

## CYCLOPENTADIENYLVERBINDUNGEN DES VIERBINDIGEN ARSENS UND ANTIMONS

PETER JUTZI \* und MANFRED KUHN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, D-8700 Würzburg, Am Hubland (B.R.D.)*

(Eingegangen den 2. Februar 1979)

### Summary

Cyclopentadienyldialkyl-arsines and -stibines react with pentacarbonyltetrahydrofuran-chromium and -tungsten to give the corresponding pentacarbonylchromium and -tungsten complexes; with methyl iodide the corresponding iodides are formed. The influence of the quaternisation of the Vb element on the structure of the cyclopentadiene system and its dynamic behaviour is described on the basis of  $^1\text{H}$  NMR data.

### Zusammenfassung

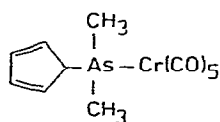
Cyclopentadienyldialkylarsine und -stibine reagieren mit Pentacarbonyltetrahydrofuran-chrom und -wolfram zu den Komplexen I–VI; mit Methyljodid werden die Salze VII–IX gebildet. Der Einfluss der Quarternisierung des Vb-Elementes auf die Struktur und das dynamische Verhalten im Cyclopentadien-System wird anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Daten beschrieben.

---

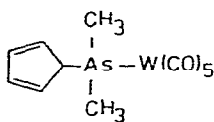
In den letzten Jahren haben wir Cyclopentadienylverbindungen von Vb-Elementen näher untersucht [1]. Hierbei zeigten sich interessante Befunde bezüglich der Struktur dieser Substanzen, welche durch das jeweilige Vb-Element und die weiteren elementständigen Liganden stark beeinflusst wird. Unsere bisherigen Untersuchungen waren im Falle der Arsen- und Antimonverbindungen auf solche Species beschränkt, in denen das Vb-Element dreibindig vorlag. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese von einigen Cyclopentadienylverbindungen mit vierbindigem Arsen- bzw. Antimonatom. Des weiteren beschreiben wir, wie sich der Übergang von den drei- zu den vierbindigen Vb-Elementen auf die Eigenschaften und auf die Bindungsverhältnisse in der Cyclopentadienyl-Element-Einheit auswirkt.

## Synthesen

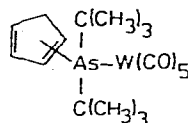
Trialkylarsine und -stibine können über ihr freies Elektronenpaar als Elektronendonormoleküle fungieren und als Liganden in Übergangsmetall-Komplexen eingebaut werden. Dies gilt auch für die von uns beschriebenen Cyclopentadienyldialkylarsine und -stibine [2,3], wie wir durch Umsetzung mit den Pentacarbonyl-Tetrahydrofuran-Komplexen von Chrom und Wolfram zeigen konnten. Nach diesem Verfahren haben wir die Verbindungen I–VI dargestellt. Der nachträgliche Einbau in einen bereits vorgebildeten Arsenkomplex ist



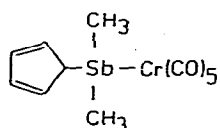
I



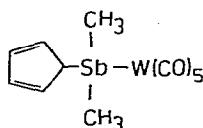
II



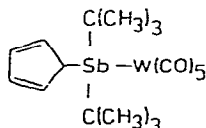
III



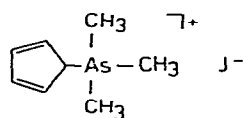
IV



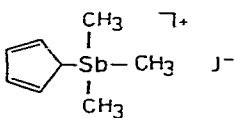
V



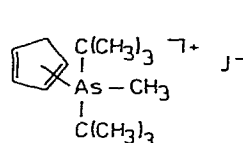
VI



VII

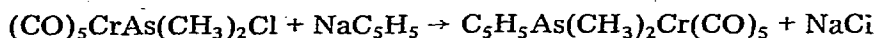


VIII



IX

ebenfalls möglich. So ist beispielsweise die Chlor–Arsen-Bindung im Chlordimethylarsin-pentacarbonylchrom [4] noch so reaktiv, dass bei Umsetzung mit Natriumcyclopentadienid der Komplex I gebildet werden kann:



(1)

Die Komplexbildung hat eine bemerkenswerte Stabilitätserhöhung im Vergleich zu den freien Liganden zur Folge. Während Cyclopentadienylarsine und -stibine äusserst empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit und des weiteren auch recht thermolabil sind, können die Komplexe bei Raumtemperatur teilweise mehrere Stunden ohne Zersetzungserscheinungen an der Luft gelagert werden. Da vor allem bei höheren Temperaturen auch hier langsame Zersetzung eintritt, empfiehlt sich eine längere Lagerung bei tieferen Temperaturen unter Inertgasatmosphäre. Bei Raumtemperatur stellt Verbindung I eine hellgelbe Flüssigkeit dar, Verbindung II ist von wachsartiger Konstitution; die

Komplexe III—VI liegen in kristalliner Form vor.

Erwartungsgemäss führt die Umsetzung der Cyclopentadienyldialkylarsine und -stibine mit Methyljodid zu einer Quarternisierung am Vb-Element, wobei die Verbindungen VII, VIII und IX entstehen. Auch hier schlägt sich die Inanspruchnahme des freien Elektronenpaares in einer merklichen Stabilitätserhöhung nieder. Die Arsonium- und Stiboniumsalze sind relativ stabil, an Luft treten Veränderung im Aussehen und in der Oberflächenstruktur erst nach einigen Minuten ein. Während sich IX in leicht polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Schwefelkohlenstoff löst, sind VII und VIII auch in stark polaren Solventien wie Acetonitril oder Nitromethan nicht löslich. Das Salz VII geht lediglich in Arsenrichlorid und Dimethylsulfoxid, das Salz VIII nur in Dimethylsulfoxid in Lösung (VIII reagiert mit Arsenrichlorid).

### Bindungsverhältnisse anhand $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Untersuchungen

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (siehe Tabelle 1) bestätigen eindeutig die für die Verbindungen I—IX aufgeführten Strukturen. Während III und IX in Form der beiden verschiedenen Vinylisomeren vorliegen, sind in allen anderen Verbindungen die Vb-Elemente allylisch an den Cyclopentadienring fixiert. Allylisomere von Cyclopentadienyl-Element-Verbindungen sind dynamische Moleküle aufgrund von sigmatropen Umlagerungen der jeweiligen Elementgruppierungen. Von besonderem Interesse war für uns die Frage, wie die Bindung an ein Übergangsmetall die Geschwindigkeit der Umlagerung von Vb-Elementen beeinflusst.

Der Vergleich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des freien Cyclopentadienyldimethylarsins [2] mit den Spektren der Komplexe I und II lässt klar erkennen, dass sich die Beanspruchung des freien Elektronenpaares am Arsen in einer Anhebung der Aktivierungsenergie für die Metallotropie niederschlägt. Während die vier olefinischen Protonen des Cyclopentadienyldimethylarsins bei Raumtemperatur aufgrund der metallotropen Prozesse ein ausgemittelttes Signal ergeben, sind sie im Falle der Komplexe I und II Anlass für zwei Signalgruppen (AA'BB'-Teil), wie man es für ein auf die  $^1\text{H-NMR}$ -Skala bezogenes statisches Molekül erwartet. Allerdings zeigen die temperaturabhängigen Spektren von I und II, dass diese Komplexe bei höheren Temperaturen zu sigmatropen Umlagerungen befähigt sind. Wie Fig. 1 demonstriert, verbreitet sich das Allylsignal von I ab  $90^\circ\text{C}$  und verschwindet allmählich, eine Äquivalenz aller Ringprotonen ist jedoch selbst bei  $140^\circ\text{C}$  noch nicht feststellbar. Eine Ausmittlung der fünf Ringprotonen in I wird erst bei Temperaturen oberhalb  $170^\circ\text{C}$  erreicht; sie erfolgt beim unkomplexierten Cyclopentadienyldimethylarsin etwa bei  $110^\circ\text{C}$  [5]. Die freie Aktivierungsenergie für die Arsenwanderung in I lässt sich etwa auf  $19.5 \pm 1$  kcal/Mol abschätzen; hierbei wurde die Signalverbreiterung des X-Teils im Temperaturbereich um  $100^\circ\text{C}$  nach der Eyring-Gleichung ausgewertet. Für das Cyclopentadienyldimethylarsin konnte durch exakte Linienform-Analyse ein Wert  $\Delta G_{300}^\ddagger = 16.05 \pm 0.2$  ermittelt werden [5]. Beim Vergleich der Spektren von I und II zeigt sich, dass der Austausch von Chrom gegen Wolfram auf das dynamische Verhalten praktisch keinen Einfluss hat.

Im Gegensatz zu den beiden Komplexen I und II lässt sich für III keine Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zwischen  $-80$  and  $140^\circ\text{C}$  feststellen. Dies ist damit zu erklären, dass in III ebenso wie im unkomplexier-



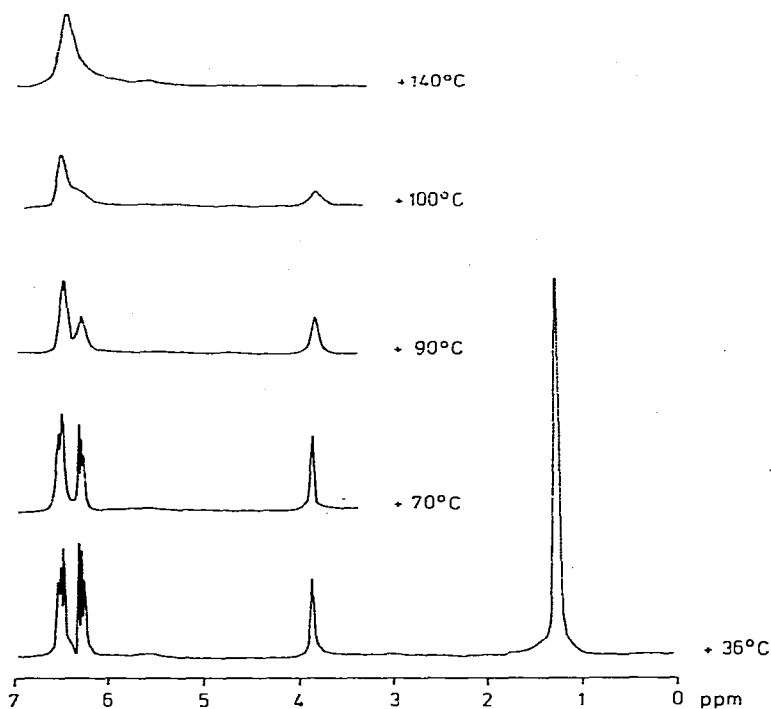


Fig. 1. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von I.

ten Cyclopentadienyldi-*t*-butyl-arsin [1] das Arsenatom an ein vinyliches Kohlenstoffatom gebunden ist und somit keine sigmatropen Umlagerungen eingehen kann. Nach dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegt etwa ein 6/4-Gemisch der statischen Vinylisomeren vor.

Den Arsenverbindungen I, II und III entsprechen nach der Summenformel die Antimonverbindungen IV, V und VI; in der Struktur und im dynamischen Verhalten zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede. Schon bei Raumtemperatur unterliegen die Antimonkomplexe schnellen sigmatropen Umlagerungen, was sich in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren jeweils durch ein ausgemitteltetes Resonanzsignal für alle Cyclopentadienprotonen zu erkennen gibt. Es gelingt jedoch, diese dynamischen Prozesse bei tieferen Temperaturen soweit einzufrieren, dass für allyl- und vinylständige Protonen getrennte Signale erscheinen (siehe Fig. 2).

Das unterschiedliche dynamische Verhalten und die zum Teil verschiedenartige Struktur der Arsen- und Antimonkomplexe sind nicht unerwartet, wenn man die Verhältnisse bei den jeweiligen nichtkomplexierten Verbindungen zugrunde legt.

Vergleichbare Befunde erhält man aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der Cyclopentadienylarsonium- und -stiboniumsalze VII, VIII und IX. Verbindung VIII zeigt bei Raumtemperatur ein Spektrum, wie man es bei schnell ablaufenden dynamischen Prozessen erwartet. In Verbindung VII liegt dagegen ein AA'BB'X-Spektrum vor, wie es für ein starres  $5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Element-System typisch ist. Auch hier beweisen die temperaturabhängigen Spektren, dass bei höheren Temperaturen metallotrope Umlagerungen stattfinden; diese sind allerdings von irrever-

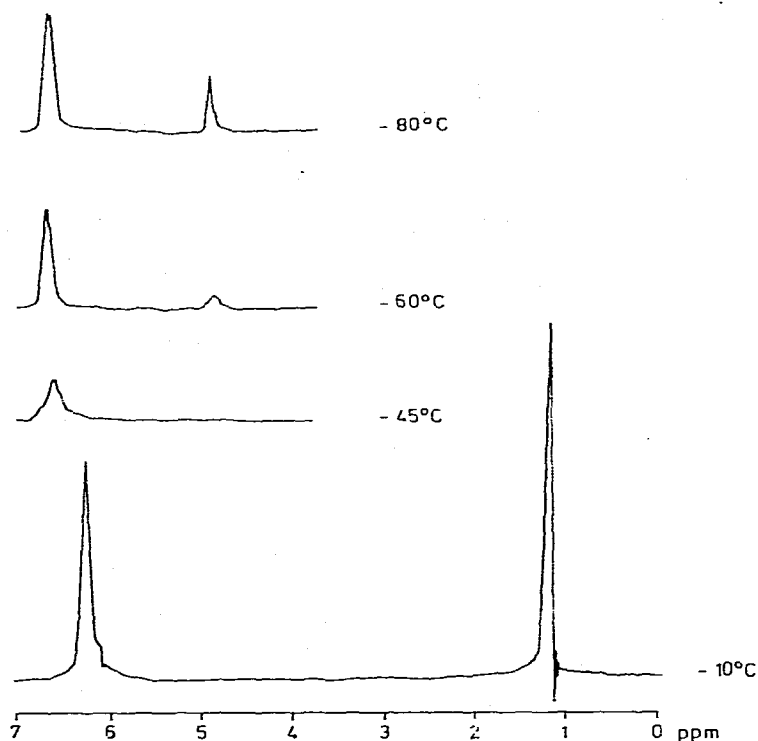


Fig. 2. Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von IV.

siblen Prozessen (Zersetzung) begleitet. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von IX bestätigt schliesslich, dass auch in diesem Molekül der Di-*t*-butylarsinoligand an ein vinylishes Kohlenstoffatom gebunden ist.

DNMR-Untersuchungen an Pentamethylcyclopentadienyl-Verbindungen des vierbindigen Phosphors haben gezeigt, dass derartige Verbindungen bei höheren Temperaturen bis hin zu ihrer Zersetzung als rein statische Moleküle, bezogen auf die NMR-Zeitskala, vorliegen [6]. Die hier beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass dieser Befund auf analoge Arsen- und Antimonverbindungen nicht zu übertragen ist. Beim Übergang vom dreibindigen zum vierbindigen Vb-Element nimmt die Aktivierungsenergie für sigmatrope Umlagerungen der Vb-Elementliganden zwar zu, dynamische Prozesse sind jedoch trotzdem nicht prinzipiell auszuschliessen.

### Experimentaltteil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. C, H-Analysen: Mikrolaboratorium des Instituts; Halogen-Analysen; nach Wurzschnitt-Aufschluss durch Titration.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Geräte Varian T 60 und XL-100; chemische Verschiebungen in ppm gegen TMS zu tieferem Feld mit positivem Vorzeichen,  $\delta$ -Skala: s = Singulett, m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten wurden mit Hilfe des Computerprogramms Laocoon III ermittelt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 457, in  $\text{CS}_2$ , Angaben in  $\text{cm}^{-1}$ ; ss =

sehr stark, m = mittel, sh = Schulter; Massenspektren: Varian SM 1-BH, 70 eV. Die ausführlichen MS- und IR-Daten können beim Autor angefordert werden.

#### *Cyclopentadienyldimethylarsin-pentacarbonylchrom (I)*

(a) Durch Bestrahlung (Hanau TQ 150) von 1.10 g (5 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 55 ml Tetrahydrofuran wird der  $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ -Komplex hergestellt. Man versetzt mit 0.85 g (5 mmol) Cyclopentadienyldimethylarsin [2] und rührt so lange, bis die Lösung eine grünliche Farbe annimmt. Nach Zugabe von 30 ml Methylcyclohexan wird das Tetrahydrofuran im Vakuum entfernt, die Lösung wird von ausgefallenem  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  abfiltriert. Nach Abziehen des Methylcyclohexans wird noch vorhandenes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  bei ca.  $40^\circ\text{C}/10$  Torr sublimiert. Der Rückstand wird in Pentan aufgenommen und über Kieselgel (Woelm 0.063) chromatographiert, wobei sich eine gelbe und eine dunkelbraune Phase ausbilden. Die gelbe Phase wird mit Benzol eluiert. Nach Abziehen des Benzols bleibt eine hellgelbe Flüssigkeit zurück, die durch Destillation gereinigt wird. Ausb. 0.8 g [44%], Sdp.  $90^\circ\text{C}/0.03$  Torr;  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{AsCrO}_5$ : 362.13; Ber.: C, 39.80; H, 3.06; gef. C, 39.27; H, 2.94%. MS:  $m/e$  362 ( $M^+$ , 83%). IR:  $\nu(\text{CO})$  2048m, 1976m, 1932ss, 1902sh.

(b) 1.0 g (3.0 mmol) Dimethylchlorarsin-pentacarbonylchrom [4] werden in 100 ml Methylcyclohexan gelöst und mit 3.24 mol einer  $\text{NaC}_5\text{H}_5/\text{THF}$ -Lösung versetzt. Nach 12 stg. Rühren werden die Lösungsmittel abgezogen. Es wird analog (a) weiter aufgearbeitet. Ausb. 0.4 g [36%], Sdp.  $90^\circ\text{C}/0.03$  Torr.

#### *Cyclopentadienyldimethylarsin-pentacarbonylwolfram (II)*

Durchführung analog zu I: 1.76 g (5 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$ , 0.85 g (5 mmol) Cyclopentadienyldimethylarsin. Ausb. 1.3 g [53%], Schmp.  $24-27^\circ\text{C}$ ;  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{AsO}_5\text{W}$ : 493.98; Ber.: C, 29.17; H, 2.24; gef. C, 28.83; H, 2.16%. MS:  $m/e$  494 ( $M^+$ , 76%). IR:  $\nu(\text{CO})$  2058m, 1970s, 1930ss, 1900sh.

#### *Cyclopentadienyl-di-t-butylarsin-pentacarbonylwolfram (III)*

Herstellung des  $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}$ -Komplexes aus 1.76 g (5 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  und Umsetzung mit 1.27 g (5 mmol) Cyclopentadienyl-di-t-butylarsin [1] analog Ia. Nach Abziehen des Tetrahydrofurans im Ölpumpenvakuum wird III durch Vakuumsublimation ( $10^{-2}-10^{-3}$  Torr,  $80^\circ\text{C}$ ) isoliert. Ausb. 2.3 g [79%], Schmp.  $110-112^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{AsO}_5\text{W}$ : 578.15; Ber.: C, 37.39; H, 4.01; gef. C, 36.92; H, 4.12%. MS:  $m/e$  578 ( $M^+$ , 11%). IR:  $\nu(\text{CO})$  2051s, 1968m, 1921ss, 1895sh.

#### *Cyclopentadienyldimethylstibin-pentacarbonylchrom (IV)*

Durchführung analog zu I; 1.10 g (5 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , 1.08 g (5 mmol) Cyclopentadienyldimethylstibin [3]. Ausb. 1.6 g [78%], Schmp.  $52-55^\circ\text{C}$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CrO}_5\text{Sb}$ : 408.96; Ber.: C, 35.24; H, 2.71; gef. C, 34.11; H, 2.56%. MS:  $m/e$  408 ( $M^+$ , 17%). IR:  $\nu(\text{CO})$  2046m, 1974s, 1930ss, 1904sh.

#### *Cyclopentadienyldimethylstibin-pentacarbonylwolfram (V)*

Durchführung analog zu I; 1.76 g (5 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$ , 1.08 g (5 mmol) Cyclopentadienyldimethylstibin. Ausb. 1.9 g [70%], Schmp.  $110^\circ\text{C}$  Zers.  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{SbW}$ : 540.81; Ber.: C, 26.65; H, 2.05; gef. C, 25.76; H, 2.02%. MS:  $m/e$  540 ( $M^+$ , 62%). IR:  $\nu(\text{CO})$  2059m, 1972s, 1933ss, 1903sh.

*Cyclopentadienyl-di-t-butylstibin-pentacarbonylwolfram (VI)*

Durchführung analog zu III; 1.76 g (5 mmol)  $W(CO)_6$ , 1.50 g (5 mmol) Cyclopentadienyl-di-t-butylstibin [1]. Ausb. 2.8 g [90%], Schmp. 118–120°C.  $C_{18}H_{23}O_5SbW$ : 624.98; Ber.: C, 34.59; H, 3.80; Gef. C, 34.23; H, 3.61%. MS:  $m/e$  624 ( $M^+$ , 3%). IR:  $\nu(CO)$  2054m, 1963s, 1920ss, 1894sh.

*Cyclopentadienyltrimethylarsonium-jodid (VII)*

Zu 0.65 g [3.8 mmol] Cyclopentadienyldimethylarsin in 20 ml Diethylether tropft man eine Lösung von 0.71 g (5.0 mmol) Methyljodid in 10 ml Diethylether. Nach einigen Stunden bildet sich ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung wird noch 12 Stdn. gerührt. Nach Abfritten des Niederschlags erhält man durch mehrmaliges Waschen mit Pentan und Diethylether Verbindung VII als analysenreines Produkt. Ausb. 1.1 g [93%], Schmp. 169–172°C (Zers.);  $C_8H_{14}AsJ$ : 312.03; Ber.: C, 30.97; H, 4.25; J, 40.67; gef.: C, 29.33; H, 4.18; J, 39.7%. MS: u.a.  $m/e$  232 ( $(H_3C)_2AsJ^+$ , 99%),  $m/e$  120 ( $(H_3C)_3As^+$ , 59%).

*Cyclopentadienyltrimethylstibonium-jodid (VIII)*

Durchführung analog zu VII; 2.60 g (12 mmol) Cyclopentadienyldimethylstibin, 2.13 g (15 mmol) Methyljodid. VIII: plättchenartiger, perlmuttfarbener Feststoff. Ausb. 4.1 g [95%], Schmp. 138–140°C (Zers.);  $C_8H_{14}JSb$ : 358.85; Ber.: C, 26.77; H, 3.93; J, 35.36; gef. C, 26.14; H, 4.02; J, 34.8%. MS:  $m/e$  343 ( $M^+ - CH_3$ , <1%),  $m/e$  293 ( $M^+ - C_5H_5$ , 4%).

*Cyclopentadienyl-di-t-butylmethylarsonium-jodid (IX)*

Durchführung analog zu VII; 2.03 g (8 mmol) Cyclopentadienyl-di-t-butylarsin, 1.42 g (10 mmol) Methyljodid. Ausb. 2.8 g [88%], Schmp. 158–161°C (Zers.);  $C_{14}H_{26}AsJ$ : 396.19; Ber.: C, 42.44; H, 6.61; J, 32.03; gef.: C, 41.73; H, 6.63; J, 33.1%. MS: u.a.  $m/e$  344 ( $H_3CAsJ_2^+$ , 32%),  $m/e$  339 ( $M^+ - C_4H_9$ , 1%),  $m/e$  274 ( $H_3C(C_4H_9)AsJ^+$ , 95%).

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

**Literatur**

- 1 P. Jutzi und M. Kuhn, *J. Organometal. Chem.* 174 (1979) 57, dort weitere Zitate.
- 2 P. Jutzi und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1228.
- 3 P. Jutzi, M. Kuhn und F. Herzog, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 2439.
- 4 W. Strohmeier und F.-J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
- 5 M. Kuhn, Dissertation Univ. Würzburg 1978, in Vorbereitung.
- 6 H. Saleske, Dissertation Univ. Würzburg 1979, in Vorbereitung.