

ALKYLARSINIDENKOMPLEXE UND ARSINIDENKOMPLEXE MIT VERSCHIEDENEN METALLEN

BEATE SIGWARTH, LASZLO ZSOLNAI, OLAF SCHEIDSTEGER und GOTTFRIED HUTTNER *

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. März 1982)

Summary

The chloroarsinidene complexes $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (I) and $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (III) react with R_3Al (R = alkyl, aryl) to give $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{R})=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (II) and $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{R})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (IV), respectively. The alkylarsinidene complexes obtained in this way for the first time are intensely coloured crystalline compounds, which contain trigonally planar coordinated arsenic(I) as shown by X-ray analysis of $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (IIb). Reaction of $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ with RAsCl_2 (R = alkyl; M = Cr, W) is another route to the alkylarsinidene compounds $\text{RAs}[\text{M}(\text{CO})_5]_2$. Similarly AsCl_3 and $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ react to give the chloroarsinidene complex I.

The heterometallic arsinidene complex $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (VIII) is obtained by thermally induced comproportionation from I and III. Like other chloroarsinidene complexes it reacts with tropolone to give an arsenic(I) chelate (IXa) stabilized by complexation. The structure of IXa has been determined by X-ray methods. In the presence of a base reaction of VIII with water leads to $[(\text{CO})_5\text{Cr}][\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]\text{As}-\text{O}-\text{As}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (Xa). Under similar conditions I and III give analogous homometallic derivatives of As_2O , an arsenic(I) oxide, not known in the free state. An X-ray analysis of $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}-\text{O}-\text{As}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CpMe}]_2$ (Xb) shows that in compounds X both arsenic atoms have a trigonal planar configuration. The arsenic atoms in X are thus coordinatively unsaturated and will add Lewis bases to give adducts like $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As}(\text{PPh}_3)-\text{O}-\text{As}(\text{PPh}_3)[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (XI).

Zusammenfassung

Die Chlorarsinidenkomplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (I) und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (III) reagieren mit R_3Al (R = Alkyl, Aryl) zu $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{R})=\text{Cr}(\text{CO})_5$ (II) bzw. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{R})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (IV). Die auf diesem Wege erstmals zugänglich gewordenen Alkylarsinidenkomplexe sind

intensiv gefärbte kristalline Festsubstanzen, die nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturbestimmung an $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (IIb) trigonal planar koordiniertes Arsen(I) enthalten. Sie können auch durch die Umsetzung von $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ mit RAsCl_2 ($\text{R} = \text{Alkyl}$; $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) erhalten werden. In einer ähnlichen Reaktion entsteht aus $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ und AsCl_3 der Chlorarsinidenkomplex I.

Der heterometallische Arsinidenkomplex $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ (VIII) ist durch thermisch ausgelöste Konproportionierung von I und III zugänglich. Er bildet wie andere Chlorarsinidenkomplexe mit Tropolon ein komplex stabilisiertes Arsen(I)-Chelat (IXa), dessen Bau durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt wird. Mit Wasser reagiert VIII in Gegenwart einer Hilfsbase zu $[(\text{CO})_5\text{Cr}][\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]\text{As}-\text{O}-\text{As}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}][\text{Cr}(\text{CO})_5]$ (Xa). I und III geben analoge homometallische Derivate des im freien Zustand nicht bekannten Arsen(I)oxids, As_2O . Eine Strukturanalyse des As_2O -Komplexes $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsOAs}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{CpMe}]_2$ (Xb) belegt die trigonal planare Koordination der Arsenatome in den Komplexen X. Als koordinativ ungesättigte Zentren vermögen die Arsenatome in X mit Lewis-Basen Addukte wie $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As}(\text{PPh}_3)-\text{O}-\text{As}(\text{PPh}_3)[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (XI) zu bilden.

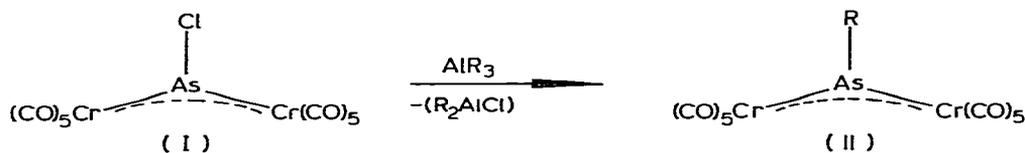
Einleitung

Arsinidenkomplexe, $\text{L}_n\text{M}=\text{As}(\text{R})=\text{ML}_n$ enthalten in dem trigonal planar von zwei 16-Elektronenkomplexfragmenten L_nM und einem einbindigen Rest R umgebenen Arsen(I) ein Elektronenmangelzentrum.

Konjugationsfähige elektronenreiche Substituenten R sollten Arsinidenkomplexe daher stabilisieren können. Bislang wurden tatsächlich nur solche Komplexe beschrieben [1], in denen konjugationsfähige Reste (Ph, RO, RS, Hal) an das Arsen gebunden sind. Wir berichten hier über Synthese und Eigenschaften von Alkylarsinidenkomplexen, die zeigen, dass die mesomere Stabilisierung durch die Gruppe R keine notwendige Voraussetzung für die Existenzfähigkeit von Arsinidenkomplexen ist. Da die bisher entwickelten Synthesemethoden für Arsinidenkomplexe stets nur die Darstellung von Komplexen mit zwei identischen Metall-Ligand-Fragmenten L_nM zuließen, haben wir versucht, Wege zum Aufbau heterometallischer Arsinidenkomplexe zu entwickeln.

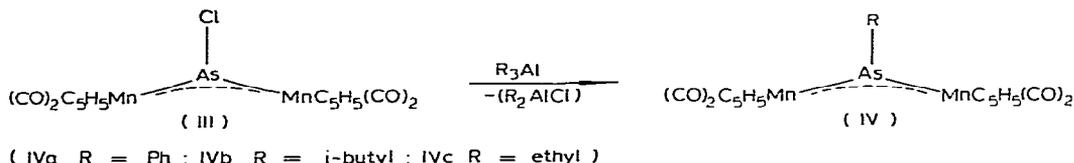
Alkylarsinidenkomplexe

Nukleophile Nu reagieren mit dem Chlorarsinidenkomplex $\text{ClAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (I) unter Bildung stabiler Addukte $\text{Nu}(\text{Cl})\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [2,3]. Die für die Substitution notwendige anschließende Eliminierung von Cl^- gelingt in diesem Fall für $\text{Nu} = \text{Aryl}^-$, Alkyl^- nicht. Die Halogensubstitution kann aber durch elektrophile Arylierungs- und Alkylierungsreagenzien erreicht werden:

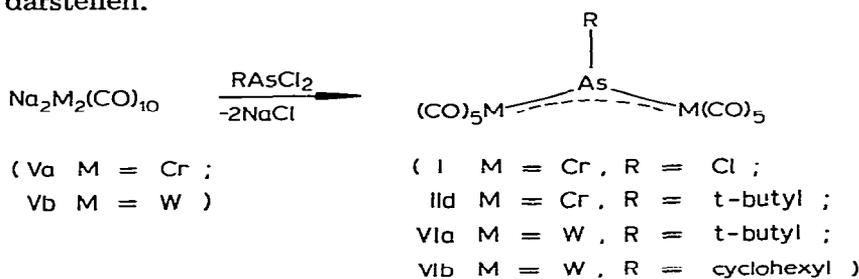


(IIa R = Ph; IIb R = i-butyl; IIc R = ethyl)

Die Umsetzungen verlaufen glatt und mit guten Ausbeuten. Als nicht isolierbare Zwischenprodukte dürften Assoziate $R_3Al\text{--}ClAs[Cr(CO)_5]_2$ auftreten, wie sie ähnlich als Zwischenstufe für den Brom-Chlor-Austausch in I durch BBr_3 diskutiert worden sind [1]. Der Chlorarsinidenkomplex $ClAs[MnC_5H_5(CO)_2]_2$ (III) bildet mit Nukleophilen ebenfalls Addukte, die jedoch wesentlich weniger stabil sind als die Basenaddukte an I [2]. Bei der Umsetzung von III mit $PhLi$ entsteht dementsprechend $PhAs[MnC_5H_5(CO)_2]_2$ (IVa), das jedoch aus der Reaktionsmischung nur schwer abzutrennen ist. Viel glatter verläuft auch hier die Reaktion mit R_3Al :



Ein direkter Aufbau der Alkylarsiniden-Komplexe II bzw. VI gelingt durch Umsetzung von $Na_2M_2(CO)_{10}$ ($M = Cr$, (Va); $M = W$, (Vb)) mit $RAsCl_2$; auf analoge Weise lässt sich aus $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ und $AsCl_3$ der Chlorarsinidenkomplex I darstellen.



Alle Alkylarsinidenkomplexe II, IV und VI sind bei $20^\circ C$ unter Inertgas stabile kristalline Festkörper von metallischem Oberflächenglanz. Ursache für den Metallglanz der Kristalle ist wie bei anderen Arsinidenkomplexen [1] die sehr intensive langwellige Absorption des konjugierten $M\text{--}As(R)\text{--}M$ -Brückensystems (Tab. 1).

Die Struktur von Alkylarsinidenkomplexen wurde am Beispiel von $i\text{-C}_4\text{H}_9As[Cr(CO)_5]_2$ (IIb) durch eine Röntgenstrukturbestimmung belegt (Fig. 1, Tab. 2). Das Arsenatom ist wie in anderen Arsinidenkomplexen trigonal planar koordiniert [1]. Die Arsen-Chrom-Abstände (237.4(2), 238.1(2) pm) entsprechen ebenso wie der $Cr\text{--}As\text{--}Cr$ -Winkel ($131.5(1)^\circ$) innerhalb der Fehlergrenzen den Werten in $PhAs[Cr(CO)_5]_2$ [4]. Der $As\text{--}C$ -Abstand (199.5(6) pm) ist erwartungsgemäss als $C_{sp^3}\text{--}As$ -Bindungslänge um etwa 5 pm länger als der $C_{sp^2}\text{--}As$ -Abstand in $PhAs[Cr(CO)_5]_2$.

In ihren chemischen Eigenschaften gleichen Alkylarsinidenkomplexe ihren Aryl- wie auch Halogenanalogen [1] in ihrer Fähigkeit zur Bildung von Addukten mit Lewis-Basen. So reagiert PPh_3 mit $t\text{-butyl-As}[W(CO)_5]_2$ (VIa) zum Addukt $t\text{-butyl-As}[W(CO)_5]_2 \cdot PPh_3$ (VII).

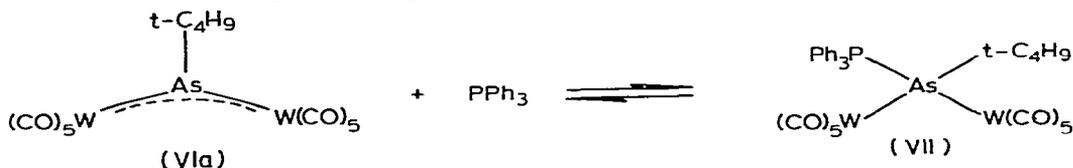


TABELLE 1

IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, MS- UND ELEKTRONEN-SPEKTREN VON II, IV UND VI

Verbindung	$^1\text{H-NMR-Spektrum}^a$	IR-Spektrum b ($\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}))
IIb $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ a b c	a 0.75—1.0 (D, 6H) b 1.25—1.5 (M, 1H) c 4.3—4.45 (D, 2H)	2087w, 2068w, 2032m, 2009w, 1989s, 1981s, 1967m, 1955m
IIc $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ a b	a 1.4—1.6 (T, 3H) b 4.3—4.6 (Q, 2H)	2086w, 2070w, 2032m, 1988s, 1957s, 1947s
IIId $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$	1.85(S)	2082w, 2026m, 2003w, 1982s, 1974s, 1948m
IVb $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{As}[\text{MnCp}(\text{CO})_2]_2$ a b c	a 0.9—1.2 (D, 6H) b 1.3—1.5 (M, 1H) c 3.75—3.9 (D, 2H) 4.5 (S, 10H, Cp)	1977m, 1971m, 1941s 1913s, 1905m
IVc $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{As}[\text{MnCp}(\text{CO})_2]_2$ a b	a 1.4—1.65 (T, 3H) b 3.6—3.95 (Q, 2H) 4.5 (S, 10H, Cp)	1977m, 1971m, 1942s, 1915s, 1905m
VIa $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$	1.60 (S)	2092w, 2044s, 2009w, 1985s, 1972s, 1948m
VIb $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{As}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$	1.95—0.9 (M, 10H) 3.3—3.25 (M, 1H)	2092w, 2044m, 2001w, 1986s, 1974s, 1947s

a δ -Werte IIb, IIc, IVb, IVc, VIa, VIb in C_6D_6 rel. zu C_6H_6 7.27 ppm; IIId in Aceton- d_6 rel. zu Aceton 2.04 ppm. b Irtran-Küvetten, Lösungsmittel n-Pentan. c Lösungsmittel Toluol; da sich die Lösungen während der Messung zersetzen, stellt der angegebene ϵ -Wert eine untere Grenze dar.

Die Reaktion lässt sich anhand der Farbänderung leicht verfolgen, aus dem intensiv blauen Komplex VIa entsteht das schwach gelb gefärbte Addukt VII: Die auf Elektronenübergängen im konjugierten System $\text{W}=\text{As}=\text{W}$ beruhenden langwelligen intensiven Absorptionsbanden von VIa sind im Addukt VII nicht mehr vorhanden, da im Addukt das Elektronendefizit am Arsen nicht mehr durch Ausbildung eines ungesättigten π -Systems wie in VIa, sondern durch die

Massenspektrum (<i>m/e</i> (rel. Int.))	Farbe/UV-VIS c ($\nu(\text{cm}^{-1})/\epsilon$) ($\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
M^+ 516(30)	grün
$M^+ - n(\text{CO})$ ($n = 1-10$)	16129/23000
488(10), 460(20), 432(20), 404(40)	25380/5000
376(60), 348(30), 320(90), 292(40)	
264(80), 236(80)	
AsCr_2^+ 179(100)	
M^+ 488(30)	grün
$M^+ - n(\text{CO})$ ($n = 1-10$)	
460(10), 432(20), 404(20), 376(30)	
348(50), 320(60), 292(90), 264(70)	
236(70), 208(100)	
$M^+ - 10 \text{ CO} - \text{CH}_3$ 193(90)	
AsCr_2^+ 179(80)	
M^+ 516(40), $M^+ - \text{R}$ 459(60)	grün
$M^+ - \text{R} - n(\text{CO})$ ($n = 1-10$)	15528/18000
431(30), 403(20), 375(70), 347(50)	24096/3000
319(90), 291(50), 263(60), 235(70)	
207(10), 179(100)	
M^+ 484(80), $M^+ - n(\text{CO})$ ($n = 2, 4$)	violett
428(80), 372(80), $M^+ - 4 \text{ CO} - \text{R}$	18148/15000
315(80), AsMn_2Cp^+ 250(60), AsMn_2^+	24718/6000
185(30), AsMnCp^+ 195(10), MnCp^+	
120(100)	
M^+ 456(50), $M^+ - n(\text{CO})$ ($n = 1, 2, 4$)	violett
428(30), 400(50), 344(80)	17857/15200
$M^+ - 4 \text{ CO} - \text{R}$ 315(70), AsMn_2Cp^+	24390/5800
250(60), AsMn_2^+ 185(30), AsMnCp^+	
195(10), MnCp^+ 120(100)	
M^+ 780(50), $M^+ - \text{R}$ 723(100)	blau
$M^+ - \text{R} - n(\text{CO})$ ($n = 1-10$) 695(50)	16778/41000
667(70), 639(80), 611(60),	26666/8000
583(40), 555(40), 527(30),	
499(30), 471(30), 443(40)	
M^+ 806(20), $M^+ - \text{R}$ 723(40)	blau
$M^+ - \text{R} - n(\text{CO})$ ($n = 1-10$)	17153/43000
695(40), 667(50), 639(40), 611(40)	26881/7000
583(30), 555(40), 527(50), 499(40)	
471(30), 443(80), AsW^+ 259(100)	

Wechselwirkung mit der Lewis-Base PPh_3 ausgeglichen wird. In verdünnten Dichlormethanolösungen von äquimolaren Mengen an VIa und PPh_3 liegt bei 20°C nur ein kleiner Teil von VIa in Form des Adduktes VII vor. Dennoch erhält man beim Abziehen des Lösungsmittels VII als stabile kristalline Phase quantitativ. In Lösung liegt das Adduktbildungs-Gleichgewicht erst bei niedrigen Temperaturen weitgehend auf der Seite des Addukts, so dass äquimolare Mischungen

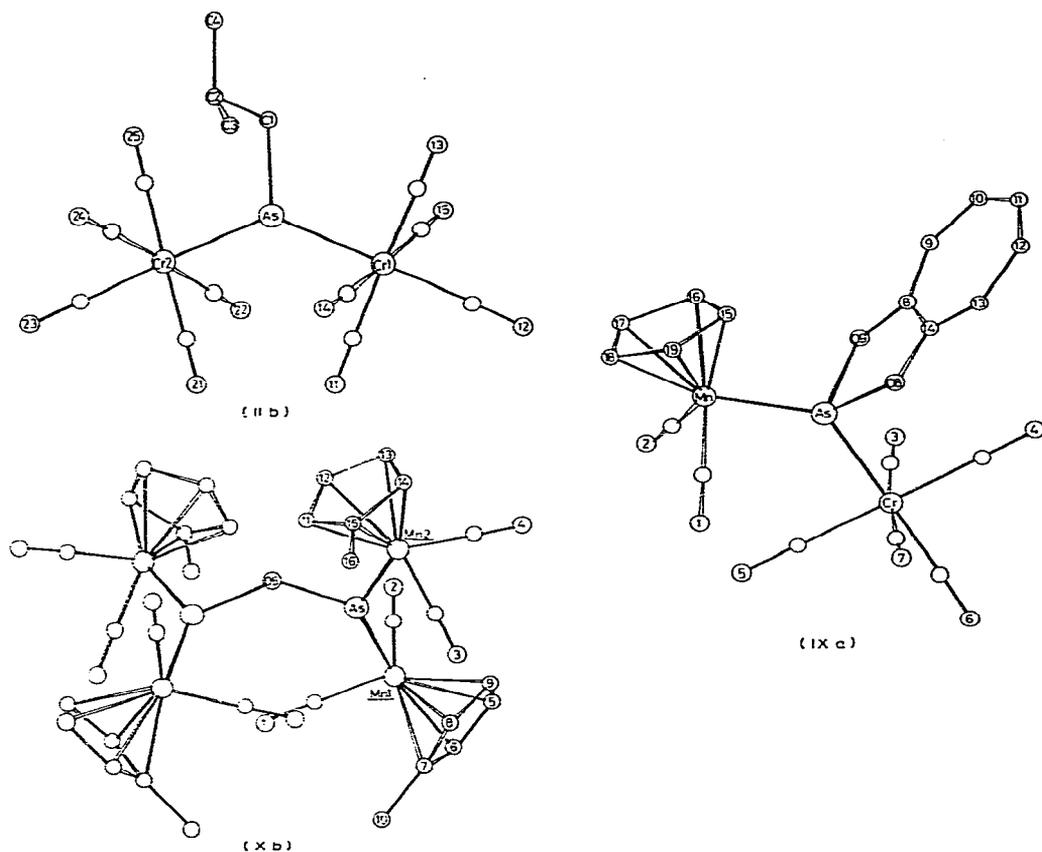


Fig. 1. Molekülstrukturen von $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (IIb); $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5][\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]$ (IXa); $\text{O}[\text{As}[\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2]_2]_2$ (Xb).

TABELLE 2

ABSTÄNDE UND WINKEL DER VERBINDUNGEN IIb, IXa UND Xb

in pm bzw. Grad (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalen. — In Xb bezeichnet As' das durch die kristallographische C_2 -Symmetrie erzeugte zweite Arsenatom im Komplex)

$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (IIa)

Cr(1)—As	237.5(2)	Cr(1)—As—Cr(2)	131.5(1)
Cr(2)—As	238.1(2)	Cr(1)—As—C(1)	114.9(2)
As—C(1)	199.5(6)	Cr(2)—As—C(1)	113.5(2)
C(1)—C(2)	152.9(9)		

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5][\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]$ (IXa)

Mn—As	224.7(1)	Mn—As—Cr	135.27(5)
Cr—As	241.5(1)	Mn—As—O(8)	109.5(1)
As—O(8)	196.4(5)	Cr—As—O(9)	105.8(1)
As—O(9)	192.6(5)		

$\text{O}[\text{As}[\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2]_2]_2$ (Xb)

As—Mn(1)	225.5(3)	As—O(5)—As'	138.7(4)
As—Mn(2)	224.0(3)	Mn(1)—As—Mn(2)	137.6(1)
As—O(5)	180.7(4)	Mn(1)—As—O(5)	114.4(2)
		Mn(2)—As—O(5)	107.5(2)

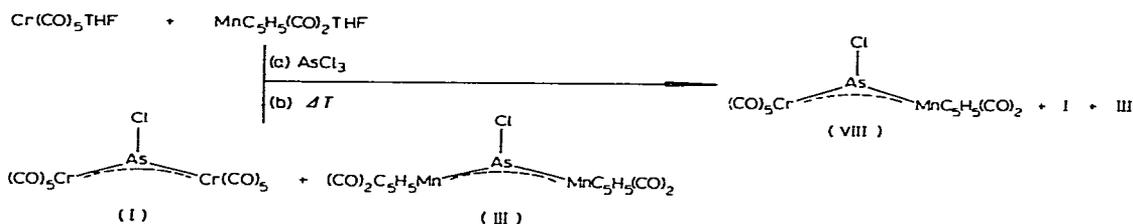
von VIa und PPh_3 , die bei 20°C die tiefblaue Farbe von VIa aufweisen, ab etwa -20°C vollständig unter Bildung des gelben Addukts VII entfärbt sind. In IIId, dem Chromanalogon von VIa, ist das koordinativ ungesättigte Arsen so gut abgeschirmt, dass auch bei mehrfachem PPh_3 -Überschuss in CH_2Cl_2 -Lösungen erst unterhalb -70°C die grüne Farbe von IIId vollständig unter Bildung einer gelben Lösung verschwunden ist; beim Erwärmen solcher Lösungen tritt die grüne Farbe von IIa wieder auf. Aus den Lösungen kristallisieren beim Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur die getrennten Komponenten aus.

Das ^{31}P -NMR-Signal von VII liegt bei 2.9 ppm, es ist wie das entsprechende Signal im Addukt $\text{PPh}_3(\text{Cl})\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (11.8 ppm) [3] gegenüber dem Signal vom freien PPh_3 nach tiefem Feld verschoben.

Heterometallische Arsinidenkomplexe

Die bislang für den Aufbau von Arsinidenkomplexen entwickelten Syntheseverfahren ([1] sowie diese Arbeit) führen notwendig zu Komplexen mit jeweils zwei identischen an den Arsinidenliganden gebundenen Ligand-Metall-Fragmenten.

Komplexe, die verschiedene 16-Elektronenkomplexfragmente an den verbrückenden Arsinidenliganden gebunden enthalten, lassen sich auf zwei Wegen erhalten:



Die Umsetzung nach (a) von 2/1 Gemischen der THF-Addukte von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ und $\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$ mit AsCl_3 führt zu einem Gemisch von $\text{ClAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (I), $\text{ClAs}[\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ (III) und $\text{ClAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5][\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]$ (VIII).

Die Metathese von 16-Elektronenkomplexfragmenten verschiedener Arsinidenkomplexe lässt sich thermisch auslösen. In einer Chloroform-Lösung äquimolarer Mengen von I und III beobachtet man ^1H -NMR-spektroskopisch bereits nach 20-minütigem Erwärmen auf 50°C die Bildung des gemischt substituierten Komplexes VIII, bei längerem Erwärmen zersetzen sich solche Lösungen unter Bildung unlöslicher Rückstände. Für die präparative Gewinnung von VIII ist die Verwendung von Toluol als Lösungsmittel günstiger. Bei dreistündigem Erhitzen am Rückfluss in Toluol erhält man VIII in 60% Ausbeute; auch hier entstehen bei längerer Reaktionszeit Zersetzungsprodukte. Die Umsetzung von $\text{ClAs}[\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ führt dagegen nicht zur Bildung von VIII. Für die Umsetzung nach (b) können als Intermediate

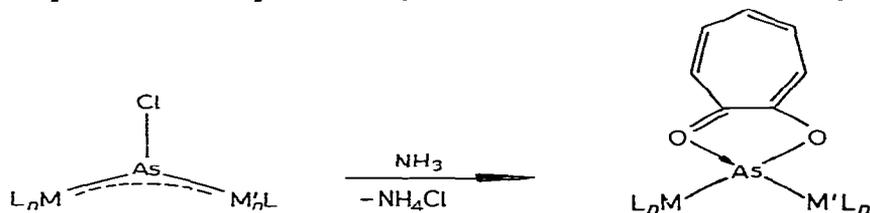
Komplex-Dimere $(\text{L}_n\text{M})_2\text{As} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{As}(\text{M}'\text{L}_n)_2$ diskutiert werden, wie sie für $[\text{ClBi}[\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2]_2$ im Festkörper gefunden wurden [5]. Die Isolierung solcher Dimeren gelang allerdings bisher für Arsinidenkomplexe nicht.

Die Eigenschaften des heterometallischen Arsinidenkomplexes VIII gleichen denen der homometallischen Analoga I und III. Die für Arsinidenkomplexe

charakteristische Absorptionsbande [1] im sichtbaren Spektralbereich liegt für VIII (ν_1 18600 cm^{-1}) zwischen den entsprechenden Bandenlagen für I und III. Die Tendenz zur Anlagerung von Lewis-Basen ist bei VIII deutlich weniger ausgeprägt als bei I; VIII ist damit dem Mangankomplex III ähnlich, für den bisher keine bei 20° C stabilen Addukte mit einzähnigen Basen isoliert werden konnten.

In äquimolaren Mischungen von VIII und PPh_3 in CH_2Cl_2 zeigt sich auch bei hohen Eduktkonzentrationen erst unterhalb -70°C die Bildung von Addukten durch eine entsprechende Farbaufhellung an. Eine Isolierung des PPh_3 -Addukts gelingt bei Raumtemperatur nicht, da aus den Lösungen die getrennten Komponenten kristallisieren.

Mit Tropolon reagiert VIII erst nach Zusatz einer Hilfsbase unter Bildung des Tropolonato-Komplexes IXa, während sich der Pentacarbonylchromkomplex



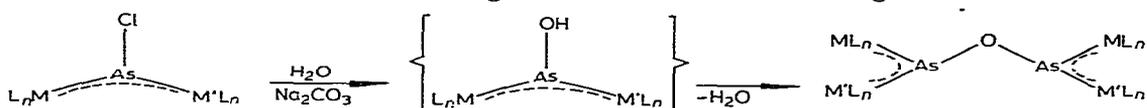
(VIII $L_nM = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $L_nM' = \text{MnCp}(\text{CO})_2$ (IXa) ;

IIIa $L_nM = L_nM' = \text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{CO})_2$ (IXb))

bereits ohne Zusatz einer Hilfsbase mit Tropolon zum Chelatkomplex umsetzt [6]. Auch hierin gleicht VIII daher eher dem Cyclopentadienyldicarbonylmangan-Komplex III, dessen ringmethyliertes Derivat IIIa mit Tropolon erst nach Zusatz einer Base zum Chelatkomplex IXb reagiert.

Die Zusammensetzung der Produkte IX lässt sich aus analytischen und spektroskopischen Daten ableiten; der Bau von IXa wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Fig. 1, Tab. 2). Das Arsenatom in IXa ist idealisiert tetraedrisch koordiniert. Zwei Koordinationsstellen werden durch die Metalle der 16-Elektronenkomplexfragmente $(\text{CO})_5\text{Cr}$ und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ besetzt, die zwei anderen Koordinationsstellen binden den Tropolonat-Rest, der mit dem Arsen ein komplex stabilisiertes Arsen(I)-Chelat bildet. Die Metall–Arsen-Abstände sind erwartungsgemäss länger als die entsprechenden Abstände in I und III, die durch Metall- $d\pi$ -Arsen- $p\pi$ -Anteile verkürzt sind. Die Aufweitung dieser Abstände ist ungleichmässig: Die Mn–As-Bindung ist mit 224.7(1) pm nur ca. 3 pm länger als der Mn–As-Abstand in III (222 pm [1]), die Cr–As-Bindungslänge ist dagegen mit 241.5(1) pm deutlich länger als der Cr–As-Abstand in I (232 pm [1]) und entspricht dem Cr–As-Bindungsabstand im anionischen Arsen-(I)-Komplex $\text{Cl}_2\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2^-$ (242 pm [2]), dem Addukt der Lewis-Base Cl^- an I.

In THF-Lösung reagiert der heterometallische Chlorarsinidenkomplex VIII wie seine homometallischen Analoga III bzw. IIIa oder I in Gegenwart von



VIII $ML_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $M'L_n = \text{MnC}_3\text{H}_5(\text{CO})_2$ (Xa)

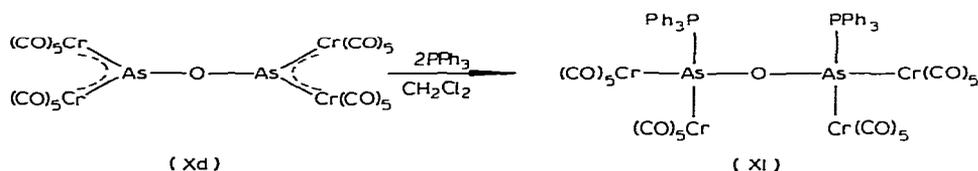
IIIa $ML_n = M'L_n = \text{MnCH}_3\text{C}_3\text{H}_2(\text{CO})_2$ (Xb)

III $ML_n = M'L_n = \text{MnC}_3\text{H}_5(\text{CO})_2$ (Xc)

Na_2CO_3 als Hilfsbase mit Wasser zum sauerstoffverbrückten vierkernigen Komplex Xa. Die zur Darstellung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5]_4\text{As}_2\text{O}$, (Xd), dem entsprechenden Derivat von I, eingesetzte Darstellungsmethode der Umsetzung von I mit Me_3SnOH [1] versagt dagegen bei der Synthese der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -haltigen Komplexe X. Die Komplexe X können als Anhydride einer komplexstabilisierten im freien Zustand unbekanntes Arsen(I)-Säure (AsOH) aufgefasst werden.

Der Bau von X wurde am Beispiel von Xb röntgenographisch ermittelt (Fig. 1, Tab. 2). Das Molekül besitzt kristallographische C_2 -Symmetrie. Die zwei-zählige Achse halbiert den $\text{As}-\text{O}-\text{As}$ -Winkel von $138.7(4)^\circ$, der dem Betrag nach mit $\text{As}-\text{O}-\text{As}$ -Winkeln in anderen sauerstoffverbrückten Arsenverbindungen gut übereinstimmt (vgl. $(\text{Ph}_2\text{As})_2\text{O}$, $\text{As}-\text{O}-\text{As}$ $137(2)^\circ$ [7]). Die Arsen(I)-Sauerstoff-Bindungslängen von $180.7(4)$ pm ist deutlich länger als entsprechende Bindungslängen in Arsen(III)-Verbindungen (vgl. $(\text{Ph}_2\text{As})_2\text{O}$, $\text{As}-\text{O}$ $167(3)$ pm [7]. 1,3-Dichloro-1,3-dihydro-2,1,3-benzoxadiarsol, $\text{As}-\text{O}$ $169(1)$ pm [8]).

Diese Beobachtung deckt sich mit dem Befund, nach dem auch die $\text{As}-\text{Cl}$ -Bindungen in den Arsen(I)-Verbindungen I bzw. III deutlich länger sind als der $\text{As}-\text{Cl}$ -Abstand in AsCl_3 . Die $\text{As}-\text{Mn}$ -Abstände liegen mit $224.0(3)$ bzw. $225.5(3)$ pm zwischen den entsprechenden Bindungslängen für III (222 pm) [1] und IVa (227 pm) [4]. Die Arsenatome sind in der für Arsinidenkomplexe typischen Weise trigonal planar koordiniert, der Winkel $\text{Mn}-\text{As}-\text{Mn}$ beträgt $137.6(1)^\circ$. Die Koordinationsebenen der beiden trigonal planar koordinierten Arsenatome in Xb sind gegenüber der Ebene $\text{As}-\text{O}-\text{As}$ um 47° gedreht, so dass die Mangan-Atome an den beiden Arsenzentren nahezu ideal auf Lücke stehen. Der ungesättigte Charakter der trigonal planaren $\text{M}_2\text{As}-\text{O}$ -Anordnung gibt sich durch die Fähigkeit der Komplexe X zur Bildung von Addukten mit Lewis-Basen zu erkennen. Eine Isolierung des PPh_3 -Adduktes gelingt mit Xd als Edukt.



Das Basenaddukt XI wird dabei als kristalline Substanz in guten Ausbeuten erhalten.

Im IR-Spektrum ergibt sich die $\text{As}-\text{O}-\text{As}$ -Gruppierung in X durch zwei Schwingungen zu erkennen, von denen die weniger intensive kurzwellige Absorption (ν_1 830 cm^{-1}) der symmetrischen und die intensivere langwellige Absorption (ν_2 710 cm^{-1}) der asymmetrischen Valenzschwingung dieser Gruppe zugeordnet wird [9].

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe Xa und Xc treten jeweils zwei Cp-Signale auf. Während beim heterometallischen Komplex Xa das Auftreten von zwei Cp-Signalen mit der im Festkörper gefundenen statischen Struktur unter der Annahme von *syn*- und *anti*-Rotameren zu vereinbaren ist, scheidet eine solche Erklärung für den homometallischen Komplex Xc aus. Betrachtungen am Molekülmodell von Xb zeigen, dass sich die Baugruppen des Komplexes sterisch so behindern, dass sie nicht mehr unabhängig voneinander um die

jeweiligen As—O- bzw. As—Mn-Bindungen gedreht werden können. Neben der in der Festkörperstruktur von Xb gefundenen Anordnung scheint noch diejenige rotamere Form möglich zu sein, bei der ein Mn_2As -Fragment in der As—O—As-Ebene liegt und das andere senkrecht zu ihr steht. Es liegt daher nahe, das Auftreten von zwei Cp-Signalen auf die Existenz zweier rotamerer Formen der Komplexe X zurückzuführen. Die ähnliche Geometrie von Xb spiegelt sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wieder. Ausser den beiden Methyl-Signalen findet man zwei einander überlagernde Aufspaltungsmuster für die restlichen Cp-Protonen. Eine Veränderung des Signalmusters ist in einem Temperaturbereich von 25—70°C nicht zu beobachten.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Luftausschluss in frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Silicagel (Fa. Merck, Korngrösse 0.06—0.20, silanisiert 0.06—0.20) wurde im Hochvakuum getrocknet und unter N_2 aufbewahrt.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 CW in C_6D_6 ; Massenspektren: Atlas CH 7 und Varian MAT 312, Einlass Ofenschiffchen; IR-Spektren: Zeiss IMR 40; Irtranküvetten, Lösungsmittel n-Pentan; $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 FT (Standard: H_3PO_4); UV-Spektren Varian Techtron 635.

Darstellung der Verbindungen IIa—IIc, IVa—IVc

Eine Lösung von $(\text{ML}_n)_2\text{AsCl}$ in Toluol wird mit einer äquimolaren Menge der entsprechenden AlR_3 -Lösung versetzt. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag von blau nach grün für $\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$, von rotviolett nach blauviolett für $\text{ML}_n = \text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$. Nach Zugabe von 0.5 ml Methanol wird das Lösungsmittel abgezogen und das Reaktionsprodukt auf 5 g silanisiertes Silicagel aufgezogen. Das bis zur Rieselfähigkeit getrocknete Silicagel wird auf eine Chromatographiesäule (10 × 1 cm) aufgebracht. Mit n-Pentan/Toluol 10/1 (II) bzw. n-Pentan/Toluol 1/1 (IV) erhält man eine blauviolette (II) bzw. grüne (IV) Zone, aus der nach Umkristallisieren mit n-Pentan metallisch glänzende Kristalle erhalten werden können.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (IIa). 150 mg (0.30 mmol) $\text{ClAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$, 77 mg (0.3 mmol) $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; Ausbeute 60 mg (37.5%). Identifikation durch Spektrenvergleich mit authentischem IIa.

i- $\text{C}_4\text{H}_9\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (IIb). 150 mg (0.30 mmol) $\text{ClAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$, 0.3 ml 1 M $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ -Lösung oder 0.3 ml 1 M $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ -Lösung; Ausbeute 60 mg (40%), Zers.-P. 83°C. Gef.: C 32.52, H 1.69, Cr 20.32, As 14.88; $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{AsCr}_2\text{O}_{10}$, Molmasse 516.1. Ber.: C, 32.58; H, 1.76; Cr, 20.15; As, 14.51%.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (IIc). 150 mg (0.30 mmol) $\text{ClAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$, 0.3 ml 1 M AlEt_3 -Lösung; Ausbeute 20 mg (15%). Gef.: C, 28.61; H, 1.10; $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{AsCr}_2\text{O}_{10}$, Molmasse 488.1. Ber.: C, 29.53; H, 1.09%.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{As}[\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ (IVa). 150 mg (0.32 mmol) $\text{ClAs}[\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$, 80 mg (0.32 mmol) $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; Ausbeute 80 mg (50%). Identifikation durch Spektrenvergleich mit authentischem IVa.

i- $\text{C}_4\text{H}_9\text{As}[\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$ (IVb). 150 mg (0.32 mmol) $\text{ClAs}[\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2$, 0.32 ml 1 M $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ -Lösung oder 0.32 ml 1 M $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{H}$ -Lösung; Aus-

beute 110 mg (70%), Zers.-P. 80° C. Gef.: C, 44.79; H, 3.92; $C_{18}H_{19}AsMn_2O_4$, Molmasse 484.1. Ber.: C, 44.66; H, 3.96%.

$C_2H_5As[MnC_5H_5(CO)_2]_2$ (IVc). 150 mg (0.32 mmol) $ClAs[MnC_5H_5(CO)_2]_2$, 0.32 ml 1 M $AlEt_3$ -Lösung; Ausbeute 75 mg (50%), Zers.-P. 85° C. Gef.: C, 41.90; H, 3.31; Mn, 24.37; $C_{16}H_{15}AsMn_2O_4$, Molmasse 456.1. Ber.: C, 42.14; H, 3.31; Mn 24.09%.

Darstellung der Verbindungen IId und I

Eine Lösung von $Na_2Cr_2(CO)_{10}$, (Va), [10] in 20 ml THF wird mit einer äquimolaren Menge $AsCl_2R$ versetzt, wobei die Farbe dunkler wird. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der verbliebene Rückstand über 3 cm Silicagel filtriert. Nach einem braunen Vorlauf mit n-Pentan erhält man IId mit n-Pentan/Toluol 5/1 als breite grüne Zone bzw. I mit CH_2Cl_2 als breite blaue Zone. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/n -Pentan ergibt IId bzw. I in Form metallisch glänzender Kristalle.

$t-C_4H_9As[Cr(CO)_5]_2$ (IId). 2 g (4.65 mmol) $Na_2Cr_2(CO)_{10}$, (Va), 0.45 ml (4.65 mmol) $AsCl_2-t-C_4H_9$ [11]; Ausbeute 480 mg (20%), Zers.-P. 80° C. Gef.: C 32.05, H 1.78, Cr 19.72; $C_{14}H_9AsCr_2O_{10}$, Molmasse 516.1. Ber.: C 32.58, H 1.76, Cr 20.15%.

$ClAs[Cr(CO)_5]_2$ (I). 2 g (4.65 mmol) $Na_2Cr_2(CO)_{10}$, (Va), 0.42 ml (4.65 mmol) $AsCl_3$; Ausbeute 450 mg (20%).

Darstellung der Verbindungen VIa und VIb

Bei der Umsetzung von 3 g (4.3 mmol) $Na_2W_2(CO)_{10}$, (Vb), [10] mit 4.3 mmol $AsCl_2R$ in THF erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels einen blauen Rückstand, der über 2 cm Silicagel filtriert wird. Ein brauner Vorlauf wird mit Toluol ausgewaschen, mit CH_2Cl_2 kann eine blaue Zone eluiert werden, deren Rückstand nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/n -Pentan VIa bzw. VIb als metallisch glänzende Kristalle ergibt.

$t-C_4H_9As[W(CO)_5]_2$ (VIa). Ausbeute 670 mg (20%), Zers.-P. 95° C. Gef.: C 21.56, H 1.03, $C_{14}H_9AsO_{10}W_2$, Molmasse 779.8. Ber.: C 21.56, H 1.16%.

$c-C_6H_{11}As[W(CO)_5]_2$ (VIb). Ausbeute 700 mg (20%), Zers.-P. 118° C. Gef.: C 24.07, H 1.42; $C_{16}H_{11}AsO_{10}W_2$, Molmasse 805.9. Ber.: C 23.84, H 1.37%.

Darstellung der Verbindungen VII und XI

Zu einer Lösung von $RAs(ML_n)_2$ bzw. $X[As(ML_n)_2]_2$ in 10 ml CH_2Cl_2 wird unter Rühren eine Lösung von Triphenylphosphin in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Nach Einengen auf 5 ml, Zugabe von 2 ml n-Pentan und Umkristallisieren bei -20° C erhält man VII bzw. XI in Form gelber Kristalle.

$t-C_4H_9As[W(CO)_5]_2 \cdot PPh_3$ (VII). 150 mg (0.2 mmol) $t-C_4H_9As[W(CO)_5]_2$, (VIa), 52 mg (0.2 mmol) Triphenylphosphin; Ausbeute 170 mg (81%), Zers.-P. 98° C. IR $\nu(CO)$ (cm^{-1}) (CH_2Cl_2) 2090w*, 2070m, 2056m, 2043m*, 1977mb, 1937sb, 1910mb (* von $t-C_4H_9As[W(CO)_5]_2$, (VIa), verschwinden beim Abkühlen). Gef.: C 36.69, H 2.19, P 2.84, $C_{32}H_{24}AsO_{10}PW_2$, Molmasse 1042.1. Ber.: C 36.88, H 2.32, P 2.97%.

$O[As[Cr(CO)_5]_2]_2 \cdot 2PPh_3$ (XI). 200 mg (0.21 mmol) $O[As[Cr(CO)_5]_2]_2$, (Xc), [1] 110 mg (0.42 mmol) Triphenylphosphin. Ausbeute 245 mg (80%), Zers.-P. 99° C. IR $\nu(CO)$ (cm^{-1}) (CH_2Cl_2) 2066w, 2049m, 1985m, 1953s,

1920sh. Gef.: C 45.47, H 2.08, P 4.08, $C_{56}H_{30}O_{21}As_2Cr_4P_2$, Molmasse 1458.6. Ber.: C 46.11, H 2.07, P 4.24%.

Darstellung der Verbindung VIII; $ClAs[Cr(CO)_5][MnC_5H_5(CO)_2]$

(a) 3 g (13.6 mmol) $Cr(CO)_6$ und 1.5 g (7.3 mmol) $CpMn(CO)_3$ werden in 400 ml THF 3 h bestrahlt. Die entstandene Lösung von $Cr(CO)_5THF$ und $MnCp(CO)_2THF$ wird zusammen mit 3.8 g (21 mmol) $AsCl_3$ 10 h bei $20^\circ C$ gerührt. Nach Abziehen des Solvens und Absublimieren der nicht umgesetzten Edukte wird über 8 cm Silicagel filtriert. Mit n-Pentan/Toluol 10/2 erhält man eine violette Zone, die nach Umkristallisieren metallisch glänzende Kristalle von VIII ergibt. Mit Toluol bzw. CH_2Cl_2 kann man III bzw. I eluieren. Ausbeute 350 mg (10% bez. auf $MnC_5H_5(CO)_3$). Zers.-P. $70^\circ C$. IR $\nu(CO)$ (cm^{-1}) (n-Pentan) 2073m, 1997m, 1987s, 1970m, 1963m, 1950m, 1920w; Massenspektrum M^+ 478(40), $M^+ - n(CO)$ ($n = 2-7$) 422(40), 394(40), 366(40), 338(40), 310(80), 282(100); $M^+ - 7 CO - Cp$ 217(14); $CrAsMn^+$ 182(80); $CpMn^+$ 120(80); ^1H-NMR δ 4.13 ppm (S) C_5H_5 . Gef.: C 30.20, H 1.17, Cr 11.32, Mn 10.73, $C_{12}H_5AsClCrMnO_7$, Molmasse 478.5. Ber.: C 30.12, H 1.05, Cr 10.87, Mn 11.48%.

(b) 100 mg (0.21 mmol) $[MnCp(CO)_2]_2AsCl$ und 107 mg (0.21 mmol) $[Cr(CO)_5]_2AsCl$ werden 3 h in Toluol am Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung wird auf 3 g Silicagel aufgezogen und bei $-20^\circ C$ chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol eluiert man eine violette Zone, die VIII enthält. Mit Toluol bzw. CH_2Cl_2 folgen die Zonen, die die Ausgangskomplexe III bzw. I enthalten. Ausbeute 60 mg (60%).

Darstellung der Verbindung IXa: $C_7H_5O_2As[Cr(CO)_5][MnC_5H_5(CO)_2]$

Zu 200 mg (0.4 mmol) $[Cr(CO)_5][MnCp(CO)_2]AsCl$, (VII), in 20 ml CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 49 mg (0.4 mmol) Tropolon gegeben. Über diese Reaktionsmischung leitet man drei Sekunden lang gasförmiges Ammoniak. Die Farbe schlägt von blauviolett nach gelb um. Die Reaktionsmischung wird auf 3 g Silicagel aufgezogen und bei $-25^\circ C$ chromatographiert. Mit Toluol erhält man einen gelben Vorlauf, der verworfen wird, mit CH_2Cl_2 eine orange Zone, die $C_7H_5O_2AsCr(CO)_5MnCp(CO)_2$ enthält. Der beim Einleiten von nicht ganz trockenem NH_3 eventuell entstandene rote Komplex $[Cr(CO)_5MnCp(CO)_2As]_2O$, (Xa), wandert mit THF.

Ausbeute 115 mg (50%). Zers.-P. $185^\circ C$. IR $\nu(CO)$ (cm^{-1}) (CH_2Cl_2) 2060m, 1959sh, 1950s, 1892w; Massenspektrum M^+ 564(30), $M^+ - Trop.$ 443(50), $M^+ - Trop - Cp - 2CO$ 322(100), $M^+ - 7 CO - Cp$ 303(80); ^1H-NMR Aceton- d_6 8.00–8.10 Trop., M, 5H; 4.7 Cp, S, 5H. Gef.: C 40.49, H 1.71, $C_{19}H_{10}AsCrMnO_9$, Molmasse 564.1. Ber.: C 40.45, H 1.79%.

Darstellung der Verbindung IXb: $C_7H_5O_2As[MnCH_3C_5H_4(CO)_2]_2$

Über eine Lösung von 200 mg (0.4 mmol) $ClAs[MnCH_3C_5H_4(CO)_2]_2$, (IIIa), und 49 mg (0.4 mmol) Tropolon in 20 ml CH_2Cl_2 wird 3 Sekunden lang gasförmiges Ammoniak geleitet. Die Farbe schlägt von intensiv violett nach hellorange um. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2/n -Pentan erhält man rote Kristalle von IXb. Ausbeute 185 mg (80%). Zers.-P. $170^\circ C$.

IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) (CH_2Cl_2) 1960sh, 1946m, 1926s, 1880sb. Massenspektrum M^+ 576(20), $M^+ - 2\text{CO}$ 520(10), $M^+ - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ 455(20), $M^+ - 2\text{CO} - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ 399(20), $M^+ - 4\text{CO} - \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ 343(20), $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{AsMn}_2^+$ 306(50), $\text{MeCpMn}_2\text{As}^+$ 264(100), MeCpMnAs^+ 209(80), MeCpMn^+ 134(70), MeCp^+ 79(60). $^1\text{H-NMR}$ Aceton- d_6 7.8–7.9 Trop., M, 5H; 4.4–4.65 Cp, M 8 H; 1.85 CH_3 , S, 6H. Gef.: C 47.82, H 3.30, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{AsMn}_2\text{O}_6$, Molmasse 576.2 Ber.: C 47.94, H 3.32%.

Darstellung der Verbindungen Xa, Xb und Xc

0.3 mmol $\text{ClAs}(\text{ML}_n)(\text{M}'\text{L}_n)$ werden in 0.5 ml THF-Lösung mit 1% Wassergehalt und 100 mg Na_2CO_3 6 h gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über 5 cm Silikagel filtriert. Mit Toluol kann der unumgesetzte Arsinidenkomplex ausgewaschen werden, mit THF kann Xa bzw. Xb als rote Zone eluiert werden, aus deren Rückstand nach Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Pentan}$ Xa bzw. Xb als metallisch glänzende Kristalle erhalten wird.

$O[\text{As}(\text{Cr}(\text{CO})_5)(\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2)]_2$ (Xa). Ausbeute 40 mg (30%), Zers.-P. 130°C. IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ($n\text{-Pentan}$) 2071m, 2065m, 1978s, 1953m, 1937m. Massenspektrum M^+ 902(90), $M^+ - n(\text{CO})$ ($n = 2-14$) 846(30), 818(30), 790(40), 762(70), 734(30), 706(40), 678(20), 650(50), 622(70), 594(80), 566(70), 538(70), 510(90); $M^+ - 14\text{CO} - \text{Cp}$ 445(90), $M^+ - 14\text{CO} - \text{Cr}$ 458(90), AsOAs^+ 166(90), MnCp^+ 120(100). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) 4.32 Cp, S, 4.05 Cp, S. UV-Spektrum (Toluol, rot) λ_1 20284 cm^{-1} , ϵ_1 30000 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, λ_2 27397 cm^{-1} , ϵ_2 10200 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Gef.: C 31.80, H 1.07, $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{As}_2\text{Cr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{15}$, Molmasse 902.0. Ber.: C 31.95, H 1.11%.

$O[\text{As}[\text{MnCH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2]_2]_2$ (Xb). Ausbeute 70 mg (50%), Zers.-P. 135°C. IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) ($n\text{-Pentan}$) 1972w, 1946s, 1914s, 1906m. Massenspektrum M^+ 926(20), $M^+ - 2\text{CO}$ 870(20), $(\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{AsO}^+$ 471(50), $(\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{As}^+$ 455(100), $(\text{MeCp})_2(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{AsO}^+$ 415(50), $(\text{MeCp})_2(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{As}^+$ 399(50), $(\text{MeCp})_2\text{Mn}_2\text{As}^+$ 343(50), $\text{MeCpMn}_2\text{As}^+$ 264(40). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) 1.59, 1.44 CH_3 , D, 6H, 4.86, 4.52, 4.33, 4.16 Cp, M, 8H, UV-Spektrum (Toluol, rot) λ_1 20202 cm^{-1} , ϵ_1 37000 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, λ_2 27248 cm^{-1} , ϵ_2 17000 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Gef.: C 41.36, H 2.95, $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{As}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, Molmasse 926.2. Ber.: C 41.49, H 3.05%.

$O[\text{As}[\text{MnC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2]_2]_2$ (Xc). Ausbeute 80 mg (60%), Zers.-P. 155°C. IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}) (CH_2Cl_2) 1983m, 1967m, 1942s, 1906s. Massenspektrum M^+ 870(10), $M^+ - 2\text{CO}$ 810(5), $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{As}^+$ 427(100), $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{As}]_2^+$ 371(80), $(\text{CpMn})_2\text{As}^+$ 315(70), Mn_2As^+ 185(70), MnCp^+ 120(90). $^1\text{H-NMR}$ Toluol- d_8 4.56(S), 4.35(S). UV-Spektrum (Toluol, rot) λ_1 20325 cm^{-1} , ϵ_1 39000 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, λ_2 23255 cm^{-1} , ϵ_2 15000 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Gef.: C 38.62, H 2.30, As 17.88, $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{As}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, Molmasse 870.1. Ber.: C 38.65, H 2.32, As 17.22%.

Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen

Kristalldaten

(IIb) $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{AsCr}_2\text{O}_{10}$ Molmasse 516.1; a 1500.9(7), b 665.1(2), c 1934(1) pm, β 94.02(5)°, Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, 1804 unabhängige Reflexe, $I > 4\sigma$, $R_1 = 0.035$, $R_2 = 0.038$, T -60°C, ρ 1.78 g cm^{-3} , μ 30.3 cm^{-1} , $Z = 4$.

(IXa) $\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{AsCrMnO}_9$ Molmasse 564.1; a 877.9(6), b 1825(2), c 1301(1)

TABELLE 3

LAGEPARAMETER DER VERBINDUNGEN IIb, IXa UND Xb ^a

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimale)

Atom	x/a	y/b	z/c
C₄H₉As[Cr(CO)₅]₂ (IIb)			
As	0.75135(4)	0.3079(1)	0.12891(3)
Cr(1)	0.68290(6)	0.3629(2)	0.23435(5)
Cr(2)	0.71828(7)	0.4371(2)	0.01520(5)
C(11)	0.5843(4)	0.483(1)	0.1818(3)
O(11)	0.5246(3)	0.5525(7)	0.1513(2)
C(12)	0.6266(4)	0.418(1)	0.3180(3)
O(12)	0.5934(3)	0.4499(8)	0.3677(2)
C(13)	0.7791(4)	0.242(1)	0.2874(3)
O(13)	0.8362(3)	0.1704(7)	0.3214(2)
C(14)	0.7443(4)	0.613(1)	0.2429(3)
O(14)	0.7848(3)	0.7590(8)	0.2480(3)
C(15)	0.6243(4)	0.1066(9)	0.2259(3)
O(15)	0.5895(3)	-0.0446(7)	0.2210(2)
C(21)	0.6799(4)	0.681(1)	0.0545(3)
O(21)	0.6594(3)	0.8321(7)	0.0768(2)
C(22)	0.6009(5)	0.326(1)	0.0170(3)
O(22)	0.5306(3)	0.2598(8)	0.0184(3)
C(23)	0.6868(4)	0.543(1)	-0.0745(3)
O(23)	0.6692(3)	0.6097(8)	-0.1283(2)
C(24)	0.8344(5)	0.548(1)	0.0083(3)
O(24)	0.9027(3)	0.6177(9)	0.0015(3)
C(25)	0.7591(4)	0.191(1)	-0.0209(3)
O(25)	0.7832(3)	0.0409(7)	-0.0422(2)
C(1)	0.8511(4)	0.109(1)	0.1348(3)
C(2)	0.9405(4)	0.195(1)	0.1156(3)
C(3)	0.9704(6)	0.371(1)	0.1628(5)
C(4)	1.0109(5)	0.024(1)	0.1191(4)
C₇H₅O₂AsCr(CO)₅MnC₅H₅(CO)₂ (IXa)			
As	0.41575(8)	0.08331(3)	0.23237(5)
Mn	0.6473(1)	0.07489(5)	0.33514(8)
Cr	0.2429(1)	0.18227(5)	0.16901(8)
C(1)	0.5848(8)	0.1386(4)	0.4252(6)
O(1)	0.5493(8)	0.1777(3)	0.4854(4)
C(2)	0.7175(8)	0.1443(4)	0.2614(5)
O(2)	0.7749(6)	0.1880(3)	0.2128(4)
C(3)	0.2994(9)	0.1771(4)	0.0353(6)
O(3)	0.3252(7)	0.1711(3)	-0.0485(4)
C(4)	0.0891(9)	0.1102(4)	0.1233(6)
O(4)	0.0014(6)	0.0664(3)	0.0964(5)
C(5)	0.4012(9)	0.2512(4)	0.2156(5)
O(5)	0.4958(7)	0.2945(3)	0.2420(5)
C(6)	0.1113(8)	0.2609(4)	0.1252(5)
O(6)	0.0297(6)	0.3090(3)	0.0999(4)
C(7)	0.1783(8)	0.1807(4)	0.3018(6)
O(7)	0.1368(7)	0.1781(3)	0.3806(4)
O(8)	0.2766(6)	0.0085(2)	0.2734(3)
O(9)	0.4132(5)	0.0176(3)	0.1163(4)
C(8)	0.3336(7)	-0.0432(3)	0.1203(5)
C(9)	0.3383(8)	-0.0960(4)	0.0458(5)
C(10)	0.2646(8)	-0.1643(4)	0.0340(6)
C(11)	0.1641(9)	-0.1954(4)	0.0925(6)
C(12)	0.1130(9)	-0.1668(4)	0.1785(6)
C(13)	0.1558(8)	-0.1020(4)	0.2314(5)
C(14)	0.2508(7)	-0.0475(3)	0.2095(5)
C(15)	0.640(1)	-0.0398(6)	0.3683(8)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C(16)	0.733(1)	-0.0258(6)	0.2904(8)
C(17)	0.863(1)	0.0181(6)	0.3402(8)
C(18)	0.840(1)	0.0314(6)	0.4379(8)
C(19)	0.712(1)	-0.0053(5)	0.4549(7)
O[As(MnCH ₃ C ₅ H ₄ (CO) ₂) ₂] ₂ (Xb)			
As	0.41533(4)	0.23680(5)	0.25463(7)
Mn(1)	0.38347(6)	0.34083(8)	0.1201(1)
Mn(2)	0.36692(6)	0.15583(8)	0.3844(1)
C(1)	0.4676(5)	0.3751(6)	0.0941(7)
O(1)	0.5190(3)	0.3993(5)	0.0737(6)
C(2)	0.3830(5)	0.2603(6)	0.0076(8)
O(2)	0.3828(4)	0.2109(5)	-0.0685(6)
C(3)	0.3320(4)	0.2547(6)	0.4411(7)
O(3)	0.3099(4)	0.3173(4)	0.4814(6)
C(4)	0.2912(5)	0.1399(6)	0.2874(8)
O(4)	0.2424(4)	0.1294(5)	0.2266(6)
O(5)	0.500	0.1940(5)	0.250
C(5)	0.2826(5)	0.3819(7)	0.0553(8)
C(6)	0.3271(5)	0.4533(7)	0.0476(8)
C(7)	0.3567(5)	0.4780(6)	0.1574(8)
C(8)	0.3286(5)	0.4183(6)	0.2334(7)
C(9)	0.2832(5)	0.3601(6)	0.1705(8)
C(10)	0.4047(6)	0.5555(7)	0.1911(9)
C(11)	0.4575(5)	0.1093(7)	0.4810(9)
C(12)	0.4363(5)	0.0455(7)	0.3947(9)
C(13)	0.3723(6)	0.0139(7)	0.4180(9)
C(14)	0.3540(5)	0.0572(7)	0.5137(9)
C(15)	0.4078(5)	0.1157(7)	0.5545(9)
C(16)	0.4106(8)	0.173(1)	0.662(1)

^a Thermische Parameter und weitere Angaben zu den Strukturen sind auf Anfrage beim Autor (G.H.) erhältlich.

pm, β 99.45(5) $^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, monoklin, 2180 unabhängige Reflexe, $I > 4\sigma$, $R_1 = 0.059$, $R_2 = 0.063$, $T -55^\circ\text{C}$, ρ 1.82 g cm⁻³, μ 29.3 cm⁻¹, $Z = 4$.

(Xb) C₃₂H₂₈As₂Mn₄O₉, Molmasse 926.2; a 1986(4), b 1486(2), c 1177(1) pm, β 96.3(1) $^\circ$, Raumgruppe $C2/c$, monoklin, 1838 unabhängige Reflexe, $I > 4\sigma$, $R_1 = 0.045$, $R_2 = 0.048$, $T -40^\circ\text{C}$, ρ 1.78 g cm⁻³, μ 35.1 cm⁻¹, $Z = 4$.

Die Messung der Beugungsdaten für die Verbindungen IIb, IXa und Xb erfolgte auf einem P3-Diffraktometer der Fa. Syntex. Messbedingungen: $\lambda(\text{Mo-K}\alpha)$ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$; Zellparameter: Anpassung an mindestens 12 Beugungswinkel ($2\theta \geq 15^\circ$), Lösung mit direkten Methoden (SHELXTL).

Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Frau R. Naserke für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Dipl. Chem. A. Winter für ³¹P-NMR-Messungen und Herrn Dipl. Chem. J. Schneider für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 J. v. Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, Chem. Ber. 114 (1981) 1392 und zit. Lit..
- 2 J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, Chem. Ber. 114 (1981) 727.
- 3 J. v. Seyerl und G. Huttner, Angew. Chem. 91 (1979) 244; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18 (1979) 233.
- 4 G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87 (1975) 455; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 434.
- 5 J. v. Seyerl und G. Huttner, J. Organomet. Chem. 193 (1980) 207.
- 6 J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, Chem. Ber. 114 (1981) 1407.
- 7 W.R. Cullen und J. Trotter, Ca. J. Chem. 41 (1963) 2983.
- 8 W.R. Cullen und J. Trotter, Ca. J. Chem. 40 (1962) 1113.
- 9 B.J. Aylett, Organomet. Compounds Bd. 1, Teil 2, Halsted Press New York, 4th Ed.
- 10 E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, J. Organometal. Chem., 15 (1968) 165.
- 11 A. Tzschach und W. Deyling, Z. Anorg. Allg. Chem. 336 (1965) 36.