

Carbonylmetall-Komplexe des Arsinoschwefeldiimid-Achtrings ${}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}{}^t\text{Bu}$

Max Herberhold* und Klaus Schamel

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 9. November 1987)

Abstract

The eight-membered heterocycle ${}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}{}^t\text{Bu}$ (**4**), which possesses a boat-like structure, can be incorporated into carbonylmetal complexes either as a monodentate or as a bidentate chelating ligand. The metal fragment is coordinated to the top of the boat-shaped ring system. The reactions of **4** with 16-electron complex fragments $\text{ML}_n(\text{THF})$ (generated photolytically in THF solution) lead to 1:1 adducts of the type $\text{ML}_n({}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}{}^t\text{Bu})$ where $\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$ (**5**), $\text{W}(\text{CO})_5$ (**6**), $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ (**7**) and $\text{CpRe}(\text{CO})_2$ (**8**); attempts to attach a second complex fragment ML_n to form a 2:1 adduct were unsuccessful.

Chelate complexes of the type $\text{M}(\text{CO})_4({}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}{}^t\text{Bu})$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**10**); Mo (**11**), W (**12**)) can be obtained from the reactions of **4** with the norbornadiene compounds $\text{M}(\text{CO})_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$, while $\text{Ni}(\text{CO})_2({}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}{}^t\text{Bu})$ (**13**) is accessible starting from $\text{Ni}(\text{CO})_4$. The complexes **5** and **6** are thermally and photochemically decarbonylated in solution to give the chelate complexes **10** and **12**, respectively. The IR, NMR and mass spectra of the new complexes are described.

Zusammenfassung

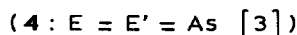
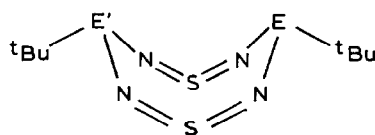
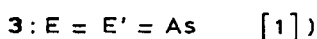
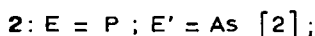
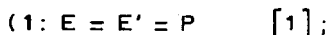
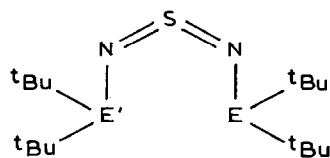
Der Achtring-Heterocyclus ${}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}{}^t\text{Bu}$ (**4**), der eine wannenförmige Struktur besitzt, kann entweder als einzähniger Ligand oder als zweizähniger Chelatligand in Carbonylmetall-Komplexe eingebaut werden. Das Metallfragment wird immer oberhalb des wannenförmigen Ringsystems koordiniert. Die Umsetzungen von **4** mit (photolytisch in THF-Lösung erzeugten) Komplexfragmenten $\text{ML}_n(\text{THF})$ führen zu 1:1-Addukten des Typs $\text{ML}_n({}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}{}^t\text{Bu})$ ($\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$ (**5**), $\text{W}(\text{CO})_5$ (**6**), $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ (**7**) und $\text{CpRe}(\text{CO})_2$ (**8**)). Versuche zur Anlagerung eines zweiten Komplexfragments ML_n zum 2:1-Addukt waren nicht erfolgreich.

Chelatkomplexe des Typs $\text{M}(\text{CO})_4({}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}{}^t\text{Bu})$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**10**), Mo (**11**), W (**12**)) lassen sich bei den Reaktionen von **4** mit den entsprechenden

Norbornadien-Verbindungen $M(\text{CO})_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ erhalten, während $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -($^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu}$) (**13**) ausgehend von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zugänglich ist. Die Komplexe **5** und **6** werden in Lösung sowohl thermisch als auch photochemisch zu den Chelatkomplexen **10** und **12** decarbonyliert. Die IR-, NMR- und Massenspektren der neuen Komplexe werden angegeben.

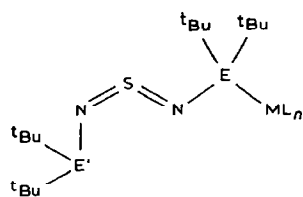
Einleitung

Wir untersuchen derzeit die Komplexbildung der – von uns erstmals dargestellten [1–3] – Phosphino- und Arsinoschwefeldiimide **1–4** mit ausgewählten Carbonylmetall-Verbindungen.

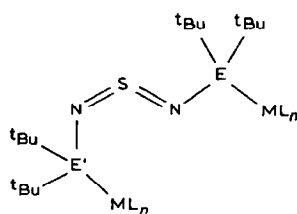
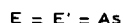
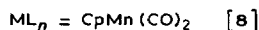
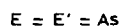
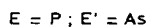
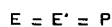
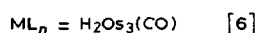


In einer Reihe von Arbeiten [4–7] konnte gezeigt werden, dass die bifunktionellen Di(*t*-butyl)phosphino- bzw. Di(*t*-butyl)arsino-Schwefeldiimide **1–3** erwartungsgemäss drei Typen von Komplexverbindungen (A,B,C) bilden [4]. Dabei kann das Schwefeldiimid, das im freien Zustand offenbar in der pseudocyclischen Konfiguration *Z,Z* vorliegt [5], unter Anlagerung eines oder zweier Komplexfragmente ML_n in die offene Konfiguration *Z,E* übergehen und dann entweder als einzähniger Ligand (Typ A) oder als zweizähniger Brückenligand (Typ B) fungieren. Nur im Falle sehr sperriger Komplexfragmente ML_n lässt sich das Schwefeldiimid in die energetisch ungünstige Konfiguration *E,E* zwingen, die für $\text{S}\{\text{NAs}(^t\text{Bu})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{11}\}_2$ erstmals anhand einer Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde [7]. In den Chelatkomplexen des Typs C liegt das Schwefeldiimid in der Konfiguration *Z,Z* vor.

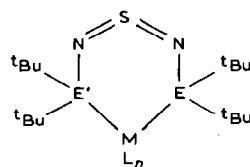
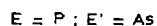
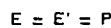
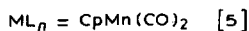
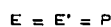
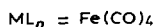
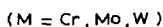
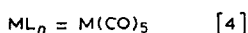
Bisher sind nur die Bis(phosphino)- bzw. Bis(arsino)-Schwefeldiimide $\text{R}_2\text{E}'(\text{NSN})\text{ER}_2$ (**1–3**) mit $\text{R} = t\text{-butyl}$ in Substanz bekannt und als Liganden verfügbar. Weitere Komplexverbindungen des Typs B können jedoch auf indirektem Wege erhalten werden, wenn Phosphankomplexe $\text{M}(\text{CO})_5[\text{R}_2\text{PCl}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{R} = \text{Ph}$ [9,10], Me [11]; $\text{M} = \text{Cr}, \text{R} = \text{Et}, ^i\text{Pr}, \text{Cy}$ [12]) und Arsankomplexe $\text{M}(\text{CO})_5[\text{R}_2\text{AsCl}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{R} = \text{Ph}, ^t\text{Bu}$ [12]) mit K_2SN_2 [13] im Molverhältnis 2/1 umgesetzt werden oder wenn Thionylamino-phosphan-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_5[\text{R}_2\text{PNSO}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ [9,11]) mit einer Base wie Kalium-*t*-butanolat reagieren. Mehrere Beispiele für solche indirekte Synthesen wurden von Chivers, Lensink und



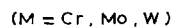
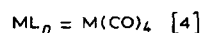
(A)



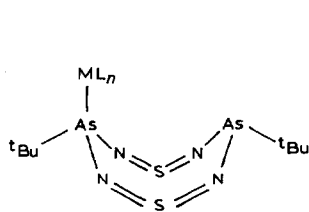
(B)



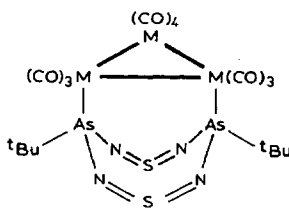
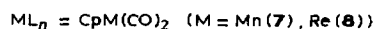
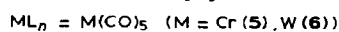
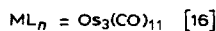
(C)



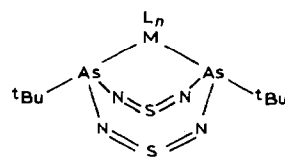
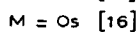
Richardson beschrieben [9–11,14]. Chelatkomplexe des Typs C sind in analoger Weise aus *cis*- $M(CO)_4(Ph_2PCl)_2$ ($M = Cr, Mo$) und K_2SN_2 zugänglich [10]. Im Gegensatz zu den Schwefeldiimiden $tBu_2E'(NSN)E^tBu_2$ (1–3), die als Liganden in drei Konfigurationen (*Z,Z*, *Z,E* und *E,E*) auftreten können, ist der Arsinoschwefeldiimid-Achtring $tBuAs(NSN)_2As^tBu$ (4) in seiner wannenförmigen Geometrie festgelegt [3], und beide Schwefeldiimid-Einheiten besitzen die *Z,Z*-Konfiguration. Bei der Komplexbildung muss das Metall daher oberhalb der Wanne angelagert werden. Es ist zu erwarten, dass 4 sowohl als einzähniger Ligand (Typ D) als auch als zweizähniger Chelatligand (Typ F) in Carbonylmetall-Komplexe eintreten kann. Als Brückenligand kann 4 nur fungieren, wenn sich beide Metallzentren oberhalb der Wanne anordnen lassen. Das ist zum Beispiel bei Dreikernclustern des Rutheniums und Osmiums der Fall, deren Komplexe mit 4 bekannt sind [15,16].



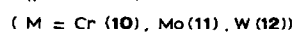
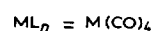
(D)



(E)



(F)



Für den Komplex $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu})$ liegt eine Röntgenstrukturanalyse [16] vor (Typ E). Über Komplexe der Typen D (5–8) und F (10–13) wird im folgenden berichtet.

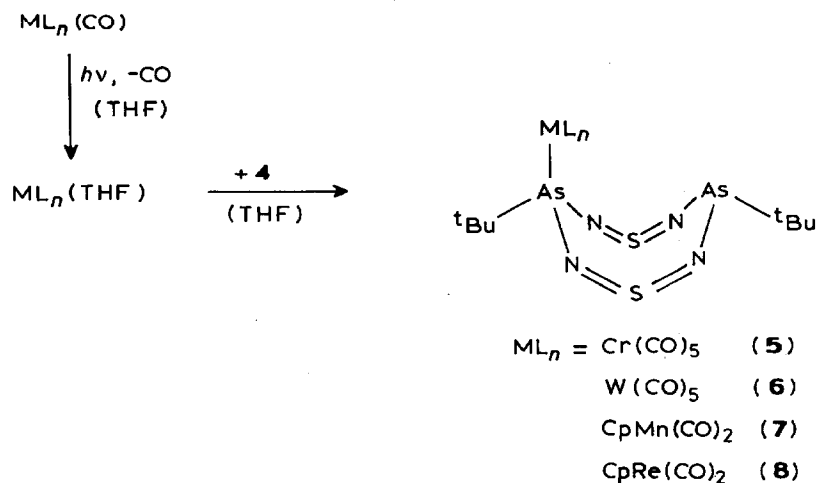
Die zu 4 analogen Achtringe, die anstelle eines oder beider Arsenatome Phosphor enthalten, sind bisher nicht bekannt.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung der Komplexe

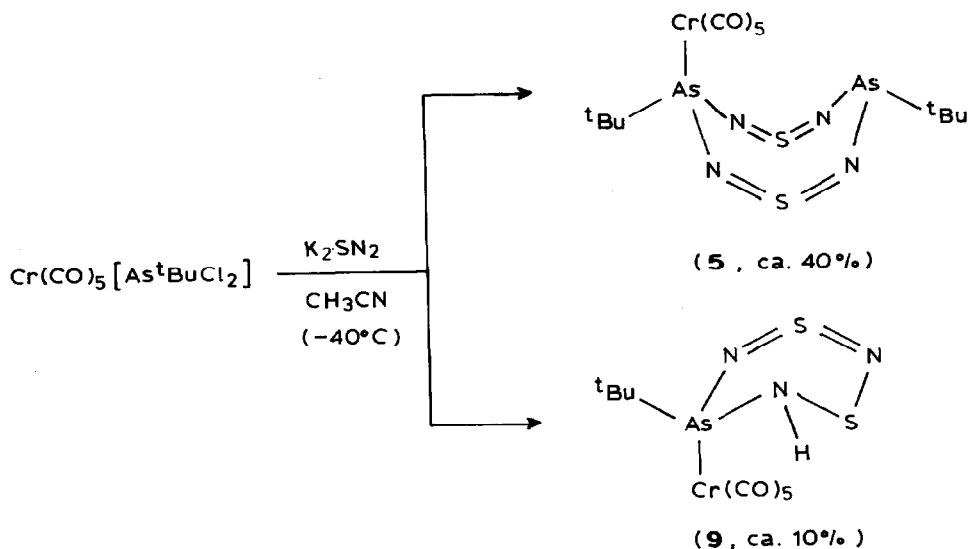
Verbindungen mit $^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu}$ (4) als einzähnigem Liganden (Typ D)

Bei der Photolyse der stabilen Carbonylmetall-Komplexe $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{CpRe}(\text{CO})_3$ ($\text{Cp} = \eta^5\text{-Cyclopentadienyl}$, C_5H_5) in THF-Lösung entstehen unter Photoeliminierung eines CO-Liganden koordinativ ungesättigte 16-Elektronen-Komplexfragmente, die durch das Donor-Solvens THF in der Lösung stabilisiert werden. Durch Zugabe des Liganden $^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu}$ (4) lassen sich bei Raumtemperatur 1:1-Addukte $4 \cdot \text{ML}_n$ des Typs D erhalten:



Es gelang nicht, mehr als ein Komplexfragment ML_n an den heterocyclischen Achtring 4 anzulagern. Dies hat offenbar sterische Gründe: So zeigt die Röntgenstrukturanalyse von 7, dass das Fragment $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ einen beträchtlichen Teil des Raumes oberhalb der Wanne von 4 ausfüllt [17]. Hinweise auf eine Umlagerung der Wanne 4 wurden nicht gefunden.

Auch der Versuch, einen Achtring mit zwei ML_n -Fragmenten direkt aus $\text{Cr}(\text{CO})_5[\text{As}(^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ und K_2SN_2 (1/1) aufzubauen, ergab nur den einkernigen Komplex 5; daneben entsteht der Komplex eines arsenhaltigen Sechsrings 9 [12].

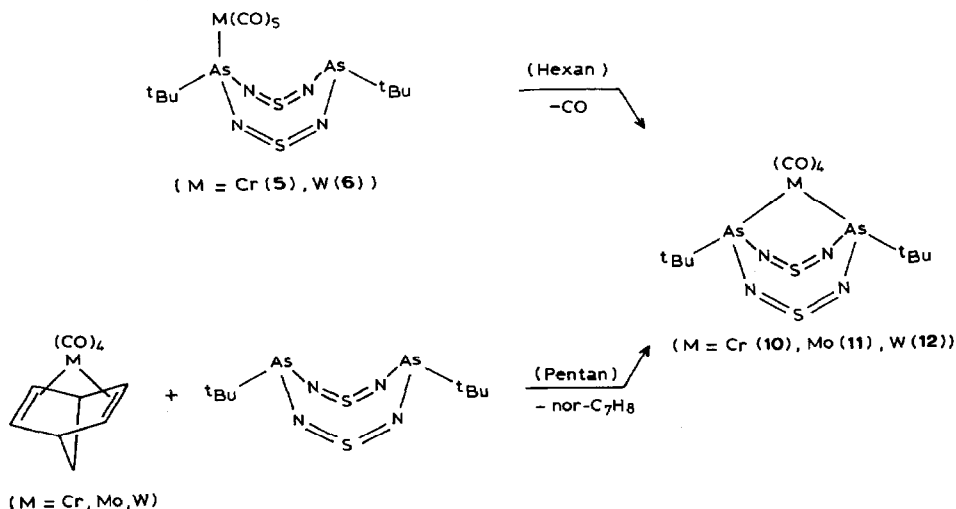


Verbindungen mit ${}^t\text{BuAs(NSN)}_2\text{As}^t\text{Bu}$ (4) als Chelatliganden (Typ F)

Die einkernigen Komplexe **5** und **6** gehen bei der Thermolyse oder Photolyse unter CO-Abspaltung in die ebenfalls einkernigen Chelatkomplexe des Typs F über. Besonders gute Ausbeuten an den Chelatkomplexen **10–12** (ca. 90%) werden erhalten, wenn die M(CO)_4 -Fragmente in Form der Norbornadien-Komplexe $\text{M(CO)}_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) eingesetzt werden. Ein analoger Komplex, $\text{Ni(CO)}_2({}^t\text{BuAs(NSN)}_2\text{As}^t\text{Bu})$ (**13**) entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Ni(CO)_4 auf Lösungen von **4**. Die Chelatkomplexe **10–13** bilden rote Kristalle. Für **10** und **13** liegen Röntgenstrukturanalysen [17] vor (vgl. [20*]).

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe

Die spektroskopischen Daten der Komplexe des Typs D (mit einzähnig-



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 5–8, die den Achtring-Heterocyclus ^tBuAs(NSN)₂-As^tBu (**4** ≡ L') als einzähnigen Liganden enthalten

	L' (4) [16]	Cr(CO) ₅ L' (5)	W(CO) ₅ L' (6)	CpMn(CO) ₂ L' (7)	CpRe(CO) ₂ L' (8)
IR (cm ⁻¹)					
ν(CO) ^a		2069w, 1959m, 1954vs	2076w, 1952vs	1955vs, 1900vs	1953vs, 1895vs
ν _{as} (NSN) ^b	1219vs, 1202vs	1230vs, 1209m	1228vs, 1207w	1220vs, 1205vs	1224vs, 1206vs
ν _s (NSN)	1079m, 1050m	1104w, 1077m	1107w, 1076m	1089w, 1065s	1092w, 1068s
¹ H-NMR (ppm) ^c					
As(C(CH ₃) ₃) ^d	1.23	1.25/1.33	1.25/130	1.24/1.28	1.21/1.24
Cp				4.31	4.80
¹³ C-NMR (ppm) ^e					
As(C(CH ₃) ₃)	24.8	25.07/25.34	24.9	25.2	24.9
As(C(CH ₃) ₃)	39.2	40.4	41.2	41.1	42.3
MAs(C(CH ₃) ₃)		51.0	49.3	49.2	47.7
Cp				81.4	82.7
CO		215.0/220.2 ^f	196.0/197.2 ^f	229.1	198.7
MS (m/e) ^g	384 (M ⁺)	576 (M ⁺)	708 (M ⁺) ^h	560 (M ⁺)	692 (M ⁺)

^a Pentan-Lösung. ^b KBr-Pressling. ^c In CDCl₃, Raumtemperatur, δ-Werte rel. int. TMS. ^d Alle Signale sind Singulett. ^e In CDCl₃, 0 °C, δ-Werte rel. int. TMS. ^f Axialer CO-Ligand, *trans*-ständig zu L. ^g Bezogen auf ¹⁸⁴W, ¹⁸⁷Re. ^h Felddesorptions-Massenspektrum.

koordiniertem Liganden **4**) sind in Tabelle 1, die der Chelatkomplexe des Typs F in Tabelle 2 zusammengestellt.

In den IR-Spektren wird im ν(CO)-Bereich (2110–1850 cm⁻¹) stets das erwartete Bandenmuster der terminalen CO-Liganden beobachtet. Im Bereich der Schwefeldi-

Tabelle 2

Spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 10–13, die den Achtring-Heterocyclus ^tBuAs(NSN)₂-As^tBu (**4** ≡ L') als Chelatliganden enthalten

	L' (4) [16]	Cr(CO) ₄ L' (10)	Mo(CO) ₄ L' (11)	W(CO) ₄ L' (12)	Ni(CO) ₂ L' (13)
IR (cm ⁻¹)					
ν(CO) ^a		2025m, 1945s 1930vs, 1920s	2037m, 1952s 1940vs, 1929s	2033m, 1945s 1932vs, 1921s	2035v, 1985vs
ν _{as} (NSN) ^b	1219vs, 1202vs	1160vs	1162vs	1164vs	1161vs
ν _s (NSN)	1079m, 1050m	1072m, 1053m	1073m, 1053m	1075m, 1057m	1065sh, 1045m
¹ H-NMR (ppm) ^c					
(C(CH ₃) ₃) ^d	1.23	1.41	1.37	1.33	1.34
¹³ C-NMR (ppm) ^e					
(C(CH ₃) ₃)	24.8	23.8	23.5	23.5	23.5
(C(CH ₃) ₃)	39.2	46.1	43.5	43.5	41.5
(CO)		216.6/225.3	205.8/214.4	197.9/204.0	194.7
MS (m/e) ^f	384 (M ⁺)	548 (M ⁺)	594 (M ⁺)	680 (M ⁺)	498 (M ⁺)

^a In Pentan-Lösung. ^b KBr-Pressling. ^c In CDCl₃, Raumtemperatur, δ-Werte rel. int. TMS. ^d Alle Signale sind Singulett. ^e In CDCl₃, 0 °C, δ-Werte rel. int. TMS. ^f Bezogen auf ⁵⁸Ni, ⁹⁸Mo, ¹⁸⁴W.

imid-Gerüstabsorptionen ($1250\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$) treten wie im freien Liganden **4** jeweils charakteristische Doppelbanden auf, die offenbar mit den NSN-Valenzschwingungen in Zusammenhang stehen. In Übereinstimmung mit den früheren Zuordnungen [16] wird die Doppelbande im Bereich von $1240\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ aufgrund ihrer Frequenzlage und ihrer hohen Intensität versuchsweise den $\nu_{as}(\text{NSN})$ -Schwingungen zugeschrieben. Diese Absorption ändert sich im Vergleich zum freien Achtring **4** (1219vs und 1202vs cm^{-1}) nur wenig, wenn ein einzelnes Komplexfragment ML_n angelagert wird (Tabelle 1, Komplexe **5–8**), und sie wird auch in den Triosmiumkomplexen $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu})$ (Typ **D**, 1236vs und 1209m cm^{-1}) und $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu})$ (Typ **E**, 1221s und 1200vs cm^{-1}) in ähnlicher Weise beobachtet. Es kann angenommen werden, dass die Geometrie des Achtring-Heterocyclus **4** in diesen Komplexen wenig beeinträchtigt ist; so beträgt der nicht-bindende $\text{As}\cdots\text{As}$ -Abstand, der als Gradmesser für die Wölbung des wannenförmigen Achtringes angesehen werden kann, im freien Liganden **4** $3.683(1)\text{ \AA}$ [3], in $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu})$ $3.878(2)\text{ \AA}$ [16] und in $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu})$ (**7**) $3.964(1)\text{ \AA}$ [17].

Dagegen wird bei den Chelatkomplexen **10–13** (Tabelle 2) im IR-Spektrum anstelle der Doppelbande eine sehr starke, verbreiterte Bande bei $1165\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ beobachtet; sie fällt mit einer lagekonstanten Absorption bei $1170\text{--}1165\text{ cm}^{-1}$ zusammen, die als *t*-Butyl-Absorption ($\rho_s(\text{CH}_3)$) angesehen wird. In den Verbindungen **10–13** ist der Achtring-Ligand stark komprimiert; der nichtbindende $\text{As}\cdots\text{As}$ -Abstand wurde im Bereich von $3.13\text{--}3.21\text{ \AA}$ gefunden [17]. Die zweite Doppelbande in den IR-Spektren im Bereich zwischen 1110 und 1040 cm^{-1} , die offenbar mit den $\nu_s(\text{NSN})$ -Schwingungen in Zusammenhang steht, wird wie beim freien Achtring-Heterocyclus (1079m und 1050m cm^{-1}) auch bei all seinen Komplexen beobachtet.

In den Massenspektren der Komplexe lässt sich stets das Molekölion (M^+) beobachten. Das EI-Massenspektrum von $\text{W}(\text{CO})_5(\text{}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu})$ (**6**) ist zwar mit dem des entsprechenden Chelatkomplexes **12** identisch; im FD-Massenspektrum von **6** tritt jedoch ausschliesslich das Molekölion bei $m/e\ 708$ (bez. auf ^{184}W), nicht aber das CO-ärmere Ion bei $m/e\ 680$ auf. Die Fragmentierung der Komplexe verläuft primär unter schrittweiser Abspaltung der CO-Liganden ($m/e\ 28$); danach wird Isobuten ($m/e\ 56$) aus den *t*-Butyl-Substituenten eliminiert. Bei der Fragmentierung des Ringsystems wird u.a. das Bruchstück der Masse $m/e\ 46$ (SN) gebildet. Der Nickelkomplex $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu})$ (**13**) spielt insofern eine Sonderrolle, als nach der primären Eliminierung der beiden CO-Liganden das Metall Nickel abgespalten wird und das restliche Fragmentierungsmuster dem des freien Achtring-Heterocyclus **4** entspricht.

Beschreibung der Versuche

Der als Ligand verwendete Arsinoschwefeldiimid-Achtring $\text{}^t\text{BuAs}(\text{NSN})_2\text{As}^t\text{Bu}$ (**4**) wurde nach publizierter Methode [3] aus K_2SN_2 und $\text{}^t\text{BuAsCl}_2$ in Acetonitril dargestellt. Die Carbonylmetall-Ausgangsverbindungen $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) und $\text{CpM}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) wurden durch Sublimation gereinigt. Die Norbornadien-Komplexe $\text{M}(\text{CO})_4(\text{nor-C}_7\text{H}_8)$ ($\text{M} = \text{Cr}$ [18], Mo [18], W [19]) konnten aus $\text{M}(\text{CO})_6$ durch thermische Substitution von CO-Liganden erhalten werden.

Die neuen Komplexverbindungen **5–13** wurden unter Argon als Schutzgas in

absoluten, Ar-gesättigten Lösungsmitteln synthetisiert. Die Photoreaktionen wurden mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanovia L-450 W) durchgeführt, der sich in einem wassergekühlten Lampenschacht aus Duranglas befand. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden Platten verwendet, die mit Merck Kieselgel 60 GF₂₅₄ beschichtet waren.

Für die spektroskopischen Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung: IR-Spektren: Perkin-Elmer 297; NMR-Spektren: JEOL FX 90Q, Bruker AC 300; Massenspektren: Finnigan MAT 8500 (Elektronenstoss-Ionenquelle, 70 eV).

Photoinduzierte Darstellung der Komplexe $ML_n(^iBuAs(NSN)_2As^iBu)$ ($ML_n = Cr(CO)_5$ (5), $W(CO)_5$ (6), $CpMn(CO)_2$ (7), $CpRe(CO)_2$ (8))

Eine Lösung von 3 mmol der jeweiligen Carbonylmetall-Stammverbindung $M(CO)_6$ ($M = Cr, W$) bzw. $CpM(CO)_3$ ($M = Mn, Re$) in 200 ml THF wurde 2 h (im Falle von $Cr(CO)_6$ 6 h) bestrahlt. Nach Zugabe von 2 mmol (768 mg) $^iBuAs(NSN)_2As^iBu$ (4) wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde zur Trockene gebracht, das verbliebene Ausgangsmaterial $M(CO)_6$ ($M = Cr, W$) bzw. $CpMn(CO)_3$ ($M = Mn, Re$) dann im Hochvakuum aus dem Rückstand absublimiert. Das Rohprodukt wurde in wenig CH_2Cl_2 gelöst und durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt. Abschliessend wurde bei $-30^\circ C$ aus Pentan kristallisiert.

$Cr(CO)_5(^iBuAs(NSN)_2As^iBu)$ (5), (Laufmittel Pentan). Gelbe, luftstabile Kristalle, Schmp. $108-110^\circ C$ (Zers.); Ausbeute 690 mg (60%). Gef.: C, 27.27; H, 3.13; N, 9.88. $C_{13}H_{18}As_2CrN_4O_5S_2$ (576.3) ber.: C, 27.09; H, 3.15; N, 9.72%.

$W(CO)_5(^iBuAs(NSN)_2As^iBu)$ (6), (Laufmittel Pentan). Gelbe, luftstabile Kristalle, Schmp. $131^\circ C$ (Zers.); Ausbeute 770 mg (54%).

$CpMn(CO)_2(^iBuAs(NSN)_2As^iBu)$ (7), (Laufmittel Pentan). Rote, luftstabile Kristalle, Schmp. $132^\circ C$ (zers.); Ausbeute 450 mg (40%). Gef.: C, 32.18; H, 4.22; N, 9.89; S, 11.1; $C_{15}H_{23}As_2MnN_4O_2S_2$ (560.3) ber.: C, 32.16; H, 4.14; N, 10.00; S, 11.45%.

$CpRe(CO)_2(^iBuAs(NSN)_2As^iBu)$ (8), (Laufmittel Cyclohexan / Dichlormethan (3 / 7)). Orange, luftstabile Kristalle, Schmp. $174^\circ C$ (Zers.); Ausbeute 320 mg (31%). Gef.: As, 21.4; N, 8.60; $C_{15}H_{23}As_2N_4O_2ReS_2$ (691.6) ber.: As, 21.67; N, 8.10%.

Darstellung von $M(CO)_4(^iBuAs(NSN)_2As^iBu)$ ($M = Cr$ (10), Mo (11), W (12))

Zu einer Lösung von 1 mmol Norbornadien-Komplex $M(CO)_4(nor-C_7H_8)$ in 50 ml Pentan wurden 384 mg (1 mmol) 4 gegeben. Nach längerem Rühren bei Raumtemperatur ($M = Cr$ und W jeweils 48 h, $M = Mo$ 12 h) wurde die rote Lösung zur Trockene gebracht und der Rückstand mit 50 ml Pentan extrahiert. Die rote Pentanlösung wurde auf ca. 10 ml eingengt und auf $-30^\circ C$ gekühlt. Dabei bildeten sich rote, luftbeständige Kristalle, die im Hochvakuum getrocknet wurden.

$Cr(CO)_4(^iBuAs(NSN)_2As^iBu)$ (10) dunkelrot, Schmp. $189^\circ C$ (Zers.); Ausbeute 490 mg (89%). Gef.: C, 27.21; H, 3.19, N, 10.34. $C_{12}H_{18}As_2CrN_4O_4S_2$ (548.3) ber.: C, 26.29; H, 3.31; N, 10.22%.

$Mo(CO)_4(^iBuAs(NSN)_2As^iBu)$ (11) rot, Schmp. $198-200^\circ C$ (Zers.); Ausbeute 540 mg (91%). Gef.: C, 24.40; H, 3.16, N, 9.16. $C_{12}H_{18}As_2MoN_4O_4S_2$ (592.2) ber.: C, 24.34; H, 3.06; N, 9.46%.

$W(CO)_4(^iBuAs(NSN)_2As^iBu)$ (12) rot, Schmp. $206-208^\circ C$ (Zers.); Ausbeute 470 mg (69%).

Darstellung von $Ni(CO)_2(^tBuAs(NSN)_2As^tBu)$ (13)

Eine orangefarbene Lösung von 192 mg (0.5 mmol) **4** in 20 ml THF wurde mit 0.39 ml (512 mg, 3 mmol) $Ni(CO)_4$ versetzt. Innerhalb 1 h färbte sich die Reaktionslösung dunkelrot. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann im Hochvakuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde in wenig Pentan aufgenommen und die Lösung zur Kristallisation auf $-30^\circ C$ gekühlt. Die Mutterlauge wurde abdekantiert und das Produkt **13** im Hochvakuum getrocknet. Rote, wenig luftbeständige Kristalle, Schmp. $112^\circ C$ (Zers.), Ausbeute 150 mg (60%).

Thermolyse von $M(CO)_5(^tBuAs(NSN)_2As^tBu)$ ($M = Cr$ (5), W (6))

Eine Lösung von 290 mg (0.5 mmol) **5** in 50 ml Cyclohexan wurde am Rückfluss gehalten, bis das Pentacarbonyl **5** im IR-Spektrum der Lösung vollständig verschwunden war (ca. 3 h). Anschliessend wurde das Solvens abgezogen und der Rückstand mit 30 ml Pentan eluiert. Bei Kühlung der eingeeengten Pentanlösung auf $-30^\circ C$ kristallisierten 240 mg $Cr(CO)_4(^tBuAs(NSN)_2As^tBu)$ (**10**) aus (88%).

In analoger Weise wurden 354 mg (0.5 mmol) **6** in Toluol als Lösungsmittel 20 h am Rückfluss erhitzt. Bei der Aufarbeitung kristallisierten aus der Pentanlösung bei $-30^\circ C$ nur 150 mg $W(CO)_4(^tBuAs(NSN)_2As^tBu)$ (**12**) aus (44%).

Photolyse von $M(CO)_5(^tBuAs(NSN)_2As^tBu)$ ($M = Cr$ (5), W (6))

Es wurde jeweils eine Lösung von 0.5 mmol **5** bzw. **6** in 200 ml THF in einem Schlenkrohr aus Duranglas 6 h bestrahlt. Die zunächst gelbe Lösung färbte sich dabei rot. Die THF-Lösung wurde dann über Na_2SO_4 (wasserfrei) filtriert und zur Trockene gebracht. Aus dem Rückstand konnte das jeweilige Tetracarbonyl $M(CO)_4(^tBuAs(NSN)_2As^tBu)$ ($M = Cr$ (**10**), W (**12**)) mit Pentan eluiert und durch Kühlen der Pentanlösung auf $-30^\circ C$ auskristallisiert werden. Dabei liessen sich 220 mg **10** (Ausbeute 80%) und 136 mg **12** (Ausbeute 40%) isolieren.

Dank

Wir sind Herrn Professor T. Chivers, Calgary (Canada), für Informationen über noch unveröffentlichte Ergebnisse (Refs. 10, 11, 14) sehr dankbar. Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen danken wir Herrn Prof. A. Gieren, Innsbruck (Österreich), und Herrn Dr. T. Hübner, München. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten unsere Untersuchungen dankenswerterweise durch Sach- und Personalmittel.

Literatur

- 1 M. Herberhold, W. Ehrenreich und K. Guldner, Chem. Ber., 117 (1984) 1999.
- 2 M. Herberhold, W. Ehrenreich, W. Bühlmeier und K. Guldner, Chem. Ber., 119 (1986) 1424.
- 3 A. Gieren, H. Betz, T. Hübner, V. Lamm, H. Herberhold und K. Guldner, Z. Anorg. Allg. Chem., 513 (1984) 160.
- 4 M. Herberhold, W. Bühlmeier, A. Gieren, T. Hübner, und J. Wu, J. Organomet. Chem., 321 (1987) 51.
- 5 M. Herberhold, W. Bühlmeier, A. Gieren und T. Hübner, J. Organomet. Chem., 321 (1987) 37.
- 6 W. Ehrenreich, M. Herberhold, G. Herrmann, G. Süss-Fink, A. Gieren und T. Hübner, J. Organomet. Chem., 294 (1985) 183.

- 7 A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner und G. Süss-Fink, Z. Anorg. Allg. Chem., 538 (1986) 21.
- 8 M. Herberhold und W. Bühlmeier, unveröffentlicht, vgl. Ref. 5; T. Hübner und A. Gieren, Z. Krist., 174 (1986) 95.
- 9 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, Organometallics, 5 (1986) 820.
- 10 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, J. Organomet. Chem., 325 (1987) 169.
- 11 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, Organometallics, 6 (1987) 1904.
- 12 M. Herberhold und K. Schamel, Publikation in Vorbereitung.
- 13 M. Herberhold und W. Ehrenreich, Angew. Chem., 94 (1982) 637; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21 (1982) 633; Angew. Chem. Suppl., (1982) 1346.
- 14 T. Chivers, C. Lensink und J.F. Richardson, Phosphorus Sulfur, 30 (1987) 189.
- 15 M. Herberhold, K. Schamel, G. Herrmann, A. Gieren, C. Ruiz-Pérez und T. Hübner, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- 16 A. Gieren, T. Hübner, M. Herberhold, K. Guldner und G. Süss-Fink, Z. Anorg. Allg. Chem., 544 (1987) 137.
- 17 A. Gieren, K. Hofer, T. Hübner, M. Herberhold und K. Schamel, Publikation in Vorbereitung.
- 18 H. Werner und A. Prinz, Chem. Ber., 100 (1967) 265.
- 19 R.B. King und A. Fronzaglia, Inorg. Chem., 5 (1966) 1837.
- 20 Über die zu **10** und **11** analogen Chelatkomplexe des phenylsubstituierten Arsinoschwefeldiimid-Achtrings, $M(CO)_4(PhAs(NSN)_2AsPh)$ ($M = Cr, Mo$) wurde vor kurzem berichtet: F. Edelmann, C. Spang, M. Noltemeyer, G.M. Sheldrick, N. Keweloh und H.W. Roesky, Z. Naturforsch. B, 42 (1987) 1107.