

Diphenylarsinoderivate des Maleinsäureanhydrids und verwandte Verbindungen. Kristall- und Molekülstruktur des 2,3-Bis(diphenylstibino)maleinsäureanhydrids

Dieter Fenske*, Heinz Teichert, Heinz Prokscha,
Werner Renz und Hermann J. Becher

Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Münster,
D-4400 Münster, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 16. Juli 1979. Angenommen 18. September 1979)

Diphenylarsinoderivatives of Maleic Acid Anhydride and Related Compounds. Crystal and Molecular Structure of 2,3-Bis(diphenylstibino)maleic Acid Anhydride

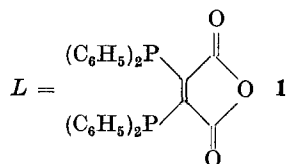
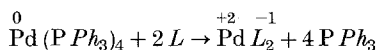
The unusual properties of bis(diphenylphosphino)maleic anhydride and similar ditertiary phosphines has prompted the synthesis of analogous arsines and stibines. Bis(diphenylarsino)maleic anhydride, -maleic thioanhydride and -*N*-methyl maleic imide, bis(diphenylstibino)maleic anhydride (**5**) and -maleic thioanhydride are obtained as crystalline yellow or red compounds by the reaction of the corresponding 2,3-dichloromaleic acid derivatives with diphenyl(trimethylsilyl)arsine and -stibine resp. The uv/vis spectra and characteristic i.r. bands of selected compounds are given and compared with those of the corresponding phosphines. The strong shift of $\nu_{C=C}$ to lower wavenumbers observed in all compounds has caused the determination of crystal and molecular structure of **5** by x-ray diffraction. Bond distances and angles are given. The complex formation of the new diarsine ligands has been examined by the preparation of Ni-, Cr- and Mo-carbonyl derivatives. As the first organyl-sulfane substituted maleic acid derivatives bis(phenylthio)maleic thioanhydride, -*N*-methyl-maleic imide and -maleic acid dimethylester are synthesized and described.

[Keywords: Bis(diphenylarsino)maleic acid, derivatives; Bis(diphenylstibino)maleic anhydride, synthesis, crystal structure; Bis(phenylthio)maleic acid, derivatives; Maleic acid derivatives, synthesis, molecular structure]

Einleitung

Das vor einigen Jahren von uns erstmals beschriebene Bis(diphenylphosphino)maleinsäureanhydrid **1** und seine im Fünfring durch —S—, —NCH₃—, —N(C₆H₅)— und —CH₂—substituierten Derivate bilden eine

Gruppe ditertiärer Phosphine, die sich gegenüber vergleichbaren difunktionellen Phosphenen wie *cis*-Bis(diphenylphosphino)ethylen durch einige ungewöhnliche Eigenschaften auszeichnen^{1,2}. Die genannten Verbindungen sind unerwartet farbig und können bei Zimmertemperatur reversibel zu Radikalanionen reduziert werden³. Unter bestimmten Voraussetzungen tritt diese Elektronenaufnahme bereits bei ihrer koordinativen Anlagerung durch Ligandenaustausch mit einem Metall(O)komplex ein^{4,5}, entsprechend der Reaktionsgleichung

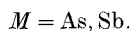
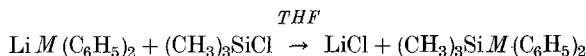
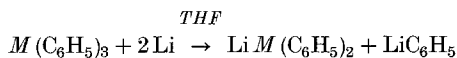


Um die Grundlagen für ein Verständnis dieser Eigenschaften zu erweitern, haben wir entsprechende Derivate mit Arsen, Antimon und Schwefel an Stelle von Phosphor dargestellt, über die hier berichtet wird.

Ergebnisse und Diskussion

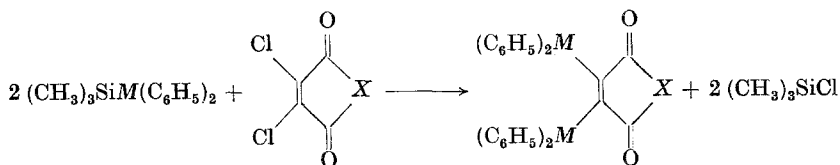
Die Liganden

Zur Synthese von Arsen- und Antimonanalogen von **1** bot sich die Umsetzung von Dichlormaleinsäureanhydrid mit Diphenyl(trimethylsilyl)arsin bzw. -stibin an. Zur Darstellung der letzteren wählten wir die im Prinzip bereits beschriebene Spaltung von Triphenylarsin bzw. -stibin mit Lithium⁶ und die anschließende Umsetzung mit Trimethylchlorsilan:



Dieser Weg zur Darstellung des während unserer Arbeiten noch nicht bekannten $(\text{CH}_3)_3\text{SiSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurde kürzlich auch von *Breunig* et al. beschritten⁷.

Diphenyl(trimethylsilyl)arsin bzw. -stibin wurden durch Destillation isoliert. Ihre Umsetzung mit Dichlormaleinsäureanhydrid und einigen seiner Derivate lieferte die gesuchten ditertiären Arsine bzw. Stibine:



$M = \text{As}$

$X = \text{O} : \mathbf{2}$

$\text{S} : \mathbf{3}$

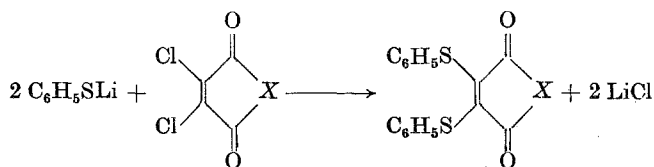
$\text{NCH}_3 : \mathbf{4}$

$M = \text{Sb}$

$X = \text{O} : \mathbf{5}$

$\text{S} : \mathbf{6}$

Überraschenderweise gelingt die analoge Darstellung von Organylsulfanderivaten des Maleinsäureanhydrids mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiSR}$ ($R = \text{C}_6\text{H}_5$, C_2H_5) nicht. Hier führte aber der Einsatz von Thiophenolaten zum Ziel:



$X = \text{S} : \mathbf{7}$

$X = \text{NCH}_3 : \mathbf{8}$

Die Verbindungen fallen in kristalliner Form an und sind gelb bzw. rot gefärbt. Ihre Absorptionsspektren zeigen im Bereich von 250–600 nm sehr breite, schlecht aufgelöste Banden. Als Beispiel sind in Abb. 1 die Meßergebnisse für **6** und als Vergleich dazu die für Dichlormaleinsäurethioanhydrid und sein Bis(diphenylphosphino)derivat wiedergegeben. Nur bei **7** und **8** ist die im Bereich um 400 nm auftretende Bande schärfer. Lage und Extinktionskoeffizient dieser Bande hängen offensichtlich mit der nur wenig gestörten Koplanarität der Atome $\text{M}_2\text{C}_4\text{O}_2\text{X}$ in den Verbindungen **1**–**8** zusammen, da eine stärkere Störung der ebenen Anordnung durch Öffnen des Fünfrings eine kräftige Verschiebung nach größeren Wellenzahlen und eine Intensitätsschwächung bewirkt⁸. Dieser bereits beim Vergleich von **1** und Bis(diphenylphosphino)maleinsäure-dimethylester gefundene Zusammenhang wird bei entsprechenden Sulfanderivaten bestätigt gefunden.

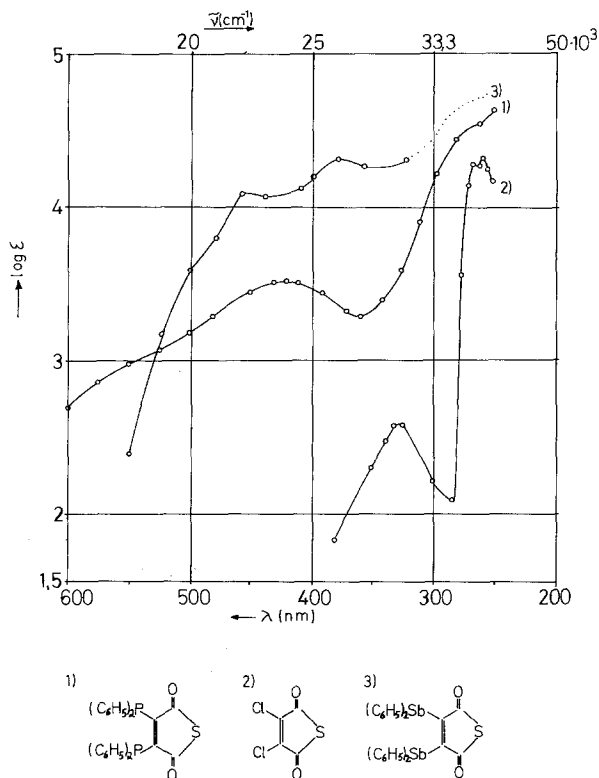
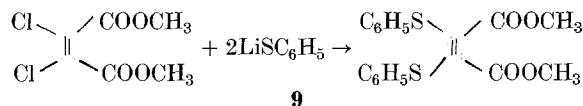


Abb. 1. Absorptionsspektren von **1**, **5** und 2,3-Dichlormaleinsäure-thioanhydrid bei 250–600 nm; Lösungen in CCl_4

Wir stellten dazu die bisher nicht bekannte Verbindung **9** aus Dichlormaleinsäure-dimethylester und Lithiumthiophenolat her:



Die Umsetzung ergibt ausschließlich das *cis*-Derivat, im Gegensatz zu der analogen Umsetzung mit metalliertem Diphenylphosphin, bei der eine Umlagerung vom Maleinsäure- zum Fumarsäurederivat eintritt⁸. Die energieärmste Bande liegt in **9** bei $29\,850\text{ cm}^{-1}$ gegenüber $22\,700$ bzw. $23\,900\text{ cm}^{-1}$ in den Verbindungen **7** und **8**.

Bei der Charakterisierung von **1** haben wir schon früher auf eine

Schwächung der C=C-Bindung im Maleinsäureanhydrid durch die Einführung der $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen hingewiesen². Wie die Zusammenstellung von $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ in den IR-Spektren der Verbindungen **2**–**8** und ihr Vergleich mit denen entsprechender Diphenylphosphino- und Dichlor-derivate zeigt, findet man bei den neuen Verbindungen das gleiche (Tab. 1). Die wesentlich weniger substituentenabhängigen $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ sind ebenfalls angegeben.

Tabelle 1. $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ und $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ in den IR-Spektren von Maleinsäureanhydridderivaten.
(ν in cm^{-1})

$ \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Y} \quad \quad \text{Y} \end{array} $			
Y	X	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
Cl	O	1620	1850/1750
PPh_2 1		1494	1834 1753
AsPh_2 2		1520	1835 1755
SbPh_2 5		1515	1816 1742
Cl	S	1592	1715/1685
PPh_2		1512	1765 1687
AsPh_2 3		1530	1745 1675
SbPh_2 6		1502	1705 1662
SPh 7		1524	1718 1678
Cl	NCH_3	1617	1790 1710
PPh_2		1536	1763 1690
AsPh_2 4		1537	1753 1689
SPh 8		1524	1718 1678

Die Erniedrigung von $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ beim Übergang vom Dichlormaleinsäureanhydrid bzw. -thioanhydrid und -*N*-methylimid zu den P-, As-, Sb- und S-Derivaten liegt zwischen 120 und 60 cm^{-1} , im Mittel bei $\sim 90\text{ cm}^{-1}$. Deutlich kleiner sind die Erniedrigungen von $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ in der Reihe mit S als Heteroatom im Fünfring, wo aber auch bereits beim Dichlormaleinsäure-thioanhydrid eine vergleichsweise niedrige $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ vorliegt. Beim Vergleich von $-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $-\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Derivat findet man $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ bei dem ersteren jeweils am höchsten. Im übrigen ist der Gang in den 3 Reihen mit dem Heteroatom $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NCH}_3$ nicht ganz einheitlich.

Als Ursache der bis zu 120 cm^{-1} erniedrigten $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ im phosphin-,

arsin- und stibinsubstituierten Maleinsäureanhydrid und seinen Derivaten sind zwei Einflüsse zu nennen:

a) Phosphor-, Arsen- und Antimonatome üben einen +I-Effekt aus und vergrößern die Abschirmung der effektiven Kernladung.

b) Diese Atome haben zugleich Akzeptoreigenschaften gegenüber den π -Elektronen der C=C-Bindung, — (d-Orbitaleffekt) —, wodurch

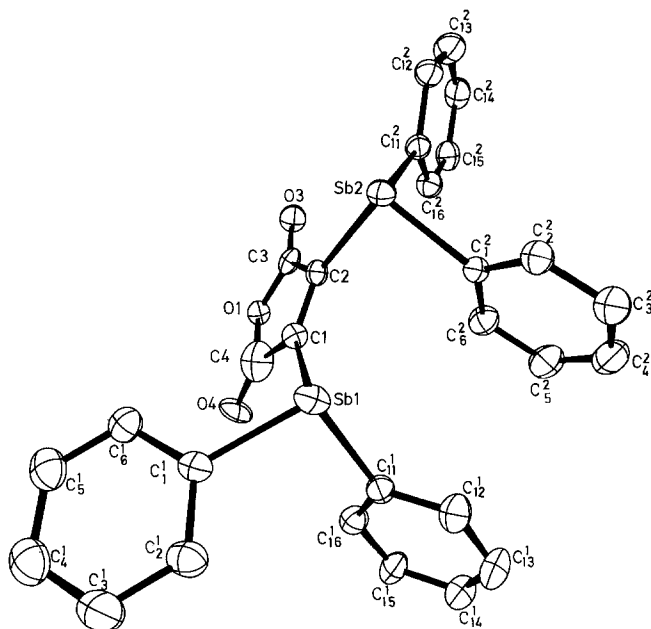


Abb. 2. Molekülstruktur von **5**

die π -Elektronendichte im Überlappungsbereich der Doppelbindung abnimmt.

Beide Einflüsse sollten die C=C-Valenzkraftkonstante erniedrigen. Da sie sich in der Reihe S, P, As, Sb nicht parallel ändern, ist auch die nicht gleichmäßig abgestufte Erniedrigung von $\nu_{C=C}$ verständlich, die im übrigen zumindest beim Vergleich von $-\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ und $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ auch durch sterische Faktoren bestimmt sein kann.

Um zu prüfen, ob sich die diskutierten Frequenzverschiebungen in den zugehörigen Bindungslängen äußern und um zugleich etwas über die Orientierung der Substituenten am Maleinsäureanhydrid zu erfahren, nahmen wir Kristallstrukturbestimmungen in Angriff.

Nach längeren Bemühungen zeigte sich, daß nur von der Antimonverbindung **5** unverzwilligte Einkristalle in der erforderlichen Quali-

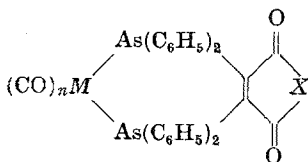
tät isoliert werden konnten. Gang und kristallographisches Ergebnis der Strukturbestimmung ist weiter unten erläutert. Abb. 2 gibt die gefundene Molekülgestalt in einer perspektivischen Darstellung wieder.

Das Maleinsäureanhydridgerüst ist erwartungsgemäß nahezu eben, mit Abweichungen der Atomlagen von maximal 2 pm aus der Ausgleichsebene. Die beiden Antimonatome sind in ihrer Umgebung nicht gleichwertig: Sb(1) liegt in der Ringebene, Sb(2) ragt 25 pm aus ihr heraus. Jedes Sb ist pyramidal an 3 C-Atome gebunden, doch sind die zu den Phenylringen führenden Sb—C-Bindungen nicht symmetrisch zu einer den Anhydridring senkrecht zur Ringebene halbierenden Fläche orientiert. Die Bindungslängen betragen von den beiden Sb-Atomen zu den C-Atomen der C=C-Bindung 216 bzw. 217 pm, zu denen der Phenylgruppen 213 bis 216 pm. Im Maleinsäureanhydridteil sind die C=C-Bindung mit 134 pm und die C=O-Bindungen mit 118 bzw. 119 pm normal lang. Die bei stark erniedrigtem $\nu_{C=C}$ eigentlich erwartete Vergrößerung des C=C-Abstandes ist nicht zu beobachten.

Faßt man $\nu_{C=C}$ als einigermaßen charakteristische Frequenz auf, so kann man aus einer Frequenzerniedrigung von $\sim 6\%$ eine Kraftkonstantenänderung von $\sim 10\%$ abschätzen. Nach empirischen Regeln über den Zusammenhang von Bindungslänge und zugehöriger Valenzkraftkonstante folgt hieraus eine Vergrößerung der Bindungslänge von 1–2%, die im vorliegenden Fall die Standardabweichung der gefundenen Abstände nur knapp überschreitet. $\nu_{C=C}$ erweist sich demnach in den hier beschriebenen Verbindungen im Vergleich zu der Bindungslänge als wesentlich empfindlicheres Kriterium der Substituenteneinflüsse.

Darstellung der Komplexe

Die diphenylarsinsubstituierten Maleinsäureanhydrid-, -thioanhydrid und -N-methylimidderivate **2**, **3** und **4** wurden auf ihre Eignung als Chelatliganden in Metall(O)-Komplexen untersucht. Die Darstellungsweise entsprach den bei unseren Komplexierungsreaktionen mit den Phosphoranalogen wie **1** angewandten Methoden^{1–4}. Die folgenden Komplexe wurden isoliert und charakterisiert:



$M = \text{Ni}, n = 2$

$M = \text{Cr}, n = 4$

$M = \text{Mo}, n = 4$

$X = \text{O}$

10

—

15

S

11

13

16

NCH_3

12

14

17

Alle Verbindungen sind braun gefärbt, bis auf **10**, das violett ist. Die Ausbeuten sind deutlich schlechter als bei den entsprechenden Komplexen mit phosphinanalogen Liganden. Eine Reinigung durch Umkristallisation bereitet wegen ungeklärter Zersetzungsreaktionen beim Auflösen der Verbindungen Schwierigkeiten. Daher wurden durchwegs die primären feinkristallinen Abscheidungen aus den Reaktionslösungen für die Charakterisierung der Verbindungen eingesetzt.

Die Umsetzung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit dem Arsinliganden **2** führte nicht zu dem erwarteten Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_4 \cdot L$, sondern nur zu nicht identifizierbaren Folgeprodukten. Ebenso blieben Versuche ergebnislos, durch Umsetzung von **2**, **3** und **4** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ Analoge zu den Komplexen vom Typ $\text{Co}(\text{CO})_3 \cdot L$ mit $L = \mathbf{1}$ und entsprechenden Thioanhydrid- und Imidderivaten zu erhalten, bei denen Kobalt durch Elektronenübertragung auf den Liganden zu Co^{+1} und der Ligand zum Radikalanion wird⁴. Mit den Arsinliganden fielen nur Gemische labiler Produkte an, deren Auftrennung und Charakterisierung nicht gelang. Sowohl die inneren Schwingungen der Carbonylliganden in **10**—**17** als auch $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ und $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ des komplexgebundenen Maleinsäureanhydridderivats stimmen mit den Beobachtungen an Komplexen mit den analogen Phosphinliganden überein. Dies belegt der folgende Vergleich von IR-Banden im Spektrum von **10** mit dem entsprechenden Phosphinkomplex (Messung am Kristallpulver, Nujolverreibung bzw. KBr-Preßling).

	$\nu(\text{CO})$		$\nu_{\text{C}=\text{O}}$		$\nu_{\text{C}=\text{C}}$
$\text{Ni}(\text{CO})_2 \cdot \mathbf{1}$	2010 s	1962 vs	1835 m	1766 s	1560 mw
10	2005 s	1948 s	1822 m	1760 s	1558 vw

Die kleinen Verschiebungen beim Übergang von der Phosphor- zur Arsenverbindung entsprechen der Erwartung. Eine Erklärung für die größere Reaktivität und Instabilität der Arsenkomplexe läßt sich daraus nicht ableiten.

Tabelle 2. Bindungslängen und Bindungswinkel in **5** (pm bzw. °)

Sb1—C1	217,1 (6)	C1—C2	133,8 (8)
Sb1—C ₁ ¹	214,8 (6)	C1—C4	151,3 (8)
Sb1—C ₁₁ ¹	213,2 (9)	C2—C3	149,5 (8)
Sb2—C2	216,0 (6)	C3—O3	119,5 (8)
Sb2—C ₁ ²	216,2 (6)	C4—O4	117,6 (8)
Sb2—C ₁₁ ²	215,5 (6)	C3—O1	138,2 (8)
		C4—O1	142,2 (8)

Tabelle 2 (Fortsetzung)

C1—Sb1—C ₁ ¹	96,1°	C2—Sb2—C ₁ ²	95,3°
C1—Sb1—C ₁₁ ¹	99,4°	C2—Sb2—C ₁₁ ²	99,0°
C ₁ ¹ —Sb1—C ₁₁ ¹	96,9°	C ₁ ² —Sb2—C ₁₁ ²	96,0°
Sb1—C1—C2	125,5°	C2—C3—O3	130,9°
Sb1—C1—C4	125,2°	C1—C4—O4	132,7°
Sb2—C2—C1	125,7°	C2—C3—O1	108,9°
Sb2—C2—C3	127,0°	C1—C4—O1	105,7°
C2—C1—C4	109,2°	O3—C3—O1	120,3°
C1—C2—C3	107,3°	O4—C4—O1	121,6°
		C3—O1—C4	108,9°

Tabelle 3. Lageparameter von 5

Name	x	y	z
SB2	—0,00748 (5)	0,13628 (2)	0,04372 (3)
SB1	—0,24000 (6)	0,14388 (2)	0,27827 (3)
C1	—0,0902 (7)	0,0702 (2)	0,2383 (4)
C2	—0,0109 (7)	0,0674 (2)	0,1562 (4)
C4	—0,0685 (8)	0,0122 (2)	0,2952 (5)
C3	0,0582 (7)	0,0064 (2)	0,1520 (4)
O1	0,0240 (5)	—0,0246 (1)	0,2365 (3)
O3	0,1312 (5)	—0,0167 (2)	0,0902 (3)
O4	—0,1072 (6)	—0,0037 (2)	0,3732 (3)
C ₃ ²	0,1019 (7)	0,2025 (2)	0,1483 (4)
C ₃ ³	0,0563 (9)	0,2605 (3)	0,1233 (5)
C ₃ ³	0,1291 (11)	0,3066 (3)	0,1820 (6)
C ₃ ³	0,2444 (10)	0,2954 (3)	0,2655 (6)
C ₃ ³	0,2829 (10)	0,2377 (4)	0,2924 (6)
C ₃ ³	0,2134 (9)	0,1900 (3)	0,2335 (5)
C ₂ ¹¹	0,2170 (7)	0,1123 (2)	—0,0155 (4)
C ₂ ¹²	0,2174 (8)	0,1202 (3)	—0,1190 (4)
C ₂ ¹³	0,3576 (10)	0,1082 (3)	—0,1637 (5)
C ₂ ¹⁴	0,4993 (9)	0,0870 (3)	—0,1049 (6)
C ₂ ¹⁵	0,4977 (9)	0,0795 (3)	—0,0006 (6)
C ₂ ¹⁶	0,3560 (8)	0,0924 (3)	0,0437 (5)
C ₁ ¹¹	—0,4189 (7)	0,0912 (3)	0,3432 (4)
C ₁ ¹²	—0,4822 (8)	0,0387 (3)	0,2978 (5)
C ₃ ¹³	—0,6049 (9)	0,0086 (3)	0,3389 (5)
C ₃ ¹⁴	—0,6745 (9)	0,0307 (4)	0,4215 (6)
C ₃ ¹⁵	—0,6129 (9)	0,0826 (4)	0,4657 (5)
C ₃ ¹⁶	—0,4839 (8)	0,1132 (3)	0,4263 (5)
C ₁ ¹¹	—0,1006 (8)	0,1695 (2)	0,4173 (4)
C ₁ ¹²	—0,0558 (10)	0,2285 (3)	0,4310 (6)
C ₁ ¹³	0,0300 (12)	0,2478 (3)	0,5208 (7)
C ₁ ¹⁴	0,0771 (10)	0,2088 (3)	0,5988 (6)
C ₁ ¹⁵	0,0350 (9)	0,1494 (3)	0,5875 (5)
C ₁ ¹⁶	—0,0539 (9)	0,1299 (3)	0,4968 (5)

Tabelle 4. *Temperaturfaktoren von 5*

Name	B11	B22	B33	B12	B13	B23
SB2	3,11 (2)	3,64 (2)	2,73 (2)	0,24 (2)	0,27 (1)	0,21 (1)
SB1	4,25 (3)	3,27 (2)	3,52 (2)	1,05 (2)	1,07 (2)	0,69 (1)
C1	2,88 (29)	2,89 (24)	3,31 (27)	0,29 (23)	0,24 (23)	0,47 (21)
C2	2,26 (28)	2,67 (24)	3,26 (26)	—0,02 (22)	0,06 (22)	0,01 (20)
C4	6,35 (39)	6,28 (36)	9,55 (46)	—0,02 (30)	0,04 (34)	0,31 (34)
C3	2,30 (29)	3,08 (26)	4,05 (30)	0,41 (23)	—0,79 (25)	—0,48 (23)
O1	3,32 (22)	2,62 (17)	4,44 (22)	0,45 (17)	0,69 (18)	—0,03 (16)
O3	4,39 (25)	4,02 (22)	5,04 (25)	0,63 (20)	1,44 (21)	—1,27 (19)
O4	6,30 (30)	4,52 (23)	3,65 (20)	0,04 (21)	2,15 (21)	1,78 (18)
C _{1/2} ¹³	3,30 (32)	3,44 (28)	2,72 (26)	—0,45 (25)	0,45 (24)	—0,04 (21)
C _{1/3} ^{3/2}	5,63 (44)	3,36 (29)	4,06 (32)	—0,07 (30)	1,08 (31)	—0,08 (25)
C _{1/3} ^{3/2}	7,43 (54)	3,70 (33)	5,08 (41)	—0,08 (35)	1,26 (39)	—0,13 (29)
C _{1/3} ^{3/2}	5,70 (48)	5,11 (42)	5,50 (43)	—0,68 (37)	0,86 (37)	—1,51 (34)
C _{1/3} ^{3/2}	5,22 (42)	5,77 (48)	3,14 (30)	—0,33 (20)	0,93 (40)	—0,46 (30)
C _{1/3} ^{3/2}	3,95 (37)	4,83 (36)	4,15 (35)	—0,21 (31)	—0,19 (30)	—0,37 (28)
C _{1/3} ^{3/2}	3,55 (31)	3,20 (30)	3,13 (30)	—0,34 (36)	0,92 (31)	—0,46 (29)
C _{1/3} ^{3/2}	4,30 (31)	4,92 (32)	3,17 (31)	—0,38 (36)	1,09 (32)	—0,31 (30)
C _{1/3} ^{3/2}	5,07 (41)	6,96 (48)	4,37 (30)	—0,46 (40)	1,69 (30)	—0,78 (31)
C _{1/3} ^{3/2}	4,67 (40)	5,22 (41)	5,77 (44)	—0,53 (36)	2,30 (30)	—1,05 (30)
C _{1/3} ^{3/2}	4,07 (31)	4,49 (32)	6,26 (46)	—0,23 (36)	0,99 (32)	—0,02 (20)
C _{1/3} ^{3/2}	3,49 (36)	4,89 (32)	3,98 (34)	0,06 (30)	0,30 (26)	0,16 (25)
C _{1/3} ^{3/2}	2,74 (29)	4,40 (30)	2,92 (24)	0,97 (24)	0,18 (22)	0,51 (21)
C _{1/3} ^{3/2}	3,09 (31)	4,98 (33)	3,81 (30)	0,31 (27)	—0,55 (25)	0,44 (25)
C _{1/3} ^{3/2}	3,50 (36)	6,32 (42)	5,18 (37)	—0,12 (32)	—0,33 (30)	1,52 (32)
C _{1/3} ^{3/2}	3,50 (36)	8,67 (53)	4,69 (38)	—0,15 (37)	—0,10 (31)	1,41 (36)
C _{1/3} ^{3/2}	4,15 (39)	9,27 (55)	4,04 (34)	0,78 (40)	0,81 (31)	0,12 (35)
C _{1/3} ^{3/2}	3,71 (35)	5,71 (37)	4,21 (32)	0,91 (30)	0,78 (28)	—0,05 (29)
C _{1/3} ^{3/2}	3,41 (31)	2,89 (24)	4,03 (29)	0,32 (24)	1,00 (25)	—0,21 (21)
C _{1/3} ^{3/2}	6,63 (47)	3,36 (30)	5,83 (41)	—0,27 (31)	1,30 (36)	0,06 (28)
C _{1/3} ^{3/2}	7,86 (56)	3,68 (31)	7,71 (52)	—1,20 (35)	1,51 (44)	—1,54 (33)
C _{1/3} ^{3/2}	6,24 (47)	4,39 (35)	5,84 (42)	—0,51 (34)	0,97 (36)	—1,26 (31)
C _{1/3} ^{3/2}	4,97 (39)	4,14 (32)	5,13 (36)	—0,29 (29)	—0,02 (31)	—1,17 (27)
C _{1/3} ^{3/2}	4,76 (37)	3,58 (28)	4,15 (31)	—0,00 (28)	0,76 (28)	—0,28 (23)

Kristallstrukturbestimmung von 5

Die röntgendiffraktometrischen Messungen erfolgten an einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P1 mit Mo- K_α -Strahlung. Datensammlung nach ω -scan, $2\theta_{\max} = 55^\circ$; Absorptionskoeffizient $22,7 \text{ cm}^{-1}$.

Von 4282 gemessenen Reflexen wurden 3308 mit $I \geq 1,96\sigma(I)$ ausgewertet. Wir bestimmten die folgenden kristallographischen Daten:

Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle: $a = 818,5(1)$;

$b = 2259,9(5)$; $c = 1330,1(2)$ pm; $\beta = 96,99(2)^\circ$; Raumgruppe $P2_1/n$; Zellbesetzung $Z = 4$.

Aus der Struktur berechnete Dichte $D = 1,76$ g ccm $^{-1}$; $D_{\text{exp}} = 1,78$ g ccm $^{-1}$.

Pattersonsynthesen führten auf die Antimonlagen; mit anschließenden Strukturfaktor- und *Fourier*-Rechnungen konnte die Struktur gelöst werden. Dabei wurden die Wasserstofflagen aus derjenigen der zugehörigen Kohlenstoffatome berechnet und nicht verfeinert. Alle übrigen Lagen wurden anisotrop verfeinert. Resultierende R -Werte $R_1 = 0,041$, $R_2 = 0,043$ bei 3308 Reflexen.

Die Ortsparameter- und Temperaturfaktoren sind in Tab. 3 und 4 angeführt.

Tabelle 2 enthält die gefundenen Bindungslängen der in Abb. 2 gezeichneten Molekülstruktur. Nicht angegeben wurden die C—C-Abstände und C—C—C-Winkel in den 4 Phenylringen, die alle normale Werte (138—141 pm bzw. 118—122°) hatten.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Stickstoff ausgeführt. IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer, Model 457 (KBr, sofern nicht anders vermerkt). ^1H -NMR-Spektren: Varian A60. Massenspektren: Atlas CH4.

Diphenyl(trimethylsilyl)arsin

100 g (0,33 mol) Triphenylarsin werden in 100 ml Tetrahydrofuran (*THF*) mit 5 g (0,72 mol) Lithium unter Eiskühlung umgesetzt. Die Reaktion springt rasch an, wobei sich die Lösung tiefrot färbt. Kommt sie zum Stillstand, läßt man vorübergehend auf 25 °C erwärmen, kühlt dann erneut auf 0 °C und tropft 100 ml Trimethylchlorsilan zu. Nach Filtration vom ausgeschiedenen LiCl und Abdampfen des Tetrahydrofurans destilliert man im Vakuum. Nach einer Fraktion von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ geht Diphenyl(trimethylsilyl)arsin bei 125 °C/0,3 Torr über. Ausb. 90%.

^1H -NMR: C_6H_5 $\tau = 2,9$ — $2,3$ (m, 10 H); CH_3 $\tau = 10,1$ (s, 9 H).

MS: $m/e = 302$ (Molekül-Ion) und Fragmente.

Diphenyl(trimethylsilyl)stibin

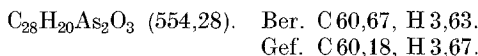
200 g (0,566 mol) Triphenylstibin und 7,8 g (1,30 mol) in dünne Scheiben geschnittenes Lithium werden bei 0 °C in 800 ml *THF* unter Rühren umgesetzt. Erst nach 3 Tagen hat das Lithium nahezu vollständig abreagiert. 1,3 mol Trimethylchlorsilan werden unter Kühlung zugesetzt. Nach Abfiltration eines dunkel gefärbten Niederschlags wird das Filtrat wie vorstehend beschrieben destilliert. Nach Vorfraktionen von $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_5$ und $\text{Sb}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ geht bei 126—136 °C/0,5 Torr Diphenyl(trimethylsilyl)stibin mit etwas Triphenylstibin verunreinigt über. Reinigung durch erneute Destillation bei 126—128 °C/0,5 Torr. Ausb. ~ 40%.

^1H -NMR: C_6H_5 $\tau = 1,50$ — $2,20$ (m, 10 H), $\tau = 9,98$ (s, 9 H).

MS: $m/e = 348$ (Molekül-Ion) und Fragmente.

2,3-Bis(diphenylarsino)maleinsäure-anhydrid (2)

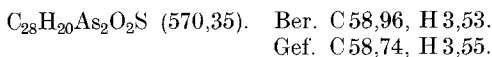
Zu 6,6 g (0,04 mol) 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid in 100 ml Ether werden bei 0 °C 24 g (0,08 mol) Diphenyl(trimethylsilyl)arsin getropft. Erst nach vollständiger Zugabe des Arsins fällt aus der gelbrot gewordenen Lösung **2** als gelber Niederschlag. Nach einer Filtration und Waschen mit *n*-Hexan erhält man 14,3 g **2** = 65% Ausbeute, bei langsamer Ausscheidung als nadelige Kristalle. Schmp. 129 °C.



MS: m/e = 554 (Molekül-Ion) und Fragmente.

2,3-Bis(diphenylarsino)maleinsäure-thioanhydrid (3)

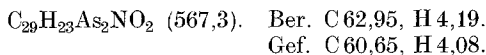
Analog zu **2** aus 18 g (0,1 mol) Dichlormaleinsäure-thioanhydrid und 60 g (0,2 mol) Diphenyl(trimethylsilyl)arsin. Rote nadelförmige Kristalle. Ausb. 55%; Schmp. 126 °C.



MS: m/e = 570 (Molekül-Ion) und Fragmente.

2,3-Bis(diphenylarsino)-N-methylmaleinimid (4)

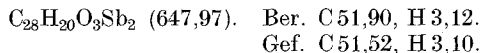
Analog zu **2** aus 7,2 g (0,04 mol) 2,3-Dichlor-*N*-methylmaleinimid und 24 g (0,08 mol) Diphenyl(trimethylsilyl)arsin. Gelbe Kristalle. Ausb. 11,3 g = 50%; Schmp. 110 °C.



MS: m/e = 567 (Molekül-Ion) und Fragmente.

2,3-Bis(diphenylstibino)maleinsäure-anhydrid (5)

Analog zu **2** aus 5,01 g (0,03 mol) Dichlormaleinsäure-anhydrid in 10 ml Ether und 20,9 g (0,06 mol) Diphenyl(trimethylsilyl)stibin. Reaktionszeit bei 0 °C 24 h. Eine Ausscheidung wird nicht beobachtet. Die nach Abdampfen des Ethers hinterbleibende ölige Phase wird in wenig Ether aufgenommen und bei –10° mehrere Tage belassen. Dabei kristallisiert als Nebenprodukt entstandenes Tetraphenyldistibin (3 g) aus. Aus dem Filtrat fällt man durch Zugabe von *n*-Hexan **5** in Form gelber Kristalle. Ausb. 6,8 g = 35%.

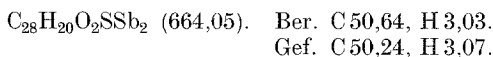


MS: Isotopenverteilung des Molekülions

m/e :	646	647	648	649	650	651	652
Ber. [%]	23,74	7,56	36,75	11,43	15,19	4,44	0,74
Gef. [%]	23,87	6,68	37,75	11,14	15,64	4,04	0,69

2,3-Bis(diphenylstibino)maleinsäure-thioanhydrid (6)

Analog zu **5** aus 1,83 g (0,01 mol) 2,3-Dichlormaleinsäure-thioanhydrid und 7 g (0,02 mol) des Silylstibins. Ausb. 1,2 g = 20%, rote Kristalle.

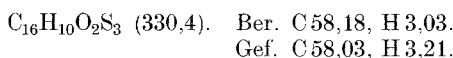


MS: Isotopenverteilung des Molekülions

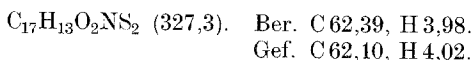
<i>m/e</i> :	662	663	664	665	666	667	668
Ber. [%]	22,60	7,37	36,01	11,46	16,04	4,80	1,35
Gef. [%]	23,89	8,22	36,16	10,87	15,55	4,05	1,26

2,3-Bis(phenylthio)maleinsäure-thioanhydrid (7)

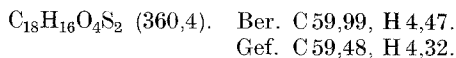
0,047 mol *n*-Butyllithium wird bei 0° als Etherlösung zu 5,2 g (0,047 mol) Thiophenol, ebenfalls in Ether gelöst, gegeben. Nach Abklingen der Butanentwicklung gibt man diesen Ansatz vollständig zu 5 g (0,047 mol) Dichlormaleinsäure-thioanhydrid in auf 0°C gekühltem Ether, wobei die Farbe von gelb nach rot-braun umschlägt. Man rührt noch 4 h, läßt auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert von der ausgeschiedenen festen Phase ab. Diese wird noch zweimal mit Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden eingeeengt. Dabei kristallisiert **7** in Form tiefroter Kristalle aus. Ausb. 6,1 g = 68%; Schmp. 88° nach Umkristallisation aus Ether.

*2,3-Bis(phenylthio)-N-methylmaleinimid (8)*

Analog zu **7** aus 0,03 mol *n*-Butyllithium und 2,7 g (0,015 mol) 2,3-Dichlor-N-methylmaleinimid. Ausb. 55%, gelbe säulenförmige Kristalle; Schmp. 102°C.

*2,3-Bis(phenylthio)maleinsäure-dimethylester (9)*

Durch Reaktion von 21,2 g (0,1 mol) Dichlormaleinsäure-dimethylester und 0,2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{SLi}$ (aus 0,2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ und 0,2 mol Butyllithium) in Ether. Ausb. 24 g = 68%; Schmp. 106°C.

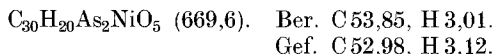


$^1\text{H-NMR}$: C_6H_5 τ = 2,6 (m, 10 H); CH_3 τ = 6,56 (s, 6 H).

[2,3-Bis(diphenylarsino)maleinsäure-anhydrid]dicarbonylnickel(0) (10)

1,38 g (2,5 mmol) **2** und 0,43 g (2,5 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ werden in Ether umge-

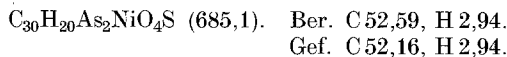
setzt. Die Lösung verfärbt sich rasch von rot nach braun. Nach 20 min ist die CO-Entwicklung beendet. Ausb. 25%, violette Kristalle.



IR: $\nu_{(\text{CO})}$ (Carbonylligand): 2005, 1948 cm^{-1} .

[2,3-Bis(diphenylarsino)maleinsäure-thioanhydrid]dicarbonyl-nickel(0) (**11**)

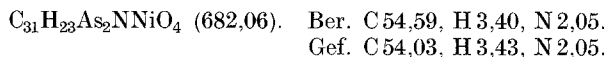
Analog zu **10** aus 0,34 g (2 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 1,14 g (2 mmol) **3**. Ausb. 30%, braune Kristalle.



IR: $\nu_{(\text{CO})}$ (Carbonylligand): 2018, 1950 cm^{-1} .

[2,3-Bis(diphenylarsino)-N-methylmaleinimid]dicarbonyl-nickel(0) (**12**)

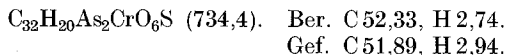
Analog zu **10** aus 0,51 g (3 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 1,7 g (3 mmol) **4**. Ausb. 35%, braune Kristalle.



IR: $\nu_{(\text{CO})}$ (Carbonylligand): 2020, 1955 cm^{-1} .

[2,3-Bis(diphenylarsino)maleinsäure-thioanhydrid]tetracarbonyl-chrom(0) (**13**)

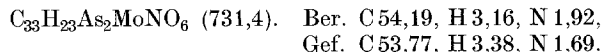
0,4 g (1,8 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 100 ml THF gelöst und bis zur Abspaltung von 1,8 mmol CO mit einer Hg-Hochdrucklampe bestrahlt. Die gelb gefärbte Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ versetzt man mit 1,03 g (1,8 mmol) **3**. Dabei wird die Lösung rot. Nach erneuter Bestrahlung schlägt die Farbe nach braun um. Das Lösungsmittel dampft man im Vakuum ab und kristallisiert den Rückstand aus Ether/Dichlormethan um. Ausb. 40%, braune Kristalle.



IR: $\nu_{(\text{CO})}$ (Carbonylligand): 2005, 1907, 1892, 1872 cm^{-1} .

[2,3-Bis(diphenylarsino)-N-methylmaleinimid]tetracarbonyl-chrom(0) (**14**)

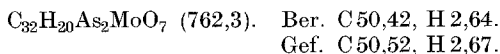
Analog zu **13** aus 0,33 g (1,5 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 0,85 g (1,5 mmol) **4**. Ausb. 45%, braune Kristalle.



IR: $\nu_{(\text{CO})}$ (Carbonylligand): 2005, 1905, 1895, 1876 cm^{-1} .

[2,3-Bis(diphenylarsino)maleinsäureanhydrid]tetracarbonyl-molybdän(0) (**15**)

2 g (6,7 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_4 \cdot \text{Norbornadien}$ in 60 ml Ether versetzt man mit 3,7 g (6,7 mmol) **2**, gelöst in 20 ml Dichlorethan. Nach kurzer Zeit fällt **15** als kristalliner brauner Niederschlag aus. Ausb. 45%.



IR: $\nu_{(\text{CO})}$ (Carbonylligand): 2022, 1932, 1897 cm^{-1} .

[2,3-Bis(diphenylarsino)maleinsäure-thioanhydrid]tetracarbonyl-molybdän(0)
(16)

Analog zu **15** aus 1 g (3,3 mmol) $\text{Mo(CO)}_4 \cdot \text{Norbornadien}$ und 1,9 g (3,3 mmol) **3**. Ausb. 50%, braune Kristalle.

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{As}_2\text{MoO}_6\text{S}$ (778,4). Ber. C 49,38, H 2,59.

Gef. C 49,19, H 2,57.

IR: $\nu_{(\text{CO})}$ (Carbonylligand): 2018, 1918, 1903, 1884 cm^{-1} .

[2,3-Bis(diphenylarsino)-N-methylmaleinimid]tetracarbonyl-molybdän(0) (17)

Analog zu **15** aus 1 g (3,3 mmol) $\text{Mo(CO)}_4 \cdot \text{Norbornadien}$ und 1,89 g (3,3 mmol) **4**. Ausb. 80%, braune Kristalle.

$\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{As}_2\text{MoNO}_6$ (775,3). Ber. C 51,12, H 2,99, N 1,81.

Gef. C 50,95, H 2,99, N 1,66.

IR: $\nu_{(\text{CO})}$ (Carbonylligand): 2025, 1918, 1895 cm^{-1} .

Literatur

- ¹ D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. **107**, 117 (1974).
- ² D. Fenske und H. J. Becher, Chem. Ber. **108**, 2115 (1975).
- ³ M. Heymann, Dissertationen der math.-naturwiss. Fakultät der Universität Münster in Referaten, Heft **85**, S. 15 (1979).
- ⁴ D. Fenske, Chem. Ber. **112**, 363 (1979).
- ⁵ W. Bensmann, Dissertationen der math.-naturwiss. Fakultät der Universität Münster in Referaten, Heft **82**, S. 19 (1978); D. Fenske und W. Bensmann, Angew. Chem. **91**, 754 (1979).
- ⁶ D. Wittenberg und H. Gilman, J. Org. Chem. **23**, 1063 (1958).
- ⁷ H. J. Breunig und T. P. Knobloch, Z. anorg. allg. Chem. **446**, 119 (1978).
- ⁸ H. J. Becher, W. Bensmann, D. Fenske und B. Pfennig, Mh. Chem. **109**, 1023 (1978).