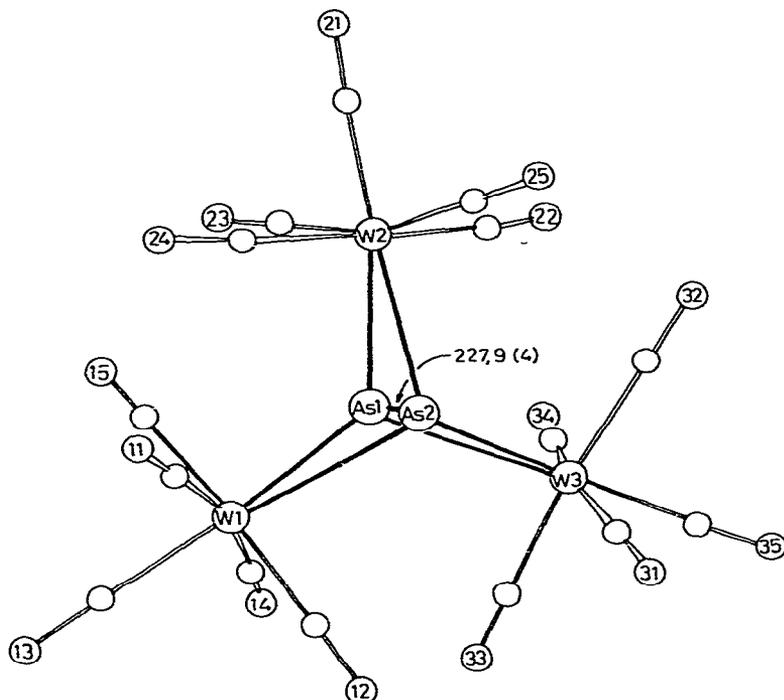


Im Massenspektrum von I beobachtet man neben einem intensiven Signal für das Molekülion ($m/e = 1122$ bez. ^{184}W ; $I_{\text{rel}} = 50\%$) alle Signale der Fragmentserie $\text{As}_2\text{W}_3(\text{CO})_n$ ($n = 14, 13, \dots, 0$). Das Absorptionmuster im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums deutet auf das Vorliegen mehrerer $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten im Molekül hin. Die Röntgenstrukturanalyse von I belegt die sternförmige Koordination der $|\text{As}\equiv\text{As}|$ -Bindungsachse durch drei $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen.

Das As_2W_3 -Gerüst von I hat annähernd D_{3h} -Symmetrie. Die Arsenatome liegen auf der idealisiert dreizähligen Achse. Der Abstand $d(\text{AsAs})$ ist mit



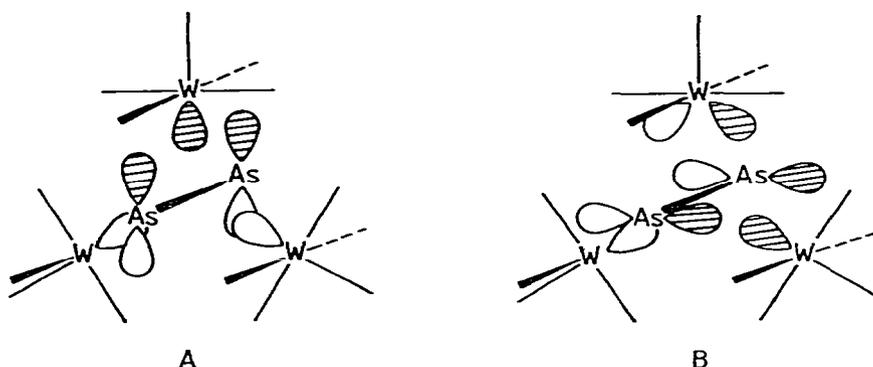
227.9(4) pm deutlich kürzer als ein As–As-Einfachbindungsabstand (246 pm) und entspricht der As–As-Bindungslänge, die im Komplex $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{P}(\text{Ph})_3$ [2] (227.3 pm) für das hier als 4-Elektronendonator gebundene As_2 -Teilchen gefunden wird. In beiden Fällen ist die formale Dreifachbindung des freien As_2 -Liganden durch die Wechselwirkung mit den Komplexfragmenten ähnlich aufgeweitet wie die C–C-Bindung komplexgebundener Acetylene oder side on gebundener N_2 -Liganden. Da die Korrelation zwischen As–As-Bindungslängen und Bindungsordnung nicht bekannt ist, kann dem gefundenen Abstand keine verlässliche Bindungsordnung zugewiesen werden. Für entsprechende Bindungslängen wird jedoch eine Bindungsordnung von 2 diskutiert [3]. Die As–W-Abstände liegen bei einem Mittelwert von 283.1 pm in einem Bereich von 280.3(2) bis 285.5(2) pm. Im Vergleich zu As–W-Bindungslängen in Wolframcarbonylderivaten von Arsanen (260–270 pm) [4] sind sie aufgeweitet und spiegeln die ungewöhnliche Bindungssituation in I wieder, in dem die As_2 -Bindung, im Gegensatz zum bekannten Bindungsverhalten isoelektronischer

Partikel wie Acetylene mit maximal zwei komplexchemisch aktiven Elektronenpaaren, als 6-Elektronendonator auftritt.

Zur Erklärung dieses abweichenden Bindungsverhaltens der As_2 -Gruppierung wurden EHT-Rechnungen [5] an Modellverbindungen von I mit idealisierter D_{3h} -Struktur durchgeführt.

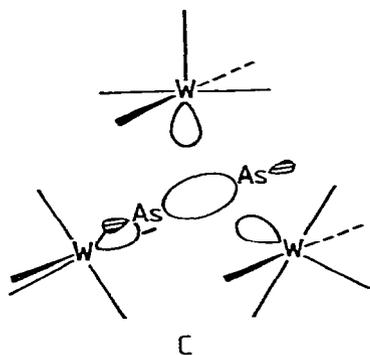
Die theoretische Analyse solcher $(\text{WL}_5)_3\text{As}_2$ -Systeme zeigt, dass eine starke π -Acceptorfähigkeit des As_2 -Moleküls einen wesentlichen Teil des Zusammenhalts mit den Metalligandfragmenten bedingt. Eine schwache $\text{As}-\text{As}-\pi$ -Bindung verursacht energetisch tiefliegende π^* -Funktionen, die günstig mit Wolfram- d -Orbitalen kombinieren können.

σ -Bindungscharakter der WL_5/As_2 -Wechselwirkung findet man über mehrere Orbitalfunktionen delokalisiert, wobei die stärksten Wechselwirkungen erwartungsgemäss in folgenden Orbitalen (A, B) ausgedrückt sind:



Das Symmetrieverhalten der σ -Hybridlappen der pentakoordinierten WL_5-d_5 -Fragmente [6] entspricht dabei dem energetisch tiefstliegenden E -Satz von Orbitalen eines dreizentrierten Systems, analog den Walsh-Orbitalen von Cyclopropan.

Die zu erwartende totalsymmetrische Kombination der WL_5 - σ -Hybridlappen trägt durch Überlappung mit $\text{As}-\text{As}-\sigma$ -Bindungscharakter (C) zur Stabilisierung solcher $(\text{WL}_5)_3\text{As}_2$ -Anordnungen bei.



Die Wechselwirkung ist verglichen mit den anderen σ -Orbitalen A und B kleiner. Sie ist dennoch sehr wesentlich, da sie für die ungewöhnliche dreifache

Komplexbindungskapazität des As_2 -Moleküls in I verantwortlich ist. Die Einbeziehung der $\text{As}-\text{As}-\sigma$ -Bindung zur Fixierung von Metalligandfragmenten wird durch die relative Schwäche dieser Bindung und der damit verbundenen energetisch hohen Lage ermöglicht. Ein Tatbestand, der für die Komplexbindung von Acetylenen, für die das Dewar-Chat-Duncanson-Modell [7] anwendbar ist, nicht zutrifft. Für die metallinduzierte Dichotomie von Acetylenen wurde eine solche Bindungsbeteiligung bereits vorgeschlagen [8].

Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter N_2 -Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektrometer Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten; Massenspektrometer Varian MAT 312, Einlass Ofenschiffchen.

Röntgenstrukturanalyse: Syntex R3-Diffraktometer, Graphitmonochromator $\lambda(\text{Mo}-K_\alpha)$ 71.069 pm, $T -35^\circ\text{C}$, $2 \leq 2\theta \leq 44^\circ$, Raumgruppe $P\bar{1}$, a 699.2(8), b 1064(1), c 1710(3) pm; α 91.4(1), β 96.4(1), γ 70.71(9)°; ω -scan, 2697 signifikante unabhängige Reflexe, experimentelle Absorptionskorrektur. Lösung SHELXTL, $R_1 = 0.031$.

Umsetzung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ mit AsCl_3 : 3 g (8.5 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden 3 h in 400 ml THF bestrahlt. Die entstandene Lösung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ wird zusammen mit 0.7 ml (8.5 mmol) AsCl_3 12 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bis zur Trockne wird nicht umgesetztes $\text{W}(\text{CO})_6$ absublimiert, der verbliebene rote Rückstand auf 5 ml Kieselgel (Merck, Korngröße 0.063–0.2 mm) aufgezogen und bei -25°C chromatographiert. Mit n -Pentan/Toluol 10/1 wird I als rote Zone eluiert, die nach Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan rote Kristalle ergibt. Schmp. 221°C (Zers.), Ausb. 50 mg (0.045 mmol, 1.5% bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$). $\nu(\text{CO})$ -Banden (n -Pentan) 2067 s, 1992 s, 1968 s cm^{-1} .

Umsetzung von $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ mit AsCl_3 : 1.5 g (2.2 mmol) $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ werden in 20 ml THF gelöst und mit 0.18 g (2.2 mmol) AsCl_3 unter Rühren versetzt. Aufarbeitung erfolgt analog zu $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ mit AsCl_3 . Bessere Ausbeuten (10%) an I erhält man bei heterogener Durchführung der Reaktion in Toluol.

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

Literatur

- 1 A.S. Foust, C.F. Campana, D. Sinclair und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5633.
- 2 R.S. Dicson und P.J. Fraser, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 323.
- 3 Siehe hierzu Lit. 1 sowie H.C. Nelson, *J. Chem. Educ.*, 54 (1977) 718; A.S. Foust, C.F. Campana, D. Sinclair und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3047.
- 4 M.G.B. Drew und A.P. Wolters, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 205.
- 5 R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397; R. Hoffmann und W.N. Libscomb, *ibid.*, 36 (1962) 2179; 37 (1962) 177; 37 (1962) 2872.
- 6 M. Eljan und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 1058; T.A. Albright, R. Hoffmann, J.C. Thibault und D.L. Thom, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 3801; T.A. Albright, *Tetrahedron*, im Druck.
- 7 M.J.S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. France*, 48 (1951) 112; J. Chatt und L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, (1953) 2339.
- 8 R.B. King, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 295 (1977) 135.