

Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexe, ihre valenztautomeren Formen und Dimerisierungsprodukte

Phosphinidene-, Arsinidene- and Stibinidene Complexes,
Valence Tautomerism and Dimerisation Products

Heinrich Lang, Gottfried Huttner*, Beate Sigwarth, Ute Weber, Laszlo Zsolnai,
Ibrahim Jibril und Olli Orama

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

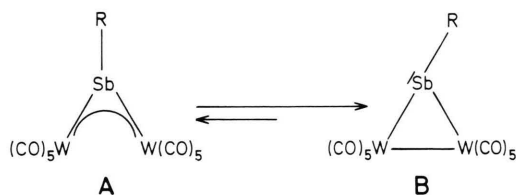
Z. Naturforsch. **41b**, 191–206 (1986); eingegangen am 15. Oktober 1985

Phosphinidene Complexes, Arsinidene Complexes, Stibinidene Complexes,
Valence Tautomerism, Dimerisation Products

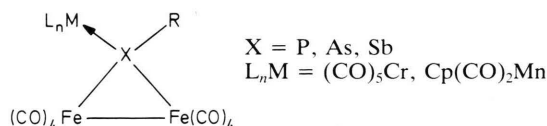
Compounds $RXHal_2$ ($X = P, As, Sb$) react with $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ ($M = Cr, Mo, W$) to yield three types of products: **A**, $[(CO)_5M]_2X-R$ containing trigonally planar coordinated X ; **C**, $[(CO)_5M]_3X-R$ containing coordinated metallacyclic ligands; **B**, $L_nM-L_nM-X(R)$; **D**, $[(CO)_5M]_n(R)X=X(R)$ ($n = 0, 1, 2, 3$). The relation between these species, especially the one based on the valence tautomerism between **A** and **B**, is experimentally verified. Preparative, spectroscopic and X-Ray-structural results reveal a consistent picture of the relevant chemistry.

Einleitung

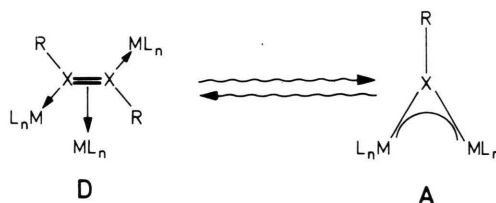
Vor kurzem konnten wir am Beispiel von Stibinidenkomplexen zeigen, daß die offene Form **A** mit der cyclischen Form **B** in einem valenztautomeren Gleichgewicht steht [1].



Die Form **A**, in der das Antimon trigonal planar koordiniert ist, entspricht dem für Phosphiniden-, Arsiniden-, Stibiniden- und Bismutiniden-Komplexe auf breiter Basis abgesicherten Baumuster [2–5]. Die Form **B** kann durch Koordination des freien Elektronenpaares am Antimon abgefangen und stabilisiert werden [1]. Die dabei erhaltenen Komplexe $C L_nM-L_nM-X(R)-ML_n$ entsprechen in ihrem Bau den schon früher beschriebenen metallacyclischen Phosphan-, Arsan- und Stiban-Komplexen [6].



Da wir zudem zeigen konnten [1], daß die Verbindungen **A** in Verbindungen des Typs **D** wechselseitig übergeführt werden können,



$X = Sb$; $R = \text{einbindiger Rest}$; $L_nM = (CO)_5W, (CO)_5Cr$

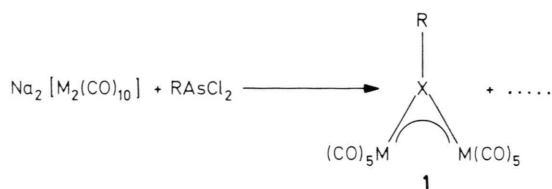
bilden die Moleküllarten **A**, **C**, **D** ein geschlossenes chemisches System.

Wir berichten hier über Synthese, Reaktivität und Struktur von Vertretern der Moleküllarten **A**, **C** und **D**.

Diskussion und Ergebnisse

Arsinidenkomplexe (Typ **A**) sind auf vielfältige Weise zugänglich [3]. Besonders einfach entstehen sie bei der Umsetzung von $Na_2[M_2(CO)_{10}]$ [7] ($M = Cr, Mo, W$) mit $RAsCl_2$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. G. Huttner.



Verbin- dung	R	M
1a	CH(SiMe ₃) ₂	Cr
1b	CH(SiMe ₃) ₂	Mo
1c	CH(SiMe ₃) ₂	W
1d	CHCClPh	W

Die Verbindungen **1** lösen sich in *n*-Pentan mäßig, gut in CH₂Cl₂ mit der für Arsinidenkomplexe typischen intensiv blauen Farbe [3]. Als kristalline Festkörper zeigen sie – infolge der hohen selektiven Reflektivität – grüngoldenen metallischen Glanz. Der in Komplexen [L_nM]₂X–R (X = P, As, Sb; ML_n = 16-Elektronenkomplexfragment; R = einbindiger Rest) wirksame Chromophor ist das L_nM·····X·····ML_n 3-Zentren-4π-System [2b, 3b], das auch die trigonal planare Koordination der Hauptgruppenelemente X erklären kann.

Alle Verbindungen **1** ergeben unter EI-Bedingungen charakteristische Massenspektren (Tab. III, exp. Teil), in denen neben dem jeweiligen Molekionenpeak M⁺ intensive Fragmentserien M⁺–*n*CO (*n* = 1, 2, 3 ··· 10) auftreten. Zusätzlich beobachtet man stets ein Signal für MAsR⁺ sowie weitere Fragmentierungsserien, die der Fragmentierung der Reste R entsprechen (Tab. III, exp. Teil).

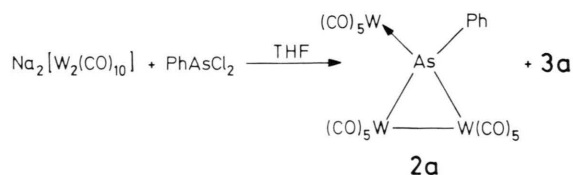
Die IR-Spektren von **1** (Tab. II, exp. Teil) weisen, wie es für Komplexe [(CO)₅M]₂X–R (X = P, As, Sb; M = Cr, Mo, W) typisch ist, mehr ν_{CO}-Streckschwingungsbanden auf als für ein C_{4v}-symmetrisches (CO)₅M-Fragment erwartet würden [8]: Dementsprechend liegen auch bei den Verbindungen **1** in Lösung mehrere rotamere Formen nebeneinander vor [2].

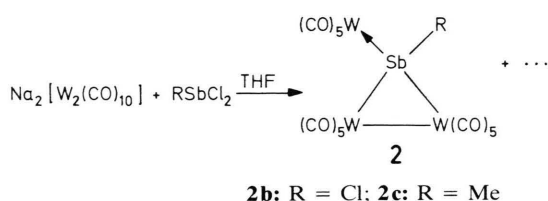
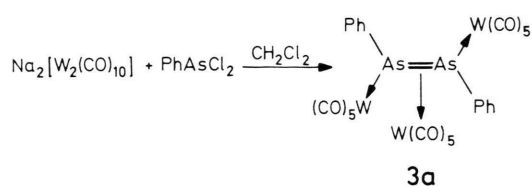
In den ¹H-NMR-Spektren von **1** (Tab. II, exp. Teil) fällt auf, daß die Signale für die zum Arsen α-ständigen CH-Gruppen stark tieffeldverschoben sind. Das Signal für das Vinylproton von **1d** liegt bei 6,25 ppm. Noch auffälliger ist die Verschiebung des Methylwasserstoffs von **1a–1c**, dessen Signal um 7,9 ppm liegt. Daß das Bindungssystem in Komplexen [(CO)₅M]₂X–R (X = P,

As, Sb; ML_n = 16-Elektronenkomplexfragment) sehr starke paramagnetische Verschiebungen auslösen kann, ist am Beispiel von Phosphinidenkomplexen [(CO)₅M]₂P–R nachgewiesen [2], für die ³¹P-NMR-Verschiebungen um bis zu 1362 ppm beobachtet wurden. Als Deutung hierfür haben wir den, auch durch die intensive Farbe solcher Komplexe belegten, kleinen HOMO/LUMO-Abstand vorgeschlagen [2]. Die hier beobachteten Verschiebungen der α-CH-Gruppen von **1** könnte man dann versuchsweise mit dem gleichen Modell interpretieren. Nicht ausgeschlossen werden kann das Vorliegen einer sekundären Koordination des Methylwasserstoffs mit einem der Metallzentren (vgl. [20]).

Das Ergebnis der Umsetzung von RXCl₂ (X = P, As, Sb) mit Na₂[M₂(CO)₁₀] (M = Cr, Mo, W) hängt jeweils sehr stark von der Reaktionsführung ab. Produkte der Typen **A**, **C** und **D** können nebeneinander entstehen [1, 4]. Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen lassen sich die Reaktionen jedoch im Hinblick auf die Bildung von **A**, **C** oder **D** häufig selektiv gestalten. Für X = Sb wurde diese Problematik bereits eingehend diskutiert [1]. Eine Schlüsselstellung in dieser Diskussion nimmt die experimentell belegbare Stabilisierung der Komplexe des Typs **A** durch Adduktbildung mit polaren Lösungsmitteln wie THF zu [L_nM]₂X–R(THF) ein [9]. Die Bildung von Derivaten des Typs **C** wird in THF als Solvens beobachtet, da nur dort die Komplexe **A** als Basenaddukte lange genug stabil sind, um über die Valenztautomeren **B** hinweg die Derivate **C** zu liefern. In Methylenchlorid als Solvens entstehen dagegen bevorzugt die Komplexe **D**, welche als Folgeprodukte der Dimerisierung von nichtsolvensstabilisiertem **A** verstanden werden können [1]. Diese für X = Sb durch eine Reihe von Experimenten gestützte Hypothese wird im folgenden durch ähnliche Befunde für X = As weiter untermauert. Aus Na₂[M₂(CO)₁₀] und PhAsCl₂ entsteht in THF als Komplex vom Typ **C** die Verbindung **2a**; daneben bildet sich **3a**; in CH₂Cl₂ als Solvens wird nur **3a** und kein **2a** erhalten.

Diese Beobachtungen stimmen vollkommen mit denen überein, die für die Umsetzungen von





'BuSbCl₂ mit Na₂[M₂(CO)₁₀] gemacht wurden [1]; die dort gegebene Deutung kann entsprechend übernommen werden.

Die Verbindung **2a** fällt in roten Kristallen an. Ihre Struktur ist außer durch spektroskopische Daten (Tab. VI, exp. Teil) auch durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1; Tab. VII, exp. Teil) belegt.

Die für das Reaktionssystem 'BuSbCl₂/Na₂[M₂(CO)₁₀]/THF belegte Bildung eines Derivates vom Typ **C** [1] läßt sich auf SbCl₃ und MeSbCl₂ unter Bildung der Verbindungen **2b** und **2c** übertragen.

2b entsteht auch aus (CO)₅W-THF und SbCl₃ in guten Ausbeuten.

Mit PhSbCl₂ gelang die Bildung eines Produktes vom Typ **C** auf diese Weise nicht. Das Phenylderivat **2d** läßt sich aber aus **2b** und PhLi aufbauen:

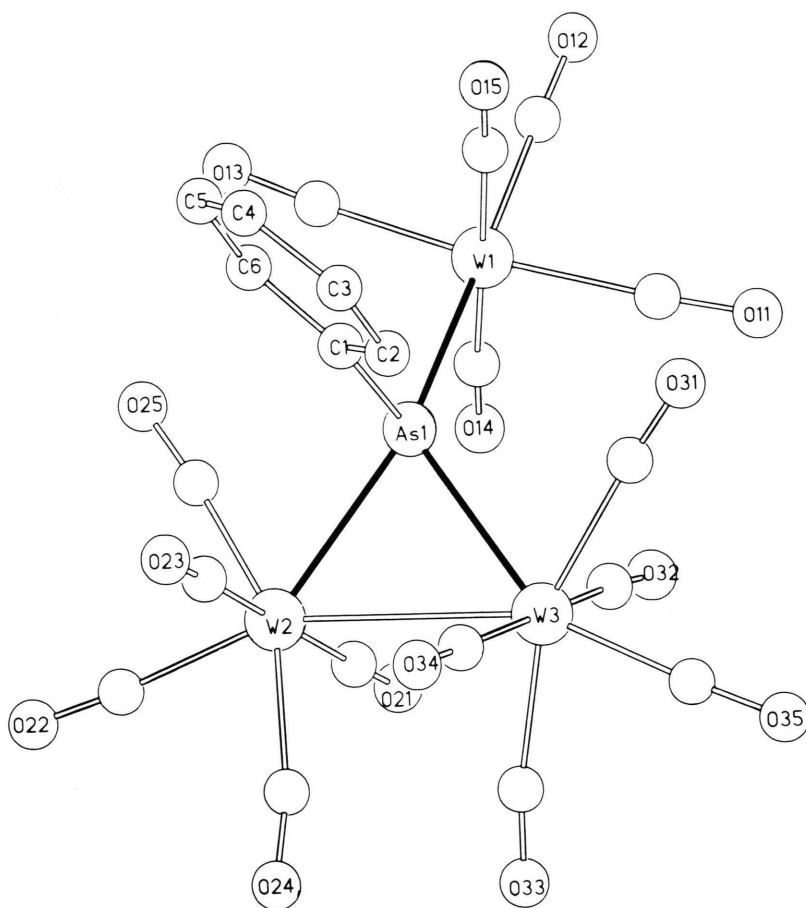
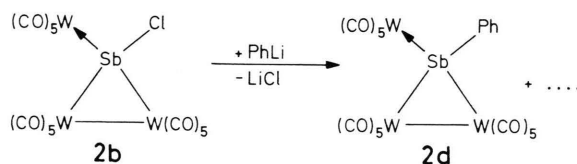
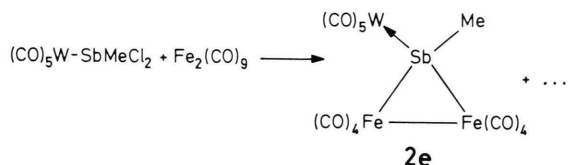
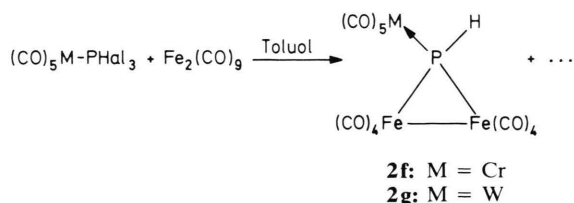


Abb. 1. Die Struktur von **2a** im Kristall [10] (Tab. VII, exp. Teil).

Daß bei der Umsetzung von $L_nM-XRCl_2$ ($X = P, As, Sb$) mit $Fe_2(CO)_9$ ebenfalls Komplexe vom Typ **C** gebildet werden, ist aus früheren Arbeiten bekannt [6]. So reagiert auch $(CO)_5W-SbMeCl_2$ mit $Fe_2(CO)_9$ zum Komplex **2e**.



Überraschenderweise erhält man bei der analogen Umsetzung von $(CO)_5M-PHal_3$ ($M = Cr, W$; $Hal = Cl, Br$) mit $Fe_2(CO)_9$ als Verbindungen vom Typ **C** nicht die halogensubstituierten Derivate, sondern die PH-funktionellen Produkte **2f** und **2g**.



Dieses Ergebnis wird nur erhalten, wenn man in Toluol als Lösungsmittel arbeitet. Verwendet man statt dessen Benzol, so ist die Reaktion nicht nur viel langsamer, sondern sie führt auch unter Bedingungen, die in Toluol **2f** und **2g** ergeben, letztlich nur zu Produkten, die in Benzol völlig unlöslich sind. **2f, g** werden nicht, auch nicht in Spuren, gebildet. Damit ist nachgewiesen, daß der phosphorständige Wasserstoff in **2f, g** aus dem Lösungsmittel Toluol stammt; plausibel erscheint eine radikalisch verlaufende

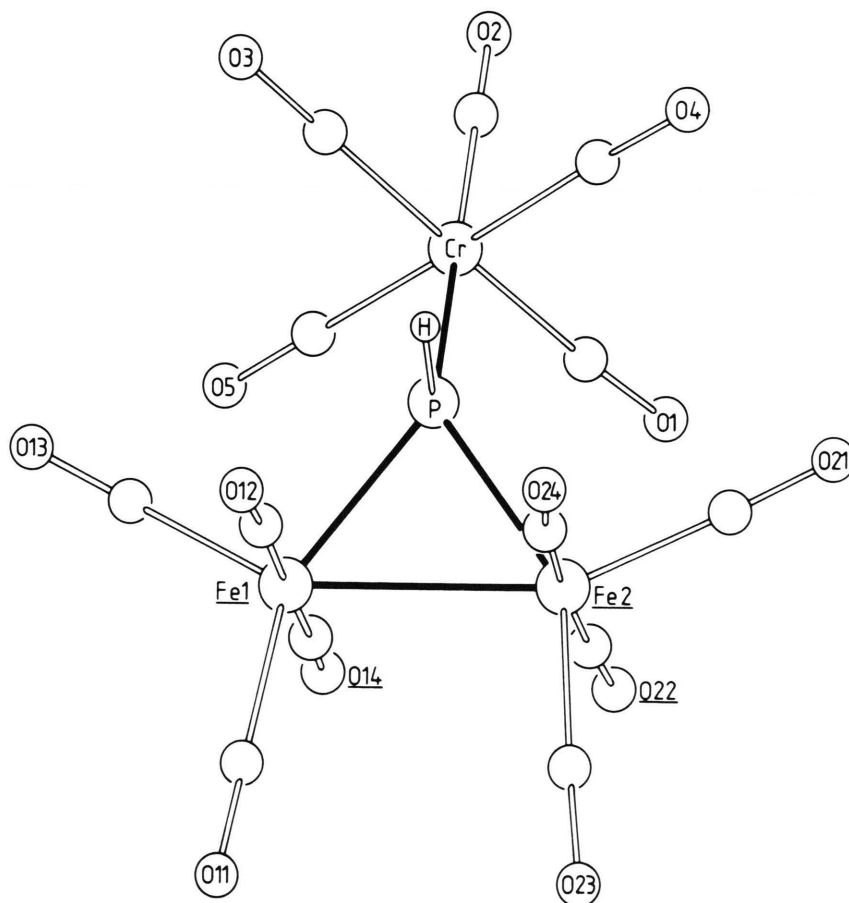
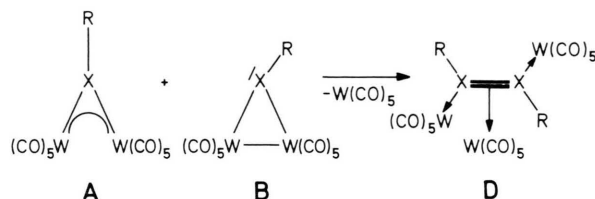


Abb. 2. Die Struktur von **2f** im Kristall [10] (Tab. VII, exp. Teil).

Reaktion, bei der der Wasserstoff auf ein phosphorzentriertes Radikal unter Bildung des vergleichsweise stabilen Benzylradikals als Kopplungsprodukt übertragen wird. Fehlt die radikalische Wasserstoffquelle, so stabilisieren sich die intermediär auftretenden Radikale offenbar unter Bildung höherkerniger und damit in Benzol unlöslicher Produkte.

Während (s.o.) aus $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ und PhAsCl_2 in THF **2a** neben **3a** gebildet wird, entsteht in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel nur **3a**. Da die Umsetzung in CH_2Cl_2 nahezu heterogen verläuft, lassen sich viele Reaktionshypothesen – auch solche, die mit den vermutlichen Konzentrationsverhältnissen möglicher Intermediate auf der Oberfläche des ungelösten $\text{Na}_2[\text{W}_2(\text{CO})_{10}]$ zusammenhängen – aufstellen. Auf Grund von Argumenten, die wir früher gegeben haben [1], bevorzugen wir jedoch die nachfolgende Hypothese, bei der die Bildung von **3a** als Reaktion zwischen den beiden valenztautomeren Formen des

Arsinidenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{As}-\text{Ph}$ aufgefaßt wird. Die primäre Bildung von $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{As}-\text{R}$ bei solchen Reaktionen konnte durch Abfangreaktionen mit Lewis-Basen **B** unter Bildung von $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{As}(\text{R})(\text{B})$ nachgewiesen werden [9].



Die Valenztautomerie zwischen den Formen **A** und **B** ist für $\text{X} = \text{Sb}$ belegt [21]. **A** ist eine Lewis-Säure (siehe Bildung von Basenaddukten $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{X}(\text{R})(\text{B})$), **B** jedoch eine Lewis-Base (siehe Bildung der Komplexe **2** vom Typ **C**). Wenn das Valenztautomerengleichgewicht nicht durch

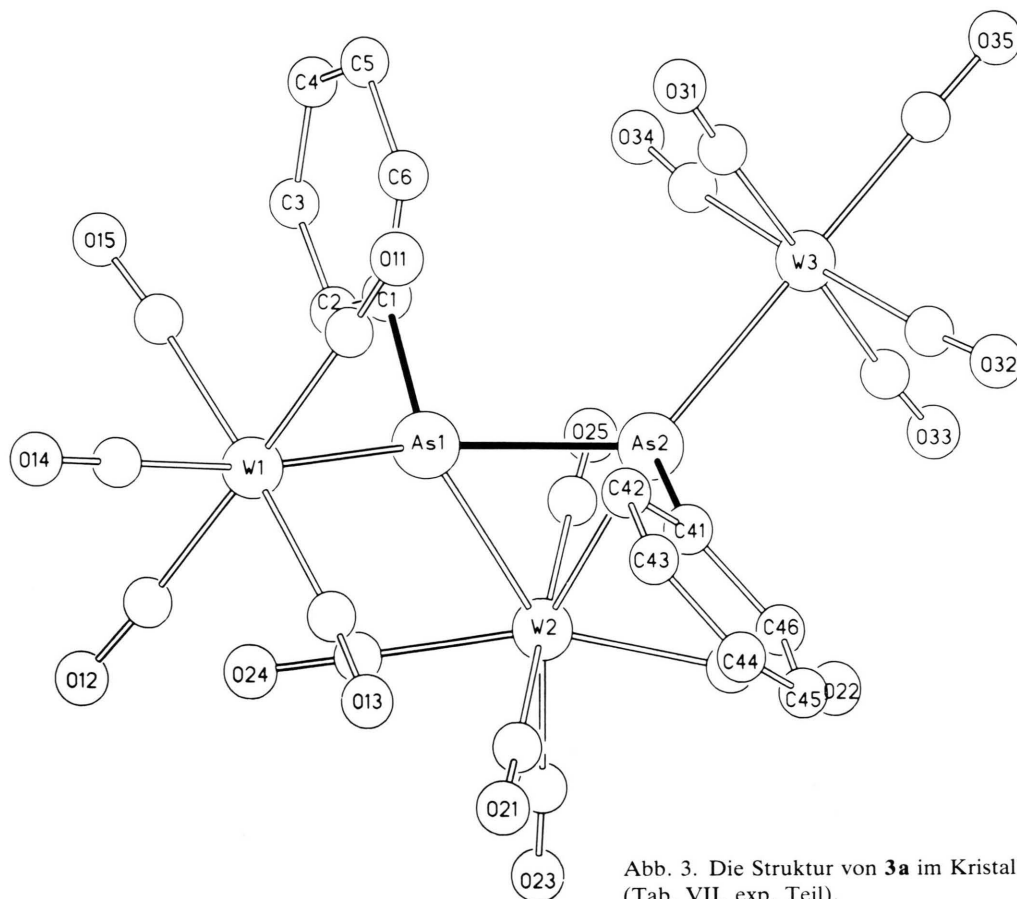
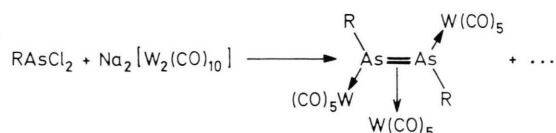


Abb. 3. Die Struktur von **3a** im Kristall [10] (Tab. VII, exp. Teil).

lewisbasische Lösungsmittel auf der Seite von **A** bzw. dessen Addukten festgehalten wird, so bilden die beiden Formen ein Addukt, das sich nach Abgabe von $(\text{CO})_5\text{W}$ zu **D** stabilisiert.

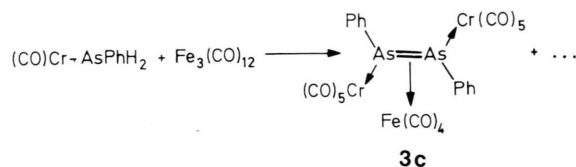
In seiner Struktur entspricht **3a** (s. v.) den zahlreichen bekannten Komplexen mit sowohl end-on als auch side-on gebundenen $\text{E}-(\text{R})\text{X}=\text{X}(\text{R})$ -Liganden ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) [11] (Abb. 3; Tab. VII, exp. Teil).

$(\text{PhClC}=\text{CH})\text{As}(\text{Cl})_2$ reagiert analog unter Bildung zu **3a**.



3a: $\text{R} = \text{Ph}$; **3b**: $\text{R} = \text{HCCCClPh}$

Ein zu **3a, b** homologer heterometallischer Komplex **3c** wird als Nebenprodukt bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{AsPhH}_2$ mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ erhalten.



Die Röntgenstrukturanalyse von **3c** belegt die angegebene Formulierung, bei der die $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Einheit side-on und die beiden $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppen end-on koordiniert sind.

Für Distibinkomplexe vom Typ **D**, d. h. Antimonhomologe von **3**, hatten wir zeigen können, daß sie mit Lewis-Basen unter Spaltung der Antimon-Antimon-Bindung zu Basenaddukten von Stibiniden-Komplexen $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{Sb}(\text{R})(\text{B})$ reagieren [1]. Setzt

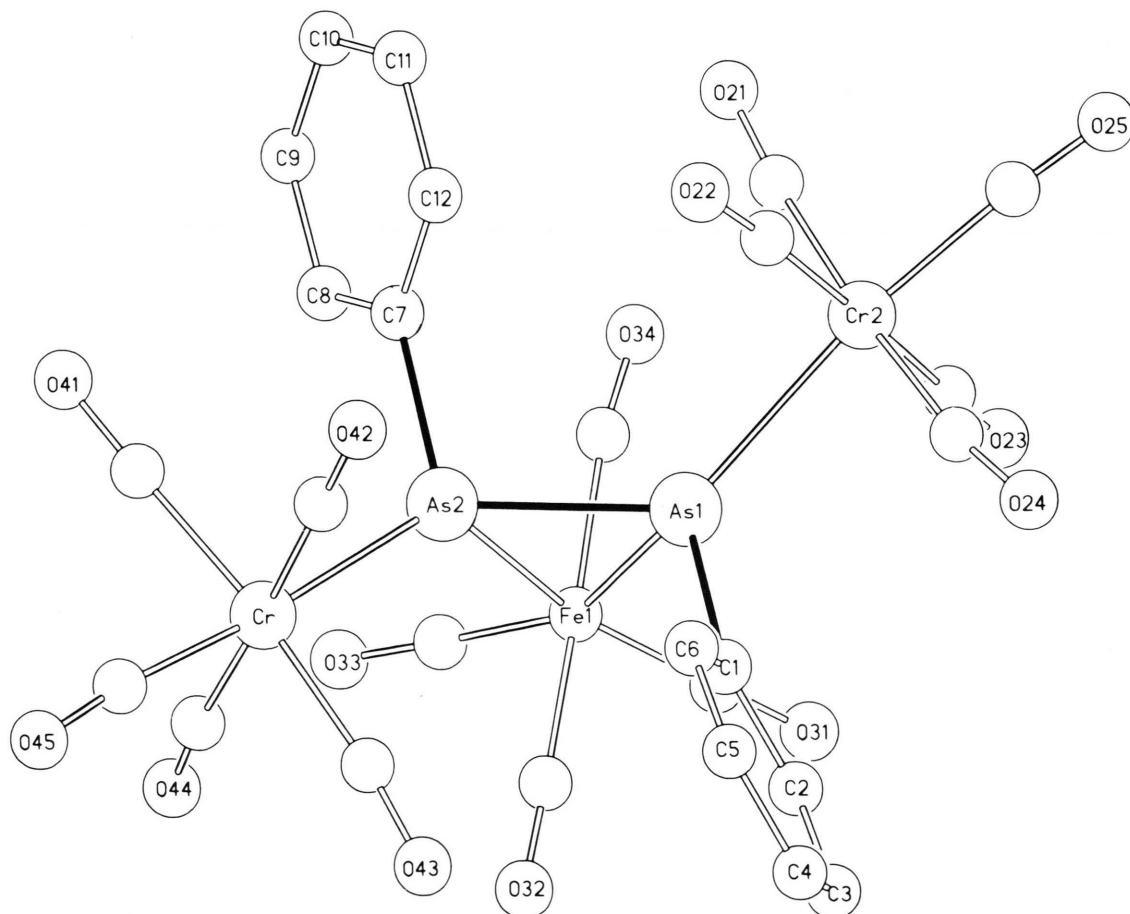
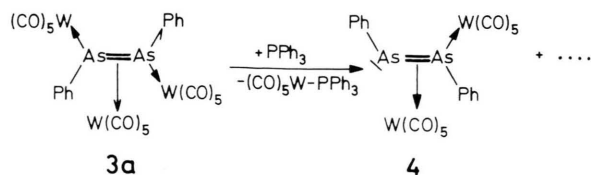


Abb. 4. Die Struktur von **3c** im Kristall [10] (Tab. VII, exp. Teil).

man **3a** mit der Lewis-Base PPh_3 um, tritt dagegen keine Spaltung der Arsen-Arsen-Doppelbindung ein. Vielmehr wird eine der endständig gebundenen $(\text{CO})_5\text{W}$ -Gruppen als $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PPh}_3$ abgespalten.



Die Identität von **4** ist auch durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Abb. 5; Tab. VII, exp. Teil).

Dieses Ergebnis ist unter zwei Gesichtspunkten interessant:

1. Es tritt keine Spaltung der Arsen-Arsen-Bindung ein. Daß unter analogen Bedingungen

aus $[(\text{CO})_5\text{W}]_3(\text{R})\text{SbSb}(\text{R})$ und PPh_3 unter Spaltung der SbSb-Bindung $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{Sb}(\text{R})(\text{PPh}_3)$ entsteht, stellt einen Gegensatz zur Beobachtung der Umwandlung von **3a** in **4** dar. Es ist plausibel, diesen Unterschied in der Reaktivität von $[(\text{CO})_5\text{W}]_3(\text{R})\text{SbSb}(\text{R})$ und $[(\text{CO})_5\text{W}]_3(\text{R})\text{AsAs}(\text{R})$ wenigstens zum Teil auf die unterschiedliche Stärke von koordinierten SbSb- und AsAs-Doppelbindungen zurückzuführen.

2. Daß bei der Umwandlung der Verbindung **3a** nach **4** eine end-on koordinierte $(\text{CO})_5\text{W}$ -Gruppe abgespalten wird, ist zunächst unerwartet: $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_3(\text{Ph})\text{PP}(\text{Ph})$ spaltet schon beim Erwärmen $(\text{CO})_5\text{Cr}$ ab; hier wird jedoch nicht das end-on, sondern das side-on an die Phosphor-Phosphor-Doppelbindung koordinierte $(\text{CO})_5\text{Cr}$ abgespalten [11]. Dabei ist nachgewiesen (s.u.), daß die Verbindungen $(\text{R})\text{AsAs}(\text{R})$ auch ohne den Schutz eines side-on

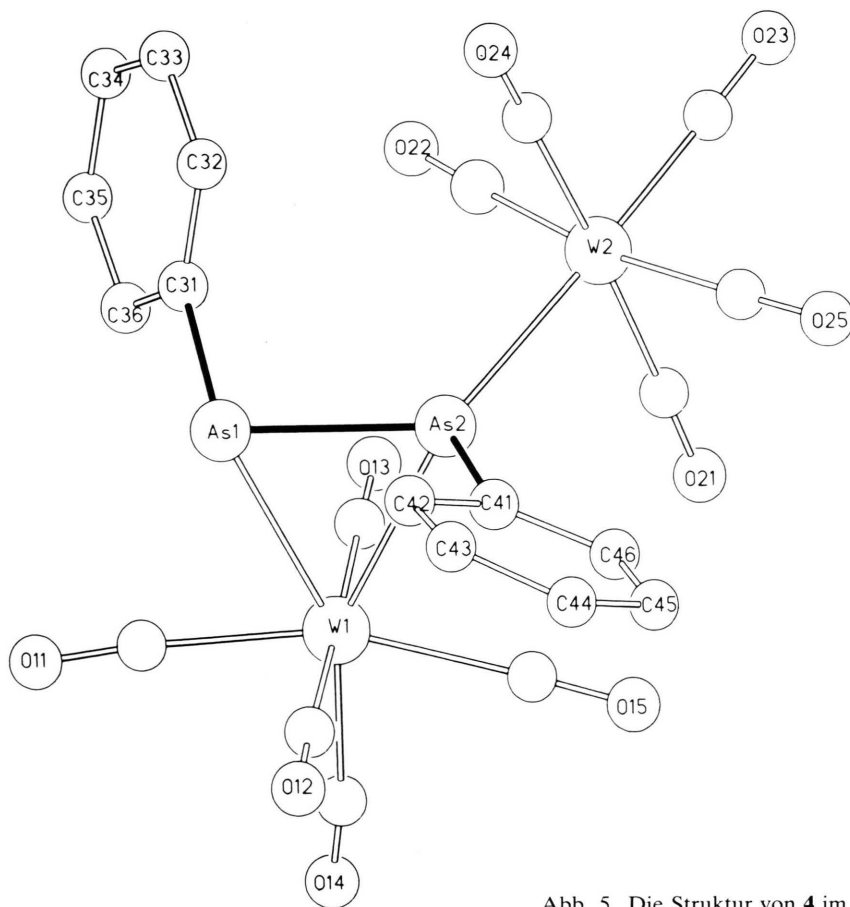
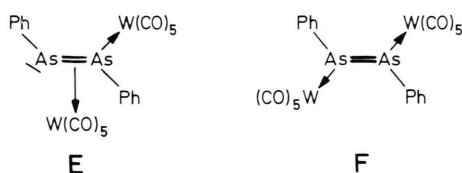
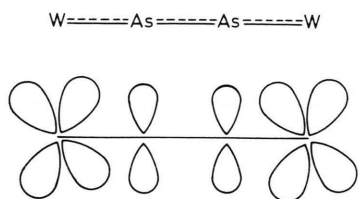


Abb. 5. Die Struktur von **4** im Kristall [10] (Tab. VII, exp. Teil).

koordinierten 16-Elektronenkomplexfragmentes stabil sein können [12, 13]. Die Isolierung des Isomeren **4** zeigt an, daß unter den gegebenen sterischen und elektronischen Verhältnissen das Isomere **4** (Typ **E**) offenbar stabiler ist als dasjenige mit zwei end-on koordinierten $(\text{CO})_5\text{W}$ -Einheiten (Typ **F**). Wir

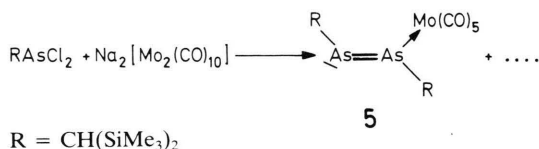


glauben nicht, daß das Auftreten der Form **E** hauptsächlich durch sterische Argumente (unzureichende Abschirmung der reaktiven Arsen-Arsen-Doppelbindung in der Form **F**) erklärt werden kann. Wir nehmen vielmehr an, daß das 4-Zentren-6 π -System $\text{W}=\text{As}=\text{As}=\text{W}$, das durch Wechselwirkung von Wolfram-d- oder Arsen-p-Orbitalen im Sinne von nachfolgendem Schema gebildet wird, zu einem so



kleinen HOMO/LUMO-Abstand führen würde, daß das Isomere **F** nicht gebildet werden kann. Dieses Argument wird durch die Beobachtung sehr langweiliger Elektronenübergänge in den entsprechend **F** gebauten Diphosphenkomplexen $[\text{L}_n\text{M}]_2(\text{R})\text{PP}(\text{R})$ (L_nM = 16-Elektronenfragment) gestützt [2c, 11]. Wenn demnach für diese $(\text{R})\text{PP}(\text{R})$ -Komplexe der HOMO/LUMO-Abstand kaum größer ist als 2 eV ($\nu_{\pi\pi^*}$ ca. 20000 cm^{-1}), so läßt sich mit den einfachsten MO-Argumenten vorhersagen, daß dieser Abstand für entsprechende $(\text{R})\text{AsAs}(\text{R})$ -Derivate noch kleiner ist. Dies aber bedeutet, daß Komplexe der Form **F** mit $(\text{R})\text{AsAs}(\text{R})$ -Liganden noch instabiler sind als ihre Diphosphen-Homologen. In dem Isomeren **E** (in seinem Bau entsprechend **4**) liegt kein ausgedehntes und ungestörtes π -System vor. Der Komplex **4** ist rot, d. h. er absorbiert unterhalb 20000 cm^{-1} nicht nennenswert.

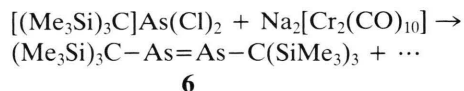
Entsprechend den unter 2. beschriebenen Argumenten würde man erwarten, daß $[\text{L}_n\text{M}]_2(\text{R})\text{AsAs}(\text{R})$ -Komplexe mit zwei end-on gebundenen ML_n -Einheiten besonders unbeständig sein sollten. Man kann jedoch auch folgern, daß die Verkürzung des π -Systems um einen ML_n -Terminus, d. h. die Bildung von $\text{L}_n\text{M}-(\text{R})\text{AsAs}(\text{R})$ den HOMO/LUMO-Abstand vergrößern und damit die Stabilität entsprechender Komplexe erhöhen sollte. Tatsächlich entsteht bei der Reaktion von $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})\text{As}(\text{Cl})_2$ mit $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ der Komplex **5**, in dem das Diarsen $(\text{R})\text{AsAs}(\text{R})$ ($\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$) nur einfach end-on an eine $(\text{CO})_5\text{M}$ -Gruppe koordiniert ist.



In seinem durch eine Röntgenstrukturanalyse belegten Bau (Abb. 6; Tab. VII, exp. Teil) entspricht **5** den Verbindungen

$(\text{CO})_5\text{Cr}-(2,4,6(\text{tBu})\text{C}_6\text{H}_2)\text{As}=\text{As}(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)$ [12] und $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C}-\text{As}=\text{As}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ [12, 13].

Sicher sind die unter 2. angegebenen Argumente nicht alleine für die Stabilität von **5** verantwortlich: Die sperrigen Substituenten $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ erschweren die Koordination weiterer $(\text{CO})_5\text{M}$ -Einheiten und schirmen die reaktive Arsen-Arsen-Doppelbindung ausreichend ab. Für dieses sterische Argument spricht die Beobachtung, daß mit dem noch sperrigen Substituenten $\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$ bei entsprechender Umsetzung nur mehr das freie, auch auf anderem Wege [13] zugängliche Diarsen **6** gebildet wird.



Experimenteller Teil

Alle Reaktionen werden mit absoluten Lösungsmitteln unter N_2 als Schutzgas durchgeführt. Zur Chromatographie dient Kieselgur (Fa. Riedel de Häen) oder Kieselgel (Fa. Woelm-Pharma, Korngröße 0,06–0,2 mm).

IR-Spektren: Zeiss, IMR 40 (CaF_2 -Küvetten, Lösungsmittel: *n*-Pentan bzw. CH_2Cl_2 ; vs = sehr stark, s = stark, sh = Schulter, sb = sehr breit, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach).

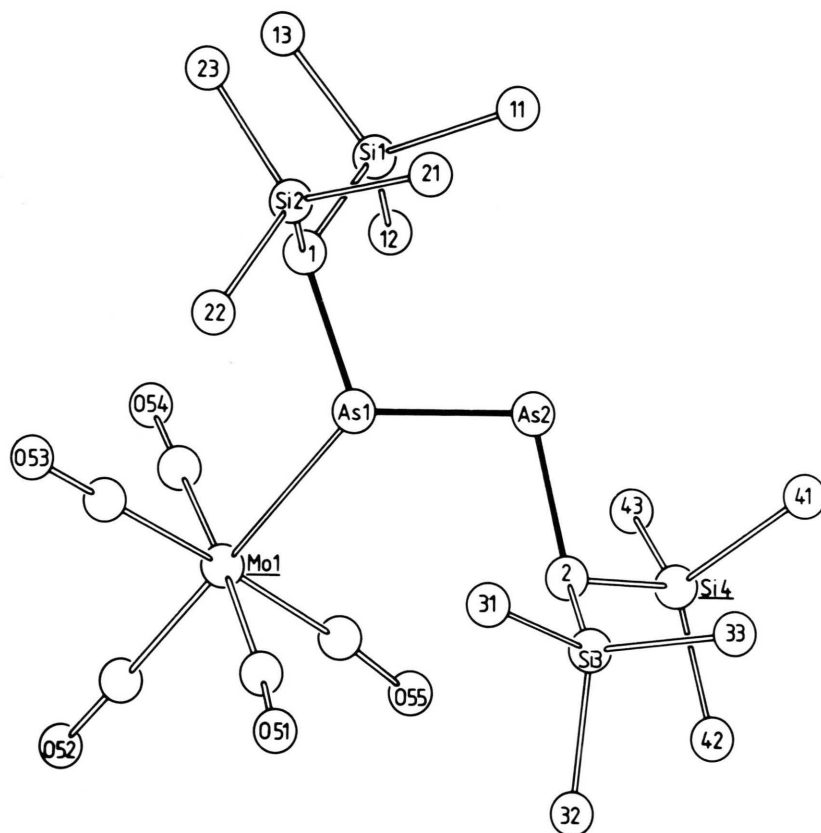


Abb. 6. Die Struktur von **5** im Kristall [10] (Tab. VII, exp. Teil).

^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 80-FT; 32,38 MHz, in CH_2Cl_2 bei 273 K (Standard: $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ mit $\delta_{\text{P}(\text{OCH}_3)_3} = 139$ ppm rel. 85% H_3PO_4).

^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80-FT (Standard: intern durch Lösungsmittel; $[\text{D}_6]$ -Aceton = 2,05 ppm, $\text{CDCl}_3 = 7,24$ ppm, $[\text{D}_2]$ -Methylenchlorid = 5,32 ppm, $[\text{D}_6]$ -Benzol = 7,27 ppm, rel. TMS (ext.)); D = Dublett, M = Multiplett.

Für alle NMR-Spektren gilt: δ -Werte positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld.

MS-Spektren: Finnigan (Varian) MAT 112S (50 °C, Einlaß Ofenschiffchen).

UV-Spektren: Philips PYE Unicam SP 8-500; in Toluol.

CHN-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba.

Die Schmelz- und Zersetzungspunkte stellen unkorrigierte Werte dar.

A) Darstellung des Diarsens **5** und der Arsinidenkomplexe **1a–1c**

1 g $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ [7] (M = Cr: 2,33 mmol, M = Mo: 1,93 mmol, M = W: 1,44 mmol) gelöst in 80 ml THF

wird mit einem Moläquivalent $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})\text{As}(\text{Cl})_2$ [14] versetzt, wobei eine Farbintensivierung eintritt. Nach beendeter Reaktionszeit (Tab. I) und Entfernen des Lösungsmittels bei 10^{-2} mbar wird der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, auf silanisierendes Kieselgel aufgezogen und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (Säulendimension: $20 \times 2,5$ cm, *n*-Pentan) bei -20 °C chromatographiert. Mit *n*-Pentan als Eluierungsmittel erhält man bei der Umsetzung mit $\text{Na}_2[\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}]$ eine langgestreckte orangefarbene Zone, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstandes aus *n*-Pentan bei -30 °C die Verbindung **5** in Form orangefarbiger Kristalle isolieren kann.

Mit steigender Polarität des Laufmittels (*n*-Pentan/ CH_2Cl_2 5:1) eluiert man eine langgestreckte, intensiv blaufarbene Zone. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Pentan wird **1b** in Form dunkelblauer, metallisch glänzender Kristalle erhalten.

Bei der Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$ (M = Cr, W) mit $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH})\text{As}(\text{Cl})_2$ wird jeweils nur eine intensiv blaufarbene Zone (Laufmittel vgl. Tab. I)

Tab. I. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen **1a–1c** und **5**.

Verbindung	Reaktionszeit (min)	Laufmittel ^a	Ausbeute mg (%) ^b	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (%)	
						C	H
1a	160	8:1–5:1	650 (45)	115	C ₁₇ H ₁₉ AsCr ₂ O ₁₀ Si ₂ (618,42)	Ber. 33,02 Gef. 33,05	3,10 2,88
1b	70	5:1	140 (10)	68	C ₁₇ H ₁₉ AsMo ₂ O ₁₀ Si ₂ (706,31)	Ber. 28,91 Gef. 29,16	2,71 3,00
1c	180	10:1	350 (28)	88	C ₁₇ H ₁₉ AsO ₁₀ Si ₂ W ₂ (882,13)	Ber. 23,15 Gef. 23,22	2,17 1,87
5	70	<i>n</i> -Pentan	300 (44)	95	C ₁₉ H ₃₈ As ₂ MoO ₅ Si ₄ (704,64)	Ber. 32,39 Gef. 32,70	5,44 5,42

^a *n*-Pentan/CH₂Cl₂; ^b die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes ((Me₃Si)₂CH)As(Cl)₂.

isoliert. Nach analoger Aufarbeitung fallen die Verbindungen **1a** und **1c** als metallisch glänzende Kristalle an.

Ausbeuten, Schmelz-, Zersetzungspunkte, Molmassen und Analysendaten der Verbindungen **1** und **5** sind der Tab. I zu entnehmen.

B) Darstellung von [(CO)₅W]₂As(HCCPhCl) (**1d**)

1,70 g (2,45 mmol) Na₂[W₂(CO)₁₀] [7] werden bei 20 °C in 30 ml THF gelöst und mit 695 mg (2,45 mmol) (PhCICCH)As(Cl)₂ [15] versetzt. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand über 10 cm Kieselgel filtriert. Nach einem braunen Vorlauf mit *n*-Pentan/Toluol 5:1 kann mit reinem Toluol eine rote Zone eluiert werden, die **3a** (vgl. C)) enthält. Mit CH₂Cl₂ folgt eine blaue Zone von **1d**, die nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan metallisch glänzende Kristalle von

1d ergibt. Ausbeute: 105 mg (5% bez. auf eingesetztes (PhCICCH)As(Cl)₂).

C₁₈H₆AsClO₁₀W₂ (860,3)

Ber. C 25,13 H 0,70,

Gef. C 24,86 H 0,53.

Schmp.: 98 °C (Zers.). – MS [*m/e* (rel. Intensitäten)]:

M⁺ 860(20), M⁺–CHCPh 758(80),

M⁺–CHCPh–CO 730(15),

M⁺–CHCPh–2 CO 702(25),

M⁺–CHCPh–3 CO 674(30),

M⁺–CHCPh–4 CO 646(60),

M⁺–CHCPh–5 CO 618(100),

M⁺–CHCPh–6 CO 590(100),

M⁺–CHCPh–7 CO 562(40),

M⁺–CHCPh–8 CO 534(40),

M⁺–CHCPh–9 CO 506(30),

M⁺–CHCPh–10 CO 478(30),

M⁺–CHCPh–10 CO–Cl 443(40).

Tab. II. Spektroskopische Daten der Verbindungen **1a–1d**.

Verbindung	IR (cm ^{–1}) ν _{CO} -Streckschwingungen	¹ H-NMR δ (ppm)	UV ^c λ ₁	ε ₁	λ ₂	ε ₂
1a	2082 (w), 2033 (s), 2006 (w), 1999 (vw), 1980 (sh), 1978 (vs), 1973 (vs), 1959 (m), 1948 (m)	0,34 (S, 18H) 7,73 (S, 1H) ^a	16500	11600	24000	4500
1b	2086 (w), 2048 (s), 2008 (w), 2003 (vw), 1985 (s), 1977 (vs), 1964 (m), 1951 (m)	0,30 (S, 18H) 7,98 (S, 1H) ^a	17300	20800	25300	6400
1c	2089 (w), 2047 (s), 2004 (m), 1997 (w), 1983 (s), 1980 (sh), 1970 (vs), 1957 (m), 1944 (m)	0,30 (S, 18H) 7,90 (S, 1H) ^a	17700	22000	25700	6900
1d	2093 (w), 2065 (w), 2047 (m), 1992 (s), 1978 (s), 1955 (m), 1942 (sh)	6,25 (S, 1H) 6,55–6,65; 6,8–6,9 (M, 5H) ^b	17300	43000	27000	11700

^a In CD₂Cl₂; ^b in CCl₄; ^c in Toluol; da die Lösungen sich während der Messung zersetzen, stellt der angegebene ε-Wert eine untere Grenze dar; λ in cm^{–1}, ε in mol^{–1}cm^{–1}.

Ion	1a <i>m/e</i> <i>I_r</i>	1b <i>m/e</i> <i>I_r</i>	1c <i>m/e</i> <i>I_r</i>	5^a <i>m/e</i> <i>I_r</i>
M ⁺	618 21	706 2	882 65	704 4
M ⁺ –CO	590 1	678 1	854 8	676 1
M ⁺ –2CO	562 11	650 4	826 22	648 1
M ⁺ –3CO	534 4	622 2	798 13	620 4
M ⁺ –4CO	506 5	594 2	770 10	592 2
M ⁺ –5CO	478 100	566 1	742 55	564 4
M ⁺ –6CO	450 27	538 12	714 68	
M ⁺ –7CO	422 12	510 5	686 34	
M ⁺ –8CO	394 76	482 3	658 11	
M ⁺ –9CO	366 37	454 5	630 18	
M ⁺ –10CO	338 89	426 2	602 11	
M ₂ AsCHSiMe ₃ SiMe ₂ ⁺	323 17	411 6	587 35	
M ₂ AsCHSiMe ₃ SiMe ⁺	308 17	396 6	572 21	
M ₂ AsCHSiMe ₃ Si ⁺	293 6	381 3	557 17	
(SiMe ₃) ₂ ⁺	146 51	146 43	146 46	146 27
SiMe ₃ ⁺	73 39	73 100	73 100	73 100
Si ₂ Me ₄ CH ⁺	129 27	129 52	129 40	129 68
M ⁺	52 32			

^a Für die Verbindung **5** wird zusätzlich ein Signal für M⁺–5CO–Mo 468 (12) gefunden.

Tab. III. Massenspektren der Verbindungen **1a–1c** und **5**; *m/e* (rel. Intensität in %).

C) Darstellung der Verbindungen

$[(CO)_5W]_3(R)AsAs(R)$ (*R* = Ph, CHCPhCl),
3a und **3b**

1,4 g (2 mmol) Na₂[W₂(CO)₁₀] [7] werden bei 25 °C in Methylenchlorid unter Rühren mit 2 mmol RAsCl₂ [15] versetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über 2 cm Kieselgel filtriert. Durch Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ erhält man die Verbindungen $[(CO)_5W]_3(R)AsAs(R)$ (**3**) in Form von roten Kristallen.

3a: Ausbeute: 300 mg (24% bez. auf eingesetztes PhAsCl₂).

C₂₇H₁₀As₂O₁₅W₃ (1275,8)

Ber. C 25,42 H 0,79,

Gef. C 25,13 H 0,74.

Schmp.: 165 °C (Zers.). – IR (*ν*_{CO}, CH₂Cl₂): 2097 (w), 2068 (m), 1995 (sb), 1945 (sb). – ¹H-NMR (in [D₆]-Aceton): 7,15–7,85 (M, 10H).

3b: Ausbeute: 350 mg (25% bez. auf (PhClCCH)As(Cl)₂).

C₃₁H₁₂As₂Cl₂O₁₅W₃ (1396,7)

Ber. C 26,66 H 0,87,

Gef. C 26,64 H 0,70.

Schmp.: 119 °C (Zers.). – IR (*ν*_{CO}, CH₂Cl₂): 2098 (w), 2070 (m), 1992 (sb), 1948 (sb). – ¹H-NMR (in [D₆]-Aceton): 6,9 (s, 2H), 7,3–7,7 (M, 10H).

D) Darstellung von $[(CO)_5W]_2(Ph)AsAs(Ph)$ (**4**)

180 mg (0,14 mmol) **3a** werden in Toluol gelöst und mit 37 mg (0,14 mmol) PPh₃ 3–10 min in der Siedehitze gekocht, bis die Lösung sich im durchscheinenden Licht gelb verfärbt hat. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit *n*-Pentan über Kieselgel filtriert und aus *n*-Pentan mehrmals umkristallisiert. Ausbeute: 51 mg (38% bez. auf eingesetztes **3a**).

C₂₂H₁₀As₂O₁₀W₂ (951,9)

Ber. C 27,76 H 1,06,

Gef. C 28,02 H 0,89.

Schmp.: 126 °C (Zers.). – IR (*ν*_{CO}, *n*-Pentan): 2089 (m), 2067 (m), 1991 (s), 1982 (w), 1953 (m), 1941 (s). – ¹H-NMR (in [D₆]-Aceton): 7,2–8,0 (M, 10H). – MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 952(1), M⁺–8CO 728(5), M⁺–10CO 672(10), M⁺–W(CO)₅ 628(70), M⁺–W(CO)₅–CO 600(10), M⁺–W(CO)₅–2CO 572(30), M⁺–W(CO)₅–3CO 544(50), M⁺–W(CO)₅–4CO 516(5), M⁺–W(CO)₅–5CO 488(100), M⁺–W(CO)₅–5CO–C₆H₅ 411(10).

E) Darstellung von

$[(CO)_5Cr]_2(Ph)AsAs(Ph)Fe(CO)_4$ (**3c**)

Zu einer Lösung von 0,8 g (1,58 mmol) Fe₃(CO)₁₂ in 100 ml absolutem Methanol werden 0,5 g (1,45 mmol) (CO)₅Cr–AsPhH₂ [16] gegeben und 24 h bei 20 °C gerührt. Die resultierende dunkelbraune Lösung wird über 3 cm Kieselgel filtriert. Zu dem Filtrat werden nun 5 g Kieselgel hinzugegeben und die

Reaktionsprodukte bis zur Rieselfähigkeit des Silikagels aufgezogen. Anschließende Tieftemperaturchromatographie (Säulendimension: 20×1,5 cm, *n*-Pentan, −20 °C) ergibt neben mehreren anderen Zonen die Verbindung **3c**, die mit *n*-Pentan/CH₂Cl₂ 3:1 als rote Zone eluiert werden kann. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan bei −30 °C erhält man rote Kristalle von **3c**. Ausbeute: 60 mg (10% bez. auf (CO)₅Cr–AsPhH₂).

C₂₆H₁₀As₂Cr₂FeO₁₄ (856,24)
Ber. C 36,47 H 1,18,
Gef. C 36,28 H 1,18.

Schmp.: 145–147 °C (Zers.). – IR (ν_{CO} , in CH₂Cl₂): 2106 (s), 2060 (vs), 2045 (s), 2033 (m), 1980 (sh), 1944 (vs). – ¹H-NMR (in [D₆]-Aceton): 7,3–8,1 (M, 10H). – MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 856(6), M⁺–5CO 716(2), M⁺–7CO 660(2), M⁺–8CO 632(3), M⁺–9CO 604(6), M⁺–10CO 576(6), M⁺–11CO 548(9), M⁺–12CO 520(3), M⁺–13CO 492(4), Cr₂FeAs₂Ph₂⁺ 464(20), CrFeAs₂Ph₂⁺ 412(40), FeAs₂Ph₂⁺ 360(44), As₂Ph₂⁺ 304(100), AsPh⁺ 152(100).

F) Darstellung der Verbindungen **2a–2g**

1. Darstellung von [(CO)₅W]₃AsPh (**2a**)

1,0 g (1,4 mmol) Na₂[W₂(CO)₁₀] [7] wird in 20 ml THF gelöst und unter Rühren mit 0,16 ml (1,4 mmol) PhAsCl₂ [15] versetzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand chromatographiert. Die Verbindung [(CO)₅W]₃AsPh (**2a**) wandert mit *n*-Pentan als violette Zone. Die anschließende rote Zone, die mit Toluol eluiert werden kann, enthält **3a**. Aus der violetten Zone erhält man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Pentan **2a** als dunkelrote Kristalle. Ausbeute: 80 mg (5% bez. auf eingesetztes PhAsCl₂).

C₂₁H₅AsO₁₅W₃ (1123,7)
Ber. C 22,45 H 0,45,
Gef. C 22,42 H 0,41.

Schmp.: 148 °C (Zers.). Die spektroskopischen Daten der Verbindung **2a** sind in Tab. VI zusammengefaßt.

2. Darstellung der Verbindung [(CO)₅W]₃SbCl (**2b**)

3 g (8,52 mmol) W(CO)₆ und 1,7 g (7,46 mmol) SbCl₃ werden in 500 ml Toluol unter starkem Rühren 7 h bestrahlt. Das dunkelrote Reaktionsprodukt wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit Toluol eluiert man eine dunkelrote Zone; nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂ erhält man **2b** in Form von

dunkelroten Kristallen. Ausbeute: 1,8 g (56% bez. auf eingesetztes W(CO)₆).

C₁₅ClO₁₅SbW₃ (1128,9)
Ber. C 15,96,
Gef. C 16,03.

Schmp.: 135 °C. Die spektroskopischen Daten der Verbindung **2b** sind der Tab. VI zu entnehmen.

3. Darstellung der Verbindung [(CO)₅W]₃SbMe (**2c**)

1,2 g (1,73 mmol) Na₂[W₂(CO)₁₀] [7] werden in 100 ml CH₂Cl₂ aufgeschlämmt und mit 0,92 g (1,73 mmol) (CO)₅W–SbMeCl₂ [17] 2 h unter Rückfluß gerührt. Das rote Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit Toluol eluiert man eine rote Zone, aus der man nach Umkristallisation bei −30 °C aus CH₂Cl₂ **2c** in Form von dunkelroten Kristallen erhält. Ausbeute: 420 mg (22% bez. auf (CO)₅W–SbMeCl₂).

C₁₆H₃O₁₅SbW₃ (1108,5)
Ber. C 17,34 H 0,27,
Gef. C 17,33 H 0,30.

Schmp.: 140 °C (Zers.). Die spektroskopischen Daten des Komplexes **2c** sind Tab. VI zu entnehmen.

4. Darstellung der Verbindung [(CO)₅W]₃SbPh (**2d**)

Eine Lösung von 450 mg (0,4 mmol) **2b** in 10 ml THF wird auf −10 °C abgekühlt. Man gibt 0,15 ml einer 2,34 molaren LiPh-Lösung hinzu und läßt noch 1 h rühren; dabei ergibt sich eine Aufhellung ins Hellrote. Das Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit Toluol/CH₂Cl₂ 3:1 eluiert man eine rote Zone, aus der man nach Umkristallisieren bei −30 °C aus CH₂Cl₂ **2d** in Form von dunkelroten Kristallen erhält. Ausbeute: 50 mg (11% bez. auf eingesetztes **2b**).

C₂₁H₅O₁₅SbW₃ (1170,6)
Ber. C 21,55 H 0,43,
Gef. C 21,74 H 0,59.

Schmp.: 145 °C (Zers.). Die spektroskopischen Daten der Verbindung **2d** sind in Tab. VI zusammengefaßt.

5. Darstellung der Verbindung (CO)₅W–Sb(Me)–Fe(CO)₄–Fe(CO)₄ (**2e**)

0,8 g (1,5 mmol) (CO)₅W–SbMeCl₂ [17] werden mit 2,4 g (6,6 mmol) Fe₂(CO)₉ 24 h in Toluol gerührt. Das rotbraune Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit *n*-Pentan/To-

luol 1:1 eluiert man eine rotbraune Zone, aus der man **2e** nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 als mikrokristallines Pulver erhält. Ausbeute: 140 mg (12% bez. auf $(\text{CO})_5\text{W}-\text{SbMeCl}_2$).

$\text{C}_{14}\text{H}_3\text{Fe}_2\text{O}_{13}\text{SbW}$ (796,47)

Ber. C 21,11 H 0,38 Fe 14,02,

Gef. C 21,13 H 0,30 Fe 14,43.

Schmp.: 112 °C (Zers.). Die spektroskopischen Daten von **2e** sind der Tab. VI zu entnehmen.

6. Darstellung der Komplexe

$(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}(\text{H})-\text{Fe}(\text{CO})_4-\text{Fe}(\text{CO})_4$

(M = Cr, W), **2f** und **2g** [19]

a) Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{PBr}_3$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

1,00 g (2,16 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{PBr}_3$ [18, 19] wird mit 5,00 g (13,74 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei 45 °C in Toluol zur Reaktion gebracht.

Nach wenigen Minuten färbt sich die orangefarbene Reaktionslösung rot, nach 2,5 h rotbraun. Das Lösungsmittel wird am Hochvak. entfernt und der Rückstand auf 5 g Kieselgel aufgezogen. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgt durch Tieftemperaturchromatographie (Säulendimension: 40×2,5 cm, -25 °C, *n*-Pentan). Mit Toluol/ CH_2Cl_2 1:1 erhält man eine intensiv rote Zone, aus der die Verbindung **2f** isoliert wird. Ausbeute: 100 mg (8% bez. auf eingesetztes $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{PBr}_3$). Als weitere Produkte fallen bei dieser Umsetzung die Komplexe $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ und $(\text{CO})_5\text{Cr}(\mu^4\text{-P})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu^4\text{-P})\text{Fe}(\text{CO})_4$ an [19].

b) Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{PCl}_3$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Die analoge Umsetzung von 1,8 g (5,46 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{PCl}_3$ [18, 19] mit 9,9 g (27,20 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 200 ml Toluol ergibt nach chromatographischer Aufarbeitung neben mehreren kleinen Zonen, die noch nicht näher charakterisierte Verbindungen enthalten, als Hauptzone **2f**. Die Verbindung **2f** wird durch Umkristallisation aus *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 bei -30 °C in Form dunkelroter Nadeln erhalten. Ausbeute: 360 mg (12% bez. auf $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{PCl}_3$).

c) Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PCl}_3$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Analog zu a) wird 1,00 g (2,17 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PCl}_3$ [18, 19] mit 4,1 g (11,26 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 200 ml Toluol umgesetzt. Säulenchromatographie (Säulendimension: 35×2,5 cm, -25 °C, *n*-Pentan) über Kieselgel ergibt mit Toluol/ CH_2Cl_2 10:1 eine intensiv rote Zone, aus der sich **2g** abtrennen läßt. Ausbeute: 120 mg (8% bez. auf $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PCl}_3$).

Anm.: Als weitere Verbindung wird $(\text{CO})_5\text{W}(\mu^4\text{-P})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu^4\text{-P})\text{W}(\text{CO})_5$ neben mehreren kleinen Zonen als Hauptprodukt isoliert [19].

d) Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PBr}_3$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

In Analogie zu a) werden 1,2 g (2,02 mmol) $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PBr}_3$ [18, 19] mit 5,3 g (14,56 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zur Reaktion gebracht. Die Badtemperatur beträgt jedoch nur 35 °C. Nach 2,5 h Reaktionszeit arbeitet man analog a) auf. Durch Tieftemperaturchromatographie (Säulendimension: 30×2,5 cm, -20 °C, *n*-Pentan) erhält man **2g** als intensiv rote Zone mit *n*-Pentan/Toluol 1:1. – Toluol in 90 mg Ausbeute (6% bez. auf eingesetztes $(\text{CO})_5\text{W}-\text{PBr}_3$).

Anm.: Als weitere Zonen werden die Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}(\mu^4\text{-P})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu^4\text{-P})\text{W}(\text{CO})_5$ und $(\mu^2\text{-Br})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu^4\text{-P})[\text{Fe}(\text{CO})_4][\text{W}(\text{CO})_5]$ [19] sowie mehrere kleinere Zonen, die bisher noch nicht vollständig charakterisierte Verbindungen enthalten, eluiert.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **2f** und **2g** sind der Tab. IV und der Tab. V zu entnehmen. Die analytischen Daten von **2f** und **2g** sind in Tab. VI zusammengefaßt.

G) Darstellungen der Verbindung 6

1,00 g (2,33 mmol) $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$, gelöst in 80 ml THF wird mit einem Moläquivalent $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C})\text{As}(\text{Cl})_2$ [13] versetzt, wobei eine schwache Farbtintensivierung eintritt. Nach beendeter Reaktionszeit (20 h) und Entfernen des Lösungsmittels bei 10^{-2} mbar wird der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen und über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (Säulendimension: 15×1,5 cm, *n*-Pentan) bei -20 °C chromatographiert. Mit *n*-Pentan als Eluierungsmittel erhält man die Verbindung **6** in 150 mg (21% bez. auf eingesetztes $((\text{Me}_3\text{Si})_3\text{C})\text{As}(\text{Cl})_2$) Ausbeute.

Die analytischen und spektroskopischen Daten des Diarsens **6** entsprechen denen von Escudie *et al.* beschriebenen [13].

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Den Frauen M. Glas, R. Naserke und M. Bader sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen zu Dank verbunden. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir den Herren Dr. J. Schneider, Dipl.-Chem. K. Knoll und E. Pilz.

Tab. IV. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe **2f** und **2g**.

Ver- bindung	Zers.pkt. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (%) C H
2f	119	C ₁₃ HCrFe ₂ O ₁₃ P (559,81)	Ber. 27,89 0,18 Gef. 27,98 0,18
2g	133	C ₁₃ HFe ₂ O ₁₃ W (691,66)	Ber. 22,57 0,15 Gef. 22,25 0,38

Tab. V. Massenspektren der Verbindungen **2f** und **2g** *m/e* (rel. Intensität in %).

Verbindung	2f <i>m/e</i>	I _r	2g <i>m/e</i>	I _r
M ⁺	560	58	692	20
M ⁺ – CO	532	16	664	19
M ⁺ – 2 CO	504	5	636	5
M ⁺ – 3 CO	476	3	608	21
M ⁺ – 4 CO	448	22	580	15
M ⁺ – 5 CO	420	47	552	52
M ⁺ – 6 CO	392	83	524	74
M ⁺ – 7 CO	364	90	496	86
M ⁺ – 8 CO	336	42	468	73
M ⁺ – 9 CO	308	45	440	68
M ⁺ – 10 CO	280	52	412	64
M ⁺ – 11 CO	252	45	384	56
M ⁺ – 12 CO	224	45	356	46
M ⁺ – 13 CO	196	100	328	81
Fe ₂ PM ⁺	195	43		
FePHM ⁺	140	27		
FePM ⁺	139	28	271	36
MP ⁺			215	71
M ⁺	52	67	184	16
Fe ⁺	56	16	56	100

Tab. VI. Spektroskopische Daten der Verbindungen **2**.

Ver- bindung	IR (cm ⁻¹) ν_{CO} -Streckschwingungen	¹ H-NMR δ (ppm)	UV ^c	³¹ P-NMR δ (ppm)
2a	2103 (w), 2061 (m), 1997 (s), 1992 (s), 1935 (sh), 1929 (s) ^a	7,35–7,7 (M, 10 H) ^c	$\lambda_1 = 19200$ $\epsilon_1 = 14600$ $\lambda_2 = 27400$ $\epsilon_2 = 36100$ $\lambda_3 = 31750$ $\epsilon_3 = 50000$	
2b	2104 (w), 2069 (s), 2000 (bS), 1940 (bm) ^a		$\lambda_1 = 20750$ $\epsilon_1 = 6900$ $\lambda_2 = 27400$ $\epsilon_2 = 10600$ $\lambda_3 = 31750$ $\epsilon_3 = 17100$	
2c	2102 (w), 2061 (s), 1987 (bS), 1934 (bS) ^a	1,85 (S, 3 H) ^c	$\lambda_1 = 21050$ $\epsilon_1 = 7700$ $\lambda_2 = 27400$ $\epsilon_2 = 10200$ $\lambda_3 = 32000$ $\epsilon_3 = 14700$	
2d	2106 (w), 2065 (s), 1989 (bS), 1936 (bS) ^a	7,1–7,8 (M, 5 H) ^c	$\lambda_1 = 20700$ $\epsilon_1 = 7900$ $\lambda_2 = 27300$ $\epsilon_2 = 11300$ $\lambda_3 = 31300$ $\epsilon_3 = 14800$	
2e	2102 (m), 2076 (w), 2059 (s), 2052 (s), 2036 (m), 2024 (s), 2019 (sh), 2005 (w), 1979 (w), 1949 (sh), 1943 (s) ^b	1,87 (S, 3 H) ^d		
2f	ν_{CO} : 2113 (w), 2068 (vs), 2054 (s), 2037 (vs), 2023 (sh), 2012 (sh), 1936 (bs) ν_{PH} : 2262 ^a	5,58 (D, 1 H, $J_{\text{PH}} = 235$ Hz) ^f		170,7 (D, 1 P, $J_{\text{PH}} = 235$ Hz)
2g	ν_{CO} : 2199 (w), 2071 (vs), 2066 (s), 2050 (sh), 2040 (s), 2029 (sh), 2018 (sh), 1973 (vw), 1937 (vs) ν_{PH} : 2260 ^a	5,53 (D, 1 H, $J_{\text{PH}} = 244$ Hz) ^g		82,9 (D, 1 P, $J_{\text{PH}} = 244$ Hz)

^a In CH₂Cl₂; ^b in *n*-Pentan; ^c in [D₆]-Aceton; ^d in [D₆]-Benzol; ^e in Toluol; λ in cm⁻¹, ϵ in mol⁻¹ cm⁻¹; ^f in CDCl₃; ^g in CD₂Cl₂.

Verbindung	Abstände (in pm)		Winkel (in Grad)	
2a	W(1)–As	264,8(3)	W(1)–As–W(2)	132,6(1)
	W(2)–As	265,4(3)	W(2)–As–W(3)	74,9(1)
	W(3)–As	264,2(3)	W(3)–As–C(1)	112,8(4)
	C(1)–As	201(2)	W(1)–As–C(1)	106,2(5)
	W(2)–W(3)	322,2(3)		
	W–C _{CO}	203(2)		
2f	Cr–P	240,1(3)	P–Fe(1)–Fe(2)	53,4(1)
	Fe(1)–P	229,3(3)	P–Fe(2)–Fe(1)	53,3(1)
	Fe(2)–P	229,5(4)	Fe(1)–P–Fe(2)	73,3(1)
	P–H	138(3)	Fe(1)–P–Cr	130,9(1)
	Fe(1)–Fe(2)	274,0(3)	Fe(2)–P–Cr	131,8(1)
	Cr–C _{CO}	187(1)–190(1)	Fe(1)–P–H	103(1)
	Fe(1)–C _{CO}	179(1)–182(1)	Fe(2)–P–H	101(1)
	Fe(2)–C _{CO}	178,6(9)–180(1)	Cr–P–H	109(2)
3a	As(1)–As(2)	236,5(6)	C(1)–As(1)–W(1)	110(1)
	W(1)–As(1)	263,8(5)	C(1)–As(1)–W(2)	109,3(8)
	W(2)–As(1)	269,7(5)	C(1)–As(1)–As(2)	104(1)
	W(2)–As(2)	269,6(4)	W(1)–As(1)–W(2)	129,9(1)
	W(3)–As(2)	262,6(5)	As(1)–W(2)–As(2)	52,0(1)
	As(1)–C(1)	195(2)	As(1)–As(2)–W(3)	127,4(1)
	As(2)–C(41)	193(2)	As(2)–As(1)–W(1)	131,6(1)
	W–C _{CO}	203(5)		
3c	As(1)–As(2)	236,8(6)	As(2)–As(1)–Fe(1)	61,4(2)
	As(1)–Fe(1)	246,9(6)	As(2)–As(1)–C(1)	104,5(7)
	As(1)–Cr(2)	248,9(9)	As(2)–As(1)–Cr(2)	131,9(2)
	As(2)–Fe(1)	247,2(5)	As(1)–As(2)–Fe(1)	62,3(2)
	As(2)–Cr(1)	247,3(8)	As(1)–As(2)–C(7)	105,3(8)
	As(1)–C(1)	196(2)	As(1)–As(2)–Cr(1)	130,9(2)
	As(2)–C(7)	193(2)	C(1)–As(1)–Cr(2)	111,8(7)
	Cr–C _{CO}	183(3)–189(6)	C(7)–As(2)–Cr(1)	114,0(7)
	Fe–C _{CO}	171(6)–189(5)	C(31)–Fe(1)–C(33)	104(2)
			C(32)–Fe(1)–C(34)	177(1)
4	As(1)–As(2)	234,2(4)	W(1)–As(1)–As(2)	63,9(1)
	As(1)–W(1)	276,9(4)	W(1)–As(2)–As(1)	65,7(1)
	As(2)–W(1)	272,8(4)	As(1)–W(1)–As(2)	50,4(1)
	As(2)–W(2)	262,2(4)	W(2)–As(2)–C(41)	118,1(8)
	As(1)–C(31)	196(2)	As(1)–As(2)–C(41)	102,3(6)
	As(2)–C(41)	196(2)	As(2)–As(1)–C(31)	99,3(6)
	W(1)–C _{CO}	207(4)		
	W(2)–C _{CO}	204(4)		
5	As(1)–As(2)	221,5(1)	As(1)–C(1)–Si(1)	112,7(5)
	As(1)–Mo(1)	256,1(1)	As(1)–C(1)–Si(2)	112,5(4)
	As(1)–C(1)	193,7(7)	As(2)–C(2)–Si(3)	111,2(5)
	As(2)–C(2)	195,3(8)	As(2)–C(2)–Si(4)	107,3(4)
	C(1)–Si(1, 2)	189(1); 187(1)	Mo(1)–As(1)–C(1)	119,1(2)
	C(2)–Si(3, 4)	185(1); 187(1)	Mo(1)–As(1)–As(2)	134,0(0)
	Mo–C _{CO}	197(1)–202(1)	C(1)–As(1)–As(2)	106,9(2)
			C(2)–As(2)–As(1)	100,0(3)

Tab. VII. Wichtigste Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) der Verbindungen **2a**, **2f**, **3a**, **3c**, **4** und **5**.

- [1] U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **289**, 357 (1985).
- [2] a) G. Huttner, J. Borm und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **263**, C 33 (1984);
b) H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.* **118**, 574 (1985) und dort zit. Lit.;
c) H. Lang, O. Orama und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **291**, 293 (1985).
- [3] a) J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.* **90**, 912 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 844 (1978);
b) J. von Seyerl, B. Sigwarth, H. G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.* **114**, 1392 (1981) und dort zit. Lit.
- [4] a) U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **260**, 281 (1984) und dort zit. Lit.;
b) J. von Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **90**, 911 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 843 (1978).
- [5] J. von Seyerl und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **193**, 207 (1980).
- [6] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160**, 59 (1978).
- [7] E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.* **15**, 165 (1968).
- [8] a) F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962);
b) L. E. Orgel, *Inorg. Chem.* **1**, 25 (1962);
c) E. O. Fischer und L. Knauß, *Chem. Ber.* **102**, 223 (1969).
- [9] B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.* **118**, 3114 (1985).
- [10] Messung und Datensammlung: Syntex/Nicolet-P3-Diffraktometer, Mo-K α , λ = 71,069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, empirische Absorptionskorrektur; Strukturlösung: EXTL (G. M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1982).
Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD 51606, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- Strukturparameter:**
2a: C₂₁H₅AsO₁₅W₃, Molmasse 1123,7; Raumgruppe P2₁/c; a = 1598(2), b = 1155(1), c = 1596(2) pm; β = 111,34(8)°; V = 2743 · 10⁶ pm³; Z = 4; $d_{\text{ber.}}$ = 2,72 g cm⁻³; μ -Mo-K α = 146 cm⁻¹; T = 231 K; 2318 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); R_1 = 0,035, R_2 = 0,042.
2f: C₁₃HCrFe₂O₁₃P, Molmasse 559,81; Raumgruppe P2₁/c; a = 911,9(6), b = 1535(1), c = 1416,2(9) pm; β = 106,59(5)°; V = 1899 · 10⁶ pm³; Z = 4; $d_{\text{ber.}}$ = 1,95 g cm⁻³; μ -Mo-K α = 22,8 cm⁻¹; T = 223 K; 1738 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); R_1 = 0,049, R_2 = 0,058.
3a: C₂₇H₁₀As₂O₁₅W₃, Molmasse 1275,8; Raumgruppe P2₁/c; a = 1317(2), b = 1639(2), c = 2145(3) pm; β = 133,55(8)°; V = 3357 · 10⁶ pm³; Z = 4; $d_{\text{ber.}}$ = 2,52 g cm⁻³; μ -Mo-K α = 129,8 cm⁻¹; T = 233 K; 3024 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); R_1 = 0,053, R_2 = 0,062.
3c: C₂₆H₁₀O₁₄As₂Cr₂Fe, Molmasse 856; Raumgruppe P2₁/c; a = 1244,6(4), b = 1623,5(5), c = 2050,9(8) pm; β = 131,06(2)°; V = 3125 · 10⁶ pm³; Z = 4; $d_{\text{ber.}}$ = 1,82 g cm⁻³; μ -Mo-K α = 34,7 cm⁻¹; T = 251 K; 1964 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); R_1 = 0,092, R_2 = 0,107.
4: C₂₂H₁₀As₂O₁₀W₂, Molmasse 951,9; Raumgruppe P $\bar{1}$; a = 951,0(9), b = 1014,8(9), c = 1538(1) pm; α = 96,89(7), β = 79,64(7), γ = 115,63(7)°; V = 1314 · 10⁶ pm³; Z = 4; $d_{\text{ber.}}$ = 2,40 g cm⁻³; μ -Mo-K α = 119,4 cm⁻¹; T = 243 K; 1961 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); R_1 = 0,051, R_2 = 0,061.
5: C₁₉H₃₈As₂MoO₅Si₄, Molmasse 704,61; Raumgruppe P $\bar{1}$; a = 899,2(5), b = 1085,8(6), c = 1805(2) pm; α = 76,13(6), β = 100,19(6), γ = 113,79(4)°; V = 1559 · 10⁶ pm³; Z = 2; $d_{\text{ber.}}$ = 1,37 g cm⁻³; μ -Mo-K α = 28,0 cm⁻¹; T = 233 K; 3224 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$); R_1 = 0,044, R_2 = 0,056.
- [11] J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.* **95**, 1018 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 977 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1477 und dort zit. Lit.
- [12] a) A. H. Cowley, *Polyhedron* **4**, 389 (1984) und dort zit. Lit.;
b) A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5506 (1983);
c) A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman und M. Pakulski, *Angew. Chem.* **95**, 1019 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 978 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1493.
- [13] C. Couret, J. Escudie, Y. Madaule, H. Ranaivonjatovo und J. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2769 (1983).
- [14] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert und P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton* **1980**, 2428.
- [15] Methoden der organischen Chemie, Houben-Weyl, Thieme Verlag, Bd. **13/8**, Stuttgart 1978.
- [16] a) G. Huttner und H. G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 454 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 433 (1975);
b) G. Huttner, H. G. Schmid und H. Lorenz, *Chem. Ber.* **109**, 3741 (1976).
- [17] Darstellung der Verbindung (CO)₅W-Sb(CH₃)(Cl)₂: 3 g (8,52 mmol) W(CO)₆ und 1,77 g (8,52 mmol) MeSbCl₂ werden zusammen 7 h in 500 ml Toluol bestrahlt. Die dunkelrote Lösung wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit Toluol eluiert man eine dunkelrote Zone, aus der man (CO)₅W-Sb(CH₃)(Cl)₂ als dunkelrote Kristalle durch Umkristallisation bei -30 °C aus CH₂Cl₂ erhält. Ausbeute: 2,3 g (51% bez. auf eingesetztes W(CO)₆).
C₆H₃Cl₂SbO₅W (531,6)
Ber. C 13,56 H 0,56, Gef. C 13,71 H 0,49.
Schmp.: 78 °C. IR (ν_{CO} , *n*-Pentan): 2085 (m), 2002 (m), 1975 (s), 1965 (s), 1951 (sh). ¹H-NMR ([D]₆-Benzol): 1,35 (s, 3H).
- [18] A. Hinke und W. Kuchen, *Z. Naturforsch.* **37b**, 1543 (1982) und dort zit. Lit.
- [19] H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [20] W. A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn und M. C. Ziegler, *Chem. Ber.* **118**, 2472 (1985).
- [21] Inzwischen wurde dieses Phänomen auch von anderer Seite beschrieben: A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, A. G. Orpen und M. Pakulski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1267.