

Reaktive Arsen-Heterocyklen

IV *. Übergangsmetallkomplexe von 2,3,4,5-Tetramethylarsolen

Wolfdieter A. Schenk und Eckhard Voß

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Juni 1993)

Abstract

Tetramethylarsoles $R-\overline{\text{As}-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{CMe}}$ ($R = \text{Ph}, \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) have been obtained from $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{Me}_4)$ and RAsCl_2 . From these a number of complexes of the type $\text{M}(\text{CO})_5(\text{arsole})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), $\text{cis-W}(\text{CO})_4\text{L}(\text{arsole})$ ($\text{L} = \text{piperidine}, {}^i\text{Pr}_3\text{P}$), $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{arsole})]\text{PF}_6$, $[\text{CpRu}(\text{PR}_3)_2(\text{arsole})]\text{PF}_6$ ($(\text{PR}_3)_2 = (\text{PPh}_3)_2, \text{dppm}, \text{dpme}$), and $[\text{Cp}^*\text{RuL}_2(\text{arsole})]\text{PF}_6$ ($\text{L}_2 = (\text{PMe}_3)_2, \text{norborene}$) have been prepared through ligand exchange reactions. For $R = \text{Me}, \text{Ph}$ the complexes readily undergo Diels–Alder-addition with acetylenedicarboxylic acid dimethyl ester. The 7-arsanorborenes formed as intermediates are unstable and decompose into arene and arsinidene complex which in one case has been trapped through consecutive insertion reactions.

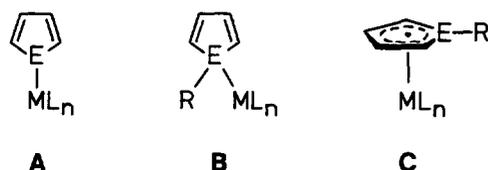
Zusammenfassung

Tetramethylarsole $R-\overline{\text{As}-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{CMe}}$ ($R = \text{Ph}, \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) wurden aus $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{C}_4\text{Me}_4)$ und RAsCl_2 erhalten. Aus diesen wurde eine Anzahl von Komplexen des Typs $\text{M}(\text{CO})_5(\text{Arsol})$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$), $\text{cis-W}(\text{CO})_4\text{L}(\text{Arsol})$ ($\text{L} = \text{Piperidin}, {}^i\text{Pr}_3\text{P}$), $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{Arsol})]\text{PF}_6$, $[\text{CpRu}(\text{PR}_3)_2(\text{Arsol})]\text{PF}_6$ ($(\text{PR}_3)_2 = (\text{PPh}_3)_2, \text{dppm}, \text{dpme}$) und $[\text{Cp}^*\text{RuL}_2(\text{Arsol})]\text{PF}_6$ ($\text{L}_2 = (\text{PMe}_3)_2, \text{Norbornadien}$) durch Ligandenaustauschreaktionen synthetisiert. Für $R = \text{Me}, \text{Ph}$ gehen die Komplexe bereitwillig Diels–Alder-Addition mit Acetylenedicarbonsäuredimethylester ein. Die intermediär auftretenden 7-Arsanorborene sind nicht stabil und zerfallen in Aren und Arsiniden-Komplex, der in einem Fall durch eine Folge von Insertionsreaktionen abgefangen werden konnte.

Key words: Arsole; Zirconocene; Phosphorus; Manganese; Ruthenium; Group 6

1. Einleitung

Übergangsmetallkomplexe von Phospholen, Arsolen und deren höheren Homologen können in drei Gruppen eingeteilt werden [1]:



Formal als 1-Elektronen-Donor fungiert der Heterocyclus in Verbindungen vom Typ A, die deshalb zutref-

fender als Übergangsmetall-substituierte Phosphole (bzw. Arsole, Stibole, Bismutole) zu bezeichnen sind [2–4]. Verbindungen vom Typ B enthalten den Heterocyclus als 2-Elektronen-Donor [5–7], sie sind Analoga der weit verbreiteten Phosphan- und Arsan-Übergangsmetallkomplexe. Auch als 6π -Donoren können diese Heterocyklen fungieren (Typ C) [8–10], obwohl im freien Zustand das Element E pyramidal konfiguriert ist. In Ligand-verbrückten Mehrkern-Komplexen treten darüberhinaus auch Kombinationen dieser Bindungsweisen auf [2,11].

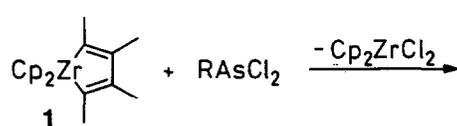
2. Ergebnisse

Im Zusammenhang mit unseren Bemühungen, aus reaktiven Arsen-Heterocyklen durch Cycloreversion Arsiniden-Fragmente freizusetzen [12] oder auf Über-

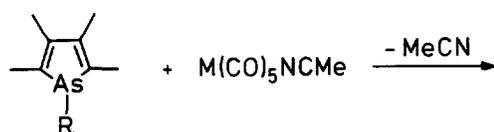
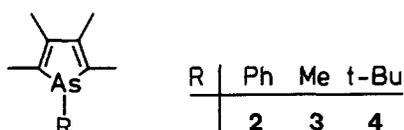
Correspondence to: Prof. Dr. W.A. Schenk.

* III. Mitteilung siehe Lit. 13.

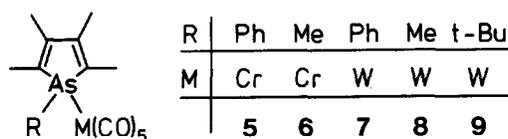
** Herrn Prof. Dr. O.J. Scherer zum 60. Geburtstag am 25. Dezember 1993 gewidmet.



(1)



(2)



gangsmetallkomplexe zu übertragen [13], interessierten wir uns auch für Arsol-Komplexe vom Typ B, die bisher noch wenig untersucht worden waren. Besonders geeignet erschienen uns am Kohlenstoffskelett permethylierte Arsole, die aufgrund ihrer hohen Elektronendichte am Ring und einer noch nicht zu großen sterischen Abschirmung für weitere Umsetzungen besonders geeignet zu sein versprochen. Diese sind aus dem Tetramethylzirconacyclopentadien **1** nach dem von Fagan *et al.* für **2** beschriebenen Verfahren [14] nach Gl. (1) leicht zugänglich. **3** und **4** fallen nach Vakuum-Destillation in guter Ausbeute als farblose Öle an, die aber erheblich luftempfindlicher sind als das Phenyl-derivat **2**. In den ^1H - und ^{13}C -NMR Spektren (Tabelle 1) beobachtet man neben den Signalen der an das Arsen gebundenen Gruppe R wie erwartet noch eng benachbarte Singulets für die Methylgruppen bzw. die Ring-Kohlenstoff-Atome in 2,5- und 3,4-Stellung.

Durch Ligandenaustausch in siedendem Ethanol lassen sich die Arsole glatt in die Pentacarbonyl-Komplexe **5–9** überführen (Gl. (2)). Diese sind gelbe, weitgehend luftstabile kristalline Substanzen, die sich in allen gängigen organischen Solventien mäßig bis gut lösen. Deren Infrarotspektren (Tabelle 2) weisen im CO-Valenzschwingungsbereich nur zwei der erwarteten drei Absorptionen auf, offenbar fallen hier die niederfrequente A_1 -Schwingung und die E-Schwingung zu einer Bande zusammen. An den ^1H -NMR-Spektren bewirkt die Erhöhung der Koordinationszahl am Arsen außer einer geringen Tieffeld-Verschiebung der AsCH_3 -Gruppe kaum Veränderungen. In den ^{13}C -NMR-Spektren macht sich die Anlagerung des Übergangsmetalls vor allem in einer deutlichen Hochfeldverschiebung eines der beiden Singulets im Bereich um 140 ppm bemerkbar, das wir deshalb den Kohlenstoffatomen in 2,5-Stellung zuordnen. Die Car-

TABELLE 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Arsole und Arsolkomplexe (ohne Signale der Phosphanliganden)

Verbindung	^1H -NMR (CDCl_3)			^{13}C -NMR (CDCl_3)							
	CH ₃	AsR		CH ₃	C (Ring)	AsR	weitere Signale				
3	1.83	2.05	1.07	14.1	14.4	141.6	142.0	7.2			
4	1.93	2.16	1.27	14.4	16.2	137.3	144.1	29.2	35.5		
5	1.88	1.97	7.3–7.7	13.5	14.3	138.3	143.7	129–133	216.6	222.1 (CO)	
6	1.82	2.03	1.31	13.2	14.2	137.4	142.8	10.4	216.7	222.5 (CO)	
7	2.00	7.4–7.5		13.3	14.4	138.0	143.9	129–133	196.2	199.0 (CO)	
8	1.88	2.05	1.50	13.2	14.3	136.9	142.9	12.2	196.4	199.7 (CO)	
9	1.98	2.13	1.24	14.1	15.0	135.5	144.2	27.6	39.6	196.7	199.0 (CO)
10	1.83	1.98	7.3–7.6	13.9	14.6	137.8	145.0	129–133	22.4	29.2	59.1 (CH ₂)
11	2.00	2.20	1.47	13.7	14.5	137.4	143.9	10.7	22.5	29.1	58.8 (CH ₂)
12	1.80	1.95	7.2–7.6	14.3		138.9	144.1	128–132			
13	1.90(br)	7.2–7.7		13.3	14.4	132.9	146.4	128–132			
						134.1					
14	1.89	2.00	1.63	12.9	14.2	133.2	145.0	9.4			
				13.0		134.2					
15	1.60	1.85	1.40 ^a	14.9	15.2	141.1	144.2	15.7		83.1 (Cp)	
16	1.40	1.42	1.37 ^b	14.1	14.9	135.2	144.5	15.8 ^c		80.6 (Cp)	
17	1.18	1.46	0.87 ^d	14.6	15.8	132.6	146.2	29.1	43.2	78.8 (Cp)	
18	1.14	1.68	1.30 ^e	14.0	14.7	137.9	144.8	15.3 ^f		82.4 (Cp)	
	1.63	1.81		14.5		143.4					
19	1.81	1.87	1.23 ^g	14.1	14.9	137.3	143.1	15.4		10.3	92.7 (Cp*)
20	1.87(br)		1.82 ^h	14.3	14.7	136.4	144.3	14.5		10.2	94.8 (Cp*)

^a 4.57 (Cp); ^b 5.02 (Cp); ^c t, ³J(P–C) 2.6 Hz; ^d 5.17 (Cp); ^e 4.79 (Cp); ^f d, ³J(P–C) 3.0 Hz; ^g 1.53 (t, 1.5 Hz, Cp*); ^h 1.53 (Cp*).

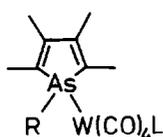
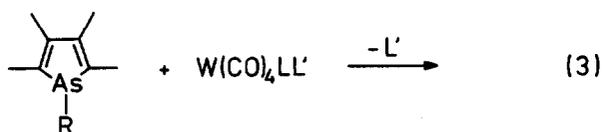
TABELLE 2. IR- und ^{31}P -NMR-Daten der Arsolkomplexe

Verbindung	IR (cm^{-1})		^{31}P -NMR ^a	
	$\nu(\text{CO})$,	$\nu(\text{NO})$		
5	2060(w)	1946(vs) ^b		
6	2059(w)	1942(vs) ^b		
7	2068(w)	1942(vs) ^b		
8	2066(w)	1943(vs) ^b		
9	2066(w)	1941(vs) ^b		
10	2007(m)	1887(vs)	1841(s) ^c	
11	2006(m)	1884(vs)	1837(s) ^c	
12	2008(m)	1912(s)	1892(vs) ^b	38,9 ^d
13	2036(s)	1796(s) ^c		
14	2028(s)	1796(s) ^c		
15				41,5 ^e
16				7,9 ^e
17				4,2 ^e
18				82,3 49,3 ^{e,f}
19				-2,4 ^e

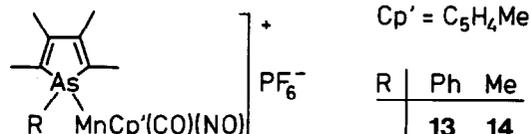
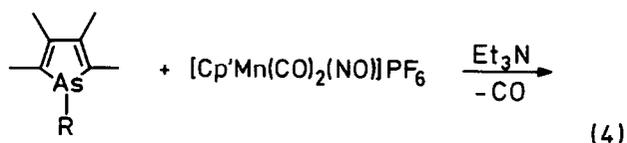
^a CDCl_3 ; ^b Hexan; ^c CH_2Cl_2 ; ^d $^1J(\text{W-P})$ 230 Hz; ^e PF_6^- : -144,4 (sept., 708 Hz); ^f $J(\text{P-P})$ 23 Hz.

bonylliganden geben Anlaß zu zwei Signalen im Intensitätsverhältnis 4:1, deren Lage die Arsole als mäßig gute Donorliganden ausweist [15].

Eine deutlich höhere Elektronendichte am Übergangsmetallzentrum sollten die Tetracarbonylkomplexe 10–12 aufweisen, die wiederum durch Ligandenaustausch aus labilen Vorstufen [16,17] erhalten werden können (Gl. (3)). Auch hierbei handelt es sich um gelbe kristalline Verbindungen, die allgemein etwas schlechter löslich sind als die Pentacarbonylkomplexe und sich zudem in Lösung allmählich zersetzen. Nach den Infrarotspektren zu urteilen besitzen 10–12 *cis*-Konfiguration. Die Erwartung, daß sich 12 ähnlich leicht wie der Komplex $\text{W}(\text{CO})_4(\text{P}^i\text{Pr}_3)(\text{AsPh}_3)$ [18] in das *trans*-Isomer umlagern ließe, hat sich nicht erfüllt. Die ^1H - und ^{13}C -Signale der Arsol-Liganden unterscheiden sich nur unwesentlich von denen der Pentacarbonylkomplexe, offenbar überträgt sich die höhere Elektronendichte des Übergangsmetallatoms nicht auf den Ring.

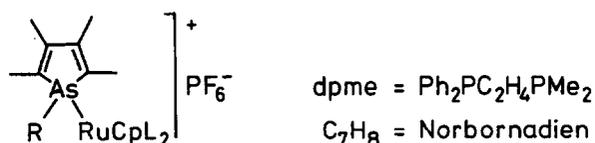
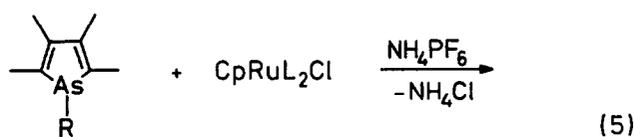


	R	Ph	Me	Ph
L	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	$i\text{-Pr}_3\text{P}$
L'	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$	MeCN
	10	11	12	



Die chiralen kationischen Mangankomplexe 13 und 14 erhält man leicht durch CO-Substitution in Gegenwart einer katalytischen Menge Triethylamin [19] (Gl. (4)). Es handelt sich hierbei um orangefarbene luftstabile Feststoffe, die sich nur noch in polaren organischen Solvenzien gut lösen. CO- und NO-Valenzschwingung dieser chiralen Mangankomplexe finden sich bei der erwarteten Frequenz [19,20], in den ^{13}C -NMR-Spektren geben die diastereotopen Kohlenstoffatome in 2- und 5-Stellung am Ring Anlaß zu getrennten Signalen.

Die besonders elektronenreichen kationischen Rutheniumkomplexe 15–20 entstehen nach bewährtem Muster [21] durch Substitution von Cl^- in einem polaren Solvens (Gl. (5)). Alle Produkte sind gelbe bis orangefarbene kristalline, luftstabile Verbindungen. In ihren spektroskopischen Eigenschaften entsprechen sie völlig den anderen hier beschriebenen Arsol-Komplexen. Hervorzuheben ist lediglich eine bisweilen zu beobachtende Kopplung $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ der AsCH_3 -Gruppe, ein sicherer Beleg für die in Gl. (5) gezeigte Konstitution dieser Komplexe. Bei 18 führt diese



	R	Me	Me	t-Bu	Me	Me	Me
Cp	C_5H_5	C_5H_5	C_5H_5	C_5H_5	C_5H_5	C_5Me_5	C_5Me_5
L ₂	$(\text{PPh}_3)_2$	dpmm	dppm	dpme	$(\text{PMe}_3)_2$	C ₇ H ₈	
	15	16	17	18	19	20	

Perkin-Elmer 283, Bruker IFS 25. Folgende Ausgangssubstanzen wurden nach Literaturangaben erhalten: PhAsCl₂ [32a], MeAsCl₂ [32b], ¹BuAsCl₂ [32c], Cp₂Zr(C₄Me₄) [14,33], M(CO)₅NCMe (M = Cr, W) [17], *cis*-W(CO)₄(HNC₅H₁₀)₂ [16], *cis*-W(CO)₄(Pⁱ-Pr₃)(NCMe) [17], [MeC₅H₄Mn(CO)₂(NO)]PF₆ [34], CpRu(PR₃)₂Cl [35], Cp^{*}Ru(PMe₃)₂Cl [36], Cp^{*}Ru(C₇H₈)Cl [37].

3.1. 1,2,3,4,5-Pentamethylarsol (3)

Eine Suspension von 3.30 g Cp₂Zr(C₄Me₄) (10.0 mmol) in 50 ml Hexan wird bei 20°C mit 1.61 g Methyl-dichlorarsan (10.0 mmol) versetzt und 30 min rühren gelassen. Ausgefallenes Zirconocendichlorid wird abfiltriert, das Solvens im Vakuum entfernt und der Rückstand in einer Kugelrohrapparatur bei 15 mbar destilliert. Ausbeute 1.86 g (94%), farbloses, luftempfindliches Öl.

3.2. 1-Tertiärbutyl-2,3,4,5-tetramethylarsol (4)

Darstellung wie oben, Reaktionszeit jedoch 24 h. Ausbeute 1.80 g (75%), farbloses, luftempfindliches Öl.

3.3. Arsol-pentacarbonylchrom- und wolfram-Komplexe 5–9

Eine Lösung von 2.0 mmol M(CO)₅NCMe und 2.0 mmol Arsol in 30 ml Ethanol wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert über Celite ab, engt auf ca. 2 ml ein und kühlt auf –20°C. Die ausgefallenen feinen Nadeln werden abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

5: Ausbeute 0.69 g (76%), blaßgelbes Kristallpulver, Schmp. 78°C. (Gef.: C, 50.68; H, 3.91. C₁₉H₁₇AsCrO₅ ber.: C, 50.46; H, 3.79%).

6: Ausbeute 0.63 g (81%), gelbe Kristalle, Schmp. 82°C. (Gef.: C, 42.90; H, 3.80. C₁₄H₁₅AsCrO₅ ber.: C, 43.10; H, 3.87%).

7: Ausbeute 0.86 g (74%), farblose Kristalle, Schmp. 92°C. (Gef.: C, 39.13; H, 2.93. C₁₉H₁₇AsO₅W ber.: C, 39.07; H, 2.93%).

8: Ausbeute 0.82 g (79%), farblose Kristalle. Schmp. 97°C. (Gef.: C, 32.26; H, 2.92. C₁₄H₁₅AsO₅W ber.: C, 32.21; H, 2.90%).

9: Ausbeute 0.88 g (78%), farblose Kristalle, Schmp. 85°C. (Gef.: C, 36.05; H, 3.60. C₁₇H₂₁AsO₅W ber.: C, 36.20; H, 3.75%).

3.4. Arsol-tetracarbonyl-piperidin-wolfram-Komplexe 10, 11

Eine Lösung von 0.56 g W(CO)₄(NHC₅H₁₀)₂ (1.20 mmol) in 20 ml Dichlormethan wird mit 1.50 mmol Arsol versetzt und 20 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird über Celite filtriert, das Filtrat auf 3 ml eingengt und das Produkt durch Zutropfen von

20 ml Hexan gefällt. Zur Reinigung wird aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert.

10: Ausbeute 0.33 g (43%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 132°C (Zers.). (Gef.: C, 42.89; H, 4.23; N, 1.91. C₂₃H₂₈AsNO₄W ber.: C, 43.08; H, 4.40; N, 2.18%).

11: Ausbeute 0.33 g (47%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 117°C (Zers.). (Gef.: C, 37.16; H, 4.55; N, 2.25. C₁₈H₂₆AsNO₄W ber.: C, 37.33; H, 4.52; N, 2.42%).

3.5. 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylarsol-tetracarbonyl-triisopropylphosphan-wolfram (12)

Eine Lösung von 0.80 g W(CO)₄(PⁱPr₃)NCMe (1.61 mmol) in 30 ml Methylcyclohexan wird mit 0.42 g (1.61 mmol) 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylarsol versetzt und 24 h bei 20°C rühren gelassen. Anschließend wird über Celite filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 0.72 g (62%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 118°C. (Gef.: C, 45.40; H, 5.48. C₂₇H₃₈AsO₄PW ber.: C, 45.27; H, 5.35%).

3.6. 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylarsol-(methylcyclopentadienyl)-carbonyl-nitrosylmangan-hexafluorophosphat (13)

Eine Suspension von 1.41 g [Cp^{*}Mn(CO)₂NO]PF₆ (3.86 mmol) in einem Gemisch aus 50 ml Methanol und 10 ml THF wird mit 1.00 g 1-Phenyl-2,3,4,5-tetramethylarsol (3.86 mmol) und 2 Tropfen Triethylamin versetzt und 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Aceton/Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 1.08 g (47%), orange-braunes Kristallpulver, Schmp. 130°C (Zers.). (Gef.: C, 41.92; H, 4.22; N, 2.27. C₂₁H₂₄AsF₆MnNO₂P ber.: C, 42.23; H, 4.05; N, 2.35%).

3.7. Pentamethylarsol-(methylcyclopentadienyl)-carbonyl-nitrosylmangan-hexafluorophosphat (14)

Eine Lösung von 0.40 g [Cp^{*}Mn(CO)₂NO]PF₆ (1.11 mmol) in 20 ml Aceton wird mit 0.22 g Pentamethylarsol (1.11 mmol) und 1 Tropfen Triethylamin versetzt, dabei tritt sofort eine lebhafte Gasentwicklung ein. Man läßt noch 30 min bei 20°C rühren, engt dann auf 5 ml ein, fällt mit 10 ml Ethanol, wäscht das Produkt mit Ether und trocknet im Vakuum. Ausbeute 0.52 g (88%), orange-braunes Kristallpulver, Schmp. 124°C (Zers.). (Gef.: C, 35.60; H, 4.29; N, 2.58. C₁₆H₂₂AsF₆MnNO₂P ber.: C, 35.91; H, 4.14; N, 2.62%).

3.8. Arsol-cyclopentadienyl-ruthenium-Komplexe 15–20

Eine Lösung von 0.50 mmol CpRuL₂Cl in 80 ml Methanol wird mit 0.50 mmol Arsol und 82 mg NH₄PF₆ (0.50 mmol) versetzt und 2 h bei 60°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 ml Dichlormethan aufge-

nommen und abfiltriert. Aus dem Filtrat wird das Produkt durch Zutropfen von Ethanol ausgefällt und aus Dichlormethan/Ethanol umkristallisiert.

15: Ausbeute 0.36 g (70%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 181°C (Zers.). (Gef.: C, 57.94; H, 4.70. $C_{50}H_{50}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 58.09; H, 4.87%).

16: Ausbeute 0.30 g (67%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 275°C (Zers.). (Gef.: C, 52.26; H, 4.70. $C_{39}H_{42}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 52.42; H, 4.74%).

17: Ausbeute 0.34 g (73%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 244°C (Zers.). (Gef.: C, 54.54; H, 4.97. $C_{42}H_{48}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 53.91; H, 5.17%).

18: Ausbeute 0.36 g (92%), orangefarbenes Kristallpulver, Schmp. 120°C (Zers.). (Gef.: C, 46.19; H, 5.33. $C_{30}H_{40}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 45.99; H, 5.15%).

19: Ausbeute 0.34 g (93%), blaßgelbes Kristallpulver, Schmp. 150°C (Zers.). (Gef.: C, 41.37; H, 6.65. $C_{25}H_{48}AsF_6P_3Ru$ ber.: C, 41.05; H, 6.61%).

20: Ausbeute 0.30 g (89%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 155°C (Zers.). (Gef.: C, 46.11; H, 5.72. $C_{26}H_{38}AsF_6PRu$ ber.: C, 46.50; H, 5.70%).

3.9. Reaktion der Pentamethylarsol-Komplexe 6 und 8 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

0.50 mmol Komplex wurden mit 1 ml Alkin versetzt, dabei wurde Gasentwicklung und Braunfärbung des Gemisches beobachtet. Nach 1 h wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 5 ml Diethylether bei 0°C aufgenommen. Dabei wurden nach Umkristallisation aus Chloroform/Hexan 0.10–0.11 g (80%–88%) farblose Kristalle, Schmp. 127°C (Lit.: 127.5–128.5°C [38]) erhalten, die anhand ihrer IR- und 1H -NMR-Spektren als Tetramethylphtalsäuredimethylester identifiziert wurden.

3.10. Reaktion von 19 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

80 mg 19 (0.11 mmol) wurden zusammen mit 1 ml des Alkins 3 h auf 80°C erwärmt. Danach wurde auf 0°C gekühlt, 10 ml Diethylether zugegeben und das ausgefallene Produkt aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute 45 mg (61%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 115°C (Zers.). (Gef.: C, 39.66; H, 5.99. $C_{22}H_{39}F_6O_4P_3Ru$ ber.: C, 39.12; H, 5.82%). 1H -NMR (d_6 -Aceton): 1.62 (vt, $N = 9.4$ Hz, PMe_3), 1.83 (t, $J(P-H)$ 2.8 Hz, C_5Me_5), 3.91 (s, OMe). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 10.4 (s, CCH_3), 19.8 (vt, $N = 35$ Hz, PCH_3), 53.7 (s, OCH_3), 91.9 (s, $-C\equiv C-$), 102.2 (s, CCH_3), 163.9 (s, CO_2Me). ^{31}P -NMR (d_6 -Aceton): 1.2 (s, PMe_3), -144.4 (sept., $J(P-F)$ 708 Hz, PF_6^-).

3.11. Reaktion von 6 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Methanol

0.20 g 6 (0.51 mmol) und 0.29 g Acetylendicarbonsäuredimethylester (2.04 mmol) wurden in 2 ml

Methanol 24 h bei 20°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol/Hexan 3:2 über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Die gelbe Zone enthält das Produkt. Ausbeute 0.15 g (64%), gelbes Öl. (Gef.: C, 35.12; H, 3.09. $C_{13}H_{13}AsCrO_{10}$ ber.: C, 34.23; H, 2.87%). IR (Hexan): 2067 (w), 1960 (s), 1949 (s) ($C\equiv O$), 1718 (w, $C=O$). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.97 (s, AsMe), 3.58 (s, AsOMe), 3.77, 3.84 (s, CO_2Me), 6.90 (s, CH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 20.8 (s, $AsCH_3$), 52.9 (s, CO_2CH_3), 55.0 (s, $AsOCH_3$), 130.2 (s, =CH), 132.1 (s, =CAs), 215.4 (s, $CrCO(eq)$), CO_2Me und $CrCO(ax)$ wegen zu geringer Intensität nicht detektiert.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert. Der Degussa AG danken wir für eine wertvolle Chemikalienspende.

Literatur

- 1 F. Mathey, J. Fischer und J.H. Nelson, *Struct. Bonding*, 55 (1983) 153; F. Mathey, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 149.
- 2 E.W. Abel und C. Towers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 814.
- 3 F. Mercier, L. Ricard und F. Mathey, *Organometallics*, 12 (1993) 98.
- 4 A.J. Ashe, J.W. Kampf und D.B. Puranik, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 197.
- 5 E. Bray, W. Hübel und E. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4406.
- 6 A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1982) 667.
- 7 D. Bhaduri, J.H. Nelson, C.L. Day, R.A. Jacobson, L. Solujic und E.B. Milosavljevic, *Organometallics*, 11 (1992) 4069.
- 8 E.W. Abel, N. Clark und C. Towers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1552.
- 9 E. Roman, A.M. Leiva, M.A. Casasempere, C. Charrier, F. Mathey, M.T. Garland und J.Y. LeMarouille, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 323.
- 10 A.J. Ashe III, S. Mahmoud, C. Elschenbroich und M. Wunsch, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 249; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 229.
- 11 G. Thiollet, F. Mathey und R. Poilblanc, *Inorg. Chim. Acta*, 32 (1979) L67; F. Nief, F. Mathey und L. Ricard, *J. Organomet. Chem.*, 384 (1990) 271.
- 12 W.A. Schenk und M. Stubbe, *J. Organomet. Chem.*, 450 (1993) C4.
- 13 W.A. Schenk und E. Voß, *J. Organomet. Chem.*, 467 (1994) 57.
- 14 P.J. Fagan und W.A. Nugent, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2310.
- 15 W. Buchner und W.A. Schenk, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 132.
- 16 D.J. Darensbourg und R.L. Kump, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 2680.
- 17 W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, 179 (1979) 253.
- 18 W.A. Schenk, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 195.
- 19 T.A. James und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 850.
- 20 H. Brunner und H. Schindler, *J. Organomet. Chem.*, 19 (1969) 135.

- 21 S.G. Davies, J.P. McNally und A.J. Smallridge, *Adv. Organomet. Chem.*, **30** (1990) 1.
- 22 A. Marinetti und F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 4484.
- 23 A. Marinetti und F. Mathey, *Organometallics*, **1** (1982) 1488.
- 24 A. Marinetti und F. Mathey, *Organometallics*, **3** (1984) 456.
- 25 F. Mathey, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 285; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 275.
- 26 M.I. Bruce und F.S. Wong, *J. Organomet. Chem.*, **210** (1981) C5; R.M. Bullock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 165.
- 27 D.A. Strauss, T.D. Tilley, A.L. Rheingold und S.J. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 5872; D.A. Strauss, S.D. Grumbine und T.D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 7801.
- 28 W.A. Schenk, U. Karl, M.R. Horn und S. Müssig, *Z. Naturforsch., Teil B*, **45** (1990) 239.
- 29 W.A. Schenk, P. Urban und E. Dombrowski, *Chem. Ber.*, **126** (1993) 679.
- 30 G. Huttner, H.D. Müller, P. Friedrich und U. Kölle, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 1254; H. Lang und U. Lay, *J. Organomet. Chem.*, **441** (1992) 389.
- 31 M.E. O'Neill und K. Wade, in G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. I, Pergamon, Oxford, 1982, S. 1.
- 32 (a) R.L. Barker, *J. Soc. Chem. Ind.*, **68** (1949) 289; (b) C.K. Banks, J.F. Morgan, R.L. Clark, E.B. Hattelid, F.H. Kahler, H.W. Paxton, E.J. Cagoe, R.J. Andres, B. Elpern, R.F. Coles, J. Lawhead und C.S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 927; (c) A. Tzschach und W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **336** (1965) 36.
- 33 S.C. Sendlinger, B.S. Haggerty, A.L. Rheingold und K.H. Theopold, *Chem. Ber.*, **124** (1991) 2453.
- 34 R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, S. 163.
- 35 M.I. Bruce, C. Hameister, A.G. Swincer und R.C. Wallis, *Inorg. Synth.*, **21** (1982) 78.
- 36 T.D. Tilley, R.H. Grubbs und J.E. Bercaw, *Organometallics*, **3** (1984) 274.
- 37 F.M. Conroy-Lewis und S.J. Simpson, *J. Organomet. Chem.*, **322** (1987) 221.
- 38 K. Chiba, E. Endo, T. Sakamoto, E. Sato, R. Fukuhara und T. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94** (1976) 2614.