

TRICARBONYL-CHROM(MOLYBDÄN, WOLFRAM)(0)- η^6 -KOMPLEXE VON 4-R- λ^3 -ARSENINEN UND 2-ARYL-4-R- λ^3 -ARSENINEN

G. MÄRKL *, H. BAIER, R. LIEBL * und K.K. MAYER

*Institut für Organische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstrasse 31,
8400 Regensburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. März 1981)

Summary

4-R- λ^3 -arsenines and 2-aryl-4-R- λ^3 -arsenines, which are readily available from H^+ -catalyzed arsacyclohexa-2,5-dien-4-ole $\rightarrow \lambda^3$ -arsenine rearrangement of 1-t-butyl-4-R-4-methoxy-1,4-dihydroarsenines and 1-aryl-4-R-4-methoxy-1,4-dihydroarsenines, react smoothly with tricarbonyltris(acetonitrile)chromium (-molybdenum, or -tungsten)(0) to give the stable η^6 -(λ^3 -arsenine)tricarbonylchromium (-molybdenum, or -tungsten)(0) complexes. The IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, UV and mass spectra of these complexes are discussed.

Zusammenfassung

Die aus den 1-t-Butyl-4-R-4-methoxy-1,4-dihydroarseninen und 1-Aryl-4-R-4-methoxy-1,4-dihydroarseninen in der H^+ -katalysierten Arsacyclohexa-2,5-dien-4-ol $\rightarrow \lambda^3$ -Arsenin-Umlagerung leicht zugänglichen 4-R- λ^3 -Arsenine und 2-Aryl-4-R- λ^3 -arsenine reagieren glatt mit Tricarbonyl-trisacetonitril-chrom(molybdän, wolfram)(0) zu den stabilen η^6 -(λ^3 -Arsenin)-tricarbonyl-chrom(molybdän, wolfram)(0)-Komplexen. Die IR-, 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, UV- und Massenspektren dieser Komplexe werden diskutiert.

Übergangsmetall- π -Komplexe des Pyridins sind erst seit wenigen Jahren bekannt. Da Pyridin im Vergleich zur σ -Basizität nur eine sehr geringe π -Basizität besitzt, gelingt die Darstellung von π -Komplexen nur bei Blockierung der σ -Reaktivität durch sterische Abschirmung des Heteroatoms. Öfele und Mitarb. erhielten 1975 die Tricarbonylchrom- π -Komplexe von Pentamethyl- und 2,4,6-Trimethylpyridin durch deren Umsetzung mit $Cr(CO)_6$ in siedendem Dioxan [1], Simmons

* Teilauszug aus der Dissertation von R. Liebl, Universität Regensburg 1980.

[2] konnte nach der Atommethode den ersten Sandwich-Komplex, das Bis(2,6-dimethylpyridin)chrom(0) darstellen.

Übergangsmetallkomplexe der λ^3 -Phosphorine, den zum Pyridin elementhomologen 6-gliedrigen heteroaromatischen 6π -Systemen, konnten vergleichsweise schon sehr bald nach der Entdeckung des 2,4,6-Triphenylphosphorins (1) (2,4,6-Triphenylphosphabenzol) [3] dargestellt werden.

Deberitz und Nöth [4] erhielten als erste durch Umsetzung von 2,4,6-Triphenylphosphorin (1) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in Dibutylether Tricarbonyl- η^6 -(2,4,6-triphenyl- λ^3 -phosphorin)-chrom(0) (2, M = Cr) und durch Reaktion von 1 mit Tricarbonyl(mesitylen)molybdän(0) in THF bei Raumtemperatur den analogen Molybdän-Komplex (2, M = Mo) [5].

Durch Röntgenstrukturanalyse von 2 (M = Cr) konnten die Autoren zeigen [6], dass hier echte π -Heteroaromaten-Komplexe des λ^3 -Phosphorins vorliegen.

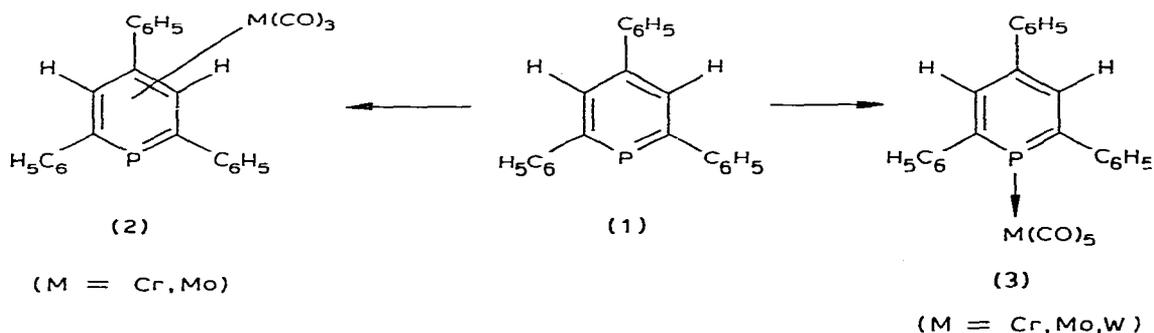
Im Gegensatz zum Pyridin, bei dem das Heteroatom so ausgeprägte σ -Donoreigenschaften besitzt, dass die Bildung der σ -Komplexe dominiert, zeugt die glatte Bildung der λ^3 -Phosphorin- π -Komplexe 2 von der geringeren σ -Donorqualität des 3-bindigen Phosphors, K.Z.2 in 1.

Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass die λ^3 -Phosphorine wie die λ^3 -Arsenine, im Gegensatz zum Pyridin, nicht nucleophil sind (Alkylierungen und Protonierungen zu den λ^3 -Phosphoriniumsalzen sind nicht möglich), sie besitzen im Gegenteil sogar ausgeprägten elektrophilen Charakter [7].

Sterische Effekte der *o,o'*-Arylsubstituenten in 1 sind für die verminderten σ -Donoreigenschaften des Phosphors sicher zusätzlich mitverantwortlich.

Dass die λ^3 -Phosphorine trotz der nicht nucleophilen Eigenschaften des 3-bindigen Phosphors, K.Z.2 auch zur Bildung von σ -Komplexen, in denen das Phosphoratom als σ -Donor fungiert, befähigt sind, wurde ebenfalls von Deberitz und Nöth aufgezeigt [4,5].

Durch Umsetzung von 1 mit $\text{M}(\text{CO})_6$ in THF unter Belichtung bzw. mit $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ (M = Cr, Mo, W) erhielten sie die kristallinen, luftstabilen 2,4,6-Triphenyl-phosphorinmetall(0)-pentacarbonyle des Chroms, Molybdäns und Wolframs [8,9]:



Über die σ -Donoreigenschaften von 1 und die σ -Komplexe von 2,4,6-Triphenylphosphorin mit AuCl , AuJ [10] und RhCl , RuCl_2 , PdCl_2 , NbCl_5 , TaCl_5 [11] wurde ebenfalls berichtet.

In den λ^3 -Arseninen [12,13] liegen nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse [14], der Mikrowellenspektroskopie [15] sowie der ¹H-NMR- [16],

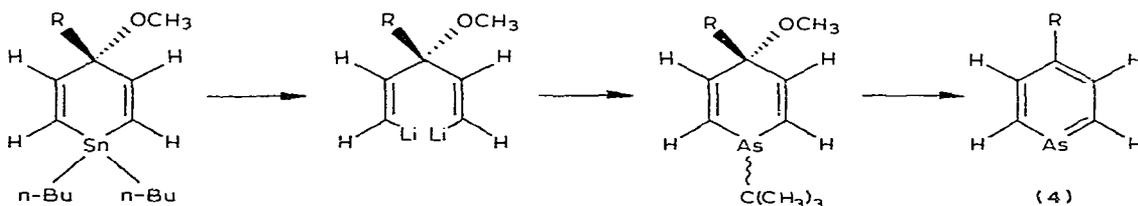
der ^{13}C -NMR- [17] und der PE-Spektroskopie [18] ebenfalls aromatische 6π -Systeme vor, deren planare Geometrie mit Ausnahme der durch das Heteroatom bedingten, grösseren As—C-Abstände (1.859, 1.884 Å) im 2,3,6-Triphenyl- λ^3 -arsenin [14], 1.74 Å im 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin [19] mit der der λ^3 -Phosphorine praktisch identisch ist.

Die einzigen, bislang bekannten Übergangsmetallkomplexe von λ^3 -Arseninen als den höheren Organoelement-Homologen der Pyridine wurden kürzlich von Ashe III und Mitarb. vom unsubstituierten λ^3 -Arsenin beschrieben [20].

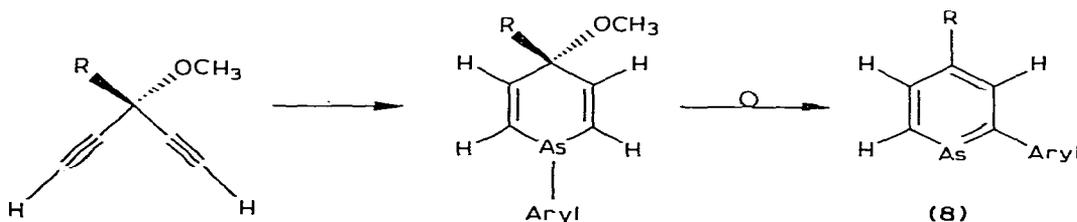
Die Autoren erhielten den η^6 -(λ^3 -Arsenin)- $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex durch Erhitzen von λ^3 -Arsenin mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in Diglyme bzw. mit $\text{Py}_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; nach der Ligandenverdrängungsmethode wurde auch der σ -Komplex, das λ^3 -Arsenin- $\text{Mo}(\text{CO})_5$ mit $\text{PyMo}(\text{CO})_5$ und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ erhalten.

Dass keine weiteren komplexchemischen Untersuchungen über die λ^3 -Arsenine vorliegen, hat seine plausible Ursache in der bislang schweren Zugänglichkeit dieses Ringsystems.

Erst die von uns beschriebene einfache Synthese der in 4-Stellung monosubstituierten 4-R- λ^3 -Arsenine 4 aus den 1-t-Butyl-4-R-4-methoxy-1,4-dihydroarseninen (die aus den 1,4-Dihydrostanninen über die 1(Z), 4(Z)-1,5-Dilithium-3-R-3-methoxy-penta-1,4-diene dargestellt werden) [21]:



und der 2-Aryl-4-R- λ^3 -arsenine 8 durch Arsa-cyclohexadienol \rightarrow Arsabenzol-Umlagerung der 1-Aryl-4-R-4-methoxy-1,4-dihydroarsenine [22] (durch basenkatalysierte Cycloaddition von Arylarsinen an 3-R-3-Methoxy-penta-1,4-diene zugänglich) erlaubt nunmehr auch Untersuchungen zur Komplexbildung substituierter λ^3 -Arsenine.

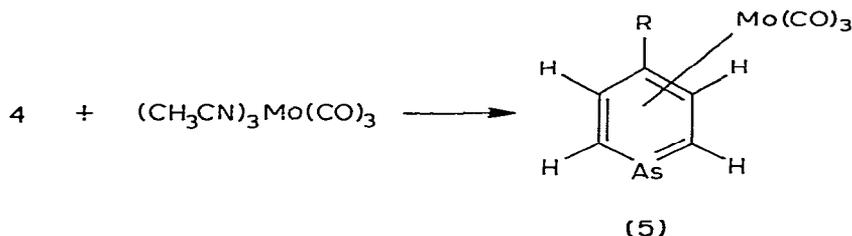


Diese Untersuchungen schienen uns auch deshalb interessant, da die Chemie der λ^3 -Arsenine im Vergleich zu der der λ^3 -Phosphorine trotz vieler Parallelen häufig deutliche, und z.T. nicht nur graduelle, Unterschiede aufweist.

Tricarbonyl-molybdän(0)- η^6 -Komplexe 5 der in 4-Stellung monosubstituierten 4-R- λ^3 -Arsenine 4

Die nach [21] dargestellten 4-Aryl- und 4-Alkyl- λ^3 -arsenine 4 reagieren mit der äquimolaren Menge Trisacetonitril-molybdäntricarbonyl [23] in abs. Dioxan unter Reinststickstoff in der Siedehitze innerhalb von 2 h glatt zu den

Tricarbonyl- η^6 -(4-aryl-(alkyl)- λ^3 -arsenin)-molybdän(0)-Komplexen **5**. Nach der chromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel 60 (Aktivitätsstufe 2) mit Benzol/Chloroform (v/v 1/1) werden die Komplexe in 76–86-proz. Ausbeute als gelbe bis orange, kristalline Produkte, die im Gegensatz zu den freien λ^3 -Arseninen **4** an der Luft relativ stabil sind, erhalten.

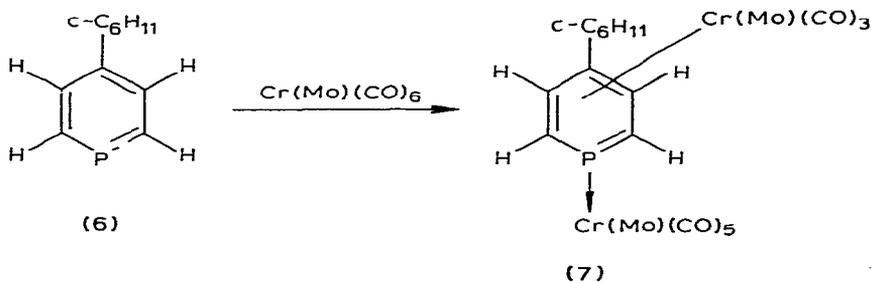


(5a, R = C₆H₅; 5b, R = *c*-C₆H₁₁; 5c, R = C(CH₃)₃; 5d, R = C₂H₅)

Die glatte Bildung der Komplexe **5** mit (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ ist überraschend, da die analogen Umsetzungen von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (**1**) mit (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ in Dioxan [4] ebenso wie die mit (CH₃CN)₃W(CO)₃ [5] nicht zum Erfolg führen.

Die Darstellung von reinen π -Aromatenkomplexen des unsubstituierten λ^3 -Phosphorins [19] wie der in 4-Stellung monosubstituierten λ^3 -Phosphorine ist bisher mit keiner Methode gelungen [20,24].

Sears und Mitarb. [25] haben gezeigt, dass 4-Cyclohexyl- λ^3 -phosphorin (**6**) nicht die reinen π -Aromatenkomplexe bildet; die Umsetzung von **6** mit Cr(Mo)(CO)₆ in siedendem Dibutylether führt interessanterweise zu den Tricarbonyl- η^6 -(4-cyclohexyl- λ^3 -phosphorin)chrom(0)(molybdän)(0)-Komplexen **7**, in denen das Heteroatom gleichzeitig als σ -Donor zu den Pentacarbonylmetall(0)-Komplexen abreagiert:

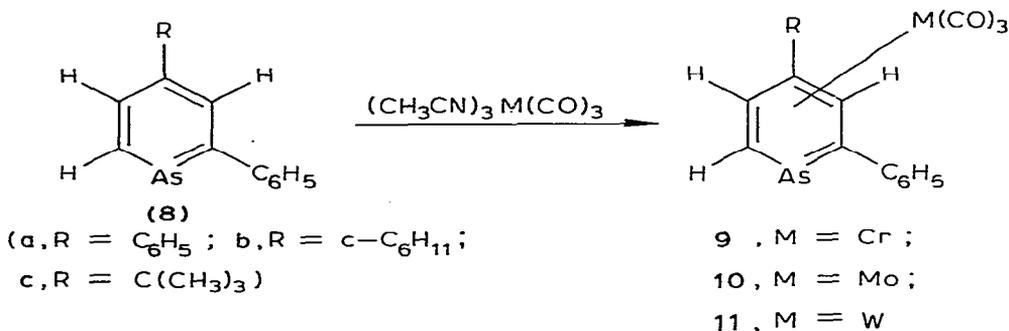


Der Wegfall der sterischen Hinderung in *o,o'*-Stellung in **6** gegenüber dem 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (**1**) erhöht offensichtlich die σ -Donorreaktivität des Phosphors.

Die in 4-Stellung monosubstituierten λ^3 -Arsenine **4** reagieren im Gegensatz hierzu mit Mo(CO)₆ in siedendem Dibutylether ausschliesslich zu den Aromaten- π -Komplexen **5**. Die spektroskopischen Daten der Komplexe **5** werden zusammen mit denen der Komplexe **9**, **10** und **11** der 2-Aryl-4-R- λ^3 -arsenine **8** diskutiert.

Tricarbonyl-chrom(0), -molybdän(0) und -wolfram(0)- η^6 -Komplexe 9–11 der 2-Aryl-4-R- λ^3 -arsenine 8

Die durch die Arsacyclohexadienol $\rightarrow \lambda^3$ -Arsenin-Umlagerung leicht zugänglichen 2-Aryl-4-R- λ^3 -arsenine lassen sich wie die 4-R- λ^3 -Arsenine 4 durch Umsetzung mit Trisacetonitril-Chrom (Molybdän, Wolfram)tricarbonyl [23] in siedendem Dioxan (Reaktionszeit 20 h) glatt in die Halbsandwich-Übergangsmetall- π -Komplexe 9–11 überführen. Sowohl die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe 9 als auch die elementhomologen $\text{Mo}(\text{CO})_3$ - und $\text{W}(\text{CO})_3$ -Komplexe 10 bzw. 11 lassen sich so darstellen, nach der chromatographischen Aufarbeitung an Kieselgel 60 mit Benzol/Chloroform erhält man die Komplexe als gelbe bis orangefarbene kristalline Substanzen mit Reinausbeuten von 40–63%.



Die Komplexe 9–11 der unsymmetrischen λ^3 -Arsenine 8 stellen Enantiomergemische dar, eine chromatographische Racemattrennung ist bislang noch nicht gelungen. Nach Nöth und Mitarb. [8] reagiert 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (1) mit $\text{W}(\text{CO})_6$ in siedendem Dibutylether nicht zu 2 (M = W), mit Tricarbonyl-(mesitylen)-wolfram(0) entsteht der σ -Komplex (2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin)₂-tetracarbonylwolfram. Die $\text{W}(\text{CO})_3$ -Komplexe 11 sind somit die ersten Übergangsmetall- π -Komplexe der 6-gliedrigen Heteroaromaten mit Heteroatomen der 5. Hauptgruppe.

Spektroskopische Daten der Komplexe 5 und 9–11

IR-Spektren. In Tabelle 1 sind die physikalischen Daten und die Lage der CO-Valenzschwingungen (KBr- und Lösungsspektren) der Komplexe zusammengestellt. Die Lage der CO-Valenzschwingungen ist typisch für $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Reste in π -gebundenen homo- und heteroaromatischen Metalltricarbonyl- π -Komplexen. Die Lage der CO-Banden in den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - und $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplexen der λ^3 -Arsenine 4 und 8 entspricht weitgehend den Werten für die analogen π -Komplexe von 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin 2 (siehe Tab. 1) [4,5].

Analog den η^6 -(Benzol)-tricarbonyl-chrom(0)-und-(molybdän(0)-Komplexen [26] und den entsprechenden Komplexen des 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorins (2) [4,5] erfahren die CO-Valenzschwingungen beim Übergang von den Chromkomplexen 9 zu den Molybdänkomplexen 5, 10 kurzweilige Verschiebungen von 10–15 cm^{-1} ; beim Übergang zu den Wolfram-Komplexen 11 ist eine allerdings geringe weitere kurzweilige Verschiebung zu registrieren.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN UND CO-VALENZSCHWINGUNGEN ^a DER M(CO)₃-π-KOMPLEXE (M = Cr, Mo, W) 5, 9–11 DER λ³-ARSENINE 4 BZW. 8

Verbindung: R, M	Ausbeute (%)	Schmp. (°C)	ν(CO) (cm ⁻¹) (KBr)	ν(CO) (cm ⁻¹) (Solvens) ^b
5a: C ₆ H ₅ , Mo	74	88–89	1977s; 1872s	
5b: <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ , Mo	86	109–110	1972m 1910m, 1876s	1985s; 1924s (CHCl ₃)
5c: C(CH ₃) ₃ , Mo	83	58	1957m; 1827s	
5d: C ₂ H ₅ , Mo	80	Öl	1972s; 1892s (Film)	1982vs; 1910vs
9b: <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ , Cr		116–118		1975vs; 1912vs (CHCl ₃) 1975vs; 1907vs (CH ₂ Cl ₂)
9c: C(CH ₃) ₃ , Cr	40	70–73	1960vs; 1916s 1869s; 1861s	
Tricarbonyl-η ⁶ -(2,4,6-triphenyl- λ ³ -phosphorin)-chrom(0)				1976; 1915; 1907 (Cyclohexan)
10a: C ₆ H ₅ , Mo	52	99–102	1983s; 1924s 1896s	1992vs; 1938m (CCl ₄)
10b: <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ , Mo	63	134–136	1972s; 1910s 1834s	1985vs, 1920vs (CHCl ₃); 1982vs, 1912vs (CH ₂ Cl ₂) ^c
10c: C(CH ₃) ₃ , Mo	57	92–94	1960vs; 1905s 1885vs; 1890sh	1985vs, 1915vs (CHCl ₃); 1995vs, 1915vs (CH ₂ Cl ₂) ^d
Tricarbonyl-η ⁶ -(λ ³ -arsenin)- molybdän(0)				1996s, 1926m
Tricarbonyl-η ⁶ -(2,4,6-triphenyl- λ ³ -phosphorin)-molybdän(0)				1996; 1942; 1933
11b: <i>c</i> -C ₆ H ₁₁ , W	58	152–154	1968vs; 1904s 1890s; 1880s 1872s	1990vs, 1921vs (CHCl ₃); 1987vs, 1917 (CH ₂ Cl ₂)

^a Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät PE-IR 21 aufgenommen und sind angeeicht. ^b Die bei kleineren Wellenzahlen liegenden Banden sind sehr breit (Halbwertsbreite ~40 cm⁻¹) und zeigen Feinstruktur.

^c In CCl₄: 1989vs; 1929m; 1914m. ^d Die Abhängigkeit der CO-Banden vom Solvens wurde an 10c untersucht; Monoglyme: 1965, 1895 cm⁻¹; THF: 1970, 1905 cm⁻¹; Benzol: 1980, 1915 cm⁻¹.

In M(CO)₃-Komplexen mit lokaler C_{3v}-Symmetrie des Carbonylrestes beobachtet man 2 IR-aktive Carbonylschwingungen (Rasse A₁ und E) [27]. Wenn diese lokalen Symmetrieeigenschaften durch die niedrigere Symmetrie des Komplexes nicht mehr erfüllt sind, wird durch die Aufhebung der Entartung der E-Schwingung diese zu zwei nahe beieinanderliegende Banden aufgespalten; die IR-Spektren der Komplexe 2 des 2,4,6-Triphenyl-λ³-phosphorins weisen entsprechend drei CO-Valenzschwingungen auf. In den Komplexen 5 und 9–11 wird die längerwellige CO-Bande zwar in keinem Solvens eindeutig aufgespalten, sie ist aber stark verbreitert.

¹H-NMR-Spektren. Die für die 4-R- λ^3 -Arsenine charakteristischen ¹H-NMR-Spektren der Ringprotonen H², H³, H⁵, H⁶ sind AA'BB'-Systeme mit einer gegenüber Benzol extremen Tieffeldverschiebung der α -ständigen Protonen H², H⁶ und einer noch deutlichen Tieffeldverschiebung von H³, H⁵ (9.66–9.84 bzw. 7.77–8.16 ppm, Tab. 2).

Die 90 MHz-¹H-NMR-Spektren der Komplexe **5** zeigen die Ringprotonen H², H³, H⁵, H⁶ der Arsenin-Liganden ebenfalls als AA'BB'-Systeme, allerdings mit einer schon bei den 2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin-Komplexen **2** (für H³, H⁵) beobachteten dramatischen Hochfeldverschiebung der Protonensignale des heteroaromatischen Systems.

Von den 90 MHz-¹H-NMR-Spektren von **5** wurden die Teilspektren der Ringprotonen H², H³, H⁵, H⁶ z.T. nach Laocoon-Lame [28] gerechnet, in Tab. 2 sind die gerechneten δ - und J -Werte den gerechneten Daten der entsprechenden, nicht komplexgebundenen λ^3 -Arsenine gegenübergestellt. In Fig. 1 und 2 sind die 90 MHz-Spektren der Ringprotonen von 4-Phenyl- λ^3 -arsenin (**4a**) und von η^6 -(4-Phenyl- λ^3 -arsenin)tricarbonylmolybdän(0) (**5a**) abgebildet.

Wie ein Vergleich mit den ¹H-NMR-Spektren der π -Komplexe der unsymmetrischen 2-Aryl-4-R- λ^3 -arsenine **8** (Tab. 4) zeigt, sind im AA'BB'-Spektrum der Komplexe **5** die α -Protonen (H², H⁶) ebenfalls, wie in den Arseninen **4**, der bei

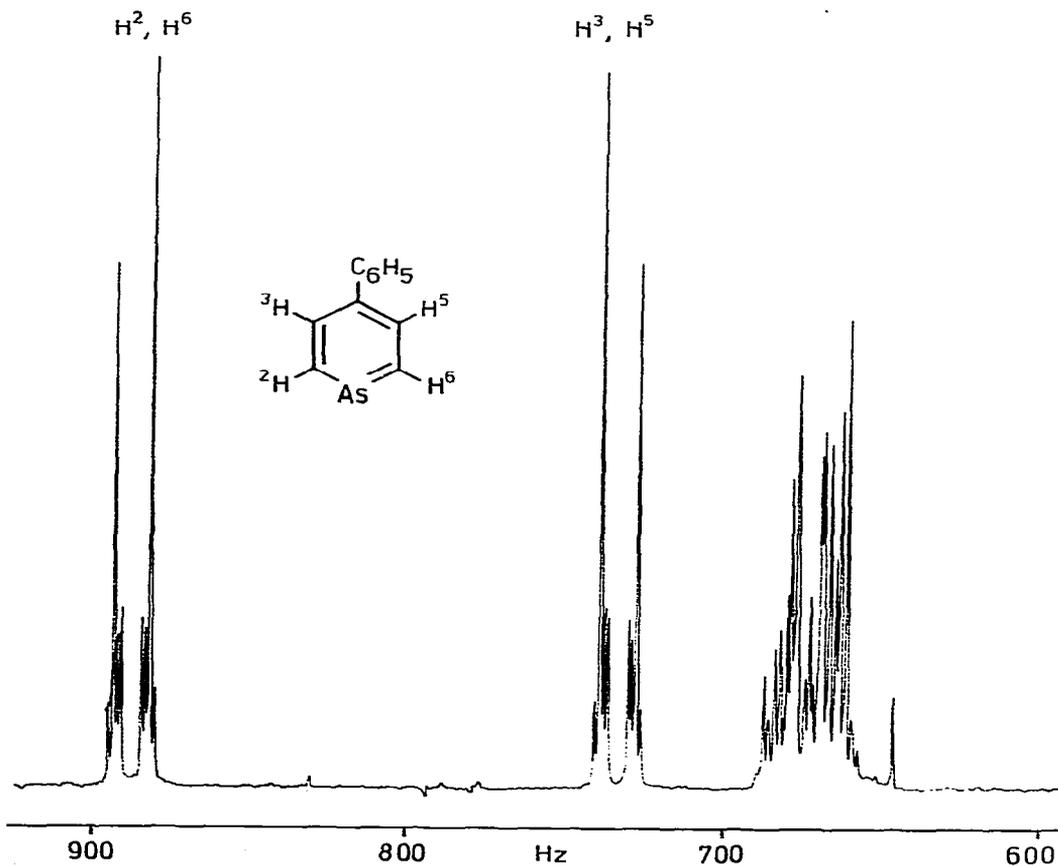


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃) von 4-Phenyl- λ^3 -arsenin (**4a**).

TABELLE 2

 $^1\text{H-NMR-SPEKTREN (90 MHz, CDCl}_3\text{) DER } \lambda^3\text{-ARSENINE 4 UND DER } \eta^6\text{-}(\lambda^3\text{-ARSENIN)-TRICARBONYL-MOLYBDÄN(O)-KOMPLEXE 5}$

Verbindung: R, M	$^1\text{H-NMR (CDCl}_3\text{, 90 MHz) } \delta \text{ (ppm)}$			$J \text{ (Hz)}^b$					
	$\Delta\delta^a$	H^3, H^5	$\Delta\delta^a$	H^2, H^3	H^2, H^5	H^3, H^5	H^2, H^6	H^3, H^6	R
4a: C_6H_5	—	8.16	—	10.40	1.10	-2.20	2.20	7.34-7.66m	
5a: $\text{C}_6\text{H}_5, \text{Mo}$	3.75	5.88	2.28	9.20	0.70	-2.50	1.25	7.36-7.68m	
4b: $\text{e-C}_6\text{H}_{11}$	—	7.85	—	10.44	0.76	-2.65	1.26	1.06-2.54m	
5b: $\text{e-C}_6\text{H}_{11}, \text{Mo}$	3.86	5.47	2.38	9.80	0.70	-2.60	1.60	1.14-2.44m ^c	
4c: $\text{C(CH}_3\text{)}_3$	—	8.05	—	10.50	0.80	-2.70	1.20	1.35s	
5c: $\text{C(CH}_3\text{)}_3, \text{Mo}$	3.86	5.68	2.37	9.00	0.70	-2.50	1.25	1.41s	
4d: ^d $\text{C}_2\text{H}_5, \text{Mo}$	—	7.66	—	~12	^e	~2	^e	1.23q; 2.63t	$J(\text{H}/\text{H})$ 7 Hz
5d: ^d $\text{C}_2\text{H}_5, \text{Mo}$	~3.85	5.4	~2.20	~10	^e	~2	^e	1.28q; 2.69t	$J(\text{H}/\text{H})$ 7 Hz

^a $\Delta\delta$: Hochfeldverschiebung der Ringprotonen $\text{H}^2, \text{H}^3, \text{H}^5, \text{H}^6$ im Komplex 5 gegenüber 4. ^b Nach Laocoon-Lame berechnet. ^c Das t-H der $\text{e-C}_6\text{H}_{11}$ -Gruppe koppelt mit $\text{H}^3, \text{H}^5, J(\text{H}/\text{H})$ 0.4 Hz. ^d 60 MHz-Spektrum. ^e Im 60 MHz-Spektrum nicht beobachtbar.

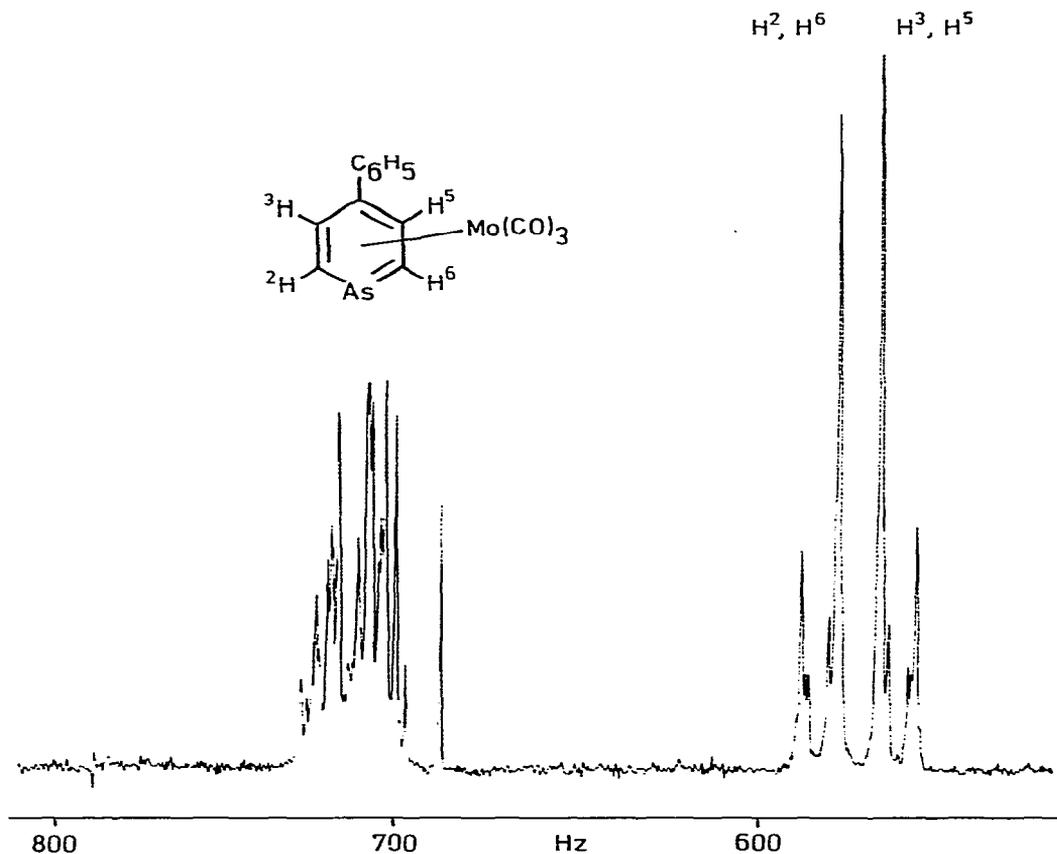


Fig. 2. ¹H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl₃) von η⁶-(4-Phenyl-λ³-arsenin)-tricarbonyl-molybdän(0) (5a).

tieferem Feld liegende Teil des Systems (5.85–6.09 ppm, Tab. 2), die β-Protonen (H³, H⁵) liegen bei 5.40–5.88 ppm (Tab. 2); gegenüber 4 ändert sich aber das $J/\nu_0\delta$ -Verhältnis [29] beim Übergang zu 5 von etwa 1/4 zu 2/1.

Die Signale von H², H⁶ in den Komplexen 5 werden gegenüber den freien Arseninen 4 relativ stärker zu hohem Feld verschoben ($\Delta\delta = 3.7$ – 3.9 ppm) als die Signale von H³, H⁵ ($\Delta\delta = 2.2$ – 2.4 ppm).

Die Hochfeldverschiebung der Ringprotonen der λ³-Arsenine und λ³-Phosphorine in den π-Komplexen ist in Übereinstimmung mit den chemischen Verschiebungen δ(H) bei den Tricarbonyl-η⁶-(aromaten)-chrom(0)- und -molybdän(0)-Komplexen der Benzolkohlenwasserstoffe (Benzol, δ = 7.34 ppm (CDCl₃), η⁶-Benzol-tricarbonyl-chrom(0), δ = 5.37 ppm [30], η⁶-Benzol-tricarbonyl-molybdän(0) δ = 5.61 ppm [31], η⁶-Benzol-tricarbonyl-wolfram(0), δ = 5.49 ppm [32] und der trisubstituierten Pyridine (2,4,6-Trimethylpyridin, δ(H³, H⁵) = 6.63 ppm; Tricarbonyl-η⁶-(2,4,6-trimethylpyridin)-chrom(0); δ(H³, H⁵) = 4.25 ppm [1]).

Ein Vergleich der Hochfeldverschiebungen der H-Signale der Ringprotonen in den Komplexen 5 und 9–11 gegenüber den freien aromatischen Liganden (Tab. 3) zeigt, dass die Hochfeldverschiebungen für die α-Protonen H², H⁶ in 5

TABELLE 3

HOCHFELDVERSCHIEBUNGEN DER $\delta(H)$ -WERTE DER RINGPROTONEN IN DEN ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXEN GEGENÜBER DEN FREIEN LIGANDEN

Benzol/ η^6 -Benzol-tricarbonyl-chrom(0)	$\Delta\delta(H) = 1.97$ ppm [30] (CDCl ₃)
Benzol/ η^6 -Benzol-tricarbonyl-molybdän(0)	$\Delta\delta(H) = 1.73$ ppm [31] (CDCl ₃)
Benzol/ η^6 -Benzol-tricarbonyl-wolfram(0)	$\Delta\delta(H) = 1.85$ ppm [32] (CDCl ₃)
2,4,6-Trimethylpyridin/Tricarbonyl- η^6 - (2,4,6-trimethylpyridin)-chrom(0)	$\Delta\delta(H) = 2.38$ ppm [1] (CDCl ₃)
2,4,6-Triphenyl- λ^3 -phosphorin (1)/ Tricarbonyl- η^6 -(2,4,6-triphenyl- λ^3 - phosphorin)-chrom(0) (2, M = Cr)	$\Delta\delta(H^3, H^5) = 2.07$ ppm [4,5] (CDCl ₃)
λ^3 -Arsenine 4/Komplexe 5	$\Delta\delta(H^2, H^6) = 3.75$ – 3.86 ppm (CDCl ₃) $\Delta\delta(H^3, H^5) = 2.20$ – 2.38 ppm (CDCl ₃)
λ^3 -Arsenine 8/Komplexe 9–11	$\Delta\delta(H^3) = 2.37$ – 2.50 ppm (CDCl ₃) $\Delta\delta(H^5) = 2.09$ – 2.27 ppm $\Delta\delta(H^6) = 3.69$ – 3.97 ppm

und 9–11 wegen deren extremer Tieffeldverschiebung in den freien λ^3 -Arseninen die grössten bisher beobachteten $\Delta\delta(H)$ -Werte aufweisen. Ein Vergleich mit den λ^3 -Phosphorinen ist nur für H^3 , H^5 möglich, da bislang als reine π -Aromatenkomplexe nur die der 2,4,6-trisubstituierten λ^3 -Phosphorine (2) [4,5] und der Sandwichkomplex η^5 -Cyclopentadienyl- η^6 -(2,4,6-triphenyl- λ^3 -phosphorin)-mangan(0) [33] dargestellt wurden. Von den π, σ -M(CO)₃, M(CO)₅-Komplexen 7 des 4-Cyclohexyl- λ^3 -phosphorins [25] sind keine ¹H-NMR-Daten veröffentlicht worden.

Die Hochfeldverschiebung der Signale der Ringprotonen der η -Aromaten- und η -Heteroaromaten-Übergangsmetall- π -Komplexe in den olefinischen Bereich wird allgemein mit der Abschwächung der für die Tieffeldverschiebung der aromatischen Ringprotonen verantwortlichen "Ringstromeffekte" interpretiert.

Darüberhinaus ist festzustellen, dass die Anisotropieeffekte des Heteroatoms, die in den λ^3 -Arseninen die dramatische Tieffeldverschiebung der α -Ringprotonen (H^2 , H^6) bewirken, in den Übergangsmetall- π -Komplexen (für die eine Annäherung der λ^3 -Arsenin-Ringgeometrie an die Alken-C=C-Abstände und Arsin-Valenzwinkel angenommen werden kann [6]) nicht mehr zur Geltung kommen. Dies lässt den Schluss zu, dass die bei den λ^3 -Phosphorinen beobachteten spezifischen Heteroatomeffekte mit den Ringstromeffekten der aromatischen Systeme verknüpft sind.

Die ¹H-NMR-Spektren von 9–11 (Tab. 4) zeigen analog 5 charakteristische Hochfeldverschiebungen der Ringprotonen H^3 , H^5 , H^6 .

In Tabelle 4 sind die nach Laocoon-Lame berechneten δ - und J -Werte der Ringprotonen der Arsenine 8 den Werten der Ringprotonen von 9–11 gegenübergestellt. Fig. 3 und 4 sind die 90 MHz-¹H-NMR-Spektren der Ringprotonen von 8c, R = C(CH₃)₃ und 10c, R = C(CH₃)₃, M = Mo. Die Spektren zeigen, dass das im ¹H-NMR-Spektrum von 8c als verbreitertes Singulett auftretende Signal von H^3 im Komplex 10c in den Tieffeldteil des AB-Spektrums fällt. Daraus kann zweifelsfrei geschlossen werden, dass das α -Proton H^6 in 8c im Komplex 10c die grösste Hochfeldverschiebung erfährt.

Die $\Delta\delta(^1H)$ -Werte für H^3 , H^5 und H^6 von 8/9 und 8/10 sind nahezu gleich mit den $\Delta\delta(^1H)$ -Werten von 4/5 (Tab. 3), in den Wolfram-Komplexen sind die Hochfeldverschiebungen nochmals um 0.1–0.25 ppm ausgeprägter.

(Fortsetzung siehe S. 346)

TABELLE 4

¹H-NMR-SPEKTREN (90 MHz, CDCl₃) DER λ³-ARSENINE 8 UND DER τ⁶-λ³-ARSENIN)-TRICARBONYL-CHROM(0), -MOLYBDÄN(0) UND WOLFRAM(0) KOMPLEXE 9-11

Verbindung R, M	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)						J (Hz)			Anmerkungen	
	H ³	Δδ	H ⁵	Δδ	H ⁶	Δδ	H ⁵ , H ⁶	H ³ , H ⁵	H ³ , H ⁶		R, C ₆ H ₅
8a: C ₆ H ₅	8.07	—	8.00	—	9.66	—	10.21	0.99	0.49		a
8b: e-C ₆ H ₁₁	7.88	—	7.79	—	9.78	—	10.21	1.24	0.49		a
8c: C(CH ₃) ₃	8.09	—	8.00	—	9.71	—	10.46	1.25	0.97		a
9b: e-C ₆ H ₁₁ , Cr	5.46	2.42	5.60	2.19	5.97	3.81	9.33	~1.10	~0.40	1.39-2.16m 7.35s	a, b
9c: C(CH ₃) ₃ , Cr	5.72	2.37	5.84	2.16	5.92	3.79	9.40	1.14	0.57	1.52s 7.35s	a
10b: e-C ₆ H ₁₁ , Mo	5.51	2.37	5.70	2.09	6.05	3.73	9.14	~1.10	0.38	1.10-2.79m 7.39s	a, c
10c: C(CH ₃) ₃ , Mo	5.72	2.37	5.90	2.10	6.02	3.69	9.13	1.23	0.62	1.48s 7.33s	a
11b: e-C ₆ H ₁₁ , W	5.40	2.48	5.55	2.24	5.81	3.97	8.82	1.02	0.40	1.25-2.51m 7.35s	a, d
11c: C(CH ₃) ₃ , W	5.59	2.50	5.73	2.27	5.79	3.92	9.14	1.33	0.50	1.49s 7.32s	a

^a Nach Laocoon-Lame berechnet, ^b Das tert. H des e-C₆H₁₁-Restes koppelt mit H³ und H⁵, J(H, H) ~0.35 Hz, ^c Analog 9b, J(H, H) ~0.4 Hz, ^d Analog 9b, J(H, H) ~0.2 Hz.

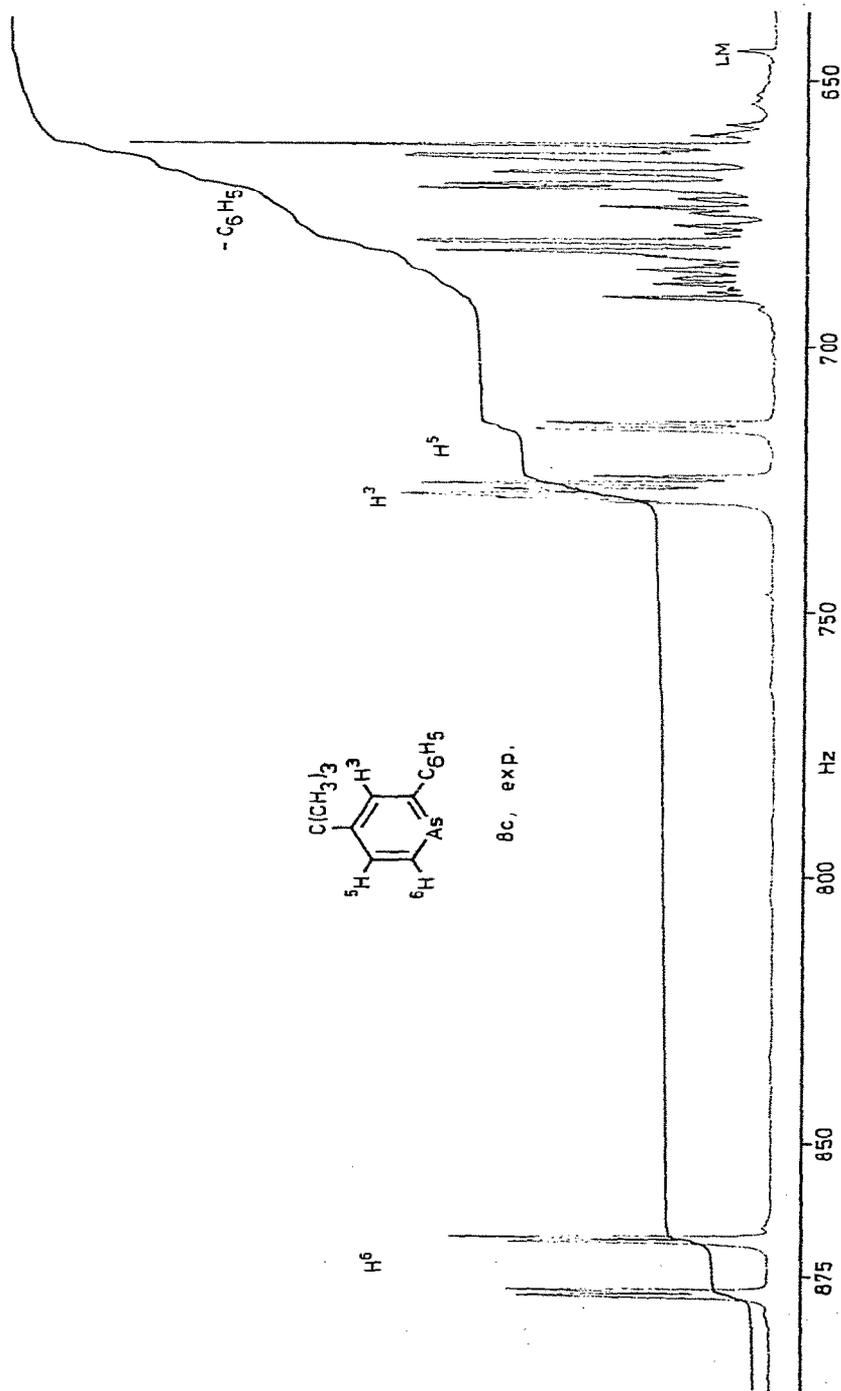


Fig. 3. Hochaufgelöstes ¹H-NMR-Spektrum der Ring- und der Phenylprotonen (CDCl₃) von 2-Phenyl-4-tert-butyl- λ^3 -arsenin (**8c**).

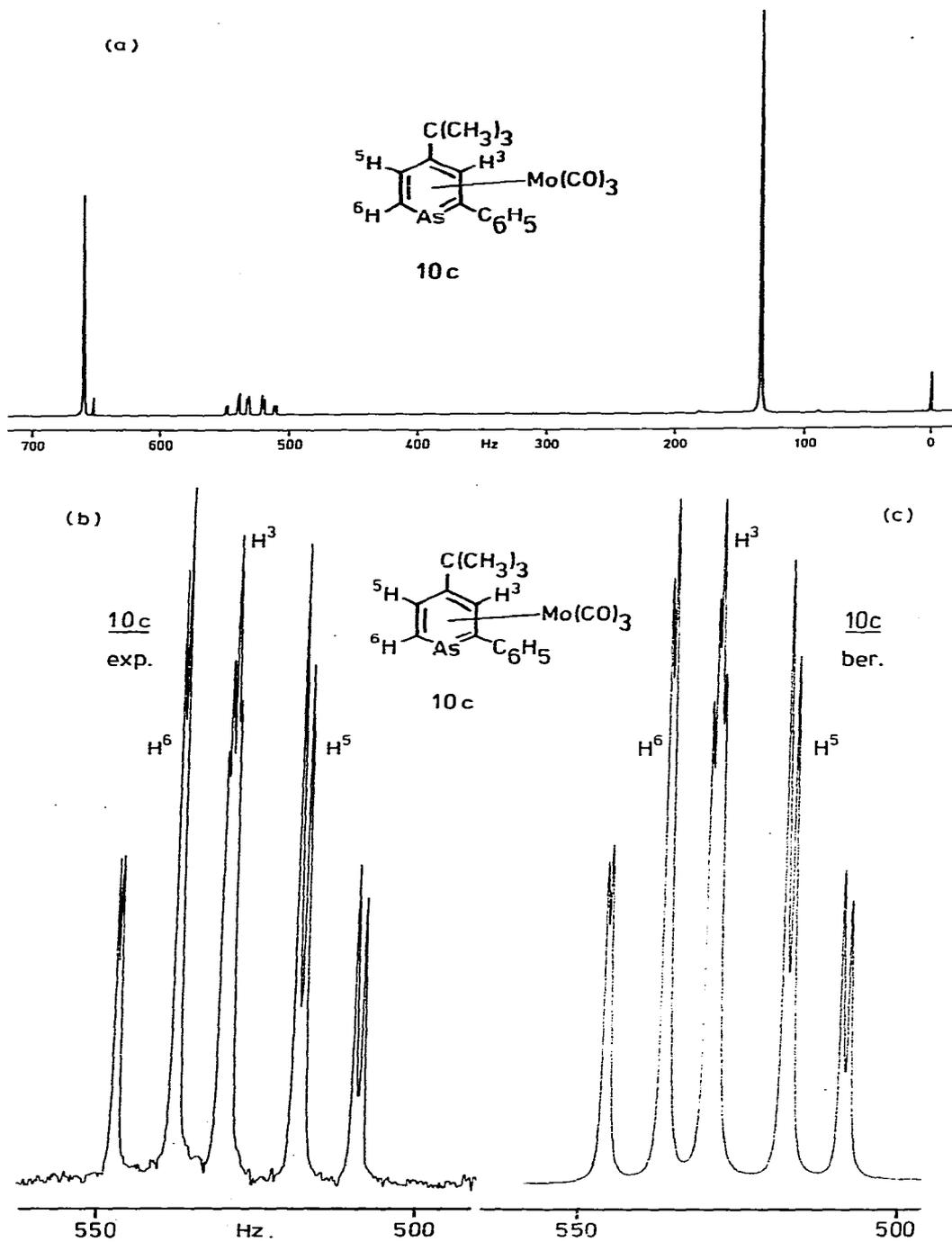


Fig. 4. (a) 1H -NMR-Spektrum (90 MHz, $CDCl_3$) von η^6 -[2-Phenyl-4-*t*-butyl- λ^3 -arsenin]-tricarbonylmolybdän(0) (**10c**); (b) Hochaufgelöstes Teilspektrum der Ringprotonen von **10c**; (c) Nach Laocoon-Lame berechnetes Teilspektrum von **10c**.

¹³C-NMR-Spektren. In den ¹³C-NMR-Spektren der λ³-Arsenine 4 und 8 unterliegen die Ring-C-Atome durch die Komplexbildung, analog den Ringprotonen, einem ausgeprägten Abschirmungseffekt, der bei den α-C-Atomen C², C⁶ wesentlich deutlicher ist (Δδ = 50.95–62.65) als bei C³, C⁵ (Δδ = 36.9–41.4) und bei C⁴ (Δδ = 31.6–40.7).

In den ¹³C-NMR-Spektren der Cr(Mo, W)(CO)₃-Komplexe der Benzolkohlenwasserstoffe [34] liegen die Abschirmungseffekte für die Ring-C-Atome gegenüber den freien Liganden bei Δδ = 30–40 ppm.

Die Δδ-Werte in den λ³-Arseninkomplexen entsprechen für C³, C⁴ und C⁵ denen der Benzolkomplexe, die C² und C⁶ Δδ-Werte fallen, in Übereinstimmung mit den Δδ ¹H-NMR-Werten, wiederum aus der Korrelation heraus.

Für die Hochfeldverschiebungen der ¹³C-Signale in den π-Komplexen, die mit der Verringerung der π-Elektronendichte im aromatischen Ring bei der Komplexbildung nicht übereinstimmen, werden Anisotropieeffekte der Metall–Aromat-Bindung und insbesondere Rückbindungseffekte verantwortlich gemacht [35].

Da die extremen Tieffeldverschiebungen der ¹³C-Signale der Ringatome C², C⁶ in den freien λ³-Arseninen ebenfalls nicht mit den π-Elektronendichten korrelieren und nur mit Anisotropieeffekten des Heteroatoms gedeutet werden können, muss man die extremen ¹³C-Hochfeldverschiebungen der Signale von C², C⁶ (Δδ = 50–60 ppm) mit einer Aufhebung eben dieser Effekte bei der Komplexbildung (Abschwächung des Ringstroms, "Entaromatisierung" der Molekülgeometrie [6]) deuten.

In Tab. 5 und Tab. 6 sind die ¹³C-NMR-Daten der freien Arsenine 4 und 8 jeweils denen der Komplexe 5 bzw. 9–11 gegenübergestellt.

TABELLE 5

¹³C-NMR-SPEKTREN DER η⁶-(4-R-λ³-ARSENIN)-TRICARBONYL-MOLYBDÄN(0)-KOMPLEXE 5 IM VERGLEICH MIT DEN ¹³C-NMR-SPEKTREN DER ENTSPRECHENDEN 4-R-λ³-ARSENINE 4

Verbindung, R	Chemische Verschiebung δ (ppm, CDCl ₃ , TMS interner Standard)				
	C ² , C ⁶	C ³ , C ⁵	C ⁴	R	CO
4a, C ₆ H ₅	167.5	133.2	143.2		
5a, C ₆ H ₅	110.5	95.2	107.4	138.70 (C ^{1'}); 129.01; 128.78; 127.92	220.52
Δδ ^a	57.0	38.0	35.8		
4b, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	167.4	133.2	148.1		—
5b, <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	110.3	94.7	114.5	45.12 (C ^{1'}); 26.03; 26.77; 34.77	220.82
Δδ ^a	57.1	38.5	33.6		
4c, C(CH ₃) ₃	167.7	131.5	151.1		—
5c, C(CH ₃) ₃	109.8	93.5	119.5	quart. C, 35.20; 31.23	220.88
Δδ ^a	57.9	38.0	31.6		
λ ³ -Arsenin ^b	167.7	133.2	128.2	—	—
λ ³ -Arsenin Mo(CO) ₃ ^b	110.8	94.2	87.5		
Δδ ^a	56.9	39.0	40.7		

^a Δδ: Hochfeldverschiebung der Signale der Ring-C-Atome im Komplex gegenüber den entsprechenden Signalen im freien Arsenin 4. ^b Zum Vergleich.

In den Chrom-, Molybdän- und Wolframtricarbonyl-Komplexen 9–11 zeigt sich der auch bei den Benzolkohlenwasserstoffkomplexen beobachtete, mit der Atommasse des Metallatoms parallel gehende Abschirmungseffekt des Zentralatoms. Fig. 5 gibt die ^{13}C -NMR-Strichspektren von 2-Phenyl-4-t-butyl- λ^3 -arsenin (8c) und dem zugehörigen $\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Komplex 10c wieder.

Gegenüber dem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex 9b (Tab. 6) wird das ^{13}C -NMR-Signal der Carbonylgruppen im $\text{W}(\text{CO})_3$ -Komplex 11b von 232.95 nach 210.86 ppm um 22.09 ppm zu hohem Feld verschoben. Die Ring-C-Atome erfahren gegenüber dem freien 2-Phenyl-4-cyclohexylarsenin 8b im $\text{W}(\text{CO})_3$ -Komplex 11b ebenfalls deutlichere Hochfeldverschiebungen als im $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex 9b ($\Delta\delta$, C^2 : 51.51 (9b)/57.23 ppm (11b); C^3 : 38.41/41.46 ppm; C^4 : 35.14/39.50 ppm; C^5 : 37.32/40.05 ppm); C^6 : 54.92/62.65 ppm).

Der von Bodner und Todd [36] an den Chromtricarbonylkomplexen von Benzolkohlenwasserstoffen beobachtete Zusammenhang von ^{13}C - $\delta(\text{CO})$ - und den CO-Valenzschwingungen wird auch bei den Komplexen 9–11 beobachtet.

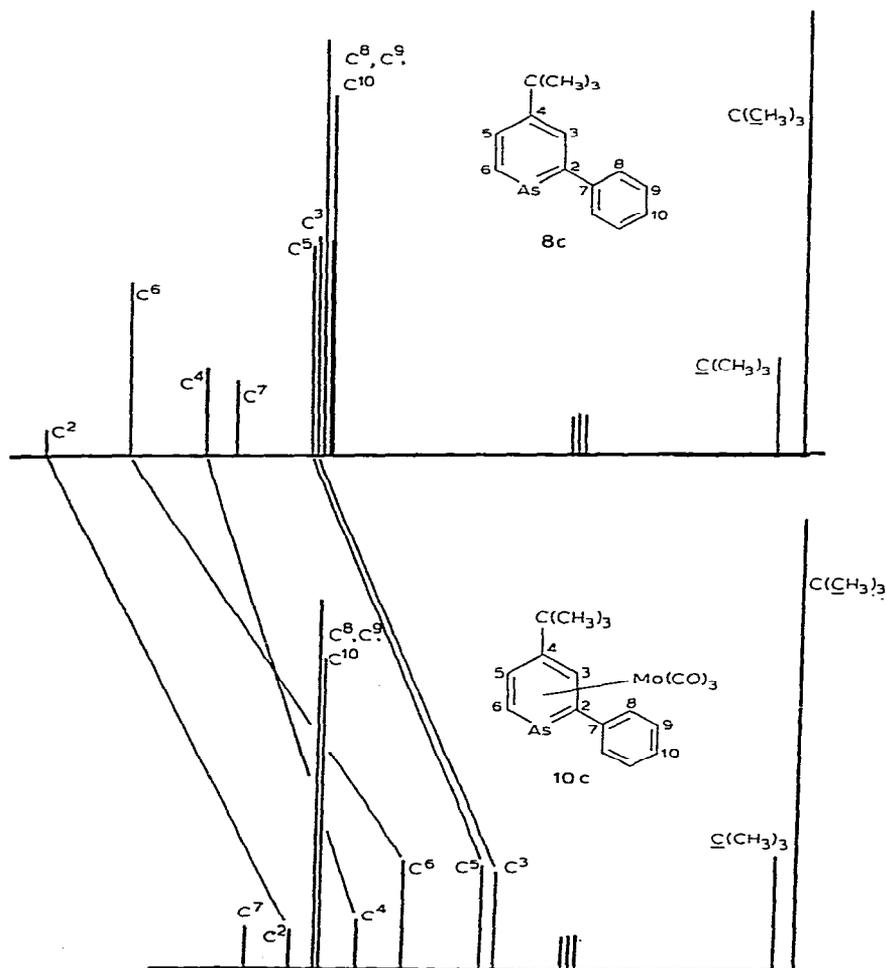


Fig. 5. ^{13}C -NMR-Strichspektren von 2-Phenyl-4-t-butyl- λ^3 -arsenin (8c) und η^6 -(2-Phenyl-4-t-butyl- λ^3 -arsenin)-tricarbonyl-molybdän(0) 10c.

TABELLE 6

¹³C-NMR-SPEKTREN DER η^6 -(2-PHENYL-4-R- λ^3 -ARSENIN)-TRICARBONYL-CHROM(O), -MOLYBDÄN(O), -WOLFRAM(O)-KOMPLEXE 9, 10, 11 IM VERGLEICH MIT DEN ¹³C-NMR-SPEKTREN DER ENTSPRECHENDEN 2-PHENYL-4-R- λ^3 -ARSENINE 8

Verbindung: R, M	δ (ppm, TMS interner Standard)									
	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	R	C ₆ H ₅	CO		
8b: $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	184,81	131,82	149,54	132,94	167,89	tert. C 47,91 34,15; 26,90; 26,09	quart. C 145,70 128,72; 127,36; 126,99			
9b: $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$, Cr	133,30	93,41	114,40	95,62	112,97	tert. C 45,21 26,11; 26,83; 34,17; 34,88;	quart. C 141,75 128,69; 127,65	232,95		
$\Delta\delta^a$	51,51	38,41	35,14	37,32	54,92					
10b: $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$, Mo	133,86	93,39	114,78	96,00	111,31	tert. C 45,30 26,09; 26,83; 34,70; 35,20	quart. C 141,79 128,66; 127,73	221,12		
$\Delta\delta$	50,95	38,43	34,76	36,94	56,38					
11b: $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$, W	127,58	90,36	110,04	92,89	105,24	tert. C 44,95 26,11; 26,89; 34,82; 35,27;	quart. C 142,23 128,89; 128,75; 128,29	210,86		
$\Delta\delta$	57,23	41,46	39,50	40,05	62,65					
8e: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	184,64	130,14	152,84	131,32	167,72	quart. C 36,71; CH ₃ : 31,31	quart. C 146,20			
9e: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Cr	132,39	92,51	119,01	94,65	111,73	quart. C 35,53 CH ₃ : 31,31	quart. C 142,07 238,75; 128,56; 127,71;	232,89		
$\Delta\delta$	52,25	37,63	33,33	36,67	55,99					
10e: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Mo	133,43	92,34	119,79	94,75	110,69	quart. C 35,38 CH ₃ : 31,42	quart. C 141,98 127,73; 128,66	221,12		
$\Delta\delta$	51,21	37,80	32,55	36,57	57,03					
11e: $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, W	127,32	91,73	115,11	89,13	104,78	quart. C 35,27 CH ₃ 31,31	quart. C 141,36 128,23; 128,69	210,80		
$\Delta\delta$	57,32	38,41	37,23	42,19	62,94					

^a $\Delta\delta$: Hochfeldverschiebung der Signale der Ring-C-Atome im Komplex gegenüber den entsprechenden Signalen im freien Arsenin 8.

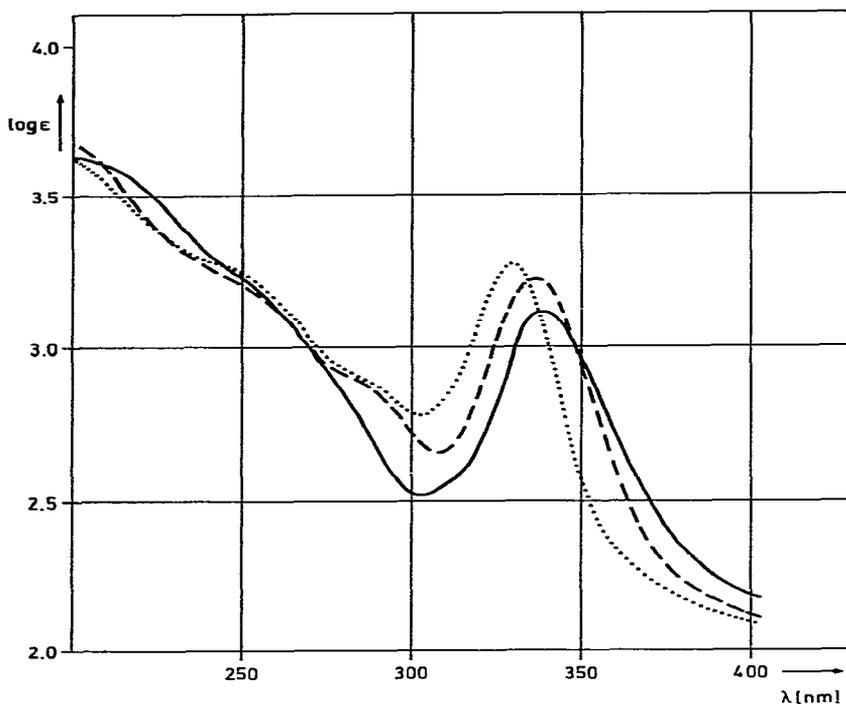


Fig. 6. UV-Spektren (Ethanol) der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -, $\text{Mo}(\text{CO})_3$ - und $\text{W}(\text{CO})_3$ -Komplexe **9c**, **10c** und **11c** von 2-Phenyl-4-t-butyl- λ^3 -arsenin (**8c**).

— **9c**: $\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.13$); 250 nm (sh) ($\log \epsilon = 3.23$)

- - - **10c**: $\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.22$); 290 nm (sh) ($\log \epsilon = 2.85$); 254 nm ($\log \epsilon = 3.19$)

· · · **11c**: $\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3.27$); 250 nm (sh) ($\log \epsilon = 3.25$)

Der zunehmenden Entschirmung der ^{13}C -Carbonylresonanz von den $\text{W}(\text{CO})_3$ - zu den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen parallel geht die langwellige Verschiebung der CO-Valenzschwingungen zu kleineren Wellenzahlen.

UV-Spektren. Die UV-Spektren der Cr-, Mo- und W-Komplexe **9c**, **10c** und **11c** zeigt Fig. 6. Das ausgeprägte langwellige Absorptionsmaximum zeigt eine geringe bathochrome Verschiebung beim Übergang vom Wolfram- ($\lambda_{\text{max}} = 330 \text{ nm}$) über den Molybdän- ($\lambda_{\text{max}} = 336 \text{ nm}$) zum Chrom-Komplex ($\lambda_{\text{max}} = 338 \text{ nm}$).

Massenspektren

Der elektronenstoss-induzierte Zerfall der Chrom-, Molybdän- und Wolframtricarbonyl-Komplexe **9–11** folgt weitgehend dem massenspektrometrischen Verhalten bisher untersuchter $\text{Cr}(\text{Mo}, \text{W})(\text{CO})_3$ - π -Komplexe von Benzol und Benzolkohlenwasserstoffen [37–43]. Auch hier ist die Fragmentierung der Komplexe stark abhängig von der Natur des Zentralatoms, der Zerfall der W-Komplexe und z.T. auch bereits der Mo-Komplexe weicht stark von dem der Cr-Komplexe ab. So nimmt die relative Häufigkeit der Molekülonen und der Fragmente im oberen Massenbereich sowie die relative Häufigkeit doppelt geladener Ionen von den Chrom- über die Molybdän- zu den Wolfram-Komplexen (**9–11**) deutlich zu. Umgekehrt treten freie Cr^+ -Ionen in **9** mit weit

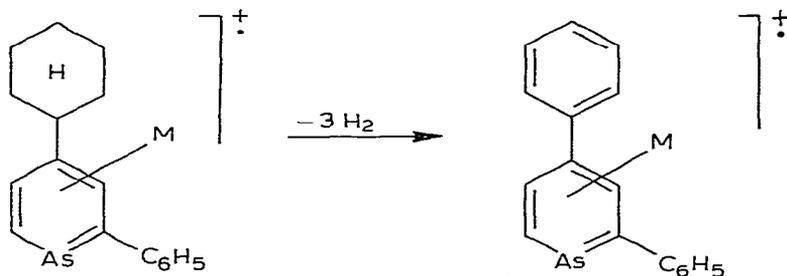
höherer Intensität auf als freie Mo^+ - und W^+ -Ionen in **10** bzw. **11**, d.h. die Häufigkeit der Metall-Ligand-Spaltung nimmt vom Cr zum W ab.

Die Fragmentierung beginnt bei allen Komplexen **9**–**11** mit dem sukzessiven Verlust der CO-Liganden, indes zeigen sich beim Übergang von den Chrom- zu den Wolframkomplexen z.T. charakteristische Besonderheiten.

Chromkomplexe 9b, 9c. In den Massenspektren der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ - π -Komplexe des Benzols und der Benzolkohlenwasserstoffe haftet der Aromat fester am Metall als CO. Im $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ist CrC_6H_6^+ der basepeak, die Fragmente $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_n^{++}$, $n = 1, 2$ besitzen nur eine geringe Intensität und es werden gekoppelte Eliminierungen von 2 oder sogar 3 CO-Molekülen beobachtet. Das C_6H_6^+ -Fragment tritt nur mit sehr geringer Häufigkeit auf. Im Gegensatz hierzu haftet im Chromtricarboxyl- η^6 -(2,4,6-triphenyl- λ^3 -phosphorin) (**2**, $M = \text{Cr}$) das Phosphorin schwächer am Metall als CO, das freie Phosphorin ist basepeak, wie beim $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ tritt allerdings auch hier das Fragment $[M - 2 \text{CO}]^{++}$ praktisch nicht auf [4].

Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe **9b** und **9c** verlieren nacheinander alle drei CO-Gruppen, die $[M - 3 \text{CO}]^{++}$ Fragmente sind die basepeaks, die Arsenin-Fragmente treten, im Gegensatz zum Phosphorin-Fragment im Komplex **2**, nur mit geringer Intensität auf. Die Bildung des Metallatoms zum Arsenin ist wie bei den Benzolkomplexen fester als zu den Carbonylgruppen; in Übereinstimmung mit den $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen der Benzolkohlenwasserstoffe und des λ^3 -Phosphorins **2** sind die $[M - \text{CO}]^{++}$ -Fragmente von sehr geringer Intensität.

Besonders charakteristisch für das Fragmentierungsschema von **9b** ist eine Dehydrierungssequenz des $[M - 3 \text{CO}]^{++}$ -Ions, $m/e = 350$, wobei stufenweise 3 H_2 -Moleküle, möglicherweise unter Aromatisierung des Cyclohexylrestes austreten:



(**9b**, $M = \text{Cr}$; **10b**, $M = \text{Mo}$; **11b**, $M = \text{W}$)

Im $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex **9c** des 2-Phenyl-4-*t*-butyl- λ^3 -arsenins verliert das $[M - 3 \text{CO}]^{++}$ Ion ein $\cdot\text{CH}_3$ -Radikal und CH_4 , hieran schliesst sich jeweils die Abgabe eines H_2 -Moleküls an.

Molybdän- und Wolframkomplexe 10 bzw. 11. In den Komplexen **10** und **11** sind die $[M - 3 \text{CO}]^{++}$ -Ionen ebenfalls die basepeaks, im Gegensatz zu **9** besitzen hier auch die $[M - \text{CO}]^{++}$ - und die $[M - 2 \text{CO}]^{++}$ -Fragmente eine relativ hohe Häufigkeit. Hier konkurriert die Eliminierung kleiner Fragmente (H_2 , CH_4) bereits mit der Abspaltung der zweiten (Wolfram-Komplexe) bzw. dritten CO-Funktion (Mo, W-Komplexe).

Die bei **9b** beobachtete aromatisierende Dehydrierung des Cyclohexylrestes

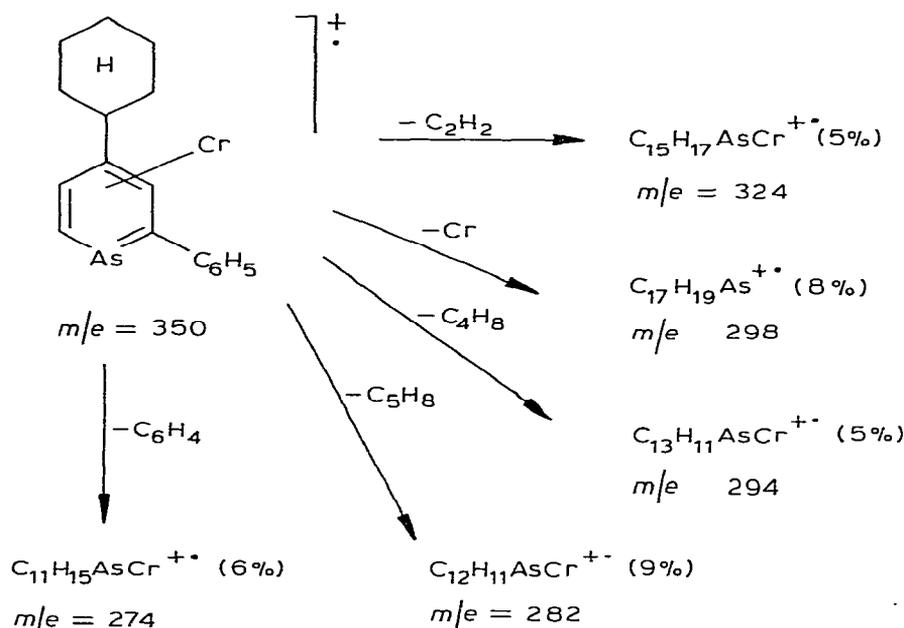


Fig. 7. Fragmentierungsschema des $[M - 3 CO]^+$ -Ions aus dem $Cr(CO)_3$ -Komplex **9b**.

im $[M - 3 CO]^+$ -Fragment ist bei den Mo, W-Komplexen **10b** und **11b** sehr viel stärker begünstigt, ebenso die $\cdot CH_3$ -Radikal- und CH_4 -Eliminierung in den Mo, W-Komplexen **10c** und **11c**; wie aus Tab. 7 zu entnehmen ist, treten die entsprechenden Ionen mit hoher relativer Intensität auf.

Solche dehydrierenden, Cyclohexylsubstituenten aromatisierende Fragmentierungen wurden unseres Wissens bislang nicht beobachtet. Unlängst konnten aber Müller und Mitarb. [44] ein ähnliches Verhalten für Anisoltricarboxylwolfram beobachten. Im Gegensatz zum Anisoltricarboxylchrom-Komplex, bei dem ausgehend vom $CrC_6H_5OCH_3^+$ -Ion ausschliesslich Methylabspaltung stattfindet, ist im Wolframkomplex der wichtigste Zerfall der Verlust von Wasserstoff, gefolgt von einer CO-Eliminierung. Die H_2 -Abspaltung erfolgt bereits ausgehend vom Ion $(CO)W[C_6H_5OCH_3]^+$, was auf einen geringen Energiebedarf hinweist.

Die in der Tabelle aufgeführten Fragmentierungsfolgen wurden an metastabilen Ionen im 1. feldfreien Raum (B/E- und B^2/E -linked scan) gesichert, teilweise treten auch gekoppelte Abspaltungen von zwei CO-Gruppen oder von CO und H_2 auf.

Bemerkenswert ist, dass in allen Fällen die Fragmentierung des an das Zentralmetall gebundenen Liganden zu Ionen nur geringer Häufigkeit ($\leq 10\%$) führt, wobei die Abspaltung von As, AsH und AsH_2 , wesentliche Reaktionen der Molekülonen der freien Liganden, von untergeordneter Bedeutung sind (siehe Fig. 7).

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit den IR-Geräten PE-IR 33, dem Beckman Acculab 1 und dem PE-IR-21 aufgenommen. Die mit dem IR-21 aufgenommenen Spektren sind angeeicht. Die 1H -NMR-Spektren wurden mit dem Varian T60, dem

TABELLE 7

AUSZUG AUS DEN EI-MASSENSPEKTREN (70 eV) DER CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAM-TRICARBONYL-KOMPLEXE 9-11

Ion ^a	m/e (% rel. Intensität, isotropenkarrigiert)					
	9c (52Cr) R = t-C ₄ H ₉	9b (52Cr) R = o-C ₆ H ₁₁	10c (98Mo) R = t-C ₄ H ₉	10b (98Mo) R = o-C ₆ H ₁₁	11c (182W) R = t-C ₄ H ₉	11b (182W) R = o-C ₆ H ₁₁
M ⁺	408 (12)	434 (13)	454 (43)	480 (59)	538 (62)	564 (100)
[M-CO] ⁺	380 (2)	406 (3)	426 (24)	452 (26)	510 (46)	536 (61)
[M-CO-2H ₂] ⁺	—	—	—	—	—	534 (30)
[M-2CO] ⁺	—	—	—	—	—	532 (5)
[M-2CO-H ₂] ⁺	352 (21)	378 (22)	398 (45)	424 (8)	482 (16)	508 (42)
[M-2CO-2H ₂] ⁺	—	—	396 (3)	422 (77)	480 (14)	506 (11)
[M-2CO-H ₂ -CH ₄] ⁺	—	—	394 (2)	420 (2)	478 (2)	504 (3)
[M-3CO] ⁺	324 (100)	350 (100)	370 (100)	394 (100)	454 (17)	—
[M-3CO-H ₂] ⁺	—	348 (16)	368 (6)	392 (16)	452 (61)	480 (84)
[M-3CO-2H ₂] ⁺	—	346 (5)	366 (4)	390 (11)	450 (45)	478 (51)
[M-3CO-3H ₂] ⁺	—	344 (2)	364 (5)	388 (1)	448 (6)	476 (25)
[M-3CO-C ₂ H ₂] ⁺	—	324 (5)	—	368 (11)	—	474 (7)
[M-3CO-C ₂ H ₂ -H ₂] ⁺	—	—	—	366 (3)	—	454 (5)
[M-3CO-C ₂ H ₂ -2H ₂]	—	—	—	364 (1)	—	452 (2)
[M-3CO-CH ₃] ⁺	309 (6)	—	355 (11)	—	—	450 (1)
[M-3CO-CH ₃] ⁺	308 (19)	—	354 (9)	—	439 (15)	—
[M-3CO-CH ₃ -H ₂] ⁺	307 (1)	—	353 (5)	—	438 (22)	—
[M-3CO-CH ₃ -2H ₂] ⁺	306 (2)	—	352 (27)	—	437 (2)	—
[M-3CO-CH ₃ -2H ₂] ⁺	—	—	350 (1)	—	436 (3)	—
Me	52 (35)	52 (41)	98 (10)	98 (10)	182 (5)	182 (4)

^a Die Zusammensetzung aller Ionen wurde mittels Hochauflösung bestätigt.

XL 100 und dem Bruker-Spektroskop (90 MHz), die ^{13}C -NMR-Spektren mit dem Bruker-Spektroskop (22.63 MHz) gemessen. Die ^1H -NMR-Spektren (90 MHz) wurden mit dem Programm "LAOCOON with magnetic equivalence" (LAME) von Haigh [28] am TR 440 (Telefunken) der Universität Regensburg gerechnet und geplottet. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an den Geräten CH5 (70 eV) und 311A (Hochauflösung, peak matching $\Delta M/M$ 15–20.000; B/E- und B^2/E -linked scan im 1. FFR; 80 eV) bei 150°C Quelltemperatur mittels Direktverdampfung ($T_E = 80\text{--}120^\circ$).

Die Schmelzpunkte sind mit den Schmelzpunktsgaräten Büchi SMP-20 und dem Kofler-Heiztisch Fa. Reichert bestimmt worden und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg von Herrn G. Wandinger durchgeführt. Alle Versuche werden unter Reinststickstoff durchgeführt. Man arbeitet in 2-Halskolben mit seitlichen Stickstoff-Kapillarahahn, die Reaktionsapparaturen werden mit einem Quecksilberventil verschlossen.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

Die 4-R- λ^3 -Arsenine (4a, R = C_6H_5 ; 4b, R = $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$; 4c, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ und 4d, R = C_2H_5) wurden aus den 1-t-Butyl-4-R-4-methoxy-1,4-dihydroarseninen nach Lit. 21 dargestellt. Die 2-Phenyl-4-R- λ^3 -arsenine (8a, R = C_6H_5 ; 8b, R = $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$ und 8c, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) sind durch die H^+ -katalysierte Umlagerung der 1-Aryl-4-R-4-methoxy-1,4-dihydroarsenine nach Lit. 22 erhältlich. Die Trisacetonitril-Cr(Mo, W)(CO) $_3$ -Komplexe wurden nach Tate et al. [23] synthetisiert und in Substanz isoliert.

Tricarbonyl-molybdän(0)-Komplexe 5 der 4-R- λ^3 -Arsenine 4

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Äquimolekulare Mengen 4-R- λ^3 -Arsenin 4 und Trisacetonitril-Mo(CO) $_3$ werden in 30–50 ml abs. Dioxan unter Reinststickstoff 2–3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die nach dem Abziehen des Solvens im Wasserstrahlvakuum erhältlichen öligen oder kristallinen Rohprodukte werden durch Chromatographie an Kieselgel (Benzol/Chloroform, v/v 1/1) unter Stickstoff gereinigt.

5a, R = C_6H_5 : 450 mg (2.08 mmol) 4-Phenyl- λ^3 -arsenin (4a) werden mit 630 mg (2.08 mmol) Trisacetonitril-Mo(CO) $_3$ umgesetzt. Die Aufarbeitung liefert ein oranges Öl, das beim Anreiben mit Petrolether ($50\text{--}70^\circ\text{C}$) kristallisiert. Aus Petrolether ($50\text{--}70^\circ\text{C}$) erhält man 630 mg (74%) 5a als hellorange Kristalle, Schmp. $88\text{--}89^\circ\text{C}$. Gef.: C, 42.73; H, 2.32. $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{AsMoO}_3$ (396.1) ber.: C, 42.45; H, 2.29%.

5b, R = $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$: 400 mg (1.80 mmol) 4-Cyclohexylarsenin (4b) und 550 mg (1.80 mmol) Trisacetonitril-Mo(CO) $_3$ werden umgesetzt. Die Chromatographie liefert gelbe Kristalle, Schmp. $109\text{--}110^\circ\text{C}$ (aus Petrolether $50\text{--}70^\circ\text{C}$), Ausb. 620 mg (86%). Gef.: C, 41.94, H, 3.99. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{AsMoO}_3$ (402.1) ber. C, 41.82; H, 3.76%.

5c, R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$: 500 mg (2.55 mmol) 4-t-Butyl- λ^3 -arsenin (4c) und 773 mg (2.55 mmol) Trisacetonitril-Mo(CO) $_3$ liefern nach der Chromatographie 920 mg orangefarbenes Rohprodukt. Aus Petrolether ($50\text{--}70^\circ\text{C}$) werden 800 mg (83%) 5c, Schmp. 58°C erhalten. Gef.: C, 38.39; H, 3.45. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{AsMoO}_3$ (376.1) ber. C, 38.32; H, 3.48%.

5d, R = C₂H₅: 1.00 g (5.95 mmol) 4-Ethyl-λ³-arsenin (**4d**) und 1.80 g (5.95 mmol) Trisacetonitril-Mo(CO)₃ werden in 50 ml abs. Dioxan miteinander umgesetzt. Die Chromatographie liefert **5d** als nicht kristallisierendes rotes Öl, das durch nochmalige Chromatographie mit Benzol/Chloroform an Kieselgel analysenrein erhalten wird; Ausb. 1.30 g (80%). Gef.: C, 34.40; H, 2.71. C₁₀H₉AsMoO₃ (348.0) ber. C, 34.51; H, 2.61%.

Tricarbonyl-chrom(0)-Komplexe 9 der 2-Phenyl-4-R-λ³-arsenine 8

9b, R = c-C₆H₁₁: Die Lösung von 1.19 g (4.00 mmol) 2-Phenyl-4-cyclohexyl-λ³-arsenin (**8b**) und 1.04 g (4.00 mmol) Trisacetonitril-Cr(CO)₃ in 50 ml abs. Dioxan wird unter Reinststickstoff oder Argon 20 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abziehen des Solvens im Wasserstrahlvakuum verbleibende, kristalline Rückstand wird an Kieselgel mit Benzol/Chloroform (v/v 1/1) chromatographiert. Die orangerote Fraktion liefert einen braunroten Feststoff; durch Umkristallisation aus Petrolether (50–70°C) erhält man **9b** als orange Kristalle, Ausb. 970 mg (56%); Schmp. 116–118°C. Gef.: C, 55.10; H, 4.25. C₂₀H₁₉AsCrO₃ (433.6) ber. C, 55.39; H, 4.41%.

9c, R = C(CH₃)₃: 1.09 g (4.00 mmol) 2-Phenyl-4-t-butyl-λ³-arsenin (**8c**) und 1.04 g (4.00 mmol) Trisacetonitril-Cr(CO)₃ werden, wie bei **9b** beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Chromatographie läuft **9c** mit Benzol/Chloroform (v/v 1/1) als orange Zone, die erhaltene rotbraune Festsubstanz liefert nach der Umkristallisation aus Petrolether (50–70°C) den Komplex in Form helloranger Kristalle; Ausb. 600 mg (40%); Schmp. 71–73°C. Gef.: C, 52.88; H, 4.41. C₁₈H₁₇AsCrO₃ (407.6) ber. C, 53.03; H, 4.20%.

Tricarbonyl-molybdän(0)-Komplexe 10 der 2-Phenyl-4-R-λ³-arsenine 8

10a, R = C₆H₅: 800 mg (2.75 mmol) 2,4-Diphenyl-λ³-arsenin (**8a**) und 830 mg (2.75 mmol) Trisacetonitril-Mo(CO)₃ werden unter Reinststickstoff 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Solvens im Wasserstrahlvakuum erhält man ein braunes, viskoses Öl, das unter Schutzgas an Kieselgel mit Chloroform/Benzol (v/v 1/1) chromatographiert wird. Die orange laufende Zone liefert rohes **10a**, das aus Aceton umkristallisiert wird; orange Kristalle, Schmp. 100–102°C; Ausb. 670 mg (52%). Gef.: C, 50.89; H, 2.91. C₂₀H₁₃AsMoO₃ (472.2) ber. C, 50.87; H, 2.78%.

10b, R = c-C₆H₁₁: 600 mg (2.00 mmol) 2-Phenyl-4-cyclohexyl-λ³-arsenin (**8b**) und 609 mg (2.00 mmol) Trisacetonitril-Mo(CO)₃ werden, wie bei der Darstellung von **10a** beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Die Umkristallisation aus Aceton liefert 608 mg (63%) **10b** als leuchtend orange Kristalle, Schmp. 134–136°C. Gef.: C, 49.51; H, 4.03. C₂₀H₁₉AsMoO₃ (478.2) ber. C, 50.23; H, 4.01%.

10c, R = C(CH₃)₃: 850 mg (3.12 mmol) 2-Phenyl-4-t-butyl-λ³-arsenin (**8c**) und 946 mg (3.12 mmol) Trisacetonitril-Mo(CO)₃ werden analog **10a** und **10b** umgesetzt. Nach der chromatographischen Aufarbeitung und Umkristallisation aus Aceton erhält man **10c** als orangerote Kristalle, Schmp. 92–94°C; Ausb. 800 mg (57%). Gef.: C, 47.55; H, 3.84. C₁₈H₁₇AsMoO₃ (452.2) ber. C, 47.81; H, 3.79%.

Tricarbonyl-wolfram(0)-Komplexe 11 der 2-Phenyl-4-R-λ³-arsenine 8

11b, R = c-C₆H₁₁: 500 mg (1.68 mmol) 2-Phenyl-4-cyclohexyl-λ³-arsenin (**8b**)

und 655 mg (1.68 mmol) Trisacetonitril-W(CO)₃ in 50 ml abs. Dioxan werden unter Reinststickstoff 30 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abziehen des Solvens liefert die chromatographische Aufarbeitung an Kieselgel (Chloroform/Benzol, v/v 1/1) 700 mg gelbbraunes Festprodukt, die Umkristallisation aus Aceton liefert **11b** als gelborange Kristalle, Schmp. 152–154°C; Ausb. 550 mg (58%). Gef.: C, 42.42; H, 3.48. C₂₀H₁₉AsO₃W (566.1) ber. C, 42.43; H, 3.38%.

11c, R = C(CH₃)₃: 500 mg (1.83 mmol) 2-Phenyl-4-*t*-butyl-λ³-arsenin (**8c**) und 720 mg (1.85 mmol) Trisacetonitril-W(CO)₃ in 50 ml abs. Dioxan werden 60 h unter Reinststickstoff zum Sieden erhitzt. Die zur Darstellung von **11b** analoge Aufarbeitung liefert ein braunrotes, kristallines Produkt. Durch Umkristallisation aus Aceton erhält man 415 mg (42%) **11c** als orange Kristalle, Schmp. 108–110°C. Gef.: C, 39.78; H, 3.25. C₁₈H₁₇AsO₃W (539.4) ber. C, 40.07; H, 3.18%.

Literatur

- 1 H.-G. Biedermann, K. Öfele, N. Schuhbauer und J. Tajtelbaum, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 634; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14** (1975), 639; siehe auch E.O. Fischer und K. Öfele, *Z. Naturforsch. B*, **14** (1959), 376; *Chem. Ber.*, **93** (1960) 1156.
- 2 L.H. Simons, P.E. Riley, R.E. Davis and J.J. Lagowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 1044; P.L. Timms, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 2526; *Angew. Chem.*, **87** (1975) 295; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14** (1975) 639.
- 3 G. Märkl, *Angew. Chem.*, **78** (1966) 907; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **5** (1966) 845.
- 4 J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **103** (1970) 2541.
- 5 J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 2222.
- 6 H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 1148.
- 7 G. Märkl, F. Lieb und A. Merz, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 59; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **7** (1968) 733; G. Märkl und A. Merz, *Tetrahedron Lett.*, (1971), 1215; R. Liebl, Dissertation Univ. Regensburg 1980; J. Advena, Dissertation Univ. Würzburg 1973.
- 8 J. Deberitz und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, **49** (1973) 453.
- 9 H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.*, **106** (1973) 2227.
- 10 K.C. Dash, J. Eberlein und H. Schmidbauer, *Synth. Inorg. Metalorg. Chem.*, **3** (4) (1973) 375.
- 11 M. Fraser, D.G. Holah, A.N. Hughes and B.C. Hui, *J. Heterocycl. Chem.*, **9** (1972) 1457.
- 12 A.J. Ashe III, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 3293; A.J. Ashe III, W.T. Chan und E. Perozzi, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 1083; A.J. Ashe und W.T. Chan, *J. Org. Chem.*, **44** (1979) 1409.
- 13 G. Märkl und F. Kneidl, *Angew. Chem.*, **85** (1973) 990; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **12** (1973) 931; G. Märkl, J. Advena und H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 203, 303; G. Märkl und F. Kneidl, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 745, 746; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **13** (1974) 667, 668; G. Märkl, H. Baier und S. Heinrich, *Angew. Chem.*, **87** (1975) 743; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14** (1975) 710. G. Märkl, H. Kellerer und F. Kneidl, *Tetrahedron Lett.*, (1974) 4501; G. Märkl und H. Kellerer, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 665; G. Märkl und J.B. Rampal, *Tetrahedron Lett.*, (1978) 1175.
- 14 F. Sanz und J. Daly, *Angew. Chem.*, **4** (1972) 679; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **11** (1972) 630.
- 15 R.P. Lattimer, R.K. Kuczkowski, A.J. Ashe, III und A.L. Meinzer, *J. Mol. Spectrosc.*, **57** (1975) 428; T.C. Wong, A.J. Ashe III und L.S. Bartell, *J. Mol. Struct.*, **25** (1975) 65.
- 16 A.J. Ashe III, R.P. Sharp und J.W. Tolman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98** (1976) 5451; siehe auch Ref. 21 und 22.
- 17 Siehe Ref. 16, 21 und 22.
- 18 C. Batich, E. Heilbronner, V. Hornung, A.J. Ashe III, D.T. Clark, U.T. Cobley, D. Kilcast und I. Scanlan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95** (1973) 928.
- 19 J.C. Bart und J.J. Daly, *Angew. Chem.*, **80** (1968) 843; *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **7** (1968) 811; siehe auch W. Fischer, E. Hellner, A. Chatzidakis und K. Dimroth, *Tetrahedron Lett.*, (1968) 6227.
- 20 A.J. Ashe III und J.C. Colburn, *J. Amer. Chem. Soc.*, **99** (1977) 8099.
- 21 G. Märkl und R. Liebl, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 22 G. Märkl, R. Liebl und H. Baier, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 23 D.P. Tate, W.R. Knipple und J.M. Augl, *Inorg. Chem.*, **1** (1962) 433.
- 24 R. Liebl, Dissertation Universität Regensburg 1980.
- 25 K.C. Nainan und C.T. Sears, *J. Organometal. Chem.*, **148** (1978) C31.

- 26 H. Fritz und J. Manchot, *Spectrochim. Acta*, **18** (1962) 171; G. Davidson und E.M. Riley; *J. Organometal. Chem.*, **19** (1969) 101.
- 27 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, **93** (1960) 165.
- 28 C.W. Haigh, *Ann. Report on NMR-Spectroscopy*, Vol. 4, 311; Academic Press, London, 1971.
- 29 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 163; Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973.
- 30 F. van Meurs, J.M. van der Toorn und H. van Bekkum, *J. Organometal. Chem.*, **113** (1976) 341; W. McFarlane und S.O. Grim, *J. Organometal. Chem.*, **5** (1966) 147; A. Mangini und F. Taddei, *Inorg. Chim. Acta*, **2** (1968) 8; siehe auch Ref. 31.
- 31 J.T. Price und T.S. Sorenson, *Can. J. Chem.*, **46** (1968) 515; H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **7** (1967) 427.
- 32 R.B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 1837; siehe auch Ref. 31.
- 33 F. Nief, C. Carrier, F. Mathey und M. Simalty, *J. Organometal. Chem.*, **187** (1980) 277.
- 34 L.F. Farnell, E.W. Randall, und E. Rosenburg, *Chem. Commun.* (1971) 1078; B.E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2012; siehe auch Ref. 35 und 36.
- 35 D.J. Thoennes, C.L. Williams und W.S. Trahanovsky, *J. Magn. Reson.*, **13** (1974) 18.
- 36 G.M. Bodner und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1335.
- 37 J. Müller und P. Göser, *J. Organometal. Chem.*, **12** (1968) 163; *Chem. Ber.*, **102** (1969) 3314; J. Müller, *J. Organometal. Chem.*, **18** (1969) 321; J. Müller, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **11** (1972) 653.
- 38 S. Fignataro und F.P. Lossing, *J. Organometal. Chem.*, **10** (1967) 531.
- 39 R.B. King, *Canad. J. Chem.*, **47** (1969) 559; *Appl. Spectry.*, **23** (1969) 537.
- 40 W.P. Anderson, N. Hsu, C.W. Stanger, Jr. und B. Munson, *J. Organometal. Chem.*, **69** (1974) 249.
- 41 Y.S. Nekrasov, V.F. Sizoi, D.V. Zagorevskii und N.I. Vasyukova, *Org. Mass Spectrom.*, **14** (1979) 22; Y.S. Nekrasov und N.I. Vasyukova, *Org. Mass. Spectrom.*, **14** (1979) 422.
- 42 R. Davis, M.L. Webb, D.S. Millington und V. Parr, *Org. Mass. Spectrom.*, **14** (1979) 289.
- 43 W.J.A. Vandenheuvel, R.W. Walker, S.B. Nagelberg und B.R. Willeford, *J. Organometal. Chem.*, **190** (1980) 73.
- 44 J. Müller und F. Lüdemann, *J. Organometal. Chem.*, **204** (1981) 361.