

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

XLII *. KOHLENMONOXID/ISONITRIL-AUSTAUSCH AN DEN METALLO-ARSANEN $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{AsR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$)

MICHAEL LUKSZA, ULRIKE WANKA und WOLFGANG MALISCH*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 2. Dezember 1983)

Summary

The interaction of $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{AsR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$) (Ia, Ib) with MeNC and t-BuNC leads, with CO -substitution, to the formation of the novel metalloarsanes $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}'\text{NC})\text{W}-\text{AsR}_2$ (c/t -IIIa–IIIId), which are obtained as a mixture of *cis* and *trans* isomer. Treatment of $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{AsMe}_2$ with two equivalents of t-BuNC gives $\text{Cp}(\text{OC})(\text{t-BuNC})_2\text{W}-\text{AsMe}_2$ (IV) with the two isonitrile ligands coordinated *cis* to each other. MeI transforms the metalloarsanes c/t -IIIa, IIIb to the cationic complexes $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}'\text{NC})\text{W}-\text{AsMe}_3]\text{I}$ (c/t -Va, Vb), while $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ transforms IV to $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{t-BuNC})_2\text{W}-\text{AsMe}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Br}$ (c/t -VI). By reaction of c/t -IIIa with the metal carbonyls $\text{Ni}(\text{CO})_4$ and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, arsenido-bridged dinuclear complexes $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{MeNC})\text{W}-\text{AsMe}_2-\text{ML}_n$ ($\text{ML}_n = \text{Ni}(\text{CO})_3, \text{Fe}(\text{CO})_4$) (c/t -VIIa, VIIb) are obtained. In all reactions involving addition to the arseno-function the *cis*-isomer/*trans*-isomer ratio increases. The new arsenic metal compounds are characterized by spectroscopy and elemental analysis.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{AsR}_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$) (Ia, Ib) mit MeNC und t-BuNC führt unter CO -Substitution zur Bildung der neuartigen Metallo-arsane $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}'\text{NC})\text{W}-\text{AsR}_2$ (c/t -IIIa–IIIId), die als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomer anfallen. Die Behandlung von $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{AsMe}_2$ mit zwei Äquivalenten t-BuNC liefert $\text{Cp}(\text{OC})(\text{t-BuNC})_2\text{W}-\text{AsMe}_2$ (IV) mit zueinander *cis*-ständigen Isonitril-Liganden. MeI , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ überführen die Metallo-arsane c/t -IIIa, IIIb, IV in die kationischen Komplexe $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}'\text{NC})\text{W}-\text{AsMe}_3]\text{I}$ (c/t -Va, Vb) und $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{t-BuNC})_2\text{W}-\text{AsMe}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Br}$ (c/t -VI).

* XLI. Mitteil. s. Ref. 1. Diese Ergebnisse sind Teil der Dissertation M. Luksza, Universität Würzburg (1984) und der Zulassungsarbeit U. Wanka, Universität Würzburg (1982).

$\text{BuNC}_2\text{W-AsMe}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{]Br}$ (*c/t*-VI). Umsetzung von *c/t*-IIIa mit den Metallcarbonylen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, liefert die Dimethylarsen-verbrückten Zweikernkomplexe $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{MeNC})\text{W-AsMe}_2\text{-ML}_n$ ($\text{ML}_n = \text{Ni}(\text{CO})_3, \text{Fe}(\text{CO})_4$) (*c/t*-VIIa, VIIb). Bei allen unter Beanspruchung der Arsino-funktion ablaufenden Reaktionen erhöht sich der Anteil des *cis*-Isomeren. Die neuen Arsen-Metallverbindungen werden spektroskopisch und elementaranalytisch charakterisiert.

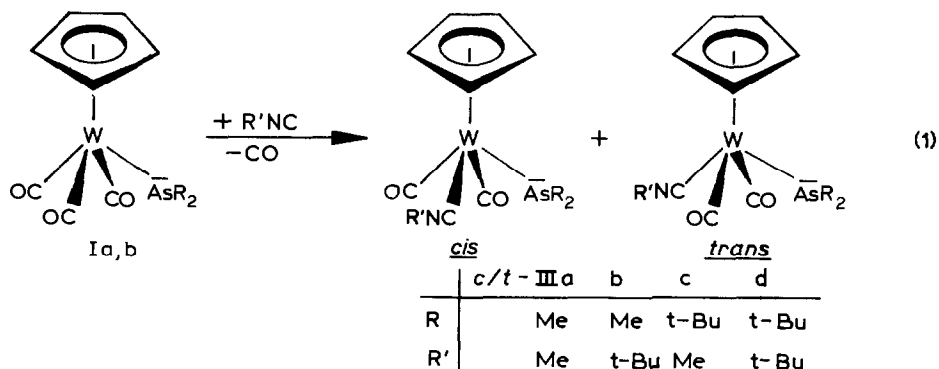
In den Metallo-arsanen $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{M-AsR}_2$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W; R} = \text{Me, t-Bu}$) [2,3] lässt sich ein Kohlenmonoxid-Ligand äusserst leicht durch Trialkylphosphane bzw. Trialkylphosphite substituieren [4,5]. Der $\text{OC/R}_3\text{P}$ -Austausch ($\text{R}' = \text{Me, Et, i-Pr, OMe, OEt}$) erfolgt dabei stereospezifisch in *trans*-Stellung zur σ -gebundenen Dialkylarsino-Gruppierung und erhöht beträchtlich deren Lewis-basischen Charakter [4–6]. Eine weitere CO-Verdrängung durch Phosphordonoren in *trans*- $\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{R}'_3\text{P})\text{M-AsR}_2$ ist weder bei thermischer noch bei photochemischer Aktivierung möglich. In Fortführung dieser Studien zum gezielten Ligandaustausch am Übergangsmetallatom von Metallo-arsanen und dessen Auswirkung auf den Donorcharakter des trivalenten Arsenatoms wurde jetzt die Reaktion der Metalloarsane $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W-AsR}_2$ ($\text{R} = \text{Me, t-Bu}$) mit den Isonitrilen MeNC und t-BuNC untersucht.

Neben der Frage nach der Bildung von Substitutions-Isomeren interessierte uns die Möglichkeit eines mehrfachen OC/RNC -Austauschs bzw. einer Einschlebung des Isonitrils in die Metall-Hauptgruppenelement- σ -Bindung, wie sie an den verwandten Halogeno-, Alkyl- bzw. Aryl-Komplexen $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{M-X}$ ($\text{X} = \text{Hal, Me, C}_6\text{H}_5$) beobachtet wurde [7–11].

I. Präparative Ergebnisse

1. Isonitril-substituierte Metallo-arsane *c/t*-IIIa–IIIc, IV

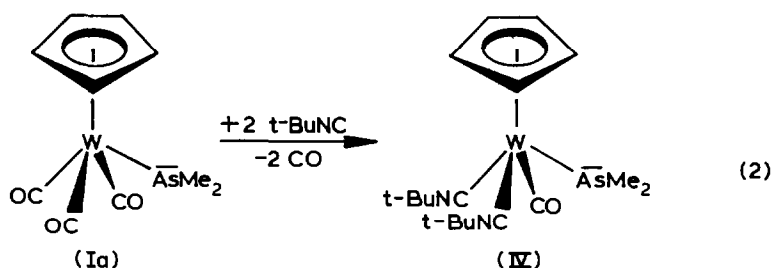
Der Ersatz eines Kohlenmonoxid-Liganden in den Wolframio-arsanen Ia, Ib durch die Isonitrile MeNC (IIa) und t-BuNC (IIb) ist in Benzol bei 25°C innerhalb von 4 h vollständig. Nach Tieftemperaturkristallisation werden die Isonitril-substituierten Metallo-arsane IIIa–IIIc als intensiv gelbe bis gelborange kristalline Feststoffe erhalten.



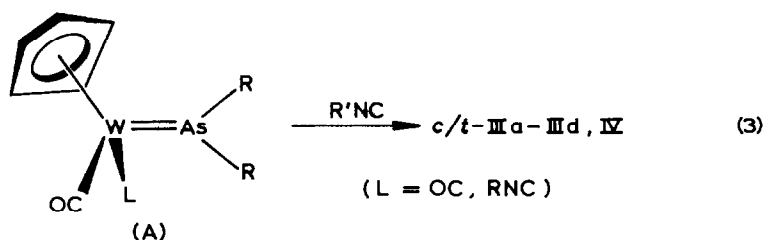
Laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entstehen sie als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomer, deren Verhältnis für die Me_2As -Vertreter 18/82 (*c/t*-IIIa) bzw. 23/77 (*c/t*-IIIb) beträgt.

Für den Fall einer Substitution des Arsens mit dem räumlich anspruchsvolleren *t*-Butyl-Liganden verändert es sich auf 13/87 (*c/t*-IIIc) bzw. 27/73 (*c/t*-IIIId), d. h. der Anteil des *cis*-Isomeren erhöht sich. Dies trifft auch für den Wechsel MeNC/*t*-BuNC zu, was seine Ursache im vergleichsweise höheren σ -Donor/ π -Acceptorverhältnis des *t*-Butylisonitril-Liganden hat, womit eine *trans*-Stellung von Isonitril- und Dialkylarsenido-Ligand aus elektronischen Gründen begünstigt ist [12].

Bei einem Überschuss an Isonitril und erhöhter Reaktionstemperatur (55°C) lässt sich ein zweiter CO-Ligand ersetzen. Es entsteht IV als orangegelber, kristalliner Feststoff, der einheitlich aus dem in Gl. 2 skizzierten Stereoisomer mit zueinander *cis*-ständigen Isonitril-Liganden besteht.



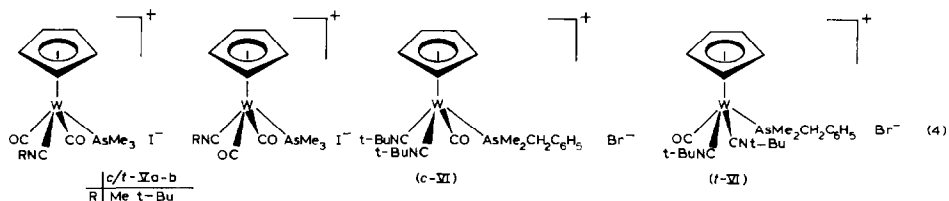
Eine zweifelsfreie Festlegung der Konfiguration am Metall ist anhand des ^1H -NMR-Spektrums möglich (vgl. spektrosk. Befunde). Auffallend ist der ausserordentlich schnelle Ligandaustausch in Gl. 1 und 2, dessen Geschwindigkeit weder von den Alkylsubstituenten am Arsen noch vom Isonitrilreagenz abhängt. Diese Befunde lassen sich als Hinweis auf die intermediäre Ausbildung einer Zwischenstufe A mit Metall-Arsen-Doppelbindung werten, die dann in einem Folgeschritt das Isonitril zum stabilen Endprodukt anlagert.



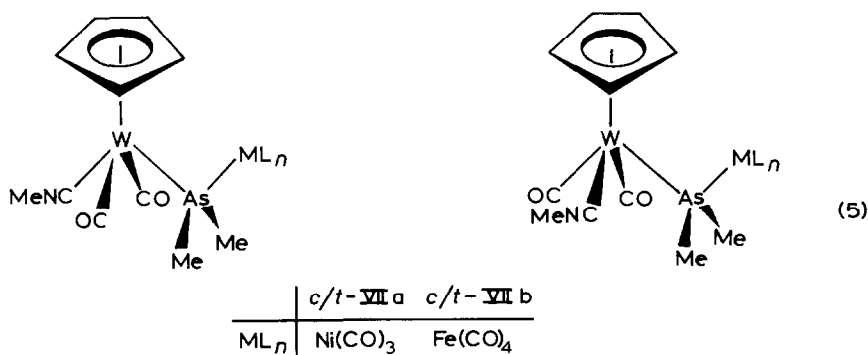
Die Bereitschaft der M=As-Systeme Donoren anzulagern, konnte kürzlich am isolierbaren Vertreter $\text{Cp}(\text{OC})_2\text{W}=\text{As}-t\text{-Bu}_2$ nachgewiesen werden [13]. Ausserdem ergaben IR-Matrixisoliationsstudien, dass auch das Metallo-arsan $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W}-\text{AsMe}_2$ unter CO-Eliminierung eine Doppelbindungs-Einheit ausbilden kann [14]. Wir versuchen z. Zt. die in (3) formulierte Annahme einer primären Bildung von A in (2) und (3) durch kinetische Studien zu belegen.

2. Reaktionen der Metallo-arsane *c/t*-IIIa, IIIb, IV

Die unter 1. dargestellten Metallo-arsane *c/t*-IIIa-IV besitzen mit dem trivalenten Arsenatom ein Zentrum hoher Nucleophilie, das bereitwillig Elektrophile addiert [3,4]. So entstehen aus *c/t*-IIIa, IIIb und MeI in Diethylether bei 25°C bzw. IV und Benzylbromid in Benzol spontan die blassgelben, komplexen Salze *c/t*-Va, Vb und VI.



Die Quartärisierung geeigneter Metallo-arsane eröffnet damit einen einfachen Zugang zu kationischen Halbsandwich-komplexen $[Cp(L)_2(L')(L'')M]^+$ die vier verschiedene Liganden am Metallzentrum tragen. Aus der Umsetzung von *c/t*-IIIa mit $Ni(CO)_4$ bzw. $Fe_2(CO)_9$ in Benzol resultieren nach bekanntem Muster unter CO- bzw. $Fe(CO)_5$ -Eliminierung die Me_2As -verbrückten Zweikernkomplexe *c/t*-VIIa, VIIb als gelbe bzw. orange Kristallpulver [4,15,16].



c/t-Va, Vb, VI und *c/t*-VIIa, VIIb sind gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit deutlich stabiler als die Metallo-arsane *c/t*-IIIa, IIIb, IV. Aufgrund ihres salzartigen Charakters sind *c/t*-Va, Vb, VI nur in den polaren Solventien CH_3CN und CH_3NO_2 löslich, während sich *c/t*-VIIa, VIIb noch in Benzol mässig lösen.

Bemerkenswert ist, dass sowohl das *cis/trans*-Isomerenverhältnis der komplexen Salze in Gl. 4, als auch das der Zweikernkomplexe in Gl. 5 gegenüber dem jeweiligen Ausgangsarsan zugunsten des *cis*-Isomers verschoben ist und zwar um 9% bei *c/t*-Va, 15% bei *c/t*-Vb und 33% bei VI, bei dessen Darstellung von reinem *cis*-IV ausgegangen wird.

Für VIIa beträgt das *cis/trans*-Verhältnis 69/31, für VIIb 64/36. Eine bevorzugte Quartärisierung bzw. Koordination des *cis*-Isomeren der Metallo-arsane scheidet aufgrund der hohen Ausbeuten, eindeutig aus. Da sich in den Temperatur-abhängigen 1H -NMR-Spektren (aufgenommen in Toluol bzw. Diphenylether) von IIIa bis $100^\circ C$ keine Anzeichen für eine unter *cis/cis*- bzw. *cis/trans*-Isomerisierung ablaufende "inverse" Pseudorotation am Metall finden [17], ist die Zunahme des *cis*-Anteils auch nicht auf eine während der Reaktion ablaufende Isomerisierung der Ausgangsverbindung zurückzuführen, sondern Folge der veränderten elektronischen Verhältnisse in den Kationen von Va, Vb, VI bzw. den Zweikernkomplexen VIIa, VIIb. Sie begünstigen eine *trans*-Stellung der um die gleiche *d*-Bahnfunktion des Metalls konkurrierenden Liganden OC und RNC bzw. OC und AsR_2R' . Weitere Untersuchungen sollen klären, ob die Einstellung des beobachteten *cis/trans*-Isomerenverhältnisses intramolekular über eine inverse Pseudorotation am Metall erfolgt

oder ob hierfür primär die Abdissoziation eines RNC- oder OC-Liganden erforderlich ist.

3. Spektroskopische Charakterisierung von *c/t*-IIIa–VIIb

Die Bildung der Metall-Arsenverbindungen *c/t*-IIIa–IIIId, Va–VIIb als Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomer folgt aus den ¹H-NMR-Spektren, die je zwei Sätze von Resonanzen für die Protonen des Cyclopentadienyl-, Dialkyarsenido- und Isonitril-Liganden zeigen. Ihre Zuordnung zu den einzelnen Isomeren wird durch die Tatsache ermöglicht, dass die As-Methyl(*t*-Butyl)-Gruppen des chiralen *cis*-Isomeren diastereotop sind und daher zwei diskrete Signale liefern [17]. Allerdings fällt für den Di(*t*-butyl)arsino-Vertreter IIIc eine der beiden As-*t*-Butyl-Resonanzen des *cis*-Isomeren unter die entsprechende, bedeutend intensivere Singulettresonanz des *trans*-Isomers. Die Konfiguration am Metall von *cis*-IV folgt aus dem ¹H-NMR bei 400 MHz, das sowohl für die *t*-Butyl- als auch die As-Methyl-Protonen jeweils zwei Signale liefert. Gleiches gilt für das aus IV gewonnene komplexe Salz VI, sieht man davon ab, dass eines der beiden Signale der diastereotopen Gruppen *t*-Bu(N) bzw. Me(As) unter den Resonanzen des überwiegenden *cis*-Isomers zu liegen kömmt. In den IR-Spektren der Metallo-arsane *c/t*-IIIa–IIIId, IV erscheinen die $\nu(\text{CN})$ -Banden der Isonitril-Liganden zwischen 2050–2100 cm^{-1} und sind damit gegenüber dem freien Isonitril um ca. 40 (IIIa) bis 80 (IIIb) cm^{-1} niederfrequent verschoben. Der Nachweis von zwei $\nu(\text{CN})$ -Banden für *c/t*-IIIb, IIIId, die Absorption geringerer Intensität und höherer Frequenz wird unter Berücksichtigung der NMR-Daten dem *cis*-Produkt zugeordnet, belegt zusätzlich das Vorliegen eines *cis/trans*-Isomeregemisches. Dies folgt für *c/t*-IIIc, IIIId ausserdem aus dem Auftreten von vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, von denen die beiden intensiveren aufgrund ihres Intensitäts-Verhältnisses $I_{\nu(\text{CO}_s)} : I_{\nu(\text{CO}_{as})} < 1$ [18] dem *trans*-Isomer zuzuordnen sind. Die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen der komplexen Salze *c/t*-Va–VI sind gegenüber dem korrespondierenden Metallo-arsan um ca. 40–50 cm^{-1} ($\nu(\text{CO})$) bzw. 90–110 cm^{-1} ($\nu(\text{CN})$) hochfrequent verschoben. *c/t*-VI zeigt neben einer starken $\nu(\text{CO})$ -Bande, die $\nu(\text{CN}_s)$ - und $\nu(\text{CN}_{as})$ -Absorption mit dem für eine *cis*-Anordnung charakteristischen Intensitätsverhältnis > 1 [18].

Die Arsen-verbrückten Zweikernkomplexe *c/t*-VIIa, VIIb liefern vier Absorptionen im terminalen $\nu(\text{CN})$ - bzw. $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich. Eine Zuordnung zu den beiden Übergangsmetall-einheiten ist unter Berücksichtigung einer hochfrequenten Verschiebung der $\nu(\text{CN})$ - (40–60 cm^{-1}) und $\nu(\text{CO})$ -Banden (20–25 cm^{-1}) des Metallo-arsans infolge Koordination möglich. Die Massenspektren der Metalloarsane *c/t*-IIIa–IIIc bei 70 eV enthalten jeweils den Molpeak in geringer bis mässiger Intensität mit dem geforderten Isotopenmuster. Bei *c/t*-IIIId und IV erscheint als Peak höchster Masse $[\text{M} - \text{t-BuNC}]^+$. Dieses Bruchstück verliert zunächst eine Arsen-ständige *t*-Butyl-Gruppe, anschliessend werden die Carbonyl-einheiten eliminiert. Für *c/t*-IIIc beobachtet man zunächst die Eliminierung eines CO-Liganden, der sich nacheinander die Abspaltung einer *t*-Butylgruppe, des Isonitril-Liganden und der zweiten Kohlenmonoxid-Einheit anschliesst. Im Falle von *c/t*-IIIa, IV stellt das Ion $[\text{Cp}(\text{OC})(\text{NC})\text{WAs}]^+$ das stabilste metallhaltige Bruchstück dar. Für *c/t*-VIIa, VIIb entspricht der Peak höchster Masse dem Ion $[\text{Cp}(\text{OC})_2(\text{MeNC})\text{WAsMe}_2]^+$, das wie *c/t*-IIIa fragmentiert wird.

TABELLE 1
 SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER NEUEN ARSEN-METALLVERBINDUNGEN

Verbindung	Lsg.-mittel	¹ H-NMR (δ in ppm)	IR (ν in cm^{-1})		$\nu_s(\text{CO})$	Lsg. mittel
			$\nu(\text{CN})$	$\nu_s(\text{CO})$		
c/ <i>t</i> -IIIa	C ₆ H ₆	4.90/4.87 (s, 5H, H ₅ C ₅), 2.67/2.52 (s, 3H, H ₃ CN), 1.52 (s, 3H, H ₃ CAs), 1.48 (s, 3H, H ₃ CAs)/1.72 (s, 6H, H ₃ CAs)	2108/2108 (w, br) ^a	1934/1934 (s) ^a	1880/1880 (vs)	Pentan
c/ <i>t</i> -IIIb	C ₆ H ₆	4.90/4.87 (s, 5H, H ₅ C ₅), 1.14/1.10 (s, 9H, H ₃ CCN), 1.62 (s, 3H, H ₃ CAs), 1.57 (s, 3H, H ₃ CAs)/1.90 (s, 6H, H ₃ CAs)	2090/2048 (w, br)	1934/1934 (s) ^a	1878/1878 (vs) ^a	Pentan
c/ <i>t</i> -IIIc	C ₆ H ₆	5.00/5.04 (s, 5H, H ₅ C ₅), 2.54 ^a /2.54 (s, 3H, H ₃ CN), 1.72 ^a (s, 9H, H ₃ CCAAs)/1.67 (s, 18H, H ₃ CCAAs)	2118/2118 (w, br) ^a	1933/1924 (s)	1861/1870 (vs)	Pentan
c/ <i>t</i> -IIId	C ₆ H ₆	5.14/5.02 (s, 5H, H ₅ C ₅), 1.27/1.10 (s, 9H, H ₃ CCN), 1.61 (s, 9H, H ₃ CCAAs), 1.65 (s, 9H, H ₃ CCAAs)/1.65 (s, 18H, H ₃ CCAAs)	2090/2045 (w, br)	1931/1922 (s)	1878/1868 (vs)	Pentan
IV ^b	Toluol-d ₈	5.09 (s, 5H, H ₅ C ₅), 1.73 (s, 3H, H ₃ CAs), 1.70 (s, 3H, H ₃ CAs), 1.35 (s, 9H, H ₃ CCN), 1.33 (s, 9H, H ₃ CCN)	2039 (w, br, $\nu_s(\text{CN})$) 1933 (w, br, $\nu_{as}(\text{CN})$)		1862 (vs)	Pentan

c/ <i>t</i> -Va	CD ₃ CN	5.83/5.68 (s, 5H, H ₅ C ₅), 3.87/3.75 (s, 3H, H ₃ CN), 1.71/1.78 (s, 9H, H ₃ CAs)	2220/2220 (w) ^a	1983/1983 (s) ^a	1902/1902 (vs) ^a	CH ₃ CN	
c/ <i>t</i> -Vb	CD ₃ CN	5.83/5.67 (s, 5H, H ₅ C ₅), 1.57 ^a /1.57 (s, 9H, H ₃ CCN), 1.77/1.80 (s, 9H, H ₃ CAs)	2160/2160 (w) ^a	1981/1981 (s) ^a	1904/1904 (vs) ^a	CH ₃ CN	
c/ <i>t</i> -VI	CD ₃ NO ₂	7.41/7.41 (m, 5H, H ₅ C ₅), 5.47/5.41 (s, 5H, H ₅ C ₅), 1.67 (s, 9H, H ₃ CCN), 1.65 (s, 9H, H ₃ CCN)/1.78 (s, 18H, H ₃ CCN), 3.44/3.49 s, 2H, H ₂ CAs), 1.74 (s, 3H, H ₃ CAs)/1.56 (s, 3H, H ₃ CAs), 1.66 (s, 6H, H ₃ CAs)	2142/2142 (w, ν_2 (CN)) ^a 2100/2100 (m, ν_{as} (CN)) ^a		1875/1875 (s) ^{a,c}	1875/1875 (s) ^{a,c}	CH ₃ CN
c/ <i>t</i> -VIIa	C ₆ H ₆	4.87/4.86 (s, 5H, H ₅ C ₅), 2.70/2.37 (s, 3H, H ₃ CN), 1.60 (s, 3H, H ₃ CAs), 1.55 (s, 3H, H ₃ CAs)/1.79 (s, 6H, H ₃ CAs)	2140/2140 (s) ^a	2049/2049 (s) ^a , 1984/1984 vs) ^a , 1968/1968 (vs) ^a 1958/1958 (vs) ^a	1898/1898 (vs) ^a [Ni(CO) ₃] ^c [Cp(OC) ₂ W]	Pentan	
c/ <i>t</i> -VIIb	C ₆ H ₆	4.94/5.00 (s, 5H, H ₅ C ₅), 2.72/2.29 (s, 3H, H ₃ CN), 1.87 (s, 3H, H ₃ CAs), 1.79 (s, 3H, H ₃ CAs)/2.70 (s, 6H, H ₃ CAs)	2162/2162 (s)	2057/2057 (w) ^a , 2025/2025 (vs) ^a , 1919/1919 (vs, br) ^a 1954/1954 (vs) ^a	1886/1886 (s) ^a [Fe(CO) ₄] ^c	C ₆ H ₆	

^a Identische Lage der ν (CO)- bzw. ν (CN)-Banden bzw. ¹H-NMR-Resonanzen von *cis*- und *trans*-Isomer. ^b Signal der diastereotopen Methylgruppe überlagert. ^c ν (CO).
^d Gemessen bei 400 MHz.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt. $^1\text{H-NMR}$: Varian T 60 und Bruker Cryospec WM 400. IR: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 283. Massenspektren: Varian MAT CH 7. Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare, unkorrigiert). Ausgangsmaterialien: MeNC [19], *t*-BuNC [20], $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W-AsMe}_2$ [3], $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W-As-t-Bu}_2$ [2] und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [21] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

1. *Dicarbonyl*(η^5 -*cyclopentadienyl*)*dimethylarsino*(*methylisonitril*)*wolfram*(II) (*c* / *t*-IIIa)

Zu einer intensiv gerührten Lösung von 1075 mg (245 mmol) $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W-AsMe}_2$ (Ia) in 25 ml Benzol werden bei 25°C 130 mg (317 mmol) MeNC (IIa), gelöst in 5 ml des gleichen Solvens, getropft. Es tritt heftige CO-Entwicklung ein. Nach 4 h wird das Lösungsmittel, sowie überschüssiges Isonitril i. Vak. abgezogen. Der feste Rückstand wird in 15 ml Pentan/Toluol (3/1) aufgenommen und IIIa nach Tieftemperaturkristallisation bei -78°C isoliert.

Ausb. 834 mg (75%). Gelber kristalliner Feststoff. Schmp. 102–103°C. Gef.: C, 28.90; H, 3.45; N, 2.94. Molmasse 451 (MS, bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{AsNO}_2\text{W}$ (451.01) ber.: C, 29.29; H, 3.13; N, 3.11%.

2. *t*-Butylisonitril-*dicarbonyl*(η^5 -*cyclopentadienyl*)(*dimethylarsino*)*wolfram*(II) (*c* / *t*-IIIb)

Analog zu 1. lassen sich aus 1212 mg (2.77 mmol) Ia und 299 mg (3.60 mmol) *t*-BuNC (IIb) 636 mg (47%) gelbes *c*/*t*-IIIb gewinnen.

Schmp. 50–53°C. Gef.: C, 34.17; H, 4.30; N, 2.75. Molmasse 493 (MS, bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{AsNO}_2\text{W}$ (493.09) ber.: C, 34.10; H, 4.09; N, 2.84%.

3. *Di*(*t*-butyl)*arsino-dicarbonyl*(η^5 -*cyclopentadienyl*)(*methylisonitril*)*wolfram*(II) (*c* / *t*-IIIc)

Aus 351 mg (0.67 mol) $\text{Cp}(\text{OC})_3\text{W-As-t-Bu}_2$ (Ib) und 36 mg (0.88 mol) IIa werden nach 6 h 809 mg (86%) gelboranges *c*/*t*-IIIc erhalten.

Schmp. 84–86°C. Gef.: C, 37.85; H, 4.68; N, 2.17. Molmasse 535 (MS, bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{AsNO}_2\text{W}$ (535.12) ber.: C, 38.15; H, 4.90; N, 2.62%.

4. *Di*(*t*-butyl)*arsino*-(*t*-butylisonitril)*dicarbonyl*(η^5 -*cyclopentadienyl*)*wolfram*(II) (*c* / *t*-IIIId)

Aus 496 mg (0.95 mmol) Ib und 88 mg (1.06 mmol) IIb werden nach 6 h 471 mg (86%) orangerotes *c*/*t*-IIIId isoliert.

Schmp. 81–83°C. Gef.: C, 42.37; H, 6.31; N, 2.85. Molmasse 494 (MS, bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{AsNO}_2\text{W}$ (577.26) ber.: C, 41.61; H, 5.59; N, 2.43%.

5. *Bis*(*t*-butylisonitril)*carbonyl*(η^5 -*cyclopentadienyl*)(*dimethylarsino*)*wolfram*(II) (IV)

Die Umsetzung von 439 mg (100 mmol) Ia mit 249 mg (3.00 mmol) IIb bei 55°C liefert nach 3 h 262 mg (48%) orangegelbes IV.

Schmp. 68–70°C. Gef.: C, 39.28; H, 5.19; N, 4.98. Molmasse 548 (MS, bez. auf ^{184}W). $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{AsN}_2\text{OW}$ (548.22) ber.: C, 39.44; H, 5.33; N, 5.11%.

6. *Dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*trimethylarsan(methylisonitril)wolfram(II)-iodid* (*c/t-Va*) und *t-Butylisonitril-dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*trimethylarsan-wolfram(II)-iodid* (*c/t-Vb*)

Zu einer Lösung von 381 mg (0.84 mmol) *c/t-IIIa*/327 mg (0.66 mmol) *c/t-IIIb*, in 10 ml Et₂O, werden unter Rühren bei Raumtemp. 156 mg (1.10 mmol)/160 mg (1.13 mmol) MeI, gelöst in 5 ml des gleichen Solvens, getropft. Es fällt sofort ein blassgelber Niederschlag von *c/t-Va*/ *c/t-Vb* aus, der nach weiteren 2 h Rühren abgefrittet und nacheinander zweimal mit je 5 ml Benzol, Et₂O und Pentan gewaschen und anschliessend i. Vak. getrocknet wird.

Ausb. 468 mg (94%)/386 mg (92%). Gelbes/blassgelbes Pulver. Schmp. 138°C/161°C. Gef.: C, 24.35/28.20; H, 2.95/3.62; N, 2.40/2.24. C₁₂H₁₇AsINO₂W (593.0)/C₁₅H₂₃AsINO₂W (635.0) ber.: C, 24.31/28.37; H, 2.89/3.65; N, 2.36/2.20%.

7. *Benzyldimethylarsan-bis(t-butylisonitril)carbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*wolfram(II)-bromid* (*c/t-VI*)

Analog zu 6. ergeben 314 mg (0.57 mmol) V und 287 mg (1.67 mmol) Benzylbromid in 20 ml Benzol nach 3 h 332 mg (81%) blassgelbes *c/t-VI*.

Schmp. 147°C. Gef.: C, 41.33; H, 5.00; N, 3.58. C₂₅H₃₇AsBrN₂OW (721.2) ber.: C, 41.75; H, 5.04; N, 3.89%.

8. *Tricarbonyl*{ [*dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*(methylisonitril)wolframio*] *dimethylarsino*} *nickel(0)* (*c/t-VIIa*)

Zu einer intensiv gerührten Lösung von 164 mg (0.96 mmol) Ni(CO)₄ in 10 ml Benzol tropft man 332 mg (0.90 mmol) *c/t-IIIa* gelöst in 10 ml des gleichen Solvens. Es setzt unmittelbar CO-Entwicklung ein. Man rührt weitere 12 h, zieht dann das Lösungsmittel und überschüssiges Ni(CO)₄ i. Vak. ab, nimmt den festen Rückstand in 10 ml Pentan/Toluol (4/1) auf und friert bei -78°C aus.

Ausb. 312 mg (68%). Gelbes mikrokristallines Pulver. Schmp. 113–115°C. Gef.: C, 27.06; H, 2.42; N, 1.97. MS (451 [M – Ni(CO)₃]⁺ bez. auf ¹⁸⁴W). C₁₄H₁₄AsN-NiO₃W (593.75) ber.: C, 28.32; H, 2.38; N, 2.36%.

9. *Tetracarbonyl*{ [*dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*methylisonitrilwolframio*] *dimethylarsino*} *eisen(0)* (*c/t-VIIb*)

252 mg (0.61 mmol) *c/t-IIIa*, gelöst in 10 ml Benzol, werden zu einer intensiv gerührten Suspension von 220 mg (0.61 mmol) Fe₂(CO)₉ in 10 ml des gleichen Lösungsmittels getropft. Es ist mässige CO-Entwicklung zu beobachten. Man lässt weitere 12 h rühren, frittet dann Unlösliches ab, engt das Filtrat i. Vak. bis zur Trockene ein und wäscht den Rückstand dreimal mit je 5 ml handwarmem Pentan.

Ausb. 237 mg (67%). Orangefarbenes, mikrokristallines Pulver. Schmp. 121–123°C. Gef.: C, 28.76; H, 2.12; N, 1.97. MS (451 [M – Fe(CO)₄]⁺, bez. auf ¹⁸⁴W). C₁₅H₁₄AsFeNO₆W (618.90) ber.: C, 29.11; H, 2.28; N, 2.26%.

Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeiten mit Sachmitteln. Der BASF, Ludwigshafen sei für eine Chemikalienspende gedankt. Unser Dank gilt ausserdem Frau Dr. G. Lange für die

Aufnahme der Massenspektren, Frau U. Neumann für die Durchführung der analytischen Bestimmungen, sowie Herrn Dr. W. von der Saal für die Aufnahme des 400 MHz-Spektrums.

Literatur

- 1 R. Maisch, M. Barth und W. Malisch, *J. Organomet. Chem.*, 260 (1984) C35.
- 2 W. Malisch, M. Luksza, W.S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 1580.
- 3 W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rössner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3318.
- 4 (a) W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, *J. Organomet. Chem.*, 133 (1977) C21; (b) W. Malisch und R. Janta, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 221; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 212.
- 5 M. Luksza und W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- 6 W. Malisch, R. Janta und G. Künzel, *Z. Naturforsch. B* 34 (1979) 599. R. Janta, K. Fiederling, U. Difloe, M. Luksza und W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- 7 R. Adams, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 169.
- 8 E.S. Botten, M. Decker, G.R. Knox und G.G. Robertson, *Chem. Ind.*, (1969) 327.
- 9 N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 337.
- 10 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *Bull. Soc. Chem. Jap.*, 43 (1976) 143.
- 11 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 717.
- 12 L. Malatesta und F. Bonati, *Isocyanid Complexes of Metals*, Wiley Interscience, New York 1969.
- 13 M. Luksza, S. Himmel und W. Malisch, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 418; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 416.
- 14 K.A. Mahmoud, A.J. Rest, M. Luksza, K. Jörg und W. Malisch, *Organometallics*, im Druck.
- 15 P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3842.
- 16 R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3910.
- 17 J.W. Faller und A.S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1550.
- 18 (a) A.R. Manning, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 651; (b) W. Beck, I. Melnikoff und R. Stahl, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3721.
- 19 R.E. Schuster, J.E. Scott und J. Casanova Jr., *Org. Synth., Coll. Vol.*, 5 (1973) 772.
- 20 G.W. Gokel, R.P. Widera und W.P. Weber, *Org. Synth.*, 55 (1976) 96.
- 21 G. Brauer, *Handbuch der Präp. Anorg. Chem.*, Bd. 3, 1827 Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1981.