

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

XXXIV\*. *cis*- UND *trans*-KONFIGURIERTE METALL-ARSANE  
 $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{W}-\text{AsR}_2$  MIT  $\text{L} = \text{MeNC}$  UND  $\text{t-BuNC}$ : SYNTHESE,  
 QUARTÄRISIERUNG UND HETEROLYTISCHE SPALTUNG MIT  
 PHOSPHOR-YLIDEN

MICHAEL LUKSZA, KLAUS FIEDERLING, ULRIKE WANKA und  
 WOLFGANG MALISCH\*

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

(Eingegangen den 1. Juni 1982)

Summary

The interaction of  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{AsR}_2$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$ ) with  $\text{MeNC}$  and  $\text{t-BuNC}$  leads to the formation of the metalarsanes  $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{RNC})\text{W}-\text{AsR}_2$  (Ia/Ia', IIb/IIb'), which are obtained as a mixture of *cis* and *trans* isomers. Treatment of  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{AsMe}_2$  with two equivalents of  $\text{t-BuNC}$  gives  $\text{Cp}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{W}-\text{AsMe}_2$  (III) with two isonitrile ligands in the *cis* position exclusively.  $\text{MeI}$  transforms the metalarsanes Ia/Ia', Ib/Ib' to the cationic complexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{RNC})\text{W}-\text{AsMe}_3]^+\text{I}^-$  (IVa/IVa', IVb/IVb'), and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$  (III) to  $[\text{Cp}(\text{CO})(\text{t-BuNC})_2\text{W}-\text{AsMe}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+\text{Br}^-$  (IVc/IVc'). The reaction of Ia/Ia', IIb/IIb' with  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  gives the phosphonium metallates  $[\text{Me}_4\text{P}][\text{W}(\text{CO})_2(\text{RNC})\text{Cp}]$  (Va, Vb) ( $\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$ ) via heterolytic cleavage of the  $\text{W}-\text{As}$   $\sigma$ -bond. The new organometallic complexes are characterized by spectroscopy and elemental analysis.

In den Metall-arsanen  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsR}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{t-Bu}$ ) lässt sich ein Kohlenmonoxid-Ligand äusserst leicht durch Trialkylphosphane bzw. Trialkylphosphite substituieren [3–5]. Der  $\text{CO}/\text{R}'_3\text{P}$ -Austausch ( $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Me}_2\text{Ph}, \text{i-Pr}$ ) erfolgt ausschliesslich in *trans*-Stellung zur  $\sigma$ -gebundenen Di-alkylarsenidogruppierung. Die Metall-arsane *trans*- $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{R}'_3\text{P})\text{M}-\text{AsR}_2$

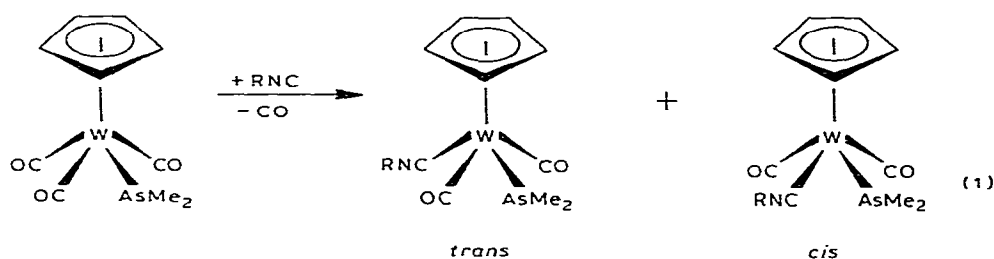
\*XXXIII. Mitteilung, s. Ref. 1, 2.

zeigen eine hohe lewisbasiische Aktivität [3,6,7], deren weitere Steigerung durch Einführung eines zweiten Phosphordonors weder auf thermischem noch photochemischem Wege gelingt.

In Fortführung dieser Studien zum Ligandaustausch am Übergangsmetallatom von Metall-arsanen und seiner Auswirkung auf den Donorcharakter des trivalenten Arsenatoms haben wir jetzt die Einführung der Isonitrile MeNC und t-BuNC versucht.

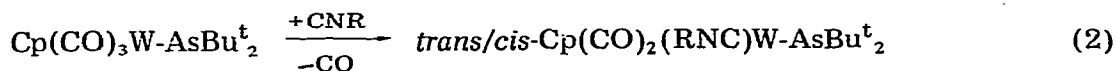
Neben der Frage nach der Bildung von Substitutions-Isomeren interessiert, ob auch ein mehrfacher CO/RNC-Austausch möglich ist [8–10] oder ob eine Insertion von Isonitril in die M–As- $\sigma$ -Bindung bevorzugt ist [11,12].

Der Ersatz eines CO-Liganden im Wolfram-arsan  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{AsMe}_2$  durch die Isonitrile MeNC und t-BuNC lässt sich in Benzol bei 25°C problemlos durchführen. Der Austausch ist innerhalb 3–6 Stunden vollständig und liefert ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Isomer.



(Ia/Ia', R = Me;  
Ib/Ib', R = Bu<sup>t</sup>)

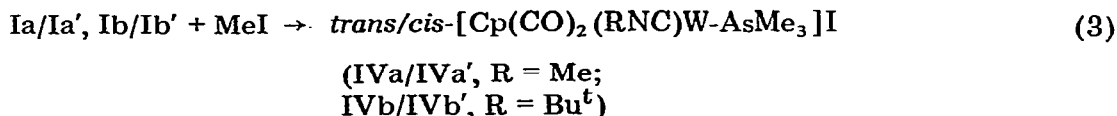
Diese können anhand ihres <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums unterschieden werden, da die As-Methylgruppen des chiralen *cis*-Isomeren anisochron sind und zwei Resonanzen liefern, während sie im Falle des achiralen *trans*-Isomeren als Singulett-signal erscheinen [13]. Das <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelte *trans/cis*-Isomerenverhältnis beträgt 82/18 (Ia/Ia') bzw. 77/23 (Ib/Ib'). Bei Einführung der räumlich anspruchsvolleren t-Butyl-Liganden am Arsen verändert es sich nach 87/13 (IIa/IIa') bzw. 73/27 (IIb/IIb').



(IIa/IIa', R = Me;  
IIb/IIb', R = Bu<sup>t</sup>)

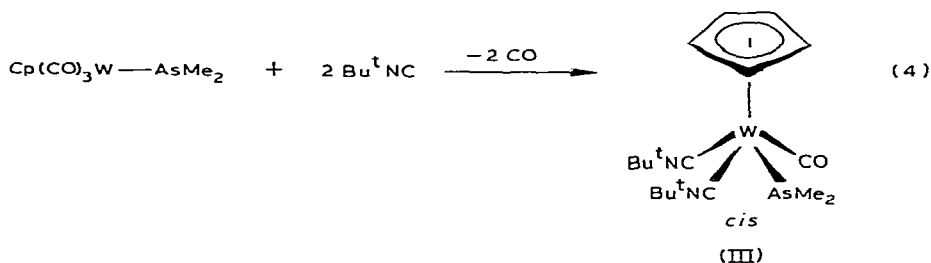
Der Anteil des *cis*-Isomeren erhöht sich damit beim Wechsel MeNC/t-BuNC. Die Ursache dürfte im vergleichsweise höheren  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptorverhältnis des t-BuNC-Liganden liegen, wodurch eine *trans*-Stellung von Isonitril- und Arsen-Liganden weniger günstig wird.

Ia/Ia', Ib/Ib' können mit MeI quantitativ an der Arsenidofunktion quartärisiert werden.



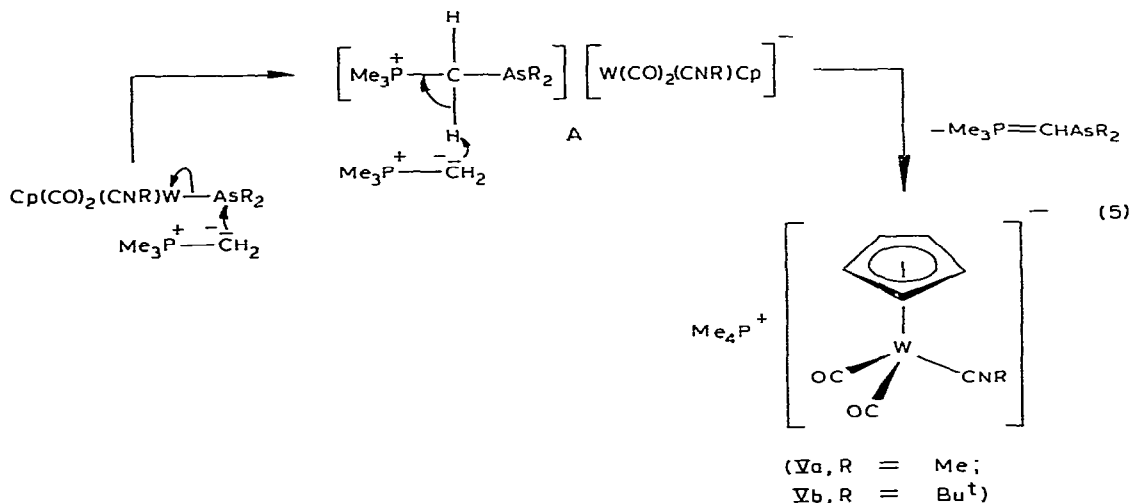
Bemerkenswerterweise verschiebt sich dabei das Isomerenverhältnis des Kations der komplexen Salze IVa/IVa' und IVb/IVb' gegenüber dem von Ia/Ia' und Ib/Ib' um 9% bzw. 15% zugunsten des *cis*-Isomeren [13].

Bei erhöhter Reaktionstemperatur (55°C) und Verwendung eines Überschusses an Isonitril lässt sich ein zweiter CO-Ligand ersetzen. Es entsteht ausschliesslich das Stereoisomer mit *cis*-ständigem Isonitril-Liganden.



Die Festlegung der Konfiguration am Metall ist wie beim Monosubstitutionsprodukt anhand der diastereotopen As-Methylsignale möglich. Ausserdem besitzen die RNC-Liganden im chiralen *cis*-Isomeren III unterschiedliche chemische Umgebung [13]. III kann mit Benzylbromid zum metallierten Arsoniumsalz  $[\text{Cp}(\text{CO})(t\text{-BuNC})_2\text{W-AsMe}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{Br}$  (IVc/IVc') umgesetzt werden, das als Gemisch von *trans*- und *cis*-Isomeren (67/33) entsteht\*.

Die Einwirkung des stark nucleophilen Ylids  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$  auf Ia/Ia' bzw. IIa/IIa' ergibt unter heterolytischer Spaltung der W-As-σ-Bindung und nachfolgender Umylidierung des primär gebildeten Phosphoniumsalzes A durch ein weiteres Mol Ylid die Phosphonium-metallate Va/Vb und das entsprechende Ylid  $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH-AsR}_2$  (R = Me, *t*-Bu) [14];



\*Die Bezeichnung *cis/trans* bezieht sich auf die Stellung der beiden Isonitril-Liganden.

TABELLE 1

ISONITRIL-SUBSTITUIERTE METALL-ARSAENE: ANSATZE, REAKTIONSBEDINGUNGEN, AUSBEUTE UND ANALYTISCHE DATEN									
[W]-AsR <sub>2</sub> <sup>a</sup> mg (mmol)	CNR' <sup>a</sup> mg (mmol)	h	Produkt, Systemat. Name, Ausbeute mg (%)	Farbe Schmp. (°C)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse (Ber. (Gef.) (%))			
					Ber.	Gef.	C	H	N
R = Me 1076 (2.46)	R' = Me 130 (3.17)	3	Dicarbonyl(η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)dimethyl- arsenido(methylisonitril)wolfram(II) 834 (76) Ia/Ia'	gelb 102-103	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> AsNO <sub>3</sub> W 451.01 (451)	29.29 (28.90)	3.13 (3.46)	3.11 (2.94)	
R = Me 1212 (2.77)	R' = t-Bu 299 (3.60)	3	(t-Butylisonitril)dicarbonyl- (η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)dimethylarsenido- wolfram(II) 636 mg (47) Ib/Ib'	gelb 50-53	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> AsNO <sub>3</sub> W 493.09 (493)	34.10 (34.17)	4.09 (4.30)	2.84 (2.75)	
R = t-Bu 351 (0.67)	R' = Me 36 (0.88)	6	Di(t-butyl)arsenido(methylisonitril)- dicarbonyl(η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)- wolfram(II) 809 (86) IIa/IIa'	gelb- orange 84-86	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> AsNO <sub>3</sub> W 536.17 (535)	38.15 (37.83)	4.90 (4.68)	2.62 (2.17)	
R = t-Bu 496 (0.95)	R' = t-Bu 88 (1.06)	6	Di(t-butyl)arsenido(t-butyl- isonitril)dicarbonyl(η <sup>5</sup> -cyclopenta- dienyl)wolfram(II) 471 (86) IIb/IIb'	orange- rot 81-83	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> AsNO <sub>3</sub> W 577.26 (494)	41.61 (42.37)	5.59 (6.31)	2.43 (2.85)	
R = Me 439 (1.00)	R' = t-Bu 249 (3.00)	3	Bis(t-butylisonitril)carbonyl- (η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)dimethylarsenido- wolfram(II) 262 (48) III	orange- gelb 68-70	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> AsN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> W 548.22 (548)	39.44 (39.28)	5.33 (5.19)	5.11 (4.98)	

<sup>a</sup> [W] = H<sub>2</sub>C<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>W, <sup>b</sup> MS bez. auf <sup>184</sup>W.

Va/Vb fallen in Benzol aus und können problemlos solvensfrei isoliert werden. Sie stellen äusserst luftempfindliche, gelbe Pulver dar, die in THF mässig, in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  gut löslich sind [10].

Der anionische Charakter der Metalleinheit dieser ersten in Substanz isolierten Phosphonium-metallate mit Isonitrilliganden dokumentiert sich in der extrem niederwelligen Lage der  $\nu(\text{CN})$ -Bande bei  $1860\text{ cm}^{-1}$  und der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei  $1760\text{--}1714\text{ cm}^{-1}$  [8]. Die Struktur wird zusätzlich durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt, die in  $\text{CD}_3\text{CN}$  einen H/D-Austausch des Phosphoniumions anzeigen, bei dem das Übergangsmetall-Anion assistiert.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Ia/Ia', Ib/Ib', IIa/IIa', IIb/IIb', III. Zu einer intensiv gerührten Lösung von  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-AsR}_2$  in Benzol wird bei 25 bzw.  $55^\circ\text{C}$  (III) die in Tab. 1 angegebene Menge an Methyl- bzw. t-Butylisonitril gegeben. Es tritt heftige CO-Entwicklung ein. Nach vollständigem Umsatz wird das Lösungsmittel und überschüssiges Isonitril im Vakuum abgezogen und der feste Rückstand in 10–15 ml Pentan/Toluol (3/1) aufgenommen. Nach Tieftemperaturkristallisation bei  $-78^\circ\text{C}$  werden die Isonitril-Komplexe als gelb- bis gelborangefarbene Festsubstanzen erhalten.

IVa/IVa'-IVc/IVc'. Zu einer Lösung von 381 mg (0.84 mmol) Ia/Ia' bzw. 327 mg (0.66 mmol) Ib/Ib' in 10 ml Ether wird unter Rühren bei Raumtemperatur 156 mg (1.10 mmol) bzw. 160 mg (1.13 mmol) Methyljodid, gelöst im gleichen Solvens getropft. Es fällt sofort der Kationkomplex IVa/IVa' bzw. IVb/IVb' aus, der nach 2 h abgefrittet und nacheinander zweimal mit je 5 ml Benzol,  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan gewaschen und anschliessend im Vakuum getrocknet wird. Ausb.: 468 mg (94%) gelbes IVa/IVa' vom Schmp.  $138^\circ\text{C}$  bzw. 386 mg (92%) blassgelbes IVb/IVb' vom Schmp.  $161^\circ\text{C}$  IVa/IVa'; Gef.: C, 24.35; H, 2.95; N, 2.40.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{AsINO}_2\text{W}$  (593.0) ber.: C, 24.31; H, 2.89; N, 2.36%. IVb/IVb': Gef.: C, 28.20; H, 3.62; N, 2.24.  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{AsINO}_2\text{W}$  (635.0) ber.: C, 28.37; H, 3.65; N, 2.21%. Analog werden durch Umsetzung der benzolischen Lösung von III mit 287 mg (1.68 mmol) Benzylbromid nach 3 h 332 mg (81%) blassgelbes IVc/IVc' vom Schmp.  $147^\circ\text{C}$  isoliert. IVc/IVc': Gef.: C, 41.33; H, 5.00; N, 3.58.  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{AsBrN}_2\text{OW}$  (719.3) ber.: C, 41.75; H, 5.04; N, 3.89%.

Va/Vb: 339 mg (3.76 mmol) bzw. 99 mg (1.10 mmol)  $\text{Me}_3\text{PCH}_2$  in 5 ml Benzol werden bei Raumtemp. zu 850 mg (1.88 mmol)  $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{MeNC})\text{W-AsMe}_2$  bzw. 318 mg (0.55 mmol)  $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})\text{W-As-t-Bu}_2$  in 30 bzw. 20 ml Benzol getropft, wobei Va,b sofort als gelber Feststoff anfällt. Bei Vb wird 12 h gerührt. In beiden Fällen wird abfiltriert, der gelbe Niederschlag zweimal mit je 10 ml Benzol, einmal mit 10 ml Pentan gewaschen und anschliessend im Vakuum getrocknet. Ausb.: 639 mg (78%) Va, Schmp.  $102^\circ\text{C}$  (Zers.) bzw. 256 mg (97%) Vb, Schmp.  $138^\circ\text{C}$  (Zers.). Aus dem Filtrat werden die Ylide  $\text{Me}_3\text{PCHAsMe}_2$  bzw.  $\text{Me}_3\text{PCHAs-t-Bu}_2$  gewonnen und durch spektroskopischen Vergleich identifiziert. Va: Gef.: C, 35.90; H, 4.49; N, 3.20.  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NO}_2\text{PW}$  (437.1) ber.: C, 35.72; H, 4.61; N, 3.20. Vb: Gef.: C, 37.50; H, 5.02; N, 2.84.  $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{PW}$  (479.2) ber.: C, 39.10; H, 5.47; N, 2.92%.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 A. Meyer, A. Hartl und W. Malisch, Chem. Ber., zur Publikation eingereicht.
- 2 Gleichzeitig IV. Mitteilung: Tetraalkylphosphonium-metallate. Als Mitteilungen I—III sollen gelten: I. R. Janta, W. Albert, H. Rössner, W. Malisch, H.-J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 113 (1980) 2729; II. W. Malisch, H. Blau und F.-J. Haaf, Chem. Ber., 114 (1981) 2956; III. U. Schubert, K. Ackermann, R. Janta, S. Voran und W. Malisch, Chem. Ber., 115 (1982) 2003.
- 3 W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, J. Organometal. Chem., 133 (1977) C31.
- 4 W. Malisch und R. Janta, Angew. Chem., 90 (1978) 221; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 212.
- 5 M. Luksza und W. Malisch, Publikation in Vorbereitung.
- 6 W. Malisch, R. Janta und G. Künzel, Z. Naturforsch. B, 34 (1979) 599.
- 7 R. Janta und W. Malisch, Z. Naturforsch. B, 35 (1980) 1207.
- 8 R. Adams, Inorg. Chem., 15 (1976) 169.
- 9 E.S. Bolten, M. Decker, G.R. Knox und G.G. Robertson, Chem. Ind., (1969) 327.
- 10 N.J. Coville, J. Organometal. Chem., 218 (1981) 337.
- 11 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, Bull. Soc. Chem. Jap., 43 (1976) 143.
- 12 Y. Yamamoto und H. Yamazaki, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 717.
- 13 Ia(*trans*):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ):  $\delta$  (ppm) 4.87 (s, 5H,  $\text{H}_5\text{C}_5$ ), 2.52 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CN}$ ), 1.72 (s, 6H,  $\text{H}_3\text{CAs}$ ): Ia' (*cis*):  $\delta$  4.90 (s, 5H,  $\text{H}_5\text{C}_5$ ), 2.67 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CN}$ ), 1.52 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CAs}$ ), 1.48 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CAs}$ ). IR (Pentan):  $\nu(\text{CN})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 2108w(br),  $\nu(\text{CO})$  1934s, 1880vs. III:  $^1\text{H-NMR}$  (Toluol- $d_8$ ):  $\delta$  5.09 (s, 5H,  $\text{H}_5\text{C}_5$ ), 1.73 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CAs}$ ), 1.70 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CAs}$ ), 1.35 (s, 9H,  $\text{H}_3\text{CC}$ ), 1.33 (s, 9H,  $\text{H}_3\text{CC}$ ) (400 MHz). IR (Pentan):  $\nu(\text{CN})$  2039w(br), 1933w(br),  $\nu(\text{CO})$  1862vs. IVa/IVa':  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  5.68/5.83 (s, 5H,  $\text{H}_5\text{C}_5$ ), 3.75/3.87 (s, 3H,  $\text{H}_3\text{CN}$ ), 1.78/1.71 (s, 6H,  $\text{H}_3\text{CAs}$ ). IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\nu(\text{CN})$  2220w(br),  $\nu(\text{CO})$  1983s, 1902vs.
- 14 W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rössner, Chem. Ber., 113 (1980) 3318.