

Umkristallisieren aus *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) 250 mg (15 %) analysenreines (1) ergibt.

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 86a]

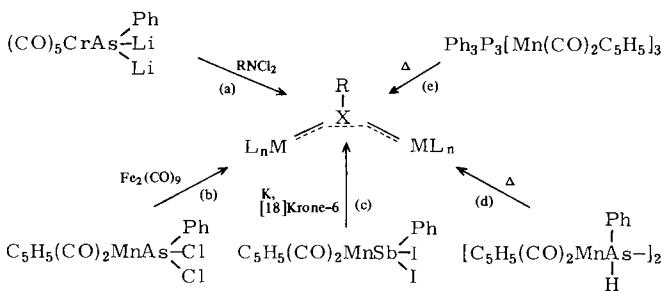
- [1] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, Angew. Chem. 87, 714 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 705 (1975).
- [2] G. Huttner, H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 433 (1975); G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, ibid. 87, 455 (1975) bzw. 14, 434 (1975).
- [3] Raumgruppe P<sub>1</sub>, 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<sub>1</sub> derzeit=0.13.

## Neue einfache Synthese von Chlorarsiniden-Komplexen<sup>\*\*</sup>

Von Joachim von Seyerl, Ute Moering, Adalbert Wagner, Albin Frank und Gottfried Huttner<sup>†</sup>

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Synthese von Phosphiniden-, Arsiniden- und Stibiniden-Komplexen waren bisher die Verfahren (a)<sup>[1]</sup>, (b)<sup>[2]</sup>, (c)<sup>[3]</sup>, (d)<sup>[4]</sup> und (e)<sup>[5]</sup> 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 C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn·THF mit AsCl<sub>3</sub> in Tetrahydrofuran (THF) entsteht eine intensiv violette Lösung, aus der chromatographisch der Chlorarsiniden-Komplex ClAs[Mn(CO)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (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)<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub> (X=P<sup>[5]</sup>, As<sup>[1]</sup>, Sb<sup>[3]</sup>) charakteristische Bandenmuster, das mit vier Banden bei 2002 (m), 1963 (s), 1950 (m), 1920 (m) cm<sup>-1</sup> ein Rotamerengleichgewicht andeutet. – Das <sup>1</sup>H-NMR-Signal (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) der Cyclopentadienylprotonen tritt bei  $\delta=4.25$  rel. TMS ext. auf. – Im Massenspektrum beobachtet man neben dem Molekülion (*m/e*=462 bez. <sup>35</sup>Cl) insbesondere zwei Fragmentserien, die durch primäre Abspaltung des Cl-Atoms oder der CO-Gruppen eingeleitet werden; die Basislinie entspricht As(MnC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (*m/e*=315).

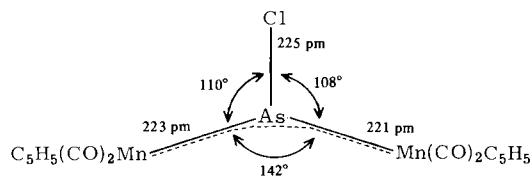
Die für die Verbindung (1) erwartete trigonal-planare Koordination des Arsens wird durch Röntgen-Strukturanalyse<sup>[6]</sup> bestätigt.

[\*] 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<sup>[7]</sup> entsprechende Verkürzung der Mn—As-Abstände, die in (1) wegen des elektronegativen Chlorsubstituenten noch kürzer sind als im analogen Phenylarsiniden-Komplex (227 pm<sup>[4]</sup>).



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)<sub>5</sub>]<sub>2</sub> an (Ausbeute derzeit 20 %).

## Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N<sub>2</sub>-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen [Bestrahlung: Hanau TQ 150, Duranapparatur; Struktur: Syntex P3].

5 g (24 mmol) C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn werden in 400 ml THF 2 h bestrahlt. Die entstandene Lösung von C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn·THF wird zusammen mit 2 ml (4.32 g, 24 mmol) AsCl<sub>3</sub> 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). C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>Mn wird mit *n*-Pentan ausgewaschen; danach folgt mit *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) eine breite rotviolette Zone von (1), aus der durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (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<sub>2</sub>/<sub>1</sub>c, Z=4; a=899.2, b=1513.8, c=1178.9 pm,  $\beta=80.02^\circ$ ; 1112 unabhängige Reflexe ( $\geq 3\sigma$ ), R<sub>1</sub>=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 $\sigma/\pi$ -Organometallradikal des Vanadiums: $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{V}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3$ <sup>\*\*</sup>

Von Frank H. Köhler, Wolfram Prößdorf, Ulrich Schubert und Dietmar Neugebauer<sup>†</sup>

Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Vanadocenen, die am Metall einen weiteren  $\sigma$ -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.