

Preliminary communication

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER LIGANDEN

**LXV*. ÜBER EINEN KATIONISCHEN EISENTHIOCARBONYL-KOMPLEX
 MIT EINEM ORGANOCYCLOTRIARSAN ALS LIGANDEN**

JOCHEN ELLERMANN* und MARTIN LIETZ

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1,
 D-8520 Erlangen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. März 1981)

Die Komplexchemie des all-*cis*-Organocyclotriarsans 4-Methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (I) [2,3] wurde in den letzten Jahren eingehend untersucht [4–7]. Bisher wurden jedoch nur Neutralkomplexe dargestellt. Bestrahlt man eine Lösung von $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{CS})][\text{PF}_6]$ (II) [8] und I im Molverhältnis 1/1 oder 1/2 in Aceton mit UV-Licht, so entsteht unter Eliminierung allen Kohlenmonoxids der ionische Komplex $[(h^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3\}(\text{CS})\{(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}\}]\text{PF}_6$ (III). Die neue Verbindung fällt als braunes Pulver an, das in fast allen organischen Solventien nur eine geringe Löslichkeit aufweist. Lediglich in Aceton ist III mässig löslich. Das ¹H-NMR-Spektrum konnte wegen der geringen Löslichkeit von III nur qualitativ ausgewertet werden. Eine Integration der Signale war wegen der notwendigen grossen Verstärkung nicht zuverlässig, Insgesamt zeigt das ¹H-NMR-Spektrum von III (in CDCl_3 ; innerer Standard TMS) zwei Signale des koordinierten Arsenkäfigs I [3]: δ 1.33 (s, CH_3); 1.53 ppm (m, CH_2), sowie ein Signal des koordinierten Acetons δ 2.10 ppm (m, CH_3) und des C_5H_5 -Ringes δ 5.13 ppm (s). Die charakteristischen IR-Absorptionen von III sind in Tabelle 1 denen der Ausgangsverbindung II gegenübergestellt. Bemerkenswert erscheint die grosse, langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CS})$ um fast 100 Wellenzahlen beim Übergang von II nach III. Nach Siebert [9] lässt sich für die CS-Bindung in III ein Bindungsgrad von zwei abschätzen, d.h. es liegt nahezu eine CS-Doppelbindung vor.

Leitfähigkeitsmessungen in Aceton beweisen den 1/1-Elektrolytcharakter von III: ν 1093 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$; Λ 79.7 $\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{mol}^{-1}$. Die vorliegenden Daten, ebenso die Elementaranalyse, stehen mit dem Strukturvorschlag für III im Einklang (Fig. 1).

*LXIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

TABELLE I

CHARAKTERISTISCHE IR-ABSORPTIONEN VON II UND III (in cm^{-1}) (Die Substanzen wurden in KBr gepresst)

Zuordnung	II	III
$\nu(\text{CH})$ (C_5H_5)	3120 m	3110 s(br)
$\nu(\text{CH})$ aliph.		2950 s
		2915 s(br)
		2860 s(br)
$\nu(\text{CO})$	2110 (Sch)	
	2100 st	
	2070 st	
$\nu(\text{CO})$ (Aceton)		1700 s-m
$\nu(\text{CS})$	1359 st	1270 st
$\nu(\text{PF}_6)$	840 sst	840 sst

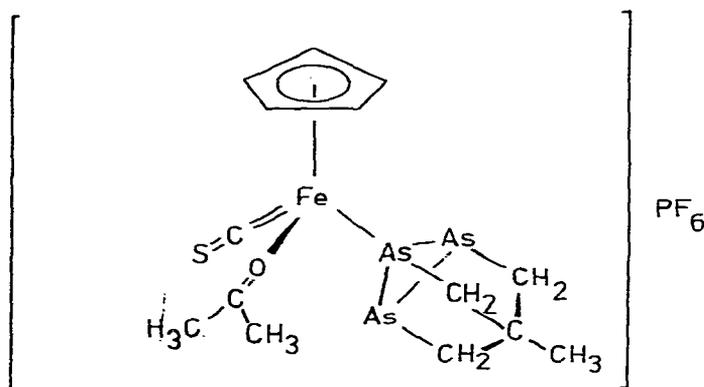


Fig. 1. Strukturvorschlag für III.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in wasser- und sauerstoff-freien Lösungsmitteln in N_2 -Atmosphäre ausgeführt.

(h⁵-Cyclopentadienyl)(4-methyl-1,2,6-triarsa-tricyclo-[2.2.1.0^{2,6}]heptan)(thio-carbonyl)(aceton)eisen(II)hexafluorophosphat (III)

116.6 mg (0.4 mmol) I und 145.1 mg (0.4 mmol) II werden in einem Quarzschlenkrohr, in 20 ml Aceton 6 h unter Rühren mit UV-Licht bestrahlt. Die dunkelgelbe Lösung wird mit der gleichen Menge Petrolether versetzt, wobei III ausfällt. Man filtriert ab (G3) und trocknet 1 h im Hochvak. Ausb. 140 mg (52.8% d.Th.). Schmp.: 208°C. Analyse: Gef.: C, 25.54; H, 2.97.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{As}_3\text{F}_6\text{FeOPS}$ (611.95) ber.: C, 25.40; H, 3.05%.

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, sowie der Farbwerke Hoechst AG danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Ellermann und L. Mader, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) im Druck.
- 2 J. Ellermann und H. Schössner, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 646; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 13 (1974) 601.
- 3 G. Thiele, G. Zoubek, H.A. Lindner und J. Ellermann, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 135.
- 4 J. Ellermann und H. Schössner, *J. Organometal. Chem.*, 118 (1976) C69.
- 5 J. Ellermann, H.A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele und G. Zoubek, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1386.
- 6 J. Ellermann, H.A. Lindner und H. Gäbelein, *J. Organometal. Chem.*, 172 (1979) 39.
- 7 J. Ellermann und L. Mader, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 8 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *Inorg. Synth.*, XVII (1977) 100.
- 9 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, S. 34 ff, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966.