

Preliminary communication

UEBERGANGSMETALL-SUBSTITUIERTE PHOSPHANE, ARSANE UND STIBANE

LI*. BIS-METALLATE $\text{Na}_2 \{ \text{Me}_2 \text{Si} [(\text{C}_5\text{H}_4) (\text{CO})_3 \text{M}]_2 \}$ (M = Mo, W):
 DARSTELLUNG UND UMWANDLUNG IN NEUTRALKOMPLEXE
 $\text{Me}_2 \text{Si} [(\text{C}_5\text{H}_4) (\text{CO})_3 \text{MR}]_2$ (R = Me, AsMe₂) MIT σ -GEBUNDENER
 DIMETHYLARSENIDO- ODER METHYLGRUPPE

RAINER BAUMANN und WOLFGANG MALISCH*

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

(Eingegangen den 7. Januar 1986)

Summary

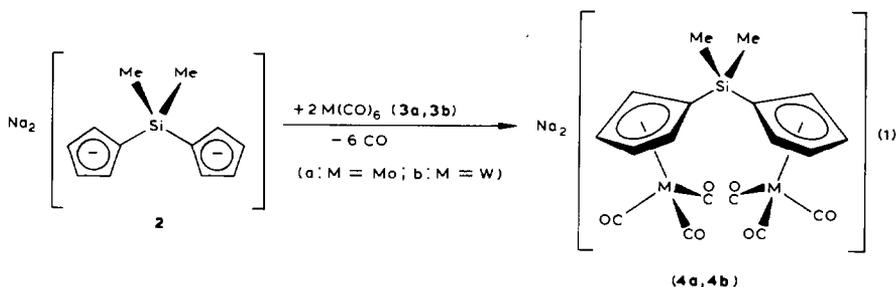
The bis(sodium-metallates) $\text{Na}_2 \{ \text{Me}_2 \text{Si} [(\text{C}_5\text{H}_4) \text{M} (\text{CO})_3]_2 \}$ (4a: M = Mo, 4b, M = W), in which the metal centres are linked by their cyclopentadienyl ligands through a $\text{Me}_2 \text{Si}$ unit are obtained by the reaction of $\text{Na}_2 [(\text{C}_5\text{H}_4)_2 \text{SiMe}_2]$ (2) with two moles $\text{M}(\text{CO})_6$ (3a: M = Mo; 3b: M = W). Treatment of 4a with $\text{Me}_2 \text{AsCl}$ leads to the formation of the bis(metalloarsane) $\text{Me}_2 \text{Si} [(\text{C}_5\text{H}_4) (\text{CO})_3 \text{M} - \text{AsMe}_2]_2$ (5), which is quarternized by MeI at the arsenic atoms to give the dicationic complex $\{ \text{Me}_2 \text{Si} [(\text{C}_5\text{H}_4) (\text{CO})_3 \text{M} - \text{AsMe}_3]_2 \} \text{I}_2$ (7). In reactions with the ylide $\text{Me}_3 \text{P} = \text{CH}_2$ cleavage of the Mo—As bonds occurs, followed by transylidation to yield the bis(phosphonium metallate) $[\text{Me}_4 \text{P}]_2 \{ \text{Me}_2 \text{Si} [(\text{C}_5\text{H}_4) \text{M} (\text{CO})_3]_2 \}$ (10) and $\text{Me}_3 \text{P} = \text{CHAsMe}_2$ (9). From 4a, 4b and MeI the dinuclear methyl complexes $\text{Me}_2 \text{Si} [(\text{C}_5\text{H}_4) (\text{CO})_3 \text{MMe}]_2$ (6a: M = Mo; 6b: M = W) are obtained.

Metallo-phosphane und -arsane des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_3 \text{M} - \text{ER}_2$ (M = Mo, W; E = P, As) zeichnen sich durch eine ausserordentlich reichhaltige Chemie aus. Unter den bisher nachgewiesenen Reaktivitäten [2, 3] verdient der zu Phosphor-(Arsen)—Metall-Doppelbindungskomplexen $\text{Cp}(\text{CO})_2 \text{M} = \text{ER}_2$ führende intramolekulare Ligandaustausch besondere Hervorhebung [3]. Wir haben nun

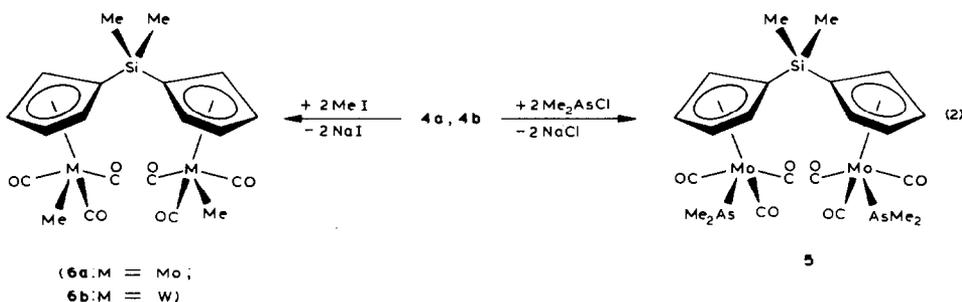
*L. Mitteilung s. Ref. 1. Diese Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation R. Baumann, Universität Würzburg.

unsere Untersuchungen über Organometall-substituierte Phosphane und Arsane auf Systeme mit zwei M-ER₂-Einheiten ausgedehnt und zu deren Verknüpfung die Überbrückung metallgebundener Cyclopentadienyl-Liganden durch eine Dimethylsilandiylbrücke gewählt. Als einen ersten Vertreter stellen wir hier das Bis(metallo-arsan) Me₂Si[(C₅H₄)(CO)₃Mo-AsMe₂]₂ vor, ausserdem Studien zu dessen chemischem Verhalten gegenüber elektrophilen und nucleophilen Reagentien, wobei der Vergleich mit den oben genannten Metallo-arsanen im Vordergrund stand.

Als Reagentien, die einen allgemeinen und leistungsfähigen Zugang zu dieser Substanzklasse versprechen, konnten die Bis(natrium-metallate) (4a, 4b) durch Umsetzung des aus (C₅H₅)₂SiMe₂ (1) und NaH in THF erzeugten Dinatrium-salzes 2 mit den Metallhexacarbonylen 3a, 3b erhalten werden. Die CO-Verdrängung nach Gl. 1 ist in siedendem THF nach 20 (Mo) bzw. 115 (W) Stunden abgeschlossen. Nach Eindampfen der klaren, braun gefärbten Lösung im Ölpumpenvakuum fallen 4a, 4b als gelbe, extrem pyrophore Pulver an.



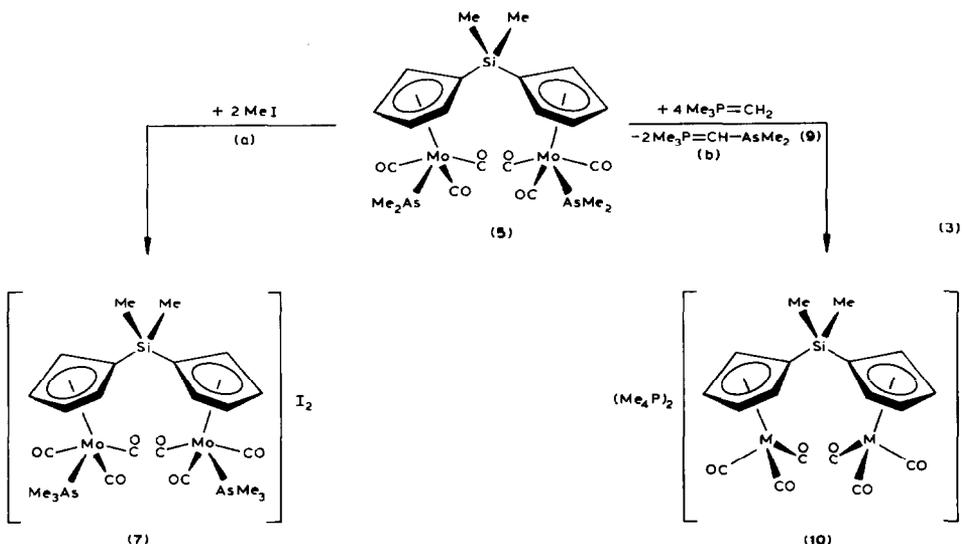
4a reagiert in Pentan bereits bei Raumtemperatur bereitwillig mit Me₂AsCl zum Bis(metallo-arsan) (5), das als rotes, in Pentan und Benzol gut lösliches Kristallpulver isoliert wird. Analog ergeben 4a, 4b mit Methyljodid in Pentan/THF (1/5) die gelben, kristallinen Bis(methyl)komplexe 6a, 6b [4].



Die für Metallo-arsane bekannt hohe Reaktivität gegenüber Kohlenstoff-elektrophilen [2] findet sich auch für das Bis(metallo-arsan) 5, das in Pentan mit Methyljodid spontane Quarternisierung beider Arsenatome erfährt (Gl. 3a). Der hierbei resultierende dikationische Zweikernkomplex 7 fällt aus dem Reaktionsmedium als gelbes, mikrokristallines Pulver aus.

Nucleophiler Angriff am Arsenatom von 5 wird für die Umsetzung mit dem Phosphor-ylid Me₃P=CH₂ beobachtet. Er führt zur heterolytischen Spaltung der Metall-Arsen-Bindungen, dem sich die sofortige Umylidierung des primär gebildeten Bis(arsinophosponium-metallates) [Me₃PCH₂AsMe₂]₂ [Me₂Si-

$[(C_5H_4)Mo(CO)_3]_2$ (8) durch weiteres $Me_3P=CH_2$ zum ockerfarbenen, pyrophoren Bis-(tetramethylphosphonium-metallat) 10 und dem Dimethyl-arsino-substituierten 9 anschliesst (Gl. 3b).



3a und 3b stimmen in Ablauf und Produktbildung völlig mit den entsprechenden Reaktionen von $Cp(CO)_3MoAsMe_2$ [2] überein. 5, das einen neuartigen Typ von Bis(arsino)ligand darstellt [5], wird zur Zeit von uns für den Aufbau arsenido-verbrückter Mehrkernkomplexe genutzt.

Experimenteller Teil

1. Dinatrium[dimethylsilandiyl-bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadiendiyl)-molybdat(-1)/wolframat(-1)] (4a/4b). Eine aus 1.41 g (7.5 mmol)/0.94 g (5.0 mmol) $(C_5H_4)_2SiMe_2$ (1) und 0.36 g (15.0 mmol)/0.24 g (10.0 mmol) NaH in 50 ml THF erhaltene Lösung von $Na_2[(C_5H_4)_2SiMe_2]$ (2) wird mit 3.96 g (15.0 mmol) $Mo(CO)_6$ /3.51 g (10.0 mmol) $W(CO)_6$ versetzt und 23 h/115 h am Rückfluss erhitzt. Danach filtriert man und dampft die klare, braun gefärbte Lösung im Vakuum bis zur Trockne ein. Ausb. 4.22 g (95%)/3.61 g (91%). Gelbes pyrophores Pulver. 1H -NMR (CD_3CN): δ 5.05 (s, 8H, H_4C_5), 0.07 ppm (s, 6H, H_3C) (4a). IR (THF): $\nu(CO)$ 1900/1897(s), 1798/1791(s), 1745/1748(s) cm^{-1} .

2. Dimethylsilandiyl-bis[dimethyl[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadiendiyl)-molybdänio]]arsan (5). Zu einer Suspension von 755 mg (1.3 mmol) 4a in 20 ml Pentan tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren im Verlaufe von 30 min 358 mg (2.6 mmol) Me_2AsCl , gelöst in 10 ml Pentan. Danach wird das sich allmählich rot färbende Reaktionsgemisch 3 h gerührt, Unlösliches abgetrennt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Das verbleibende rote Öl wird in 5 ml Pentan aufgenommen und 5 bei $-78^\circ C$ auskristallisiert. Ausb. 0.58 g (60%), Rotes Kristallpulver. Schmp. $42^\circ C$. 1H -NMR (Benzol): δ 4.64 (s, 8H, H_4C_5), 1.44 (s, 12H, H_3CAs), 0.10 ppm (s, 6H, H_3CSi). IR (Pentan): $\nu(CO)$ 2001(s), 1936(s), 1918(s) cm^{-1} . Gef. C, 34.77; H, 3.60. $C_{22}H_{26}O_6As_2Mo_2Si$

(756.23) ber. C, 34.94; H, 3.46%. MS 648 ($[M - 4 \text{ CO}]^+$ bez. auf ^{28}Si , ^{98}Mo bei 70 eV)

3. *Dimethylsilandiyl-bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadiendiyl)methylmolybdän(II)/wolfram(II)]* (6a, 6b): Zu 0.67 g (1.1 mmol) 4a/3.8 g (5.0 mmol) 4b in 20/70 ml THF werden bei Raumtemperatur unter Rühren 0.68 g (4.8 mmol)/4.67 g (33.0 mmol) MeI getropft. Nach 2 h Rühren versetzt man das Reaktionsgemisch mit 30/100 ml Pentan, trennt das ausgefallene NaI ab und dampft das Filtrat im Vakuum bis zur Trockne ein. Der Rückstand wird in 10 ml Pentan aufgenommen und 6a/6b bei -78°C kristallisiert. Ausb. 0.49 g (76%)/1.90 g (51%). Gelbes/gelbes Kristallpulver. Schmp. 78°C (Zers.)/ 122°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 4.54/4.55 (s, 8H, H_4C_5), 0.47/0.60 (s, 6H, H_3CM), 0.37/0.40 ppm (s, 6H, H_3CSi). IR (Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2022/2017(s), 1943/1935(vs) cm^{-1} .

6a: Gef.: C, 41.32; H, 3.33. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Mo}_2\text{Si}$ (576.30) ber.: C, 41.68; H, 3.49%. MS 496 ($[M - 3 \text{ CO}]^+$ bez. auf ^{28}Si , ^{98}Mo bei 70 eV).

6b: Gef. C, 31.19; H, 2.84. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{W}_2\text{Si}$ (752.12) ber.: C, 31.94; H, 2.68%. MS 640 ($[M - 4 \text{ CO}]^+$ bez. auf ^{28}Si , ^{184}W bei 70 eV).

4. *[Dimethylsilandiyl-bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadiendiyl)(trimethylarsan)-molybdän(II)]iodid* (7): Eine Lösung von 565 mg (0.8 mmol) 5 in 10 ml Pentan wird tropfenweise mit 848 mg (4.5 mmol) MeI versetzt, wobei gelbes 7 ausfällt, das nach 20 h Rühren abgetrennt wird. Ausb. 0.71 g (91%). Gelbes Pulver. Schmp. 132°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 6.20 (s, 8H, H_4C_5), 2.17 (s, 18H, H_3CAs), 0.10 ppm (s, 6H, H_3CSi). IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 2037(s), 1990(s), 1935(s) cm^{-1} . Gef.: C, 27.60; H, 3.07; I, 24.30. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{As}_2\text{Mo}_2\text{I}_2\text{Si}$ (1040.11) ber.: C, 27.71; H, 3.10; I, 24.40%.

5. *Bis(tetramethylphosphonium)[dimethylsilandiyl-bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadiendiyl)molybdat(-1)]]* (10). Zu einer Lösung von 490 mg (0.7 mmol) 5 in 10 ml Pentan tropft man bei -78°C im Verlaufe von 30 min 234 mg (2.8 mmol) $\text{Me}_3\text{P}=\text{CH}_2$. Es fällt sofort hellgelbes 10 aus, das nach Erwärmen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur abgetrennt wird. Aus dem Filtrat wird nach Abziehen des Solvens im Vakuum $\text{Me}_3\text{P}=\text{CHAsMe}_2$ isoliert und spektroskopisch identifiziert. Ausb. 198 mg (42%). Hellbraunes, pyrophores Pulver. Schmp. 98°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 5.45 (s, 8H, H_4C_5), 0.99 (d, $^2J(\text{HCP})$ 13.8 Hz, 24H, H_3CP), 0.25 (s, 6H, H_3CSi). IR (CD_3CN): $\nu(\text{CO})$ 1897(s), 1779(vs,br) cm^{-1} . Gef.: C, 42.64; H, 5.58. $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_6\text{P}_2\text{Mo}_2\text{Si}$ (728.48) ber.: C, 42.86; H, 5.26%.

Dank. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und der Fonds der chemischen Industrie unterstützten diese Arbeiten durch Sachmittel. R. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung eines Doktorandenstipendiums. Den Firmen Hoechst AG, Werk Knapsack und BASF AG, Ludwigshafen sei für Chemikalienspenden gedankt.

Literatur

- 1 W. Malisch, W. Angerer, A.H. Cowley and N.C. Norman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1811.
- 2 W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rössner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3318; W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, *J. Organomet. Chem.*, 133 (1977) C21; W. Malisch und R. Janta, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 212; R. Janta, R. Malsch,

- W. Malisch und E. Schmidt, Chem. Ber., 116 (1983) 3951; M. Luksza, U. Wanka und W. Malisch, J. Organomet. Chem., 266 (1984) 237; M. Luksza, K. Jörg und W. Malisch, Inorg. Chim. Acta, 85 (1984) L49.
- 3 M. Luksza, S. Himmel, W. Malisch, Angew. Chem., 95 (1983) 418; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 416; K.A. Mahmoud, A.J. Rest, M. Luksza, K. Jörg und W. Malisch, Organometallics, 3 (1984) 501; E. Gross, Ch. Burschka und W. Malisch, Chem. Ber., 119 (1986) 378.
 - 4 Der Versuch 4a in THF mit Eisessig in die entsprechende Bis-metallwasserstoffverbindung umzuwandeln, ergab infolge Spaltung der Me₂Si-Brücke als einziges isolierbares Produkt Cp(CO)₂MoH.
 - 5 C.A. McAuliffe und W. Levason, Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of Transition Metals, Elsevier: New York, 1979; G. Salem and S.B. Wild, Inorg. Chem., 23 (1984) 2655.