

Übergangsmetallsubstituierte Phosphane, Arsane und Stibane, XXXVII¹⁾

Einige BH_3 -Addukte Übergangsmetall-substituierter Arsane

*Reinhard Janta, Roman Maisch, Wolfgang Malisch** und *Elmar Schmid*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 10. Mai 1983

Transition Metal Substituted Phosphanes, Arsanes, and Stibanes, XXXVII¹⁾

Some BH_3 -Adducts of Transition Metal Substituted Arsanes

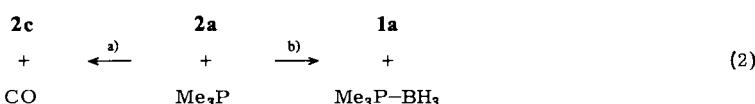
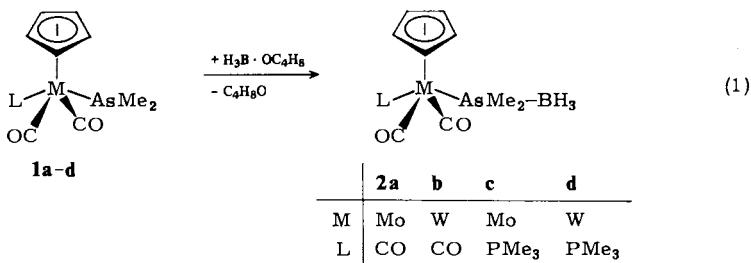
The transition metal substituted arsanes $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{AsMe}_2$ (**1a–d**) ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{CO, Me}_3\text{P}$) react with the tetrahydrofuran adduct of H_3B to yield the corresponding 1:1 coordination compounds $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{AsMe}_2-\text{BH}_3$ (**2a–d**), which are characterized by ^1H , ^{11}B NMR, and IR spectroscopy. Treatment of **2a** with Me_3P results both in CO substitution and BH_3 abstraction to give **2c**, **1a**, and $\text{Me}_3\text{P}-\text{BH}_3$.

Übergangsmetall-substituierte Arsane des Typs $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{AsMe}_2$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$; $\text{L} = \text{CO}^{2a}$, Me_3P^{2b}) sind aufgrund des ausgeprägten Donatorvermögens ihrer Arsenidofunktion starke Nucleophile und ausgezeichnete Komplexliganden. Diese Eigenschaften lassen sich präparativ zur Gewinnung neuartiger Kationkomplexe durch Quartärisierung mit Alkylhalogeniden²⁾, von metallierten Arsinchalkogeniden durch Oxidation mit elementarem Schwefel oder Selen³⁾ und zum Aufbau von Zwei- und Mehrkernkomplexen⁴⁾ sowie von Clusterverbindungen⁵⁾ nutzen. Während das Koordinationsvermögen der metallierten Arsane an Übergangsmetallzentren inzwischen durch zahlreiche Beispiele belegt ist^{4,5)}, existieren bisher noch keine Komplexe mit Lewis-aciden Hauptgruppenelementverbindungen. In ersten Experimenten haben wir uns jetzt für die Anlagerung des im freien Zustand extrem kurzlebigen Teilchens BH_3 interessiert⁶⁾, weil für dieses im Prinzip auch die Möglichkeit der Koordination an das Lewis-basische Metallzentrum besteht⁷⁾. Im Falle einer Anlagerung am trivalenten Arsenatom erscheint darüber hinaus analog zur Zersetzungsreaktion von $\text{Me}_2\text{As}-\text{AsMe}_2 \cdot \text{BH}_3$ ⁸⁾ die Einführung einer BH_2 -Gruppe am Metall unter Me_2AsH -Eliminierung möglich.

Die Umsetzung der Übergangsmetall-substituierten Arsane $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{L})\text{M}-\text{AsMe}_2$ **1a–d** in Benzol oder THF mit dem Tetrahydrofuran-Addukt von BH_3 liefert nach Gl. (1) unter glatter Übertragung des BH_3 -Teilchens vom Ethersauerstoff auf die Arsenidofunktion die 1:1-Addukte **2a–d**.

Die Metallo-arsan-borane werden in 82–93proz. Ausbeute als ockergelbe (**2a**) bzw. hellgelbe (**2b–d**), kristallisierte, gegenüber Luft und Feuchtigkeit extrem beständige Feststoffe gewonnen. **2a, b** lösen sich gut in Pentan und Cyclohexan, **2c, d** nur noch in den polaren Solventien THF, Acetonitril oder Aceton. Beim Erhitzen in Benzol (7 d, 60 °C) zeigen **2a–d** weder Dissoziation, noch die erhoffte Spaltungsreaktion. Trotz des sterisch anspruchsvollen Charakters ihrer metallierten Arsandonatoren sind sie damit thermisch wesentlich stabiler als die entsprechenden BH_3 -

Koordinationsverbindungen von Triorganoarsanen^{8–10}, eine Folge der hohen, aus dem sehr guten Donatorvermögen der Metallgruppierung resultierenden Lewisbasizität der Arsane **1a–d**². Me_3P setzt aber aus **2a** glatt das Metallarsan **1a** gemäß (2b) frei.



Gleichzeitig unter CO-Substitution gebildetes **2c** (**2a**) ist gegenüber einer solchen BH_3 -Abstraktion inert. Aus diesen Konkurrenzexperimenten leitet sich die folgende Abstufung der Donatorfähigkeit gegenüber BH_3 ab: **1c** > Me_3P > **1a**, so daß vor allem **2c**, **d** eher mit den Phosphoranonen zu vergleichen sind^{10,11}.

Struktur und Einheitlichkeit der Addukte **2a–d** werden durch die analytischen und spektroskopischen Daten belegt. Die Addition der BH_3 -Einheit an die Arsenidofunktion äußert sich in allen Fällen in einer Tieffeldverschiebung des Cyclopentadienylsignals. Die Borwasserstoffatome konnten im ^1H - ^{11}B -NMR-Spektrum als verbreitertes Singulett gefunden werden. Die Kopplungskonstante $^1J_{\text{HBH}} = 100 – 104$ Hz, die mit der von $\text{Me}_3\text{As} - \text{BH}_3$ übereinstimmt¹², wurde dem 1:3:3:1-Quartett des $^{11}\text{B-NMR-Spektrums}$ entnommen. Die $\delta^{11}\text{B}$ -Resonanz von **2a–d** erscheint im charakteristischen Bereich tetravalenter Bors¹² und liegt um 4 (**2c, d**) bzw. 8 (**2a, b**) ppm niedriger als für die entsprechenden Triorganoarsan-Addukte. Es findet sich eine deutliche Abhängigkeit von den Metall-Liganden, während das Metallatom selbst ohne Einfluß auf den $\delta^{11}\text{B}$ -Wert ist.

Die $^{31}\text{P-NMR-Resonanzen}$ der BH_3 -Addukte sind gegenüber denen der unkoordinierten Arsane **1c, d** geringfügig [4.6 ppm (Mo), 3.5 ppm (W)] zu hohem Feld verschoben und weisen die bekannte Metallabhängigkeit auf^{2b,13}. Die Kopplung $^1J_{\text{31P}^{11}\text{B}W}$ von **2d** liegt mit 233 Hz deutlich unter dem Wert des Arsans **1d** (278 Hz) und besitzt den für tetravalentes Arsen mit σ -gebundenem $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_3\text{P})\text{W}$ -Substituenten charakteristischen Betrag^{2a,b}. Die starke Veränderung von $J_{\text{31P}^{11}\text{B}W}$ indiziert eine deutliche Abnahme der s-Elektronendichte in der Wolfram-Phosphor-Bindung, die auf induktivem Wege oder über einer verstärkten ($d_M - d_{\text{As}}$) π -Wechselwirkung erfolgen kann, wofür die nach der BH_3 -Anlagerung erhöhte Elektronegativität des Arsens verantwortlich ist.

Aus dem gleichen Grund verschieben sich die $\nu\text{CO-Banden}$ der Arsane **1a–d** im Borin-Addukt um 20–30 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen. Die BH_3 -Gruppe führt zu charakteristischen Absorptionen^{8–10} bei 2370–2320 (νBH_3), 1050 (δBH_3) und ≈ 800 (ωBH_3) cm⁻¹ (vgl. Tab. 1). **2c, d** zeigen im Carbonylvalenzschwingungsbereich das für tetragonal monopyramidal konfigurierte Komplexe mit *trans*-ständigen CO-Liganden typische Zweibandenmuster mit $I \nu\text{CO}_s : I \nu\text{CO}_{as} < 1^{14}$.

Tab. 1. NMR- und IR-Daten der Verbindungen **2a–d**

Verb.	¹ H-NMR ^{a)}			¹¹ B-NMR ^{b)}			³¹ P{ ¹ H}-NMR ^{a)}			IR ^{c)}		
	$\delta_{\text{H}_3\text{CP}}$ (s,d, 5H)	$\delta_{\text{H}_3\text{CA}}$ (s, 6H)	$\delta_{\text{H}_3\text{B}}$ (s, 3H)	δ_{BH_3} (q)	δ_{BH_3} $^{1}\text{J}_{\text{BH}}$	δ_{BH_3} $^{3}\text{J}_{\text{BP}^{183}\text{W}}$	vCO	ν_{asBH_3} ν_{sBH_3} $2\delta_{\text{BH}_3}$	δ_{asBH_3} δ_{sBH_3} $2\delta_{\text{BH}_3}$	ν_{asBH_3} ν_{sBH_3} $2\delta_{\text{BH}_3}$	ω_{BH_3}	
2a	4.87		1.38	2.39	-23.4	103	2023 (s)	2369 (m)	1138 (vw)	799 (w)		
2b	4.90		1.42	2.13	-24.6	101	1963 (s)	2321 (m)	1047 (m)			
							1942 (vs)	2265 (vw)				
							2020 (s)	2371 (m)	1138 (vw)	801 (w)		
							1953 (s)	2322 (m)	1045 (m)			
							1936 (vs)	2260 (vw)				
2c	5.41 1.4	1.82 9.4	1.34	2.25	-27.1	100	+18.99	1934 (s)	2371 (m)	1144 (vw)	803 (w)	
							-	1856 (vs)	2322 (m)	1043 (m)		
								2275 (vw)				
2d	5.33 1.5	1.72 9.3	1.29	2.08	-28.0	104	-18.34 233	1928 (s) 1847 (vs)	2368 (m) 2328 (m)	1143 (vw) 1043 (m)	805 (w)	
								2278 (w)				

a) In C₆D₆ (**2a, b**) bzw. CD₃NO₂ (**2c, d**). – b) In C₆D₆ (**2a, b**) bzw. CDCl₃ (**2c, d**). – c) In KBr, außer vCO (**2c, d**) in THF. Weitere Banden für **2a**: 2240 (w); **2b**: 2245 (w); **2c**: 2356 (m), 2254 (w); **2d**: 2356 (m), 2256 (w) cm⁻¹.

Im *Massenspektrum* von **2a, b** findet sich M^+ mit geringer Intensität, für **2c, d** lässt sich als Ion höchster Masse nur noch $[M - BH_3]^+$ nachweisen. Anhaltspunkte für das ursprüngliche Vorliegen eines BH_3 -Addukts ergeben sich aber aus einem intensiven Signal mit $m/e = 28$ (rel. Int. = 100%) bzw. $m/e = 90$ (rel. Int. = 63%), das den Teilchen $B_2H_6^+$ bzw. $Me_3P - BH_3^+$ zuzuordnen ist.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und der *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützte diese Arbeiten mit Sachmitteln, die Fa. Höchst, Werk Knapsack, und die *BASF Aktiengesellschaft* mit Chemikalienspenden. Den Herren Dr. W. Buchner und C. P. Kneis danken wir für die Messung der ^{31}P - und ^{11}B -Spektren, Frau Dr. G. Lange für die Aufnahme der Massenspektren, sowie Frau U. Neumann für die analytischen Bestimmungen.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in einer Atmosphäre von gereinigtem Stickstoff vorgenommen. Lösungsmittel und Geräte wurden entsprechend vorbehandelt. – 1H -NMR: Varian T 60 und Varian XL 100 (TMS int.). ^{11}B -NMR- und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR: Bruker WH 90 ($BF_3 \cdot OEt_2$ bzw. H_3PO_4 ext.). – IR: Gitterspektrometer Perkin-Elmer Modell 283. – Massenspektren: Varian MAT CH 7. – Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare, unkorrigiert). – Ausgangsmaterialien: Me_3P^{15} , $Cp(CO)_3M - AsMe_2^{2a}$ und $Cp(CO)_2(Me_3P)M - AsMe_2^{2b}$ ($M = Mo, W$) wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. $H_3B \cdot OC_4H_8$ wurde käuflich erworben (Aldrich Chemical Company Inc.).

1. *Dimethyl[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdäno]arsan-boran* (**2a**): 480 mg (1.36 mmol) des Arsans $Cp(CO)_3Mo - AsMe_2$ (**1a**) werden in 5 ml Benzol gelöst und bei 25 °C tropfenweise mit 1.5 ml einer 20.7 mg (1.50 mmol) „ BH_3 “ enthaltenden 1 M Lösung von $H_3B \cdot OC_4H_8$ versetzt. Die zunächst rotbraune Reaktionslösung hellt sich sofort auf. Nach 15 min wird i. Vak. bis zur Trockne eingedampft, der verbleibende braungelbe Feststoff viermal mit je 5 ml Pentan extrahiert und das Boran-Addukt **2a** bei –78 °C ausgefroren. Ausb. 408 mg (82%). Ockergelbe Kristalle. Schmp. 68 °C.

$C_{10}H_{14}AsBMoO_3$ (363.9) Ber. C 33.01 H 3.88 Gef. C 30.82 H 3.69
Molmasse 366 (MS bez. auf ^{11}B , ^{98}Mo)

2. *Dimethyl[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolframio]arsan-boran* (**2b**): Analog zu 1. wird aus 237 mg (0.54 mmol) $Cp(CO)_3W - AsMe_2$ (**1b**) und 0.7 ml einer 1 M $H_3B \cdot OC_4H_8$ -Lösung (entsprechend 9.68 mg (0.70 mmol) BH_3) **2b** erhalten. Ausb. 206 mg (84%). Hellgelbe Kristalle. Schmp. 87 °C.

$C_{10}H_{14}AsBO_3W$ (451.8) Ber. C 26.58 H 3.12 Gef. C 27.22 H 3.19
Molmasse 452 (MS bez. auf ^{11}B , ^{184}W)

3. *[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphoran)molybdäno]dimethylarsan-boran* (**2c**): Zu einer hellgelben Lösung von 276 mg (0.69 mmol) $Cp(CO)_2(Me_3P)Mo - AsMe_2$ (**1c**) in 10 ml THF werden 0.84 ml einer 11.6 mg (0.84 mmol) „ BH_3 “ enthaltenden 1 M $H_3B \cdot OC_4H_8$ -Lösung getropft. Nach 15 min wird die blaßgelbe Reaktionslösung auf 5 ml eingeengt und **2c** durch Zugabe von 10 ml Pentan gefällt. Ausb. 238 mg (84%). Hellgelbes Kristallpulver. Schmp. 130 °C (Zers.).

$C_{12}H_{23}AsBMoO_2P$ (412.0) Ber. C 34.98 H 5.63 Gef. C 34.70 H 5.63
MS (bez. auf ^{11}B , ^{98}Mo): 398 ($[M - BH_3]^+$)

4. *[Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(trimethylphosphoran)wolframio]dimethylarsan-boran* (**2d**): Analog zu 3. erhält man aus 282 mg (0.58 mmol) $Cp(CO)_2(Me_3P)W - AsMe_2$ (**1d**) und 0.7 ml ei-

ner 1 M $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ -Lösung (entsprechend 9.68 mg (0.70 mmol) BH_3) 270 mg (93%) **2d**. Hellgelbes Kristallpulver. Schmp. 128°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{AsBO}_2\text{PW}$ (499.9) Ber. C 28.83 H 4.64 Gef. C 29.45 H 4.66
MS (bez. auf ^{11}B , ^{184}W): 486 ($[\text{M} - \text{BH}_3]^+$)

5. Umsetzung von **2a** mit Me_3P : Zu 91 mg (0.25 mmol) **2a** in 5 ml Benzol werden unter Rühren bei Raumtemp. 19 mg (0.25 mmol) Me_3P gegeben und die Reaktion spektroskopisch (IR, $^1\text{H-NMR}$) verfolgt. Nach 10 min wird quantitative Umwandlung von **2a** in die Verbindungen $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$ (**1a**), $\text{Me}_3\text{P} - \text{BH}_3$ ¹¹⁾ und **2c** beobachtet, die anhand ihrer IR- und NMR-Spektren identifiziert werden (Rel. Verhältnis 3:3:2).

- 1) XXXVI. Mitteil.: D. Greifinger, W. Malisch und H. A. Kaul, J. Organomet. Chem. **252**, C 23 (1983).
- 2) ^{2a)} W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rößner, Chem. Ber. **113**, 3318 (1980). – ^{2b)} W. Malisch, H. Rößner, K. Keller und R. Janta, J. Organomet. Chem. **133**, C 21 (1977).
- 3) ^{3a)} W. Malisch, R. Janta und G. Künzel, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 520 (1979). – ^{3b)} R. Janta und W. Malisch, Z. Naturforsch., Teil B **35**, 207 (1980). – ^{3c)} W. Malisch, M. Luksza und W. S. Sheldrick, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1580 (1981).
- 4) ^{4a)} P. Panster und W. Malisch, Chem. Ber. **109**, 3842 (1976). – ^{4b)} R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 3910 (1977).
- 5) F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3224 (1982).
- 6) ^{6a)} T. P. Fehlner und G. M. Mappes, J. Phys. Chem. **73**, 873 (1969); J. Am. Chem. Soc. **92**, 1562 (1970). – ^{6b)} O. Herstadt, G. A. Pressley und F. E. Stafford, J. Phys. Chem. **74**, 874 (1970).
- 7) G. W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. **86**, 361 (1964).
- 8) R. Goetze und H. Nöth, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 343 (1975).
- 9) ^{9a)} F. Hewitt und A. K. Holliday, J. Chem. Soc. **1953**, 530. – ^{9b)} F. G. A. Stone und A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc. **76**, 386 (1954).
- 10) J. R. Durig, B. A. Hudgens und J. D. Odom, Inorg. Chem. **13**, 2806 (1974).
- 11) B. Rapp und J. E. Drake, Inorg. Chem. **12**, 2868 (1973).
- 12) H. Nöth und B. Wrackmeyer, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds, (14), Springer Verlag, Berlin 1978.
- 13) R. Janta, M. Luksza, K. Fiederling, W. Malisch und U. Difloé, Publikation in Vorbereitung.
- 14) A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1968**, 651; W. Beck, I. Melnikoff und R. Stahl, Chem. Ber. **99**, 3721 (1966).
- 15) W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, Synth. Inorg. Met. Org. Chem. **4**, 149 (1974).

[169/83]