

Journal of Organometallic Chemistry, 66 (1974) 103–110
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherland

DAS KOMPLEXCHEMISCHE VERHALTEN VON NATRIUMDIMETHYL- DITHIOARSINAT GEGENÜBER METALLEN NIEDRIGER OXYDATIONSSTUFE

EKKEHARD LINDNER und HANS-MARTIN EBINGER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Universität Tübingen (Deutschland)

(Eingegangen den 12. Juni 1973)

Summary

The monomeric tetracarbonyl(dithioarsinato)-manganese and -rhenium complexes $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) are obtained by reaction of $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ or $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ with $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. When warmed in a high vacuum these complexes eliminate one mole CO per metal atom. An axial CO-group is exchanged by reaction with pyridine. The structures of the new compounds are discussed on the basis of their ^1H NMR, mass, IR and Raman spectra.

Zusammenfassung

Die monomeren Tetracarbonyl(dimethyldithioarsinato)-mangan- und -rhenium-Komplexe $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) erhält man durch Umsetzung von $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ oder $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ mit $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diese spalten beim Erwärmen in Hochvakuum ein Mol CO/Metallatom ab. Bei der Einwirkung von Pyridin lässt sich eine axiale CO-Gruppe austauschen. Die Strukturen der neuen Komplexe werden mit Hilfe ihrer ^1H -NMR-, Massen-, IR- und Raman-Spektren diskutiert.

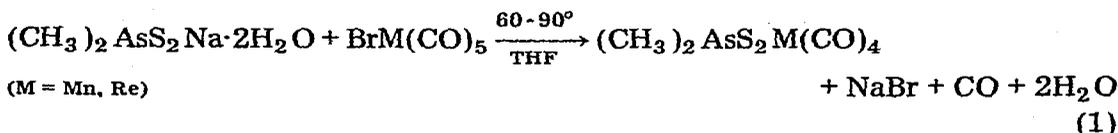
Einleitung

In zahlreichen früheren Publikationen [1 - 8] haben wir uns eingehend mit dem komplexchemischen Verhalten von Diorganyl-mono- und -dithio-phosphinaten gegenüber Metallen in niedrigen Oxydationsstufen befasst. Hierbei wurde über die Darstellung von monomeren und dimeren Komplexen des Typs $\text{R}_2\text{PSXM}(\text{CO})_4$ bzw. $[\text{R}_2\text{PSXM}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl-, Arylrest}$; $\text{X} = \text{O}, \text{S}$; $\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$) berichtet und deren Reaktivität gegenüber ein- und zwei-zähligen Liganden beschrieben. Das Dimerisierungsbestreben der monomeren Verbindungen $\text{R}_2\text{PSXM}(\text{CO})_4$ nimmt unter Abspaltung von einem Mol CO/Metallatom von $\text{X} = \text{S}$ zu $\text{X} = \text{O}$ deutlich zu. In Fortführung dieser Arbeiten unter-

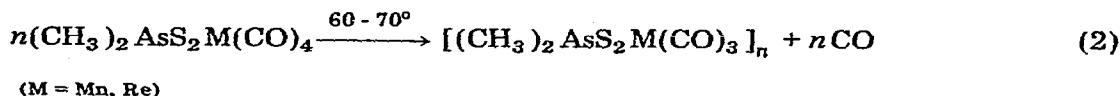
suchten wir jetzt auch das Verhalten von Natriumdithioarsinat gegenüber $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und $\text{BrRe}(\text{CO})_5$. Über Dithioarsinato-Komplexe von Metallen in höheren Oxydationsstufen liegen bereits Ergebnisse anderer Autoren [9 - 11] vor.

Resultate und Diskussion

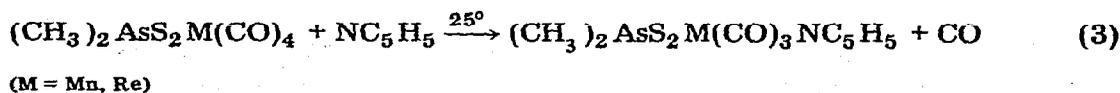
Wird die Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ bzw. $\text{BrRe}(\text{CO})_5$ unter CO-Druck in dickwandigen Einschlussrohren unter Verwendung von THF als Lösungsmittel vorgenommen, so bilden sich bei 60 bzw. 90° fast ausschliesslich die monomeren, sublimierbaren Tetracarbonyl(dithioarsinato)-Komplexe des Mangans und Rheniums:



Der CO-Druck ist auf das gemäss Gl. (1) freiwerdende Kohlenoxid zurückzuführen. Arbeitet man unter Normaldruck, so lassen sich neben öligen Zersetzungsprodukten nur sehr schwer isolierbare Tricarbonylstufen der formalen Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_3]_n$ nachweisen. Letztere erhält man jedoch in guten Ausbeuten beim Erwärmen von $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_4$ im Hochvakuum:



Die hier erstmals dargestellten ein- und mehrkernigen Dithioarsinato-Komplexe erweisen sich allgemein als instabiler als ihre niedrigeren Phosphorhomologen. So neigen die monomeren $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_4$ -Komplexe, besonders im Falle des Mangans, schon unter äusserst milden Bedingungen zur CO-Eliminierung, sodass ihre säulenchromatographische Reinigung nicht gelingt. Die Labilität der Dithioarsinato-Komplexe zeigt sich auch bei der Umsetzung mit Triphenylphosphin. Hier bilden sich keine CO-Substitutionsprodukte, vielmehr entstehen Triphenylphosphinsulfid und nicht näher untersuchte Zersetzungsprodukte. $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ kann dünnschichtchromatographisch abgetrennt und analytisch identifiziert werden. Dagegen verläuft die Substitution mit Pyridin ohne Schwierigkeiten bereits bei Raumtemperatur:



In Tabelle 1 sind die charakteristischen Eigenschaften der monomeren, mehrkernigen und substituierten Dithioarsinato-Komplexe von Mangan und Rhenium miteinander verglichen. Von den monomeren Komplexen $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_4$ (M = Mn, Re) erhält man keine Schmelzpunkte, da weit unterhalb der Schmelztemperatur CO-Eliminierung eintritt.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TMS als

TABELLE 1

CHARAKTERISTISCHE EIGENSCHAFTEN DER DITHIOARSINATO-KOMPLEXE $R_2AsS_2M(CO)_4$, $[R_2AsS_2M(CO)_3]_n$ UND $R_2AsS_2M(CO)_3NC_5H_5$ ($R = CH_3$; $M = Mn, Re$)

Verbindung	Farbe	Schmelzpunkt (°C)	Löslichkeit
$R_2AsS_2Mn(CO)_4$	gelborange	—	gut löslich in halog. Kohlenw.,
$R_2AsS_2Re(CO)_4$	farblos	—	schlecht lösl. in n-Hexan
$R_2AsS_2Mn(CO)_3NC_5H_5$	gelb	99	
$R_2AsS_2Re(CO)_3NC_5H_5$	farblos	153 unter Zers.	
$[R_2AsS_2Mn(CO)_3]_n$	orangebraun	Zers. 150	mässig löslich in Aceton,
$[R_2AsS_2Re(CO)_3]_n$	farblos	161 unter Zers.	schwer löslich in allen org. Solv.

Standard) weist zwei Protonensignale auf. Während der Peak bei 1.96 ppm für die Methylprotonen verantwortlich ist, kann das Signal bei 4.5 ppm auf die Protonen des Kristallwassers zurückgeführt werden. In den Komplexen $(CH_3)_2AsS_2M(CO)_4$ ($M = Mn, Re$) wird das 1H -NMR-Signal der Methylprotonen gegenüber dem freien Liganden nur unwesentlich nach niedrigeren Feldern verschoben (vgl. Tab. 1). Im Falle der pyridinsubstituierten Verbindungen $(CH_3)_2AsS_2M(CO)_3NC_5H_5$ ($M = Mn, Re$) beobachtet man hingegen zwei Peaks im Bereich der Methylprotonen, was sich auf die durch die Zweizähnigkeit bedingte starre Fixierung des Dithioarsinat-Liganden zurückführen lässt. Das Signal der Protonen der sich auf der Pyridinseite des AsS_2Re -Vierrings befindenden Methylgruppe ist durch die Abschirmung des durch den Pyridin-Liganden hervorgerufenen Anisotropiekegels nach höherem Feld verschoben (vgl. Tab. 2). Das Integrationsverhältnis beträgt jeweils genau 1/1.

Der monomere Bau der Tetracarbonyl(dimethyldithioarsinato)metall-Komplexe wurde am Beispiel von $(CH_3)_2AsS_2Re(CO)_4$ massenspektroskopisch bewiesen. Der Molekülpeak erscheint bei m/e 468 bzw. 466. Für jedes rheniumhaltige Bruchstück treten entsprechend den beiden Isotopen ^{185}Re und ^{187}Re zwei Peaks auf. Vom Molekülpeak ausgehend tritt die erwartete schrittweise CO-Eliminierung ein, der teilweise eine Abspaltung von Methylgruppen überlagert ist (vgl. Tab. 3). Die weitere Fragmentierung des Dithioarsinat-Liganden erfolgt erst nach der Eliminierung der vierten CO-Gruppe.

Diskussion der IR- und Raman-Spektren

In Tabelle 4 sind einige wichtige IR- und Raman-Frequenzen des Liganden $(CH_3)_2AsS_2Na \cdot 2H_2O$ und der monomeren Komplexe $(CH_3)_2AsS_2M(CO)_4$

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER METHYLPROTONEN IM LIGANDEN $R_2AsS_2Na \cdot 2H_2O$ UND IN DEN KOMPLEXEN $R_2AsS_2M(CO)_4$ bzw. $R_2AsS_2M(CO)_3NC_5H_5$ ($M = Mn, Re$; $R = CH_3$; STANDARD TMS)

Verbindung	Chemische Verschiebung δ (ppm)
$R_2AsS_2Na \cdot 2H_2O$	1.96
$R_2AsS_2Mn(CO)_4$	2.12
$R_2AsS_2Re(CO)_4$	2.10
$R_2AsS_2Mn(CO)_3NC_5H_5$	2.12 und 1.39
$R_2AsS_2Re(CO)_3NC_5H_5$	2.12 und 1.48

TABELLE 3

CHARAKTERISTISCHE PEAKS IM MASSENSPEKTRUM VON $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$

<i>m/e</i>	Zuordnung
468, 466	$[\text{M}]^+$
440, 438	$[\text{M}-\text{CO}]^+$
412, 410	$[\text{M}-2\text{CO}]^+$
397, 395	$[\text{M}-2\text{CO}-\text{CH}_3]^+$
384, 382	$[\text{M}-3\text{CO}]^+$
369, 367	$[\text{M}-3\text{CO}-\text{CH}_3]^+$
356, 354	$[\text{M}-4\text{CO}]^+$
326, 324	$[\text{AsS}_2\text{Re}]^+$
307, 305	$[\text{S}_2\text{Re}(\text{CO})_2]^+$
279, 277	$[\text{S}_2\text{ReCO}]^+$
251, 249	$[\text{ReS}_2]^+$
219, 217	$[\text{ReS}]^+$
187, 185	$[\text{Re}]^+$
105	$[(\text{CH}_3)_2\text{As}]^+$
75	$[\text{As}]^+$

(M = Mn, Re) vergleichend zusammengefasst unter besonderer Berücksichtigung der Schwingungen des C_2AsS_2 -Tetraeders, des AsS_2M -Vierrings und der $\text{M}(\text{CO})_4$ -Gruppierungen. Ausserdem wurden die CH_3 -Valenz- und Deformationsschwingungen zugeordnet, welche in den üblichen Erwartungsbereichen absorbieren. Eindeutig gelang die Festlegung von $\nu_{\text{as}}(\text{AsC}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{AsC}_2)$ bei 626 und 605 cm^{-1} sowie $\nu_{\text{as}}(\text{AsS}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{AsS}_2)$ bei 460 und 434 cm^{-1} . Die auf die symmetrischen AsC_2 - und AsS_2 -Valenzschwingungen zurückzuführenden, jeweils längerwelligen Banden sind nämlich im Raman-Spektrum polarisiert, die kürzerwelligen, welche $\nu_{\text{as}}(\text{AsC}_2)$ und $\nu_{\text{as}}(\text{AsS}_2)$ entsprechen, dagegen depolarisiert. Die hier getroffenen Zuordnungen sind damit weitergehend als in einer bereits früher erschienenen Arbeit [10]. Damit war es auch möglich, die AsC_2 - und AsS_2 -Valenzschwingungen in den monomeren Dithioarsinato-Komplexen des Mangans und Rheniums aufzufinden. Es fällt auf, dass sich die Lage von $\nu_{\text{as}}(\text{AsS}_2)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{AsS}_2)$ im komplexgebundenen gegenüber dem freien Liganden in Übereinstimmung mit den Dithiophosphinato-Komplexen nur geringfügig ändert. Das AsS_2 - π -System wird also kaum gestört. Die im Falle von $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Mn}(\text{CO})_4$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ beobachteten, sehr schwachen Absorptionen bei 280 bzw. 250 cm^{-1} sind möglicherweise auf Metall-Schwefel-Valenzschwingungen zurückzuführen (vgl. Tab. 4). Im 5μ -Bereich sind die IR-Spektren denjenigen der schon früher beschriebenen Dithiophosphinato-Komplexe [2] weitestgehend an die Seite zu stellen und durch vier scharfe CO-Absorptionen charakterisiert. Die CO-Gruppen stehen erwartungsgemäss in *cis*-Position (C_{2v} -Symmetrie). Damit transformieren sich die C-O-Valenzschwingungen nach den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = 2A_1 + B_1 + B_2$, wobei die axialen CO-Gruppen in der x-Achse liegen und die zweizählige Achse mit der z-Achse identisch ist. Bezüglich der schwachen π -Acceptorereigenschaften lässt sich das $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2$ -Anion durchaus mit dem R_2PS_2 -System vergleichen.

Die IR-Spektren von $[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_3]_n$ (M = Mn, Re) sind im Bereich endständiger CO-Gruppen durch 3 starke Banden charakterisiert. Intensität und Frequenzdifferenz sprechen für *cis*-ständige CO-Reste (vgl. Tab. 5). Die ebenfalls aufgefundenen As-S-Valenzschwingungen geben jedoch keinen

TABELLE 4

CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMAN-FREQUENZEN(cm^{-1}) VON $(\text{CH}_3)_2\text{As}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ UND DER KOMPLEXE $(\text{CH}_3)_2\text{As}_2\text{M}(\text{CO})_4$ (M = Mn, Re)

$(\text{CH}_3)_2\text{As}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$(\text{CH}_3)_2\text{As}_2\text{Mn}(\text{CO})_4$		$(\text{CH}_3)_2\text{As}_2\text{Re}(\text{CO})_4$		Zuordnung
IR	Raman	IR	Raman	IR	Raman	
<i>fest/KBr</i>	<i>Lsg./H₂O</i>	<i>fest/KBr</i>	<i>Festkörper</i>	<i>fest/KBr</i>	<i>Festkörper</i>	
3004ss		—		3027ss		$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2990ss		2930ss		2936ss		$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2910ss		<i>Lsg./CCl₄</i>		<i>Lsg./CCl₄</i>		$\nu(\text{C}-\text{O})$
		2092m (A ₁)		2118m (A ₁)		
		2014sst (B ₁)		2007sst (B ₁)		
		1998st (A ₁)		1988st (A ₁)		
		1960st-sst (B ₂)		1949st-sst (B ₂)		
		<i>fest/KBr</i>		<i>fest/KBr</i>		
1405m		1412s		1410s-m		$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
1265s-m		1265ss		1268ss		$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
		<i>Nujol</i>				
912m	927s	908s	928s	910s-m	929(Sch)	$\rho(\text{CH}_3)$
879st	914st	862s	914s	866s	914st	$\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$
		664m		585m-st	573s	
		630m-st		564s	564ss	
621m	626m(dp)	616m-st (B ₁)	—	622s-m (B ₁)	624s-m	$\nu_{\text{as}}(\text{AsC}_2)$
609m	605sst(p)	602s-m(A ₁)	—	600s-m (A ₁)	604st	$\nu_{\text{s}}(\text{AsC}_2)$
468st	460s-m(dp)	444s (B ₂)	—	440s (B ₂)	—	$\nu_{\text{as}}(\text{AsS}_2)$
429m	434sst(p)	413s (A ₁)	—	432s (A ₁)	435st	$\nu_{\text{s}}(\text{AsS}_2)$
		280ss	—	<i>Nujol</i>		
222m				260ss		$\nu(\text{MS}_2)$
						$\delta(\text{AsC}_2)$

TABELLE 5

$\nu(\text{C-O})$ - UND $\nu(\text{As-S})$ -VALENZSCHWINGUNGEN (cm^{-1}) DER MEHRKERNIGEN DITHIOARSINATO-KOMPLEXE $[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_3]_n$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{As-S})$	Phase
$[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Mn}(\text{CO})_3]_n$	2008st	418s	fest/KBr
	1931sst (br)	398s	
$[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_n$	2022st	448s	fest/KBr
	1930sst	420s	
	1895sst	396s	

Anhaltspunkt dafür, ob sie wie die Dithiophosphinato-Komplexe dimer gebaut sind. Infolge der Schwerlöslichkeit kommt möglicherweise auch eine polymere Verknüpfung in Frage.

Die Substitutionsreaktion mit Pyridin gehorcht streng dem *trans*-Effekt. In den Monomeren $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_4$ wird nämlich auf Grund der IR-Spektren von $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_3\text{NC}_5\text{H}_5$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) tatsächlich eine axiale CO-Gruppe gegen Pyridin ausgetauscht. Die restlichen CO-Moleküle besitzen auf Grund von Intensität und Frequenzdifferenz wiederum *cis*-Position (Punktgruppe C_s). Ihre Valenzschwingungen transformieren sich somit nach den irreduziblen Darstellungen $\Gamma = 2A' + A''$. Auch hier kann die kurzwellige Schwingung bei ca. 440 cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{AsS}_2)$, die längerwellige bei ca. 400 cm^{-1} dagegen $\nu_{\text{s}}(\text{AsS}_2)$ zugeschrieben werden.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Reaktionen werden unter Luftausschluss mit N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung der monomeren Komplexe $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_4$ erfolgte in dickwandigen Einschlussrohren von ca. 60–90 ml Inhalt.

(1) *Tetracarbonyl(dimethyldithioarsinato)rhenium*. 530 mg (1.30 mMol) $\text{BrRe}(\text{CO})_5$, 293 mg (1.30 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 50 ml THF bringt man in ein Einschlussrohr. Nach Einfrieren des Reaktionsgemisches mit flüsigem N_2 schmilzt man das Einschlussrohr im Hochvakuum ab, taut wieder auf

TABELLE 6

$\nu(\text{C-O})$ -, $\nu_{\text{as}}(\text{AsS}_2)$ - UND $\nu_{\text{s}}(\text{AsS}_2)$ -VALENZSCHWINGUNGEN (cm^{-1}) DER SUBSTITUTIONSVERBINDUNGEN $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$; $\text{L} = \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)

Verbindung	$\nu(\text{C-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{AsS}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{AsS}_2)$	Phase
$(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}$	2011st-sst (A')	446s (A'')	401s (A')	fest/KBr
	1923sst (A')			
	1910sst (A'')			
	2025st (A')			Lsg./ CHCl_3
	1941st (A')			
1920st (A'')				
$(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_3\text{L}$	2018st (A')	441s (A'')	400s (A')	fest/KBr
	1915sst (A')			
	1895(Sch) (A'')			
	2024st (A')			Lsg./ CHCl_3
	1918sst (A')			
1906(Sch) (A'')				

und erwärmt 4 Stdn. auf 90° . Man kühlt das Reaktionsgefäß wieder ab, öffnet es, filtriert vom ausgefallenem NaBr (D4) und engt das schwach grünlich gefärbte Filtrat bis zur Trockne ein. Auf diese Weise erhält man kristallines $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$. Ausbeute ca. 90%. Die Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum bei $60\text{--}70^\circ$ liefert farbloses, analysenreines $(\text{CH}_3)_3\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ in ca. 3–5 proz. Ausbeute. (Gef.: C, 15.63; H, 1.43; Re, 40.06; S, 13.18. Mol.-Gew. massenspektroskop. bezogen auf ^{187}Re , 468. $\text{C}_6\text{H}_6\text{AsO}_4\text{ReS}_2$ ber.: C, 15.41; H, 1.29; Re, 39.84; S, 13.72%; Mol.-Gew., 467.36).

(2) *Tetracarbonyl(dimethyldithioarsinato)mangan*. Vorschrift analog (1). Einwaage: 430 mg (1.56 mMol) $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und 321 mg (1.56 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Na}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Reaktionstemperatur 60° , Reaktionszeit: 4 Stdn. Das erhaltene rotorange Produkt besteht im wesentlichen aus $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Mn}(\text{CO})_4$ und wenig $[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Mn}(\text{CO})_3]_n$. Durch Sublimation bei $50\text{--}65^\circ$ an einen auf -30° gekühlten Sublimationsfinger erhält man $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Mn}(\text{CO})_4$ in geringer Ausbeute (ca. 1%) (Gef.: C, 21.76; H, 2.11; S, 19.81. $\text{C}_6\text{H}_6\text{AsMnO}_4\text{S}_2$ ber.: C, 21.44; H, 1.79; S, 19.08%).

(3) $[(\text{CH}_3)_2\text{Re}(\text{CO})_3]_n$. Erwärmt man $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ auf $60\text{--}70^\circ$ im Hochvakuum, so sublimieren nur ca. 3–5% der Verbindung. Der Rückstand wird mit wenig Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute 90%. (Gef.: C, 14.02; H, 1.59; Re, 42.24; S, 14.57. $\text{C}_5\text{H}_6\text{AsO}_3\text{ReS}_2$ ber.: C, 13.67; H, 1.37; Re, 42.38; S, 14.59%).

(4) $[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Mn}(\text{CO})_3]_n$. Vorschrift analog (3). Die Verbindung wird mit CHCl_3 gewaschen. Ausbeute 75%. (Gef.: C, 19.76; H, 2.04; S, 20.65. $\text{C}_5\text{H}_6\text{AsMnO}_3\text{S}_2$ ber.: C, 19.49; H, 1.96; S, 20.81%).

(5) *Pyridintricarbonyl(dimethyldithioarsinato)rhenium*. 350 mg (0.74 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ werden in 30 ml CCl_4 gelöst und mit einem ca. 10 proz. Überschuss an Pyridin versetzt. Das Gemisch wird 3 Stdn. bei 25° gerührt. Beim anschliessenden Abziehen des Lösungsmittels kristallisiert die farblose Verbindung aus. Sie wird auf einer Fritte gut mit Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute ca. 85%. (Gef.: C, 23.43; H, 2.19; N, 2.64; S, 12.15; Mol.-Gew. osmometr. in CH_2Cl_2 , 525.3. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{AsNO}_3\text{ReS}_2$ ber.: C, 23.16; H, 2.13; N, 2.70; S, 12.36%; Mol.-Gew., 518.45).

(6) *Pyridintricarbonyl(dimethyldithioarsinato)mangan*. 292 mg (0.75 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Mn}(\text{CO})_4$ (es wurde das unsublimierte Rohprodukt aus (4) eingesetzt) werden in 30 ml CH_2Cl_2 mit einem ca. 10 proz. Überschuss an Pyridin bis zur abklingenden CO-Entwicklung bei 25° gerührt (ca. 3 Stdn.). Man engt die Lösung ein und fällt den gelben Komplex mit Petroläther aus. Ausbeute 80%. (Gef.: C, 31.03; H, 2.92; N, 3.70; S, 16.83; Mol.-Gew. osmometr. in CH_2Cl_2 , 387. $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{AsMnNO}_3\text{S}_2$ ber.: C, 31.02; H, 2.86; N, 3.61; S, 16.56%. Mol.-Gew., 387.18).

(7) *Umsetzung von $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$* . $(\text{CH}_3)_2\text{AsS}_2\text{Re}(\text{CO})_4$ und eine äquimolare Menge von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ werden 3 Stdn. in 30 ml Benzol bei 25° gerührt. Anschliessend wird das Lösungsmittel abgezogen und das anfallende Produkt dünnschichtchromatographisch auf Kieselgel mit CHCl_3 als Laufmittel aufgetrennt. Es bilden sich mehrere Phasen. Bei der zweiten handelt es sich um $\text{SP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, das mit THF vom Adsorptionsmittel abgelöst wird. Ausbeute ca. 30%. (Gef.: C, 73.36; H, 5.24; S, 10.57. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{PS}$ ber.: C, 73.44; H, 5.13; S, 10.89%).

(8) $^1\text{H-NMR}$ -, Massen-, IR- und Raman-Spektren. Zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren diente ein Gerät der Firma Varian MAT GmbH, Bremen, Modell A 60. Für das Massenspektrum wurde ein Massenspektrometer, Modell CH-4B, ebenfalls der Firma Varian verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-12 Gitterspektrographen aufgenommen. Die Registrierung der Raman-Spektren erfolgte mit einem Coderg Spektrometer, Modell PH 1 mit Spectra-Physics He-Ne-Laser.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemische Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) C57.
- 2 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, **29** (1971) 283.
- 3 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *Z. Naturforsch. B*, **26** (1971) 854.
- 4 E. Lindner und K.-M. Matejcek, *J. Organometal. Chem.*, **34** (1972) 195.
- 5 E. Lindner und H. Berke, *J. Organometal. Chem.*, **39** (1972) 145.
- 6 E. Lindner und H. Berke, *Z. Naturforsch. B*, **27** (1972) 767.
- 7 E. Lindner und H.-M. Ebinger, *J. Organometal. Chem.*, **47** (1973) 133.
- 8 E. Lindner und H.-M. Ebinger, *Z. Naturforsch. B*, **28** (1973) 113.
- 9 M. Förster, H. Hertel und W. Kuchen, *Angew. Chem.*, **82** (1970) 842; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **9** (1970) 811.
- 10 A.T. Casey, N.S. Ham, D.J. Mackey und R.L. Martin, *Aust. J. Chem.*, **23** (1970) 1117.
- 11 W. Kuchen, M. Förster, H. Hertel und B. Höhn, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 3310.