

*Journal of Organometallic Chemistry*, 222 (1981) 217–225  
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## ORGANOMETALLARSINE

### IX \*. t-BUTYL(TRIMETHYLELEMENT(IVB))ARSINE UND IHRE PENTACARBONYLCHROM-, -MOLYBDÄN- UND -WOLFRAM-KOMPLEXE

H. SCHUMANN \*, U. FRANK, W.W. DU MONT,

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
Berlin (Deutschland)*

und F. MARSCHNER

*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Berlin (Deutschland)*  
(Eingegangen den 16. Juli 1981)

#### Summary

Di-t-butylchloroarsine reacts with t-butyllithium to give tri-t-butylarsine and with trimethylchlorosilane-magnesium-tetrahydrofuran under formation of di-t-butyl(trimethylsilyl)arsine. Tris(trimethylsilyl)arsine was obtained in a similar way from arsenic trichloride with trimethylchlorosilane-magnesium-HMPA. Trimethylsilylarsines react with trimethylchloro-germane and -stannane to give the corresponding trimethyl-germyl- and -stannyl-arsines. Organometalarsines react with hexacarbonyl-chromium, -molybdenum, or -tungsten with formation of pentacarbonyl(organometalarsine)-chromium, -molybdenum, or -tungsten complexes. NMR, IR, Raman, and He(I)-PE data of the new bulky arsine ligands and of some complexes are reported.

#### Zusammenfassung

Di-t-butylchlorarsin reagiert mit t-Butyllithium unter Bildung von Tri-t-butylarsin und mit Trimethylchlorsilan-Magnesium-Tetrahydrofuran unter Bildung von Di-t-butyl(trimethylsilyl)arsin. Tris(trimethylsilyl)arsin entsteht auf ähnlichem Wege aus Arsenrichlorid und Trimethylchlorsilan-Magnesium-Hexamethylphosphorsäuretriamid. Trimethylsilylarsine reagieren mit Trimethylchlorgerman und -stannan unter Bildung entsprechender Trimethylgermyl- und -stannylarsine. Organometallarsine reagieren mit Hexacarbonylchrom, -molyb-

\* VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

dän und -wolfram unter Bildung entsprechender Pentacarbonyl(organometall-arsin)chrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe. NMR, IR, Raman- und He(I)-PE Daten der neuen sperrigen Arsinliganden und einiger Komplexe werden mitgeteilt.

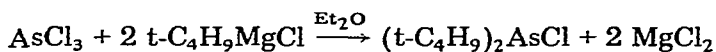
---

## Einleitung

Die Koordinationsverhältnisse an katalytisch interessanten Metallzentren können durch Einführung sterisch äusserst anspruchsvoller *t*-Butyl-substituierter Phosphinliganden anstelle der meist üblichen Aryl- und *n*-Alkylphosphine in bemerkenswerter Weise verändert werden [2]. Um in diesem Zusammenhang auch Übergangsmetallkomplexe mit sperrigen Arsinliganden zu studieren, stellten wir zunächst Organo- und Organoelement(IVB)arsine vom Typ  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AsR}$  mit  $\text{R} = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$  und  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$  und anschliessend einige Pentacarbonylchrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe mit diesen Arsinen als sechsten Liganden her und verglichen ihre spektroskopischen Eigenschaften mit denen der symmetrischen Tris-trimethylelement(IVB)-arsine.

## Darstellung der Liganden

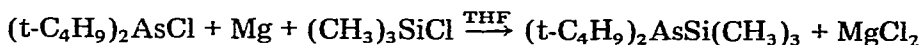
Di-*tert*-butyl(chlor)arsin (I) wurde nach Tzschach [3] aus Arsen-trichlorid mit *t*-Butylmagnesiumchlorid hergestellt. Durch mehrmaliges Auswaschen des  $\text{MgCl}_2$ -Niederschlags mit Pentan wurden Ausbeuten von 60% erzielt. Die Verbindung reagiert mit *t*-Butyllithium in Benzol-Pentan zu Tri-*t*-butylarsin (II), das in 80% Ausbeute als farblose, ölige Flüssigkeit erhalten wird. Di-*t*-butyl(chlor)arsin bildet mit dem System  $\text{Mg}/\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{THF}$  wie das entsprechende Phosphin [4] innerhalb mehrerer Tage Di-*t*-butyl(trimethylsilyl)arsin (III) in über 70% Ausbeute als farblose, äusserst luftempfindliche Flüssigkeit. Die Umsetzung dieses Silylarsins mit einem geringen Überschuss an Trimethylchlorgerman liefert nach quantitativer Umsetzung Di-*t*-butyl(trimethylgermyl)arsin (IV) in etwa 70 bis 80% Reinausbeute.



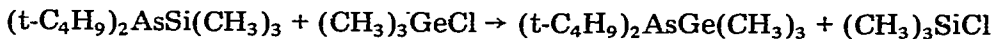
(I)



(II)

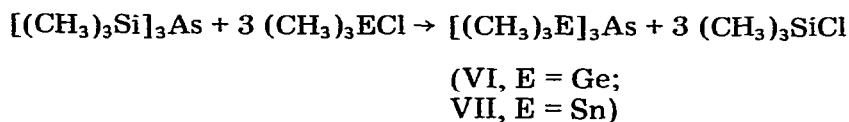
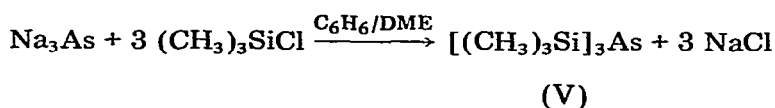
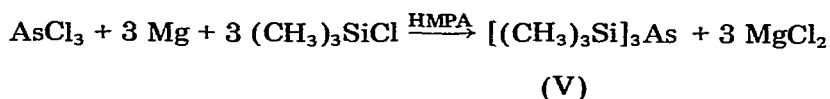


(III)



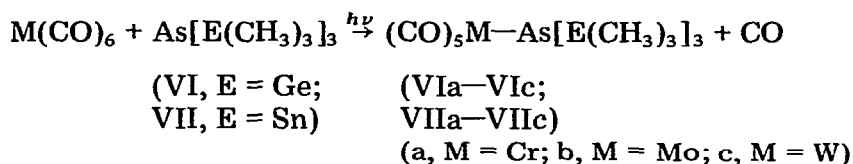
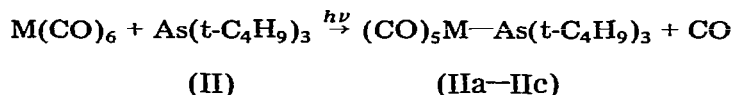
(IV)

Sowohl bezüglich der Synthese mit  $Mg/(CH_3)_3SiCl/THF$ , als auch der Austauschreaktionen mit Trimethylelement(IVB)halogeniden verhalten sich die *t*-Butylarsine ganz wie die entsprechenden *t*-Butylphosphine. So gelingt auch die Synthese von Tris(trimethylsilyl)arsin (V) aus Arsen-trichlorid im System  $Mg/(CH_3)_3SiCl/HMPA$ ; wegen der ähnlichen Siedepunkte von HMPA und V ist aber für die Darstellung dieses Arsins in sehr reiner Form die Synthese aus Natriumarsenid vorzuziehen. V liefert in sehr guten Ausbeuten durch Austauschreaktionen mit Trimethylchlorgerman und Trimethylchlorstannan die bereits früher von uns beschriebenen Tris(trimethylgermyl)- und -stannyl)-arsine VI und VII [5]:



#### Darstellung der Komplexe

Bestrahlt man Lösungen von Hexacarbonylchrom, Hexacarbonylmolybdän oder Hexacarbonylwolfram und II, V, VI oder VII in wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit UV-Licht, so entstehen unter Abspaltung von nur einer CO-Gruppe die entsprechenden Pentacarbonyl-organometallarsin-Komplexe. Während die Tri-*t*-butyl-arsin-Komplexe IIa, IIb und IIc, die Tris(trimethylstannyl)arsin-Komplexe VIIa, VIIb und VIIc, sowie die Tris(trimethylgermyl)arsin-Komplexe VIa und VIc in Ausbeuten zwischen 40 und 94% gewonnen werden können, war es nicht möglich Pentacarbonyltris(trimethylgermyl)arsin-molybdän (VIb) und die drei Tris(trimethylsilyl)arsin-Komplexe in analysenreiner Form zu isolieren. Nach einer Bestrahlungsdauer von 2 bis 4 Stunden und Abdestillieren des Lösungsmittels bleiben die Verbindungen als schwach gelbe Pulver zurück, welche durch Waschen mit Pentan und anschließende Sublimation bei  $10^{-6}$  Torr und  $50^\circ C$  gereinigt werden können. In reiner Form sind alle Komplexe farblose bis leicht gelbliche Kristalle, die an Luft nur kurze Zeit beständig sind.



## Spektroskopische Untersuchungen

Von allen Verbindungen wurden IR, Raman,  $^1\text{H-NMR}$  und von den Liganden auch He(I)-Photoelektronenspektren aufgenommen. Alle Daten sind im Einklang mit monomeren Molekülstrukturen mit pyramidaler Substituenten-anordnung am Arsen(III) bzw. tetraedrischer Anordnung in den Komplexen.

## Schwingungsspektren

Für die Arsen-Kohlenstoff-Valenzschwingungen wurde bei den von uns untersuchten Di- und Tri-*t*-butylarsinverbindungen stets nur je eine Bande in den IR und Raman-Spektren bei 525 bis 528  $\text{cm}^{-1}$  gefunden, obwohl bei gewinkelten Einheiten  $\text{AsC}_2(\text{C}_{2v})$  wie auch bei pyramidalem  $\text{AsC}_3(\text{C}_{3v})$  Bandenpaare  $\nu_s/\nu_{as}$  erwartet werden. Offenbar liegt eine zufällige Entartung von  $\nu_s$  und  $\nu_{as}$  vor, während in Di- und Tri-*t*-butylphosphinen die Differenz noch 20 bis 30  $\text{cm}^{-1}$  beträgt [4]. Eine gleiche Entartung konnte auch bei analogen *t*-Butyl-stibinen [6] und -bismutinen [7] beobachtet werden. Für  $\nu(\text{AsSi}_3)$  (V: 355 und 338  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{AsGe}_3)$  (VI: 274 und 252  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $\nu(\text{AsSn}_3)$  (VII: 235 und 209  $\text{cm}^{-1}$ ) wird die Zuordnung von  $\nu_{as}$  und  $\nu_s$  durch IR- und Raman-Intensitäten gestützt.

In den Schwingungsspektren der Komplexe findet man im CO-Valenzschwingungsbereich die für Pentacarbonylchrom-, -molybdän- und -wolfram-Komplexe geforderten 4  $\nu(\text{CO})$ , die von den unterschiedlichen Arsin-Liganden nur wenig beeinflusst werden (Tabelle 1).

TABELLE 1

CO-VALENZSCHWINGUNGEN DER KOMPLEXE IIa–IIc, VIa, VIc, VIIa–VIIc, VERMESSEN IN PENTANLÖSUNG (Perkin–Elmer Infrarot-Spektrometer 457 (IR). Raman-Spektrometer Cary 82 (RE), Krypton-Laser 647.1 nm)

| Verbindung |    | $\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$ |         |        |       |
|------------|----|-----------------------------------|---------|--------|-------|
|            |    | $A_1$                             | $B_1$   | $E$    | $A_1$ |
| IIa        | IR | 2059m                             | 1970s   | 1928st | 1910m |
|            | RE | 2049s                             | 1970st  |        | 1919s |
| VIa        | IR | 2053m                             | 1968Sch | 1932st | 1900s |
|            | RE | 2051s                             | 1969m   | 1916s  | 1907s |
| VIIa       | IR | 2050m                             | 1960Sch | 1926st | 1895s |
|            | RE | 2045s                             | 1959m   | 1926s  | 1899s |
| IIb        | IR | 2066m                             | 1970s   | 1934st | 1909s |
|            | RE | 2066s                             | 1977m   | 1931s  | 1921s |
| VIIb       | IR | 2061m                             | 1950Sch | 1924m  | 1905s |
|            | RE | 2058s                             | 1969m   | 1932s  | 1900s |
| IIc        | IR | 2061m                             | 1965s   | 1930st | 1900m |
|            | RE | 2056s                             | 1971m   | 1927s  | 1919s |
| VIc        | IR | 2060m                             | 1963Sch | 1938st | 1897s |
|            | RE | 2057s                             | 1963m   | 1907s  | 1897s |
| VIIc       | IR | 2060m                             | 1964Sch | 1940st | 1896s |
|            | RE | 2060m                             | 1964st  | 1938s  | 1896m |

TABELLE 2

1. UND 2. VERTIKALE IONISATIONSPOTENTIALE VON *t*-BUTYL(TRIMETHYLSILYL- UND -GERMYL)PHOSPHINEN UND -ARSINEN IN eV (Perkin—Elmer PE 16, Ar als int. Standard)

| Verbindungen                  | $E^V = P$  |                    |                 | $E^V = As$ |                     |                |
|-------------------------------|------------|--------------------|-----------------|------------|---------------------|----------------|
|                               | $n(P)$     | $\sigma(P-E^{IV})$ | $\sigma(P-C)^a$ | $n(As)$    | $\sigma(As-E^{IV})$ | $\sigma(As-C)$ |
| $E^V(t-C_4H_9)_3$             | 7.68       | —                  | 9.61            | 7.80       | —                   | 9.25           |
| $E^V[Si(CH_3)_3]_3$           | 7.92       | 9.31               | —               | 7.95       | 9.06                | —              |
| $E^V[Ge(CH_3)_3]_3$           | <8 (breit) | 9.25               | —               | 7.83       | 8.77                | —              |
| $E^V[Si(CH_3)_3](t-C_4H_9)_2$ | 7.63       | 9.30               | 9.72            | 7.71       | 9.03                | 9.45           |
| $E^V[Ge(CH_3)_3](t-C_4H_9)_2$ | 7.81       | 9.25               | 9.81            | 7.75       | 8.97 <sup>b</sup>   | 9.35           |

<sup>a</sup> Die Zuordnung dieser Banden zu  $\sigma(P-C)$  ist rein empirisch. Bei *t*-Butylphosphinen  $t-C_4H_9PX_2$  ( $X = H, F, Cl$ ), nicht aber bei entsprechenden Di-*t*-butylphosphinderivaten  $(t-C_4H_9)_2PX$  wurde ein entsprechendes Ionisationspotential gefunden [10]. <sup>b</sup> Schulter.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die symmetrischen Arsine II, V, VI und VII sowie deren Komplexe verursachen Singulets im Bereich zwischen  $-0.25$  und  $1.35$  ppm, die im Falle der Zinnverbindungen von Satelliten-Dubletts umgeben sind. III und IV zeigen jeweils 2 Singuletsignale bei etwa  $0.3$  und  $1.3$  ppm im Integralverhältnis  $1/2$ .

### Photoelektronenspektren

Die Banden kleinster Energie in den He(I)-PE-Spektren der symmetrischen Arsine II, V und VI sowie entsprechender Phosphine und Stibine sind stets Ionisierungen aus den "freien" Elektronenpaaren  $n(E^V)$  am Element (Vb) zuzuordnen [8]. Die ersten Ionisationspotentiale der Verbindungen des Typs  $E^V-(E^{IV}Me_3)_3$  ( $E^{IV} = C, Si, Ge, Sn$ ;  $E^V = P, As, Sb$ ) betragen stets weniger als  $8$  eV, was mit der verhältnismässig starken Neigung der Verbindungen zu Reaktionen mit Elektronenacceptoren (Lewissäuren bzw. Oxydationsmittel) im Einklang steht. Die ersten Ionisationspotentiale von Tris(trimethylsilyl)phosphin und -arsin sind grösser als die der *t*-Butylverbindungen; die Differenzen sind allerdings etwas geringer als früher von uns aufgrund fehlerhafter Daten von Tris(trimethylsilyl)phosphin und -arsin angenommen [8] und wesentlich geringer, als der "Silicium-Effekt" beim Vergleich  $E^V(CH_3)_3$  ( $E^V = P: 8.6$  eV,  $As: 8.65$  eV)/ $E^V(SiH_3)_3$  ( $E^V = P: 9.3$  eV,  $As: 9.3$  eV) [9]. Bei den gemischt substituierten Arsinen III und IV und den analogen Phosphinen (Tabelle 2) ist eine Sonderstellung der Siliciumverbindungen überhaupt nicht mehr nachweisbar. Die weiteren Ionisationspotentiale nehmen erwartungsgemäss in der Reihenfolge der Orbitalzuordnung  $n(As) < \sigma(As-Ge) < \sigma(As-Si) < \sigma(AsC)$  zu. Die Lage der jeweiligen Ionisationsenergien in den verschiedenen permethylierten Verbindungen II bis VI ist wie bei den zum Vergleich untersuchten entsprechenden Phosphinen recht konstant, wie aus Tabelle 2 hervorgeht.

### Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

*Tri-t-butylarsin (II)*

Zu 33.1 g (147 mMol) Di-t-butylchlorarsin in 40 ml Benzol werden innerhalb von 5 h 192 mMol t-Butyllithium in Pentan getropft. Nach weiteren 4 h Kochen unter Rückfluss filtriert man über eine Umkehrfritte vom ausgefallenen Lithiumchlorid ab und destilliert an der Ölpumpe. Ausbeute: 28.8 g (79.4% d. Th.) II. Siedepunkt: 50–53°C/0.2 Torr.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3)$  1.27 ppm, IR:  $\nu(\text{AsC}_3)$  526  $\text{cm}^{-1}$ , Analysen: Gef.: C, 58.92; H, 10.84; Mol-masse (kryosk. in Benzol), 243.4.  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{As}$  ber.: C, 58.51; H, 11.06%; Mol-masse, 246.15.

IR-Spektrum (in Substanz): 2290st, 2962st, 2933st, 2882st, 2856st, 2780s, 2770s, 2708s, 1475st, 1468st, 1440Sch, 1385m, 1364s, 1359Sch, 1258s, 1200Sch, 1158st, 1016m, 928s, 802m, 760s, 697m, 526s, 425s, 394s, 319st, 154st  $\text{cm}^{-1}$ ,

Raman-Spektrum (in Substanz): 2990(3) dp, 2962(3) dp, 2933(4) p, 2882(8) p, 2856(8) p, 2786(1) p, 2766(2) p, 2703(2) p, 1466(2) dp, 1440(2) dp, 1392(1) p, 1359(1) dp, 1200(2) dp, 1158(9) p, 1014(1) dp, 928(2) dp, 800(6) p, 702(0) p, 526(9) p, 432(1) p, 394(0) dp, 316(2) dp, 258(10) p, 162(3) dp.

*Di-t-butyl(trimethylsilyl)arsin (III)*

3.6 g (0.15 gAtom) Mg-Späne werden in etwa 140 ml Tetrahydrofuran suspendiert und unter Rühren zum Sieden des THF erhitzt. Zu der Suspension lässt man 13 g (120 mMol) Trimethylchlorsilan, vermischt mit etwa 0.1 ml Brom tropfen. Nach einer Stunde weiterem Erhitzen werden 22.4 g (100 mMol) I innerhalb von 2 h zugetropft, anschliessend wird 6 Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung trennt man vom Niederschlag durch eine Umkehrfritte und wäscht noch 2 bis 3 mal mit je 100 ml Pentan aus. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 20.6 g (78.7% d. Th.) farbloses III. Siedepunkt: 67°C/0.2 Torr.  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3\text{C})$  1.52 ppm,  $\delta(\text{CH}_3\text{Si})$  0.48 ppm. IR:  $\nu(\text{AsC}_2)$  528  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{AsSi})$  350  $\text{cm}^{-1}$ , Raman:  $\nu(\text{AsC}_2)$  528  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{AsSi})$  355  $\text{cm}^{-1}$ , Analysen: Gef.: C, 49.91; H, 10.50; Mol-Masse (kryosk. in Benzol), 269.8.  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{AsSi}$ , ber.: C, 50.36; H, 10.5%; Mol-Masse, 262.34.

IR-Spektrum (in Substanz): 2976st, 2958st, 2898st, 2864st, 2769s, 2708s, 1470st, 1436Sch, 1400m, 1385m, 1364st, 1305s, 1260m, 1242st, 1206Sch, 1155st, 1095s, 1018m, 940s, 840st, 808st, 745st, 684st, 624st, 528s, 420s, 400s, 350m, 310Sch, 291m, 265s  $\text{cm}^{-1}$ .

Raman-Spektrum (in Substanz): 2976(2) dp, 2958(3) dp, 2998(7) p, 2864(4) p, 2771(0), 2708(1), 1468(2) dp, 1443(2) dp, 1408(0) dp, 1366(0) dp, 1262(0) p, 1245(0) dp, 1206(0) dp, 1169(9) p, 1019(0) dp, 936(1) dp, 840(0) dp, 810(5) p, 749(0) dp, 684(2) dp, 630(9) p, 528(10) p, 400(0) dp, 355(5) p, 312(2) p, 288(2) p, 256(5) p, 200(7) p, 149(0) dp, 126(3) dp  $\text{cm}^{-1}$ .

*Di-t-butyl(trimethylgermyl)arsin (IV)*

Zu 5.32 g (20 mMol) III tropft man 3.69 g (24 mMol) Trimethylchlorgerman. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur destilliert man aus der Reaktionslösung bei Normaldruck das gebildete Trimethylchlorsilan ab und erhält nach erneuter Destillation 4.54 g (74% d. Th.) IV. Siedepunkt: 60–62°C/0.2 Torr. Analysen: Gef.: C, 42.76; H, 8.24; As, 24.49.  $\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{AsGe}$  ber.: C, 43.06; H, 8.87; As, 24.42%.

*Tris(trimethylsilyl)arsin (V)*

(a) Zu einer Mischung aus 180 ml (1 Mol) Hexamethylphosphorsäuretriamid und 12.15 g (0.5 mol) Magnesiumspänen, die unter kräftigem Rühren erhitzt werden, tropft man 54.3 g (0.5 Mol) Trimethylchlorsilan, vermischt mit 0.5 ml Brom und erhitzt die Reaktionsmischung für 2 h auf 80°C. Anschliessend werden 30.8 g (0.17 Mol) AsCl<sub>3</sub> zugetropft, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur im Inneren des Kolbens nicht unter 63°C absinkt. Bei Zugabe jedes Tropfens färbt sich die Reaktionslösung zunächst ockergelb und nimmt dann nach kurzer Zeit eine dunkle Farbe an. Erst dann darf weiteres AsCl<sub>3</sub> zugegeben werden. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 1 Woche kräftig erhitzt, bis die Innentemperatur auf ca. 120°C gestiegen ist. Danach lässt man abkühlen, wobei sich 2 Flüssigkeitsphasen bilden; eine untere schwarze, die allmählich fest wird und eine darüberstehende gelbliche Flüssigkeit, die im Vacuum fraktioniert destilliert wird, Ausbeute: 41.6 g (83% d. Th.), Siedepunkt: 48–49°C/0.1 Torr.

(b) Zur tiefblauen Lösung von 23 g (1 Mol) Natrium in flüssigem NH<sub>3</sub> bei –78°C gibt man unter laufender Kühlung 30 g (0.4 Mol) Arsen, rührt anschliessend noch 2 h und lässt über Nacht im Argonstrom den Ammoniak abdampfen. Der schwarze Rückstand wird am nächsten Tag in 300 ml Benzol und 100 ml Ethylenglycoldimethylether suspendiert. Unter Rühren werden 108.6 g (1 Mol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch 2 h unter Rückfluss, lässt abkühlen und filtriert über eine Umkehrfritte. Der Rückstand wird mehrmals mit Benzol gewaschen, aus den vereinigten Filtraten werden die Lösungsmittel abdestilliert. Anschliessend fraktioniert man im Vacuum. Ausbeute: 61.2 g (63% d. Th.). Siedepunkt: 65°C/1,3 Torr.

*Tris(trimethylgermyl)arsin (VI)*

Zu 19.5 g (0.07 Mol) V tropft man 30.6 g (0.2 Mol) Trimethylchlorgerman. Nach 2 h Rühren destilliert man aus der Reaktionslösung bei Normaldruck das gebildete Trimethylchlorsilan ab und erhält nach erneuter Destillation 27.4 g (96.5% d. Th.) VI. Siedepunkt: 55°C/0.05 Torr.

*Tris(trimethylstannyl)arsin (VII)*

Entsprechend VI aus 29.4 g (0.1 Mol) V und 60 g (0.3 Mol) Trimethylchlor-

TABELLE 3  
DARSTELLUNG DER KOMPLEXE

| Ausgangsverbindungen<br>g (mMol)            | Reaktions-<br>zeit (h) | Produkt | Ausbeute<br>(g (%)) | Zers. P.<br>(° C) |
|---|------------------------|---------|---------------------|-------------------|
| 2.5 (10) II + 2.2 (10) Cr(CO) <sub>6</sub>  | 2                      | IIa     | 4.1 (94)            | 60                |
| 2.5 (10) II + 2.6 (10) Mo(CO) <sub>6</sub>  | 4                      | IIb     | 3.2 (67)            | 54                |
| 2.5 (10) II + 3.5 (10) W(CO) <sub>6</sub>   | 2.5                    | IIc     | 2.4 (42)            | 145               |
| 4.3 (10) VI + 2.2 (10) Cr(CO) <sub>6</sub>  | 2                      | VIa     | 5.5 (89)            | 130               |
| 4.3 (10) VI + 3.5 (10) W(CO) <sub>6</sub>   | 2                      | VIc     | 6.3 (84)            | 145               |
| 5.7 (10) VII + 2.2 (10) Cr(CO) <sub>6</sub> | 3                      | VIIa    | 7.0 (93)            | 140               |
| 5.7 (10) VII + 2.6 (10) Mo(CO) <sub>6</sub> | 4                      | VIIb    | 6.7 (84)            | 110               |
| 5.7 (10) VII + 3.5 (10) W(CO) <sub>6</sub>  | 3                      | VIIc    | 8.2 (92)            | 120               |

TABELLE 4  
ANALYSENWERTE DER KOMPLEXE

| Komplex | Summenformel  | Analyse (ber. (Gef.) (%) Molmasse <sup>a</sup><br>(ber. (gef.))    |                  |                |                   |
|---------|---|--|------------------|----------------|-------------------|
|         |   | C  | H                |                |                   |
| IIa     | (CO) <sub>5</sub> CrAs[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>  | C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> AsCrO <sub>5</sub>                 | 46.58<br>(46.82) | 6.12<br>(6.24) | 438.32<br>(440.4) |
| IIb     | (CO) <sub>5</sub> MoAs[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>  | C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> AsMoO <sub>5</sub>                 | 42.34<br>(42.21) | 5.64<br>(5.60) | 482.26<br>(483.7) |
| IIc     | (CO) <sub>5</sub> WAs[C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>   | C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> AsO <sub>5</sub> W                 | 35.81<br>(35.16) | 4.77<br>(4.83) | 570.17<br>(572.7) |
| VIa     | (CO) <sub>5</sub> CrAs[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> | C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> AsCrGe <sub>3</sub> O <sub>5</sub> | 27.12<br>(26.98) | 4.39<br>(4.44) | 620.06<br>(627.4) |
| VIc     | (CO) <sub>5</sub> WAs[Ge(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>  | C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> AsGe <sub>3</sub> O <sub>5</sub> W | 22.36<br>(22.65) | 3.62<br>(3.60) | 751.91<br>(745.5) |
| VIIa    | (CO) <sub>5</sub> CrAs[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> | C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> AsCrO <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | 22.17<br>(21.42) | 3.59<br>(3.52) | 758.36<br>(743.8) |
| VIIb    | (CO) <sub>5</sub> MoAs[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> | C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> AsMoO <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> | 20.96<br>(20.94) | 3.93<br>(3.40) | 802.30<br>(808.4) |
| VIIc    | (CO) <sub>5</sub> WAs[Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>  | C <sub>14</sub> H <sub>27</sub> AsO <sub>5</sub> Sn <sub>3</sub> W | 18.89<br>(18.65) | 3.06<br>(3.00) | 890.21<br>(880.5) |

<sup>a</sup> Kryoskopisch in Benzol.

stannan, gelöst in 100 ml Benzol, und 3 h Rühren. Ausbeute: 53.1 g (94% d. Th.) VII. Siedepunkt: 98°C/0.1 Torr.

#### Organoelement(IVB)-arsin-Komplexe (IIa–IIc, VIa–VIc und VIIa–VIIc)

Die neuen Komplexe wurden nach folgender allgemeinen Methode synthetisiert: Zu einer Aufschlammung von 10 mMol Metallhexacarbonyl in ca. 100 ml Tetrahydrofuran werden 10 mMol des entsprechenden Organoelement(IVB)-arsins gegeben, dann wird der Reaktionskolben an ein Gasometer zur Messung des bei der Reaktion gebildeten CO angeschlossen. Unter magnetischem Rühren bei Raumtemperatur bestrahlt man mit einer Hg-Hochdrucklampe (Q 81, Hanau). Nach Abspaltung der berechneten Menge CO wird die Reaktion unterbrochen und das Tetrahydrofuran unter vermindertem Druck abgezogen. Die zurückbleibenden Komplexe werden zur Reinigung mehrmals aus Pentan umkristallisiert und bei 80–120°C/2 × 10<sup>-6</sup> Torr sublimiert. Die Reaktionsansätze sind aus Tabelle 3 zu entnehmen, die Analysenwerte aus Tabelle 4.

#### Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

#### Literatur

- 1 H. Schumann, G. Pfeifer und H. Röser, *J. Organometal. Chem.*, **44** (1972) C10.
- 2 H. Schumann, J. Held, W.W. du Mont, G. Rodewald und B. Wöbke, *Advan. Chem. Ser.*, **157** (1976) 57.
- 3 A. Tzschach und W. Deyling, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **336** (1965) 36.



- 4 H. Schumann und L. Rösch, Chem. Ber., 107 (1974) 854.
- 5 H. Schumann und A. Roth, Chem. Ber., 102 (1969) 3713; I. Schumann und H. Blass, Z. Naturforsch. B, 21 (1966) 1105.
- 6 H. Schumann und H.J. Breunig, J. Organometal. Chem., 76 (1974) 225.
- 7 H. Schumann und H.J. Breunig, J. Organometal. Chem., 87 (1975) 83.
- 8 W.W. du Mont, H.J. Breunig, H. Schumann, H. Götz, H. Juds und F. Marschner, J. Organometal. Chem., 96 (1975) 49.
- 9 S. Craddock, E.A.V. Ebsworth, W.J. Sauvage und R.A. Whiteford, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 68 (1972) 934; I. Hillier und V.R. Saunders, Trans. Faraday Soc., 66 (1970) 2401; S. Elbel, H. Bergmann und W. Ensslin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, (1974) 555.
- 10 M.F. Lappert, J.B. Pedley, B.T. Wilkins, O. Stelzer und E. Unger, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1975) 1207.