

Preliminary communication

KOMPLEXCHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

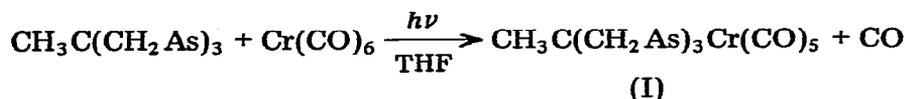
XXXIX\*. METALLCARBONYL- UND METALLNITROSYLCARBONYL-  
 KOMPLEXE EINES ORGANOCYCLOTRIARSANS

JOCHEN ELLERMANN\* und HORST SCHÖSSNER

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Erlangen-Nürnberg, D8520 Erlangen,  
 Egerlandstrasse 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. August 1976)

Vor kurzem hatten wir über die Synthese des ersten all-*cis*-Organocyclotriarsans 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan, CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub> [2], berichtet. Löst man äquimolare Mengen dieses Organocyclotriarsans und Chromhexacarbonyl in THF und bestrahlt die Lösung mit UV-Licht, so erhält man in geringen Ausbeuten 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-pentacarbonyl-chrom (I).



Der Komplex (I), der in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln gut löslich ist, fällt aus Petroläther nach vierwöchigem Stehen bei -20°C in kleinen, orangefarbenen, luftempfindlichen Kristallen an. Die Zusammensetzung der Verbindung ist durch Elementaranalyse und vor allem durch das Massenspektrum (Tabelle 1) gesichert. Die IR- und Raman-spektroskopischen Daten finden sich in Tabelle 2.

Das Massenspektrum (bez. auf <sup>52</sup>Cr) der Verbindung I, die sich im Direkt-einlass bereits bei 25—35°C unzersetzt verdampfen lässt, zeigt die für Metallcarbonyl-Komplexe charakteristische, primäre, stufenweise Abspaltung von CO aus dem Molekülion bis schliesslich CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub>Cr (*m/e* 346) entsteht, das als intensitätsstärkstes, chromhaltiges Ion auftritt.

Das Molekülion des Liganden besitzt die grösste Intensität; es fragmentiert ähnlich wie das nicht komplexgebundene CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub> [2]. Eine Konkurrenzreaktion zur CO-Abspaltung lässt sich für die CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>*n*</sub>-Fragmente nicht beobachten; dies spricht für eine vergleichsweise grosse Stabilität des Cyclo-triarsangerüsts.

Die IR- und Raman-Spektren (Tabelle 2) weisen die für einen Komplex der Zusammensetzung CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>As)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>5</sub> zu erwartenden Absorptionen des

\*XXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE 1

MASSENSPEKTRUM VON  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$  (SCHLÜSSELIONEN)(Direkteinlass  $30^\circ\text{C}$ , Ionenquellentemperatur  $120^\circ\text{C}$ )

Ion	<i>m/e</i>	rel. Int.	Ion	<i>m/e</i>	rel. Int.
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^+$	486	9	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3]^+$	294	100
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_4]^+$	458	5	$\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3^+$	279	19
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^+$	430	6	$\text{As}_3\text{Cr}]^+$	277	9
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_2]^+$	402	9	$\text{As}_3^+$	225	44
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})]^+$	374	17	$\text{As}_2\text{Cr}]^+$	202	8
$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}]^+$	346	47	$\text{AsCr}^+$	127	3

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE IR- UND RAMAN-ABSORPTIONEN VON  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$  (in  $\text{cm}^{-1}$ )

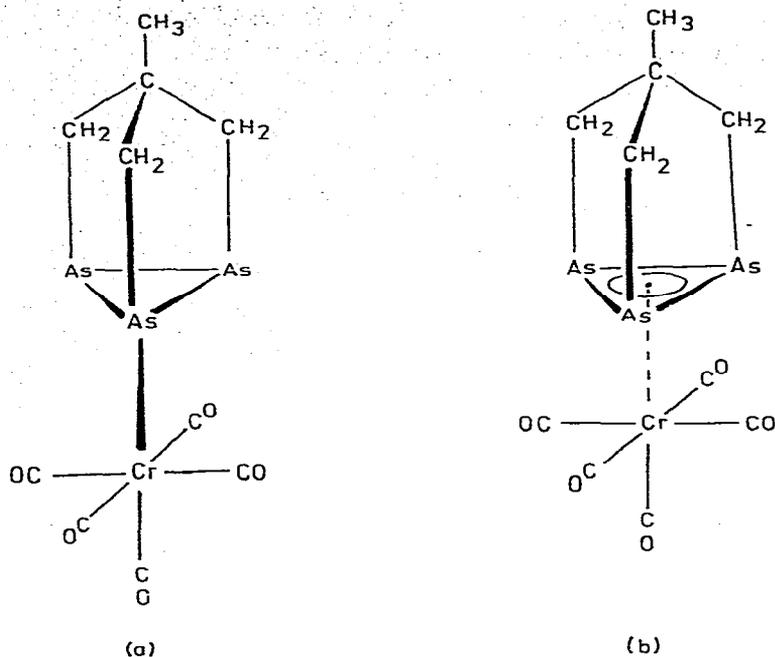
Zuordnung	IR		Raman fest	
	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	KBr		
$\nu(\text{CO})$	$A_1$	2070 m	2070 m-st	2065 m
	$B_1$	1990 s(Sch)	1990 (Sch)	1985 sst
	$E$	1950 sst	1960 (Sch)	1968 s-m
	$A_1$	1905 ss(Sch)	1925 sst	1929 m
			1890 (Sch)	1907 s-m
$\delta(\text{CrCO})$	$A_1$	668 m-st	670 m-st	677 m
	$E$	652 m-st	646 st	645 s
	$B_1$		615 s	631 s
$\nu(\text{AsC})$			615 s	625 s
$\delta(\text{CrCO})$	$E$	550 s	548 s	548 ss
	$B_2$		532 s ?	530 ss
	$E$	518 s		
$\nu(\text{CrC})$	$A_1$			475 m
	$E$	455 s-m	459 m	
	$B_1$			407 (Sch)
	$A_1$	396 ss		398 m
$\nu(\text{AsAs})$			310 s	316 sst
				301 s-m
				273 m
				216 sst
$\delta(\text{As}_3)$				216 sst
$\nu(\text{CrAs}) ? A_1$				158 m

$\text{AsCr}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeders (Punktgruppe  $C_{4v}$ ;  $4\nu(\text{CO}) [2A_1 + B_1 + E]$ ,  $6\delta(\text{CrCO}) [A_1 + B_1 + B_2 + 3E]$ ,  $4\nu(\text{CrC}) [2A_1 + B_1 + E]$ ,  $1\nu(\text{CrAs}) [A_1]$ ) auf. Von diesen sind die Schwingungen der Rassen  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  und  $E$  Raman-aktiv und die der Rassen  $A_1$  und  $E$  IR-aktiv. Hinsichtlich der Schwingungen des  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Restes besteht eine sehr gute Übereinstimmung mit den Schwingungsspektren von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{PH}_3$  [3],  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  [4, 5] und  $(\text{CH}_3\text{As})_5[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$  [6]. Bei der Komplexbildung spalten erwartungsgemäss einige Ligandenbanden (Symmetrierniedrigung von  $C_{3v}$  bzw.  $C_3$  nach  $C_s$ ) auf. Die Schwingungen des  $\text{As}_3$ -Dreiringes [2] finden sich zu höheren Wellenzahlen verschoben.

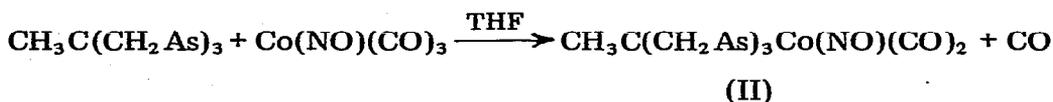
Massen-, IR- und Raman-Spektrum lassen für I die Struktur (a) oder (b) erwarten. Zwischen beiden Strukturen kann schwingungsspektroskopisch nicht unterschieden werden, da der Gesamtkomplex bestenfalls  $C_s$ -Symmetrie besitzt.

Weitere NMR-spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen sollen hier eine Klärung für den gelösten und festen Zustand des Komplexes bringen.

Setzt man  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$  in THF mit überschüssigem Nitrosyl-tricarbonyl-



kobalt um, so erhält man überraschenderweise nur den Komplex II, d.h. der Ligand wirkt wiederum lediglich monometallisch.



II ist in THF, Benzol und Petroläther gut löslich. Das IR-Spektrum (KBr):  $2\nu(\text{CO})$  2030 st, 1970 st  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{NO})$  1750 sst  $\text{cm}^{-1}$  entspricht den Erwartungen für eine  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$ -Gruppierung [7].

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre aufgeführt.

1. *4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan-pentacarbonylchrom (I)*. 260 mg (0.88 mMol)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$  und 195 mg (0.88 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  werden in 20 ml THF gelöst und unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Nach 6 Stdn. hat sich die Lösung intensiv gelb gefärbt; das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand zur weitgehenden Abtrennung des in Benzol weniger löslichen Liganden mit 10 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Das Benzol wird wieder abgezogen und der Rückstand zur Abtrennung des  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 20 ml Petroläther gelöst. Die Lösung bleibt 4 Wochen bei  $-20^\circ\text{C}$  stehen, wobei sich kleine, orange-farbene Kristalle abscheiden. Sie werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 40 mg (9%). Von eventuell mit auskristallisierenden, farblosen  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$  müssen sie u.U. manuell abgetrennt werden. Fp.  $110\text{--}116^\circ\text{C}$ . Versuche,

I auf säulenchromatographischem Wege von unumgesetztem  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$  und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  abzutrennen, führten bisher nicht zum Erfolg.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$  (Gef.: C, 24.96; H, 1.82; Mol.-Gew. massenspektrometrisch 486 bez. auf  $^{52}\text{Cr}$ .  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{As}_3\text{Cr}$  ber.: C, 24.69; H, 1.85%; Mol.-Gew. 485.9).

2. *4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptannitrosyl-dicarbonyl-kobalt (II)*. In ein Schlenkrohr werden ca. 1 g (5.8 mMol)  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  einkondensiert und dazu 160 mg (0.54 mMol)  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$  in 20 ml THF gegeben. Man rührt 40 Stdn. bei Raumtemperatur, zieht anschliessend das Lösungsmittel und überschüssiges  $\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_3$  im Vakuum ab, nimmt mit Benzol auf und filtriert. Man engt das Filtrat ein und filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Ausbeute 25 mg (10%) orangefarbenes Pulver.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\text{Co}(\text{NO})(\text{CO})_2$  (Gef.: C, 19.15; H, 2.48; N, 3.78.  $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{NAs}_3\text{Co}$  ber.: C, 19.53; H, 2.06; N, 3.18%).

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e.V., Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Farbwerke Hoechst A.G. danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 J. Ellermann und H.A. Lindner, Z. Naturforsch., im Druck.
- 2 J. Ellermann und H. Schössner, Angew. Chem., 86 (1974) 646; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 601.
- 3 C. Jeanne, R. Pince und R. Poilblanc, Spectrochim. Acta, 31A (1975) 819.
- 4 R.A. Brown und G.R. Dobson, Inorg. Chim. Acta, 6 (1972) 65.
- 5 F.R. Young III, R.A. Levenson, M.N. Memering und G.R. Dobson, Inorg. Chim. Acta, 8 (1974) 61.
- 6 P.S. Elmes und B.O. West, Coord. Chem. Rev., 3 (1968) 279.
- 7 W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber., 96 (1963) 1643.