

Umkristallisieren aus *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) 250 mg (15 %) analysenreines (2) ergibt.

Eingegangen am 11. September 1978 [Z 86a]

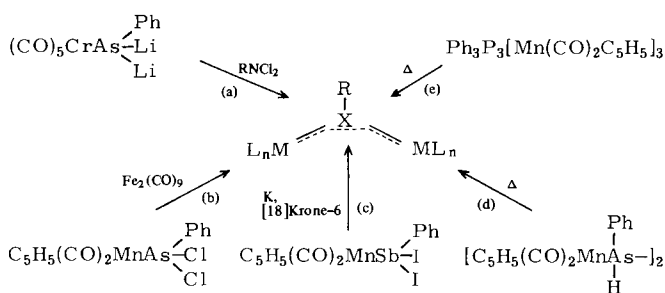
- [1] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87, 714 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 705 (1975).
 [2] G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87, 454 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 433 (1975); G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *ibid.* 87, 455 (1975) bzw. 14, 434 (1975).
 [3] Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z=2$; $a=793.4$, $b=971.1$, $c=1337.3$ pm, $\alpha=108.7$, $\beta=92.5$, $\gamma=81.8^\circ$; 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 $C_5H_5(CO)_2Mn \cdot THF$ mit $AsCl_3$ in Tetrahydrofuran (THF) entsteht eine intensiv violette Lösung, aus der chromatographisch der Chlorarsiniden-Komplex $ClAs[Mn(CO)_2C_5H_5]_2$ (1) in metallisch glänzenden schwarzen Kristallen, $F_p=123-124^\circ C$, isoliert werden kann.

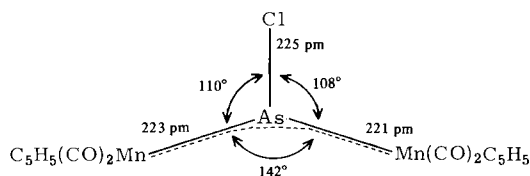
Im IR-Spektrum von (1) (*n*-Pentan) erscheint das für $RX[Mn(CO)_2C_5H_5]_2$ ($X=P^{[5]}$, $As^{[1]}$, $Sb^{[3]}$) charakteristische Bandenmuster, das mit vier Banden bei 2002 (m), 1963 (s), 1950 (m), 1920 (m) cm^{-1} ein Rotamerengleichgewicht andeutet. – Das 1H -NMR-Signal (C_6D_6) der Cyclopentadienylprotonen tritt bei $\delta=4.25$ rel. TMS ext. auf. – Im Massenspektrum beobachtet man neben dem Molekülion ($m/e=462$ bez. ^{35}Cl) insbesondere zwei Fragmentserien, die durch primäre Abspaltung des Cl-Atoms oder der CO-Gruppen eingeleitet werden; die Basislinie entspricht $As(MnC_5H_5)_2^+$ ($m/e=315$).

Die für die Verbindung (1) erwartete trigonal-planare Koordination des Arsens 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 N_2 -Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln auszuführen [Bestrahlung: Hanau TQ 150, Duranapparat; Struktur: Syntax P3].

5 g (24 mmol) $C_5H_5(CO)_2Mn$ werden in 400 ml THF 2 h bestrahlt. Die entstandene Lösung von $C_5H_5(CO)_2Mn \cdot THF$ wird zusammen mit 2 ml (4.32 g, 24 mmol) $AsCl_3$ 10 h bei $20^\circ C$ gerührt. Nach Abziehen des Solvens bei $20^\circ C$ wird in 20 ml Toluol aufgenommen und über 3 cm Silicagel filtriert. Das aus dieser Lösung auf 3 g Silicagel aufgezugene violette Reaktionsprodukt wird bei $-30^\circ C$ chromatographiert (Silicagel Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, Säule 2.5×30 cm). $C_5H_5(CO)_2Mn$ 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 $P2_1/c$, $Z=4$; $a=899.2$, $b=1513.8$, $c=1178.9$ 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: $(\eta^5-C_5Me_4Et)_2V-C \equiv C-C_6H_2Me_3$ ^[**]

Von Frank H. Köhler, Wolfram Pröbldorf, 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. Pröbldorf, 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.