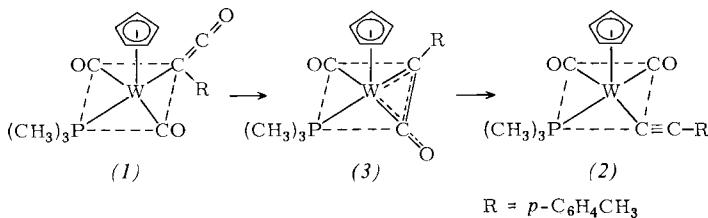


(139.7; 23.5), 232.56 (142.7; 5.9); C_6H_4 135.47, 131.31 (–; 2.9), 129.88, 126.89 (–; 2.9); $W=C\equiv C$ 127.41 (–; 2.9); $W=C\equiv C$ 96.34 (97.1; 41.2); C_5H_5 91.92; CH_3 21.73; PCH_3 19.49 (–; 36.8). Die Carbonylresonanz bei $\delta=247.70$ ordnen wir der zum Acetylenrest „trans-ständigen“ CO-Gruppe zu^[2,5]. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , rel. H_3PO_4 ext.) tritt ein von Satelliten begleitetes Singulett bei $\delta=-7.83$ mit $^1J(^{183}W-^{31}P)=225.8$ Hz auf.

Die mit der Umwandlung von (1) in (2) einhergehende Neuorientierung des ursprünglichen η^1 -Ketenylliganden und der Wechsel von einer *trans*- zur *cis*-Konfiguration der beiden Carbonylliganden machen einen Reaktionsverlauf über die η^2 -Ketenyl-Zwischenstufe (3)^[6] wahrscheinlich, schließen jedoch eine 1,2-Verschiebung des *p*-Tolylsubstituenten nicht aus. Im Gegensatz zu (1) reagiert Diphenylketen unter ähnlichen Bedingungen nicht zu einem analogen Acetylenderivat.



Mit (2) vergleichbare anionische und neutrale Komplexe wurden schon früher durch Umsetzung von Alkalimetallacetyleniden mit Hexacarbonylwolfram bzw. Tricarbonyl(chloro)cyclopentadienylmolybdän hergestellt^[7].

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na/K, P_4O_{10}) und N_2 -gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – Eine Lösung von 2.5 g (5 mmol) (1)^[2] in 40 ml Dichlormethan wird bei Raumtemperatur in einen Handautoklaven (100 ml) gefüllt. Man preßt 60 at CO auf und beläßt 24 h bei 60°C. Nach dem Entspannen filtriert man die gelbbraune Lösung und chromatographiert bei –30°C mit Ether/Dichlormethan (1:1) über Kieselgel. Umkristallisiert aus Aceton und Trocknen am Hochvakuum ergibt reines (2); Ausbeute 2.1 g (80%).

Eingegangen am 31. Juli,
in geänderter Fassung am 18. September 1978 [Z 85b]

- [1] T. Mukaiyama, H. Nambu, M. Okamoto, J. Org. Chem. 27, 3651 (1962).
- [2] F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, K. Eberl, Angew. Chem. 90, 908 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 11 (1978).
- [3] Auf gleiche Weise wurden auch die homologe Molybdänverbindung sowie entsprechende Phenyl- und Alkylderivate erhalten.
- [4] P. S. Braterman: Metal Carbonyl Spectra. Academic Press, London 1975, S. 43.
- [5] F. R. Kreißl, K. Eberl, W. Uedelhoven, Chem. Ber. 110, 3782 (1977); F. H. Köhler, H. J. Kalder, E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 113, 11 (1976).
- [6] F. R. Kreißl, P. Friedrich, G. Huttner, Angew. Chem. 89, 110 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 102 (1977).
- [7] W. J. Schlientz, J. K. Ruff, J. Chem. Soc. A 1971, 1139; M. L. H. Green, T. Mole, J. Organomet. Chem. 12, 404 (1968).

$C_6H_5Sb[Mn(CO)_2C_5H_5]_2$, die erste Verbindung mit trigonal-planar koordiniertem Antimon(I)^[**]

Von Joachim von Seyerl und Gottfried Huttner^[*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

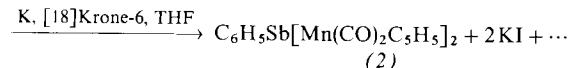
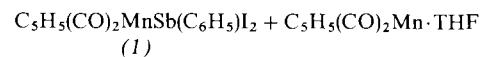
Phosphiniden- und Arsiniden-Komplexe, die Phenylphosphandiyl^[1] bzw. Phenylarsandiyl^[2] als Brückenliganden

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. von Seyerl
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

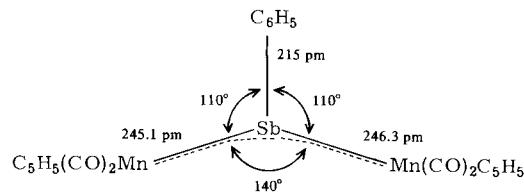
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

mit trigonal-planar koordiniertem P^I bzw. As^I -Atom enthalten, sind bekannt. Es ist uns jetzt gelungen, auch Phenylstibandiyl, C_6H_5Sb , in ähnlicher Weise zu stabilisieren.

Der tiefrote Diiod(phenyl)stibani-Komplex (1) setzt sich in Tetrahydrofuran (THF) mit Kalium um, wenn die Reaktion durch [18]Krone-6 katalysiert wird. In Gegenwart von $C_5H_5(CO)_2Mn \cdot THF$ erhält man ein Produktgemisch, aus dem durch Chromatographie der Stibiniden-Komplex (2) rein erhalten werden kann.



Die Verbindung (2) bildet golden metallisch glänzende trikline Kristalle, die an Luft nur oberflächlich verwittern. Ihre extrem luftrümpflichen Lösungen in Toluol, Dichlormethan oder *n*-Pentan sind intensiv blau. Im geschlossenen Rohr schmilzt (2) bei 127–128°C unzersetzt. Das Massenspektrum entspricht dem der P- und As-Homologen: Das Molekülion ($m/e=550$ bez. ^{121}Sb) geht durch schrittweise Abspaltung von zwei CO-Paaren in das Basision $C_6H_5Sb[Mn(C_5H_5)_2]_2^+$ ($m/e=438$) über; als weiteres charakteristisches Fragment findet man $C_6H_5SbMnC_5H_5^+$ ($m/e=318$). – Im IR-Spektrum von (2) erscheint ein kompliziertes Bandenmuster [1966 (m), 1939 (s), 1907 (s), 1900 (m), 1829 (w) cm^{-1}], das auf das Vorliegen von Rotameren schließen lässt.



Die trigonal-planare Koordination des Antimons wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[3]. Bindungswinkel und Abstände machen deutlich, daß die brückenbildende Gruppe durch Übergangsmetall-Antimon- π -Bindungen stabilisiert ist.

Das Verfahren zur Synthese von (2) eignet sich auch zur Darstellung von Arsiniden-Komplexen.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen [Bestrahlung: Hanau TQ 150, Duranapparatur; Struktur: Syntex P3].

1 g (4.9 mmol) $C_5H_5(CO)_3Mn$ werden in 400 ml THF 150 min bestrahlt. Zur entstandenen roten Lösung von $C_5H_5(CO)_2Mn \cdot THF$ gibt man auf einmal 2 g (3.2 mmol) (1), 480 mg (12 mmol) Kalium, 20 ml THF und 200 mg (0.8 mmol) [18]Krone-6 werden bei –90°C bis zur intensiven Blaufärbung gerührt. Die beiden Lösungen werden bei –90°C vereinigt. Man läßt innerhalb 1 h auf Raumtemperatur erwärmen und zieht das Lösungsmittel ab. Der rote Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und bei 20°C über Silicagel filtriert, wobei die Farbe nach blaugrün umschlägt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird aus Toluol auf 3 g Silicagel aufgezogen und bei –30°C chromatographiert (Silicagel Merck, Korngröße 0.063–0.2 mm, Säule 2.5×30 cm). Ein gelber Vorlauf wird mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (3:1) ausgewaschen; danach folgt mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) eine breite, blaue Zone von (2), die nach nochmaliger Chromatographie und

Umkristallisieren aus *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) 250 mg (15 %) analysenreines (1) ergibt.

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 86a]

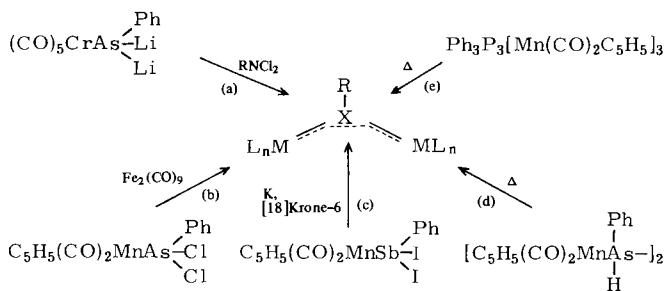
- [1] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87, 714 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 705 (1975).
 [2] G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87, 454 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 433 (1975); G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *ibid.* 87, 455 (1975) bzw. 14, 434 (1975).
 [3] Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$; $a=793.4$, $b=971.1$, $c=1337.3$ pm, $\alpha=108.7^\circ$, $\beta=92.5^\circ$, $\gamma=81.8^\circ$; 1340 unabhängige Reflexe, R_1 derzeit = 0.13.

Neue einfache Synthese von Chlorarsiniden-Komplexen^{**}

Von Joachim von Seyerl, Ute Moering, Adalbert Wagner, Albin Frank und Gottfried Huttner^[*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Synthese von Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen waren bisher die Verfahren (a)^[1], (b)^[2], (c)^[3], (d)^[4] und (e)^[5] entwickelt worden.



Alle diese Synthesewege sind mehrstufig und wegen der komplizierten Aufarbeitung umständlich; sie ermöglichen außerdem nur die Darstellung von Komplexen, in denen R ein organischer Rest ist.

Wir fanden nun, daß Arsiniden-Komplexe mit R=Cl überraschend einfach zugänglich sind: Bei der Umsetzung von C₅H₅(CO)₂Mn·THF mit AsCl₃ in Tetrahydrofuran (THF) entsteht eine intensiv violette Lösung, aus der chromatographisch der Chlorarsiniden-Komplex ClAs[Mn(CO)₂C₅H₅]₂ (1) in metallisch glänzenden schwarzen Kristallen, Fp=123–124°C, isoliert werden kann.

Im IR-Spektrum von (1) (*n*-Pentan) erscheint das für RX[Mn(CO)₂C₅H₅]₂ (X=P^[5], As^[1], Sb^[3]) charakteristische Bandenmuster, das mit vier Banden bei 2002 (m), 1963 (s), 1950 (m), 1920 (m) cm⁻¹ ein Rotamerengleichgewicht andeutet. – Das ¹H-NMR-Signal (C₆D₆) der Cyclopentadienylprotonen tritt bei $\delta=4.25$ rel. TMS ext. auf. – Im Massenspektrum beobachtet man neben dem Molekülion (*m/e*=462 bez. ³⁵Cl) insbesondere zwei Fragmentserien, die durch primäre Abspaltung des Cl-Atoms oder der CO-Gruppen eingeleitet werden; die Basislinie entspricht As(MnC₅H₅)₂ (*m/e*=315).

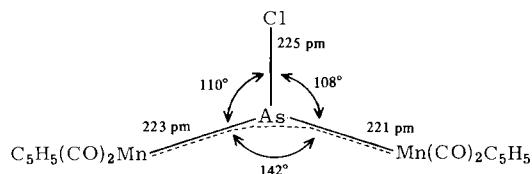
Die für die Verbindung (1) erwartete trigonal-planare Koordination des Arsen wird durch Röntgen-Strukturanalyse^[6] bestätigt.

[*] Prof. Dr. G. Huttner, cand. chem. U. Moering, cand. chem. A. Wagner, Dipl.-Chem. J. von Seyerl
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität Postfach 7733, D-7750 Konstanz

Dr. A. Frank
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Ebenso findet man die den Bindungsvorstellungen^[7] entsprechende Verkürzung der Mn—As-Abstände, die in (1) wegen des elektronegativen Chlorsubstituenten noch kürzer sind als im analogen Phenylarsiniden-Komplex (227 pm^[4]).



Die funktionelle Gruppe am Arsenatom prädestiniert (1) für weitere Umsetzungen. Daß die noch nicht optimierten Ausbeuten sich wesentlich verbessern lassen, deutet das Beispiel der Synthese von ClAs[Cr(CO)₅]₂ an (Ausbeute derzeit 20 %).

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N₂-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen [Bestrahlung: Hanau TQ 150, Duranapparatur; Struktur: Syntex P3].

5 g (24 mmol) C₅H₅(CO)₂Mn werden in 400 ml THF 2 h bestrahlt. Die entstandene Lösung von C₅H₅(CO)₂Mn·THF wird zusammen mit 2 ml (4.32 g, 24 mmol) AsCl₃ 10 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Solvens bei 20°C wird in 20 ml Toluol aufgenommen und über 3 cm Silicagel filtriert. Das aus dieser Lösung auf 3 g Silicagel aufgezogene violette Reaktionsprodukt wird bei –30°C chromatographiert (Silicagel Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, Säule 2.5 × 30 cm). C₅H₅(CO)₂Mn wird mit *n*-Pentan ausgewaschen; danach folgt mit *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) eine breite rotviolette Zone von (1), aus der durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) 500 mg (6.6 %) analysenreines (1) als schwarze Kristalle erhalten werden.

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 86b]

- [1] G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87, 454 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 433 (1975).
 [2] G. Mohr, Dissertation, Technische Universität München 1978.
 [3] J. v. Seyerl, G. Huttner, *Angew. Chem.* 90, 911 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, Nr. 11 (1978).
 [4] H.-G. Schmid, Dissertation, Technische Universität München 1976.
 [5] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87, 714 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 705 (1975).
 [6] Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=4$; $a=899.2$, $b=1513.8$, $c=1178.9$ pm, $\beta=80.02^\circ$; 1112 unabhängige Reflexe ($\geq 3\sigma$), $R_1=0.053$.
 [7] G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87, 455 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 434 (1975).

Ein stabiles σ/π -Organometallradikal des Vanadiums: (n^5 -C₅Me₄Et)₂V—C≡C—C₆H₂Me₃^{**}

Von Frank H. Köhler, Wolfram Prößdorf, Ulrich Schubert und Dietmar Neugebauer^[*]

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Vanadocenen, die am Metall einen weiteren σ -gebundenen Organylrest tragen, waren wichtige Informationen zur

[*] Doz. Dr. F. H. Köhler, Dr. U. Schubert, Dipl.-Chem. W. Prößdorf, D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.