anisotrope Schwingungskoeffizienten der Schweratome:

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
As(11)	3.6(1)	3.1(1)	3.2(1)	-0.3(1)	0.2(1)	0.0(1)
As(2)	3.5(1)	3.5	3.5	1.1(3)	1.1	1.1
Fe(11)	3.2(1)	3.7(1)	3.8(1)	-0.4(1)	-0.3(1)	0.1(1)
Fe(2)	3.3(1)	3.3	3.3	0.5(4)	0.5	0.5

TABELLE 3
WESENTLICHE ATOMABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) VON II

Abstand	Winkel	Winkel			
As(11)—Fe(11)	240.6(4)	Fe(11)—As(11)—Fe(13)	102.8(1)	As(12)—Fe(11)—C(31)	166.7(9)
As(11)—Fe(13)	241.2(4)	Fe(11)—As(11)—Fe(2)	102.6(1)	As(12)—Fe(11)—C(41)	92.4(9)
As(11)—Fe(2)	241.5(3)	Fe(11)—As(11)—C(11)	115.9(7)	As(12)—Fe(11)—C(51)	92.3(8)
As(2)—Fe(11)	241.6(3)	Fe(13)—As(11)—Fe(2)	102.4(1)	As(2)—Fe(11)—C(31)	93.7(8)
As(11)—C(11)	200(2)	Fe(13)—As(11)—C(11)	117.3(7)	As(2)—Fe(11)—C(41)	92.7(9)
As(2)—C(2)	200(2)	Fe(2)—As(11)—C(11)	113.9(7)	As(2)—Fe(11)—C(51)	165.5(8)
		Fe(11)—As(2)—Fe(12)	102.4(1)	C(31)—Fe(11)—C(41)	96.3(12)
Fe(11)—C(31)	175(3)	Fe(11)—As(2)—C(2)	115.9(6)	C(31)—Fe(11)—C(51)	96.7(11)
Fe(11)—C(41)	180(3)			C(41)—Fe(11)—C(51)	96.2(11)
Fe(11)—C(51)	179(2)	As(11)—Fe(11)—As(12)	76.0(1)		
Fe(2)—C(61)	177(2)	As(11)—Fe(11)—As(2)	75.8(1)	As(11)—Fe(2)—As(12)	75.8(1)
C(31)—O(31)	121(3)	As(11)—Fe(11)—C(31)	93.7(8)	As(11)—Fe(2)—C(61)	93.8(7)
C(41)—O(41)	116(3)	As(11)—Fe(11)—C(41)	165.3(9)	As(11)—Fe(2)—C(62)	166.2(7)
C(51)—O(51)	116(3)	As(11)—Fe(11)—C(51)	93.3(8)	As(11)—Fe(2)—C(63)	93.0(7)
C(61)—O(61)	114(3)	As(11)—Fe(11)—As(2)	75.8(1)	C(61)—Fe(2)—C(62)	95.8(10)

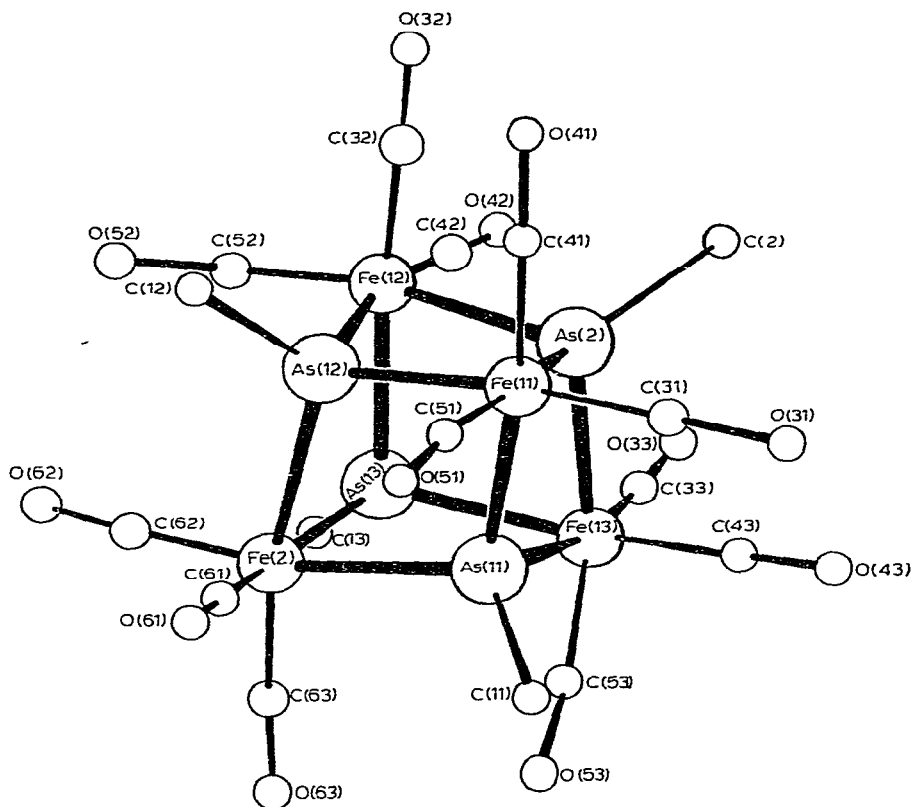


Fig. 1. Molekülstruktur von II.

vorliegt, entsprechen die gefundenen Abstände und Winkel der vollständigen $T_d\bar{4}3m$ -Symmetrie, wie sie auch die Spektren in Lösung andeuten. Das Schweratomgerüst von II ist der stark verzerrte Fe_4As_4 -Würfel, in dem keine Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Die Verzerrung rührt daher, dass die Arsenatome tetraedrische Umgebung anstreben. Dadurch verengen sich die As-Fe-As-Winkel auf durchschnittlich 76° , während die Fe-As-Fe-Winkel auf durchschnittlich 103° aufgeweitet sind. Durch die Anhäufung von Atomen und Liganden im Cuban-Gerüst sind die Fe-As-Bindungen gedehnt. Mit durchschnittlich 241 pm sind sie um 8 pm länger als in $Fe_3(CO)_9(AsPh)_2$ [17], dem einzigen bisher kristallographisch untersuchten Eisencarbonylkomplex mit μ_3 -AsR-Liganden; sie sind auch länger als in AsMe₂-verbrückten Eisencarbonylkomplexen [18]. Wegen der Verkleinerung der As-Fe-As-Winkel sind die anderen Winkel an den Eisenatomen aufgeweitet. Die *cis*-As-Fe-C-Winkel betragen durchschnittlich 93° , die C-Fe-C-Winkel 96° . Entsprechend sind an den Arsenatomen die Fe-As-C-Winkel mit durchschnittlich 116° über den Tetraederwinkel aufgeweitet. Alle übrigen Strukturparameter von II sind normal und recht gut mit denen im isoelektronischen Cuban $[(CO)_3Re-SMe]_4$ [19] vergleichbar. Die Tatsache, dass die Molekülgeometrie von II keine aussergewöhnlichen Details aufweist, ist ein weiteres Indiz dafür, dass weitere Komplexe dieser Art darstellbar sein sollten.

Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Luftausschluss in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Zur kristallographischen Datensammlung diente ein Nonius-CAD4-Diffraktometer, zur Strukturlösung das XRAY-Programmsystem.

Darstellung der Komplexe I

Ia: Zu einer durch Bestrahlung aus 2.2 g (10 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 80 ml THF erzeugten Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ wurden 0.9 g (10 mmol) MeAsH_2 bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aufkondensiert. Nach Auftauen und 30minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen, filtriert und im Hochvakuum bei 30°C vom Lösungsmittel und von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ befreit. Es hinterblieben 1.05 g (37%) verunreinigtes Ia als gelbes Öl.

Ib: Wie Ia aus 2.64 g (10 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 0.9 g (10 mmol) MeAsH_2 . Ausbeute 0.88 g (27%) stärker verunreinigtes Ib als gelbbraunes Öl.

Ic: Wie Ia aus 2.1 g (6 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 1.0 g (11 mmol) MeAsH_2 . Das Absublimieren des $\text{W}(\text{CO})_6$ im letzten Reinigungsschritt musste spektroskopisch verfolgt werden, da Ic bei Raumtemperatur ebenfalls langsam sublimiert. Nach vollständiger Entfernung des $\text{W}(\text{CO})_6$ hinterblieben 0.87 g (35%) gelbes Ic vom Schmp. 25°C . (Gef.: C, 17.22; H, 1.16; W, 44.43. $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_5\text{W}$ ber.: C, 17,33; H, 1.21; W, 44.21%. Molmasse 415.9).

Id: Zu 1.82 g (5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 30 ml Benzol wurden bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs 0.9 g (10 mmol) MeAsH_2 kondensiert. Dann wurde 4 Tage bei 12°C gerührt. Nach Filtration wurden im Hochvakuum bei 10°C möglichst schnell die flüchtigen Komponenten entfernt. Es hinterblieben 1.20 g (92%) nicht ganz lösungsmittelfreies Id als rotes Öl. Beim Versuch der vollständigen Entfernung des Benzols setzte die Umwandlung in II ein.

Ie: 0.86 g (5 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und 1.3 g (14 mmol) MeAsH_2 wurden in 20 ml Cyclohexan oder Benzol gerührt. IR-spektroskopische Reaktionsverfolgung zeigte, dass nach 4 Tagen etwa die Hälfte des $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ abreagiert hatte, aber wegen teilweiser Zersetzung nur etwa 50% Ie gebildet worden waren. Bei längeren Reaktionszeiten konnte keine weitere Anreicherung von Ie erzielt werden. Nach Filtration wurden im Vakuum die Hälfte des Lösungsmittels und überschüssiges MeAsH_2 entfernt und so eine braunrote Lösung von Ie erhalten. Weiteres Einengen führte zu zunehmender Zersetzung.

If: Wie Ie aus 0.7 g (4 mmol) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ und 1.0 g (11 mmol) MeAsH_2 . Die Maximalausbeute an If von etwa 50% war nach 3 Tagen bei 40°C erzielt. Auch hier war das Einengen der roten Lösung auf weniger als die Hälfte nicht ohne stärkere Zersetzung möglich.

Ig: Wie Ie aus 1.71 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 1.8 g (20 mmol) MeAsH_2 in einer Stunde bei 12°C . Der maximale Umsatz betrug 50%. Zersetzungserscheinungen in der hellgelben Reaktionslösung setzen ein, sobald das überschüssige MeAsH_2 im Vakuum entfernt wurde.

Zersetzung der Komplexe I

Die isolierten Komplexe Ia–Id und die Lösungen der Komplexe Ie–If zer-

setzten sich beim Stehenlassen bei Raumtemperatur. Die Zersetzungen verliefen schneller, aber analog, beim Erhitzen der Reaktionslösungen oder beim Erwärmen der isolierten Substanzen in zugeschmolzenen Ampullen. Mit Ausnahme von Id fielen aus den Lösungen dunkle Niederschläge aus, in denen analytisch das betreffende Metall und Arsen und IR-spektroskopisch CO- bzw. NO-Gruppen nachgewiesen wurden. Die Niederschläge waren uneinheitlich, was sich durch ihre IR-Spektren und ihre mit zunehmender Zeit geringer werdende Löslichkeit zeigte. In Lösung bildeten sich aus Ia–Ic und in geringem Masse aus Id die einfachen Metallcarbonyle. Gasförmige Zersetzungsprodukte waren CO, H₂ und bei Ie und If auch MeAsH₂. Bei Ig veränderte sich trotz fortschreitender Zersetzung bei Raumtemperatur das Mengenverhältnis der in Lösung vorhandenen Komponenten Ni(CO)₄, MeAsH₂ und Ig kaum.

μ₃-Methylarsiniden-Komplexe

II: 1.82 g (5 mmol) Fe₂(CO)₉ wurden wie oben beschrieben in 30 ml Benzol in Id umgewandelt. Dann wurde 10 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei die rote Lösung ihre Farbe nicht änderte und nach Aussage der Spektren Id fast vollständig in II überführt wurde. Es wurde zur Trockne eingengt und mit Cyclohexan über eine 4 × 50 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Auf der Säule zersetzte sich ein grosser Teil des gebildeten II. Das Eluat wurde im Vakuum zur Trockne eingengt und aus einem 3/1-Gemisch von Benzol und Hexan umkristallisiert. Ausbeute 0.45 g (37% bezügl. Fe₂(CO)₉) dunkelrote Kristalle von Schmp. 165° C (Zers.), welche II und Benzol im Molverhältnis 4/3 enthalten (vgl. Kristallstrukturanalyse). (Gef.: C, 25.34; H, 1.89; Fe, 23.0. (C₁₆H₁₂As₄Fe₄O₁₂)₄(C₆H₆)₃ ber.: C, 25.18; H, 1.70; Fe, 22.84%. Molmasse gef. 919 (FD-MS); C₁₆H₁₂As₄Fe₄O₁₂ ber. 919.3).

III: (a) Zu einer Lösung von 0.52 g (2.0 mmol) Id in 10 ml Benzol wurden 0.74 g (4.0 mmol) in 3 ml Benzol gelöstes η³-C₃H₅Co(CO)₃ gegeben. Bei Raumtemperatur entwickelten sich innerhalb einer Stunde ca. 45 ml (2 mmol) CO, wobei die Lösung sich braunschwarz färbte und sich ein schwarzer, öligler Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in Cyclohexan aufgenommen. Er wurde über eine 4 × 30-cm Kieselgel-Säule mit einem 5/1-Gemisch von Cyclohexan und Benzol chromatographiert. Es wurde nur eine (schwarze) Fraktion eluiert. Während der Elution färbte sich das Kieselgel vollkommen schwarz. Aus Benzol/Hexan kristallisierten 0.30 g (29%) III, welches sich bei 150° C zersetzt, ohne zu schmelzen.

(b) Zu einer Lösung von 0.52 g (2 mmol) Id in 10 ml Hexan wurden bei Raumtemperatur 0.68 g (2 mmol) in Hexan gelöstes Co₂(CO)₈ gegeben. Es erfolgte sofortige Reaktion unter heftiger Gasentwicklung. Als diese abklang, wurde weiteres Co₂(CO)₈ hinzugefügt. Nach Zugabe von insgesamt etwa 1.4 g (4 mmol) Co₂(CO)₈ war im IR-Spektrum kein Id mehr sichtbar. Die Lösung hatte sich braunschwarz gefärbt und es waren ca. 360 ml (16 mmol) Gas entstanden. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine 4 × 40 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Die erste, mit Hexan eluierte, gelbe Fraktion enthielt II. In der zweiten, mit einem 1/9-Gemisch von Benzol und Hexan eluierten, schwarzen Fraktion befand sich wenig III. Ein erheblicher Teil der aufgetragenen Substanz blieb unlöslich auf der Säule zurück. Aus der eingengten zweiten Fraktion fielen 0.1 g (9.5%) II

aus. (Gef.: C, 23.90; H, 0.61; Co, 23.0; Fe, 10.6; Molmasse 516 (EI-MS).
 $C_{10}H_3AsCo_2FeO_9$, ber.: C, 23.29; H, 0.59; Co, 22.85; Fe, 10.83%; Molmasse
515.8).

Literatur

- 1 W. Hieber und E. Winter, Chem. Ber., 97 (1964) 1037.
- 2 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, Inorg. Chem., 11 (1972) 1609, 1615.
- 3 Y.L. Baay und A.G. MacDiarmid, Inorg. Chem., 8 (1969) 986.
- 4 R. Ball, M.J. Bennett, E.H. Brooks, W.A.G. Graham, J. Hoyano und S.M. Illingworth, Chem. Commun., (1970) 592.
- 5 E.W. Abel und B.C. Crosse, Organometal. Chem. Rev., 2 (1967) 443.
- 6 C.E. Strouse und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 6032.
- 7 P. Umland und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 2809.
- 8 G. Huttner, H.G. Schmid und H. Lorenz, Chem. Ber., 109 (1976) 3741.
- 9 R.D. Feltham und W. Silverthorn, Inorg. Synth. X, (1967) 160.
- 10 R.C. Cookson und F.G. Mann, J. Chem. Soc., (1949) 67.
- 11 G. Huttner, Nachr. Chem. Techn. Lab., 27 (1978) 261.
- 12 F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem., 166 (1979) C5.
- 13 J. Powell in MTP International Review of Science, Bd. 6, S. 309, Butterworth, London, 1972.
- 14 E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 112 (1979) 2347.
- 15 H. Beurich, T. Madach, F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem., 91 (1979) 751; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 18 (1979) 690.
- 16 C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 6 (1967) 1229.
- 17 M. Jacob und E. Weiss, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 263; G. Huttner, G. Mohr, A. Frank und U. Schubert, *ibid.*, 118 (1976) C73.
- 18 vgl. E. Röttinger, A. Trenkle, R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 113 (1980) 1280 sowie darin zitierte Arbeiten.
- 19 W. Harrison, W.C. Marsh und J. Trotter, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1972) 1009.