

Invers-polarisierte Arsaalkene $R\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ als Quelle hochreaktiver Arsinidene $R\text{-As}$

Umsetzungen mit Phosphavinyliden- und Vinylidenkomplexen

Dissertation zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften der
Universität Bielefeld

vorgelegt von
Philipp Bayer
aus Neuhausen auf den Fildern

Bielefeld 2006

Das größte Glück des denkenden Menschen ist, das Erforschliche erforscht zu haben und das Unerforschliche ruhig zu verehren.

Johann Wolfgang v. Goethe

Bibliotheksexemplare gedruckt auf
alterungsbeständigem, holz- und säurefreiem
Papier nach DIN-ISO 9706.

Gedruckte und elektronische Form dieser
Dissertation stimmen inhaltlich mit der vom
Prüfungsausschuss genehmigten Fassung überein.

Meinem Doktorvater

Prof. Dr. Lothar Weber

danke ich herzlich für die Aufnahme in seine Gruppe,
die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit
und das mir stets entgegengebrachte Vertrauen.

Herrn Prof. Dr. Peter Jutzi

danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Die Experimente zur vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Mai 2004 bis Dezember 2005 in den Laboratorien des Arbeitskreises Anorganische Chemie II der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld durchgeführt.

Bei der Friedrich-Naumann-Stiftung möchte ich mich für die großzügige finanzielle Unterstützung in Form eines Promotionsstipendiums mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung bedanken.

Meinen Laborkollegen Imme Domke, Jan Förster, Sandra Henze, Jens Krümborg, Ulrich Lassahn, Gabriel Noveski, Andreas Rausch, Michaela Schimmel, Birgit Teichmann und Vanessa Werner danke ich für die sowohl lehrreiche als auch unterhaltsame Atmosphäre auf E4.

Herr Dr. H.-G. Stammler, Frau B. Neumann und Herr PD Dr. T. Braun fertigten die Röntgenstrukturanalysen an.

Herr Dipl.-Ing. P. Mester und Herr G. Lipinski nahmen die vielen NMR-Spektren auf.

Frau B. Michel führte die Elementaranalysen durch.

Ihnen allen sei an dieser Stelle vielmals gedankt.

Bei meinen Lehrern, Herr Prof. Dr. D. Flottmann und Herr Prof. Dr. A. Beck, möchte ich mich für die hervorragende Ausbildung an der Fachhochschule Aalen bedanken. Im Besonderen danke ich D. Flottmann für seine große Unterstützung, die mir diese Dissertation erst ermöglicht hat.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn M. H. Geißler, für die vielen aufmunternden Worte und das Verständnis, welches mir von ihm während der gesamten Zeit entgegengebracht wurde.

Zu guter Letzt, jedoch von ganzem Herzen, danke ich meinen lieben Eltern, Sieglinde und Karl, für die stetige und bedingungslose Unterstützung die sie mir während all der Jahre zukommen ließen. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Abkürzungsverzeichnis

δ	chemische Verschiebung
Δ	thermische Behandlung
μ	Absorptionskoeffizient
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
ν	Valenzschwingung
Äq	Äquivalent(e)
ber.	berechneter Wert
br	breit
Cp	Cyclopentadienyl
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexylgruppe
d	Durchmesser (Trennsäulen)
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DME	Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethylgruppe
Fc	Ferrocenium
gef.	gefundenener Wert
HV	Hochvakuum
<i>i</i>	<i>ipso</i> -Stellung am Arylring
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propylgruppe
<i>J</i>	Kopplungskonstante
l	Länge
m	mittelstark (IR-Spektroskopie)
m	Multipllett (NMR-Spektroskopie)
Me	Methylgruppe
Mes	Mesityl = 2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂
Mes [*]	Supermesityl = 2,4,6- <i>t</i> Bu ₃ C ₆ H ₂

<i>o</i>	<i>ortho</i> -Stellung am Arylring
<i>p</i>	<i>para</i> -Stellung am Arylring
Ph	Phenylgruppe
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
<i>t</i> Bu	<i>tertiär</i> -Butylgruppe
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
s	Singulett
st	stark
t	Triplett
Z	Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
1.	Niederkoordinierte Arsen-Kohlenstoff-Doppelbindungssysteme	1
1.1	Synthese von Arsaalkenen	2
1.2	Struktur und Reaktivität von normal-polarisierten Arsaalkenen	5
1.3	Struktur und Reaktivität von invers-polarisierten Arsaalkenen.....	9
2.	Phosphavinylidenkomplexe.....	13
2.1	Synthese.....	13
2.2	Reaktivität von Phosphavinylidenkomplexen	14
3.	Vinylidenkomplexe	17
3.1	Synthese.....	17
3.2	Reaktivität von Vinylidenkomplexen	23
3.2.1	Vinylidenkomplexe in der Katalyse	23
3.2.2	Reaktionen am Metallzentrum	25
3.2.3	Reaktionen an den organischen Resten des Vinylidensystems	26
3.2.4	Reaktionen an den Atomen und Bindungen des Vinylidensystems..	28
B	Aufgabenstellung	31
C	Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	34
1.	Reaktionen der Phosphavinylidenkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (8 : M = Mo, 9 : M = W) mit äquimolaren Mengen der Arsaalkene R-As=C(NMe ₂) ₂ [1 : R = SiMe ₃ , 2 : R = Me ₃ SiSC(S), 3 : R = Cp [*] (CO) ₂ Fe, 4 : R = MesC(O), 5 : R = <i>t</i> BuC(O)].....	34
1.1	Umsetzungen von 8 , 9 mit den Arsaalkenen 1 , 2	34
1.1.1	Präparative Ergebnisse	34

1.2	Umsetzungen von 8, 9 mit Arsaalken 3	35
1.2.1	Präparative Ergebnisse	35
1.2.2	Spektren	36
1.2.3	Röntgenstrukturanalyse von 12	37
1.2.4	Röntgenstrukturanalyse von 13	39
1.3	Umsetzung von 9 mit Arsaalken 4	41
1.3.1	Präparative Ergebnisse	41
1.3.2	Spektren	42
1.4	Umsetzung von 9 mit einem Äq Arsaalken 5	43
1.4.1	Präparative Ergebnisse	43
1.4.2	Spektren	43
1.4.3	Röntgenstrukturanalyse von 15	44
1.5	Diskussion	45
2.	Reaktionen von 8, 9 mit mehreren Äq Arsaalken 5	49
2.1	Umsetzung von 9 mit zwei Äq 5	49
2.1.1	Präparative Ergebnisse	49
2.1.2	Spektren	50
2.1.3	Röntgenstrukturanalyse von 17/19	51
2.2	Umsetzung von 8, 9 mit zehn Äq 5	52
2.2.1	Präparative Ergebnisse	52
2.2.2	Spektren	53
2.2.3	Röntgenstrukturanalyse von 16/18	54
2.3	Diskussion	55
3.	Reaktionen von 8, 9 mit den Arsaalkenen R-As=C(NMe ₂) ₂ [6 : R = 4-Et-C ₆ H ₄ C(O), 7 : R = PhC(O)]	59
3.1	Umsetzung von 9 mit äquimolaren Mengen 6	59
3.1.1	Präparative Ergebnisse	59
3.1.2	Spektren	59
3.1.3	Röntgenstrukturanalyse von 21	61
3.2	Umsetzung von 9 mit zwei Äq 6	62
3.2.1	Präparative Ergebnisse	62
3.2.2	Spektren	63
3.2.3	Röntgenstrukturanalyse von 22	64

3.3	Umsetzungen von 8 , 9 mit Arsaalken 7	66
3.3.1	Präparative Ergebnisse	66
3.3.2	Spektren	66
3.3.3	Röntgenstrukturanalyse von 25	67
3.4	Diskussion	69
4.	Reaktionen von 8 mit den Arsaalkenen 1 , 5 , 7 bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	73
4.1	Präparative Ergebnisse	73
4.2	Spektren	74
4.3	Röntgenstrukturanalyse von 26	74
4.4	Diskussion	76
5.	Reaktionen des Vinylidenkomplexes $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (27) mit den Arsaalkenen 3 , 5 , 7	81
5.1	Umsetzung des Ferrioarsaalkens 3 mit 27	81
5.1.1	Präparative Ergebnisse	81
5.1.2	Spektren	81
5.2	Umsetzung des Arsaalkens 5 mit 27	83
5.2.1	Präparative Ergebnisse	83
5.2.2	Spektren	83
5.2.3	Röntgenstrukturanalyse von 30	84
5.3	Umsetzung des Arsaalkens 7 mit 27	87
5.3.1	Präparative Ergebnisse	87
5.4	Diskussion	87
6.	Reaktionen des Vinylidenkomplexes $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})t\text{Bu}$ (28) mit den Arsaalkenen 3 , 5 , 7	91
6.1	Umsetzung des Ferrioarsaalkens 3 mit 28	91
6.1.1	Präparative Ergebnisse	91
6.1.2	Spektren	91
6.1.3	Röntgenstrukturanalyse von 31	92
6.2	Umsetzung des Arsaalkens 5 mit 28	95
6.2.1	Präparative Ergebnisse	95
6.2.2	Spektren	95
6.2.3	Röntgenstrukturanalyse von 32	96

6.3	Umsetzung des Arsaalkens 7 mit 28	96
6.3.1	Präparative Ergebnisse	97
6.4	Diskussion	98
D	Experimenteller Teil	100
1.	Allgemeine Arbeitsmethoden	100
2.	Spektroskopische Methoden	100
3.	Ausgangsverbindungen	102
4.	Versuchsbeschreibungen.....	104
	Versuch 1	
	Verbesserte Synthese von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (8 : M = Mo, 9 : M = W)....	104
	Versuch 2	
	Verbesserte Synthese von $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ (27 : R = Ph, 28 : R = tBu).....	104
	Versuch 3	
	Umsetzung von $\text{Me}_3\text{Si-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (1) mit 8, 9	105
	Versuch 4	
	Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiSC}(\text{S})\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (2) mit 8, 9	106
	Versuch 5	
	Umsetzung von 8 mit einem Äq $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (3).....	106
	Versuch 6	
	Umsetzung von 8 mit zwei Äq 3	108
	Versuch 7	
	Umsetzung von 9 mit 3	108

Versuch 8

Umsetzung von **9** mit MesC(O)-As=C(NMe₂)₂ (**4**) 109

Versuch 9

Umsetzung von **9** mit einem Äq tBuC(O)-As=C(NMe₂)₂ (**5**); Darstellung von Cp(CO)₂W{η³-tBuC(O)AsPC(SiMe₃)₂} (**15**)..... 110

Versuch 10

Umsetzung von **9** mit zwei Äq **5** 112

Versuch 11

Umsetzung von **8** mit zehn Äq **5**..... 114

Versuch 12

Umsetzung von **9** mit zehn Äq **5**..... 115

Versuch 13

Umsetzung von **15** mit **5**..... 116

Versuch 14

Umsetzung von **9** mit einem Äq 4-Et-C₆H₄C(O)-As=C(NMe₂)₂ (**6**); Darstellung von Cp(CO)₂W=P-O-C^A(4-Et-C₆H₄)=As-C^B(SiMe₃)₂] (*P-C^B*) (**21**)..... 116

Versuch 15

Umsetzung von **9** mit zwei Äq **6** 118

Versuch 16

Umsetzung von **21** mit **6**..... 119

Versuch 17

Umsetzung von **8** mit einem Äq PhC(O)-As=C(NMe₂)₂ (**7**)..... 120

Versuch 18

Umsetzung von **8** mit zwei Äq **7** 120

Versuch 19	
Umsetzung von 9 mit zwei Äq 7	122
Versuch 20	
Umsetzung von 8 mit 1 bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	122
Versuch 21	
Umsetzung von 8 mit 5, 7 bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$	124
Versuch 22	
Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (27) mit 3	124
Versuch 23	
Umsetzung von 27 mit einem Äq 5	125
Versuch 24	
Umsetzung von 27 mit zwei Äq 5	127
Versuch 25	
Umsetzung von 27 mit 7	127
Versuch 26	
Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{tBu}$ (28) mit 3	127
Versuch 27	
Umsetzung von 28 mit 5	129
Versuch 28	
Umsetzung von 28 mit 7	130
E Zusammenfassung	131
F Publikationen	136
G Literatur	137

A Einleitung

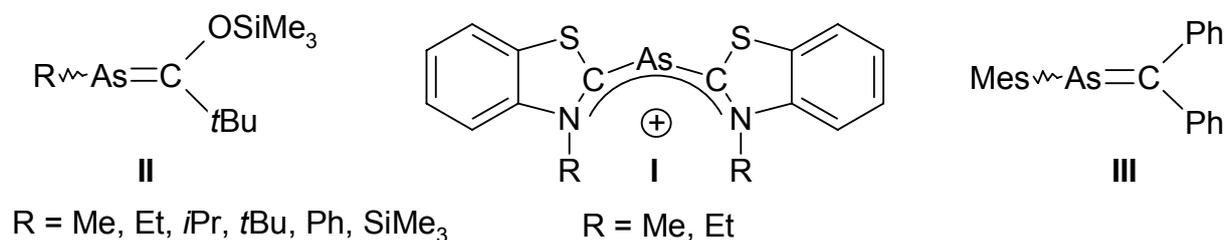
1. Niederkoordinierte Arsen-Kohlenstoff-Doppelbindungssysteme

Der französische Chemiker und Apotheker *Louis Claude Cadet de Cassicourt* entdeckte 1760 beim Experimentieren mit Geheimtinte per Zufall die erste metallorganische Verbindung. Beim Erhitzen von As_2O_3 -haltigen Kobaltmineralien mit Kaliumacetat entstand die nach ihm benannte *Cadetsche Flüssigkeit*, die unter anderem Bis(dimethylarsanyl)oxid (Kakodyloxid) enthält.^[1] Eine genauere Aufklärung der Zusammensetzung gelang jedoch erst 1840 durch *R. W. Bunsen*.^[2]



Die Wiege der metallorganischen Chemie findet man somit beim Arsen. Trotz dieser großen geschichtlichen Bedeutung fristet das Arsen seither eher ein Schattendasein, insbesondere dem niederen homologen Phosphor gegenüber. Dieses Missverhältnis findet man auch bei den niederkoordinierten Pnictogenverbindungen.

Als Gründe hierfür sind einerseits die Toxizität von As(III)-Verbindungen und das Fehlen einer der ^{31}P -NMR-Spektroskopie analogen Analysenmethode anzuführen.^[3] Andererseits ist die $\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung sehr viel instabiler als die $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung, weshalb nur Systeme bei Raumtemperatur fassbar sind, die entweder thermodynamisch (z.B. durch Elektronendelokalisierung) oder kinetisch (z.B. durch sperrige Substituenten) stabilisiert sind.^[4] Ersteres Prinzip wurde 1967 von *Märkl* bei der Synthese des Arsamethincyaninkations I angewandt.^[5] Später wurde dann eine Reihe von substituierten Arsabenzolen dargestellt, deren Stabilität ebenfalls auf Elektronendelokalisierung beruht.^[6] Die ersten Verbindungen mit einer lokalisierten $\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung II^[7] und III^[8] wurden Ende der 70er-Jahre von *Becker* und *Bickelhaupt* dargestellt.

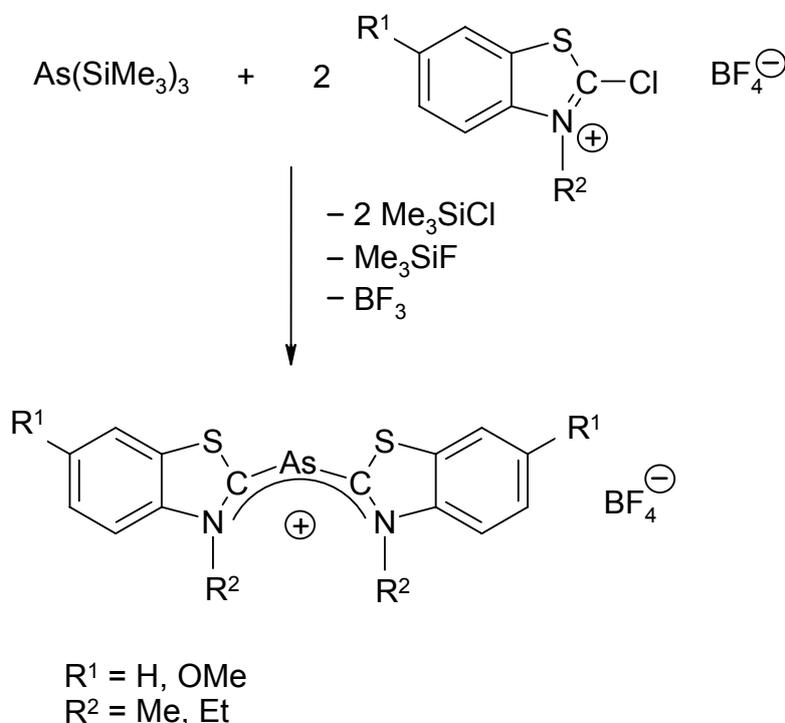


1.1 Synthese von Arsaalkenen

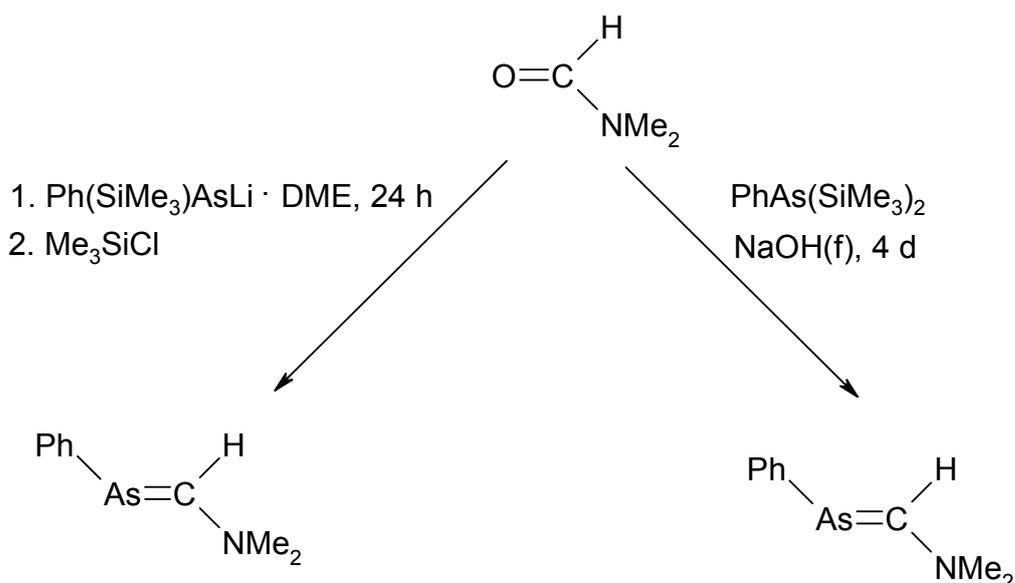
Die Darstellungsmethoden für Arsaalkene haben größtenteils Analogie zur Chemie der Olefine. Im Folgenden werden die wichtigsten Syntheseverfahren kurz vorgestellt.

- Kondensation

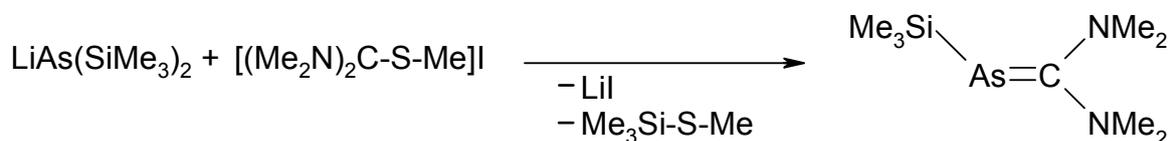
Diese Methode wurde unter anderem bei der Synthese des 1967 dargestellten Arsamethincyaninkations **I** angewandt, indem Tris(trimethylsilyl)arsan mit zwei Äq 2-Chlor-*N*-alkylbenzothiazolium-tetrafluorborat umgesetzt wurde.^[5]



Ausgehend von DMF lassen sich im Sinne einer modifizierten *Peterson*-Olefinierung auf unterschiedlichen Wegen jeweils C-dimethylaminosubstituierte Arsaalkene darstellen. Verwendet man $\text{PhAs}(\text{SiMe}_3)_2$ als nukleophiles Arsenfragment, ist festes NaOH als Katalysator erforderlich. Die Reaktionszeit beträgt allerdings immer noch mehrere Tage. Erhöht man die Nukleophilie am Arsenatom durch Substitution einer Trimethylsilylgruppe durch ein Lithiumatom, kann bereits nach 24 h vollständiger Umsatz beobachtet werden. Das entstandene Lithiumtrimethylsilanolat wird durch Zugabe von Trimethylchlorsilan zu Hexamethyldisiloxan umgesetzt.^[9]

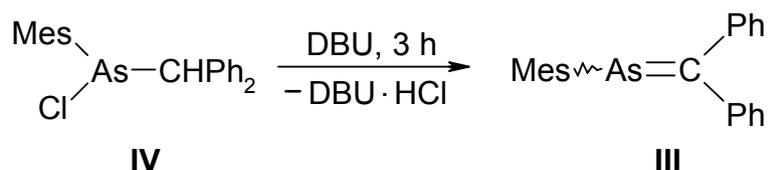


Durch eine ganz ähnliche Reaktion ist ein C,C-bis(dimethylamino)substituiertes Arsaalken zugänglich. Das Carbenfragment wird hierbei durch *N,N,N',N',S*-Pentamethylthiuroniumiodid zur Verfügung gestellt. Durch die positive Ladung am dreifachkoordinierten Kohlenstoffatom ist dessen Elektrophilie stark erhöht, sodass die Reaktion innerhalb weniger Stunden beendet ist.^[10]

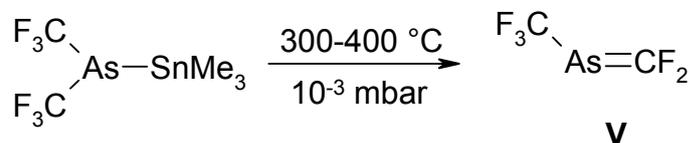


- 1,2-Eliminierung

Dieses Verfahren wurde bei der Herstellung der ersten Verbindung mit einer lokalisierten As=C-Doppelbindung angewandt. Dabei wird vom Chlorarsan **IV** mit DBU HCl eliminiert und so nahezu quantitativ das bei RT stabile Arsaalken **III** erhalten.^[8]

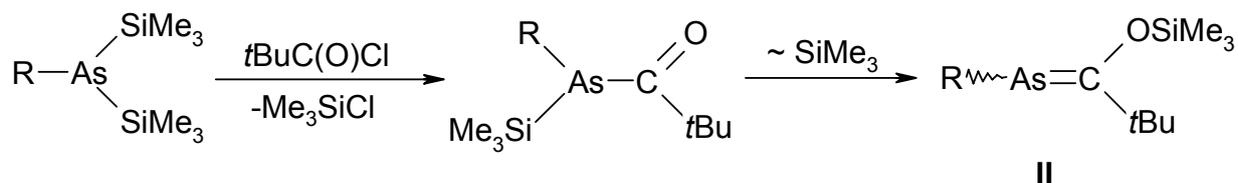


Thermische Eliminierung von Me_3SnF aus dem Metallaarsan $\text{Me}_3\text{SnAs}(\text{CF}_3)_2$ führt zum extrem thermolabilen perfluorierten Arsaalken **V**, welches bereits bei -78 °C Oligomerisierungsreaktionen eingeht.^[11, 12]



- Kondensation und 1,3 Silylverschiebung

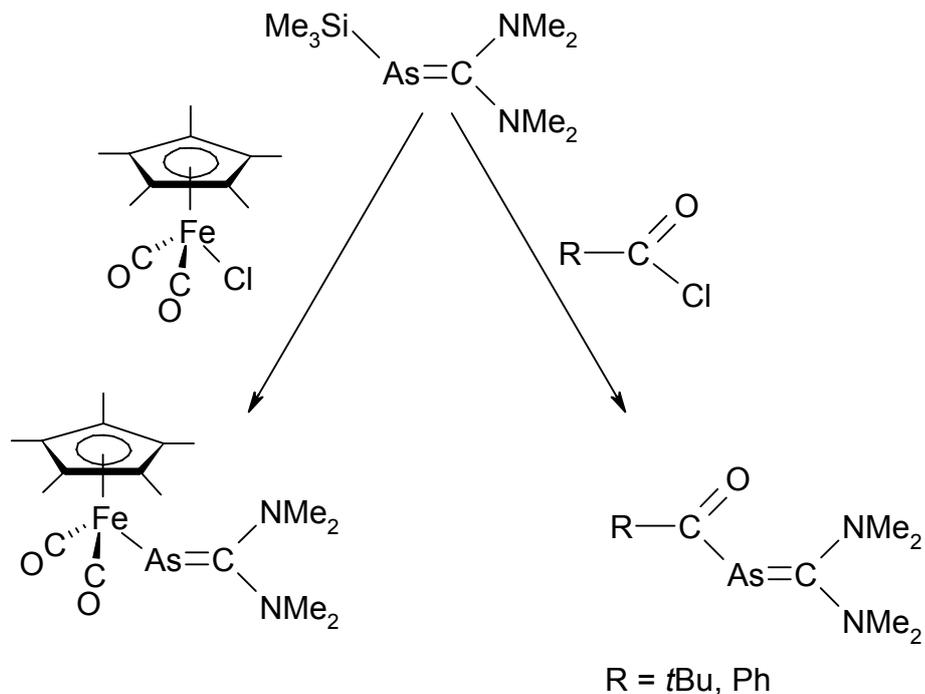
Die ersten neutralen acyclischen Arsaalkene **II** wurden durch Umsetzung von Organo-bis(trimethylsilyl)arsanen mit Pivaloylchlorid gewonnen. Zunächst bildet sich ein Acyl(silyl)arsan, welches sich unter Ausbildung der energetisch günstigen Si-O-Bindung zum Arsaalken umlagert.^[7, 13]



R = Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, Ph, SiMe_3

- Substitution am Arsenatom

Ausgehend von $\text{Me}_3\text{Si-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ lassen sich unter Abspaltung von Me_3SiCl eine Reihe von anderweitig substituierten Arsaalkenen darstellen.^[10, 15]

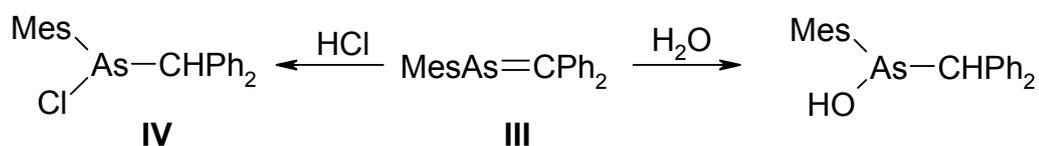


1.2 Struktur und Reaktivität von normal-polarisierten Arsaalkenen

Ähnlich wie bei den Phosphaalkenen zeigt auch die Reaktivität der Arsaalkene oft Parallelen zur Olefinchemie. Da viele Arsaalkene aufgrund ihrer hohen thermischen Empfindlichkeit nicht isoliert werden können, werden diese oft in situ erzeugt und sofort umgesetzt. Im Folgenden werden einige typische Reaktionen aufgezeigt.

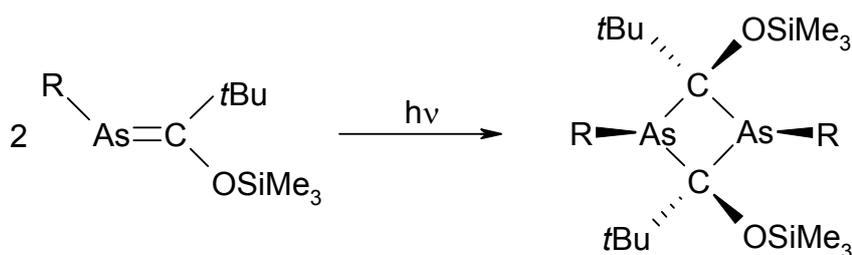
- Additionen von HX an die As=C-Doppelbindung

In Analogie zum Syntheseverfahren des Arsaalkens **III** lässt sich auch umgekehrt HCl addieren und man gelangt zum Chlorarsan **IV**. Ebenso ist es möglich Wasser an die As=C-Doppelbindung zu addieren. Aufgrund der Polarität der As=C-Bindung findet man das Proton stets am negativ-polarisierten Kohlenstoffatom.^[8]



- [2 + 2]-Cycloadditionen

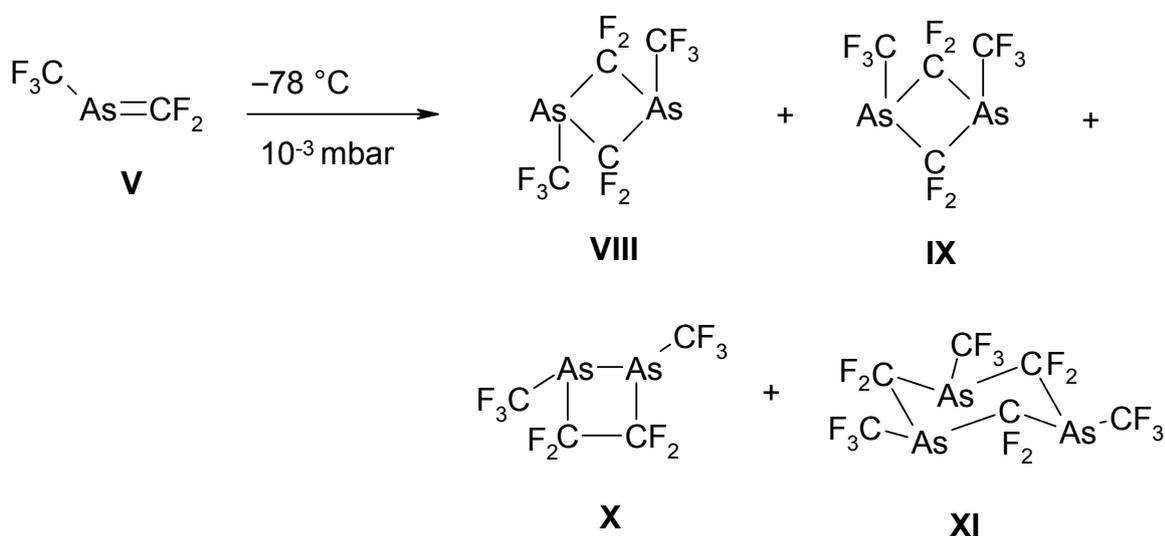
Sind Arsaalkene nicht durch sperrige Substituenten kinetisch stabilisiert, gehen sie oft intermolekulare Cycloadditionen ein. Als Beispiel sei die UV-induzierte Dimerisierung der Arsaalkene **VI** und **VII** genannt.^[15]



R = Me: **VI**

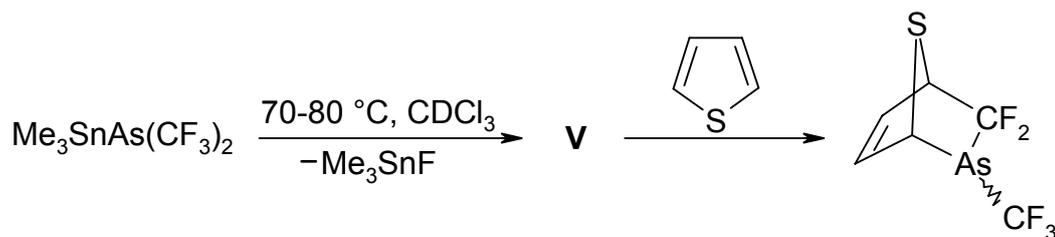
R = Et: **VII**

Das thermisch äußerst instabile Arsaalken **V** oligomerisiert bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu den Dimerisierungsprodukten **VIII** bis **X** und zum Trimerisierungsprodukt **XI**.^[11]



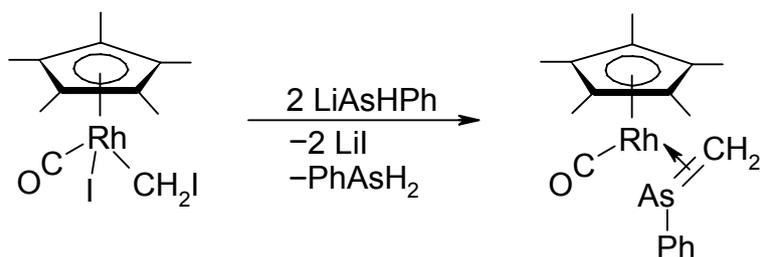
Neben diesen Oligomerisierungsreaktionen existieren auch [2+2]-Cycloadditionen von Arsaalkenen mit anderen Reaktionspartnern. So entstehen bei der Reaktion des perfluorierten Arsaalkens **V** mit Phosphaalkinen 1-Arsa-3-phospha-2-cyclobutene.

Mit dem bereits mehrfach erwähnten Arsaalken **V** sind mit verschiedenen Dienen eine Reihe von *Diels-Alder*-Reaktionen durchgeführt worden. Diese [2+4]-Cycloadditionen führen stets zu sechsgliedrigen Ringen, wobei selbst die Reaktion mit Thiophen möglich ist, welches unter normalen Bedingungen keine *Diels-Alder*-Reaktionen eingeht.^[18] Diese Beobachtung zeugt von der außergewöhnlich hohen Reaktivität dieses Arsaalkens.^[19]



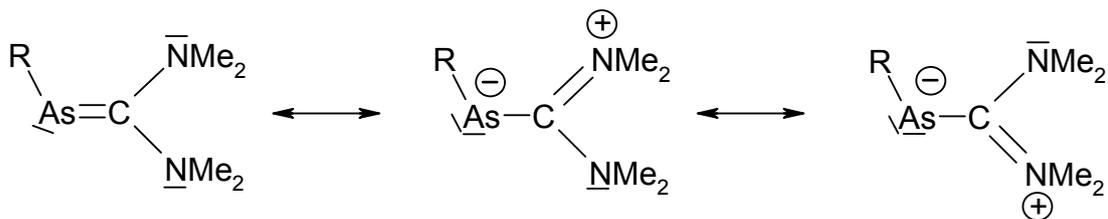
- Komplexbildung mit Übergangsmetallen

Auf diesem Gebiet wird einmal mehr deutlich, dass die Erforschung der Arsaalkene weit weniger fortgeschritten ist als die der Phosphaalkene. Während bereits sehr viele Phosphaalkenkomplexe in allen möglichen Koordinationsmoden bekannt sind, wurde bis heute nur ein einziger Komplex eines normal-polarisierten Arsaalkens in der Literatur vorgestellt. Es handelt sich dabei um einen η^2 -Komplex eines 1-Phenylarsaalkens, welches in freiem Zustand höchst instabil wäre.^[20]



1.3 Struktur und Reaktivität von invers-polarisierten Arsaalkenen

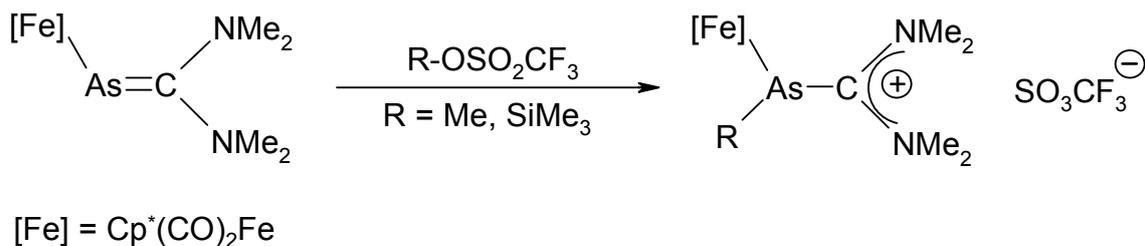
Bei den unter 1.2 beschriebenen Arsaalkenen liegt eine Ladungsverteilung gemäß der *Pauling'schen* Elektronegativitäten (As: 2.2, C_{sp²}: 2.8) vor. Das Arsenatom ist damit positiv, das Kohlenstoffatom negativ polarisiert. Mit geeigneten Substituenten lässt sich diese Polarität umkehren. Führt man am Kohlenstoffatom zwei Dimethylaminogruppen ein, so kann man aufgrund der mesomeren Grenzstrukturen erkennen, dass das Arsenatom nunmehr negativ polarisiert ist.



Die Reaktivität der invers-polarisierten Arsaalkene ist folglich zum einen durch die erhöhte Elektronendichte am Arsenatom und zum anderen durch die Schwächung der As-C-Bindung bestimmt. Das am besten untersuchte invers-polarisierte Arsaalken ist das Metalloarsaalken [Fe]-As=C(NMe₂)₂ ([Fe] = Cp^{*}(CO)₂Fe).

- Bildung von Bis(dimethylamino)carbeniumionen

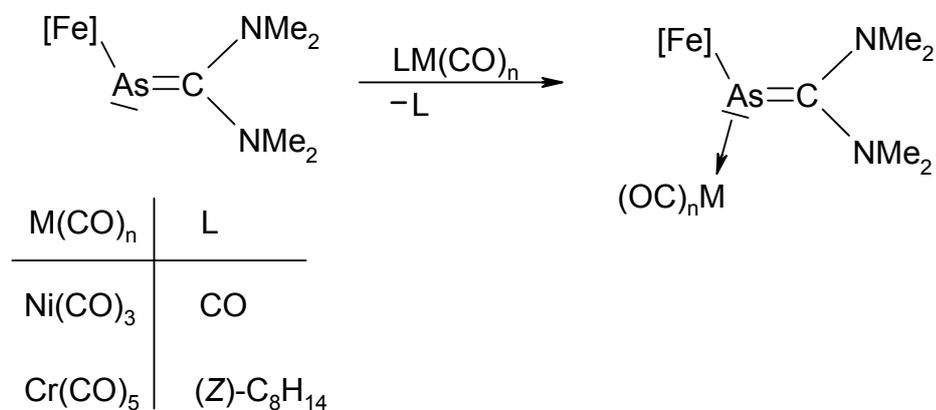
Die erhöhte Elektronendichte am Arsenatom zeigt sich beispielsweise bei der Umsetzung mit Methyl- oder Trimethylsilyltriflat, bei der jeweils arsinofunktionalisierte Carbeniumionen entstehen.^[21]



Die As-C-Bindung ist von 1.876(8) Å im Arsaalken^[10] auf ca. 2.00 Å aufgeweitet und hat damit größtenteils Einfachbindungscharakter. Das entsprechende Phosphaalken zeigt die gleiche Reaktivität.

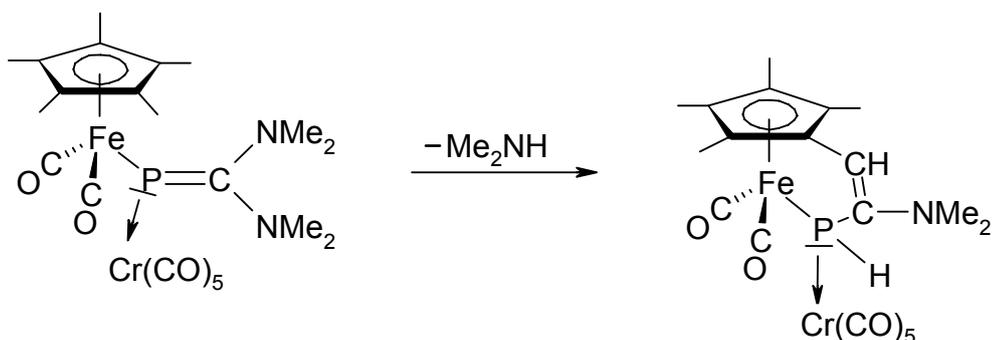
- Bildung von Übergangsmetallkomplexen

Ferner ist es möglich eine Reihe von Übergangsmetallcarbonylfragmenten koordinativ an das Arsenatom zu binden. Hierbei ist bisher nur die η^1 -Koordination über das Arsenatom bekannt, was mit der erhöhten Elektronendichte dort zu begründen ist.^[22]



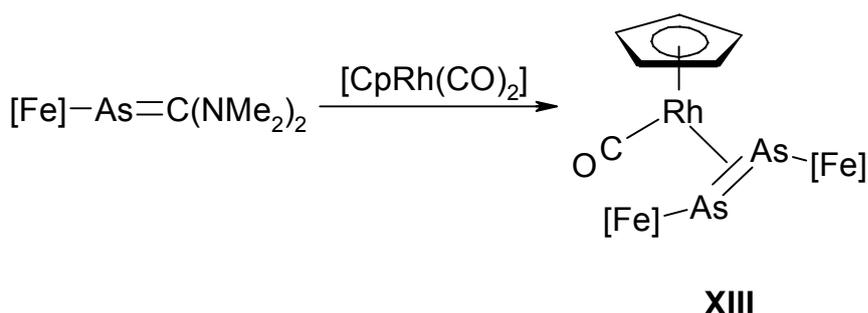
Die Arsen-Kohlenstoff-Bindungslänge liegt beim Chromkomplex mit 1.975(2) Å im Bereich einer Einfachbindung, was den invers-polaren Charakter des Arsaalkens unterstreicht.

Im Falle der Umsetzung mit $Ni(CO)_4$ zeigt das analoge Phosphaalken gleiche Reaktivität. Das entsprechende Pentacarbonylchromaddukt kann zwar zweifelsfrei nachgewiesen werden, es zerfällt jedoch innerhalb weniger Stunden unter Dimethylamineliminierung.^[23, 24]

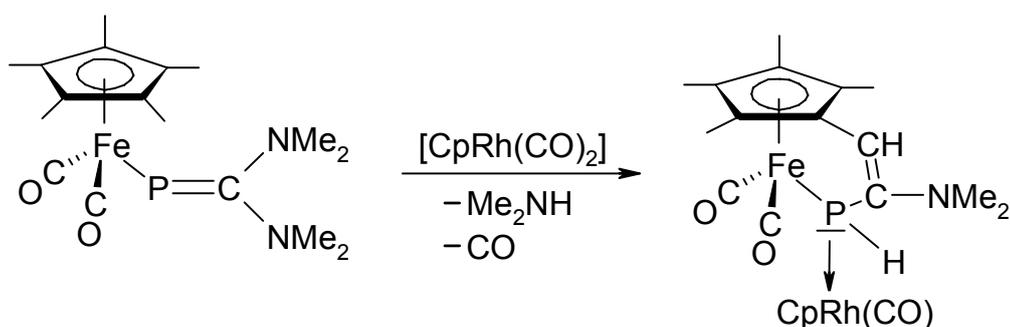


- Invers-polarisierte Arsaalkene als Quelle von Arsinidenen

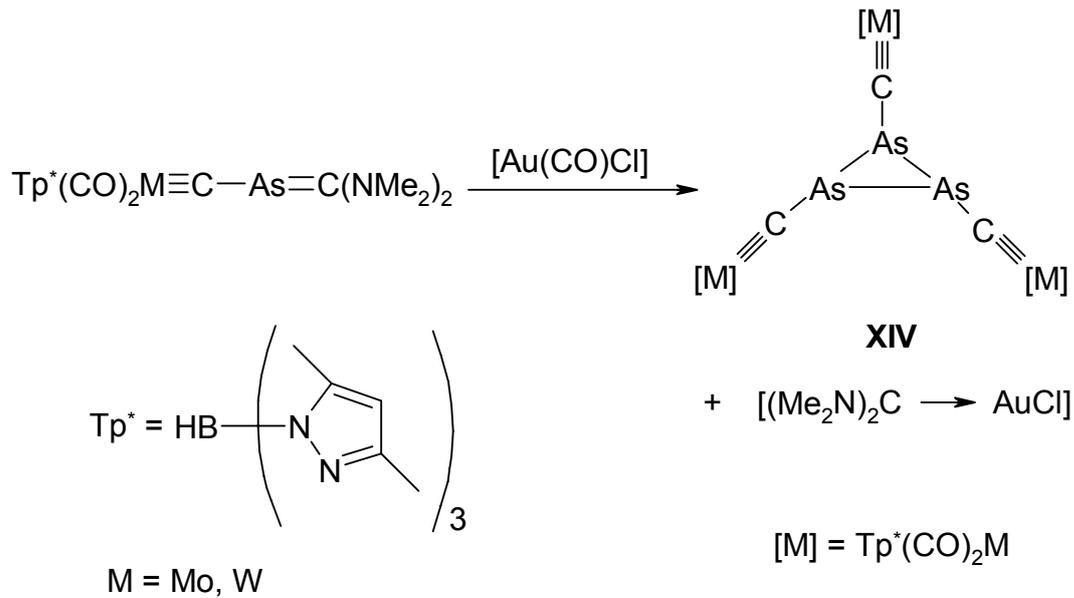
Die erniedrigte Bindungsordnung der As=C-Bindung in invers-polarisierten Arsaalkenen zeigt sich in einigen Reaktionen, bei denen die As=C-Bindung gespalten wird und das Arsaalken formal in ein Arsiniden- und Carbenfragment zerfällt. Bei der Reaktion des Ferriarsaalkens mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ findet man das Dimerisierungsprodukt des Arsinidens $[\text{Fe}]-\text{As}$ im η^2 -Diarsenkomplex **XIII**.^[25]



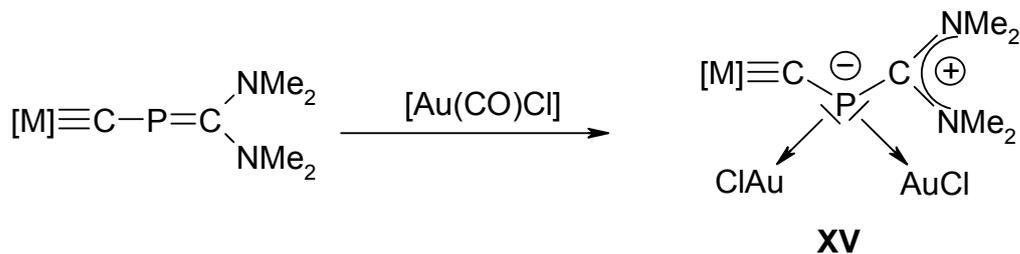
Die entsprechende Reaktion des Phosphaalkens läuft ganz anders ab. Hier bildet sich, analog der Reaktion mit $[(Z)\text{-C}_8\text{H}_{14}]\text{Cr}(\text{CO})_5$, ein 3-Tetramethylcyclopentadienyl-1-phospha-2-propenylsystem.^[25]



Auch während der Reaktion des alkenylsubstituierten Arsaalkens $\text{Tp}^*(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Tp}^* = \text{HB}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_3$) mit $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$ wird die As=C-Doppelbindung gespalten. Neben dem Goldcarbenkomplex $[\text{ClAuC}(\text{NMe}_2)_2]$ werden die funktionalisierten Cyclotriarsane des Typs **XIV** isoliert.^[26] Hier hat offensichtlich eine Cyclotrimerisierung des Arsinidens $\text{Tp}^*(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{As}$ stattgefunden.



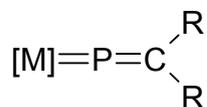
Dem gegenüber liefert das Phosphaalken $\text{Tp}^*(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{C}-\text{P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ mit zwei Äq $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$ die dreikernigen Komplexe **XV**. Es findet keine Spaltung der $\text{P}=\text{C}$ -Doppelbindung statt.^[26]



Bei den hier vorgestellten Reaktionen der invers-polarisierten Arsaalkene wurden formal Oligomerisierungsprodukte des Arsinidens gebildet. Bis jetzt sind keine Reaktionen bekannt, bei denen einzelne Arsinidenbausteine auf Moleküle übertragen wurden.

2. Phosphavinylidenkomplexe

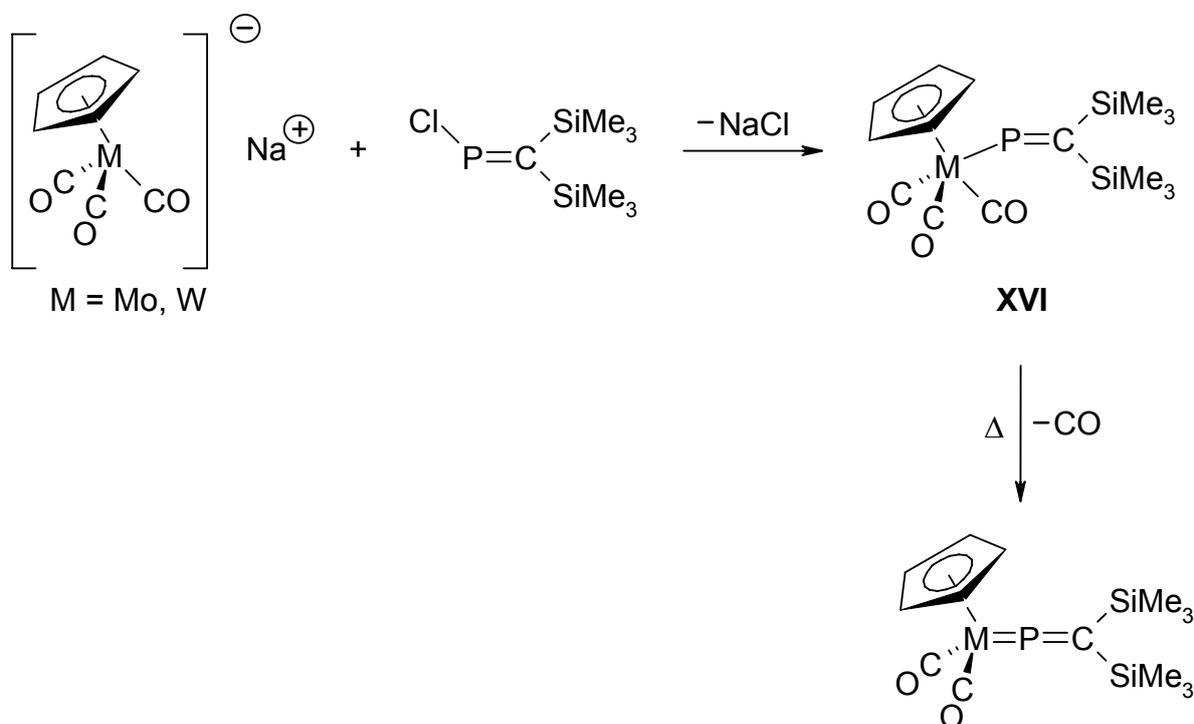
Bei Phosphavinylidenkomplexen handelt es sich um Heterocumulene mit einer Metall-Phosphor-Doppelbindung.



Bisher sind lediglich drei Moleküle dieser Art in der Literatur beschrieben ($R = \text{SiMe}_3$, $[M] = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}$, $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}$).^[27]

2.1 Synthese

Bei der einzig bekannten Methode setzt man zunächst das Phosphaalken $\text{Cl-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Na}[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]$ um. Das entstehende Metallophosphaalken **XVI** wird anschließend thermisch decarbonyliert, und es entsteht der Phosphavinylidenkomplex.^[27]

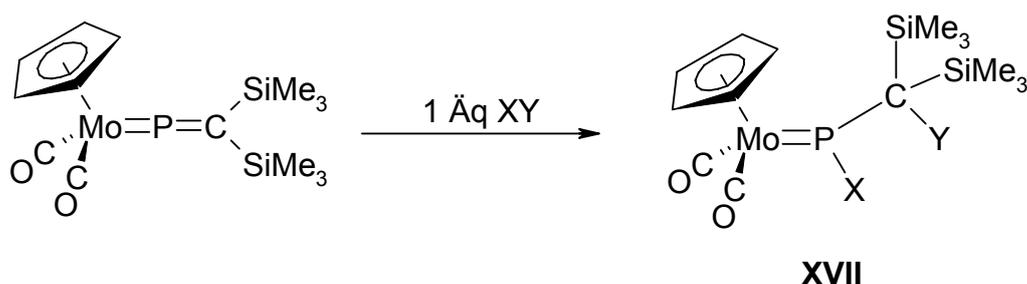


2.2 Reaktivität von Phosphavinylidenkomplexen

Theoretische Untersuchungen an Phosphavinylidenkomplexen haben ergeben, dass sich am Phosphoratom ein elektrophiles, am Metall- und Kohlenstoffatom ein nukleophiles Zentrum befindet. Auf diesen Eigenschaften beruhen sämtliche Studien zur Reaktivität dieser Verbindungen.^[28]

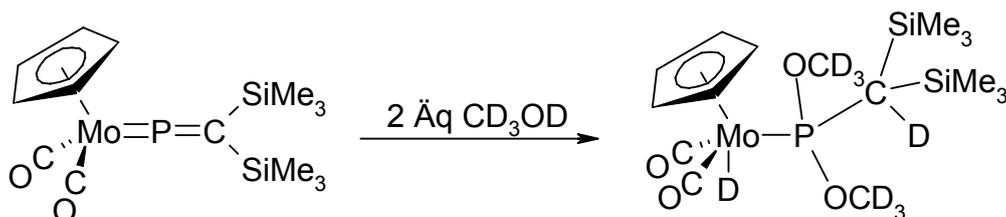
- Addition von protischen Verbindungen HX

Es sind eine Vielzahl von Reaktionen durchgeführt worden, die immer nach demselben Muster ablaufen. Das nukleophile Heteroatom addiert am Phosphor-, das elektrophile Proton am Kohlenstoffatom, und es kommt zur Bildung der Phosphoniumkomplexe **XVII**.^[29]



X	EtO	CD ₃ O	<i>i</i> Pr ₂ N	Me ₂ N	C ₆ F ₅ S
Y	H	D	H	H	H

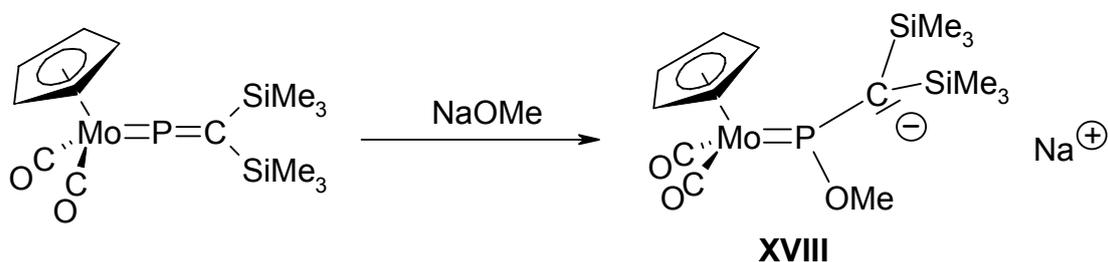
Nur im Fall von CD₃OD kann zudem die Addition eines zweiten Moleküls CD₃OD und die Bildung eines Phosphankomplexes beobachtet werden. Durch den Methoxy-substituenten wird das Phosphoratom im Zwischenprodukt vom Typ **XVII** ausreichend elektrophil, sodass dort noch eine zweite Methoxygruppe addiert wird.^[29]



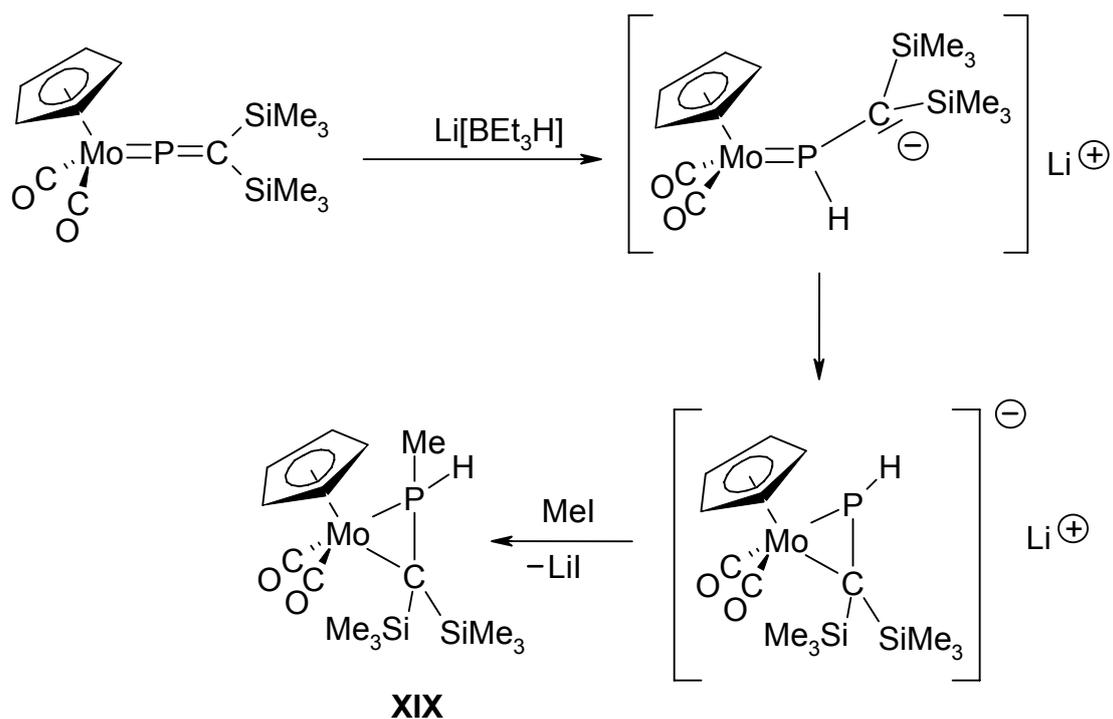
Es ist bemerkenswert, dass schon die Reaktion mit überschüssigem Ethanol nur zum Phospheniumkomplex führt. Die Ethoxygruppe ist bereits zu sperrig, um noch die Addition einer zweiten zuzulassen. Auch die Umsetzung mit Me_2NH führt nicht zur Addition von zwei Äq.^[29]

- Reaktion mit Nukleophilen

Setzt man Natriummethanolat mit dem Molybdänkomplex um, wird die Methoxygruppe auf das Phosphoratom übertragen. Das entstandene Carbanion in **XVIII** wird durch die beiden Trimethylsilylgruppen stabilisiert.^[29]

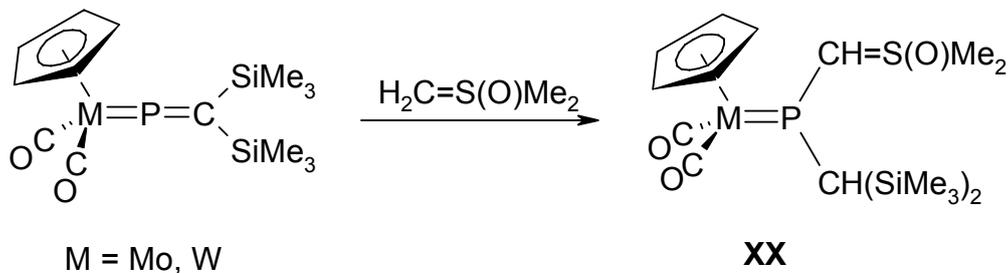


Verwendet man H^- als Nukleophil, bildet sich zunächst auch das entsprechende Carbanion, es lagert sich jedoch schnell zu einem anionischen cyclischen Komplex um. Eine anschließende Reaktion mit MeI liefert die neutrale, methylierte Spezies **XIX**.^[30]

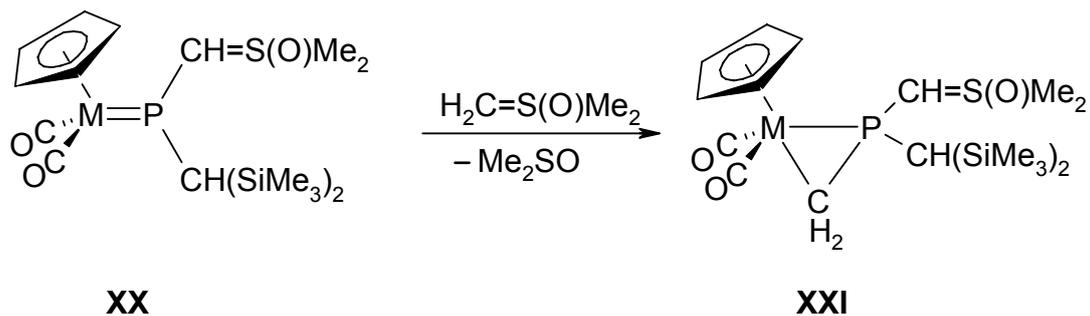


- Reaktion mit dem Schwefelylid $\text{H}_2\text{C}=\text{S}(\text{O})\text{Me}_2$

Setzt man äquimolare Mengen der beiden Edukte um, erhält man durch Addition des carbanionischen Ylidzentrums an das Phosphoratom, gefolgt von einer raschen Umylidierung, die metallophosphansubstituierten Schwefelylide **XX**.^[31]

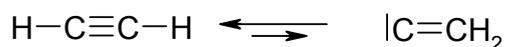


Verwendet man zwei Äq $\text{H}_2\text{C}=\text{S}(\text{O})\text{Me}_2$, wird neben der P=C-Doppelbindung auch noch die M=P-Doppelbindung angegriffen. Nachdem **XX** gebildet wurde, greift ein zweites Ylidmolekül über das carbanionische Zentrum am Phosphoratom an. Im Zuge einer intramolekularen DMSO-Abspaltung entsteht der Metallacyclus **XXI**. Die Reaktion ähnelt der bereits beschriebenen Umsetzung der Phosphavinylidenkomplexe mit zwei Äq Methanol, bei der ebenfalls zwei Nucleophile am Phosphoratom angreifen.^[31]



3. Vinylidenkomplexe

Vinyliden ist eine tautomere Form des Acetylens, besitzt aber in freiem Zustand nur eine sehr kurze mittlere Lebensdauer von ca. 10^{-10} s.



Das Gleichgewicht liegt stark auf der linken Seite. Anders ist das in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen.^[32] Die thermodynamische Stabilität von Vinylidenkomplexen ist im Vergleich zu den isomeren Alkinkomplexen größer.^[33, 34]

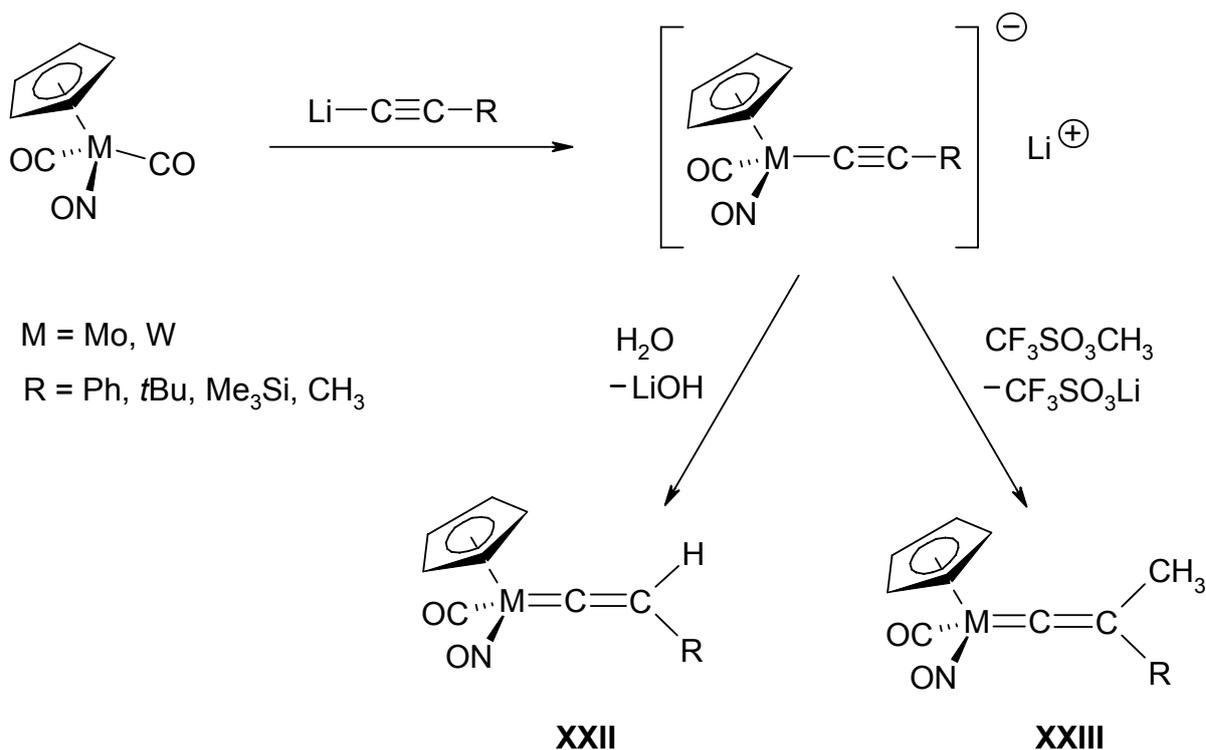
Im Gegensatz zu den Phosphavinylidenkomplexen, die nur von Mo und W bekannt sind, existieren Vinylidenkomplexe von Übergangsmetallen der vierten bis zehnten Gruppe.^[35-39] In den letzten 10 bis 15 Jahren hat sich die Chemie solcher Komplexe zu einem wichtigen Teil der Organometallchemie entwickelt. Die Gründe hierfür liegen zum Großteil an der katalytischen Aktivität dieser Verbindungen, welche mit der von Übergangsmetallcarbenkomplexen vergleichbar ist. In diesem Zusammenhang sind vor allem die Komplexe der sechsten bis neunten Gruppe von Interesse.^[40]

3.1 Synthese

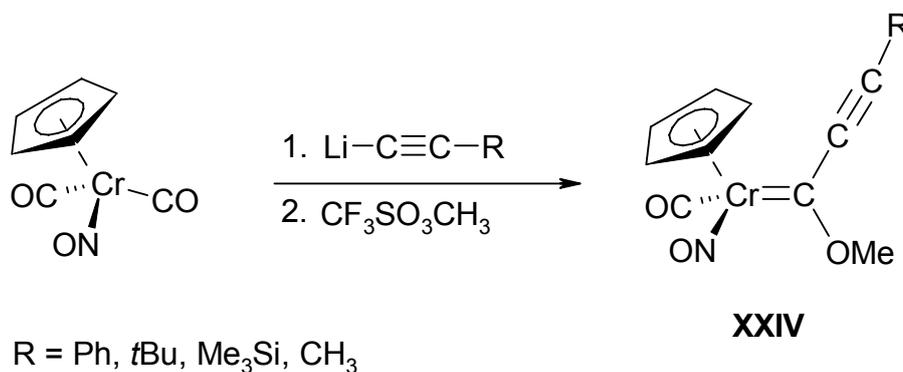
Aufgrund der beschriebenen tautomeren Beziehung von Acetylen und Vinyliden überrascht es nicht, dass die meisten Synthesemethoden von Acetylderivaten ausgehen. Daneben gibt es jedoch noch eine Vielzahl von weiteren Verfahren, die aber meist auf Spezialanwendungen beschränkt sind. Im Folgenden werden die wichtigsten Methoden kurz vorgestellt.

- Ausgehend von Lithiumacetylid

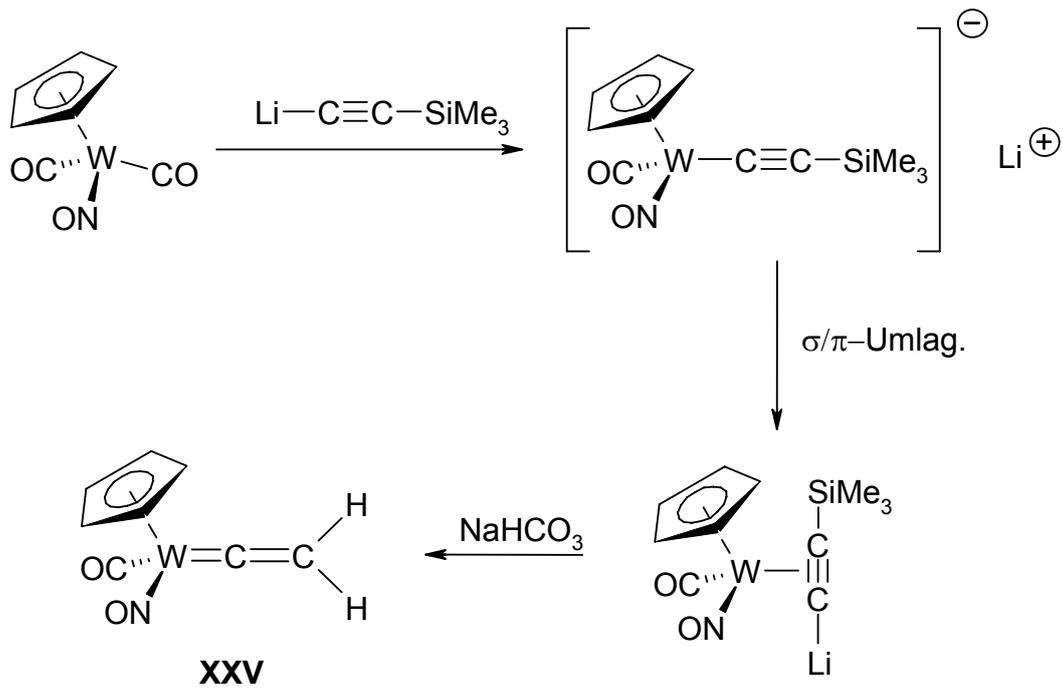
Die Nitrosylkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) reagieren mit Lithiumacetylid $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Li}$ unter CO -Abspaltung zu Alkynylmetallatanionen. Arbeitet man diese mit HCl auf, gelangt man zu den β -H-Vinylidenkomplexen **XXII**; arbeitet man mit Methyltriflat auf, erhält man die β -Methyl-Vinylidenkomplexe **XXIII**.^[41]



Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die analoge Chromverbindung mit den Lithiumacetylenen nach Aufarbeitung mit Methyltriflat den Carbenkomplex **XXIV** bildet.^[41]

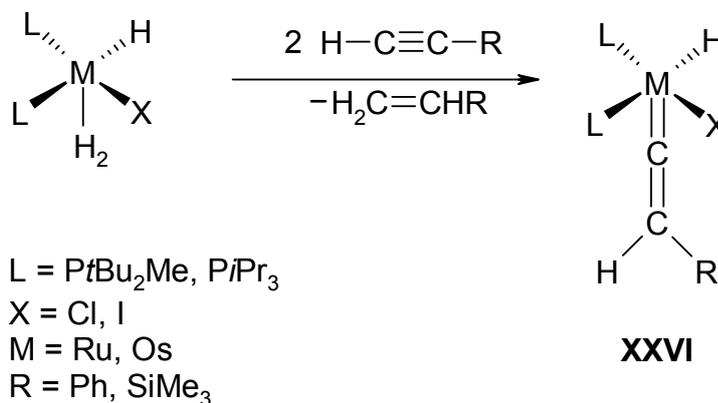


Um den einfachsten Vinylidenkomplex dieser Art, $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2$, zu erhalten, wird $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{NO})\text{W}$ zunächst mit $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ umgesetzt; man erhält den entsprechenden σ -Acetylidkomplex. Es wird vermutet, dass dieser Komplex eine σ/π -Umlagerung durchläuft, bevor durch abschließende Hydrolyse mit NaHCO_3 -Lösung der unsubstituierte Vinylidenkomplex **XXV** entsteht.^[41]

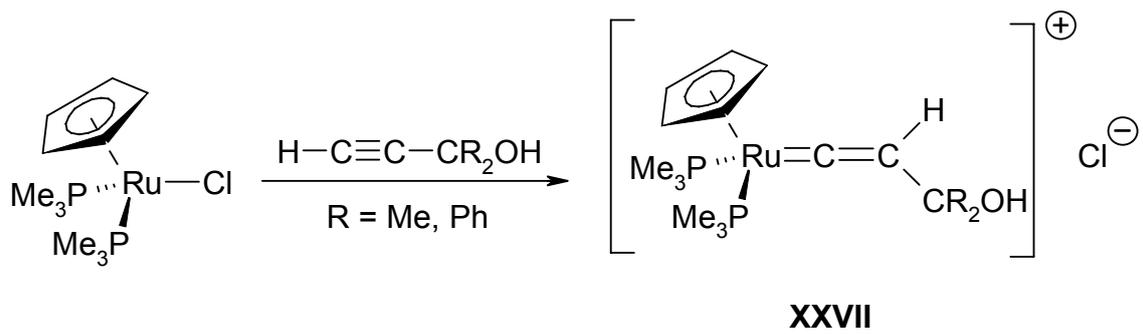


- Ausgehend von Acetylenen

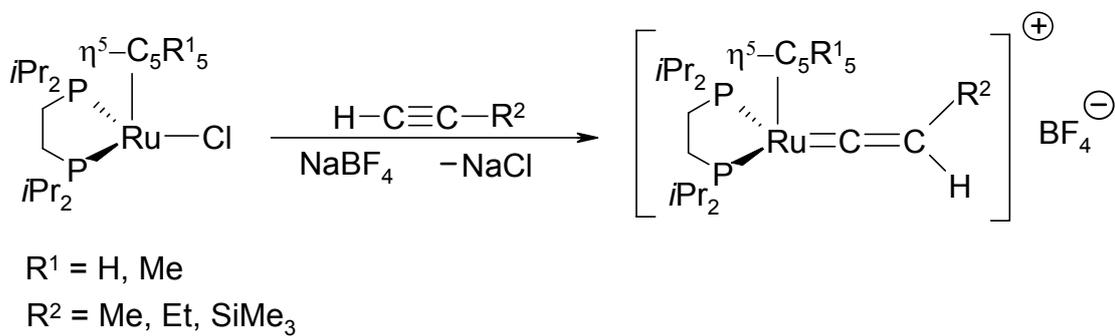
Bei der Umsetzung von Os- und Ru-Komplexen des Typs $\text{MHX}(\text{H}_2)\text{L}_2$ mit terminalen Alkinen entsteht, durch Insertion des Alkins in eine M-H-Bindung, zunächst ein Vinylkomplex, der sich rasch durch eine α -H-Verschiebung in den Hydridovinylidenkomplex **XXVI** umwandelt.^[42]



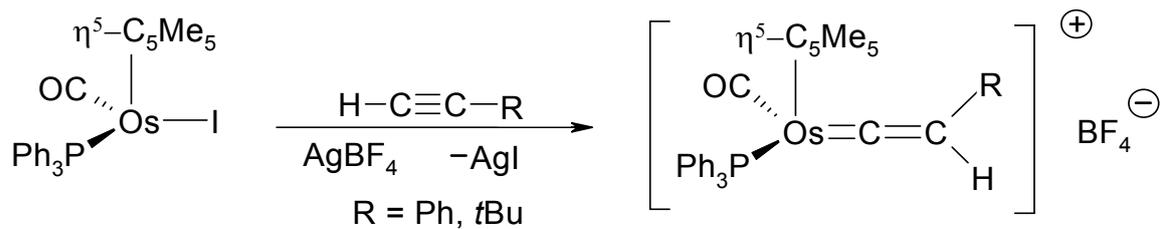
Kationische Ru-Vinylidenkomplexe werden durch Umsetzung von Chlorokomplexen mit terminalen Alkinen erhalten. So führt die Umsetzung von $\text{Cp}(\text{PMe}_3)_2\text{RuCl}$ mit Propargylalkoholen zu den Hydroxymethylvinylidenkomplexen **XXVII**.^[43]



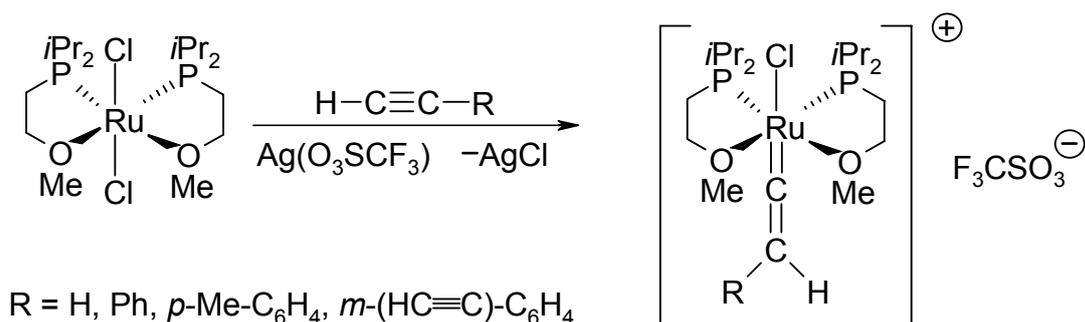
In den meisten Fällen wird das Halogenidion durch weniger nukleophile Anionen, wie BF_4^- ersetzt.^[44, 45]



Hat das Halogenidion nur eine geringe Tendenz abzu dissoziieren, wird es mit Silber-salzen wie AgBF_4 in Form des schwer löslichen Silberhalogenids abgespalten.^[46]

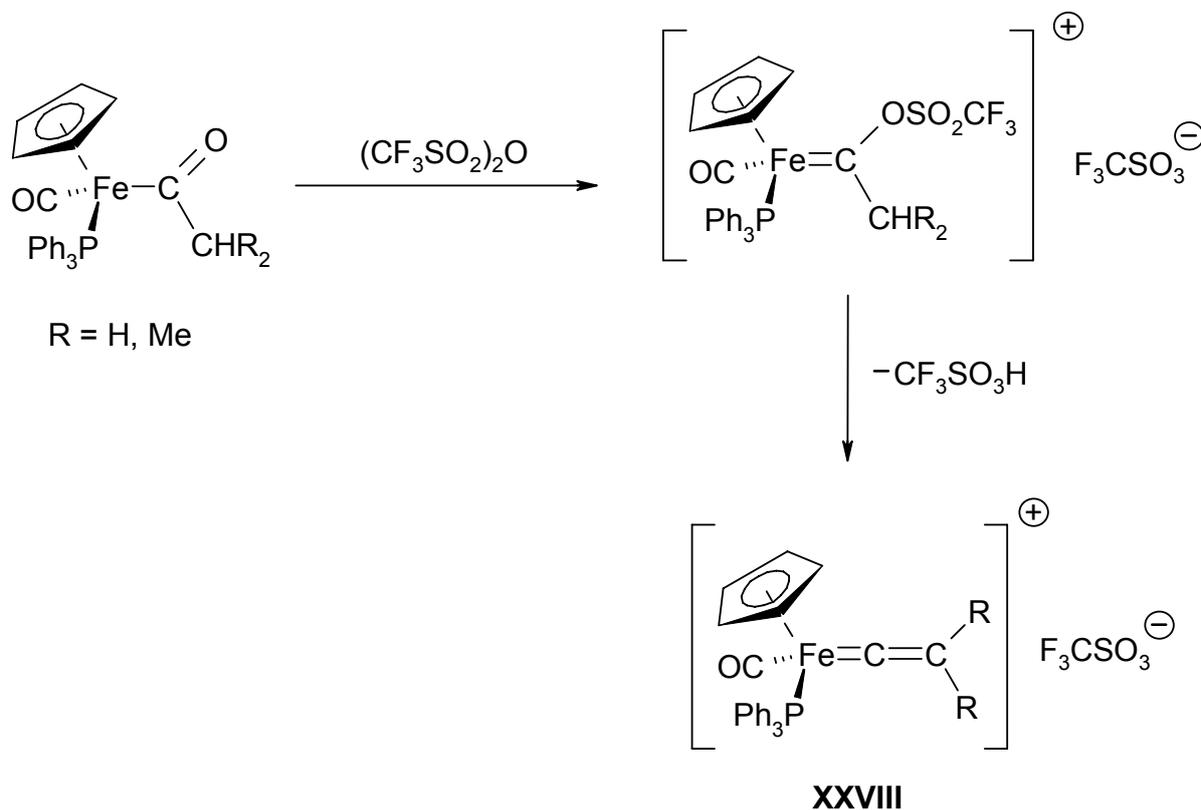


Statt AgBF_4 kommt oft auch Silbertriflat zum Einsatz.^[47]

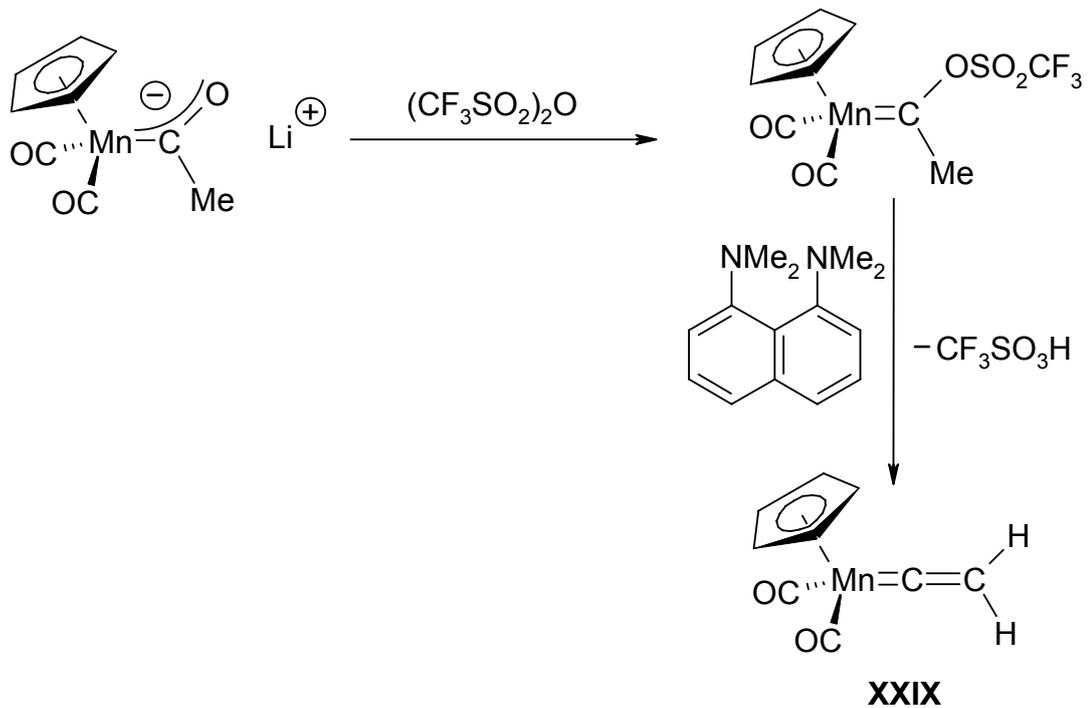


- Ausgehend von Acylkomplexen

Durch die Umsetzung von Eisenacylkomplexen mit $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ bildet sich ein kationischer Carbenkomplex, welcher sofort $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ unter Bildung der kationischen Vinylidenkomplexe **XXVIII** abspaltet.^[48, 49]

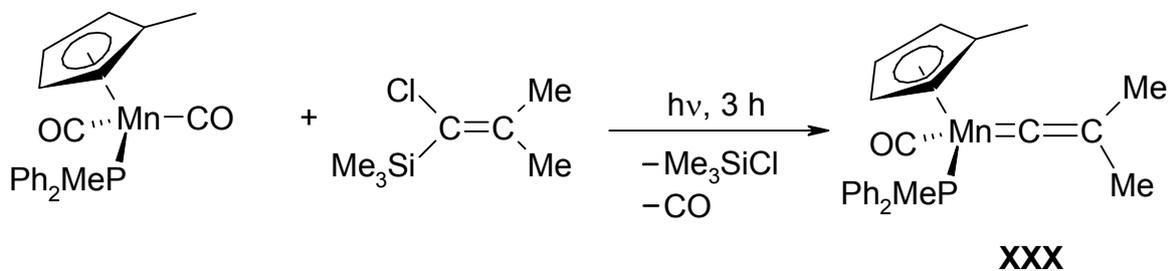


Auf ähnliche Weise lassen sich neutrale Vinylidenkomplexe des Mangans herstellen. Durch Umsetzung des anionischen Acylkomplexes mit $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ erhält man wiederum einen Carbenkomplex, der leicht mit 1,8-Bis-dimethylaminonaphthalin als Base $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ abspaltet. Der entstandene Vinylidenkomplex **XXIX** ist bei RT nicht handhabbar und kann nur bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachgewiesen werden.^[50, 51]



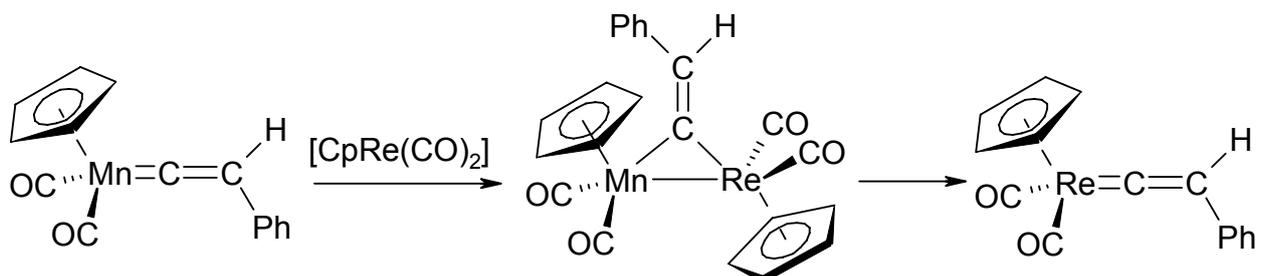
- Aus Olefinen

Durch photoinduzierte Reaktion von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Cl})\text{C}=\text{C}(\text{Me})_2$ mit einem Mangankomplex wird durch Abspaltung eines CO-Liganden der Vinylidenkomplex **XXX** erhalten.^[52, 53]



- Durch Vinylidentransfer

Es ist auch möglich, dass der Vinylidentransfer zwischen zwei Übergangsmetallen derselben Gruppe ausgetauscht wird.^[54, 55]



3.2 Reaktivität von Vinylidenkomplexen

Besonderes Interesse gilt der katalytischen Wirksamkeit von Vinylidenkomplexen. Daneben gibt es mehrere reaktive Zentren, die für Umsetzungen in Frage kommen:

- Das Metallzentrum
- Die organischen Reste am Vinylidensystem
- Die Atome und Bindungen des Vinylidensystems

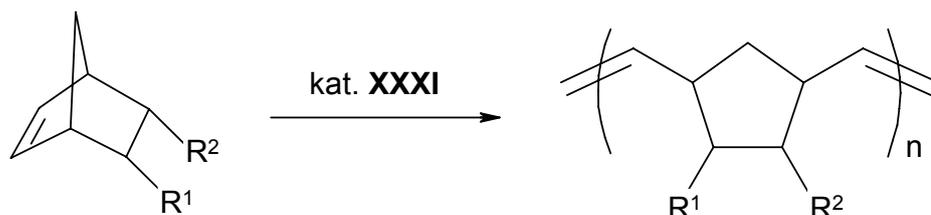
3.2.1 Vinylidenkomplexe in der Katalyse

Die katalytische Aktivität von Vinylidenkomplexen ist der der Carbenkomplexe ähnlich. Erste Arbeiten auf diesem Gebiet wurden 1998 durchgeführt. Mittlerweile ist die katalytische Aktivität von Vinylidenkomplexen der sechsten bis zehnten Gruppe dokumentiert.^[56]

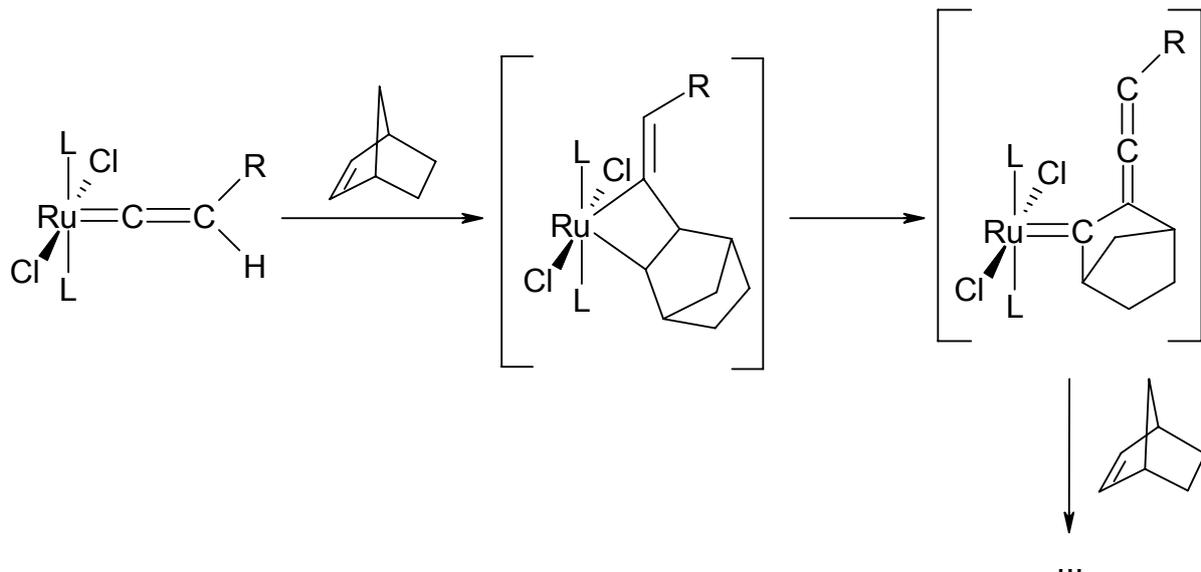
Im folgenden Abschnitt werden nur einige wenige Beispiele hierfür gegeben.

- Metathesereaktionen

Eine der großen Anwendung der Carbenkomplexe sind die verschiedenen Olefinmetathesereaktionen. Hier finden besonders die *Grubbs*-Katalysatoren Anwendung.^[57-59] Es wurden auch verschiedene Vinylidenkomplexe in der Olefinmetathese eingesetzt. So ist es möglich, mit dem Rutheniumkomplex $[\text{RuCl}_2\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{tBu}\}\text{L}_2]$ **XXXI** ($\text{L} = \text{PCy}_3$) Ringöffnungsmetathese-Polymerisationen (ROMP) mit unterschiedlichen Alkenen durchzuführen. Um die breite Anwendbarkeit des Vinylidenkomplexes aufzuzeigen, wurde die Polymerisation mit den vielen verschiedenen Norbornenderivaten durchgeführt.^[60, 61]



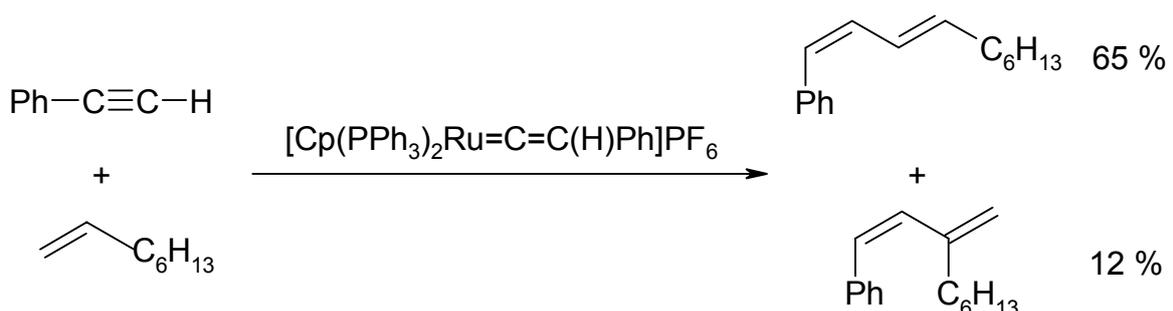
Obwohl der verwendete Katalysator viel weniger reaktiv ist als vergleichbare *Grubbs*-Katalysatoren, liegen die Ausbeuten, Molmassen und Polydispersitäten im Bereich der *Grubbs*-katalysierten Systeme. Ferner ist der Katalysator sehr luft- und feuchtigkeitsstabil und weist eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf. Als Initialschritt wird eine [2+2]-Cycloaddition der Ru=C-Bindung und der C=C-Bindung des Alkens vermutet. Der anschließend gebildete Carbenkomplex ist die katalytisch aktive Spezies.^[62]



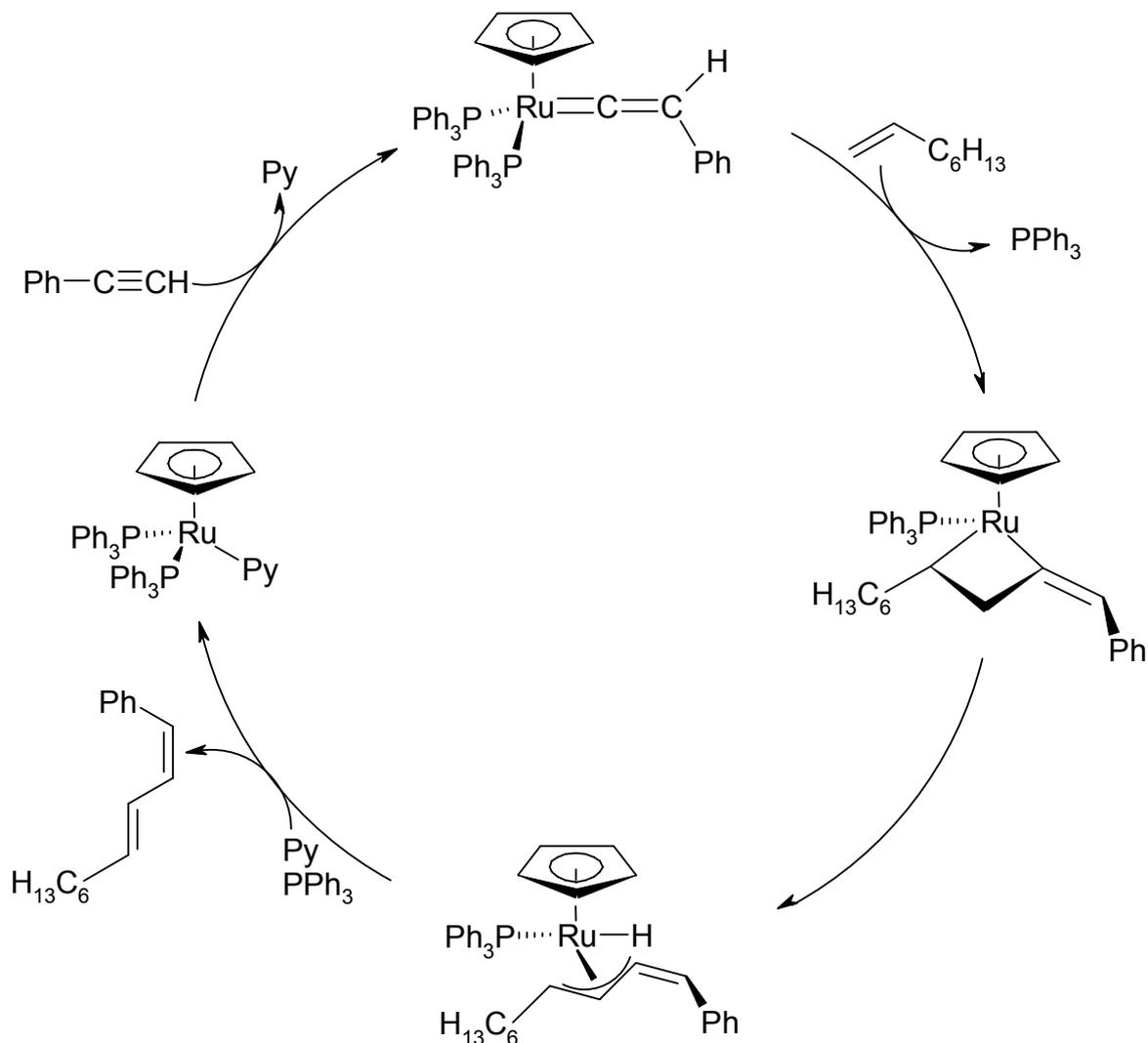
Des Weiteren finden Vinylidenkomplexe in der Ringschlussmetathese Anwendung. Auch hier wurde die breite Anwendbarkeit der Vinylidenkatalysatoren durch Versuchsreihen bestätigt.^[60, 63]

- C-C-Kupplungsreaktionen

Als Beispiel sei hier die rutheniumkatalysierte Kupplung von Phenylacetylen mit 1-Okten genannt. Im Gegensatz zur zuvor beschriebenen Metathesereaktion ist in diesem Fall der Vinylidenkomplex direkt die katalytisch aktive Spezies.^[64, 65]

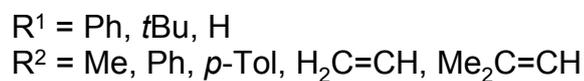
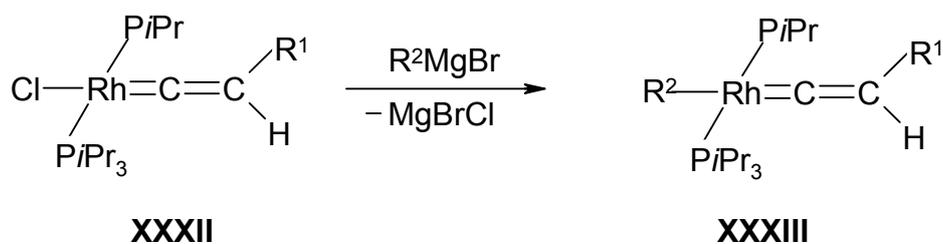


Im ersten Schritt findet wiederum eine [2+2]-Cycloaddition des Oktens an die Ru=C-Doppelbindung statt. Anschließend bildet sich der Vinylidenligand, welcher im nächsten Schritt unter Pyridin- und PPh₃-Anlagerung eliminiert wird.



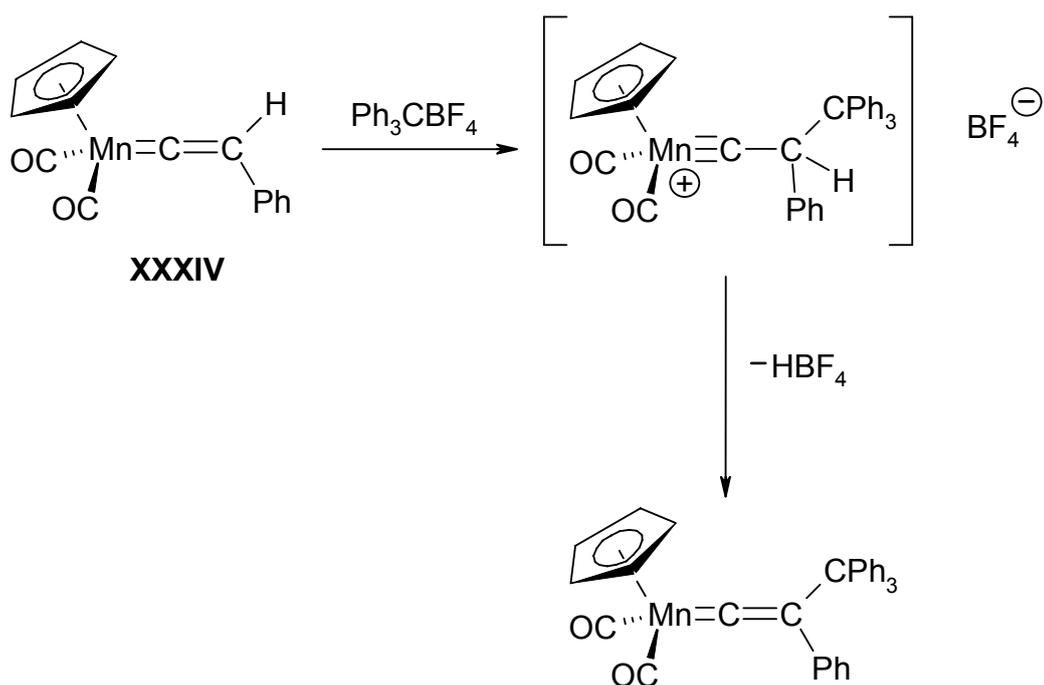
3.2.2 Reaktionen am Metallzentrum

Bei den Chlorovinylidenkomplexen **XXXII** ist es möglich, mit Grignardreagentien den Chloroliganden am Metallzentrum auszutauschen, um zu den alkyl- oder arylsubstituierten Komplexen **XXXIII** zu gelangen. Diese Reaktionen sind von großer Bedeutung im Rahmen rhodiumkatalysierter C-C-Kupplungsreaktionen an Alkenen.^[66, 67]

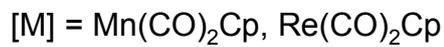
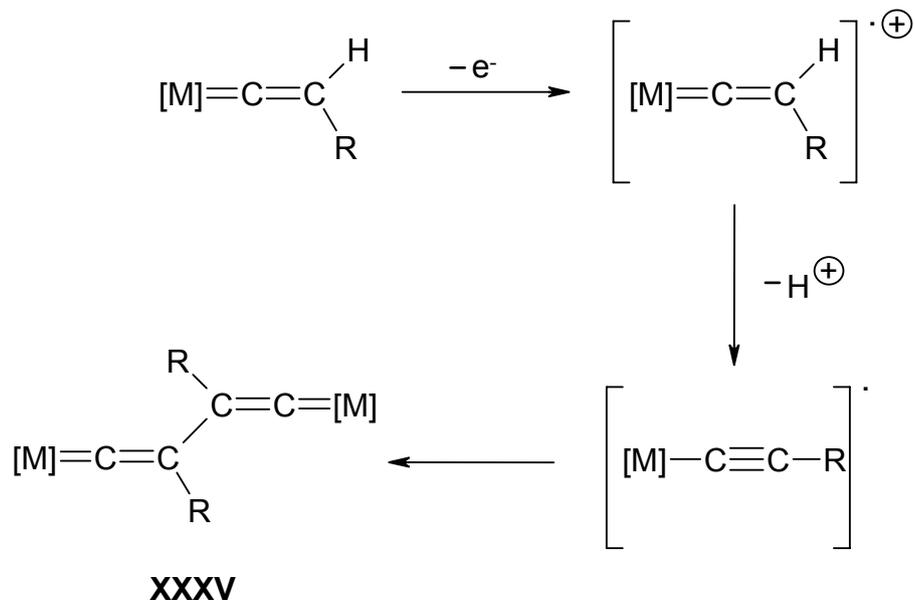


3.2.3 Reaktionen an den organischen Resten des Vinylidensystems

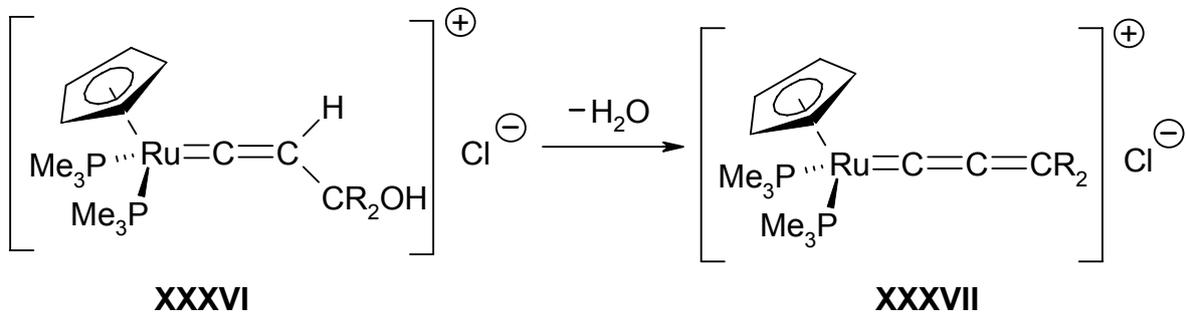
Durch Oxidation des Vinylidenkomplexes **XXXIV** mit elektrophilen tertiären Carbeniumionen ist es möglich, β -ständige Wasserstoffatome zu ersetzen.^[68]



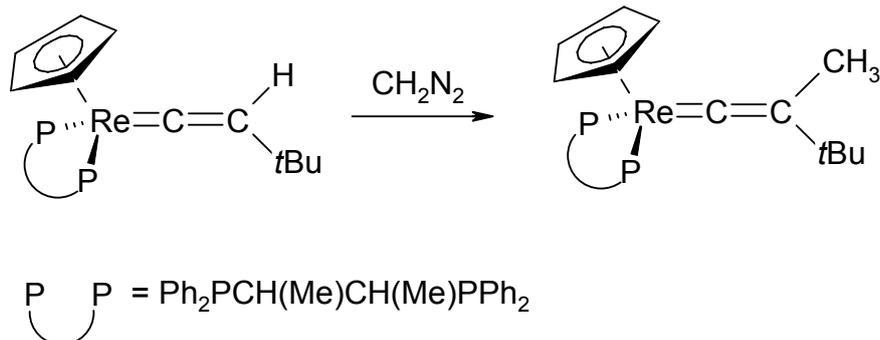
Verwendet man als Oxidationsmittel weniger elektrophile Reagenzien, wie FcBF_4 , Cu(II) oder Silbersalze, kommt es zur Bildung der Bisvinylidenkomplexe **XXXV**.^[68, 69]



Ausgehend von den Hydroxymethylvinylidenkomplexen **XXXVI** lassen sich durch Wasserabspaltung die Allenylidenkomplexe **XXXVII** synthetisieren.^[70]



Durch Reaktion mit Diazomethan kann ein Wasserstoffatom zu einer Methylgruppe umfunktionalisiert werden.^[71]

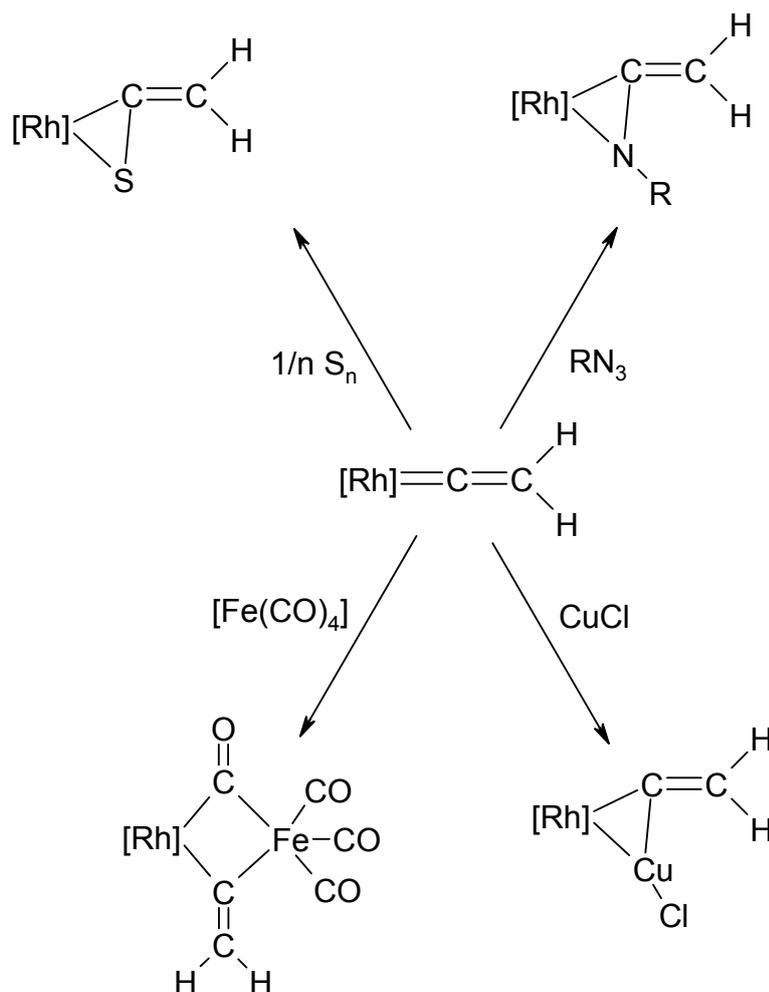


3.2.4 Reaktionen an den Atomen und Bindungen des Vinylidensystems

In einer theoretischen Studie von *Kostic* und *Fenske* wird den Vinylidenkomplexen am C_α -Atom ein Elektronenmangel, an der $M=C$ -Doppelbindung und dem C_β -Atom eine erhöhte Elektronendichte zugeschrieben.^[72] In diesem Punkt ähnelt die Reaktivität der Vinylidenkomplexe der der Phosphavinylidenkomplexe (vgl. 2.2).

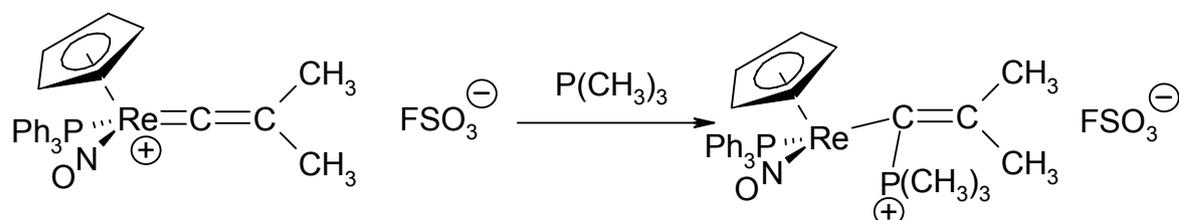
- Addition von Elektrophilen an die $M=C$ -Doppelbindung

Als Beispiele für die Addition verschiedener Elektrophile sollen Reaktionen des Rhodiumkomplexes $[Cp(P/Pr_3)Rh=C=CH_2]$ mit Schwefel^[73], Nitrenen^[74, 75] und den lewissauren Metallverbindungen $CuCl$, $[Fe(CO)_4]$ ^[76] erwähnt werden.

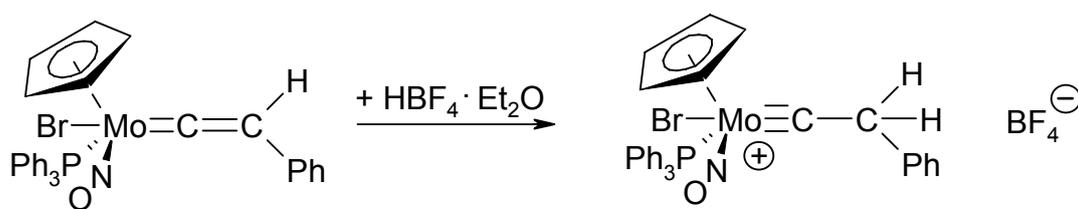


- Reaktionen am C_{α} - und C_{β} -Atom

Durch seinen Elektronenmangel steht das C_{α} -Atom dem Angriff von Nucleophilen offen. Ein Beispiel ist die Addition von Trimethylphosphin an einen Rheniumvinylidenkomplex.^[77]

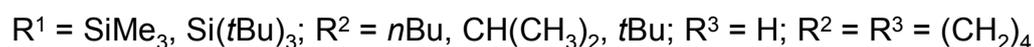
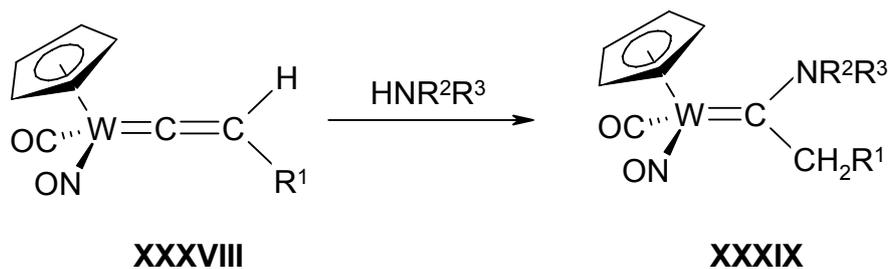


Das C_{β} -Atom zeichnet sich durch eine erhöhte Elektronendichte aus. Dort ist deshalb die Addition von Elektrophilen, z.B. Protonen, möglich.^[73]

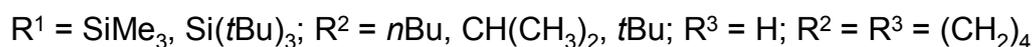
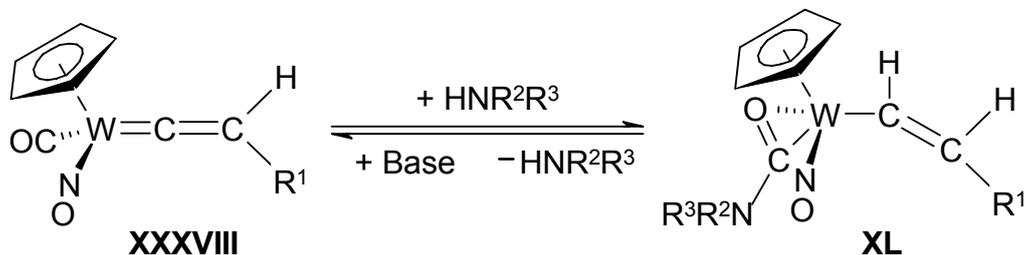


Es gibt auch Fälle in denen beide Reaktionstypen gleichzeitig ablaufen, wie bei der Addition von Wasser^[79-81], Alkoholen^[82, 83], Thiolen^[84, 85] und Aminen^[86, 87]. Dabei findet man das Proton stets am C_{β} -Atom, das Heteroatom am C_{α} -Atom wieder. Exemplarisch soll die Addition von primären und sekundären Aminen näher beschrieben werden.

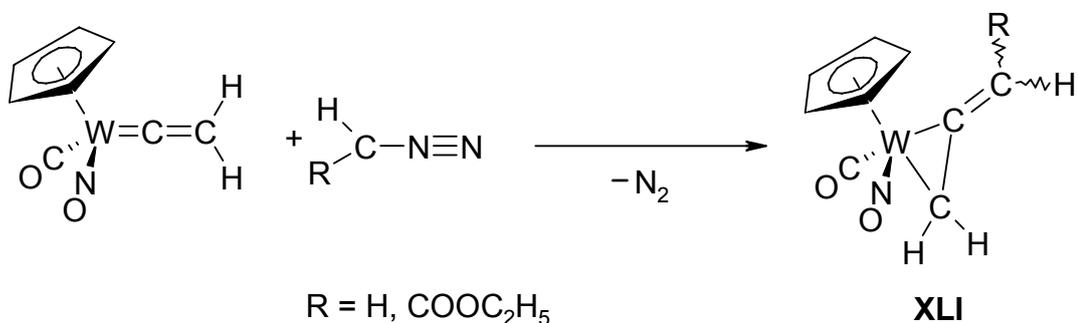
In Analogie zu den Phosphavinylidenkomplexen (vgl. 2.2) reagieren die Wolframvinylidenkomplexe **XXXVIII** mit einem Überschuss an primären- oder sekundären Aminen und langer Reaktionszeit zu den α -Aminocarbenkomplexen **XXXIX**.^[87]



Bricht man die Reaktion nach kurzer Zeit ab, so erhält man die Carbamoylvinylkomplexe **XL**. Diese Reaktion ist reversibel, weshalb sich bei langer Reaktionszeit die zuvor beschriebenen thermodynamisch stabileren Carbenkomplexe bilden.^[87]

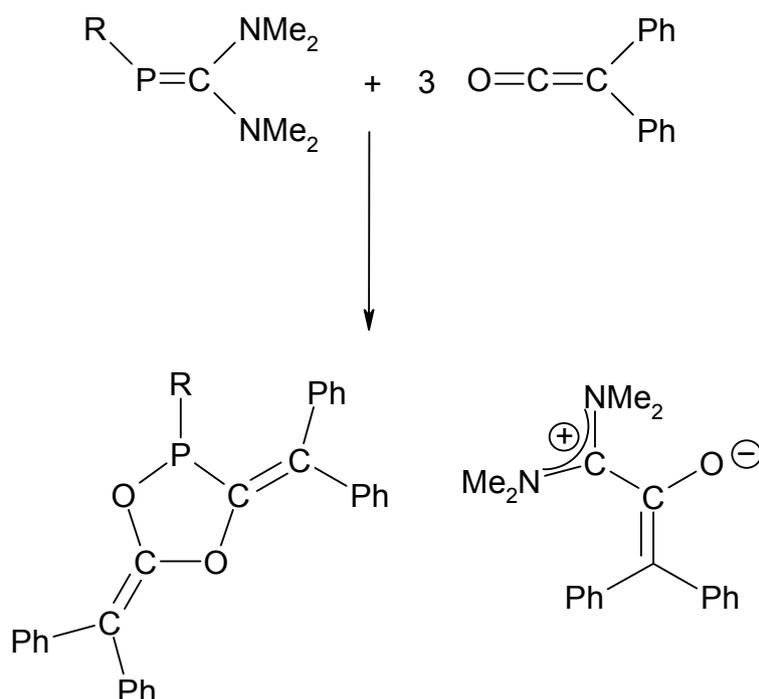


Erst kürzlich wurden Umsetzungen des Vinylidenkomplexes $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{CH}_2$ mit verschiedenen Diazoverbindungen beschrieben. Dabei greift das nukleophile Kohlenstoffatom der Diazoverbindung am elektrophilen C_α -Atom des Vinylidenkomplexes an, und es bilden sich η^2 -Allenkomplexe des Typs **XLI**.^[88]

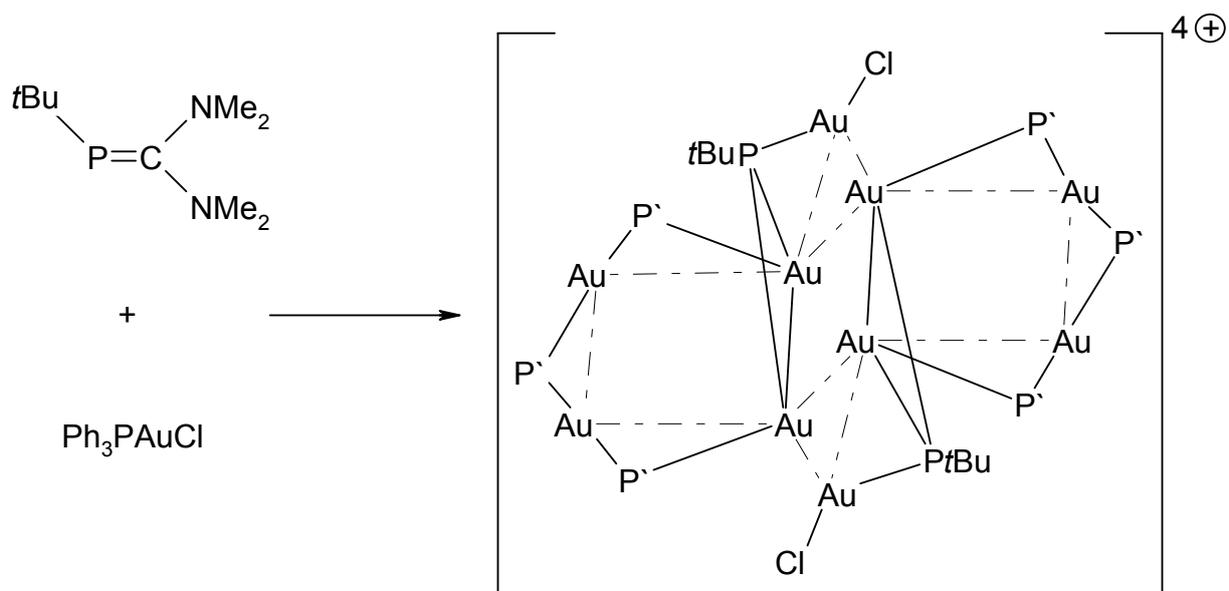


B Aufgabenstellung

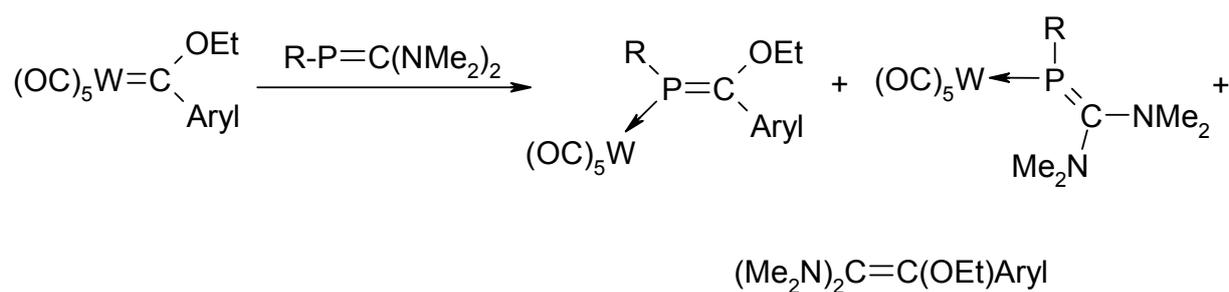
Es sind bereits einige Reaktionen bekannt, in welchen invers-polarisierte Phosphaalkene des Typs $R-P=C(NMe_2)_2$ einzelne Phosphinidenbausteine $R-P$ auf verschiedene Moleküle übertragen haben. Die Umsetzung der Phosphaalkene mit $R = tBu, Cy, Ph, Mes$ mit Diphenylketen führt zur Bildung von Dioxaphospholanen.^[89]



Bei der Reaktion von $tBu-P=C(NMe_2)_2$ mit $(Ph_3P)AuCl$ entsteht ein mehrkerniger Goldcluster in dem sowohl Phosphaalken- als auch Phosphinidenliganden enthalten sind.^[90]



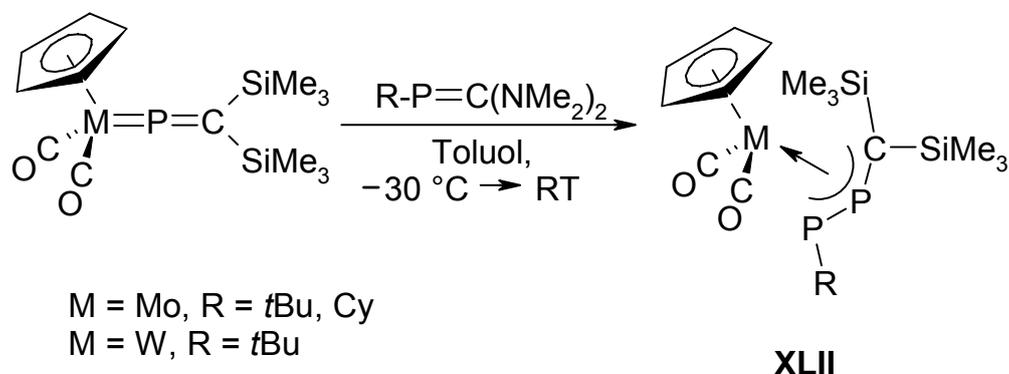
Ein bemerkenswertes Reaktionsmuster zeigt die Umsetzung mit *Fischer*-Carbenkomplexen. Hier findet sowohl die Übertragung des Phosphinidenbausteins auf den Carbenkomplex, als auch die Verdrängung des Carbenbausteins durch ein Phosphaalkenmolekül statt. Die P=C-Bindung bleibt teils erhalten, teils wird sie gespalten.^[91, 92]



R = SiMe₃: Aryl = 2-Me-C₆H₄, 2-Me-OC₆H₄

R = tBu: Aryl = 2-Me-C₆H₄

In jüngster Zeit wurden Umsetzungen der *t*Bu-, Ph- und Cy-substituierten Phosphaalkene mit Phosphavinylidenkomplexen durchgeführt. Dabei wurde die Übertragung des Phosphinidenrestes und die Bildung von η^3 -1,2-Diphosphaallylignanden in **XLII** beobachtet.^[93]



Bei den genannten Reaktionen haben die Phosphaalkene teilweise unter P=C-Bindungsspaltung und Übertragung einzelner Phosphinidenbausteine reagiert. Solche Reaktionsmuster sind bei entsprechenden Arsaalkenen noch nicht beobachtet worden.

In einem ersten Abschnitt sollen deshalb die mit Phosphaalkenen erfolgreichen Umsetzungen von Phosphavinylidenkomplexen mit verschiedenen Arsaalkenen des Typs R-As=C(NMe₂)₂ durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu den Phosphaalkenen, bei denen die Variabilität des organischen Rests R sehr hoch ist (R = H, Ph, Cy, *t*Bu...), ist bei den Arsaalkenen die Auswahl bisher sehr begrenzt. Deshalb besteht eine zweite Aufgabe darin, Arsaalkene mit neuen Substituenten zu synthetisieren.

In einem weiteren Abschnitt sollen den Phosphavinylidenkomplexen entsprechende Vinylidenkomplexe mit invers-polarisierten Arsaalkenen zur Reaktion gebracht werden.

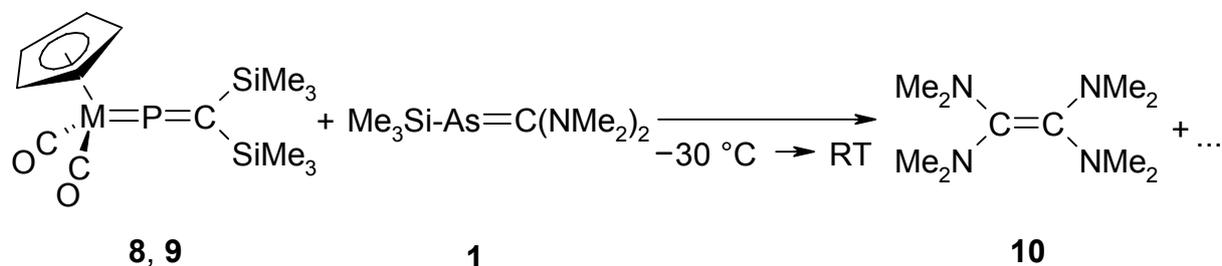
C Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

1. Reaktionen der Phosphavinylidenkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (8: $\text{M} = \text{Mo}$, 9: $\text{M} = \text{W}$) mit äquimolaren Mengen der Arsaalkene $\text{R-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ [1: $\text{R} = \text{SiMe}_3$, 2: $\text{R} = \text{Me}_3\text{SiSC}(\text{S})$, 3: $\text{R} = \text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$, 4: $\text{R} = \text{MesC}(\text{O})$, 5: $\text{R} = \text{tBuC}(\text{O})$]

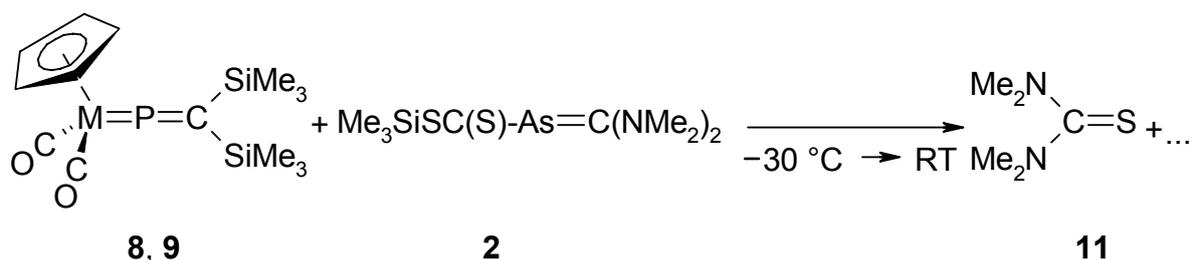
1.1 Umsetzungen von 8, 9 mit den Arsaalkenen 1, 2

1.1.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung der Phosphavinylidenkomplexe 8, 9 mit dem Arsaalken 1 bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (Versuch 3) wird als einzige Komponente das Alken $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (10) isoliert. Eine arsenhaltige Verbindung kann nicht nachgewiesen werden.



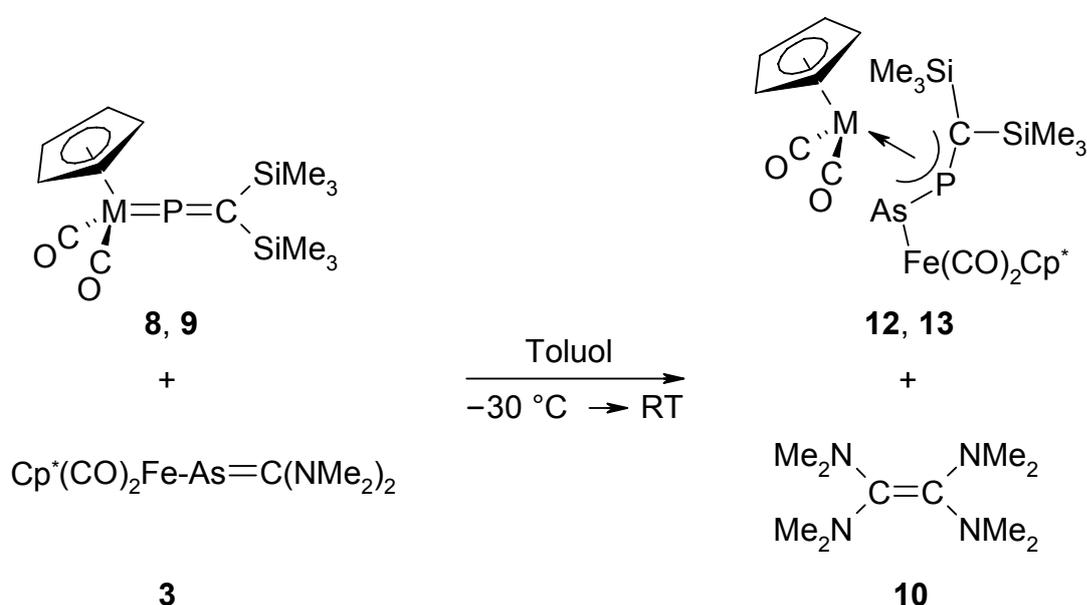
Bei der Reaktion des in situ aus $\text{Me}_3\text{Si-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ und CS_2 hergestellten $\text{Me}_3\text{SiSC}(\text{S})\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (2) mit 8, 9 (Versuch 4) kann ebenfalls keine arsenhaltige Komponente isoliert werden. Durch Chromatografie über Florisil kann lediglich $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$ (11) in 71 % Ausbeute isoliert werden.



1.2 Umsetzungen von **8**, **9** mit Arsaalken **3**

1.2.1 Präparative Ergebnisse

Die Reaktionen äquimolarer Mengen des Arsaalkens **3** und der Phosphavinylidene **8**, **9** bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergeben die dunkelroten, kristallinen η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplexe **12** (M = Mo, Ausbeute: 35 %, Versuch 5) und **13** (M = W, Ausbeute: 52 %, Versuch 7). Die Reaktionen sind jeweils nach 12 h bei RT abgeschlossen.



Setzt man das Arsaalken **3** im Überschuss zu **8** ein, erhält man trotzdem nur das 1:1-Produkt **12** (Versuch 6). Die Verbindungen wurden jeweils durch Chromatografie mit Florisil und Hexan/Diethylether (2:1) (**12**) bzw. Pentan/Diethylether (5:1) (**13**) als Eluent isoliert. Tetrakis(dimethylamino)ethen (**10**) wird jeweils als weiteres Produkt nachgewiesen. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurden einigen Tropfen des Alkens im HV abdestilliert und zweifelsfrei durch Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren mit einer authentischen Probe identifiziert.

1.2.2 Spektren

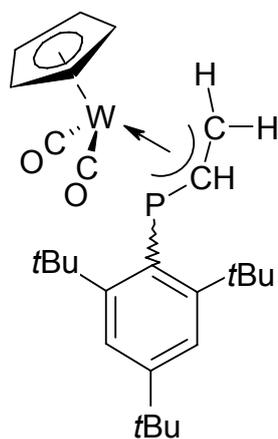
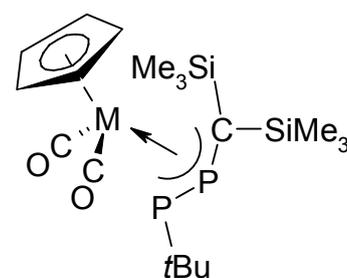
Die **IR**-Spektren von **12** und **13** sind durch 3 intensiven Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen gekennzeichnet (**12**: $\tilde{\nu} = 1850, 1929, 1977 \text{ cm}^{-1}$; **13**: $\tilde{\nu} = 1843, 1923, 1975 \text{ cm}^{-1}$). Die mittlere Bande ist jeweils verbreitert, was auf eine Überlagerung von zwei sehr eng beieinanderliegenden Absorptionen schließen lässt. Die beiden niederwelligsten Banden bei $\tilde{\nu} = 1850$ (**12**) und 1843 cm^{-1} (**13**) sind den asymmetrischen CO-Valenzschwingungen der Mo/W-Carbonylfragmente zuzuordnen. Die breiten Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1929$ (**12**) und 1923 cm^{-1} (**13**) werden durch das Zusammenfallen der symmetrischen CO-Valenzschwingung der Mo- bzw. W-Carbonyleinheiten und der asymmetrischen CO-Valenzschwingung des $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Bausteins verursacht. Die Bande bei den höchsten Wellenzahlen wird schließlich der symmetrischen CO-Valenzschwingung des Ferriosubstituenten zugeschrieben. Die Banden des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}$ -Fragments sind, verglichen mit der Ausgangsverbindungen **8** ($\tilde{\nu} = 1882, 1944 \text{ cm}^{-1}$)^[94] und **9** ($\tilde{\nu} = 1880, 1952 \text{ cm}^{-1}$)^[94] stark zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was für eine verstärkte Donorkapazität des neuen η^3 -1-Arsa-2-phosphaallyl-Liganden spricht. Dagegen sind die Banden des $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Fragments verglichen mit Arsaalken **3** ($\tilde{\nu} = 1921, 1970 \text{ cm}^{-1}$)^[10] nur wenig zu höheren Wellenzahlen verschoben, was mit einem Abzug von Elektronendichte zu erklären ist.

In den **¹H-NMR**-Spektren findet man Resonanzen für zwei unterschiedliche Trimethylsilylgruppen bei $\delta = 0.26, 0.61$ (**12**) und $0.25, 0.66$ ppm (**13**). Der Cp^* -Ligand gibt Anlass zu einem Singulett bei $\delta = 1.46$ (**12**) und 1.47 ppm (**13**), der Cp-Ligand bei $\delta = 5.10$ (**12**) und 5.13 ppm (**13**).

Die **¹³C-NMR**-Spektren sind gekennzeichnet von den Signalen der Trimethylsilylgruppen [**12**: $\delta = 4.3$ (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 9.2 \text{ Hz}$), 9.5 (s) ppm; **13**: $\delta = 4.4$ (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 9.2 \text{ Hz}$), 10.1 (s) ppm]. Die Resonanzen bei $\delta = 9.4$ (**12**) und 9.5 ppm (**13**) lassen sich den Methylgruppen des Cp^* -Liganden zuordnen. Für das quartäre Kohlenstoffatom des η^3 -1-Arsa-2-phosphaallyl-Liganden zeigen sich Dubletts bei $\delta = 49.9$ ($^1J_{(\text{C},\text{P})} = 105 \text{ Hz}$) (**12**) und 35.7 ppm ($^1J_{(\text{C},\text{P})} = 101 \text{ Hz}$) (**13**). Die Singuletts bei $\delta = 91.2$ und 95.6 (**12**) bzw. 89.6 und 95.6 ppm (**13**) lassen sich dem Cp^* - und dem Cp-Liganden zuordnen. Im Carbonylbereich sind einerseits die Signale der am Eisen koordinierten CO-Gruppen [**12**: $\delta = 216.7$ (s), 218.7 ppm (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 11.5 \text{ Hz}$); **13**: $\delta = 217.1$ (s), 219.0 ppm (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 11.5 \text{ Hz}$)], andererseits die am Mo bzw. W befindlichen CO-

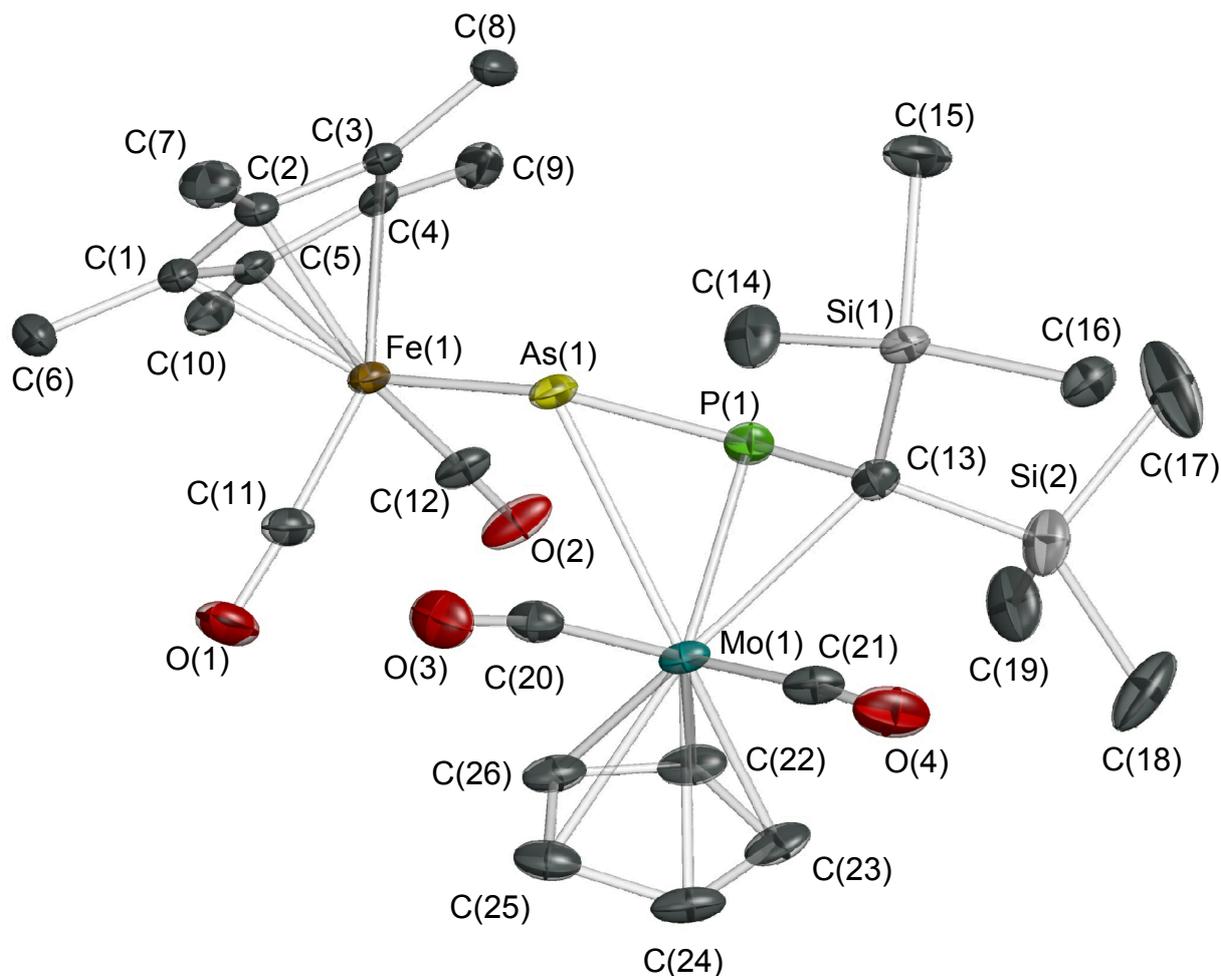
Liganden [**12**: $\delta = 234.3$ (s), 236.8 (s) ppm; **13**: $\delta = 222.7$ (s, $^1J_{(C,W)} = 161$ Hz), 224.6 ppm (s, $^1J_{(C,W)} = 166$ Hz)] zu erkennen. Die Resonanzen der Letzteren haben sich im Vergleich zu denen in Ausgangsverbindung **8** ($\delta = 230.4$ ppm)^[94] und **9** ($\delta = 218.9$ ppm)^[94] zu tiefem Feld verschoben. Dies ist, neben den Beobachtungen bei der IR-Spektroskopie, ein weiteres Indiz für die bessere Donorkapazität des η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylliganden gegenüber der des Phosphavinylidensystems.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt jeweils ein Singulett bei $\delta = 4.1$ (**12**) und -18.7 ppm (**13**). Eine P-W-Kopplung ist bei **13** nicht zu sehen. Die Resonanz von **13** liegt im Bereich von Wolfram- η^3 -phosphaallylkomplexen, wie beispielsweise **XLIII** mit $\delta = -48.9$ und -28.0 ppm für beide Isomere.^[95] In den η^3 -1,2-Diphosphaallylkomplexen des Typs **XLII** werden Verschiebungen des zentralen Phosphoratoms von $\delta = -6.8$ (M = Mo) und -61.6 ppm (M = W) beobachtet.^[93]

**XLIII****XLII** (M = Mo, W)

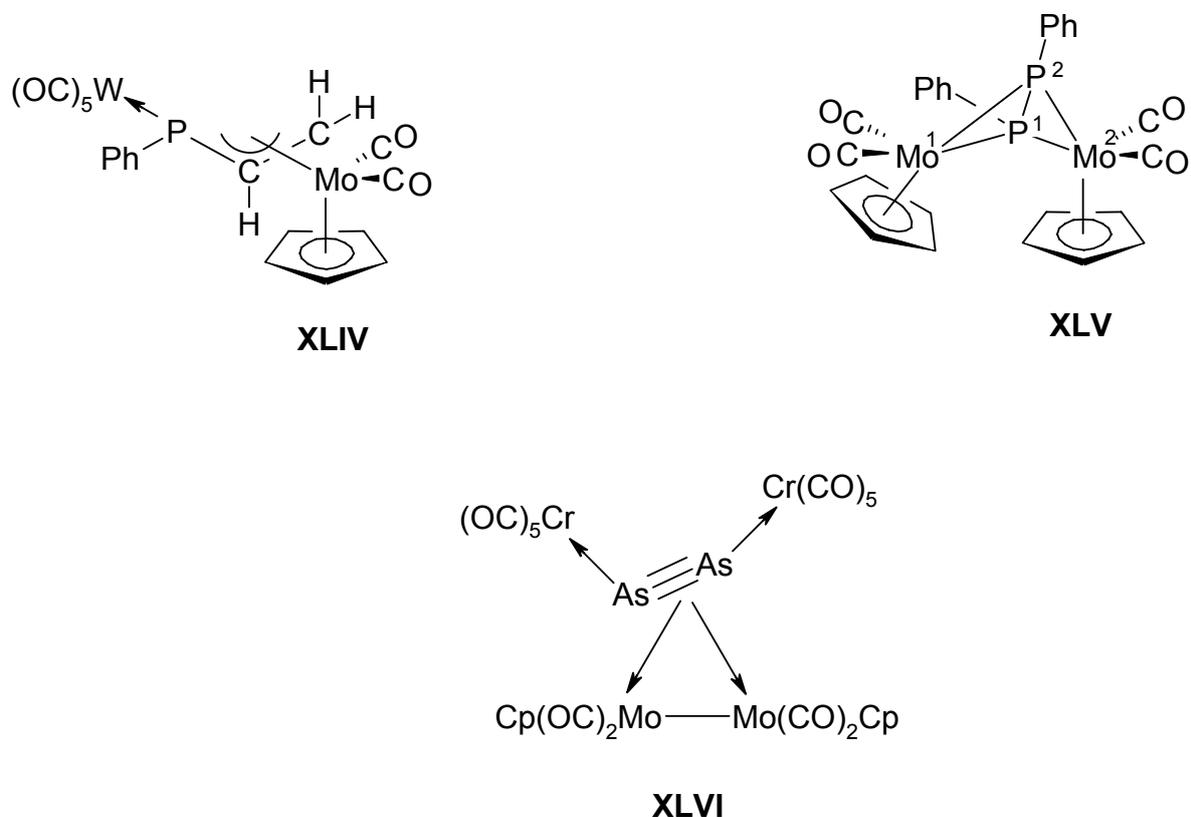
1.2.3 Röntgenstrukturanalyse von **12**

Zur zweifelsfreien Ermittlung der Molekülstruktur wurde ein bei -30 °C in Diethylether/Pentan (1:9) gezüchteter Einkristall von **12** röntgendiffraktometrisch untersucht.

Abb.1: Molekülstruktur von **12** im Kristall

Die Abbildung zeigt ein Molekül mit einer verzerrten Klavierstuhlgeometrie [As(1)-Mo(1)-C(20) = 63.87(7)°, C(20)-Mo(1)-C(21) = 80.83(11)°, C(21)-Mo(1)-C(13) = 69.07(9)°]. Die zwei Carbonylliganden sind nahezu linear angeordnet [Mo(1)-C(20)-O(3) = 170.9(2)°, Mo(1)-C(21)-O(4) = 170.9(2)°]. Der interessanteste Teil des Moleküls ist der neuartige η^3 -1-Arsa-2-phosphaallyl-Ligand, der unsymmetrisch an das Mo(1)-Atom über die Bindungen Mo(1)-As(1) [2.7644(3) Å], Mo(1)-P(1) [2.4940(6) Å] und Mo(1)-C(13) [2.420(2) Å] koordiniert ist. Letztere ist wesentlich größer als die Bindungen des Metalls zu den Kohlenstoffatomen des Cp-Rings [2.316(2)-2.371(2) Å]. Sie ist gut vergleichbar mit dem Mo-C-Abstand im 1,2-Diphosphaallylmolybdänkomplex **XLII** [2.437(1) Å].^[93] Dagegen wird die Mo-C-Bindungslänge von 2.357(3) Å im 1-Phosphaallylkomplex **XLIV** sowohl in **12** als auch in **XLII** deutlich übertroffen.^[96] In den Komplexen **12** und **XLIV** sind die Mo-P-Abstände identisch [**12**: 2.4940(6) Å, **XLIV**: 2.4960(3) Å] und liegen zwischen den Mo-P-Bindungslängen

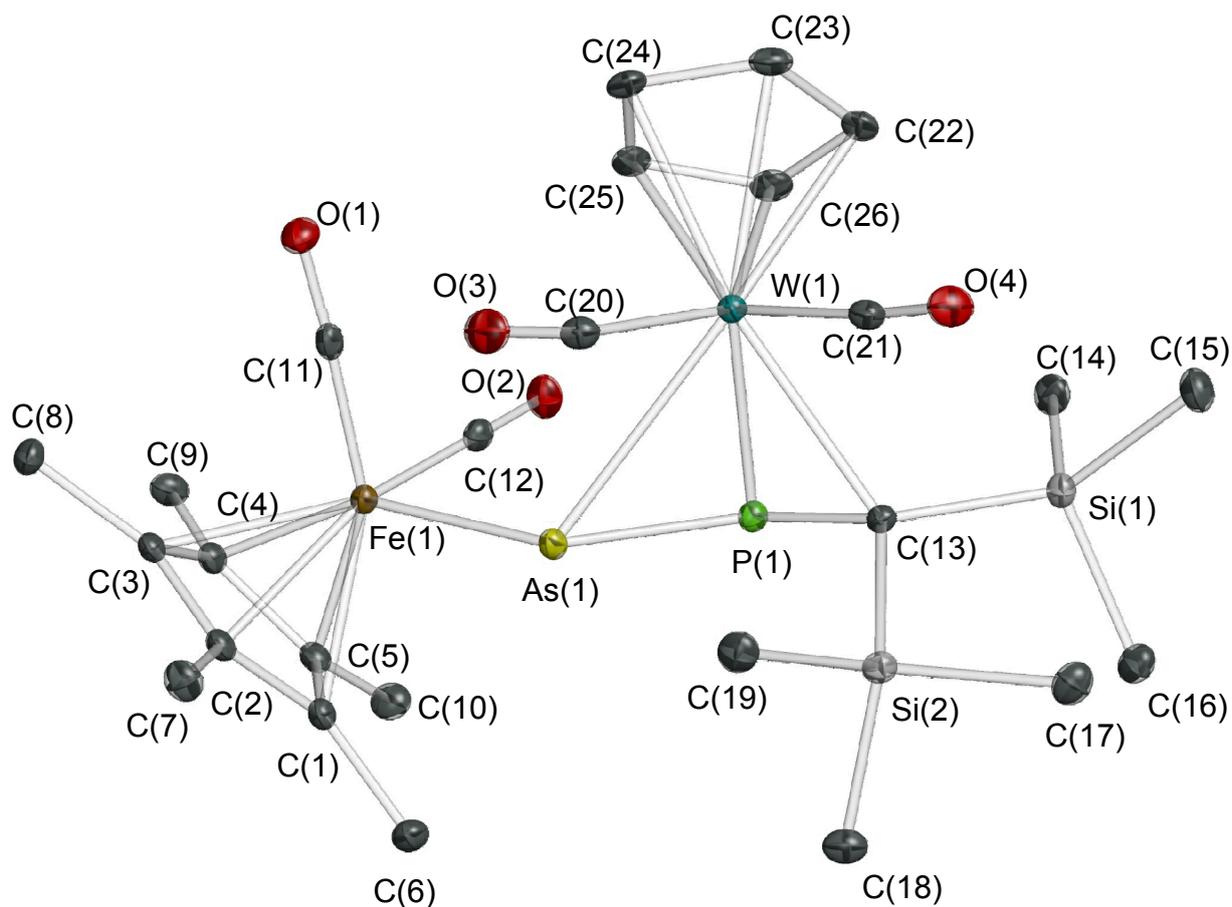
Mo(1,2)-P(1) [2.466, 2.470 Å] und Mo(1,2)-P(2) [2.542, 2.546 Å] in Verbindung **XLV**.^[97] Die Mo(1)-As(1)-Bindung in **12** [2.7644(3) Å] ist deutlich länger als die Mo-As-Kontakte in Verbindung **XLVI** [2.531(3), 2.645(3) Å].^[98]



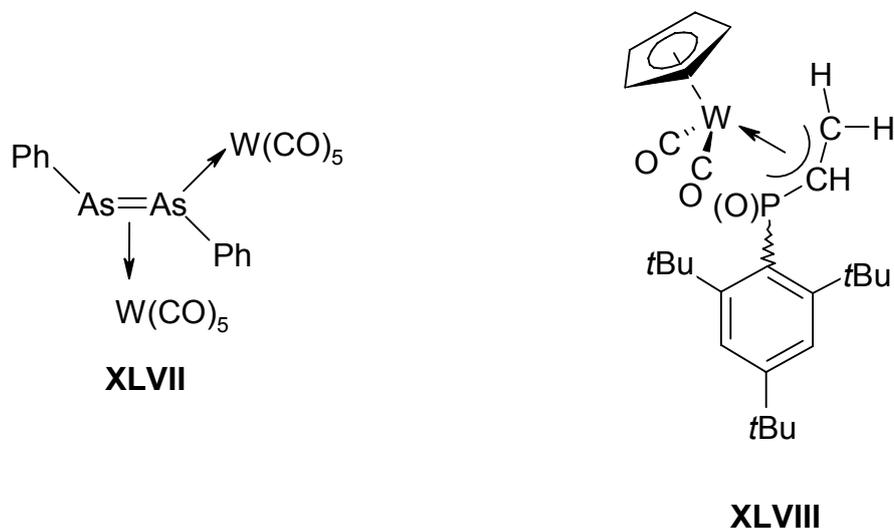
Aufgrund der π -Wechselwirkung mit dem Metallatom ist der As-P Abstand des 1-Arsa-2-phosphaallylliganden in **12** [2.2507(7) Å] länger als die freien As=P-Doppelbindungen in $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}-\text{As}=\text{P}(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)$ [2.124 Å]^[99] oder $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}=\text{P}(2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)]$ [2.155(1) Å].^[100] Die P(1)-C(13)-Bindung [1.791(2) Å] ist, verglichen mit einer lokalisierten, unkoordinierten P=C-Doppelbindung [1.65-1.72 Å]^[101] ebenfalls aufgeweitet, aber deutlich kürzer als eine P-C-Einfachbindung (ca. 1.85 Å).^[102] In Verbindung **XLIV** beträgt die entsprechende Bindungslänge 1.755(3) Å.^[96]

1.2.4 Röntgenstrukturanalyse von **13**

Zur vollständigen Charakterisierung wurde an einem bei -30 °C in Methylcyclohexan gezüchteten Einkristall von **13** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Abb. 2: Molekülstruktur von **13** im Kristall

Das Bild zeigt ein zu Verbindung **12** isostrukturelles Molekül. Die Länge der W-As- π -Bindungen in **XLVII** [2.728(4), 2.769(4) Å] ist mit der in **13** [2.7854(2) Å] gut vergleichbar.^[103]

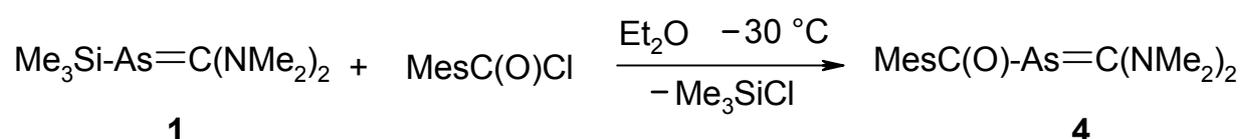


Die W-P- π -Bindungslänge in **XLVIII** [2.488(1) Å] ist ebenso in guter Übereinstimmung mit dem entsprechenden Abstand in **13** [2.4955(5) Å],^[104] wohingegen der W-C-Abstand in **13** [2.411(2) Å], deutlich größer ist als die W-C-Abstände in **XLVIII** [2.344(5), 2.335(4) Å].^[104] Ursache könnte der hohe sterische Anspruch der beiden Trimethylsilylgruppen in **13** sein.

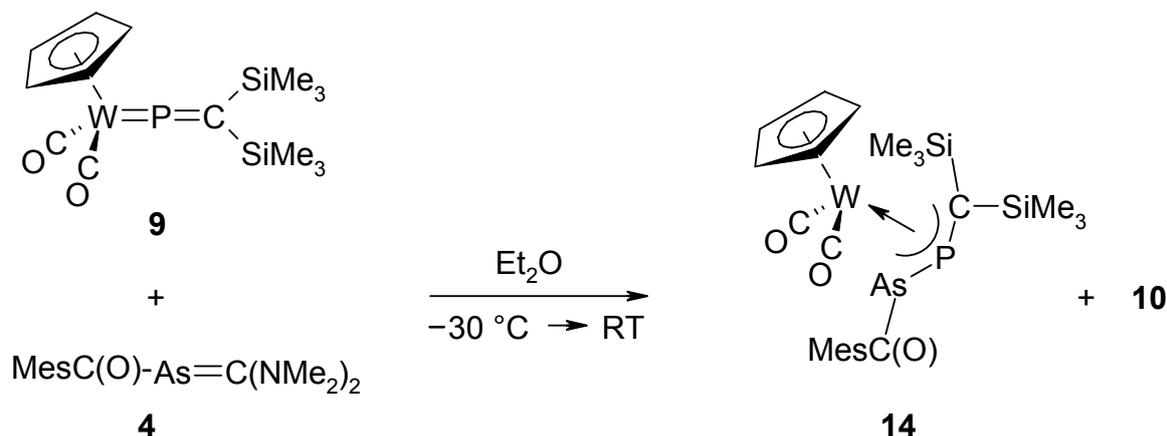
1.3 Umsetzung von **9** mit Arsaalken **4**

1.3.1 Präparative Ergebnisse

Die Darstellung des neuen Arsaalkens **4** verläuft nach der bewährten Methode der Umsetzung des trimethylsilylsubstituierten Arsaalkens **1** mit dem entsprechenden Säurechlorid. Auf diesem Weg wurden bereits die pivaloyl- und benzoylsubstituierten Arsaalkene synthetisiert.^[14]



Bei der anschließenden Umsetzung mit **9** (Versuch 8) bildet sich wieder der entsprechende η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplex (**14**). Nach einer Reaktionszeit von 12 h findet man im ³¹P-NMR-Spektrum der Lösung, neben wenig Edukt **9** und dem Produkt **14**, das stärkste Signal bei $\delta = 264.4$ ppm ($^1J_{\text{P,W}} = 565$ Hz). Nach weiteren 12 h ist dieser Peak fast gänzlich verschwunden und nur noch das Produktsignal vorhanden.



Auch hier führt ein Überschuss des Arsaalkens zwar zu einer etwas schnelleren Reaktion, es bilden sich aber keine weiteren Produkte.

Verbindung **14** wurde mittels Säulenchromatografie (Florisil, Diethylether/Pentan 1:1) in einer Ausbeute von 54 % als orangefarbener Feststoff isoliert.

1.3.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum von **14** ist von zwei intensiven Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen dominiert. Die Absorption bei $\tilde{\nu} = 1860 \text{ cm}^{-1}$ ist der asymmetrischen Schwingung der beiden Wolframcarbonylliganden zuzuordnen. Die dazugehörige symmetrische Bande erscheint bei $\tilde{\nu} = 1937 \text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zu **13** sind die Banden um ca. 15 cm^{-1} kurzweilig verschoben. Der Grund ist der elektronenziehende Effekt der Mesitylgruppe, während der Ferriosubstituent einen elektronenschiebenden Effekt ausübt. Eine mittelstarke Bande bei $\tilde{\nu} = 1654 \text{ cm}^{-1}$ wird der CO-Einheit der Mesitylgruppe zugeordnet.

Das **¹H-NMR**-Spektrum zeigt bei $\delta = 0.16$ und 0.36 ppm zwei Singulets, die den beiden Trimethylsilylgruppen zugeordnet werden. Die *p*-ständige Methylgruppe im Mesitylsubstituent erscheint bei $\delta = 2.32$, die beiden *o*-ständigen bei 2.50 ppm. Der Cp-Ligand gibt Anlass zu einer chemischen Verschiebung von 5.14 ppm. Die beiden Protonen im Aromaten werden bei $\delta = 6.45$ ppm beobachtet.

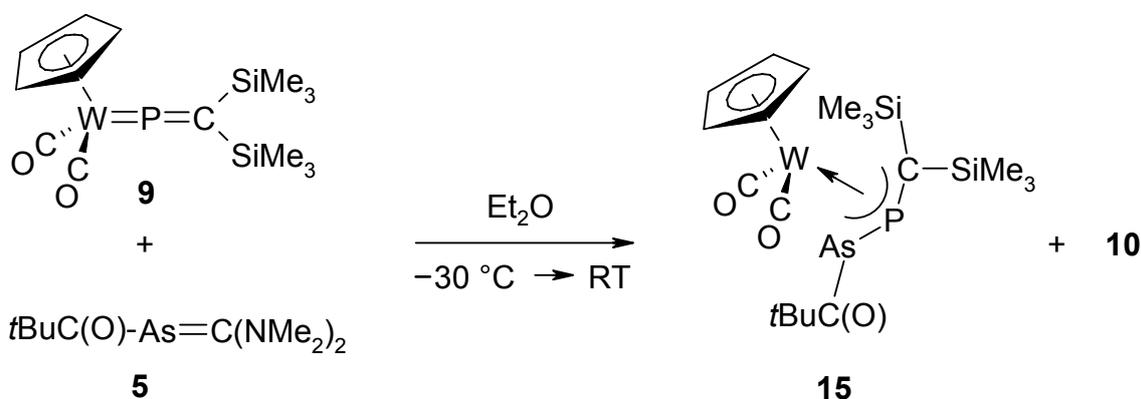
Im **¹³C-NMR**-Spektrum sind Signale bei $\delta = 4.0$ und 9.1 , 19.3 und 25.4 ppm den Methylgruppen der beiden Me_3Si -Reste und des Mesitylrests zuzuordnen. Das quartäre Kohlenstoffatom des 1-Arsa-2-phosphaallyliganden tritt als Dublett ($^1J_{\text{C,P}} = 103.7 \text{ Hz}$) bei $\delta = 29.1$ ppm auf. Im aromatischen Bereich werden die Signale des Cp-Liganden bei $\delta = 90.4$ ppm und der Ringkohlenstoffatome des Mesitylsubstituenten bei $\delta = 128.0$ bis 139.4 ppm beobachtet. Der Carbonylbereich ist durch zwei Singulets bei $\delta = 221.9$ und 223.2 ppm (WCO) sowie ein Signal bei $\delta = 235.9$ ppm (*d*, $^2J_{\text{C,P}} = 3.9 \text{ Hz}$), für die As-CO-Funktion gekennzeichnet.

Im **³¹P-NMR**-Spektrum wird ein Singulett bei $\delta = -18.2$ ppm registriert.

1.4 Umsetzung von **9** mit einem Äq Arsaalken **5**

1.4.1 Präparative Ergebnisse

Bringt man äquimolare Mengen des in situ aus $t\text{BuC}(\text{O})\text{Cl}$ und $\text{Me}_3\text{Si-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ hergestellten Arsaalkens **5** und des Phosphavinylidenkomplexes **9** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Reaktion, erhält man den orangefarbenen, kristallinen η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplex **15** in 63 % Ausbeute (Versuch 9). Die Reaktion ist bereits nach 6 h abgeschlossen.



Im Gegensatz zu unter 1.2 und 1.3 beschriebenen Umsetzungen der Arsaalkene **3**, **4** mit den Komplexen **8**, **9** führt ein Überschuss an **5** zu anderen Produkten. Darauf wird in Kapitel 2 näher eingegangen.

1.4.2 Spektren

Im **IR**-Spektrum von **15** wird die Bande der Carbonylgruppe des Pivaloylsubstituenten bei $\tilde{\nu} = 1660\text{ cm}^{-1}$ gemessen. Die beiden Schwingungen der CO-Liganden erscheinen bei $\tilde{\nu} = 1874$ und 1941 cm^{-1} und werden im Zahlenwert von denen in **14** noch übertroffen. Sie liegen damit um ca. 20 Wellenzahlen höher als in **13**. Diese Differenz kann durch die elektronenziehende Wirkung des Pivaloylsubstituenten erklärt werden.

Das **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum zeigt zum einen die Resonanzen der Methylgruppen bei $\delta = 0.16$ (d, $^4J_{(\text{P},\text{H})} = 1.6\text{ Hz}$, SiMe_3), 0.45 (s, SiMe_3) und 1.05 ppm (s, $t\text{Bu}$), zum anderen die Resonanz des Cp-Rings bei $\delta = 4.96$ ppm.

Im **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum erscheint das Signal einer Trimethylsilylgruppe als Dublett

bei $\delta = 4.0$ ppm (${}^3J_{\text{C,P}} = 9.7$ Hz), das der zweiten als Singulett bei $\delta = 8.5$ ppm. Die Resonanzen der *t*Bu-Gruppe finden sich bei $\delta = 26.2$ und 50.1 ppm. Das Kohlenstoffatom des 1-Arsa-2-phosphaallylliganden zeigt sich als Dublett bei $\delta = 31.8$ ppm (${}^2J_{\text{C,P}} = 98.5$ Hz). Ein Signal bei $\delta = 90.1$ ppm wird dem Cp-Liganden zugeordnet. Die Carbonylliganden geben zu zwei Singulett bei $\delta = 222.8$ und 223.9 ppm, die Carbonylgruppe des Pivaloylsubstituenten zu einem Dublett bei $\delta = 233.5$ ppm (${}^2J_{\text{C,P}} = 4.1$ Hz) Anlass.

Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei $\delta = -8.9$ ppm.

1.4.3 Röntgenstrukturanalyse von **15**

Orangefarbene Einkristalle von **15** wurden bei -30 °C aus Diethylether gezüchtet.

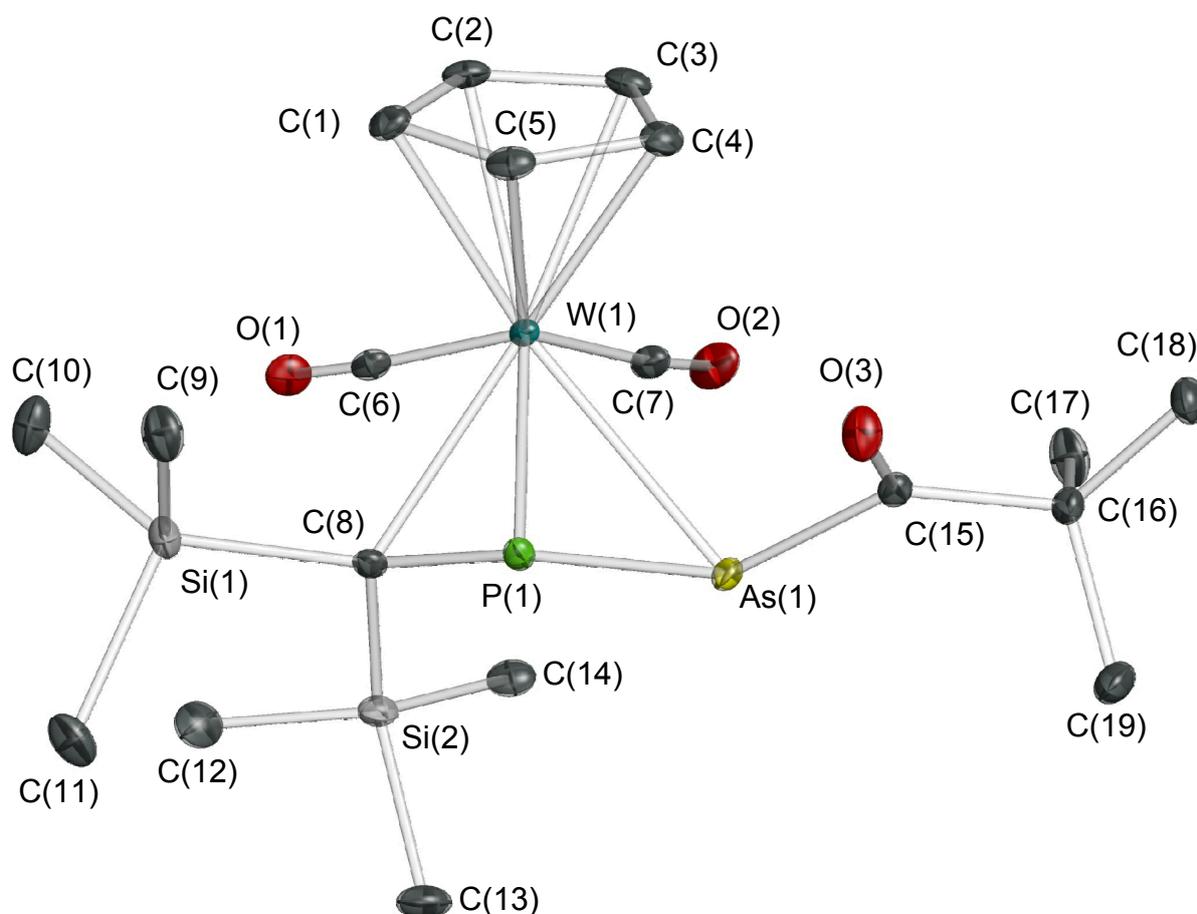
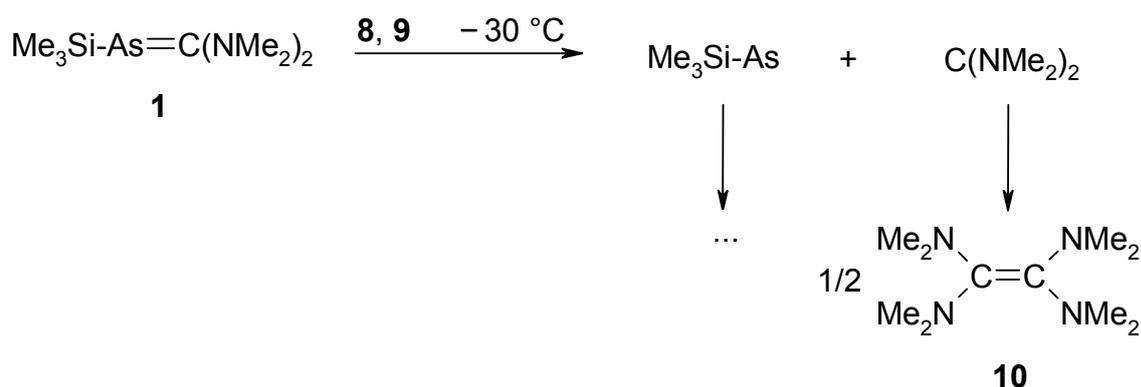


Abb. 3: Molekülstruktur von **15** im Kristall

Die Strukturlösung zeigt das Bild eines 1-Arsa-2-phosphaallylliganden, welcher an die $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}$ -Einheit η^3 -koordiniert ist. Die Bindungen $\text{As}(1)\text{-P}(1)$ [2.269(1) Å] und $\text{P}(1)\text{-C}(8)$ [1.806(2) Å] sind etwas länger als in dem ferriosubstituierten Komplex **13**, wohingegen der $\text{W}(1)\text{-As}(1)$ -Abstand [2.759(1) Å] aufgrund der, im Vergleich zum $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$ - Substituenten wesentlich kompakteren Pivaloylgruppe, kleiner ist als in **13** [2.785(1) Å]. Die Bindung $\text{As}(1)\text{-C}(15)$ [2.063(2) Å] ist, verglichen mit der entsprechenden Bindung im Arsaalken **5** [1.938(4) Å]^[14] merklich aufgeweitet. Der CO-Abstand im Pivaloylsubstituenten [1.214(2) Å] entspricht einer lokalisierten C=O-Doppelbindung.^[105]

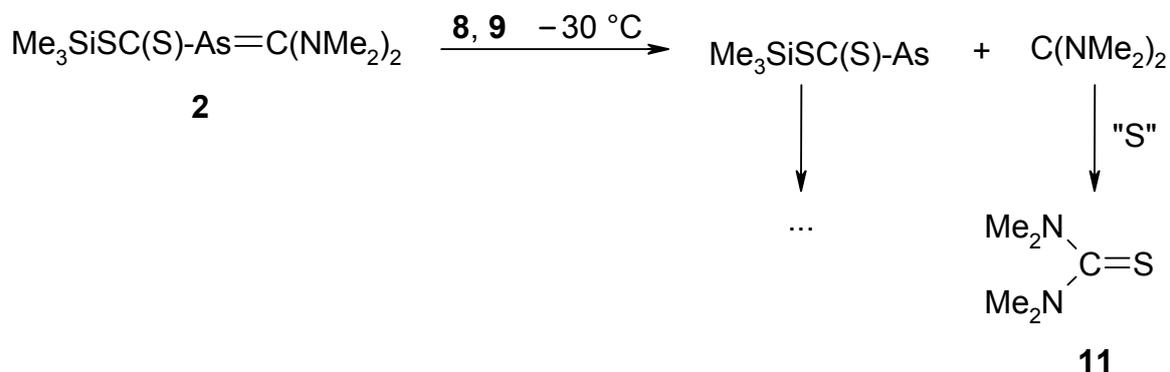
1.5 Diskussion

Bei der Reaktion des Arsaalkens $\text{Me}_3\text{Si-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**) mit den Phosphavinylidenkomplexen **8**, **9** konnte man als einzige Komponente das Alken $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**10**) isolieren. Eine arsenhaltige Verbindung wurde nicht erhalten. Damit wurde das Ziel den Arsinidenbaustein zu übertragen nicht erreicht. Im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung wird eine Vielzahl von Signalen beobachtet, was auf unspezifische Zersetzungsreaktionen von **8**, **9** schließen lässt. Es ist jedoch klar, dass während der Reaktion die $\text{As}=\text{C}$ -Bindung gespalten wurde und das intermediär entstandene Carben $\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ dimerisiert ist.



Ein ganz ähnliches Bild gibt die Reaktion des Arsaalkens $\text{Me}_3\text{SiSC}(\text{S})\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**2**) mit den Komplexen **8**, **9**. Auch hier werden nur unspezifische Reaktionen der Phosphavinylidenkomplexe beobachtet, es kann jedoch $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$ (**11**) isoliert werden, dessen Entstehung wiederum eine Spaltung der $\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung voraus-

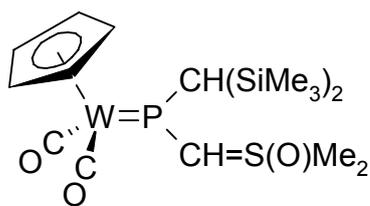
setzt. Das intermediär entstandene Carben ist diesmal nicht dimerisiert, sondern es ist, über eine nicht näher bekannte Reaktion, ein Schwefelatom darauf übertragen worden.



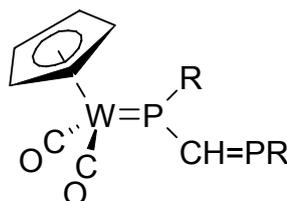
Bei den Umsetzungen mit den Arsaalkenen **3**, **4** und **5** mit **8**, **9** können nun, neben dem Carbidimerisierungsprodukt **10**, auch die η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplexe **12** bis **15** isoliert werden. Es wurde somit formal jeweils ein Arsinidenbaustein auf eine Phosphavinylideneinheit übertragen.

Mechanismus

Da im Falle der Umsetzung des mesitoylsubstituierten Arsaalkens **4** das Auftreten einer reaktiven Zwischenstufe beobachtet wurde, kann ein Mechanismus formuliert werden, der sowohl mit allen bereits bekannten Reaktionsmustern von Phosphavinylidenkomplexen, als auch mit den nun erhaltenen experimentellen Befunden in Einklang steht. Danach wird die Reaktion durch einen Angriff des nukleophilen Arsenatoms der Arsaalkene **3** bis **5** am elektrophilen Phosphoratom von **8**, **9** eingeleitet. Das entstandene zwitterionische Addukt **A** cyclisiert unter Ladungsausgleich und Abgabe eines Bis(dimethylamino)carbens zum Arsaphospheniumkomplex **B**. Im Falle des besonders sperrigen Mesitoylsubstituenten wird diese Zwischenstufe im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung beobachtet. Sowohl die chemische Verschiebung von 264.4 ppm als auch die P-W-Kopplungskonstante von 565 Hz sind gut mit einem Phospheniumkomplex vereinbar. Ähnliche Werte werden beispielsweise für die Verbindungen **XX** ($\delta = 244.8 \text{ ppm}, {}^1J_{(\text{P,W})} = 604 \text{ Hz}$)^[106] und **XLIX** ($\delta = 246.8 \text{ ppm}, {}^1J_{(\text{P,W})} = 638 \text{ Hz}$)^[107, 108] bestimmt.

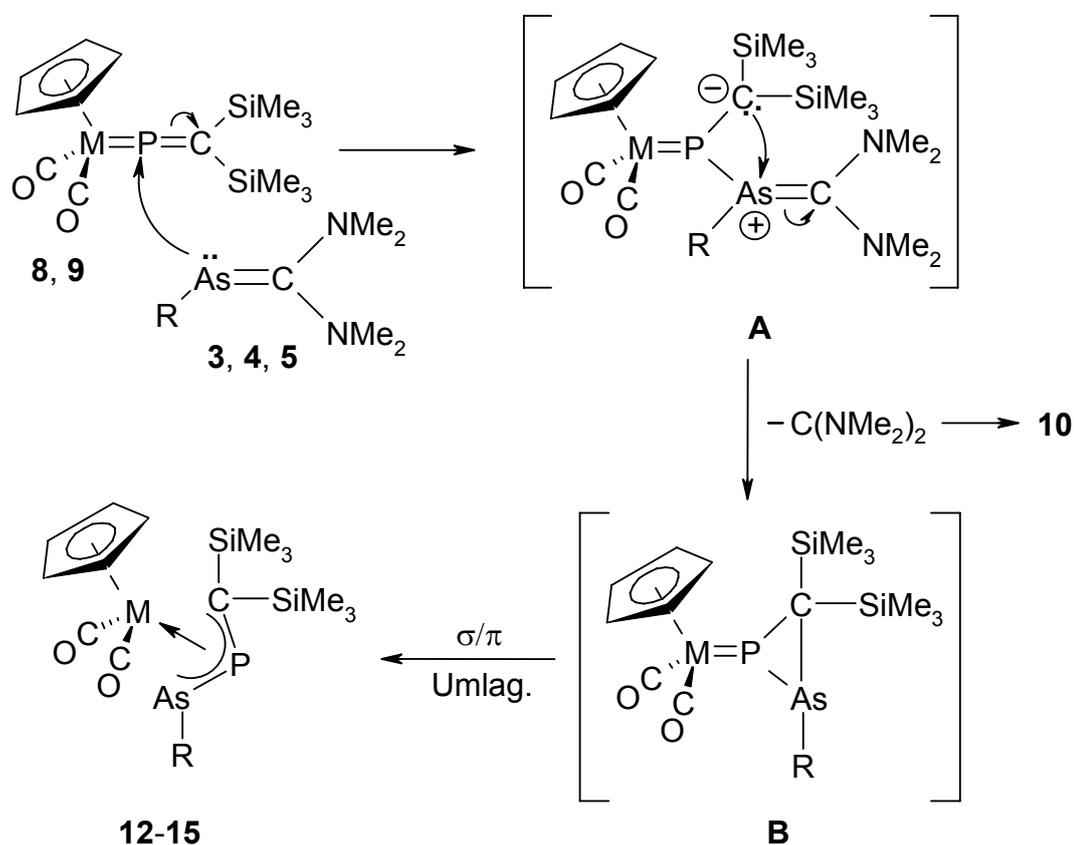


XX



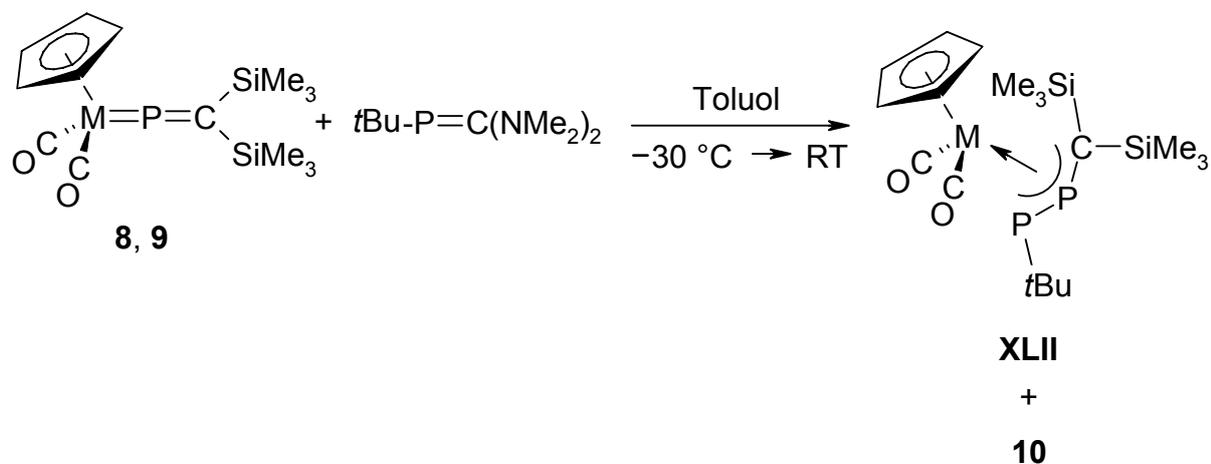
XLIX

Eine σ/π -Umlagerung von **B** führt schließlich zu den η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplexen **12** bis **15**.



Die Verbindungen **12** bis **15** sind die ersten Beispiele eines η^3 -gebundenen 1-Arsa-2-phosphaallyl-liganden. Der η^1 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplex $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeAs}(\text{SiMe}_3)\text{-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde bereits in der Literatur beschrieben.^[109] Darüber hinaus existieren zwei Beispiele von freien 1-Arsa-2-phosphapropenen, das thermolabile $\text{Ph}_2\text{As-P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ ^[110] und das bei RT stabile $t\text{Bu}_2\text{As-P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$.^[111]

Das invers-polarisierte Phosphaalken $t\text{Bu-P}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ reagiert mit **8**, **9** zu den analogen 1,2-Diphosphaallylkomplexen des Typs **XLII**.^[93]



Dagegen zeigen die Phosphaalkene mit den Resten $\text{R} = \text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$ und $t\text{BuC}(\text{O})$ mit den Komplexen **8**, **9** keinerlei Reaktion.^[112] Die geringere Reaktivität der Phosphaalkene zu ihren analogen Arsaalkenen zeigt sich auch daran, dass sich das Arsaalken **5** bereits bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt, das entsprechende Phosphaalken dagegen mehrere Wochen bei RT gelagert werden kann.^[14]

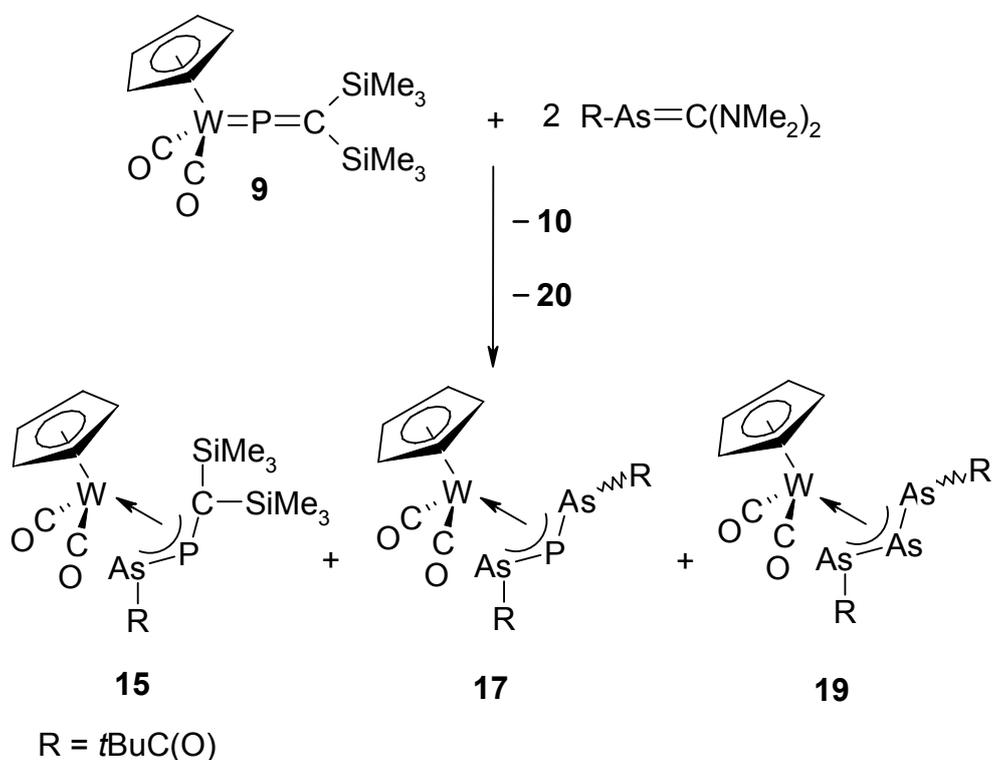
2. Reaktionen von **8**, **9** mit mehreren Äq Arsaalken **5**

Wie bereits erwähnt, wird bei der Reaktion der besonders sperrig substituierten Arsaalkene **3**, **4** mit den Phosphavinylidenkomplexen **8**, **9** auch bei einem Überschuss der Arsaalkene nur ein Arsinidenbaustein übertragen. Beim Einsatz des pivaloyl-substituierten Arsaalkens **5** ergibt sich nun ein anderes Bild.

2.1 Umsetzung von **9** mit zwei Äq **5**

2.1.1 Präparative Ergebnisse

Setzt man Komplex **9** mit zwei Äq Arsaalken **5** um, so erhält man neben dem bereits vorgestellten η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplex **15** (22 %) auch den η^3 -1,3-Diarsa-2-phosphaallylkomplex **17** (34 %) sowie den η^3 -Triarsaallylkomplex **19** (8 %) (Versuch 10). Neben $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**10**) wird dabei auch $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**20**) durch Abdestillieren vom Rohprodukt isoliert und durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie identifiziert.



Mittels Säulenchromatografie (Florisil, Diethylether/Pentan 10:1) lässt sich Verbindung **15** gut abtrennen. Da **17** und **19** sehr ähnliche Eigenschaften haben, lassen sie sich weder durch Säulenchromatografie noch mehrere Umkristallisationen trennen. Sie haben praktisch identische Retentionszeiten und kristallisieren als Mischkristall, ohne dass sich eine Komponente dabei anreichert.

2.1.2 Spektren

Im **IR**-Spektrum von **17/19** findet man mittelstarke Banden bei $\tilde{\nu} = 1654$ und 1688 cm^{-1} , welche den CO-Valenzschwingungen der Pivaloylgruppen zugeordnet werden. Die CO-Valenzschwingungen des $\text{CpW}(\text{CO})_2$ -Fragments werden als breite, starke Banden bei $\tilde{\nu} = 1945$ und 1995 cm^{-1} detektiert.

Aufgrund des bei der Röntgenstrukturanalyse bestimmten Verhältnisses können im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum von **17/19** die Signale eindeutig den beiden Verbindungen zugeordnet werden. Die Signale sind alle relativ breit, was auf das Vorhandensein von verschiedenen Isomeren hindeutet. Die Pivaloylgruppen in **17** führen zu einem Singulett bei $\delta = 1.058 \text{ ppm}$, die in **19** zu einem Singulett bei $\delta = 1.062 \text{ ppm}$. Der Cp-Ligand gibt Anlass zu Signalen bei $\delta = 4.66$ (**17**) und 5.05 ppm (**19**).

Im **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum lassen sich die Signale ebenfalls eindeutig zuordnen. Hier spielt neben den Intensitäten, auch noch die ^{13}C - ^{31}P -Kopplung, die nur in **17** beobachtet werden kann, eine Rolle. Demnach wird Verbindung **17** das Singulett bei $\delta = 26.6 \text{ ppm}$ für dessen sechs Methylgruppen sowie das Dublett bei $\delta = 33.3 \text{ ppm}$ ($^3J_{(\text{C},\text{P})} = 16.1 \text{ Hz}$) für die beiden quartären Kohlenstoffatomen der *t*Bu-Gruppen zugeordnet. Die entsprechenden Signale für **19** liegen als Singuletts bei $\delta = 26.8$ und 50.2 ppm . Für die Cp-Liganden erhält man jeweils zwei Signale, bei $\delta = 84.0$ und 84.1 (**17**) sowie 85.5 und 90.6 ppm (**19**), was als ein weiteres Indiz für das Vorhandensein von zwei Isomeren zu deuten ist. Im Carbonylbereich beobachtet man für **17** zwei Dubletts bei $\delta = 212.0$ ($^2J_{(\text{C},\text{P})} = 3.4 \text{ Hz}$) und 212.1 ppm ($^2J_{(\text{C},\text{P})} = 4.6 \text{ Hz}$), die den Carbonylliganden zugeschrieben werden, sowie ein Dublett bei $\delta = 234.8 \text{ ppm}$ ($^2J_{(\text{C},\text{P})} = 6.9 \text{ Hz}$), das den Pivaloylgruppen zugeordnet wird. Verbindung **19** gibt Anlass zu drei Singuletts bei $\delta = 213.1$, 218.9 (WCO) und 235.5 ppm (AsCO).

Im **$^{31}\text{P-NMR}$** -Spektrum von **17** zeigt sich am deutlichsten, dass es sich dabei um ein Gemisch von zwei Isomeren handeln muss. Es werden zwei Singuletts bei $\delta = -54.4$

und -61.6 ppm im Verhältnis 1:1 beobachtet. Im Vergleich zu **15** ($\delta = -8.9$ ppm) wird somit eine starke Hochfeldverschiebung beobachtet, was mit der Substitution der elektronenschiebenden $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe durch die elektronenziehende $\text{AsC}(\text{O})\text{tBu}$ -Gruppe zu erklären ist.

2.1.3 Röntgenstrukturanalyse von **17/19**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **17/19** wurden bei -30 °C in Diethylether gezüchtet.

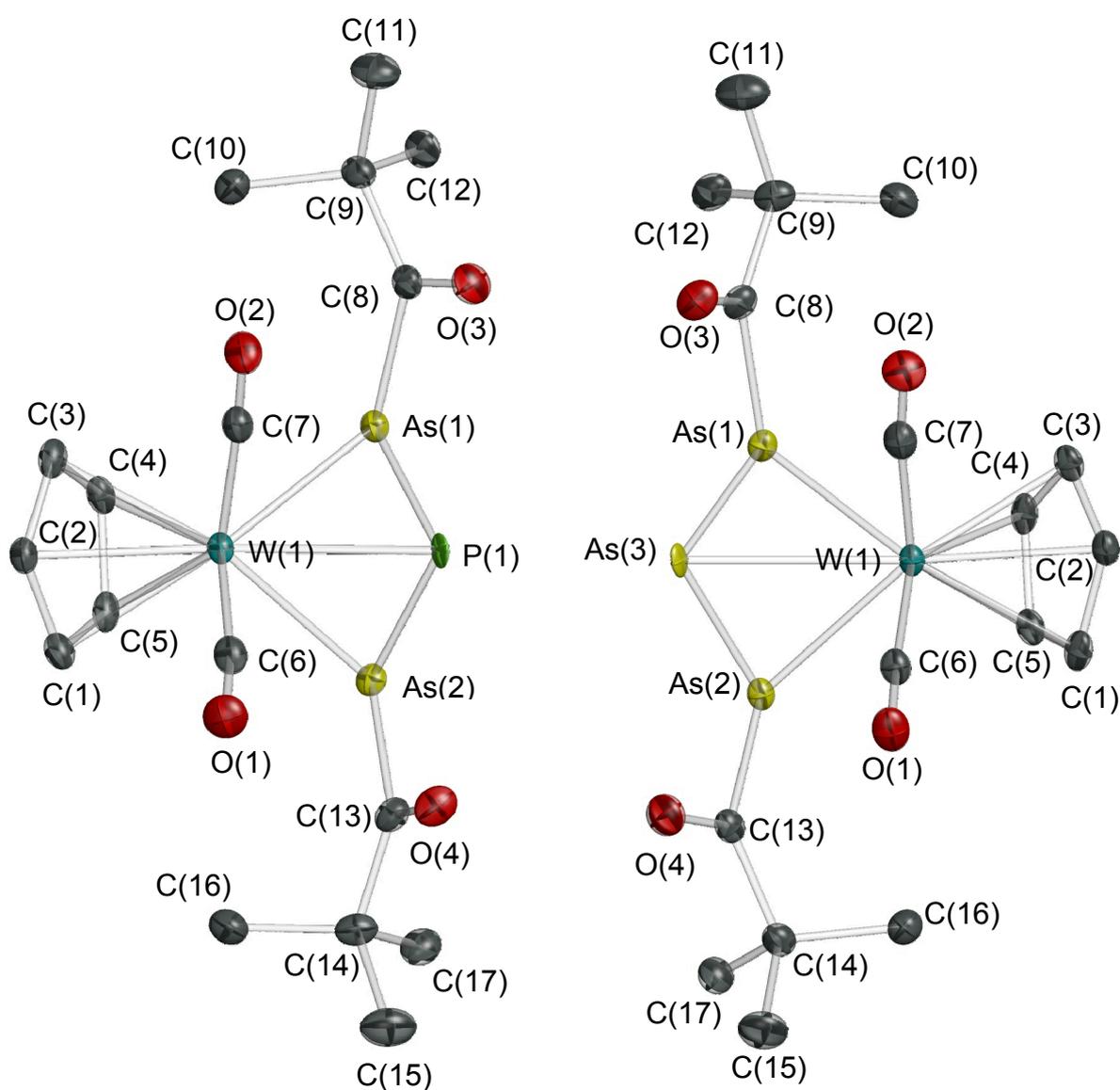


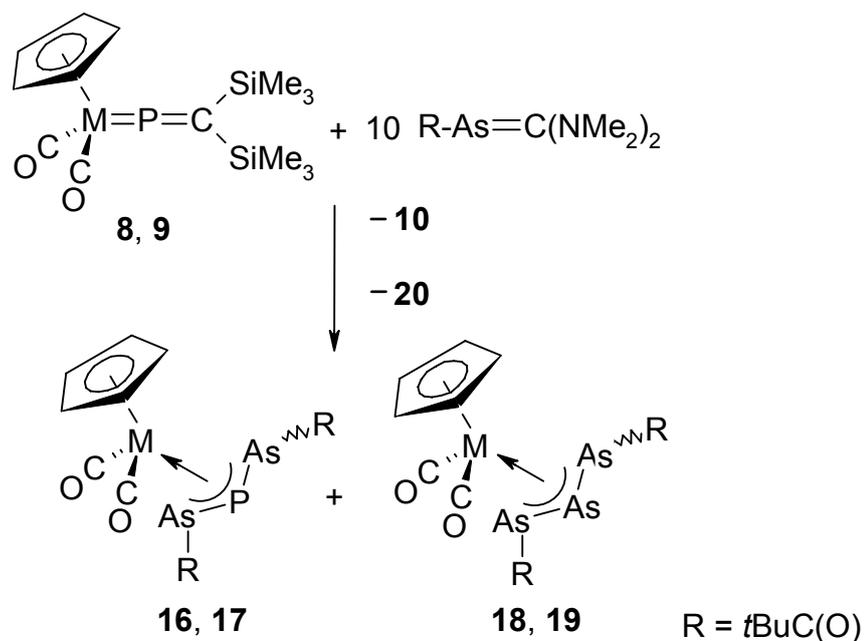
Abb. 4: Molekülstruktur von **17** und **19** im Kristall

Als Strukturlösung erhält man den Komplex eines Allylliganden, dessen Positionen 1 und 3 mit Arsenatomen besetzt sind. Auf Position 2 befindet sich zu 81 % ein Phosphoratom, zu 19 % ein Arsenatom. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die beiden Moleküle getrennt dargestellt. Der Cyclopentadienylligand ist unsymmetrisch an das Metallatom koordiniert. Die W-C Abstände reichen von 2.279(4) Å [W(1)-C(3)] bis 2.372(4) Å [W(1)-C(5)]. Der Komplex weist eine verzerrte Klavierstuhlgeometrie [C(7)-W(1)-As(1) = 82.6(1)°, As(1)-W(1)-As(2) = 70.5(1)°, As(2)-W(1)-C(6) = 86.3(1)°] mit zwei nahezu linear angeordneten Carbonylliganden [W(1)-C(6)-O(1) = 176.3(3)°, W(1)-C(7)-O(2) = 173.9(3)°] auf. Der interessanteste Teil des Moleküls sind die 1,3-Diarsa-2-phosphaallyl- und 1,2,3-Triarsaallylliganden, die nahezu symmetrisch am Metallzentrum im η^3 -Modus über die Bindungen W(1)-As(1) [2.6623(4) Å], W(1)-As(2) [2.6662(4) Å], W(1)-As(3) [2.65(5) Å] und W(1)-P(1) [2.59(2) Å] koordiniert sind. Die W-As-Abstände sind kürzer als im η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplex **15** [2.759(1) Å], wohingegen die W-P Bindung in **15** mit 2.498(1) Å merklich kürzer ist als in **17** [2.59(2) Å]. Die Länge der As-C(CO)-Bindung in **17/19** [2.030(3) Å] ist mit der in **15** [2.063(2) Å] nahezu identisch. Beide Pivaloylgruppen sind in anti-Position zum Metallzentrum, hin zum zentralen Heteroatom, angeordnet.

2.2 Umsetzungen von **8**, **9** mit zehn Äq **5**

2.2.1 Präparative Ergebnisse

Mit dem Ziel, Verbindung **19** analysenrein zu erhalten, wurde eine Umsetzung von **9** mit einem zehnfachen Überschuss an **5** durchgeführt (Versuch 11). Die Bildung von **15** wird nicht mehr beobachtet, und der Anteil an **19** im Mischkristall hat sich auf 65 % erhöht. Die Gesamtausbeute betrug nur noch 9 %, da aufgrund des großen Überschusses an **5** bevorzugt unspezifische Nebenreaktionen stattfanden, weshalb es auch nicht sinnvoll war, einen noch größeren Überschuss an **5** zu verwenden. Bei der analogen Reaktion mit dem Molybdänkomplex **8** wurden die Verbindungen **16/18** im Verhältnis 38/62 % und mit einer Ausbeute von 23 % isoliert (Versuch 12). Die Alkene **10** und **20** werden bei beiden Reaktionen durch Abdestillieren vom Rohprodukt gewonnen und NMR-spektroskopisch nachgewiesen.



Im Folgenden werden die analytischen Daten der Mo-Verbindungen **16/18** diskutiert.

2.2.2 Spektren

Die spektroskopischen Eigenschaften von **16/18** sind denen von **17/19** sehr ähnlich. Im **IR**-Spektrum von **16/18** lassen sich zwei Banden bei $\tilde{\nu} = 1660$ und 1690 cm^{-1} beobachten, die den CO-Valenzschwingungen der Pivaloylgruppen zugeordnet werden. Für die beiden Carbonylliganden werden wiederum breite Banden bei $\tilde{\nu} = 1953$ und 1997 cm^{-1} gefunden.

Wie bei dem Gemisch **17/19** lassen sich auch hier, durch das in der Röntgenstrukturanalyse bestimmte Verhältnis, die Signale im **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum eindeutig den beiden Verbindungen **16** und **18** zuordnen. Die Pivaloylgruppen rufen Singulett bei $\delta = 1.05$ (**16**) und 1.06 ppm (**18**) hervor. Die Protonen der Cp-Liganden erscheinen als breite Signale bei $\delta = 4.89$ (**16**) und 4.70 ppm (**18**).

Im **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum geben die *t*Bu-Gruppen Anlass zu Signalen bei $\delta = 26.4$ (s) und 33.1 ppm (d, $^3J_{(\text{C,P})} = 16.1 \text{ Hz}$) (**16**) sowie $\delta = 26.8$ (s) und 50.3 (s) ppm (**18**). Die Cp-Ringe zeigen sich wiederum als jeweils zwei Singulett bei $\delta = 87.5, 87.6$ (**16**) und $86.2, 92.2 \text{ ppm}$ (**18**). Im CO-Bereich können die Signale aufgrund des Kopplungsmusters zugeordnet werden. Für **16** erhält man drei Dubletts bei $\delta = 231.2$ ($^2J_{(\text{C,P})} = 4.6 \text{ Hz}$), 231.4 ($^2J_{(\text{C,P})} = 5.8 \text{ Hz}$) und 235.9 ppm ($^2J_{(\text{C,P})} = 5.8 \text{ Hz}$) für **18** drei Singulett bei $\delta = 226.9, 233.6$ und 235.7 ppm ; die jeweils Ersteren werden den MoCO-, die Letzteren den AsCO-Kohlenstoffatomen zugeordnet.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum werden für **16** zwei Singulets bei $\delta = 5.8$ und 9.4 ppm im Verhältnis von 1:1 beobachtet; auch hier liegen somit zwei Isomere vor.

2.2.3 Röntgenstrukturanalyse von **16/18**

Zur vollständigen Charakterisierung von **16/18** wurde eine Röntgenstrukturanalyse von einem in Diethylether bei -30 °C gezüchteten Einkristall angefertigt.

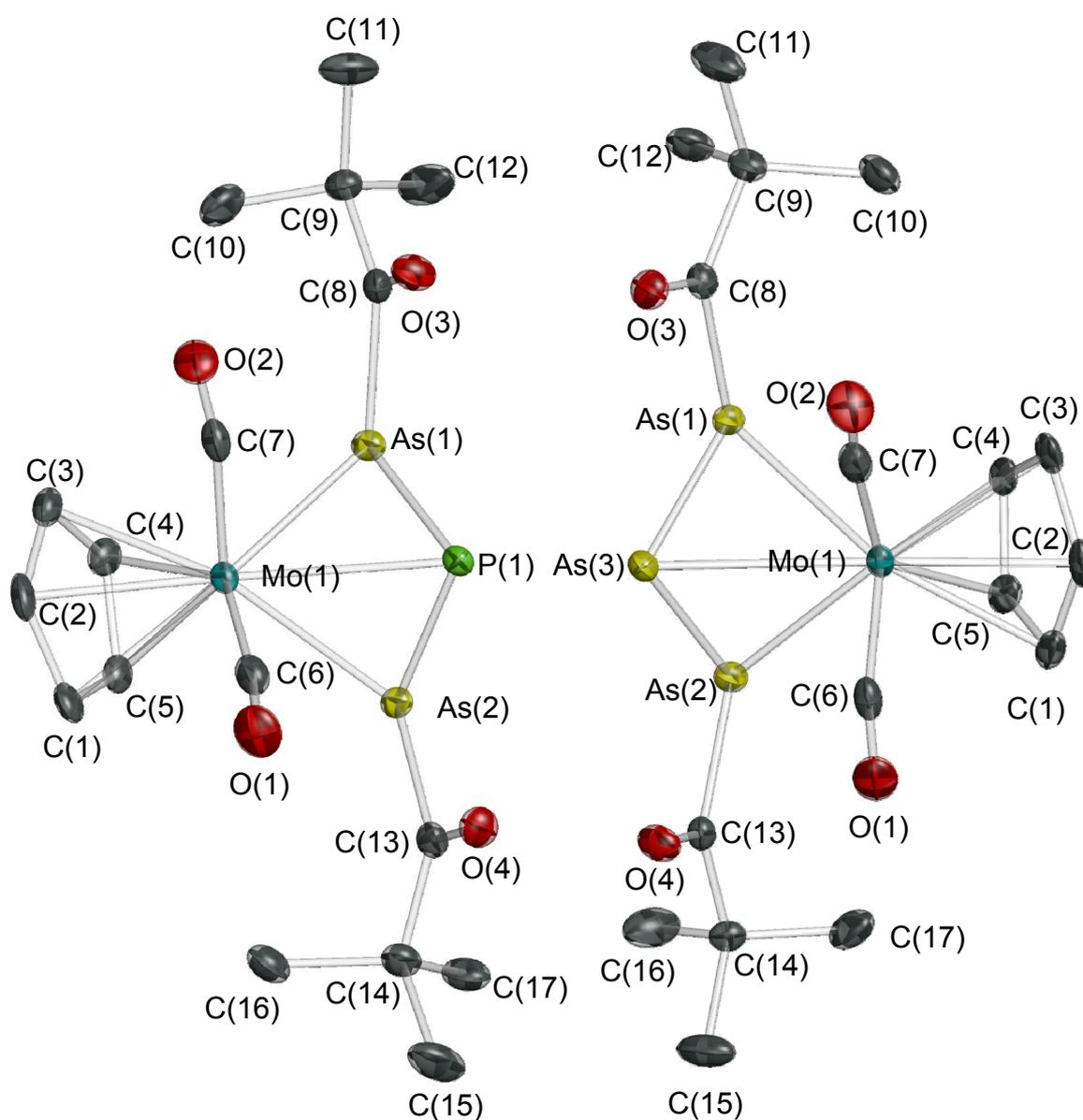


Abb. 5: Molekülstruktur von **16** und **18** im Kristall

Die Abbildung zeigt eine zu **17/19** analoge Situation. Dadurch, dass die mittlere Position des Allylliganden nun zu 62 % mit Arsenatomen und zu 38 % mit Phosphoratomen besetzt ist, wird nur ein geringer Teil der Elektronendichte an dieser Stelle von den Phosphoratomen verursacht. Die Bindungsparameter von **16** sind bei Beteiligung des Phosphoratoms deshalb mit sehr hohen Standardabweichungen behaftet. Aus diesem Grund kann hier nur die Struktur von **18** im Detail diskutiert werden. Der 1,3-Diarsa-2-phosphaallyl- und der 1,2,3-Triarsaallylligand sind an das Cp(CO)₂Mo-Fragment η^3 -koordiniert. Die As-As-Bindungslängen As(1)-As(3) [2.382(6) Å] und As(2)-As(3) [2.337(8) Å] liegen zwischen der lokalisierten As=As-Doppelbindung in Mes*As=AsCr(CO)₅-CH(SiMe₃)₂ [2.246(1) Å]^[113] und der As-As-Einfachbindung in **25** [2.468(1) Å]. Die Mo-As-Abstände Mo(1)-As(1) [2.668(1) Å], Mo(1)-As(3) [2.685(6) Å] und Mo(1)-As(2) [2.673(1) Å] sind identisch und alle beträchtlich kürzer als die entsprechende Bindung im 1-Arsa-2-phosphaallylkomplex **12** [2.7644(3) Å].

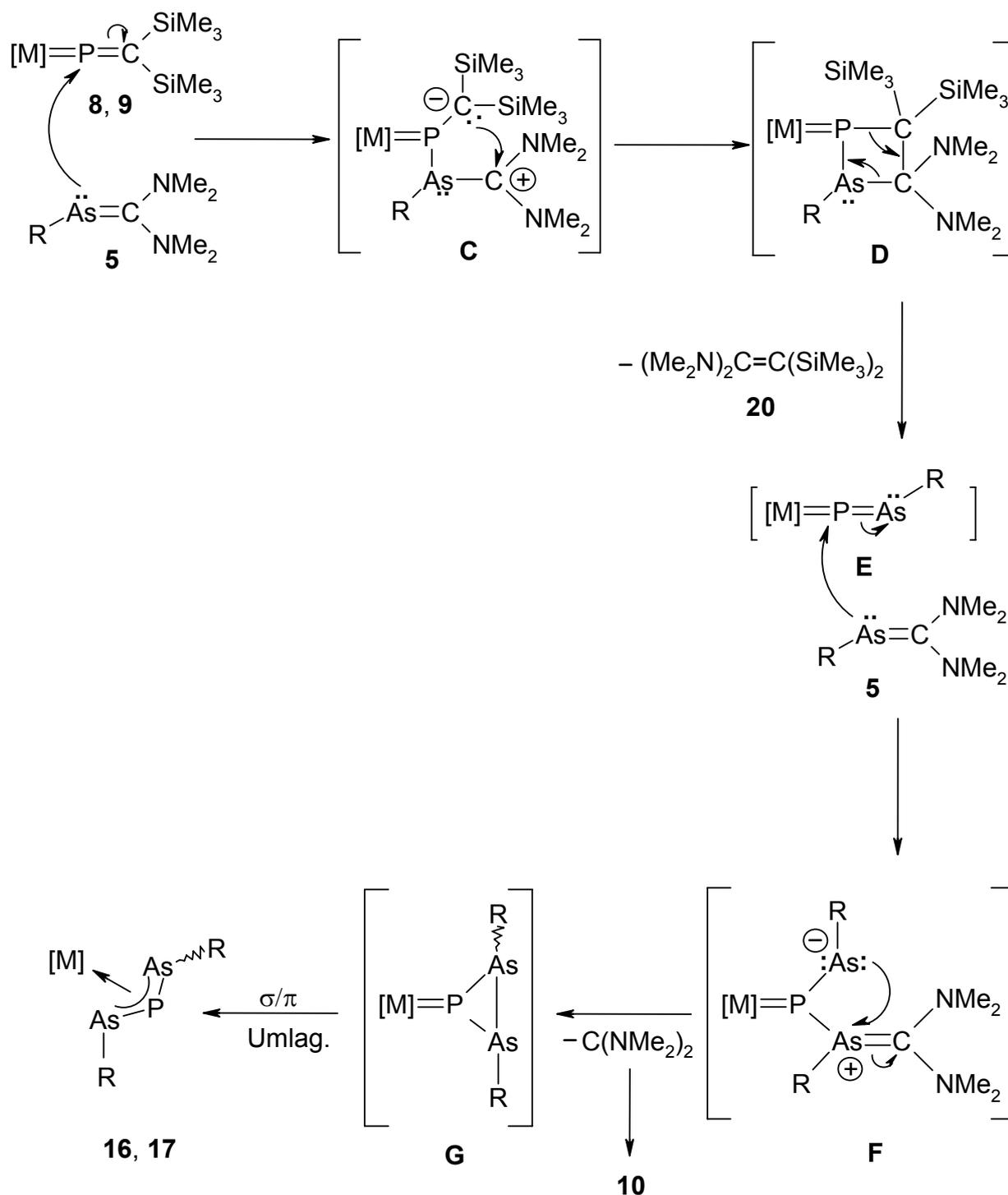
2.3 Diskussion

Bei der Umsetzung des Phosphavinylidenkomplexes **9** mit überschüssigem Arsaalken *t*BuC(O)-As=C(NMe₂)₂ (**5**) entstehen η^3 -Allylkomplexe des Typs η^3 -[*t*BuC(O)As-E-AsC(O)*t*Bu]W(CO)₂Cp (**17**: E = P, **19**: E = As). Beim Einsatz von zwei Äq **5** erhält man Mischkristalle, die zu 81 % aus **17**, zu 19 % aus **19** bestehen. Erhöht man die Menge **5** auf zehn Äq, liegt das Verhältnis **17/19** bei 35/65 %. Ein analoges Bild erhält man, wenn die entsprechende Molybdänverbindung zu **9**, **8** mit zehn Äq **5** umgesetzt wird. In diesem Fall beträgt das Verhältnis **16/18** 38/62 %.

Mechanismus

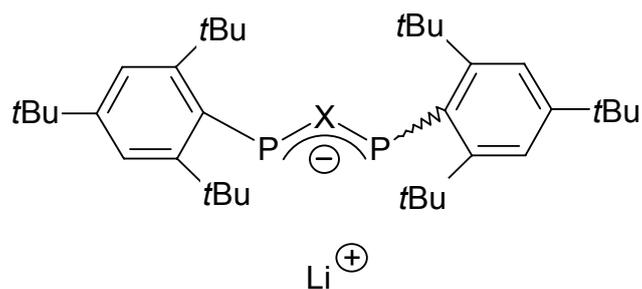
Zunächst wurde vermutet, dass die Bildung der Komplexe **16** und **17**, in denen zwei Arsinidenbausteine enthalten sind, durch Addition weiterer Arsinidenfragmente an **15**, bzw. sein entsprechendes Mo-Analogon, erfolgt. Verbindung **15** zeigt mit dem Arsaalken **5** jedoch keinerlei Reaktion. Dies hat zur Folge, dass der Angriff des zweiten Arsaalkenmoleküls an einer reaktiven Zwischenstufe erfolgen muss. Mit dieser Erkenntnis und der Isolierung des Alkens **20** als weiteres Produkt, kann ein Mechanismus zur Bildung der η^3 -1,3-Diarsa-2-phosphaallylkomplexe **16** und **17**

formuliert werden. Der erste Schritt ist der nukleophile Angriff des Arsaalkens **5** über das Arsenatom am elektrophilen Phosphoratom in **8**, **9**; es bildet sich das zwitterionische Addukt **C**. Im nächsten Schritt kommt es nicht unter Abspaltung eines Bis(dimethylamino)carbens zur Bildung des Phospheniumkomplexes **B**, sondern es findet zunächst die Bildung des cyclischen Phospheniumkomplexes **D** statt, welcher dann unter Freisetzung von 1,1-Bis(dimethylamino)-2,2-bis(trimethylsilyl)ethen (**20**) zum Metalloarsaphosphen **E** reagiert. Nun erfolgt der Angriff des zweiten Moleküls **5** am Phosphoratom von **E**. Es bildet sich das zwitterionische Addukt **F**, welches sich unter Abspaltung von **10** zum Phospheniumkomplex **G** umlagert. Die abschließende σ/π -Umlagerung führt schließlich zu den η^3 -1,3-Diarsa-2-phosphaallylkomplexen **16** und **17**.



Mit Hilfe dieses Mechanismus' kann auch die Entstehung der beiden Isomere erklärt werden. Je nachdem, welches freien Elektronenpaar in Zwischenstufe **F** den Ringchluss vollzieht, entsteht entweder das trans/trans- oder cis/trans-Isomere. Für die Bildung der Verbindungen **18** und **19** kann kein Mechanismus vorgeschlagen werden, da nichts über den Verbleib des Phosphoratoms bekannt ist.

Wie schon im Falle der η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplexe, so sind auch die Verbindungen **16/18** und **17/19** die ersten Beispiele für η^3 -gebundenen 1,3-Diarsa-2-phosphaallyl- und 1,2,3-Triarsaallylliganden. *Jutzi et al.* beschrieben 1988 die Bildung von anionischen Triphosphaallyl- und 1,3-Diphospha-2-arsaallylssystemen. Beide Anionen tragen Supermesitylsubstituenten und traten, wie in diesem Fall auch, als trans/trans und cis/trans Isomere auf.^[114]



X = P, As

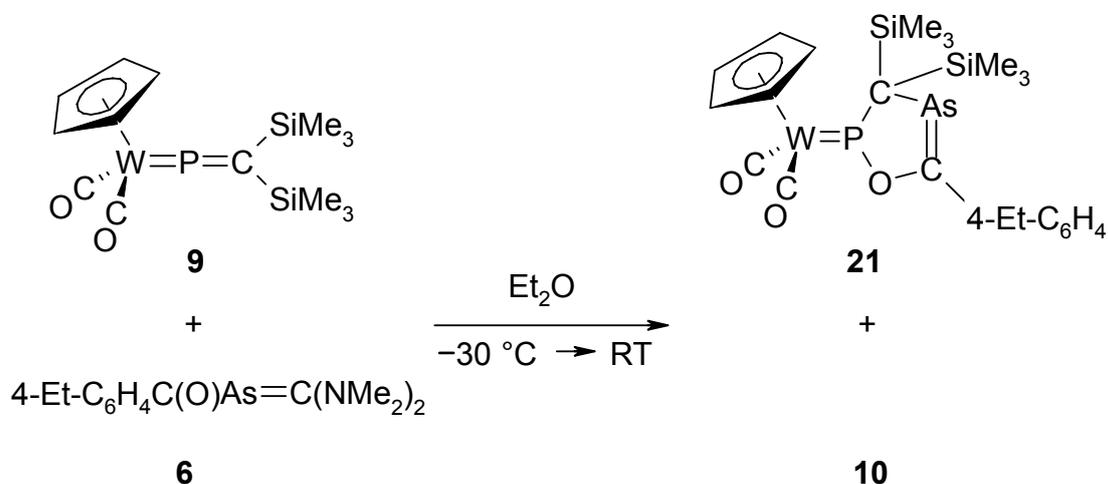
3. Reaktionen von **8**, **9** mit den Arsaalkenen R-As=C(NMe₂)₂ [**6**: R = 4-Et-C₆H₄C(O), **7**: R = PhC(O)]

Wie bei der Reaktion des *t*BuC(O)-substituierten Arsaalkens **5**, ist bei der Umsetzung von **9** mit 4-Et-C₆H₄C(O)-As=C(NMe₂)₂ (**6**) die Stöchiometrie des Arsaalkens entscheidend dafür, welche Produkte isoliert werden.

3.1 Umsetzung von **9** mit äquimolaren Mengen **6**

3.1.1 Präparative Ergebnisse

Die Synthese des neuen Arsaalkens **6** geschieht analog zu **5** durch Umsetzung von Me₃Si-As=C(NMe₂)₂ mit 4-Et-C₆H₄C(O)Cl bei -30 °C. Das in situ hergestellte thermo-labile Arsaalken wird anschließend sofort mit **9** zur Reaktion gebracht. Dabei wurde nach einer Säulenchromatografie (Florisil, Pentan) der cyclische Phospheniumkomplex **21** in 55 % Ausbeute isoliert (Versuch 14).



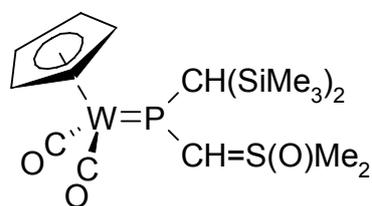
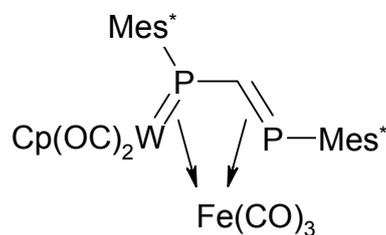
3.1.2 Spektren

Im IR-Spektrum von **21** werden zwei starke Banden bei $\tilde{\nu} = 1859$ und 1938 cm^{-1} beobachtet, welche der asymmetrischen und symmetrischen CO-Valenzschwingungen der CpW(CO)₂-Einheit zuzuordnen sind. Es wird keine Bande für die CO-Schwingung eines Acylarsans (z.B. $\tilde{\nu} = 1660\text{ cm}^{-1}$ in **15**) gefunden, was auf die Eingliederung der Carbonylgruppe in den Ring zurückzuführen ist.

Die beiden Trimethylsilylgruppen sind chemisch und magnetisch äquivalent und erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Singulett bei $\delta = 0.47$ ppm. Die Ethylgruppe gibt Anlass zu einem Triplett bei $\delta = 1.01$ und einem Quartett bei 2.30 ppm, mit Kopplungskonstanten von jeweils 7.5 Hz. Bei $\delta = 5.15$ ppm zeigt sich die Resonanz des Cp-Rings; die vier aromatischen Protonen des 4-Ethylphenylsubstituenten erscheinen als zwei Dubletts bei $\delta = 6.78$ ($^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz) und 7.77 ppm ($^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz).

Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt eine Resonanz bei $\delta = 1.9$ ppm, die den beiden Trimethylsilylgruppen zugeordnet wird. Die Ethylgruppe verursacht zwei Singuletts bei $\delta = 15.4$ und 29.2 ppm. Ein Dublett mit geringer Intensität bei $\delta = 60.1$ ppm ($^1J_{(\text{C,P})} = 50.3$ Hz) stammt von dem quartären Kohlenstoffatom, welches am Phosphoratom gebunden ist. Die aromatischen Kohlenstoffatome des Cp-Liganden führen zu einem Singulett bei $\delta = 89.6$ ppm, die des 4-Ethylphenylsubstituenten zu Singuletts bei $\delta = 124.4$, 128.3 , 128.7 und 147.4 ppm. Die cyclische As=CO-Gruppierung gibt zu einem Singulett bei $\delta = 222.8$ ppm Anlass. Diese chemische Verschiebung fällt in den Bereich der As=C-Resonanzen in Mes-As=CHNMe₂ ($\delta = 200.6$ ppm)^[115] und Me₃Si-As=C(OSiMe₃)tBu ($\delta = 241.5$ ppm).^[15] Die beiden Carbonylliganden des Wolframatoms führen zu einem Signal bei $\delta = 226.9$ ppm (s, $^1J_{(\text{C,W})} = 183$ Hz).

Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt eine Resonanz bei $\delta = 312.2$ ppm, begleitet von Wolframsatelliten mit einer Kopplungskonstante von 728 Hz. Diese Werte bewegen sich im typischen Bereich einer W=P-Doppelbindung und sind gut vergleichbar mit denen in Verbindung **XX** ($\delta = 244.8$ ppm, $^1J_{(\text{P,W})} = 604$ Hz)^[99] und **L** ($\delta = 246.8$ ppm, $^1J_{(\text{P,W})} = 638$ Hz).^[107]

**XX****L**

3.1.3 Röntgenstrukturanalyse von **21**

Um die Molekülstruktur von **21** zweifelsfrei aufzuklären, wurde von einem in Diethylether bei -30 °C gezüchteten Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

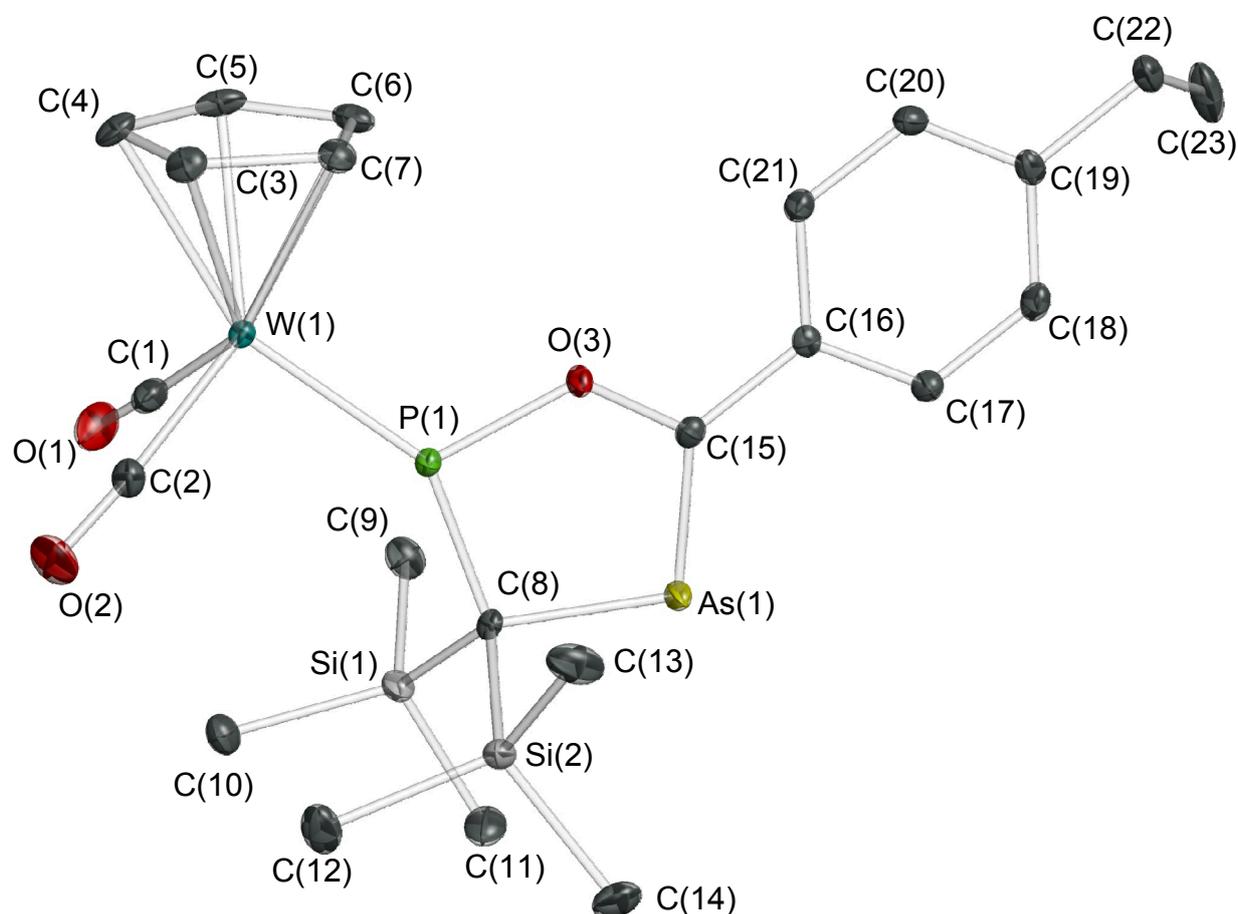


Abb. 6: Molekülstruktur von **21** im Kristall

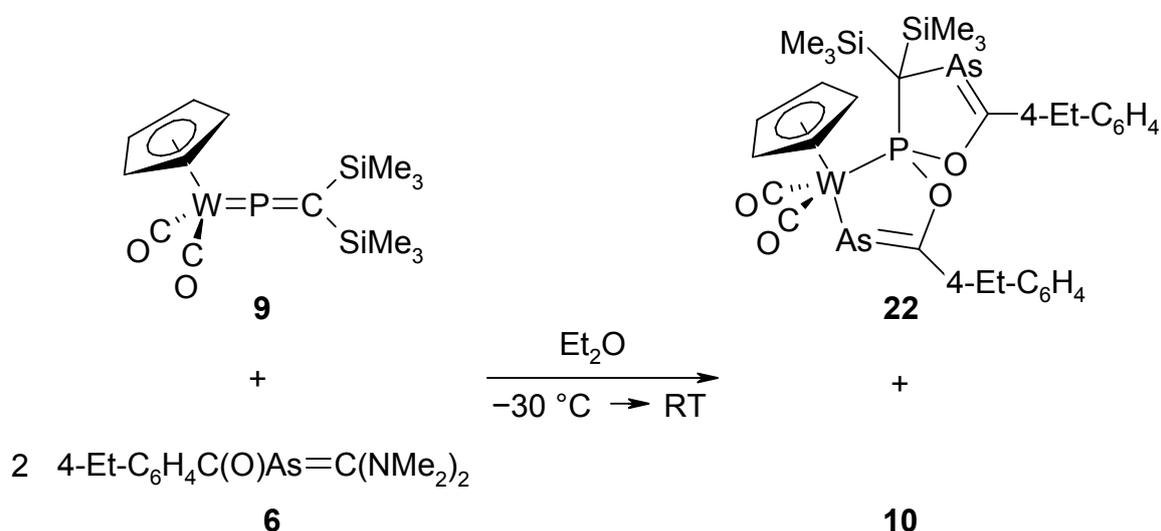
Das Bild zeigt ein Molekül mit einer verzerrten dreibeinigen Klavierstuhlgeometrie [$P(1)-W(1)-C(1) = 95.1(1)^\circ$, $C(1)-W(1)-C(2) = 84.6(1)^\circ$, $C(2)-W(1)-P(1) = 96.2(1)^\circ$]. Zwei Beine werden durch die beiden nahezu linearen Carbonylliganden [$W(1)-C(1)-O(1) = 177.8(3)^\circ$, $W(1)-C(2)-O(2) = 175.1(2)^\circ$] repräsentiert. Das dritte Bein bildet ein 1,2,4-Oxaphosphaarsoleniumligand, der durch eine $W=P$ -Doppelbindung an das Metallzentrum koordiniert ist [$W(1)-P(1) = 2.232(1)\text{ \AA}$]. Die Bindungslänge ist gut vergleichbar mit den $W-P$ Abständen in $Cp(CO)_2W=PO^a-CMe_2-CMe_2-O^b$ ($P-O^b$) [2.181 \AA]^[116] und $Cp(CO)_2W=P^tBu_2$ [$2.284(4)\text{ \AA}$].^[117] Die Bindung $As(1)-C(15)$ hat mit $1.832(2)\text{ \AA}$ eindeutig Doppelbindungscharakter, was der Vergleich mit dem Metalloarsaalken $Cp(CO)_2Fe-As=C(OSiMe_3)^tBu$ [$As-C = 1.821(2)\text{ \AA}$] belegt.^[118] Die endo-

cyclische CO-Bindung [1.372(3) Å] ist mit der entsprechenden Bindung im Metalloarsaalken [1.356(3) Å] identisch; beide sind kürzer als eine sp^2C-O -Einfachbindung (ca. 1.41 Å).^[119] Die P(1)-O(3) und P(1)-C(8)-Kontakte sind mit 1.698(2) bzw. 1.814(2) Å merklich kürzer als die Summe der Kovalenzradien (1.76 und 1.87 Å), es handelt sich dennoch eindeutig um Einfachbindungen. Der Fünfring ist leicht verzerrt (Summe der endocyclischen Winkel: 535°).

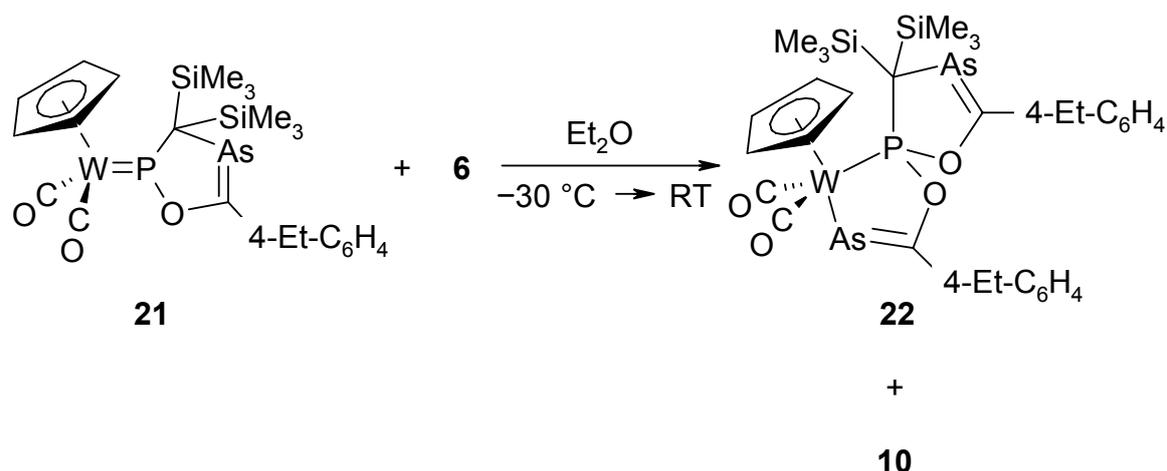
3.2 Umsetzung von **9** mit zwei Äq **6**

3.2.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Reaktion von **9** mit zwei Äq Arsaalken **6** erhält man das Metalloarsaalken **22** in einer Ausbeute von 71 % (Versuch 15). Das Produkt wurde mittels Säulenchromatografie (Florisil, Diethylether/Pentan 2:1) isoliert.



Verbindung **22** lässt sich auch durch Umsetzung des Phospheniumkomplexes **21** mit einem Äq Arsaalken **6** synthetisieren (Versuch 16).



3.2.2 Spektren

Das **IR**-Spektrum von **22** wird von zwei Banden der beiden CO-Valenzschwingungen bei $\tilde{\nu} = 1874$ und 1941 cm^{-1} dominiert. Die Abwesenheit von Banden im Bereich von Acylarsanen As-C(O)R (ca. $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$) bestätigt die Einbindung dieser Gruppierung in den Spiroligand von **22**.

Das **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum zeigt bei $\delta = 0.40$ und 0.57 ppm die Singulettis der beiden verschiedenen Trimethylsilylgruppen. Die Resonanzen der zwei Ethylgruppen erscheinen als Triplettis bei $\delta = 0.85$ und 0.88 ppm mit Kopplungskonstanten von 7.6 und 7.5 Hz sowie als Quartettis bei $\delta = 2.07$ und 2.15 ppm mit Kopplungskonstanten von 7.5 Hz. Der Cp-Ligand gibt Anlass zu einem Singulett bei $\delta = 4.93$ ppm. Die aromatischen Protonen der 4-Ethylphenylsubstituenten treten als Dublettis bei $\delta = 6.65$, 6.72 , 7.68 und 8.10 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils 8.2 Hz auf.

Im **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum erkennt man die beiden Trimethylsilylgruppen an den beiden Resonanzen bei $\delta = 3.1$ und 4.4 ppm. Die beiden Ethylgruppen treten als Signale bei $\delta = 14.8$, 15.1 (CH_3) und 29.0 ppm (CH_2) auf. Ein Dublett bei $\delta = 42.9$ ppm ($^1J_{(\text{C},\text{P})} = 13.5$ Hz) wird dem quartären Kohlenstoffatom der As-C-Einfachbindung zugeordnet. Der Cp-Ring erscheint bei $\delta = 89.7$ ppm. Zehn der zwölf aromatischen Kohlenstoffatome der beiden 4-Ethylphenylgruppen ergeben sechs Singulettis im Bereich von $\delta = 124.6$ - 147.0 ppm; die beiden *ipso*-gebundenen führen zu Dublettis bei $\delta = 135.8$ ($^3J_{(\text{C},\text{P})} = 6.7$ Hz) und 139.2 ppm ($^3J_{(\text{C},\text{P})} = 13.5$ Hz). Im Carbonylbereich befinden sich vier Dublettis bei $\delta = 204.2$ ($^2J_{(\text{C},\text{P})} = 16.2$ Hz), 218.5 ($^2J_{(\text{C},\text{P})} = 6.8$ Hz), 219.4 ($^2J_{(\text{C},\text{P})} = 10.8$ Hz) und 232.4 ppm ($^2J_{(\text{C},\text{P})} = 14.8$ Hz). Die ersten beiden Signale werden den As=C-Gruppen, die anderen den Carbonylliganden zugeordnet.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei $\delta = 218.5$ ppm ($^1J_{\text{P,W}} = 414$ Hz).

3.2.3 Röntgenstrukturanalyse von **22**

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Diethylether/Pentan (2:1) bei -30 °C gezüchtet.

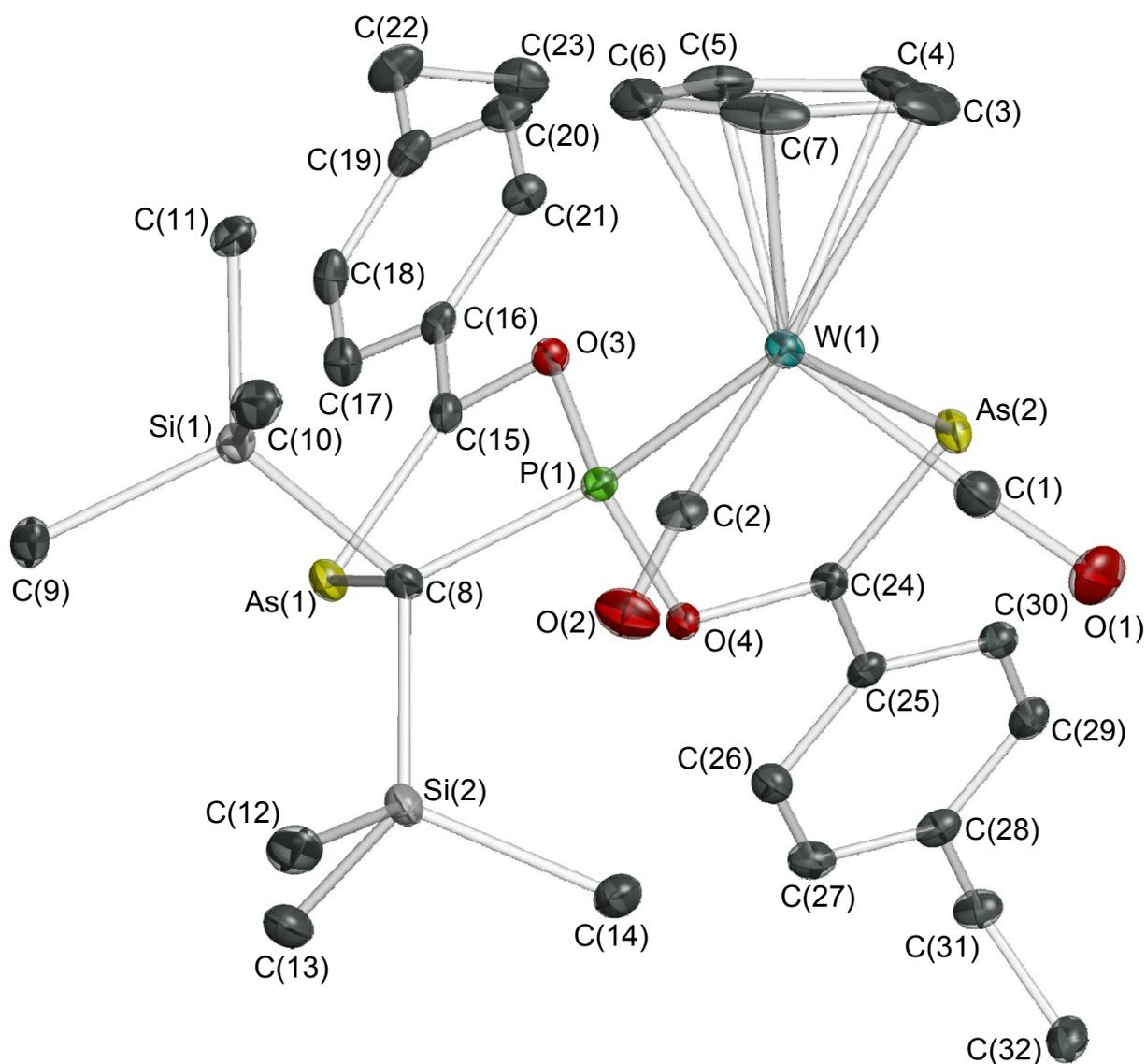
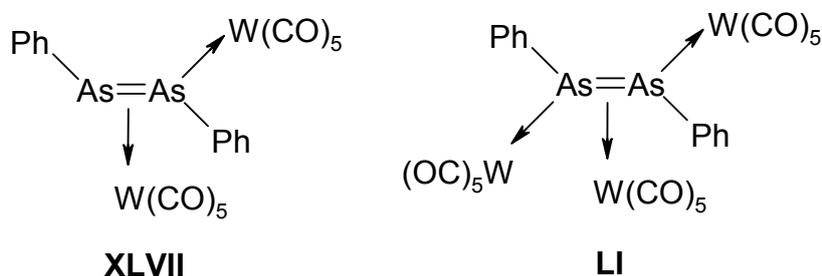


Abb.7: Molekülstruktur von **22** im Kristall

Die Strukturanalyse zeigt ein Molekül mit einer verzerrten vierbeinigen Klavierstuhl-anordnung [C(1)-W(1)-C(2) = 75.6(1)°, C(2)-W(1)-P(1) = 81.0(1)°, P(1)-W(1)-As(2) = 74.24(2)°, As(2)-W(1)-C(1) = 70.7(1)°]. Die beiden Carbonylliganden sind nahezu linear angeordnet [W(1)-C(1)-O(1) = 175.9(3)°, W(1)-C(2)-O(2) = 176.6(3)°]. Die anderen beiden Beine werden durch einen 2-[3-Arsavin-diyl-oxy]-1,2,4-oxaphosphaarsolenliganden repräsentiert, der das Metallatom über die Bindungen W(1)-As(2) [2.6547(3) Å] und W(1)-P(1) [2.3790(8) Å] chelatisiert. Die W-As-Bindung ist im Gegensatz zur W-As- σ -Bindung in Komplex **XLVII** [2.622(4) Å] und **LI** [2.626(5), 2.638(5) Å]^[103] leicht aufgeweitet. Der Grund hierfür könnte die Abstoßung des freien Elektronenpaars am As(2)-Atom mit dem elektronenreichen Wolframatom in **22** sein.

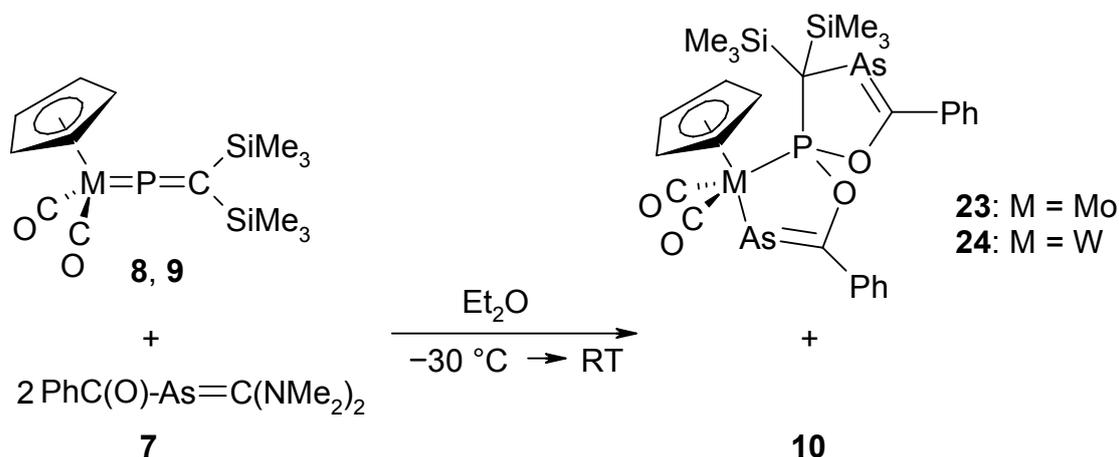


Der W-P-Abstand liegt mit 2.3790(8) Å im typischen Bereich für koordinative W-P-Bindungen^[120-122] wie beispielweise in Cp(CO)₂WCH₂P(Ph)N(SiMe₃)₂ [2.385(2) Å].^[120] Der neuartige Chelatligand beinhaltet neben der As=C-Doppelbindung eines Metalloarsaalkens [As(2)-C(24) 1.820(3) Å] eine zweite in einen 1,2,4-Oxaphosphaarsolenring integrierte As=C-Doppelbindung [1.821(3) Å]. Diese Abstände sind, ebenso wie die Bindungen C(15)-O(3) [1.372(3) Å] und C(24)-O(4) [1.383(3) Å] gut vergleichbar mit den entsprechenden endocyclischen Bindungen in **21** [As-C = 1.832(2) Å, C-O = 1.372(3) Å] oder im Ferrioarsaalken Cp(CO)₂Fe-As=C(OSiMe₃)*t*Bu [As-C = 1.821(2) Å, C-O = 1.356(3) Å].^[118] Ebenso wie im Phospheniumkomplex **21** ist der Fünfring leicht gewellt. Gleiches gilt für den Metallheterocyclus. Die Summe der endocyclischen Winkel beträgt 525.3 bzw. 526.8°. Die Ebenen, welche durch die Atome P(1), O(3) und C(8), sowie W(1), P(1) und O(4) beschrieben werden, sind nahezu senkrecht zueinander orientiert ($\Psi = 94.3^\circ$).

3.3 Umsetzungen von **8**, **9** mit Arsaalken **7**

3.3.1 Präparative Ergebnisse

Bringt man die Komplexe **8**, **9** mit zwei Äq des in situ hergestellten Arsaalkens **7** zur Reaktion, so erhält man die Metalloarsaalkene **23** (Versuch 18) und **24** (Versuch 19). Die Isolierung der beiden Produkte erfolgte mittels Säulenchromatografie (Florisil, Diethylether/Pentan 1:1). Die Ausbeuten betragen 80 % (**23**) und 75 % (**24**). Beim Einsatz äquimolarer Mengen der beiden Edukte reagiert nur die Hälfte des Phosphavinylidens ab (Versuch 17). Diese Beobachtung steht im Gegensatz zur Reaktivität des Arsaalkens **6**, bei dem bei einer 1:1-Stöchiometrie von **6** und **9** der Phosphoniumkomplex **21** gebildet wurde.



3.3.2 Spektren

Die IR-Spektren von **23** und **24** sind jeweils durch 2 intensive $\nu(\text{CO})$ -Banden bei $\tilde{\nu} = 1885, 1941\text{ cm}^{-1}$ (**23**) und $1874, 1938\text{ cm}^{-1}$ (**24**) charakterisiert.

Die NMR-Spektren von **23** und **24** sind erwartungsgemäß sehr ähnlich. Größere Unterschiede treten dabei einzig im Carbonylbereich des ^{13}C - und im ^{31}P -NMR-Spektrum auf.

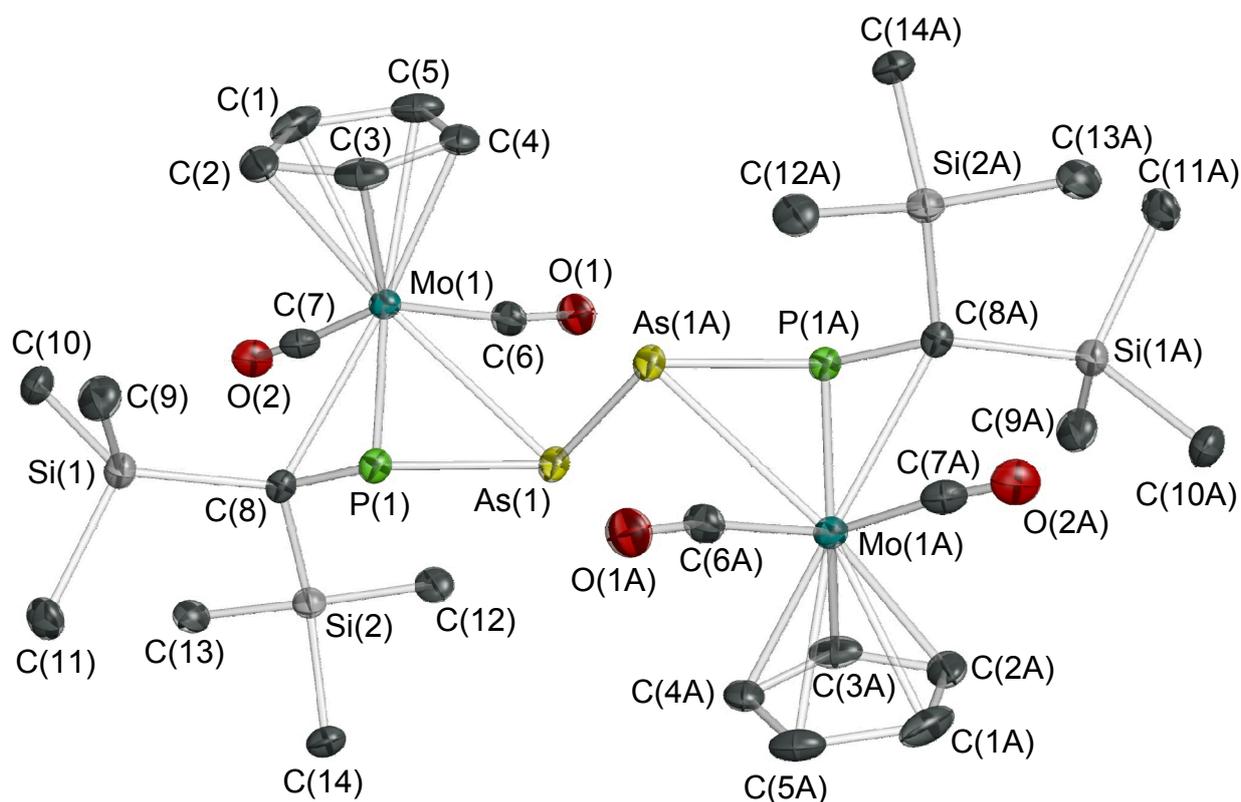
Die beiden Trimethylsilylgruppen erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Singulets bei $\delta = 0.36, 0.51$ (**23**) und $0.36, 0.54$ ppm (**24**). Die nächste Resonanz erzeugt der Cp-Ligand bei $\delta = 4.87$ (**23**) und 4.88 ppm (**24**). Die Protonen der Phenylsubstituenten ergeben jeweils vier Multipletts im Bereich von $\delta = 6.79$ bis 8.12 ppm.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 3.0, 4.3$ (**23**) und bei $2.7, 4.0$ ppm (**24**) die Signale der beiden Trimethylsilylgruppen. Die Dubletts mit geringer Intensität bei $\delta = 44.5$ ($^1J_{(\text{C,P})} = 22.1$ Hz) und 43.1 ppm ($^1J_{(\text{C,P})} = 13.8$ Hz) werden durch die quartären Kohlenstoffatome der $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppierungen in **23** und **24** verursacht. Die Cp-Ringe werden bei einer chemischen Verschiebung von 91.2 (**23**) und 89.1 ppm (**24**) beobachtet. Die Kohlenstoffatome der Phenylsubstituenten geben einerseits Anlass zu jeweils sechs Singulets zwischen $\delta = 124.0$ und 130.3 ppm, andererseits zu jeweils zwei Dubletts der *ipso*-ständigen Kohlenstoffatome bei $\delta = 138.0$ ($^3J_{(\text{C,P})} = 5.7$ Hz), 141.7 ($^3J_{(\text{C,P})} = 12.6$ Hz) (**23**) und 137.7 ($^3J_{(\text{C,P})} = 7.0$ Hz), 140.9 ppm ($^3J_{(\text{C,P})} = 12.5$ Hz) (**24**).

Die ^{31}P -NMR-Resonanzen erscheinen bei $\delta = 258.0$ (**23**) und 219.4 ppm ($^1J_{(\text{P,W})} = 411$ Hz) (**24**). Letztere ist nahezu identisch zu den Werten von **22** ($\delta = 218.5$ ppm, $^1J_{(\text{P,W})} = 414$ Hz).

3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von **25**

Bei der Umsetzung des Komplexes **8** mit **7** konnten nach der Kristallisation von Verbindung **23** durch Einengen der Mutterlauge und erneuter Kristallisation bei -30 °C einige Kristalle des zweikernigen Komplexes **25** gewonnen werden. Da die Kristalle sehr klein waren und sich nur zu einem geringen Anteil im Gemisch mit **23** befanden konnten sie nur unter dem Mikroskop getrennt werden. Damit ist die Charakterisierung auf eine Röntgenstrukturanalyse beschränkt.

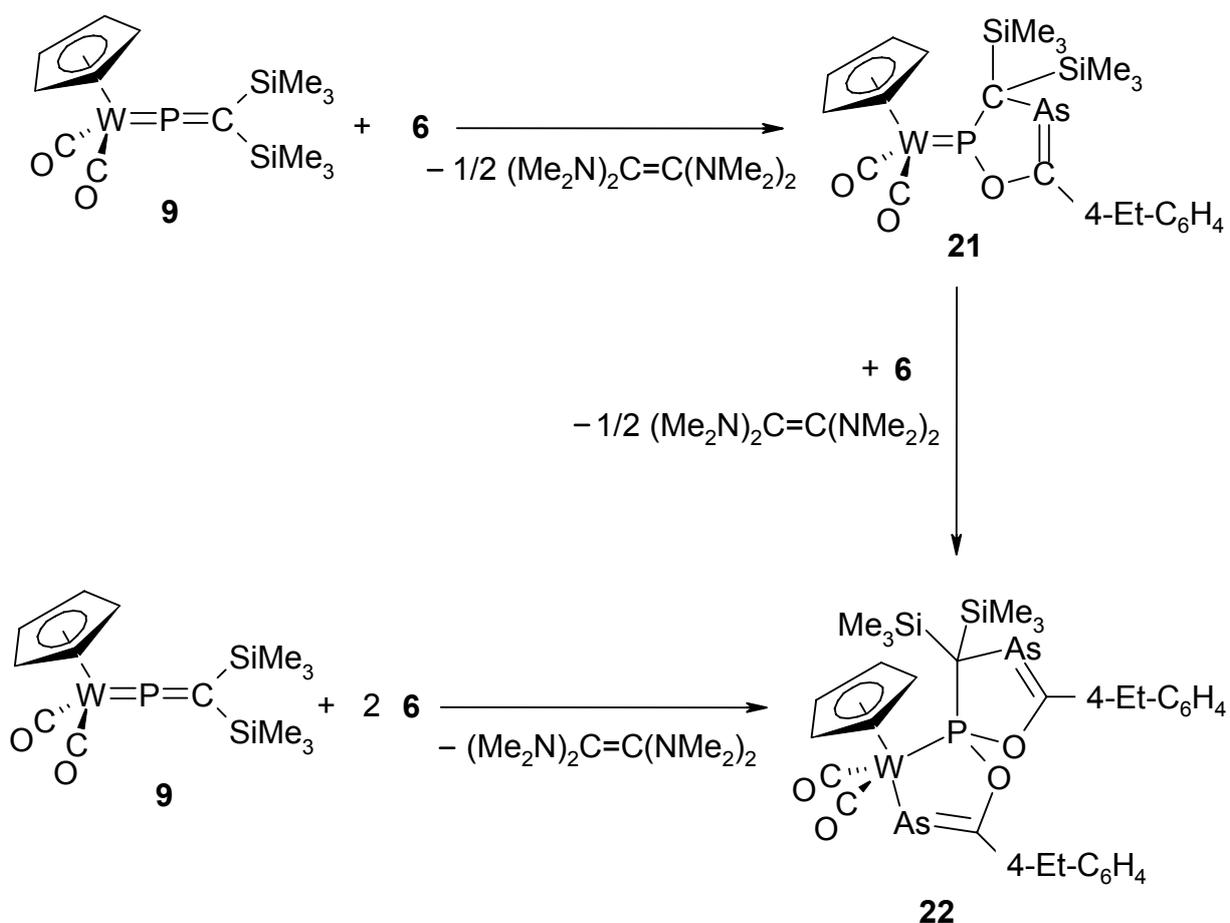
Abb. 8: Molekülstruktur von **25** im Kristall

Die Abbildung zeigt einen zweikernigen Komplex. Die beiden Metallzentren sind durch einen $\eta^3:\eta^3$ -3,4-Diarsa-2,5-diphosphadiallylliganden verbunden. In der Mitte der As(1)-As(1A)-Einfachbindung [2.468(1) Å] befindet sich ein Inversionszentrum. Die Arsaphosphaallylssysteme sind mit einem Abstand von 0.8189 Å in parallelen Ebenen angeordnet. Die Bindungslängen As(1)-P(1) [2.260(1) Å], P(1)-C(8) [1.784(5) Å], Mo(1)-As(1) [2.755(1) Å], Mo(1)-P(1) [2.491(1) Å] und Mo(1)-C(8) [2.444(5) Å] sind in sehr guter Übereinstimmung mit den entsprechenden Abständen im einkernigen Komplex **12** [2.2507(7), 1.791(2), 2.7644(3), 2.4940(6) und 2.420(2) Å].

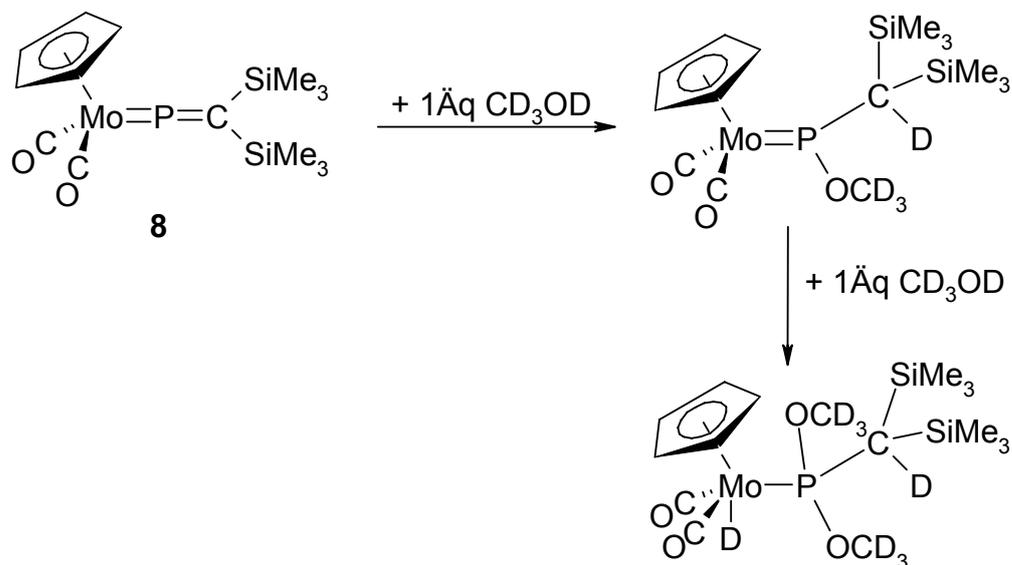
Da es sich bei **25** nur um ein Nebenprodukt handelt, welches auch nicht reproduzierbar hergestellt werden kann, wird in der anschließenden Diskussion darauf nicht mehr eingegangen.

3.4 Diskussion

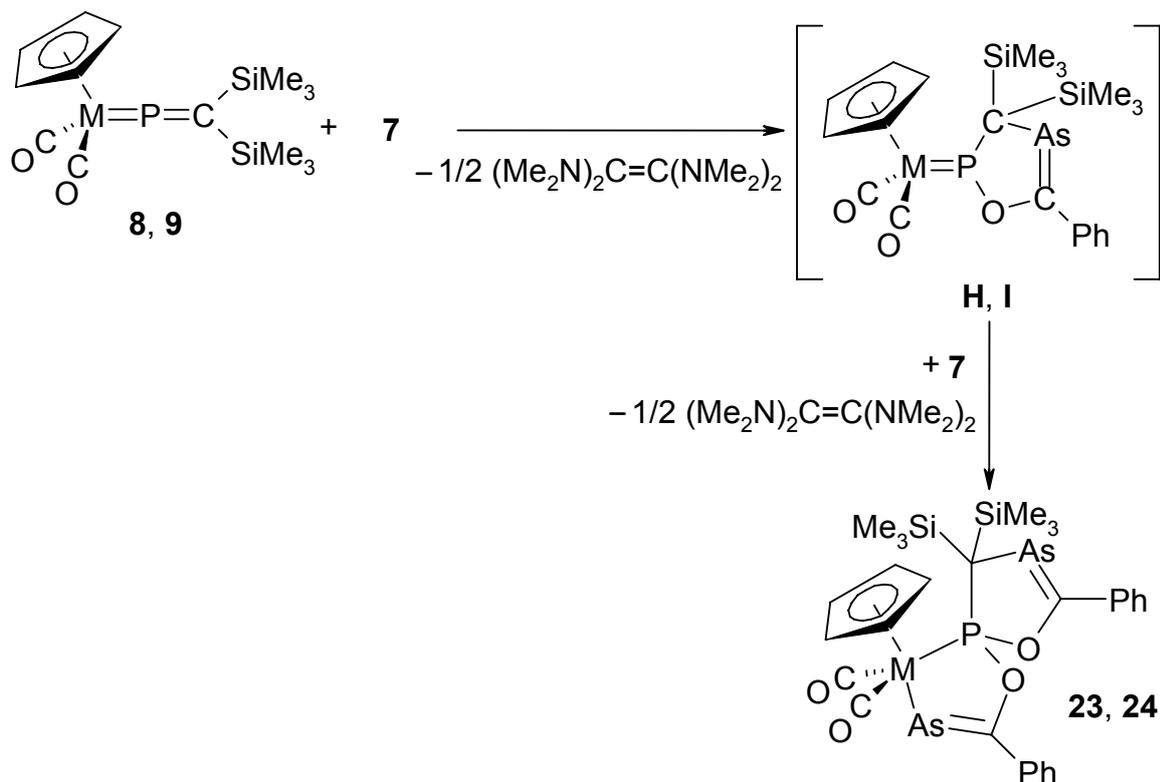
Bei der Reaktion von **9** mit dem Arsaalken 4-Et-C₆H₄C(O)-As=C(NMe₂)₂ (**6**) können sowohl ein als auch zwei Arsinidenfragmente auf den Phosphavinylidenkomplex übertragen werden. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen an **9** und **6** kann nur der Phospheniumkomplex **21** isoliert werden. Bei Zugabe einer weiteren äquivalenten Menge **6** wird das Metalloarsaalken **22** erhalten. Gleiches geschieht bei sofortiger Zugabe der doppelmolaren Menge **6** zu **9**.



Eine ebenso abgestufte Reaktivität der Doppelbindungen wird bei der Umsetzung von **8** mit Methanol beobachtet. Hier wird bei Zugabe der äquimolaren Menge Methanol zunächst nur die P=C-Doppelbindung angegriffen und es bildet sich ein Methoxyphospheniumkomplex. Bei weiterer Zugabe erfolgt dann die Addition an die Mo=P-Doppelbindung.^[29]



Bei der Umsetzung von **8**, **9** mit dem Arsaalken **7**, welches den sterisch weniger anspruchsvollen PhC(O)-Substituenten trägt, können die entsprechenden Phosphoniumkomplexe **H**, **I** auch bei Zugabe von nur einem Äq **7**, nicht nachgewiesen werden. In diesem Fall werden sofort beide Doppelbindungen angegriffen; **H**, **I** stellen lediglich reaktive Zwischenstufen dar.

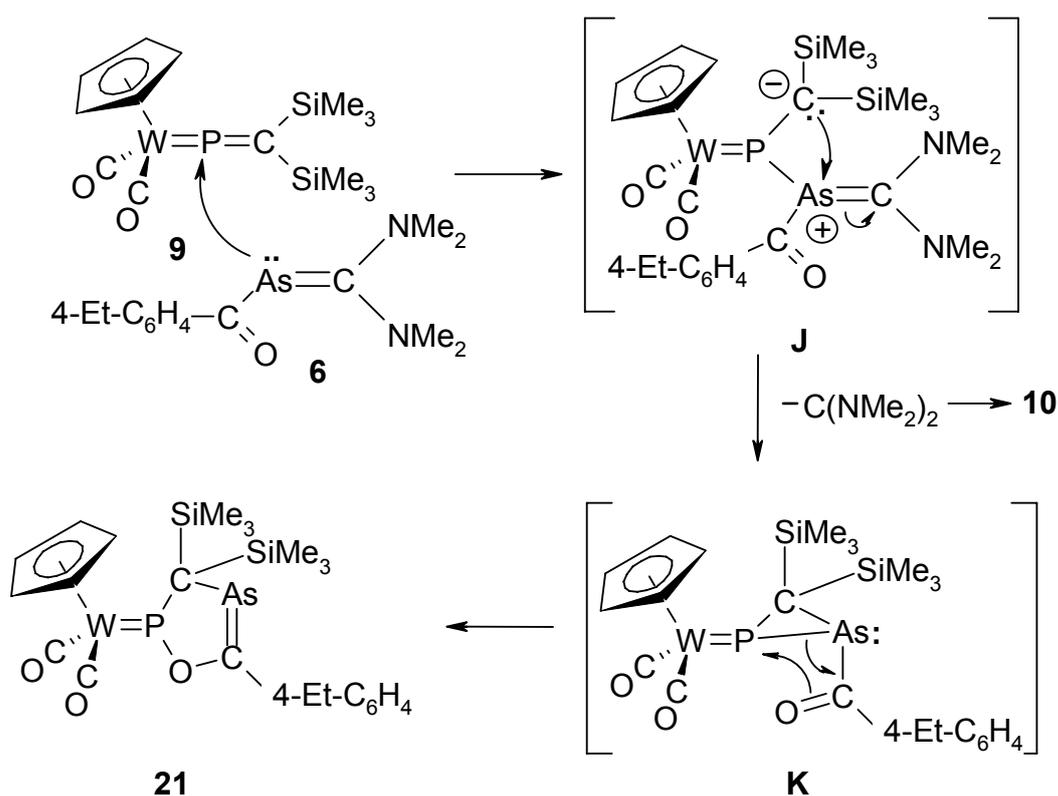


Es ist deshalb anzunehmen, dass die Phosphoniumkomplexe **H**, **I** aufgrund des Sauerstoffatoms am Phosphor eine größere Elektrophilie an dieser Position als die Phosphavinylidenkomplexe **8**, **9** haben und deshalb schnell mit einem weiteren Molekül Arsaalken **7** weiterreagieren. Dadurch kann erklärt werden, dass die

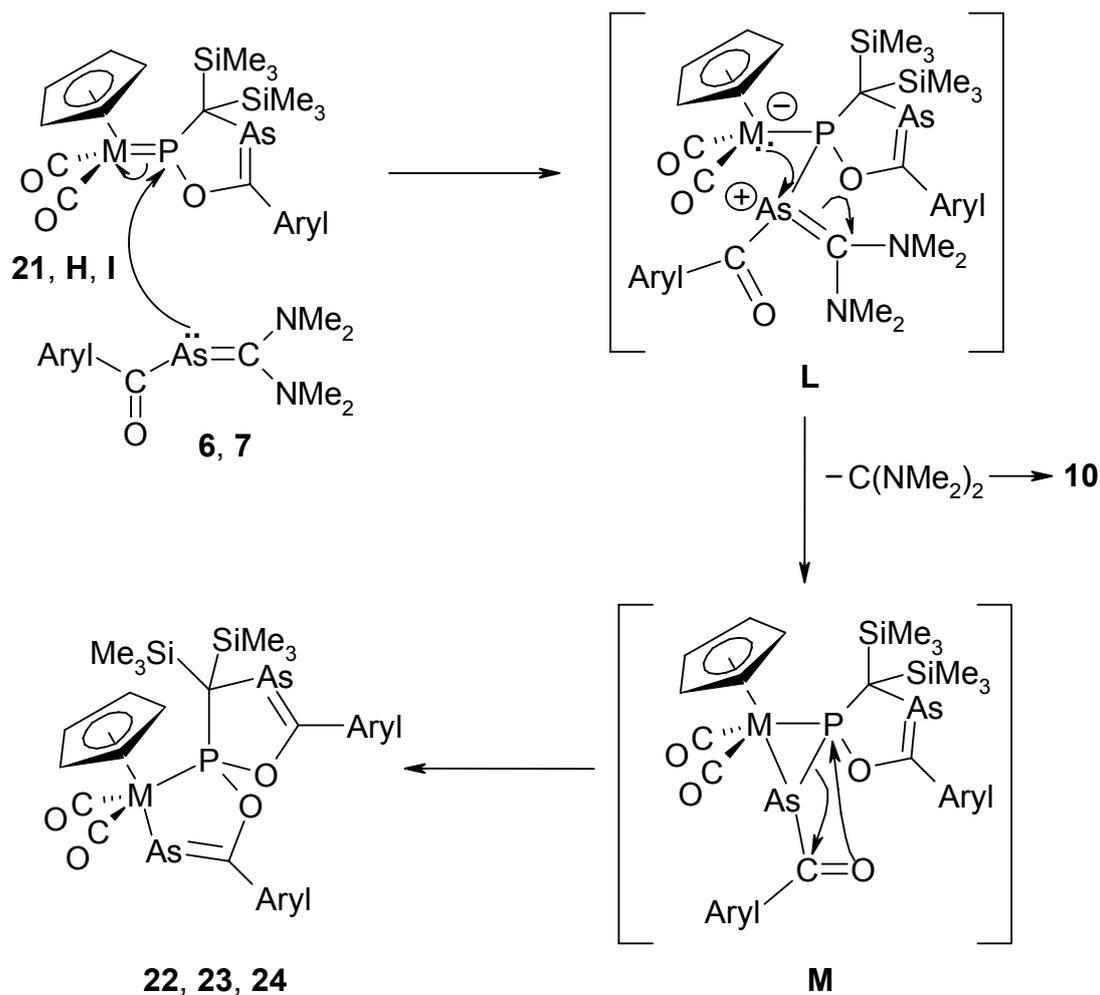
Verbindungen **H**, **I** nicht einmal übergangsweise im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nachgewiesen werden können. Es genügt jedoch schon die Einführung einer Ethylgruppe in *p*-Position des Phenylsubstituenten, um das Phosphoratom gegen den Angriff eines zweiten Moleküls Arsaalken, das nun ebenfalls einen etwas raumerfüllenderen Substituenten trägt, abzuschirmen. Erhöht man den sterischen Anspruch des As-Substituenten durch Anbringung der Mesitylgruppe (Arsaalken **4**, vgl. 1.3) weiter, wird nicht nur das Phosphoratom vor dem Angriff eines weiteren Moleküls Arsaalken geschützt, es wird ferner die benachbarte Carbonylgruppe so stark abgeschirmt, dass die Einbindung dieser in einen Fünfring im letzten Schritt des nachfolgenden Mechanismus' verhindert wird.

Mechanismen

Die Bildung des Phospheniumkomplexes **21** wird, wie die der η^3 -1-Arsa-2-phosphoallylkomplexe **12** bis **15** mit dem nukleophilen Angriff des Arsenatoms in **6** am Phosphoratom des Phosphavinylidenkomplexes **9** eingeleitet. Das gebildete Zwitterion **J** lagert sich anschließend unter Ladungsausgleich zum Phosphaarsireniumkomplex **K** um. Während dieses Schrittes wird auch das Bis(dimethylamino)carben abgespalten. Die Eingliederung der Carbonylgruppe in die As-P-Bindung führt zu **21**.



Die Bildung der Metalloarsaalkene **22** bis **24** beginnt mit einem nukleophilen Angriff des Arsaalkens **6** bzw. **7** am elektrophilen Phosphoratom des Phospheniumkomplexes **21** bzw. **H, I**. Vom gebildeten zwitterionischen Addukt **L** spaltet sich das Carbenfragment ab und es entsteht der Metallocyclus **M**. Durch Eingliederung der acyclischen CO-Gruppe in die As-P-Bindung entstehen die endgültigen Produkte.

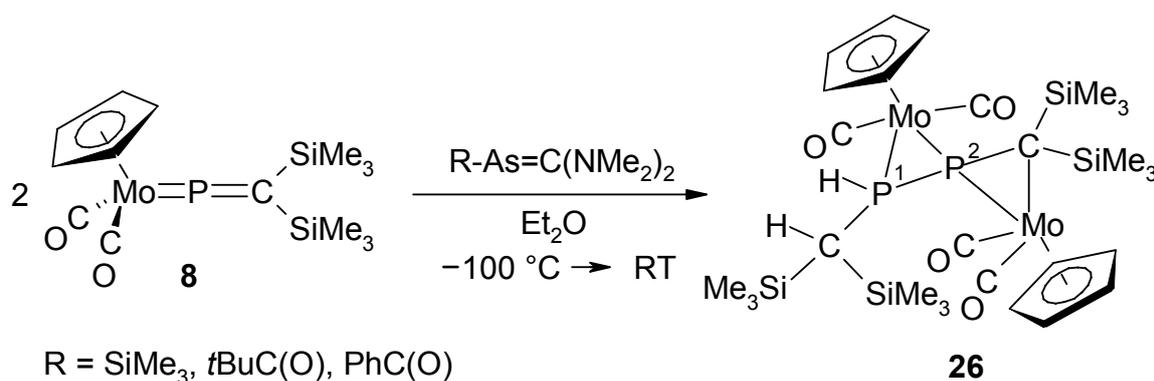


4. Reaktionen von **8** mit den Arsaalkenen **1**, **5**, **7** bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Die in den vorherigen Kapiteln vorgestellten Umsetzungen sind alle im Temperaturintervall von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis RT durchgeführt worden. Reduziert man die Reaktions-temperatur auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$, kann eine völlig andere Reaktivität des Komplexes **8** mit den Arsaalkenen **1**, **5**, **7** beobachtet werden.

4.1 Präparative Ergebnisse

Bei den Reaktionen der Arsaalkene **1**, **5**, **7** mit dem Phosphavinylidenkomplex **8** entsteht jeweils in hohen Ausbeuten von bis zu 77 % der zweikernige tiefrote Komplex **26** (Versuche 20, 21).



Verwendet man das im HV destillierbare Arsaalken **1**, kann dieses nach der Reaktion in einer Ausbeute von 69 % zurückgewonnen werden. Bei den Arsaalkenen **5** und **7** handelt es sich um thermolabile Feststoffe; sie können deshalb nicht zurückgewonnen werden.

Verbindung **26** wurde mittels Säulenchromatografie isoliert. Bemerkenswert ist die Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion. Nur bei Verwendung von Diethylether wird die Bildung von **26** beobachtet. Führt man die Reaktion in Pentan durch, kann kein einheitliches Produkt isoliert werden.

4.2 Spektren

Im **IR**-Spektrum von **26** werden vier starke $\nu(\text{CO})$ -Banden der beiden $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Fragmente bei $\tilde{\nu} = 1828, 1874, 1923$ und 1945 cm^{-1} beobachtet.

Das **$^1\text{H-NMR}$** -Spektrum weist für die vier verschiedenen Trimethylsilylgruppen Singulett bei $\delta = 0.10, 0.15, 0.37$ und 0.49 ppm auf. Ein Doppeldublett bei $\delta = 2.09 \text{ ppm}$ ($^2J_{(\text{H,P})} = 25.8 \text{ Hz}$, $^3J_{(\text{H,P})} = 4.4 \text{ Hz}$) stammt von dem Proton der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Gruppe. Ein Dublett mit einer hohen Kopplungskonstante von 387 Hz bei $\delta = 4.62 \text{ ppm}$ wird von dem direkt am Phosphoratom gebundenem Wasserstoffatom hervorgerufen. Die Protonen der beiden Cp-Liganden absorbieren als Singulett bei $\delta = 4.88$ und 5.40 ppm .

Im **$^{13}\text{C-NMR}$** -Spektrum rufen die vier Trimethylsilylgruppen vier Singulett bei $\delta = 0.6, 0.7, 2.6$ und 6.0 ppm hervor. Das quartäre Kohlenstoffatom der $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Funktion gibt Anlass zu einem Doppeldublett bei $\delta = 1.4 \text{ ppm}$ ($^1J_{(\text{C,P})} = 26.4 \text{ Hz}$, $^2J_{(\text{C,P})} = 1.2 \text{ Hz}$). Dem tertiären Kohlenstoffatom der $\text{CH}(\text{SiMe}_3)$ -Funktion wird ein wesentlich intensiveres Doppeldublett bei $\delta = 2.0 \text{ ppm}$ ($^1J_{(\text{C,P})} = 27.0 \text{ Hz}$, $^2J_{(\text{C,P})} = 9.2 \text{ Hz}$) zugeordnet. Die Cp-Liganden führen zu zwei Singulett bei $\delta = 91.1$ und 92.0 ppm . Der Carbonylbereich ist durch vier Signale der Molybdäncarbonylliganden gekennzeichnet. Es handelt sich dabei um zwei Doppeldubletts bei $\delta = 240.0$ ($^2J_{(\text{C,P})} = 34.5 \text{ Hz}$, $^2J_{(\text{C,P})} = 5.8 \text{ Hz}$) und 244.5 ppm ($^2J_{(\text{C,P})} = 16.0 \text{ Hz}$, $^2J_{(\text{C,P})} = 6.9 \text{ Hz}$), ein Dublett bei $\delta = 242.2$ ($^2J_{(\text{C,P})} = 20.7 \text{ Hz}$) sowie ein Singulett bei 249.0 ppm .

Im ^1H -entkoppelten **$^{31}\text{P-NMR}$** -Spektrum treten zwei Dubletts bei $\delta = -120.3$ (P^1) und 102.6 ppm (P^2) mit Kopplungskonstanten von 583.0 Hz auf. Die Zuordnung wird im ^1H -gekoppelten $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bestätigt. Das Signal bei $\delta = -120.3 \text{ ppm}$ spaltet zu drei Dubletts auf ($^1J_{(\text{P,P})} = 583.0 \text{ Hz}$, $^1J_{(\text{P,H})} = 384.1 \text{ Hz}$, $^2J_{(\text{P,H})} = 27.3 \text{ Hz}$), das Signal bei $\delta = 102.6 \text{ ppm}$ bleibt unverändert.

4.3 Röntgenstrukturanalyse von **26**

Zur zweifelsfreien Aufklärung der Molekülstruktur wurde von einem bei -30 °C in Diethylether gezüchteten Einkristall der Verbindung eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

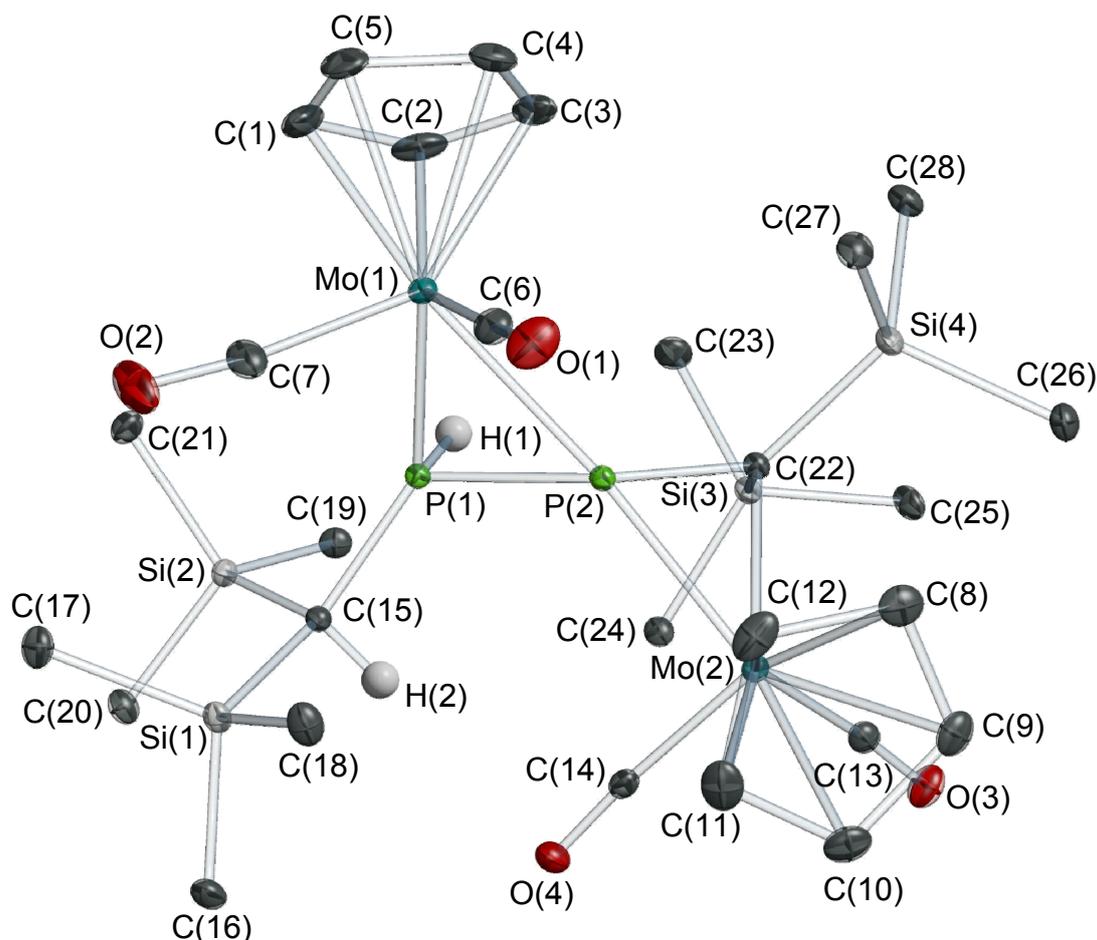
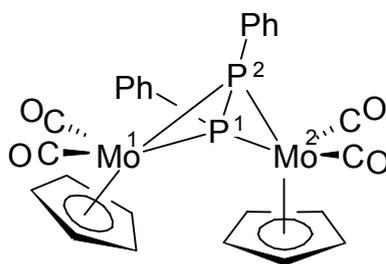


Abb. 9: Molekülstruktur von **26** im Kristall

Die Analyse zeigt einen zweikernigen Komplex, in dem zwei $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]$ -Fragmente an den entgegengesetzten Seiten des 1,2-Diphosphapropens $(\text{Me}_3\text{Si})_2(\text{H})\text{C}-\text{P}(\text{H})-\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ über die Bindungen $\text{Mo}(1)-\text{P}(1)$ [2.4699(4) Å], $\text{Mo}(1)-\text{P}(2)$ [2.5820(4) Å], $\text{Mo}(2)-\text{P}(2)$ [2.4283(4) Å] und $\text{Mo}(2)-\text{C}(22)$ [2.458(1) Å] koordiniert sind. Der $\text{P}(2)-\text{C}(22)$ -Abstand ist mit 1.788(1) Å mit dem in **12** identisch [1.791(2) Å] und typisch für ein η^2 -koordiniertes Phosphaalken. Die $\text{P}-\text{P}$ -Bindung [2.1558(5) Å] ist deutlich kürzer als eine $\text{P}-\text{P}$ -Einfachbindung [ca. 2.20 Å].^[123] Der Kontakt des $\text{Mo}(1)$ -Atoms zu den beiden Phosphoratomen unterscheidet sich um 0.11 Å. Eine vergleichbare, unsym-

metrische Koordination von zwei Phosphoratomen existiert im Butterflykomplex **XLV**, welcher zwei kürzere Bindungen Mo(1,2)-P(1) [2.466, 2.470 Å] und zwei längere Bindungen Mo(1,2)-P(2) [2.542, 2.546 Å] enthält.^[97]



XLV

Die Mo(2)-C(22)-Bindungslänge [2.4283(4) Å] ist identisch mit der entsprechenden Bindungslänge in **12** [2.420(2) Å], sodass der Kontakt der Bindung P(2)-C(22) zu Mo(2) als π -Bindung angesehen werden kann.

4.4 Diskussion

Bei der Umsetzung der Arsaalkene **1**, **4**, **7** mit dem Phosphavinylidenkomplex **8** bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ findet eine Dimerisierung unter Reduktion einer C=P-Doppelbindung mit Wasserstoff statt. Um diese Reaktion zu verstehen und einen Mechanismus formulieren zu können sind folgende Beobachtungen zu erklären:

- Die Reaktion läuft mit vielen verschiedenen substituierten Arsaalkenen ab, die selber nicht umgesetzt werden.

Der Rest am Arsenatom des Arsaalkens spielt bei der Reaktion eine untergeordnete Rolle. Es ist allerdings ein relativ reaktives Arsaalken notwendig; ein Versuch der Umsetzung des Ferrioarsaalkens **3** mit **8** bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ führte nicht zu Produkt **26**, hier bildet sich der η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplex **12**. Das Arsaalken wird bei der Reaktion nicht verbraucht, was die 67 %-ige Rückgewinnung des Arsaalkens **1** aus dem Reaktionsgemisch gezeigt hat. Bei einem Kontrollversuch wurde Arsaalken **1** 24 h in Diethylether gerührt. Auch hier konnten, aufgrund der Empfindlichkeit von **1**, nur 72 % zurückdestilliert werden. Es ist damit bewiesen, dass das Arsaalken zwar benötigt wird, es geht jedoch unverändert aus der Reaktion hervor.

- Die Reaktion findet nur bei tiefer Temperatur statt.

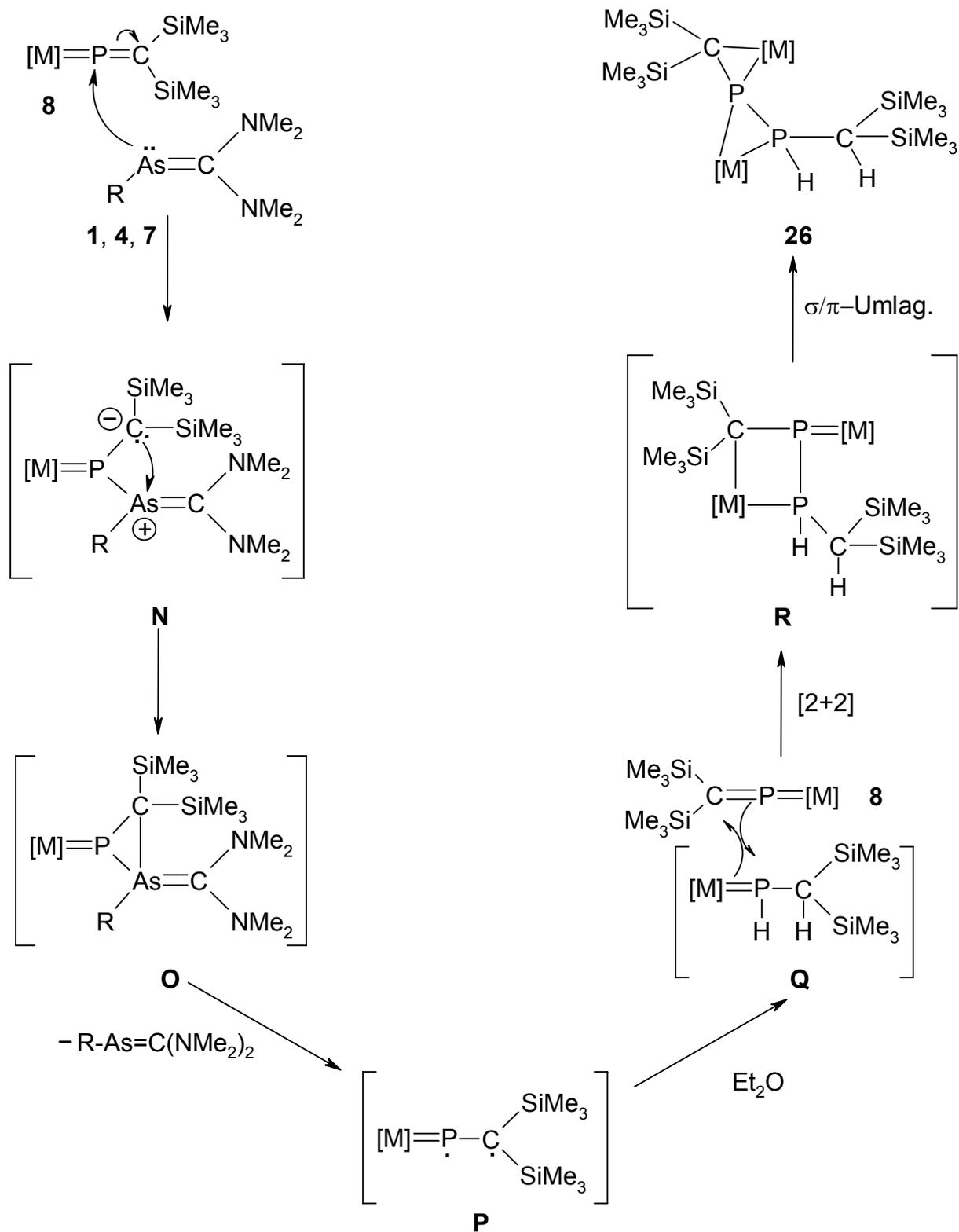
Dass die Reaktion nur bei tiefer Temperatur stattfindet, kann daran liegen, dass die Entropie dabei stark abnimmt. Im Gegensatz zu den Reaktionen der Kapitel 1-3, nimmt hier aufgrund der Dimerisierung die Zahl der Teilchen während der Reaktion stark ab. Solche Prozesse sind eher bei tiefer Temperatur möglich, da aufgrund der Beziehung $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ dann der Entropieterm nicht so stark ins Gewicht fällt.^[124]

- Diethylether ist bei der Reaktion erforderlich.

Diese Beobachtung führt zu der Annahme, dass Diethylether unmittelbar in die Reaktion mit eingreift. Bei der Reaktion wird eine P=C-Doppelbindung zu einer Einfachbindung hydriert. Von Diethylether ist bekannt, dass es Wasserstoffradikale auf Verbindungen übertragen kann.^[125] Die Wasserstoffatome werden somit höchstwahrscheinlich in einem radikalischen Mechanismus addiert.

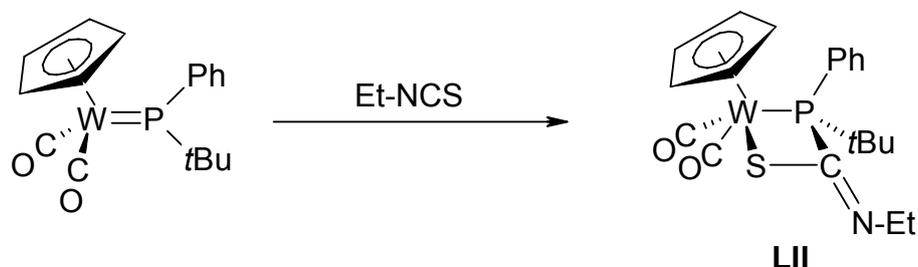
Mechanismus

Die ersten Schritte gleichen denen bei der Bildung der Verbindungen **12** bis **17** und **21**. Die Reaktion wird somit durch einen Angriff des Arsaalkens mit seinem nukleophilen Arsenatom am elektrophilen Phosphoratom von **8** eingeleitet. Anschließend lagert sich der entstandene zwitterionische Komplex **N** zum Phospheniumkomplex **O** um. Bedingt durch die tiefe Temperatur spaltet sich jedoch nicht das Carbenfragment ab, sondern das Arsaalken dissoziiert im nächsten Schritt wieder ab. Aufgrund der homolytischen Bindungsspaltung entsteht das Diradikal **P**, welches durch Diethylether als Abfangreagenz, zum 1,2-Dihydrophospheniumkomplex **Q** reduziert wird.

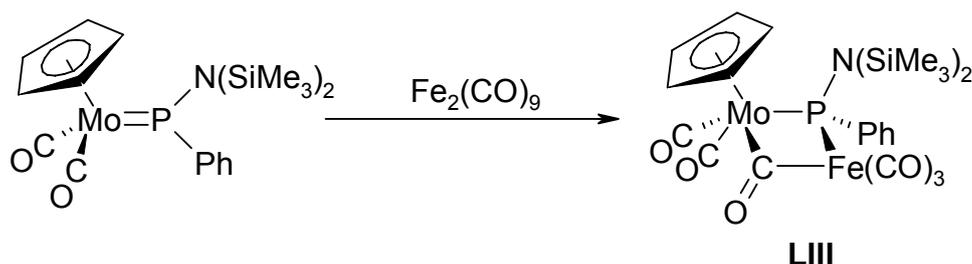


Komplex **Q** reagiert im nächsten Schritt im Sinne einer **[2+2]**-Cycloaddition mit einem Molekül **8**; es bildet sich der Diphosmetalocyclohexen **R**. Das Phosphoratom in **Q** reagiert dabei nukleophil mit dem elektrophilen Phosphoratom in **8**, das Metallzentrum im **Q** elektrophil mit dem nukleophilen Kohlenstoffatom in **8**.

Solche Reaktionen sind für Phospheniumkomplexe mit Alkyl- oder Arylresten am Phosphoratom, wie auch **Q** einer ist, vielfach bekannt. Dabei hat das Phosphoratom stets nukleophilen, das Metallzentrum elektrophilen Charakter.^[126] So entsteht beispielsweise bei der Umsetzung des Komplexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{P}(\text{Ph})\text{tBu}$ mit Ethylisothiocyanat der Metallocyclus **LII**.^[127]

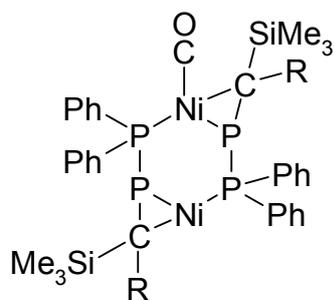


Bei der Reaktion des Molybdänkomplexes $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}=\text{P}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ entsteht unter Anlagerung eines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments der Dimetallocyclus **LIII**.^[128]

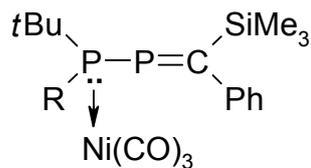


Den letzten Schritt zur Bildung von **26** bildet wieder eine σ/π -Umlagerung.

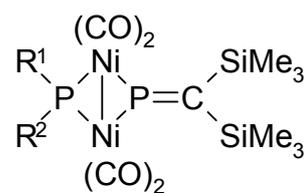
Übergangsmetallkomplexe mit 1,2-Diphosphapropenliganden sind bereits vielfach bekannt. So wird beispielsweise der zweikernigen Komplex **LIV** durch Reaktion von $\text{Ph}_2\text{PP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{R}$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{SiMe}_3$) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ erhalten.^[129] In seiner Dissertation beschreibt *G. Bruder* sehr ausführlich die Komplexbildungseigenschaften von 1,2-Diphosphapropenen in Abhängigkeit der Substituenten sowohl am dreifach-kordinierten Phosphoratom als auch an der $\text{P}=\text{C}$ -Einheit. Dabei werden, je nach Substitutionsmuster durch Reaktion der 1,2-Diphosphapropene mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ die stabilen η^1 -Komplexe **LV** oder die zweikernigen Komplexe **LVI** erhalten.^[130]



LIV



LV

(R = *t*Bu, Me₃Si)

LVI

R¹ = R² = C₆H₁₁, *t*Bu, Me₃Si

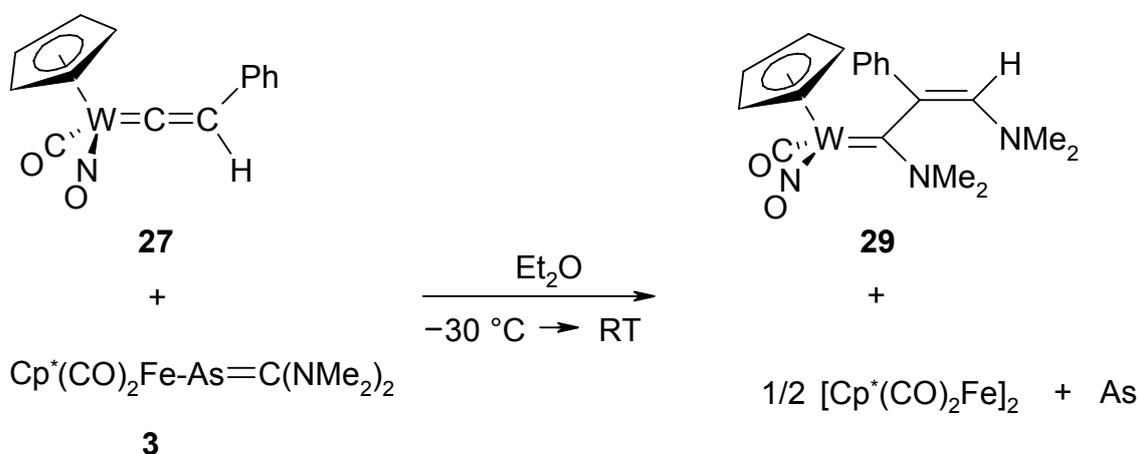
Zu dem hier gezeigten Koordinationsmodus in **26**, wo der 1,2-Diphosphapropenligand sowohl mit dem Phosphinorest als auch über die P=C-Doppelbindung zu demselben Metallzentrum koordiniert ist, gibt es allerdings kein weiteres Beispiel.

5. Reaktionen des Vinylidenkomplexes $\text{Cp}^*(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**27**) mit den Arsaalkenen **3**, **5**, **7**

5.1 Umsetzung des Ferrioarsaalkens **3** mit **27**

5.1.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Reaktion des Vinylidenkomplexes **27** mit **3** fiel nach wenigen Stunden aus der Reaktionslösung ein schwarzer Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Hilfe der *Marsh*'schen Probe^[131] als Arsen identifiziert wurde. Aus der Lösung lässt sich bei der anschließenden Säulenchromatografie (Florisil) zunächst eine Zone mit tiefrotem $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit Pentan, danach eine orangefarbene Zone mit Diethylether, welche den Aminocarbenkomplex **29** enthält, eluieren. Die Ausbeute an $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ beträgt 82 %, die an **29** 69 % (Versuch 22).

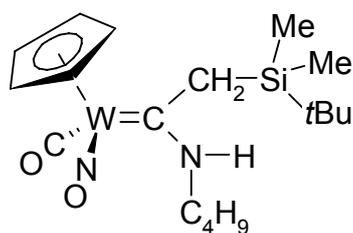


5.1.2 Spektren

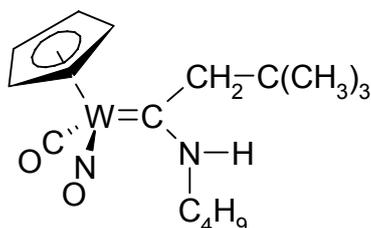
Im **IR**-Spektrum von **29** sieht man deutlich die Valenzschwingungen der Nitrosyl- und Carbonylgruppe bei $\tilde{\nu} = 1634$ und 1960 cm^{-1} . Die beiden Banden sind damit, im Vergleich zur Ausgangsverbindung **27** [$\nu(\text{NO}) = 1654$, $\nu(\text{CO}) = 2010 \text{ cm}^{-1}$]^[41] stark bathochrom verschoben, was ein Indiz für bessere Donoreigenschaften des Aminocarbenliganden im Vergleich zum Vinylidensystem ist.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man das Singulett der Dimethylaminogruppe in χ -Position bei $\delta = 2.92$ ppm. Die andere Dimethylaminogruppe gibt Anlass zu zwei Singulettis bei $\delta = 3.33$ und 3.73 ppm. Die Wasserstoffatome des Cp-Liganden rufen ein Singulett bei $\delta = 5.41$ ppm hervor. Das Proton der C=C-Doppelbindung erscheint bei $\delta = 5.65$ ppm. Der Phenylsubstituent verursacht ein Dublett und zwei Triplettis im Bereich von $\delta = 6.89$ bis 7.20 ppm.

Die beiden Dimethylaminogruppen führen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wiederum zu drei Signalen bei $\delta = 42.6$, 44.4 und 49.3 ppm. Die Cp-Gruppierung erkennt man an einer Resonanz von $\delta = 96.0$ ppm. Das Singulett bei $\delta = 118.8$ ppm ist dem Kohlenstoffatom in χ -Position zuzuordnen. Es folgen die vier Resonanzen des Phenylrings von $\delta = 124.3$ bis 129.3 ppm. Das in β -Position befindliche Kohlenstoffatom erscheint bei $\delta = 140.6$, der CO-Ligand bei 233.2 ppm. Das Carbenkohlenstoffatom tritt bei $\delta = 260.8$ ppm in Resonanz. Dieser Wert stimmt gut mit dem entsprechenden Signal der Aminocarbenkomplexe **LVII** ($\delta = 259.3$, 259.7 ppm) und **LVIII** ($\delta = 262.0$ ppm) überein.^[87]



LVII

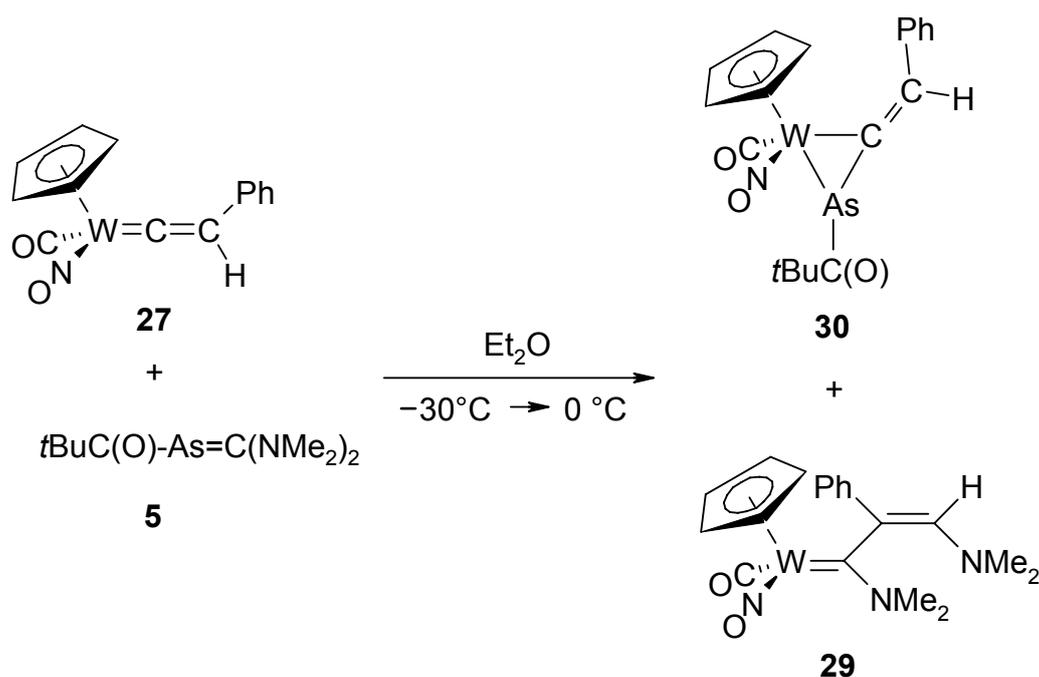


LVIII

5.2 Umsetzung des Arsaalkens **5** mit **27**

5.2.1 Präparative Ergebnisse

Diese Umsetzung verläuft anders als die im vorherigen Kapitel. Dies wurde bereits während der Reaktionsdurchführung deutlich, da das Gemisch klar blieb und sich kein elementares As in Form eines schwarzen Niederschlags bildete. Bei der anschließenden Chromatografie konnten zwei orangefarbene Zonen eluiert werden. Die Erste, mit Pentan/Diethylether (5:1), enthielt den η^2 -1-Arsaallenkomplex **30** in einer Ausbeute von 50 %, die Zweite, mit purem Diethylether, den bereits beschriebenen Carbenkomplex **29** (Versuch 23). Verbindung **30** ist bei RT nur kurze Zeit stabil, kann aber bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ als Lösung und Feststoff mehrerer Wochen gelagert werden. Beim Einsatz von zwei Äq **5** konnten keine weiteren Produkte isoliert werden (Versuch 24).



5.2.2 Spektren

Im IR-Spektrum von **30** erkennt man eine breite Bande bei $\tilde{\nu} = 1634\text{ cm}^{-1}$, die eine Überlagerung der Nitrosyl- und der Pivaloylcarbonylvalenzschwingung darstellt. Die Valenzschwingung des CO-Liganden führt zu einer Bande bei $\tilde{\nu} = 1960\text{ cm}^{-1}$. Die beiden Schwingungen im Cp(CO)(NO)W-Fragment sind damit, verglichen mit denen in der Ausgangsverbindung **27** [$\nu(\text{NO}) = 1654$, $\nu(\text{CO}) = 2010\text{ cm}^{-1}$]^[41], stark bathochrom verschoben.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt das Singulett der *t*Bu-Gruppe bei $\delta = 1.24$ ppm. Der Cp-Ligand führt zu einem Signal bei $\delta = 4.72$ ppm. Die Protonen des Phenylrings ergeben Signale zwischen $\delta = 7.08$ und 7.60 ppm. Es ist dabei das typische Muster von zwei Triplets und einem Dublett zu beobachten. Das Singulett bei $\delta = 8.69$ ppm ist dem Proton in χ -Position zuzuordnen.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum führt die *t*Bu-Gruppe zu Singulets bei $\delta = 31.0$ und 38.4 ppm. Die Kohlenstoffatome des Cp-Rings geben zu einem Singulett bei $\delta = 96.5$ ppm Anlass. Die Phenylgruppe führt zu vier Signalen im Bereich von $\delta = 127.2$ bis 142.1 ppm. Das in β -Position befindliche Kohlenstoffatom zeigt seine Resonanz bei $\delta = 144.7$, das in α -Position befindliche bei 183.3 ppm. Die beiden Carbonylfunktionen verursachen Signale bei $\delta = 221.9$ (C=O) und 223.0 ppm (C \equiv O). Im Vergleich zur entsprechenden Resonanz in **27** ($\delta = 209.2, 210.6$ ppm)^[41] kann auch hier, wie in der IR-Spektroskopie, die verstärkte Donorkapazität des 1-Arsallen-systems beobachtet werden.

5.2.3 Röntgenstrukturanalyse von **30**

Zur vollständigen Charakterisierung wurde ein bei -30 °C in Diethylether/Pentan (1:1) gezüchteter Einkristall der Verbindung röntgendiffraktometrisch untersucht.

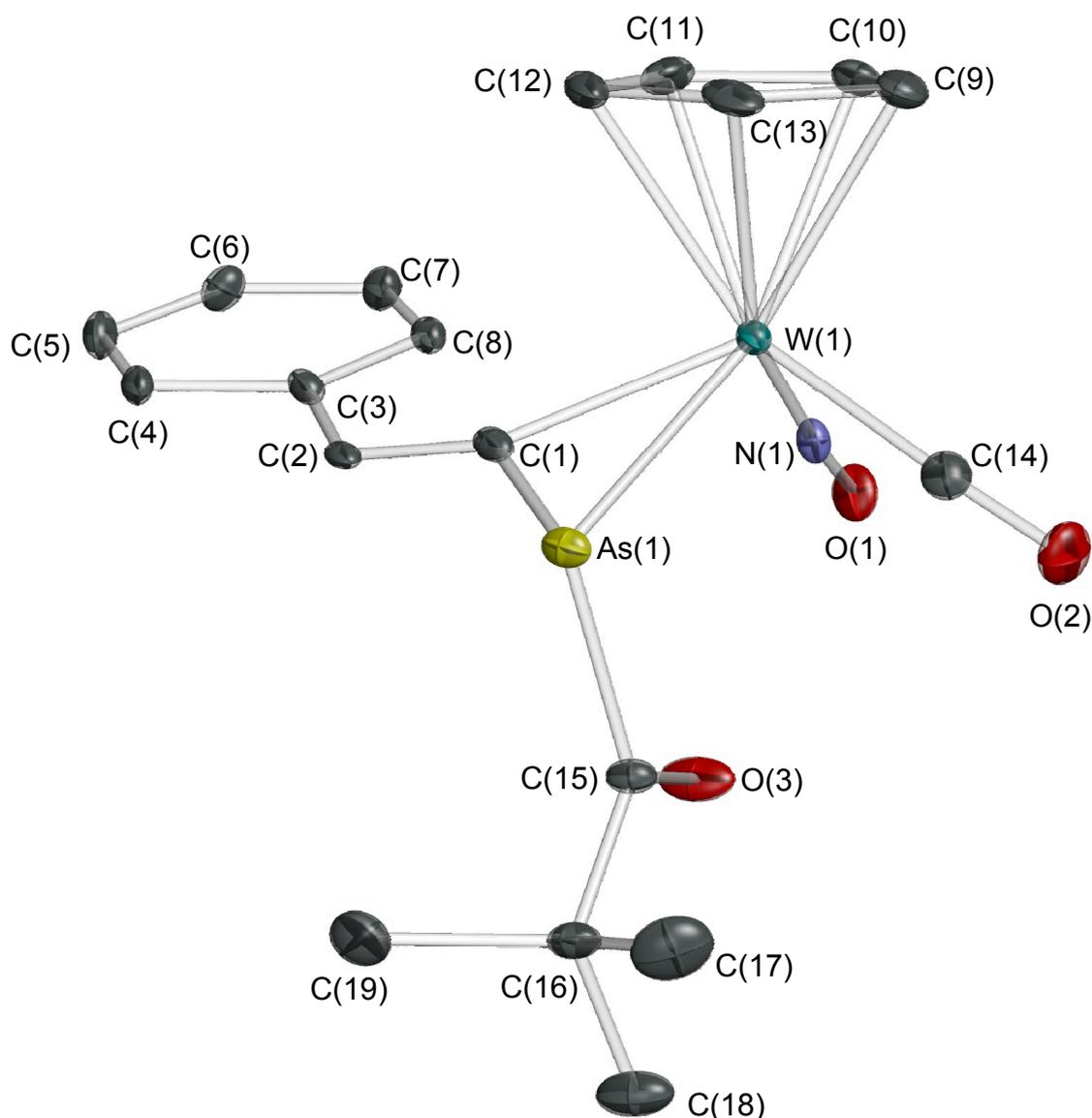
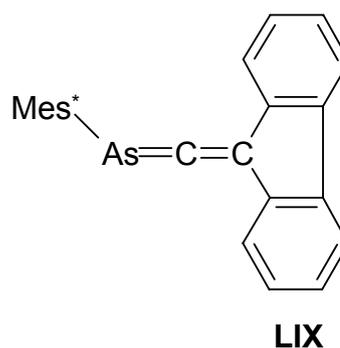
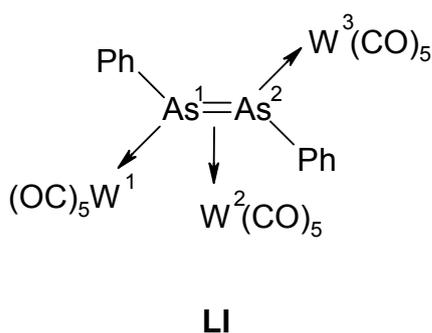


Abb. 10: Molekülstruktur von **30** im Kristall

Das Bild zeigt ein Molekül mit einer verzerrten vierbeinigen Klavierstuhlgeometrie [$\text{As}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(14) = 73.3(2)^\circ$, $\text{C}(14)\text{-W}(1)\text{-N}(1) = 88.3(3)^\circ$, $\text{N}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(1) = 93.0(2)^\circ$, $\text{C}(1)\text{-W}(1)\text{-As}(1) = 83.2(2)^\circ$], mit nahezu linearen Carbonyl- und Nitrosylliganden [$\text{W}(1)\text{-C}(14)\text{-O}(2) = 176.8(6)^\circ$, $\text{W}(1)\text{-N}(1)\text{-O}(1) = 174.0(5)^\circ$]. Die beiden anderen Beine werden durch den 1-Arsaallenliganden gebildet, der unsymmetrisch in η^2 -Koordination über die Bindungen $\text{W}(1)\text{-As}(1)$ [2.6900(7) Å] und $\text{W}(1)\text{-C}(1)$ [2.134(6) Å] an das Metallfragment geknüpft ist. Die Bindung $\text{W}(1)\text{-C}(7)$ ist damit deutlich kürzer als die $\text{W}(1)\text{-C}$ -Abstände im WCp -System [2.336(6)-2.388(7) Å]. Die Vorstellung eines π -Komplexes des Wolframatoms mit einer $\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung wird durch

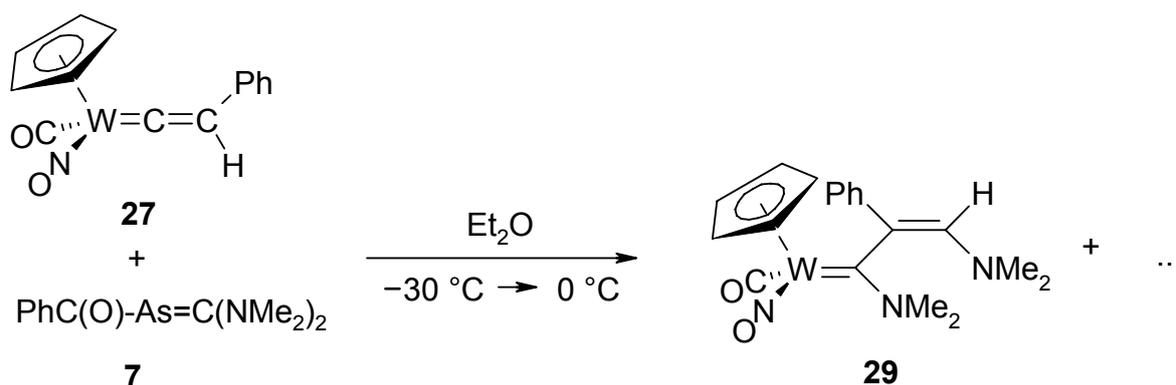
Daten der Röntgenstrukturanalyse nicht zufriedenstellend wiedergegeben. Der Vergleich der Bindungslänge W(1)-C(1) [2.134(6) Å] mit einer Reihe von entsprechenden Bindungen in Wolframcarbenkomplexen [1.859(4)-2.23(2) Å]^[132] lässt auf merkliche Doppelbindungsanteile schließen. Der W(1)-As(1)-Kontakt [2.6900(7) Å] ist identisch mit den endocyclischen W-As-Bindungen W(2)-As(1) [2.697(5) Å] und W(2)-As(2) [2.696(4) Å] im Diarsenkomplex **LI**, wohingegen die exocyclischen Bindungen W(1)-As(1) [2.638(5) Å] und W(3)-As(2) [2.626(5) Å] etwas kürzer sind.^[103] Die Länge der endocyclischen Bindung As(1)-C(1) [1.909(6) Å] kann als Doppelbindung angesehen werden, die, infolge des π -Kontakts zum Wolframatom, aufgeweitet ist. Unkoordinierte As=C-Doppelbindungen liegen zwischen 1.789(3) Å in (Z)-Mes^{*}-As=C(Br)SiMe₃^[133] und 1.867(9) Å in *t*Bu-As=C(F)NEt₂.^[134] Für die As=C-Bindung im 1-Arsaalen **LIX** wird ein beträchtlich kürzerer Abstand [1.754(2) Å] ermittelt.^[133]



5.3 Umsetzung des Arsaalkens **7** mit **27**

5.3.1 Präparative Ergebnisse

Bei der analogen Umsetzung des benzoylsubstituierten Arsaalkens **7** mit **27** erhält man als einzige Verbindung mittels Chromatografie mit Florisil den Carbenkomplex **29** (Versuch 25). Eine arsenhaltige Komponente kann nicht isoliert werden.



Es wird vermutet, dass sich eine zu **30** analoge Spezies bei tiefer Temperatur bildet, sich dann aber beim Erwärmen auf RT zersetzt. Verbindung **30** ist bereits thermolabil; bei Substitution des Pivaloyl- durch einen Benzoylrest ist eine noch größere Labilität gegeben, was auch bei den entsprechenden Arsaalkenen **5** und **7** beobachtet werden kann.

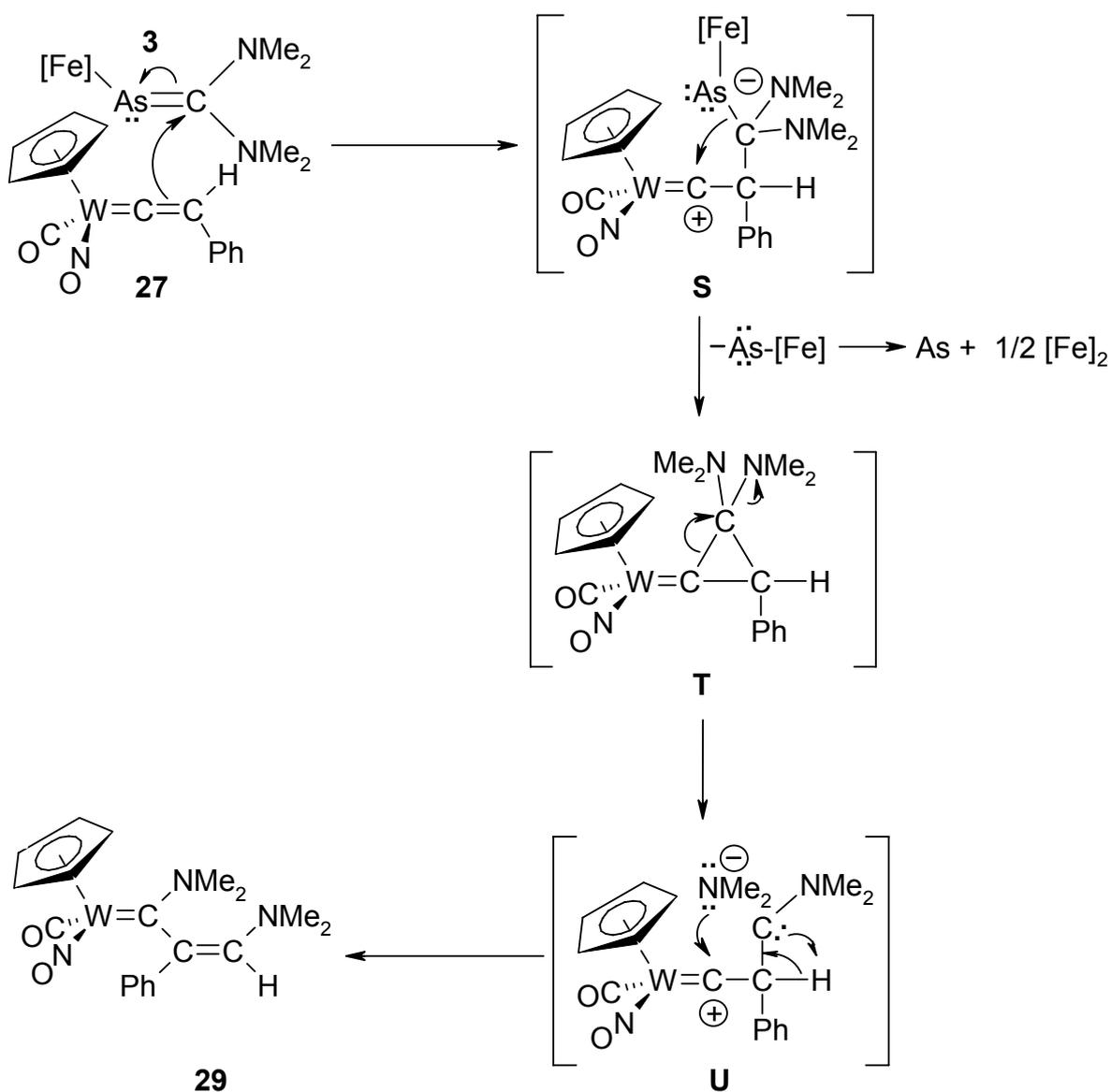
5.4 Diskussion

Die Reaktion des Arsaalkens $[\text{Fe}]\text{-As=C(NMe}_2)_2$ (**3**) mit dem Vinylidenkomplex $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W=C=C(H)Ph}$ (**27**) liefert den Carbenkomplex **29**. Als weitere Produkte werden elementares Arsen und $[\text{Cp}^+(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ nachgewiesen. Die beiden letzten Verbindungen sind formal Zerfallsprodukte des Arsinidens $[\text{Fe}]\text{-As}$. Der Vinylidenkomplex **27** zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Phosphavinylidenkomplexe **8**, **9**. Das C_α -Atom ist, analog zum Phosphoratom in **8**, **9**, elektrophil; das C_β -Atom, analog zum Kohlenstoffatom der P=C -Bindung in **8**, **9**, nukleophil.^[87] Ein Kohlenstoffatom ist jedoch wesentlich kleiner als ein Phosphoratom, sodass ein analoger Angriff des,

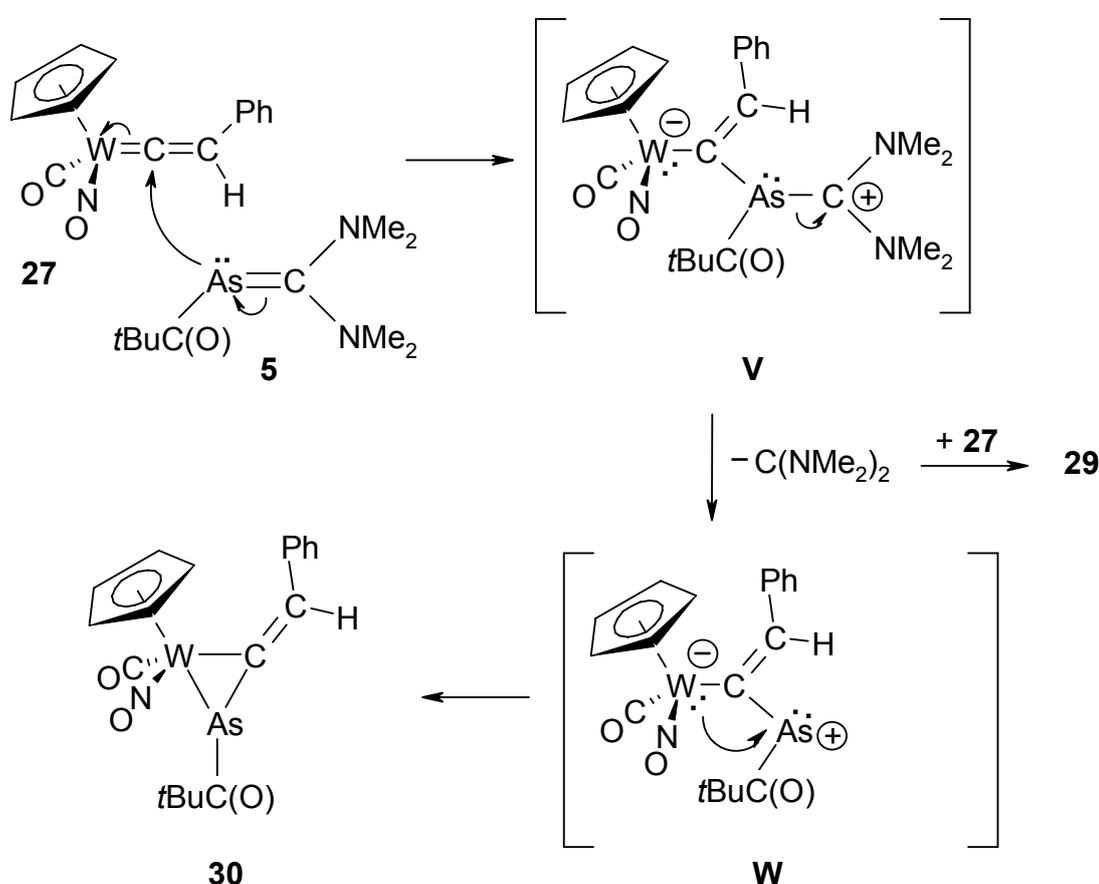
durch den voluminösen $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Rest abgeschirmten Arsenatoms, dort erschwert ist. Deshalb ist in diesem Fall die Reaktivität genau umgekehrt.

Mechanismus

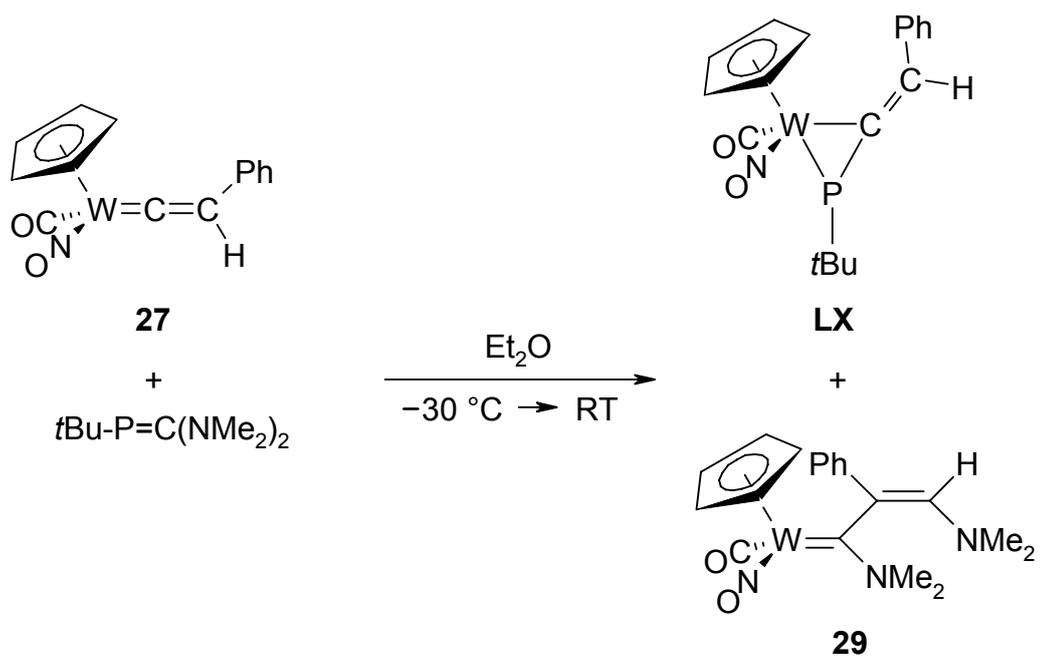
Im ersten Schritt greift der Vinylidenkomplex über sein nukleophiles C_β -Atom am elektrophilen Kohlenstoffatom der $\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung in **3** an. Es bildet sich das zwitterionische Addukt **S**. Im nächsten Schritt wird das Arsiniden $[\text{Fe}]-\text{As}$ abgespalten; es zerfällt zu $1/2 [\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ und elementarem Arsen. Das gebildete Cyclopropan **T** reagiert unter Ringöffnung und Abdissoziation eines Dimethylamidions zu Carbenkomplex **U**. Zuletzt findet die Addition des Dimethylamidions an das C_α -Atom sowie eine 1,2-H-Verschiebung statt, und man gelangt zum Produkt **29**.



Beim pivaloylsubstituierten Arsaalken **5** ist das Arsenatom wesentlich weniger stark abgeschirmt als in **3**. Deshalb ist bei der Reaktion von **5** mit **27** nun der Angriff des Arsaalkens über sein nukleophiles Arsenatom am elektrophilen C $_{\alpha}$ -Atom von **27** möglich. Dieser Schritt verläuft streng stereoselektiv an der der Phenylgruppe gegenüberliegenden Seite. Dadurch bildet sich das zwitterionische Addukt **V**. Im nächsten Schritt findet die Abgabe des Bis(dimethylamino)carbens statt, welches eine genügend lange Lebensdauer hat, um mit einem weiteren Molekül **27** zum Carbenkomplex **29** zu reagieren. Zuletzt findet in **W** der Ringschluss statt, und es entsteht das Produkt **30**.



In Bezug auf das Verhalten der analogen Phosphaalkene R-P=C(NMe₂)₂ [R = Cp*(CO)₂Fe, tBuC(O)] gegenüber Komplex **27** kann hier, analog zu den Phospha-vinylidenkomplexen **8**, **9** keinerlei Reaktivität festgestellt werden (vgl. 1.5). Bei der Umsetzung des reaktiveren tBu-substituierten Phosphaalkens mit **27** wird jedoch, analog zur Reaktion von **5** mit **27**, die Bindung des 1-Phosphaallenkomplexes **LX** und des Carbenkomplexes **29** beobachtet.^[135]

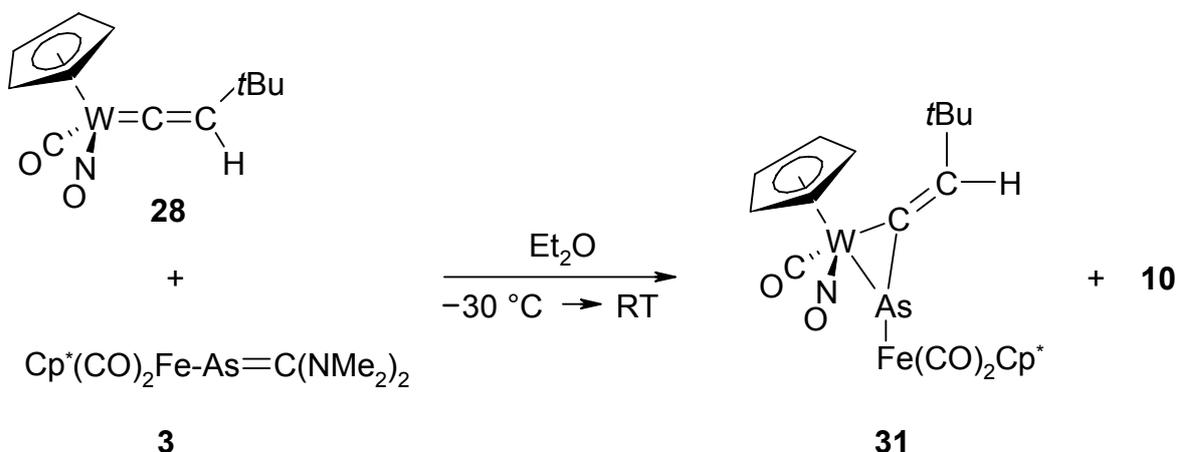


6. Reaktionen des Vinylidenkomplexes $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{tBu}$ (**28**) mit den Arsaalkenen **3**, **5**, **7**

6.1 Umsetzung des Ferriarsaalkens **3** mit **28**

6.1.1 Präparative Ergebnisse

Im Gegensatz zu der unter 5.1 beschriebenen Reaktion von **3** mit dem Vinylidenkomplex **27** entsteht bei der Umsetzung von **3** mit **28** der η^2 -1-Arsaalkenkomplex **31** in einer Ausbeute von 73 % (Versuch 26). Das Produkt wurde durch eine Säulenchromatografie mit Florisil als stationäre- und Pentan als mobile Phase isoliert. Die Bildung eines zu **29** analogen Carbenkomplexes wird nicht beobachtet. Stattdessen dimerisiert das Carbenfragment von **3** zum Alken **10**.



6.1.2 Spektren

Im Carbonylbereich des IR-Spektrums von **31** werden, wie erwartet, drei intensive Banden bei $\tilde{\nu} = 1917$, 1943 und 1973 cm^{-1} beobachtet. Die beiden Banden bei $\tilde{\nu} = 1917$ und 1973 cm^{-1} werden dem Eisencarbonylfragment zugeordnet und liegen im üblichen Bereich dieses Substituenten (in **13**: $\tilde{\nu} = 1923$, 1975 cm^{-1}). Die Bande bei $\tilde{\nu} = 1943\text{ cm}^{-1}$ stammt von der WCO-Einheit. Die NO-Valenzschwingung des Nitrosylliganden wird bei $\tilde{\nu} = 1620\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Beide Banden sind im Vergleich zur

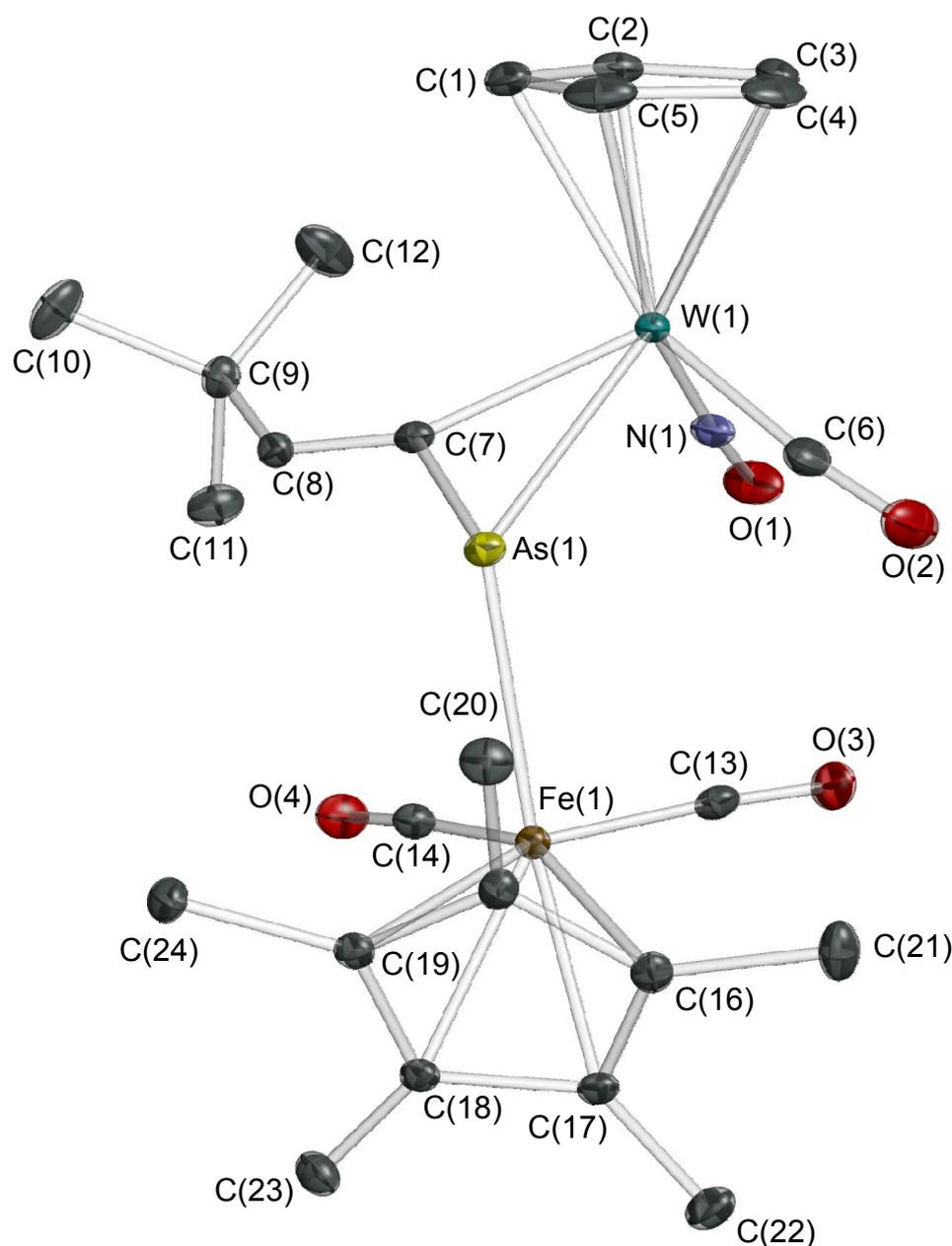
Ausgangsverbindung **28** (CO: $\tilde{\nu} = 2002$, NO: $\tilde{\nu} = 1624 \text{ cm}^{-1}$)^[41] zu niederen Wellenzahlen verschoben, was an der stärkeren Donorkapazität des η^2 -1-Arsaallenliganden gegenüber der des Vinylidensystems liegt. Durch den Eisensubstituenten wird diese Eigenschaft noch verstärkt.

Im ¹H-NMR-Spektrum werden zwei Isomere im Verhältnis 2:1 beobachtet. Zum ersten Isomer gehören Singulets bei $\delta = 1.41, 1.59, 5.08$ und 8.01 ppm , die der *t*Bu-Gruppe, dem Cp*- und Cp-Liganden sowie dem Proton an der C=C-Doppelbindung zugeordnet werden. Das zweite Isomer gibt Anlass zu entsprechenden Signalen bei $\delta = 1.35, 1.51, 5.33$ und 8.03 ppm .

Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 9.4$ und 9.5 ppm die Resonanzen der Methylgruppen im Cp*-Ligand. Für die *t*Bu-Gruppen erhält man vier Signale bei $\delta = 30.6, 31.5, 36.3$ und 37.9 ppm . Die Ringkohlenstoffatome des Cp*-Liganden ergeben Resonanzen bei $\delta = 95.1, 95.7 \text{ ppm}$, die des Cp-Liganden bei $\delta = 96.3, 96.8 \text{ ppm}$. Die Kohlenstoffatome in β -Position sind für zwei Singulets bei $\delta = 156.1 \text{ ppm}$ verantwortlich, die in α -Position befindlichen für zwei bei $\delta = 175.7$ und 178.8 ppm . Bei Letzteren konnten ¹³C-¹⁸³W-Kopplungen von 109 bzw. 118 Hz festgestellt werden. Im Carbonylbereich erkennt man die vier Signale des Fe(CO)₂-Bausteins im Bereich von $\delta = 216.1$ bis 217.7 ppm . Die WCO-Resonanzen erscheinen bei $\delta = 219.3$ und 219.9 ppm . Auch hier zeigen sich die besseren Donoreigenschaften des 1-Arsaallenliganden im Vergleich zum Vinylidensystem; die entsprechenden Resonanzen der Ausgangsverbindung **27** liegen bei $\delta = 210.8, 211.8 \text{ ppm}$.^[41]

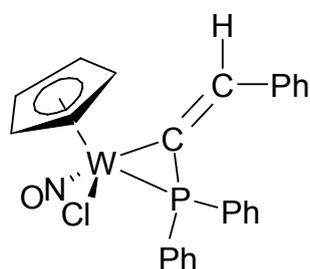
6.1.3 Röntgenstrukturanalyse von **31**

Zur zweifelsfreien Aufklärung der Molekülgeometrie wurde an einem bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ in Pentan gezüchteten Einkristall eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

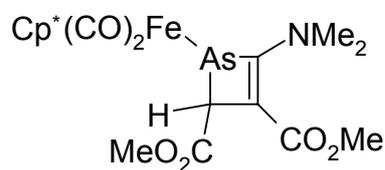
Abb. 11: Molekülstruktur von **31** im Kristall

Die Abbildung zeigt ein Molekül mit einer verzerrten vierbeinigen Klavierstuhlgeometrie [$\text{As}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(6) = 67.8(1)^\circ$, $\text{C}(6)\text{-W}(1)\text{-N}(1) = 93.2(2)^\circ$, $\text{N}(1)\text{-W}(1)\text{-C}(7) = 92.7(1)^\circ$, $\text{C}(7)\text{-W}(1)\text{-As}(1) = 83.3(1)^\circ$], mit den nahezu linear angeordneten Carbonyl- und Nitrosylliganden [$\text{W}(1)\text{-C}(6)\text{-O}(2) = 174.4(3)^\circ$, $\text{W}(1)\text{-N}(1)\text{-O}(1) = 174.3(3)^\circ$]. Auch hier werden, wie bei **30**, die beiden anderen Beine durch einen η^2 -1-Arsaallenliganden gebildet, welcher unsymmetrisch an das Wolframatom über die Bindungen $\text{W}(1)\text{-As}(1)$ [$2.7145(3)$ Å] und $\text{W}(1)\text{-C}(7)$ [$2.165(3)$ Å] koordiniert ist. Letztere Bindungslänge ist gut vergleichbar mit der entsprechenden Länge in Verbindung **LXI** [$2.178(7)$ Å]^[136], aber merklich kleiner als im η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplex **15**

[2.439(2) Å]. Die As-Fe-Bindung ist mit 2.4416(5) Å deutlich länger als im 1-Arsa-2-phosphaallylkomplex **13** [2.4157(3) Å] oder im Ferrioarsacyclobuten **LXII** [2.396(1) Å].^[10]



LXI



LXII

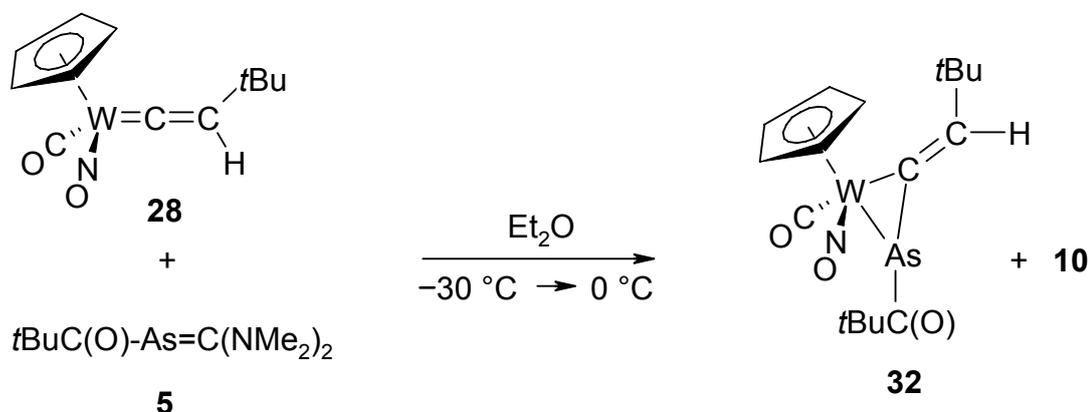
Die C=C-Doppelbindung C(7)-C(8) [1.348(4) Å] ist, verglichen mit der im 1-Arsaallen **LIX** [1.314(3) Å], etwas aufgeweitet.^[133] Ebenso ist der Winkel As(1)-C(7)-C(8) mit 129.0(2)° aufgrund der η^2 -Koordination im Gegensatz zu dem im freien Arsaallen **LIX** [169.7(2)°] stark verkleinert. Der W-As-Abstand [2.7145(3) Å] liegt zwischen dem im 1-Arsa-2-phosphaallylkomplex **13** [2.7854(2) Å] und dem im Metalloarsaalkene **22** [2.6547(3) Å]. Das Atom C(8) liegt in der Ebene, die von W(1), As(1) und C(7) gebildet wird.

Da nach der Röntgenstrukturanalyse nur ein Molekül vorlag, die NMR-spektroskopische Untersuchung eines Kristalls aber zwei Verbindungen anzeigte, handelt es sich dabei um Rotationsisomere. Möglicherweise kann der voluminöse $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}^*$ -Substituent nicht frei rotieren, und es gibt zwei bevorzugte Positionen, die bei RT ineinander überführt werden können.

6.2 Umsetzung des Arsaalkens **5** mit **28**

6.2.1 Präparative Ergebnisse

Analog zu 5.2 ergibt die Umsetzung des Arsaalkens **5** mit **28** den 1-Arsaallenkomplex **32** in 50 % Ausbeute (Versuch 27). Die Isolierung geschah wiederum durch eine Säulenchromatografie (Florisil, Diethylether). Verbindung **32** ist außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindlich, kann aber, im Gegensatz zu **30**, für einige Stunden bei RT aufbewahrt werden.



6.2.2 Spektren

Das IR-Spektrum von **32** wird durch drei Banden bei $\tilde{\nu} = 1649, 1693$ und 1982 cm^{-1} charakterisiert, die den Valenzschwingungen des Nitrosylliganden, der Pivaloylcarbonylgruppe und dem Carbonylliganden zugeordnet werden. Die $\nu(\text{CO})$ -Bande, wie auch die $\nu(\text{NO})$ -Bande sind im Vergleich zu **31** [$\nu(\text{CO}) = 1943, \nu(\text{NO}) = 1620\text{ cm}^{-1}$] zu höheren Wellenzahlen verschoben. Dies liegt daran, dass die Donoreigenschaften aufgrund des elektronenziehenden Pivaloylsubstituenten nicht mehr so ausgeprägt sind.

In den NMR-Spektren lässt sich, im Gegensatz zu **31** (vgl. 6.1.2), nur ein Isomer beobachten. Der Pivaloylrest ist wesentlich weniger sperrig als der Ferriosubstituent und kann deshalb in Lösung frei rotieren.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt bei $\delta = 1.24$ und 1.25 ppm die beiden *t*Bu-Gruppen. Der Cp-Ligand erscheint bei $\delta = 4.81\text{ ppm}$.

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ergeben die Methylgruppen der *t*Bu-Funktionen zwei Signale bei $\delta = 25.5$ und 26.6 ppm . Die quartären Kohlenstoffatome zeigen eine chemische

Verschiebung von 37.8 und 51.2 ppm. Der Cp-Ligand erscheint bei $\delta = 96.0$ ppm. Das C_{β} -Atom führt zu einem Signal bei $\delta = 158.3$, das in α -Position befindliche Kohlenstoffatom zu einem bei 174.8 ppm. Die beiden Carbonylfunktionen erzeugen zwei Singulets bei $\delta = 216.7$ ($C\equiv O$) und 227.5 ppm ($C=O$).

6.2.3 Röntgenstrukturanalyse von **32**

Einkristalle von **32**, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten bei -30 °C in Pentan/Diethylether (1:1) gezüchtet werden.

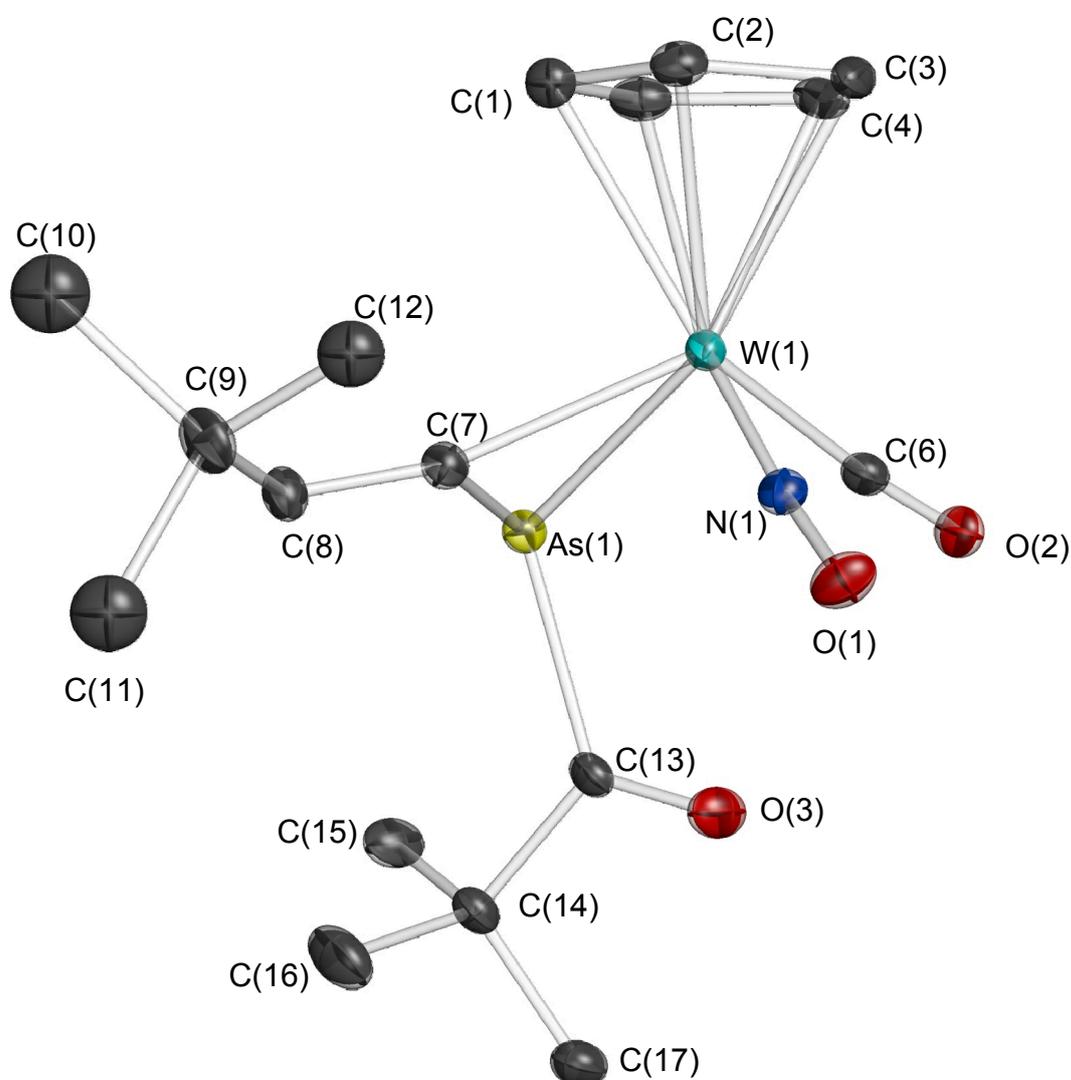


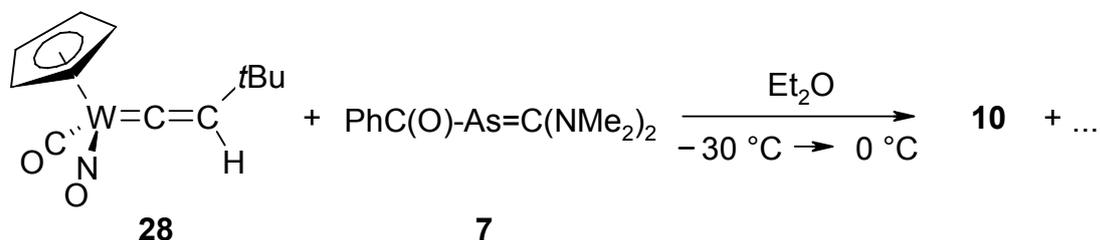
Abb. 12: Molekülstruktur von **32** im Kristall

Die Abbildung von **32** zeigt ein zu **30** isostrukturelles Molekül. Der einzige Unterschied ist der Substituent am C_β-Atom. Anstatt des Phenylrings findet man nun eine *t*Bu-Gruppe. Erwartungsgemäß werden deshalb die Bindungsparameter von **30** bestätigt. Der η²-1-Arsaallenligand ist unsymmetrisch über die Bindungen W(1)-As(1) [2.6710(4) Å] [**30**: 2.6900(7) Å] und W(1)-C(7) [2.147(4) Å] [**30**: 2.134(6) Å] an das Metallfragment gebunden. Im Vergleich zum ferriosubstituierten Komplex **31** [W(1)-As(1) = 2.7145(3) Å, W(1)-C(7) = 2.165(3) Å] sind diese Bindungen etwas kürzer. Dieselbe Beobachtung wurde bereits beim Vergleich der η³-1-Arsa-2-phosphoallylkomplexe **15** und **13** gemacht (vgl. 1.4.3) und ist mit dem geringeren Raumbedarf des Pivaloylsubstituenten im Vergleich zum Cp*(CO)₂Fe-Rest zu erklären. Die Bindung As(1)-C(13) [2.044(2) Å] ist, verglichen mit der entsprechenden Bindung im Arsaalken **5** [1.938(4) Å]^[14] merklich aufgeweitet. Der CO-Abstand im Pivaloylsubstituenten [1.199(5) Å] entspricht einer lokalisierten C=O-Doppelbindung.^[105]

6.3 Umsetzung des Arsaalkens **7** mit **28**

6.3.1 Präparative Ergebnisse

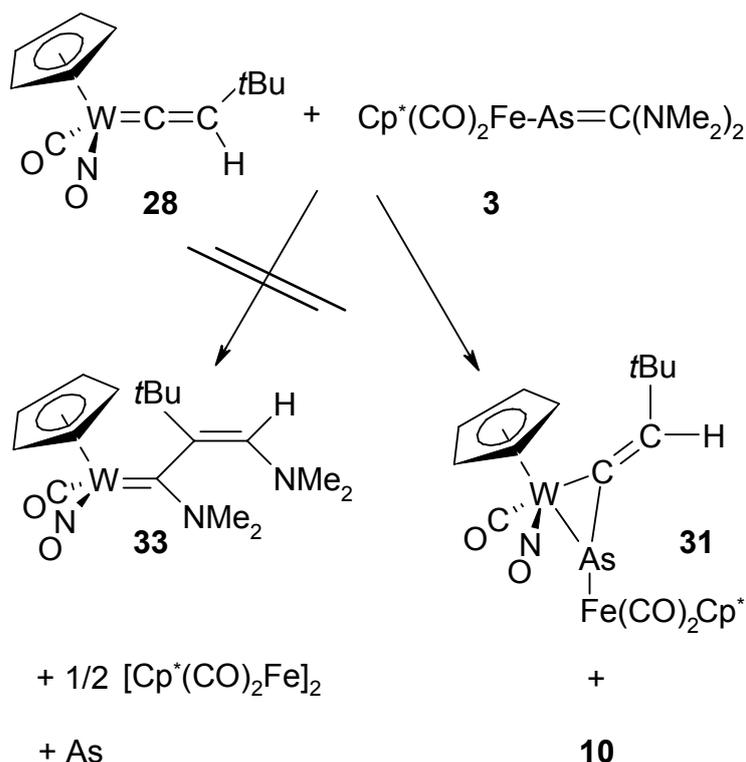
Bringt man das benzoylsubstituierten Arsaalkens **7** mit **28** zur Reaktion, kann keine kristalline Verbindung isoliert werden. Als einzige Komponente wird durch Destillation des Rohproduktes Tetrakis(dimethylamino)ethen (**10**) isoliert (Versuch 28).



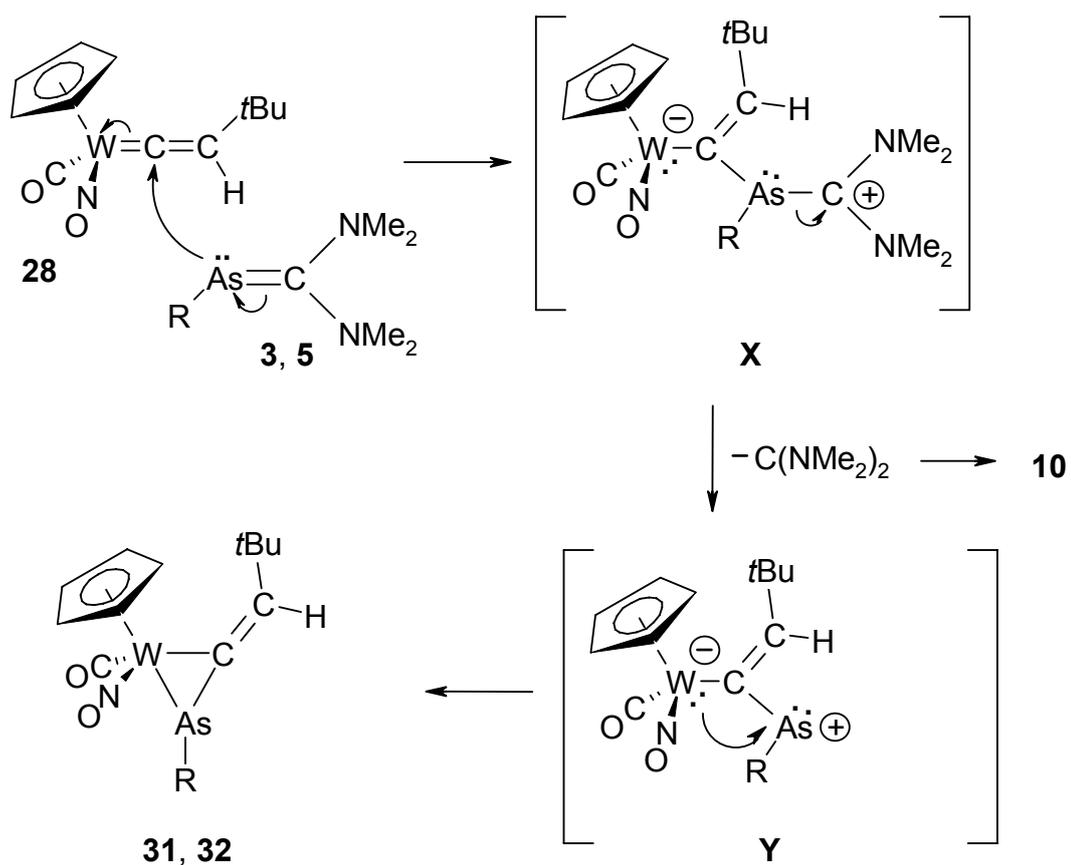
Es wird vermutet, dass sich eine zu **32** analoge Spezies bei tiefer Temperatur bildet, sich dann aber beim Erwärmen auf RT zersetzt. Die Situation ist hier analog zur Umsetzung des Vinylidenkomplexes **27** mit **7** (vgl. 5.3).

6.4 Diskussion

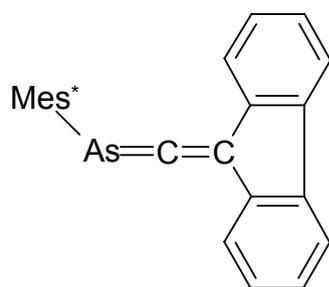
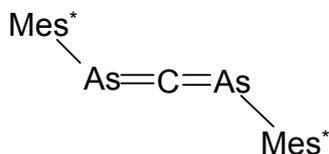
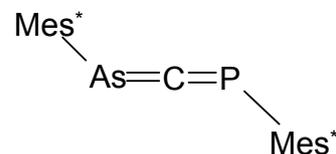
Wie bereits beschrieben wurde, führt die Umsetzung des Ferrioarsalkens **3** mit dem phenylsubstituierten Vinylidenkomplex **27** zur Bildung des Aminocarbenkomplexes **29** (vgl. 5.1). Ersetzt man die Phenylgruppe durch eine *t*Bu-Gruppe, bildet sich kein Carbenkomplex, sondern der 1-Arsaallenkomplex **31**.

*Mechanismus*

Um zum Carbenkomplex **33** zu gelangen, wäre es erforderlich, dass das C_β -Atom des Vinylidenkomplexes am Kohlenstoffatom der $\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung angreift (vgl. 5.4). Durch die wesentlich sperrigere *t*Bu-Gruppe ist dieser Schritt nicht mehr ohne Weiteres möglich. Die Addition des nukleophilen Arsenatoms in **3**, **5** an das elektrophile C_α -Atom in **28** ist nun der einleitende Schritt. Diese Reaktion findet ausschließlich an der, der *t*Bu-Gruppe abgewandten Seite statt. Das entstandene zwitterionische Addukt **X** spaltet das Carbenfragment ab, welches nun nicht an einem weiteren Molekül **28** angreift, sondern zu **10** dimerisiert. Zuletzt findet unter Ladungsausgleich der Ringschluss statt.



Die vorgestellten Verbindungen **30** bis **32** sind die ersten Beispiele für η^2 -1-Arsaallenenkomplexe. Als freies Molekül gibt es bisher lediglich ein Beispiel (**LIX**) für diese Stoffklasse.^[133] Daneben wurde noch von der Existenz des Diarsaallens **LXIII** und des Arsaphosphaallens **LXIV** berichtet.^[137]

**LIX****LXIII****LXIV**

D Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Versuche wurden in Standardglasschliffapparaturen unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.^[138] Die verwendeten Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit einer Gasflamme im Hochvakuum ausgeheizt. Die Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschriften^[139] vorgetrocknet, in Umlaufapparaturen absolutiert, mit Stickstoff gesättigt und vor Gebrauch frisch destilliert.

2. Spektroskopische Methoden

Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

IR-Spektren:

Bruker FT-IR Vector 22, Eichung über internen IR-Laser

NMR-Spektren:

Alle Messungen wurden bei 295 K (Gerätetemperatur) durchgeführt. Die Heterokernspektren wurden ¹H-Breitband-entkoppelt aufgenommen, sofern keine Protonenkopplung angegeben ist.

Die chemischen Verschiebungen werden als δ -Werte in ppm aufgeführt. Die Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben. Als interner Standard dient das Signal des partiell undeuterierten Lösungsmittels, welches auf externes TMS (¹H- und ¹³C-NMR) bzw. 85 %-ige D₃PO₄ (³¹P-NMR) referenziert ist.

¹H-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (500.13 MHz)

Bruker AC 250 P (250.13 MHz)

¹³C-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (125.75 MHz)

³¹P-NMR:

Bruker AM Avance DRX 500 (202.46 MHz)

Bruker AC 250 P (40.53 MHz)

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen sind im mikroanalytischen Labor der Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, von Frau B. Michel durchgeführt worden. Falls erforderlich wurde V₂O₅ zugesetzt.

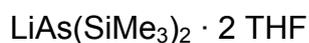
Röntgenstrukturanalyse:

Bruker Nonius Kappa Vierkreisdiffraktometer mit CCD Detektorsystem; verwendete Röntgenstrahlung Mo_{Kα} ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Rechner MicroVax II unter Verwendung der Programmpakete SHELXS 97^[140], SIR 97^[141] und SHELXL-97.^[140]

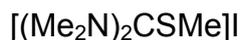
3. Ausgangsverbindungen



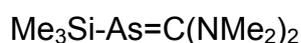
Darstellung aus As, Na/K-Legierung und Me_3SiCl in DME.^[142]



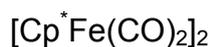
Darstellung aus $\text{As}(\text{SiMe}_3)_3$ und MeLi in DME/THF.^[142]



Darstellung aus $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CS}$ und MeI in Diethylether.^[143]



Darstellung aus $\text{LiAs}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 2 \text{ THF}$ und $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CSMe}]$ in THF/Pentan.^[10]



Darstellung aus Cp^*H und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in *n*Decan.^[144]



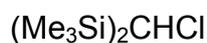
Darstellung aus $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, HCl und O_2 in CHCl_3 .^[145]



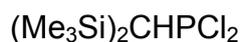
Darstellung aus $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{FeCl}$ und $\text{Me}_3\text{Si-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ in THF/Pentan.^[10]



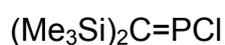
Darstellung aus $\text{MesC}(\text{O})\text{OH}$ und Thionylchlorid.^[146]



Darstellung aus CH_2Cl_2 , Me_3SiCl und *n*BuLi in Diethylether/Pentan.^[147]



Darstellung aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHCl}$, Mg und PCl_3 in THF.^[148]



Darstellung aus $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHPCl}_2$ und Et_3N in Diethylether.^[149, 150]

$\text{Na}[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]$ (M = Mo, W)

Darstellung aus $\text{NaCp}^{[151]}$ und $\text{M}(\text{CO})_6$ in THF.^[152]

p-Me-(C₆H₄)SO₂N(NO)CH₃ (DiazaId)

Darstellung aus *p*-Me-(C₆H₄)SO₂Cl, Methylamin und salpetriger Säure in H₂O.^[153]

$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{NO})$

Darstellung aus CpH, Na, $\text{W}(\text{CO})_6$ und DiazaId in THF.^[154]

Alle weiteren Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben oder von der Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, zur Verfügung gestellt.

4. Versuchsbeschreibungen

Versuch 1

Verbesserte Synthese von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**8**: M = Mo, **9**: M = W)

Zu einer Suspension von 0.46 g (20 mmol) feinverteiltem Na in 50 ml THF werden bei 0 °C tropfenweise 1.1 g (17 mmol) zuvor destilliertes, monomeres Cp in 20 ml THF zugetropft. Anschließend wird bei RT drei Stunden gerührt, bis sich das Natrium fast vollständig gelöst hat und dann entweder 4.0 g (15 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ oder 5.3 g (15 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ zugegeben. Die Mischung wird 48 h am Sieden gehalten und danach auf 0 °C abgekühlt. Nun werden 1.96 g (12 mmol) $\text{ClP}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ in 25 ml THF zugetropft und 24 h bei RT gerührt. Im Anschluss wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der Feststoff mit 150 ml Hexan versetzt, abfiltriert und zweimal mit je 15 ml Hexan nachgewaschen. Die Lösung wird anschließend erhitzt und solange am Sieden gehalten, bis im ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch das Signal von **8** bzw. **9** zu sehen ist. Dies ist meist nach 48 h der Fall. Danach wird das Lösungsmittel im HV weitgehend entfernt und die Lösung 12 h bei -30 °C der Kristallisation überlassen. Ausbeuten: 3.1 g (64 %) **8**, 4.0 g (68 %) **9**.

Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur.^[94]

Versuch 2

Verbesserte Synthese von $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ (**27**: R = Ph, **28**: R = *t*Bu)

Bei -30 °C werden 12.5 ml 1.6 m *n*BuLi-Lösung (20 mmol *n*BuLi) verdünnt mit 20 ml THF zu einer Lösung von 2.04 g (20 mmol) Phenylacetylen oder 1.64 g (20 mmol) *t*Butylacetylen in 20 ml THF zugegeben. Die rote Lösung wird langsam auf RT erwärmt, in einen Tropftrichter überführt und bei -30 °C zu einer Lösung von 5.02 g (15 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}(\text{NO})$ in 50 ml THF zugegeben. Es wird auf RT erwärmt und weitere 4 h gerührt. Danach werden 3 ml konz. HCl, verdünnt mit 50 ml entgastem Wasser, zugegeben. Die Lösung verfärbt sich schlagartig von grün nach rot. Es wird mit 30 ml entgaster, gesättigter Na_2CO_3 -Lösung, danach mit 30 ml entgaster,

gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird im HV zur Trockene eingengt und der Rückstand in 30 ml Hexan gelöst. Die rote Lösung wird durch eine mit etwas Na₂SO₄ gefüllte Fritte filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels verbleiben 5.72 g (98 %) **27** und 5.89 g (96 %) **28** als rote Feststoffe. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen in der Literatur.^[41]

Versuch 3

Umsetzung von Me₃Si-As=C(NMe₂)₂ (**1**) mit **8**, **9**

Eine Lösung von **8** (0.72 g, 1.81 mmol) bzw. **9** (0.89 g, 1.81 mmol) in 20 ml Diethylether wird tropfenweise mit einer auf -30 °C gekühlten, gut gerührten Lösung von **1** (0.45 g, 1.81 mmol) in 20 ml Pentan versetzt. Es wird langsam auf RT erwärmt und 12 h gerührt. Das Toluol wird im HV abdestilliert, bis ein öliger Rückstand zurückbleibt. Von dem öligen Rückstand werden alle bei 50 °C im HV flüchtigen Bestandteile in einen auf -196 °C gekühlten Kolben destilliert. Aus dieser Flüssigkeit können einige Tropfen des Alkens (Me₂N)₂C=C(NMe₂)₂ (**10**) abdestilliert werden (Sdp. 45 °C, 10⁻³ mbar).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.54 (s, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 41.2 (s, CH₃), 131.5 (s, C(NMe₂)₂) ppm.

Der zurückbleibende schwarze Feststoff wird einer Säulenchromatografie unterzogen, es kann allerdings keine weitere Komponente isoliert werden.

Versuch 4

Umsetzung von $\text{Me}_3\text{SiSC(S)-As=C(NMe}_2)_2$ (**2**) mit **8**, **9**

Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung von 0.11 ml (1.81 mmol) CS_2 in 20 ml Diethylether zu 0.45 g (1.81 mmol) **1** in 20 ml Pentan zugetropft. Die Mischung wird 30 min bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten; es bildet sich $\text{Me}_3\text{SiSC(S)-As=C(NMe}_2)_2$ (**2**). Die Suspension wird in einen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Tropftrichter überführt und zu einer ebenfalls auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Lösung von Komplex **8** (0.89 g, 1.81 mmol) bzw. **9** (0.72 g, 1.81 mmol) in 25 ml Diethylether zugetropft. Es wird 4 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach weiteren 12 h werden alle bei RT flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Der schwarze Rückstand wird in 10 ml Diethylether gelöst mit 5 g Florisil versetzt und bis zur Rieselfähigkeit im HV eingengt. Die anschließende Chromatografie erfolgt auf einer mit 20 g Florisil befüllten und mit Pentan konditionierten Säule ($d = 1.5\text{ cm}$, $l = 6\text{ cm}$). Mit Diethylether wird eine orangerote Phase eluiert. Nach dem Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ erhält man 0.17 g (71 %) $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C=S}$ (**11**) als farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.57$ (s, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 42.6$ (s, CH_3), 195.8 (s, $\underline{\text{C}}(\text{NMe}_2)_2$) ppm.

Weitere Komponenten konnten nicht isoliert werden.

Versuch 5

Umsetzung von **8** mit einem Äq $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe-As=C(NMe}_2)_2$ (**3**)

Eine Lösung von 0.76 g (1.81 mmol) **3** in 20 ml Toluol wird tropfenweise zu einer auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten, gut gerührten Lösung von **8** (0.72 g, 1.81 mmol) in 20 ml Toluol gegeben. Es wird langsam auf RT erwärmt und 12 h gerührt. Das Toluol wird im HV abdestilliert, bis ein öliger Rückstand zurückbleibt. Von dem öligen Rückstand werden alle bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im HV flüchtigen Bestandteile in einen auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Kolben destilliert. Aus dieser Flüssigkeit können einige Tropfen des Alkens **10** abdestilliert werden (Sdp. $45\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-3} mbar). Der zurückbleibende schwarze Feststoff wird

in 10 ml Diethylether gelöst und mit 5 g Florisil versetzt. Daraufhin wird bis zur Rieselfähigkeit im HV eingengt. Das beladene Florisil wird auf eine mit 20 g Florisil befüllte, mit Pentan konditionierte Säule ($d = 1.5 \text{ cm}$, $l = 6 \text{ cm}$) gegeben. Mit einer Diethylether/ Pentan (2:1)-Mischung wird eine dunkelrote Phase eluiert. Entfernung des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ergeben 0.46 g (35 %) **12** in Form dunkelroter Kristalle.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1850 \text{ (st)}, 1929 \text{ (st)}, 1977 \text{ (st)}$ [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.26 \text{ (s, 9H, SiMe}_3\text{)}, 0.61 \text{ (s, 9H, SiMe}_3\text{)}, 1.46 \text{ (s, 15H, C}_5\text{Me}_5\text{)}, 5.10 \text{ (s, 5H, Cp)}$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.3 \text{ (d, }^3J_{(\text{C,P})} = 9.2 \text{ Hz, SiCH}_3\text{)}, 9.4 \text{ (s, C}_5\text{(CH}_3\text{))}_5\text{)}, 9.5 \text{ (s, SiCH}_3\text{)}, 49.9 \text{ (d, }^1J_{(\text{C,P})} = 105 \text{ Hz, PCSi}_2\text{)}, 91.2 \text{ (s, Cp)}, 95.6 \text{ (s, C}_5\text{(CH}_3\text{))}_5\text{)}, 216.7 \text{ (s, FeC}\equiv\text{O)}, 218.7 \text{ (d, }^2J_{(\text{C,P})} = 11.5 \text{ Hz, FeC}\equiv\text{O)}, 234.3 \text{ (s, MoC}\equiv\text{O)}, 236.8 \text{ (s, MoC}\equiv\text{O)}$ ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.1 \text{ (s)}$ ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{AsFeMoO}_4\text{PSi}_2$ (728.44):

ber.	C 42.87	H 5.26	%.
gef.	C 43.17	H 5.29	%.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **12** in dunkelroter, irregulärer Form wurden aus Diethylether/Pentan (1:9) bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.25 \times 0.25 \times 0.24 \text{ mm}^3$, $T = 100 \text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Grafitmonochromator, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$, Zelldimensionen: $a = 12.96200(10) \text{ \AA}$, $b = 18.3280(2) \text{ \AA}$, $c = 13.7430(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104.2460(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3164.49(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.529 \text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.047 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1480$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $2.95^\circ \leq 2\theta \leq 30.00^\circ$, $-18 \leq h \leq 18$, $-25 \leq k \leq 25$, $-19 \leq l \leq 19$, Reflexe: 18141, davon symmetrieabhängig: 9224 ($R_{\text{int}} = 0.0186$), 336 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0318$, $wR2 = 0.0722$, für 7859 Reflexe mit $I > 2(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0409$, maximale / minimale Restelektronendichte $0.970 / -0.829 \text{ e / \AA}^3$.

Versuch 6

Umsetzung von **8** mit zwei Äq **3**

Analog zu Versuch 5 werden 1.52 g (3.62 mmol) **3** mit 0.72 g (1.81 mmol) **8** umgesetzt. Die Aufnahme eines ^{31}P -NMR-Spektrums der Reaktionslösung nach 12 h zeigt lediglich die Bildung von **12**.

Versuch 7

Umsetzung von **9** mit **3**

Analog zu Versuch 5 werden 0.76 g (1.81 mmol) **3** in 20 ml Toluol mit 0.89 g (1.81 mmol) **9** in 25 ml Toluol bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ umgesetzt. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, kann im öligen Rückstand das Alken **10** aufgrund seiner charakteristischen ^1H -NMR-Verschiebung nachgewiesen werden. Nach identischer Aufarbeitung (Florisil, Diethylether/Pentan 5:1) werden 0.77 g (52 %) **13** als rote unregelmäßige Kristalle isoliert.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1843$ (st), 1923 (st), 1975 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.25$ (s, 9H, SiMe_3), 0.66 (s, 9H, SiMe_3), 1.47 (s, 15H, C_5Me_5), 5.13 (s, 5H, Cp) ppm.

^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.4$ (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 9.2$ Hz, SiCH_3), 9.5 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5$), 10.1 (s, SiCH_3), 35.7 (d, $^1J_{(\text{C},\text{P})} = 101.2$ Hz, PCSi_2), 89.6 (s, Cp), 95.6 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{CH}_3)_5$), 217.1 (s, $\text{FeC}\equiv\text{O}$), 219.0 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 11.5$ Hz, $\text{FeC}\equiv\text{O}$), 222.7 (s, $\text{WC}\equiv\text{O}$), 224.6 (s, $\text{WC}\equiv\text{O}$) ppm.

^{31}P -NMR (C_6D_6): $\delta = -18.7$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{AsFeO}_4\text{PSi}_2\text{W}$ (816.35):

ber.	C 38.26	H 4.49	%.
gef.	C 38.68	H 4.90	%.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **13** in dunkelroter, irregulärer Form wurden aus Methylcyclohexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.30 \times 0.15 \times 0.14\text{ mm}^3$, $T = 100\text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, Grafitmonochromator, triklin, Raumgruppe P-1, Zelldimensionen: $a = 9.53800(10)\text{ \AA}$, $b = 14.04200(10)\text{ \AA}$, $c = 14.3110(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 100.3140(7)^{\circ}$, $\beta = 100.0740(7)^{\circ}$, $\gamma = 92.4090(8)^{\circ}$, $V = 1851.33(3)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.641\text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.525\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 916$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $2.94^{\circ} \leq 2\theta \leq 27.48^{\circ}$, $-12 \leq h \leq 12$, $-18 \leq k \leq 17$, $-18 \leq l \leq 18$, Reflexe: 65197, davon symmetrieabhängig: 8489 ($R_{\text{int}} = 0.045$), 400 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0177$, $wR2 = 0.0384$, für 8006 Reflexe mit $I > 2(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0199$, maximale / minimale Restelektronendichte $0.510 / -0.891\text{ e / \AA}^3$.

Versuch 8

Umsetzung von **9** mit $\text{MesC(O)-As=C(NMe}_2)_2$ (**4**)

Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung von 0.33 g (1.81 mmol) MesC(O)Cl in 15 ml Diethylether zu 0.45 g (1.81 mmol) **1** in 20 ml Pentan zugetropft. Die Mischung wird 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten; es bildet sich $\text{MesC(O)-As=C(NMe}_2)_2$ (**4**). Die Suspension wird in einen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Tropftrichter überführt und zu einer ebenfalls auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von Komplex **9** (0.89 g , 1.81 mmol) in 25 ml Diethylether zugetropft. Es wird 4 h bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach 12 h zeigt eine $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Reaktionskontrolle, neben wenig Edukt **9**, ein starkes Signal bei 264.4 ppm ($^1J_{\text{(P,W)}} = 565\text{ Hz}$). Nach weiteren 24 h ist dieses Signal nahezu verschwunden und man findet fast ausschließlich ein Signal bei 218.5 ppm ($^1J_{\text{(P,W)}} = 414\text{ Hz}$). Nun wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstandes findet man ein Singulett für Alken **10**. Zur Aufarbeitung wird der Rückstand in 10 ml Diethylether gelöst mit 5 g Florisil versetzt und bis zur Rieselfähigkeit im Vakuum eingeengt. Die anschließende Chromatografie erfolgt auf einer mit 20 g Florisil befüllten und mit Pentan konditionierten Säule ($d = 1.5\text{ cm}$, $l = 6\text{ cm}$). Mit einem Gemisch aus Diethylether/Pentan

(1:1) wird eine orangerote Phase eluiert. Nach dem Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man 0.70 g (54 %) orangefarbenes kristallines **14**.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1654$ (m) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1860 (st), 1937 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.16$ (s, 9H, SiMe_3), 0.36 (s, 9H, SiMe_3), 2.32 (s, 3H, $p\text{-CH}_3$), 2.50 (s, 6H, $o\text{-CH}_3$), 5.14 (s, 5H, Cp), 6.45 (s, 2H, Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.0$ (s, SiMe_3), 9.1 (s, SiMe_3), 19.3 (s, CH_3), 25.4 (s, CH_3), 29.1 (d, $^1J_{(\text{C},\text{P})} = 103.7$ Hz, PCSi_2), 90.4 (s, Cp), 128.0 (s, Ph), 129.1 (s, Ph), 134.8 (s, Ph), 139.4 (s, Ph), 221.9 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$), 223.2 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$), 235.9 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 3.9$ Hz, $\text{C}=\text{O}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -18.2$ (s) ppm

Elementaranalyse $\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{AsO}_3\text{PSi}_2\text{W}$ (716.45):

ber.	C 40.24	H 4.78	%.
gef.	C 40.28	H 4.63	%.

Versuch 9

Umsetzung von **9** mit einem Äq $t\text{BuC}(\text{O})\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**5**); Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\{\eta^3\text{-}t\text{BuC}(\text{O})\text{AsPC}(\text{SiMe}_3)_2\}$ (**15**)

Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung von 0.22 g (1.81 mmol) $t\text{BuC}(\text{O})\text{Cl}$ in 15 ml Diethylether zu 0.45 g (1.81 mmol) **1** in 20 ml Pentan zugetropft. Die Mischung wird 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten; es bildet sich $t\text{BuC}(\text{O})\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**5**). Die Suspension wird in einen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Tropftrichter überführt und zu einer ebenfalls auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von Komplex **9** (0.89 g, 1.81 mmol) in 25 ml Diethylether zuge- tropft. Es wird 4 h bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach weiteren 12 h werden alle bei RT flüchtigen Bestandteile im HV entfernt. Ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des öligen Rückstandes zeigt die Anwesenheit von **10**. Anschließend löst man den Rückstand in 10 ml Diethylether auf, versetzt die Lösung mit 5 g Florisil und engt bis zur Rieselfähigkeit im HV ein. Die anschließende Chromatografie erfolgt auf einer mit 20 g Florisil befüllten und mit Pentan konditionierten Säule ($d = 1.5$ cm, $l = 6$ cm). Mit einem Gemisch aus Diethylether/Pentan (5:1) wird eine orangerote Phase eluiert. Nach dem Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man 0.75 g (63 %) orangefarbenes kristallines **15**.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1660$ (m) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1941 (st), 1874 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.16$ (d, $^4J_{(\text{H},\text{P})} = 1.6$ Hz, 9H, SiMe_3), 0.45 (s, 9H, SiMe_3), 1.05 (s, 9H, *t*Bu), 4.96 (s, 5H, Cp) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.0$ (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 9.7$ Hz, SiCH_3), 8.5 (s, SiCH_3), 26.2 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$), 31.8 (d, $^1J_{(\text{C},\text{P})} = 98.5$ Hz, PCSi_2), 50.1 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 90.1 (s, Cp), 222.8 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$), 223.9 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$), 233.5 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 4.1$ Hz, $\text{C}=\text{O}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.9$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{32}\text{AsO}_3\text{PSi}_2\text{W}$ (654.38):

ber.	C 34.87	H 4.93	%.
gef.	C 34.82	H 4.92	%.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **15** in roter, irregulärer Form wurden aus Diethylether/Pentan (1:5) bei -30 °C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.25 \times 0.25 \times 0.24$ mm^3 , $T = 100$ K, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, Grafitmonochromator, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/c$, Zelldimensionen: $a = 12.9170(18)$ Å, $b = 10.7550(6)$ Å, $c = 17.904(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.036(13)^\circ$, $\chi = 90^\circ$, $V = 2483.8(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.750$ Mg/m^3 , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.150$ mm^{-1} , $F(000) = 1280$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.30^\circ \leq 2\theta \leq 30.00^\circ$, $-18 \leq h \leq 18$, $-15 \leq k \leq 15$, $-25 \leq l \leq 25$, Reflexe: 87578, davon symmetrieabhängig: 7234 ($R_{\text{int}} = 0.0501$), 253 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0167$, $wR2 = 0.0306$, für 6307 Reflexe mit $I > 2(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0248$, maximale / minimale Restelektronendichte 0.652 / -0.573 e / Å³.

Versuch 10Umsetzung von **9** mit zwei Äq **5**

Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung von 0.44 g (3.62 mmol) $t\text{BuC(O)Cl}$ in 25 ml Diethylether zu 0.90 g (3.62 mmol) **1** in 30 ml Pentan zugetropft. Die Mischung wird 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten; es bildet sich **5**. Die Suspension wird in einen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Tropftrichter überführt und zu einer auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von **9** (0.89 g, 1.81 mmol) in 20 ml Diethylether zugegeben. Es wird weitere 4 h bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, anschließend auf RT erwärmt und nochmals für 12 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Durch Abdestillation vom Rohprodukt kann man wenige Tropfen eines Gemisches der Alkene **10** und $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**20**) isolieren. Letzteres wurde aufgrund seiner Resonanzen im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum eindeutig identifiziert:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.39$ (s, 18H, SiMe_3), 2.49 (s, 12H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.2$ (s, SiMe_3), 38.5 (s, NMe_2), 41.0 (s, $\underline{\text{C}}(\text{SiMe}_3)_2$), 130.9 (s, $\underline{\text{C}}(\text{NMe}_2)_2$) ppm.

Die zu Versuch 9 identische Aufarbeitung ergibt 0.26 g (22 %) **15** als orangefarbene unregelmäßige Kristalle.

Zusätzlich wird anschließend mit Diethylether/Pentan (10:1) eine tiefrote Phase eluiert. Nach Einengen und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man 0.51 g (42 %) **17/19** als tiefrote Kristalle.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1654$ (m), 1688 (m) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1945 (br), 1995 (br) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{As}_{2.19}\text{O}_4\text{P}_{0.81}\text{W}$ (664.39):

ber.	C 30.73	H 3.50	%.
gef.	C 30.50	H 3.82	%.

Aufgrund der Intensitäten kann eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den beiden Verbindungen vorgenommen werden:

Verbindung **17**:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.058 (s, 18H, *t*Bu), 4.66 (s, 5H, Cp) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 26.6 (s, C(CH₃)₃), 33.3 (d, ²J_(C,P) = 16.1 Hz C(CH₃)₃), 84.0 (s, Cp), 84.1 (s, Cp), 212.0 (d, ²J_(C,P) = 3.4 Hz, C≡O), 212.1 (d, ²J_(C,P) = 4.6 Hz, C≡O), 234.8 (d, ²J_(C,P) = 6.9 Hz, C=O) ppm.

³¹P-NMR (C₆D₆): δ = -54.4 (s), -61.6 (s) ppm.

Verbindung **19**:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.062 (s, 18H, *t*Bu), 5.05 (s, 5H, Cp) ppm.

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 26.8 (s, C(CH₃)₃), 50.2 (s, C(CH₃)₃), 85.5 (s, Cp), 90.6 (s, Cp), 213.1 (s, C≡O), 218.9 (s, C≡O), 235.5 (s, C=O) ppm.

Verbindung **17** liegt zu 81 %, Verbindung **19** zu 19 % vor.

Röntgenstrukturanalyse: Mischkristalle von **17** und **19** in Form roter Stäbchen wurden aus Diethylether bei -30 °C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: 0.26 × 0.23 × 0.10 mm³, T = 100 K, Siemens Nonius Kappa CCD, MoK_α, λ = 0.71073 Å, Grafitmonochromator, triklin, Raumgruppe P-1, Zelldimensionen: a = 12.01000(10) Å, b = 14.6750(2) Å, c = 15.4320(3) Å, α = 105.7670(7)°, β = 91.9150(10)°, γ = 95.0430(9)°, V = 2602.71(7) Å³, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.885 Mg/m³, μ(MoK_α) = 7.278 mm⁻¹, F(000) = 1430, Datensammlung nach der ω-Scan-Methode: 2.96° ≤ 2θ ≤ 30.00°, -13 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 21, Reflexe: 64083, davon symmetrieabhängig: 14709 (R_{int} = 0.050), 565 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ-Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0308, wR2 = 0.0715, für 12183 Reflexe mit I > 2(I), R1(alle Daten) = 0.0423, maximale / minimale Restelektronendichte 2.299 / -1.948 e / Å³.

Versuch 11

Umsetzung von **8** mit zehn Äq **5**

Analog zu Versuch 10 werden 2.4 g (20 mmol) *t*BuC(O)Cl in 50 ml Diethylether zu 5.0 g (20 mmol) **1** in 40 ml Pentan zugetropft. Zu der entstandenen Suspension von **5** wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von 0.72 g (1.8 mmol) **8** in 30 ml Diethylether zugetropft. Danach wird wie bei Versuch 10 fortgefahren. Es können ebenfalls die beiden Alkene nachgewiesen werden. Nach der Chromatografie mit einem Gemisch Diethylether/ Pentan (10:1) als Eluent werden die Verbindungen **16** und **18** in Form dunkelroter Mischkristalle isoliert. Ausbeute: 0.25 g (23 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1660\text{ (m)}, 1690\text{ (m)}$ [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; $1953\text{ (br)}, 1997\text{ (br)}$ [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{As}_{2.62}\text{MoO}_4\text{P}_{0.38}$ (595.13):

ber.	C 34.40	H 3.90	%.
gef.	C 34.46	H 3.89	%.

Aufgrund der Intensitäten kann eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den beiden Verbindungen vorgenommen werden:

Verbindung **16**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.05\text{ (s, 18H, } t\text{Bu)}, 4.89\text{ (s, 5H, Cp)}$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 26.4\text{ (s, C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3), 33.1\text{ (d, } ^2J_{(\text{C,P})} = 16.1\text{ Hz } \underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3), 87.5\text{ (s, Cp)}, 87.6\text{ (s, Cp)}, 231.2\text{ (d, } ^2J_{(\text{C,P})} = 4.6\text{ Hz, C}\equiv\text{O)}, 231.4\text{ (d, } ^2J_{(\text{C,P})} = 5.8\text{ Hz, C}\equiv\text{O)}, 235.9\text{ (d, } ^2J_{(\text{C,P})} = 5.8\text{ Hz, C=O)}$ ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.8\text{ (s)}, 9.4\text{ (s)}$ ppm.

Verbindung **18**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.06\text{ (s, 18H, } t\text{Bu)}, 4.70\text{ (s, 5H, Cp)}$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 26.8\text{ (s, C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3), 50.3\text{ (s, } \underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3), 86.2\text{ (s, Cp)}, 92.2\text{ (s, Cp)}, 226.9\text{ (s, C}\equiv\text{O)}, 233.6\text{ (s, C}\equiv\text{O)}, 235.7\text{ (s, C=O)}$ ppm.

Verbindung **16** liegt zu 38 %, Verbindung **18** zu 62 % vor.

Röntgenstrukturanalyse: Mischkristalle von **16** und **18** in Form roter Stäbchen wurden aus Diethylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.30 \times 0.16 \times 0.10\text{ mm}^3$, $T = 100\text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, Grafitmonochromator, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, Zelldimensionen: $a = 15.8980(2)\text{ \AA}$, $b = 21.8910(3)\text{ \AA}$, $c = 12.3770(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^{\circ}$, $\beta = 96.3930(8)^{\circ}$, $\gamma = 90^{\circ}$, $V = 4280.70(11)\text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.847\text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 4.671\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2329$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.05^{\circ} \leq 2\theta \leq 25.00^{\circ}$, $-18 \leq h \leq 18$, $-26 \leq k \leq 0$, $0 \leq l \leq 14$, Reflexe: 14891, davon symmetrieabhängig: 7515 ($R_{\text{int}} = 0.117$), 459 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0227$, $wR2 = 0.0492$, für 6539 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0437$, maximale / minimale Restelektronendichte $0.437 / -0.460\text{ e / \AA}^3$.

Versuch 12

Umsetzung von **9** mit zehn Äq **5**

Die Durchführung geschieht analog zu Versuch 11, wobei statt **8** 0.89 g (1.8 mmol) **9** verwendet werden. Nach der Aufarbeitung zeigt eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der wenigen gebildeten Kristalle, dass es sich wiederum um eine Mischverbindung handelt. Aus diesem Grunde wurden keine weitergehenden Untersuchungen der Verbindung durchgeführt. Ausbeute: 0.11 g (9%) **17/19**.

Verbindung **17**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.055$ (s, 18H, *t*Bu), 4.66 (s, 5H, Cp) ppm.

Verbindung **19**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.064$ (s, 18H, *t*Bu), 5.05 (s, 5H, Cp) ppm.

Verbindung **17** liegt zu 35% , Verbindung **19** zu 65% vor.

Versuch 13Umsetzung von **15** mit **5**

Eine aus 0.06 g (0.5 mmol) $t\text{BuC}(\text{O})\text{Cl}$ in 10 ml Diethylether und 0.13 g (0.5 mmol) **1** in 10 ml Pentan hergestellte Suspension von **5** wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 0.31 g (0.5 mmol) **15** in 15 ml Diethylether zugetropft. Die Mischung wird 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten und danach langsam auf RT erwärmt. Eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionslösung nach 12 h zeigt lediglich das Vorliegen von **15** und damit keinerlei Umsetzung an.

Versuch 14

Umsetzung von **9** mit einem Äq 4-Et- $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ (**6**); Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{P-O-C}^{\text{A}}(4\text{-Et-C}_6\text{H}_4)=\text{As-C}^{\text{B}}(\text{SiMe}_3)_2$ (P-C^{B}) (**21**)

Eine Lösung von 4-Ethylbenzoylchlorid (0.30 g, 1.81 mmol) in 10 ml Diethylether wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 0.45 g (1.81 mmol) **1** in 15 ml Diethylether zugetropft. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag von **6**. Nach 30 min Rühren wird diese Suspension in einen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Tropftrichter überführt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von Komplex **9** (0.89 g, 1.81 mmol) in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Mischung wird langsam auf RT erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im HV entfernt wurde, kann im Rückstand das Alken **10** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Anschließend wird der Rückstand in 10 ml Diethylether gelöst und 5 g Florisil zugegeben. Die Mischung wird nun solange im HV gehalten, bis ein rieselfähiges Material entsteht. Dieses Material wird auf eine mit 20 g Florisil befüllte, mit Pentan konditionierte Säule ($d = 1.5\text{ cm}$, $l = 6\text{ cm}$) gegeben. Mit einer Diethylether/Pentan (2:1)-Mischung wird eine gelbe Phase eluiert. Entfernung des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergeben 0.70 g (55 %) **21** in Form gelber Kristalle.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1859$ (st), 1938 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.47$ (s, 18H, SiMe_3), 1.01 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 2.30 (q, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, 2H, CH_3CH_2), 5.15 (s, 5H, Cp), 6.87 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz, 2H, Ph), 7.77 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz, 2H, Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): δ 1.9 (s, SiMe_3), 15.4 (s, CH_3CH_2), 29.2 (s, CH_3CH_2), 60.1 (d, $^1J_{(\text{C,P})} = 60.3$ Hz, $\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$), 89.6 (s, Cp), 124.4 (s, Ph), 128.3 (s, Ph), 128.7 (s, Ph), 147.4 (s, Ph), 222.8 (s, $\text{As}=\text{C}$), 226.9 (s, $^1J_{(\text{C,W})} = 183$ Hz, $\text{C}\equiv\text{O}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 313.2$ ($^1J_{(\text{P,W})} = 728$ Hz) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{AsO}_3\text{PSi}_2\text{W}$ (702.42):

ber.	C 39.33	H 4.59	%.
gef.	C 39.47	H 4.69	%.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **21** in Form gelber Würfel wurden aus Diethylether bei -30 °C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.38 \times 0.32 \times 0.20$ mm^3 , $T = 100$ K, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, Grafitmonochromator, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/n$, Zelldimensionen: $a = 25.798(4)$ Å, $b = 16.597(2)$ Å, $c = 15.674(3)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 126.137(8)^\circ$, $\chi = 90^\circ$, $V = 5420.0(15)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.722$ Mg/m^3 , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.643$ mm^{-1} , $F(000) = 2752$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.02^\circ \leq 2\theta \leq 27.50^\circ$, $-33 \leq h \leq 33$, $-21 \leq k \leq 21$, $-20 \leq l \leq 20$, Reflexe: 81627, davon symmetrieabhängig: 6231 ($R_{\text{int}} = 0.0453$), 287 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0173$, $wR2 = 0.0326$, für 5302 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0278$, maximale / minimale Restelektronendichte 0.979 / -0.790 e / Å³.

Versuch 15

Umsetzung von **9** mit zwei Äq **6**

Eine Lösung von 4-Ethylbenzoylchlorid (0.61 g, 3.62 mmol) in 10 ml Diethylether wird tropfenweise zu einer auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.89 g (3.62 mmol) **1** in 15 ml Pentan zugegeben. Es bildet sich sofort ein gelber Niederschlag von **6**. Um vollständige Umsetzung zu erreichen, wird noch 30 min gerührt. Zu dieser Suspension wird nun eine Lösung von Komplex **9** (0.89 g, 1.81 mmol) in 20 ml Diethylether langsam bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugegeben. Es wird langsam auf RT erwärmt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert. Die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums des Rückstandes beweist die Anwesenheit des Alkens **10**. Der Rückstand wird analog zu Versuch 14 säulenchromatografisch aufgearbeitet. Mit einer Diethylether/Pentan (2:1)-Mischung wird eine gelbe Phase eluiert. Entfernung des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergeben 1.17 g (71 %) **22** in Form gelber Kristalle.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1874$ (st), 1941 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.40$ (s, 9H, SiMe₃), 0.57 (s, 9H, SiMe₃), 0.85 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.6$ Hz, 3H, CH₃CH₂), 0.88 (t, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, 3H, CH₃CH₂), 2.07 (q, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, 2H, CH₃CH₂), 2.15 (q, $^3J_{(\text{H,H})} = 7.5$ Hz, 2H, CH₃CH₂), 4.93 (s, 5H, Cp), 6.65 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz, 2H, Ph), 6.72 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.8$ Hz), 2H, Ph), 7.68 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz, 2H, Ph), 8.10 (d, $^3J_{(\text{H,H})} = 8.2$ Hz, 2H, Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.1$ (s, SiMe₃), 4.4 (s, SiMe₃), 14.8 (s, CH₃CH₂), 15.1 (s, CH₃CH₂), 29.0 (s, CH₃CH₂), 42.9 (d, $^1J_{(\text{C,P})} = 13.5$ Hz, C(SiMe₃)₂), 89.7 (s, Cp), 124.6 (s, Ph), 125.1 (s, Ph), 128.6 (s, Ph), 128.8 (s, Ph), 135.8 (d, $^3J_{(\text{C,P})} = 6.7$ Hz, *i*-C), 139.2 (d, $^3J_{(\text{C,P})} = 13.5$ Hz, *i*-C), 144.2 (s, Ph), 147.0 (s, Ph), 204.2 (d, $^2J_{(\text{C,P})} = 16.2$ Hz, As=C), 218.5 (d, $^2J_{(\text{C,P})} = 6.8$ Hz, As=C), 219.4 (d, $^2J_{(\text{C,P})} = 10.8$ Hz, C≡O), 232.4 (d, $^2J_{(\text{C,P})} = 14.8$ Hz, C≡O) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 218.5$ ($^1J_{(\text{P,W})} = 414$ Hz) ppm.

Elementaranalyse C₃₂H₄₁As₂O₄PSi₂W (910.49):

ber.	C 42.22	H 4.54	%.
gef.	C 42.17	H 4.33	%.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **22** in Form gelber Stäbchen wurden aus Diethylether/Pentan (2:1) bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.56 \times 0.11 \times 0.10\text{ mm}^3$, $T = 100\text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, Grafitmonochromator, triklin, Raumgruppe P-1, Zelldimensionen: $a = 10.2900(10)\text{ \AA}$, $b = 13.5890(2)\text{ \AA}$, $c = 14.1740(2)\text{ \AA}$, $\alpha = 96.8760(8)^{\circ}$, $\beta = 111.0810(8)^{\circ}$, $\gamma = 104.9750(9)^{\circ}$, $V = 1736.08(4)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.742\text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 5.368\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 896$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.05^{\circ} \leq 2\theta \leq 25.00^{\circ}$, $-11 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 16$, $-16 \leq l \leq 16$, Reflexe: 50109, davon symmetrieabhängig: 6096 ($R_{\text{int}} = 0.040$), 387 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0209$, $wR2 = 0.0502$, für 5728 Reflexe mit $I > 2(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0230$, maximale / minimale Restelektronendichte $1.539 / -0.778\text{ e / \AA}^3$.

Versuch 16

Umsetzung von **21** mit **6**

Eine Lösung von 0.42 g (0.6 mmol) **21** in 15 ml Diethylether wird zu einer, analog zu Versuch 14 aus 0.15 g (0.6 mmol) **1** und 0.10 g (0.6 mmol) 4-Ethylbenzoylchlorid frisch hergestellten, auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von 0.6 mmol **6** in 20 ml Diethylether getropft. Die Mischung wird nach der Zugabe noch 2 h bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, danach auf RT erwärmt. Nach 12 h wird eine ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass sich als einziges Produkt **22** gebildet hat.

Versuch 17

Umsetzung von **8** mit einem Äq PhC(O)-As=C(NMe₂)₂ (**7**)

Bei -30 °C wird eine Lösung von 0.25 g (1.81 mmol) PhC(O)Cl in 15 ml Diethylether zu 0.45 g (1.81 mmol) **1** in 20 ml Pentan zugetropft. Die Mischung wird 30 min bei -30 °C gehalten; es bildet sich **7**. Die Suspension wird in einen auf -30 °C gekühlten Tropftrichter überführt und zu einer Lösung aus 0.72 g (1.81 mmol) **8** in 20 ml Diethylether bei -30 °C zugetropft. Anschließend wird die Mischung noch 2 h bei dieser Temperatur gehalten, dann wird auf RT erwärmt. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Kontrolle der Reaktionsmischung zeigt, dass etwa nur die Hälfte des Edukts **8** abreagiert hat. Aus diesem Grund wird im nächsten Versuch die Stöchiometrie des Arsaalkens verdoppelt.

Versuch 18

Umsetzung von **8** mit zwei Äq **7**

0.72 g (1.81 mmol) **8** werden in 20 ml Diethylether gelöst. Hierzu tropft man bei -30 °C eine auf -30 °C gekühlte Lösung analog zu Versuch 17 frisch hergestelltes **7** (3.62 mmol). Es wird noch 4 h bei -30 °C gerührt, bevor auf RT erwärmt wird. Eine ³¹P-NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle nach 12 h zeigt vollständigen Umsatz an. Das Lösungsmittel wird anschließend im HV entfernt und im zurückbleibenden Rückstand das Alken **10** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Der schwarze Rückstand wird analog zu Versuch 8 säulenchromatografisch aufgearbeitet. Die Elution einer hellgelben Phase mit Diethylether/Pentan (1:1) ergibt nach Entfernung des Lösungsmittels im HV bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei -30 °C für 48 h 1.11 g (80 %) **23** in Form eines gelben, mikrokristallinen Feststoffes.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1941$ (st), 1885 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 0.36$ (s, 9H, SiMe₃), 0.51 (s, 9H, SiMe₃), 4.87 (s, 5H, Cp), 6.79-6.85 (m, 4H, Ph), 6.89-6.92 (m, 2H, Ph), 7.69-7.71 (m, 2H, Ph), 8.06-8.08 (m, 2H, Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.0$ (s, SiMe_3), 4.3 (s, SiMe_3), 44.5 (d, $^1J_{(\text{C},\text{P})} = 22.1$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{SiMe}_3)_2$), 91.2 (s, Cp), 124.4 (s, Ph), 124.7 (s, Ph), 128.3 (s, Ph), 128.9 (s, Ph), 129.2 (s, Ph), 130.3 (s, Ph), 138.0 (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 5.7$ Hz, *i*-C), 141.7 (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 12.6$ Hz, *i*-C), 204.6 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 14.9$ Hz, As=C), 217.9 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 8.0$ Hz, As=C), 229.5 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 5.8$ Hz, C=O) 242.5 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 23.0$ Hz, C \equiv O) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 258.0$ (s) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{As}_2\text{MoO}_4\text{PSi}_2$ (766.49):

ber.	C 43.87	H 4.33	%.
gef.	C 43.69	H 4.22	%.

Nach Einengen der Mutterlauge und erneuter Kristallisation erhält man, neben **23**, ein paar Kristalle des zweikernigen Komplexes **25**.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **25** in gelber, unregelmäßiger Form wurden aus Pentan bei -30 °C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.22 \times 0.14 \times 0.02$ mm³, $T = 100$ K, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 0.71073$ Å, Grafitmonochromator, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$, Zelldimensionen: $a = 16.5420(11)$ Å, $b = 8.0480(5)$ Å, $c = 16.5900(9)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 119.130(3)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1929.3(2)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.657$ Mg/m³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 2.590$ mm⁻¹, $F(000) = 964$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $3.51^\circ \leq 2\theta \leq 27.47^\circ$, $0 \leq h \leq 21$, $0 \leq k \leq 10$, $-21 \leq l \leq 18$, Reflexe: 27392, davon symmetrieabhängig: 4359 ($R_{\text{int}} = 0.111$), 190 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0478$, $wR2 = 0.0943$, für 3108 Reflexe mit $I > 2(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0851$, maximale / minimale Restelektronendichte 0.999 / -0.678 e / Å³.

Versuch 19

Umsetzung von **9** mit zwei Äq **7**

Die Umsetzung erfolgt gemäß Versuch 18. Anstatt Verbindung **8** werden 0.89 g (1.81 mmol) **9** verwendet. Man erhält 1.16 g (75 %) **24** als gelben Feststoff.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1938$ (st), 1874 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.36$ (s, 9H, SiMe_3), 0.54 (s, 9H, SiMe_3), 4.88 (s, 5H, Cp), 6.79-6.84 (m, 4H, Ph), 6.90-6.93 (m, 2H, Ph), 7.66-7.68 (m, 2H, Ph), 8.10-8.12 (m, 2H, Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 2.7$ (s, SiMe_3), 4.0 (s, SiMe_3), 43.1 (d, $^1J_{(\text{C},\text{P})} = 13.8$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{SiMe}_3)_2$), 89.4 (s, Cp), 124.0 (s, Ph), 124.5 (s, Ph), 128.0 (s, Ph), 128.6 (s, Ph), 128.9 (s, Ph), 130.0 (s, Ph), 137.7 (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 7.0$ Hz, *i*-C), 140.9 (d, $^3J_{(\text{C},\text{P})} = 12.5$ Hz, *i*-C), 203.4 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 15.2$ Hz, $\text{As}=\text{C}$), 218.0 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 8.3$ Hz, $\text{As}=\text{C}$), 218.8 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 9.7$ Hz, $\text{C}\equiv\text{O}$) 231.7 (d, $^2J_{(\text{C},\text{P})} = 15.2$ Hz, $\text{C}\equiv\text{O}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 219.4$ (s, $^1J_{(\text{P},\text{W})} = 411$ Hz) ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{As}_2\text{O}_4\text{PSi}_2\text{W}$ (854.41):

ber.	C 39.36	H 3.89	%.
gef.	C 39.32	H 3.78	%.

Versuch 20

Umsetzung von **8** mit **1** bei -100 °C

Eine Lösung von **1** (0.45 g, 1.81 mmol) in 15 ml Pentan wird bei -100 °C zu einer Lösung von 0.89 g (1.81 mmol) **8** in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Mischung wird noch 3 h bei -100 °C gerührt, dann langsam auf RT erwärmt und weitere 12 h gerührt. Anschließend wird bei 10^{-2} mbar das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem Rückstand wird bei 10^{-3} mbar das nicht umgesetzte **1** bei 60 °C abdestilliert. Man erhält 0.31 g **1** (69 %). Der feste Rückstand wird in 10 ml Diethylether gelöst, mit 5 g Florisil versetzt und das Lösungsmittel im HV entfernt, damit ein rieselfähiges Pulver entsteht, welches auf eine mit 20 g Florisil befüllte, mit Pentan konditionierte Säule ($d = 1.5$ cm, $l = 6$ cm) gegeben wird. Mit Diethylether wird eine tiefrote Phase

eluiert. Entfernung des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergeben 0.57 g (77 %) **26** in Form tiefroter unregelmäßiger Kristalle.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1828$ (st), 1874 (st), 1923 (st), 1945 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.10$ (s, 9H, SiMe_3), 0.15 (s, 9H, SiMe_3), 0.37 (s, 9H, SiMe_3), 0.49 (s, 9H, SiMe_3), 2.09 (dd, $^2J_{(\text{H,P})} = 25.8$ Hz, $^3J_{(\text{H,P})} = 4.4$ Hz, 1H, CH), 4.62 (d, $^1J_{(\text{H,P})} = 387$ Hz, 1H, PH), 4.88 (s, 5H, Cp), 5.40 (s, 5H, Cp) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.6$ (s, SiMe_3), 0.7 (s, SiMe_3), 1.4 (dd, $^1J_{(\text{C,P})} = 26.4$ Hz, $^2J_{(\text{C,P})} = 1.2$ Hz, $\underline{\text{C}}(\text{SiMe}_3)_2$), 1.9 (dd, $^1J_{(\text{C,P})} = 27.0$ Hz, $^2J_{(\text{C,P})} = 9.2$ Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$), 2.6 (s, SiMe_3), 6.0 (s, SiMe_3), 91.1 (s, Cp), 92.0 (s, Cp), 240.0 (dd, $^2J_{(\text{C,P})} = 34.5$ Hz, $^2J_{(\text{C,P})} = 5.8$ Hz, $\text{C}\equiv\text{O}$), 242.2 (d, $^2J_{(\text{C,P})} = 20.7$ Hz, $\text{C}\equiv\text{O}$), 244.5 (dd, $^2J_{(\text{C,P})} = 16.0$ Hz, $^2J_{(\text{C,P})} = 6.9$ Hz, $\text{C}\equiv\text{O}$), 249.0 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -120.3$ (d, $^1J_{(\text{P,P})} = 583$ Hz), 102.6 (d, $^1J_{(\text{P,P})} = 583$ Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ (^1H -gekoppelt) (C_6D_6): $\delta = -120.3$ (ddd, $^1J_{(\text{P,P})} = 583$ Hz, $^1J_{(\text{P,H})} = 384$ Hz, $^2J_{(\text{P,H})} = 27.3$ Hz, PH), 102.6 (d, $^1J_{(\text{P,P})} = 583$ Hz) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Mo}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Si}_4$ (814.84):

ber.	C 41.31	H 5.94	%.
gef.	C 41.27	H 6.00	%.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **26** in Form roter Würfel wurden aus Diethylether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.28 \times 0.24 \times 0.24\text{ mm}^3$, $T = 100\text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, Grafitmonochromator, triklin, Raumgruppe P-1, Zelldimensionen: $a = 10.6460(12)\text{ \AA}$, $b = 11.9980(12)\text{ \AA}$, $c = 15.5100(11)\text{ \AA}$, $\alpha = 76.572(8)^{\circ}$, $\beta = 84.597(6)^{\circ}$, $\gamma = 71.855(9)^{\circ}$, $V = 1830.6(3)\text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.478\text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.933\text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 836$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $2.01^{\circ} \leq 2\theta \leq 30.00^{\circ}$, $-14 \leq h \leq 14$, $-16 \leq k \leq 16$, $-21 \leq l \leq 21$, Reflexe: 92096, davon symmetrieabhängig: 10661 ($R_{\text{int}} = 0.0324$), 553 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0206$, $wR2 = 0.0401$, für 9155 Reflexe mit $I > 2(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0305$, maximale / minimale Restelektronendichte $0.481 / -0.453\text{ e / \AA}^3$.

Versuch 21

Umsetzung von **8** mit **5**, **7** bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$

1.81 mmol des analog zu Versuch 9 und 17 hergestellten Arsaalkens **5** bzw. **7** wird langsam zu einer auf $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von **8** (0.89 g, 1.81 mmol) in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Lösung wird noch 3 h bei $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und dann langsam auf RT erwärmt. Nach 12 h wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Der feste Rückstand wurde nach der üblichen Methode säulenchromatografisch aufgearbeitet (Florisil, Diethylether). Durch Elution einer dunkelroten Zone konnten nach Entfernung des Lösungsmittels 0.47 g (64 %) **26** (Umsetzung mit **5**), bzw. 0.39 g (53 %) **26** (Umsetzung mit **7**) als roter Feststoff isoliert werden.

Versuch 22

Umsetzung von $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}(\text{H})\text{Ph}$ (**27**) mit **3**

Eine Lösung von 0.76 g (1.81 mmol) **3** in 20 ml Toluol wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren zu 0.74 g (1.81 mmol) **27** in 25 ml Toluol zugetropft. Die Mischung wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im HV entfernt, der Rückstand mit 15 ml Diethylether versetzt und gerührt. Der schwarze, unlösliche Rückstand wird abfiltriert und als As identifiziert.^[131] Die tiefrote Lösung wird mit 5 g Florisil versetzt, im HV zur Trockene eingengt, und das entstandene Pulver auf eine Säule mit 20 g Florisil gegeben. Mit Pentan lässt sich eine tiefrote Zone eluieren, welche nach entfernen des Lösungsmittels 0.45 g (82 %) $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ ergibt. Anschließend wird mit Pentan/Diethylether (1:1) eine orangefarbene Phase eluiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhält man **29** (0.64 g, 69 %) als orangefarbene Kristalle.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1768$ (st) $[\nu(\text{N}=\text{O})]$; 1899 (st) $[\nu(\text{C}\equiv\text{O})]$ cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.92$ (s, 6H, NMe_2), 3.33 (s, 3H, NMe_2), 3.73 (s, 3H, NMe_2), 5.41 (s, 5H, Cp), 5.65 (s, 1H, CH), 6.89 (d, $^3J_{(\text{H},\text{H})} = 7.5$ Hz, 2H, Ph), 7.02 (t, $^3J_{(\text{H},\text{H})} = 6.9$ Hz, 1H, Ph), 7.20 (t, $^3J_{(\text{H},\text{H})} = 7.5$ Hz, 2H, Ph) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 42.6$ (s, NMe_2), 44.4 (s, NMe_2), 49.3 (s, NMe_2), 96.0 (s, Cp), 118.8 (s, C_γ), 124.3 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 128.6 (s, Ph), 129.3 (s, Ph), 140.6 (s, C_β), 233.2 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$), 260.8 (s, C_α) ppm.

Elementaranalyse $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{W}$ (509.26):

ber.	C 44.81	H 4.55	N 8.25	%.
gef.	C 44.77	H 4.43	N 8.28	%.

Versuch 23

Umsetzung von **27** mit einem Äq **5**

Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung von 0.22 g (1.81 mmol) $t\text{BuC(O)Cl}$ in 10 ml Diethylether zu 0.45 g (1.81 mmol) **1** in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Mischung wird 30 min bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten; es bildet sich **5**. Die Suspension wird in einen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Tropftrichter überführt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Lösung von **27** (0.74 g , 1.81 mmol) in 25 ml Diethylether zugetropft. Es wird langsam auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und weitere 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach werden alle flüchtigen Komponenten im HV entfernt, sodass eine dunkle viskose Masse zurückbleibt. Es muss nun zügig gearbeitet werden, da die gebildete Substanz bei RT langsam zerfällt. Der Rückstand wird in 10 ml Diethylether aufgenommen und mit 5 g Florisil versetzt. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert, bis ein rieselfähiges Material entsteht, das auf eine mit 20 g Florisil befüllte und mit Pentan konditionierte Säule ($d = 1.5\text{ cm}$, $l = 6\text{ cm}$) gegeben wird. Mit Diethylether wird eine gelbe Phase eluiert. Entfernung des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ergeben 0.30 g ($29\text{ }\%$) **30** in Form orangefarbener Kristalle.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1634$ (br) [$\nu(\text{N}=\text{O}, \text{C}=\text{O})$]; 1960 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.24$ (s, 9H , $t\text{Bu}$), 4.72 (s, 5H , Cp), 7.08 (t, $^3J_{(\text{H},\text{H})} = 7.5\text{ Hz}$, 1H , Ph), 7.20 (t, $^3J_{(\text{H},\text{H})} = 7.5\text{ Hz}$, 2H , Ph) 7.60 (d, $^3J_{(\text{H},\text{H})} = 7.5\text{ Hz}$, 2H , Ph), 8.69 (s, 1H , PhCH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 31.0$ (s, $(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3\text{C}$), 38.4 (s, $(\text{CH}_3)_3\underline{\text{C}}$), 96.5 (s, Cp), 127.2 (s, Ph), 128.4 (s, Ph), 128.5 (s, Ph), 142.1 (s, Ph), 144.7 (s, C_β), 183.3 (s, C_α), 221.9 (s, $\text{C}=\text{O}$), 223.0 (s, $\text{C}\equiv\text{O}$) ppm.

Elementaranalyse: C₁₉H₂₀AsNO₃W (569.15):

ber. C 40.10 H 3.54 N 2.46 %.

Aufgrund der thermischen Labilität der Verbindung konnte keine aussagekräftige Elementaranalyse durchgeführt werden.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **30** in Form orangefarbener Plättchen wurden aus Diethylether/Pentan (1:1) bei -30 °C gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: 0.26 × 0.18 × 0.06 mm³, T = 100 K, Siemens Nonius Kappa CCD, MoK α , λ = 0.71073 Å, Grafitmonochromator, monoklin, Raumgruppe P2₁/a, Zelldimensionen: a = 12.8229(13) Å, b = 7.3004(6) Å, c = 20.8001(15) Å, α = 90°, β = 97.066(7)°, γ = 90°, V = 19321.4(3) Å³, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.956 Mg/m³, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 7.694 mm⁻¹, F(000) = 1088, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: 2.96° ≤ 2 θ ≤ 30.19°, -18 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 29, Reflexe: 81988, davon symmetrieabhängig: 8259 (R_{int} = nicht bestimmbar), 227 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, R1 = 0.0427, wR2 = 0.1125, für 7577 Reflexe mit I > 2(I), R1(alle Daten) = 0.0501, maximale / minimale Restelektronendichte 1.325 (1.04 Å von W1 entfernt) / -2.221 e / Å³.

Durch Elution mit Diethylether und anschließender Lagerung bei -30 °C wurden einige Kristalle der bereits bekannten Verbindung **29** isoliert.

Versuch 24

Umsetzung von **27** mit zwei Äq **5**

Analog zu Versuch 23 werden 0.44 g (3.62 mmol) $t\text{BuC(O)Cl}$ mit 0.90 g (3.62 mmol) $\text{Me}_3\text{Si-As=C(NMe}_2)_2$ zu **5** umgesetzt. Dieses wird zu der Lösung von 0.74 g (1.81 mmol) **27** zugetropft. Nach der Aufarbeitung erhält man 0.42 g (41 %) **30** als gelben Feststoff.

Versuch 25

Umsetzung von **27** mit **7**

Analog zu Versuch 23 werden 1.81 mmol frisch hergestelltes $\text{PhC(O)-As=C(NMe}_2)_2$ (**7**) mit 0.74 g (1.81 mmol) **27** umgesetzt. Bei der anschließenden Säulenchromatografie konnte mit Florisil konnte durch Elution mit Diethylether eine orangefarbene Phase eluiert werden. Nach Entfernung des Lösungsmittels erhielt man 0.43 g (46 %) **29** als orangefarbenen Feststoff. Eine weitere Komponente konnte nicht isoliert werden.

Versuch 26

Umsetzung von $\text{Cp(CO)(NO)W=C(H)tBu}$ (**28**) mit **3**

Bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Lösung von 0.76 g (1.81 mmol) **3** in 10 ml Diethylether zu einer Lösung von **28** (0.70 g, 1.81 mmol) in 25 ml Diethylether zugetropft. Es wird langsam auf RT erwärmt und weitere 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im HV entfernt, sodass ein dunkles Öl zurückbleibt. Von dem öligen Rückstand werden alle bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ im HV flüchtigen Bestandteile in einen auf $-196\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten Kolben destilliert. Aus dieser Flüssigkeit können einige Tropfen des Alkens **10** abdestilliert werden (Sdp. $45\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-3} mbar). Der Rückstand wird in 10 ml Diethylether aufgenommen und mit 5 g Florisil versetzt. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert, bis ein rieselfähiges Material entsteht, welches auf eine mit

20 g Florisil befüllte und mit Pentan konditionierte Säule ($d = 1.5 \text{ cm}$, $l = 6 \text{ cm}$) gegeben wird. Mit Pentan wird eine dunkelrote Phase eluiert. Entfernung des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ergeben 0.94 g (73%) **31** in Form tiefroter Kristalle.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1620 \text{ (m)}$ [$\nu(\text{N=O})$]; 1917 (st) , 1943 (st) , 1973 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 2 Rotamere (2:1): 1. Rotamer: $\delta = 1.41 \text{ (s, 9H, tBu)}$, $1.59 \text{ (s, 15 H, C}_5(\text{CH}_3)_5)$, 5.08 (s, 5H, Cp) , $8.01 \text{ (s, 1H, tBuCH)}$ ppm. 2. Rotamer: $\delta = 1.35 \text{ (s, 9H, tBu)}$, $1.51 \text{ (s, 15 H, C}_5(\text{CH}_3)_5)$, 5.33 (s, 5H, Cp) , $8.03 \text{ (s, 1H, tBuCH)}$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 9.4 \text{ (s, C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5)$, $9.5 \text{ (s, C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5)$, $30.6 \text{ (s, C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)$, $31.5 \text{ (s, C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)$, $36.3 \text{ (s, C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)$, $37.9 \text{ (s, C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)$, $95.1 \text{ (s, C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5)$, $95.7 \text{ (s, C}_5(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_5)$, $96.3 \text{ (s, C}_5\text{H}_5)$, $96.8 \text{ (s, C}_5\text{H}_5)$, $156.1 \text{ (s, C}_\beta)$, $156.1 \text{ (s, C}_\beta)$, $175.7 \text{ (s, C}_\alpha)$, $^1J_{(\text{C,W})} = 109 \text{ Hz}$, $178.8 \text{ (s, C}_\alpha)$, $^1J_{(\text{C,W})} = 118 \text{ Hz}$, $216.1 \text{ (s, FeC}\equiv\text{O)}$, $216.9 \text{ (s, FeC}\equiv\text{O)}$, $217.1 \text{ (s, FeC}\equiv\text{O)}$, $217.7 \text{ (s, FeC}\equiv\text{O)}$, $219.3 \text{ (s, WC}\equiv\text{O)}$, $219.9 \text{ (s, WC}\equiv\text{O)}$ ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{AsFeNO}_4\text{W}$ (711.11):

ber.	C 40.54	H 4.25	N 1.97	%.
gef.	C 40.54	H 4.35	N 2.00	%.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **31** in Form roter Quader wurden aus Pentan bei $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.18 \times 0.15 \times 0.09 \text{ mm}^3$, $T = 100 \text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Grafit-monochromator, monoklin, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{a}$, Zelldimensionen: $a = 11.728(2) \text{ \AA}$, $b = 14.886(2) \text{ \AA}$, $c = 14.900(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 102.46(1)^\circ$, $\chi = 90^\circ$, $V = 2540.0(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.860 \text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 6.418 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1384$, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $2.01^\circ \leq 2\theta \leq 30.00^\circ$, $-16 \leq h \leq 16$, $-20 \leq k \leq 20$, $-20 \leq l \leq 20$, Reflexe: 65907, davon symmetrieabhängig: 7397 ($R_{\text{int}} = 0.0560$), 297 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0278$, $wR2 = 0.0502$, für 7577 Reflexe mit $I > 2(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0452$, maximale / minimale Restelektronendichte $1.831 (0.81 \text{ \AA} \text{ von W1 entfernt}) / -0.968 \text{ e / \AA}^3$.

Versuch 27Umsetzung von **28** mit **5**

Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Lösung von 0.22 g (1.81 mmol) $t\text{BuC(O)Cl}$ in 10 ml Diethylether zu 0.45 g (1.81 mmol) **1** in 20 ml Diethylether zugetropft. Die Mischung wird 30 min bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die gebildete Suspension wird in einen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Tropftrichter überführt und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von **28** (0.70 g, 1.81 mmol) in 25 ml Diethylether zugetropft. Es wird langsam auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und weitere 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im HV entfernt, sodass eine dunkle viskose Masse zurückbleibt. Es muss nun zügig gearbeitet werden, da sich die gebildete Substanz bei RT langsam zersetzt. Der Rückstand wird in 10 ml Diethylether aufgenommen und mit 5 g Florisil versetzt. Das Lösungsmittel wird im HV abdestilliert, bis ein rieselfähiges Material entsteht, welches auf eine mit 20 g Florisil befüllte und mit Pentan konditionierte Säule ($d = 1.5\text{ cm}$, $l = 6\text{ cm}$) gegeben wird. Mit Diethylether wird eine gelbe Phase eluiert. Entfernung des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation und Lagerung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ergeben 0.50 g (50 %) **32** in Form orangefarbener Kristalle.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1649\text{ (m)}$ [$\nu(\text{N}=\text{O})$]; 1693 (m) [$\nu(\text{C}=\text{O})$]; 1982 (st) [$\nu(\text{C}\equiv\text{O})$] cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.24\text{ (s, 9H, } t\text{Bu)}$, $1.25\text{ (s, 9 H, } t\text{Bu)}$, 4.81 (s, 5H, Cp) , $7.86\text{ (s, 1H, } t\text{BuCH)}$ ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 25.5\text{ (s, C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)$, $26.6\text{ (s, C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)$, $37.8\text{ (s, } \underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)$, $51.2\text{ (s, } \underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3)$, 96.0 (s, Cp) , $158.3\text{ (s, C}_\beta)$, $174.8\text{ (s, C}_\alpha)$, $216.7\text{ (s, C}\equiv\text{O)}$, $227.5\text{ (s, C}=\text{O)}$ ppm.

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{AsNO}_3\text{W}$ (569.15):

ber.	C 37.18	H 4.40	N 2.55	%.
gef.	C 36.88	H 4.15	N 2.99	%.

Röntgenstrukturanalyse: Einkristalle von **32** in Form orangefarbener Plättchen wurden aus Diethylether/Pentan (1:1) bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gezüchtet. Abmessungen des Einkristalls: $0.26 \times 0.16 \times 0.10\text{ mm}^3$, $T = 100\text{ K}$, Siemens Nonius Kappa CCD, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$, Grafitmonochromator, monoklin, Raumgruppe C2/c, Zelldimensionen: $a = 33.3100(6)\text{ \AA}$, $b = 7.09300(10)\text{ \AA}$, $c = 19.1310(3)\text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 123.1221(8)^\circ$, $\chi = 90^\circ$, $V = 3785.57(10)\text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.927\text{ Mg/m}^3$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 7.850\text{ mm}^{-1}$,

F(000) = 2112, Datensammlung nach der ω -Scan-Methode: $2.92^\circ \leq 2\theta \leq 30.00^\circ$, $-45 \leq h \leq 46$, $-9 \leq k \leq 9$, $-26 \leq l \leq 26$, Reflexe: 52115, davon symmetrieabhängig: 5491 ($R_{\text{int}} = 0.047$), 227 Parameter, Absorptionskorrektur: empirisch, Ψ -Scans, Strukturlösung nach der direkten Methode und Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate, alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome an den berechneten Positionen nach dem Riding-Modell, $R1 = 0.0300$, $wR2 = 0.0704$, für 4961 Reflexe mit $I > 2(I)$, $R1(\text{alle Daten}) = 0.0345$, maximale / minimale Restelektronendichte 5.483 / $-1.130 \text{ e} / \text{\AA}^3$.

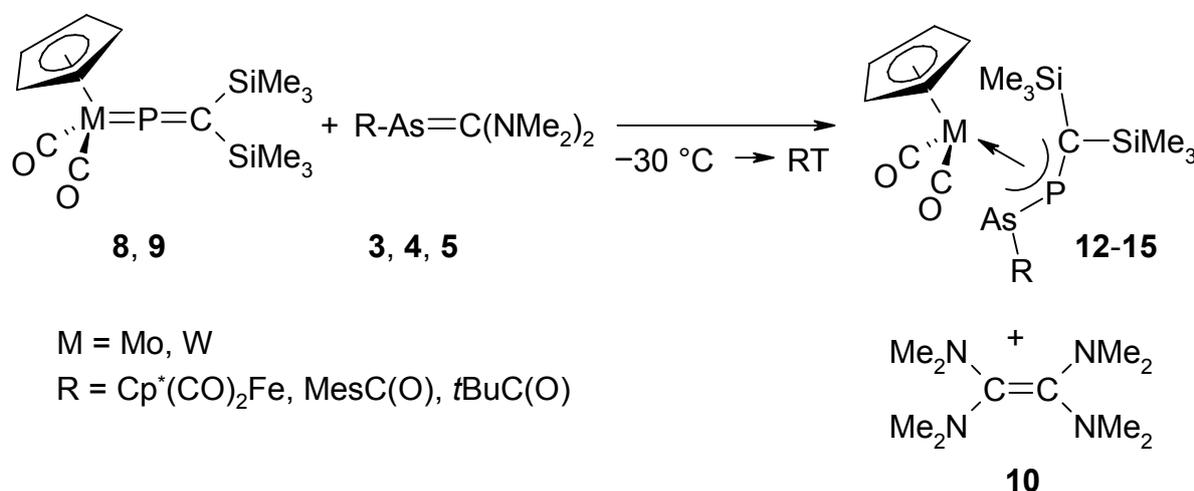
Versuch 28

Umsetzung von **28** mit **7**

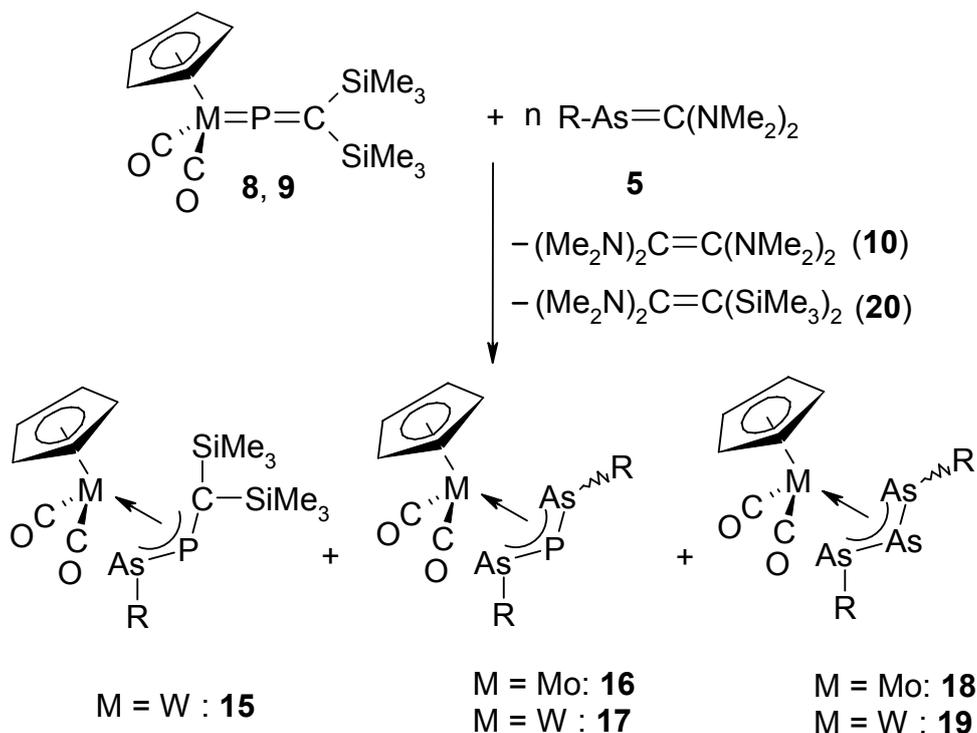
Analog zu Versuch 25 werden 1.81 mmol frisch hergestelltes $\text{PhC(O)-As=C(NMe}_2)_2$ (**7**) mit 0.70 g (1.81 mmol) **28** umgesetzt. Wie in Versuch 3 können nach Entfernung des Lösungsmittels aus dem öligen Rückstand einige Tropfen des Alkens **10** gewonnen werden, welches durch die charakteristischen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren identifiziert wird. Bei der anschließenden Säulenchromatografie konnte kein weiteres Produkt isoliert werden.

E Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Reaktionen invers-polarisierter Arsaalkene $R\text{-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ zu untersuchen, bei denen der Arsinidenbaustein $R\text{-As}$ auf Moleküle übertragen wird. Im ersten Teil wurden die Phosphavinylidenkomplexe $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**8**: $\text{M} = \text{Mo}$, **9**: $\text{M} = \text{W}$) als Startmoleküle ausgewählt. Es wurde festgestellt, dass die Reaktivität der Arsaalkene stark vom Substituenten am Arsenatom abhängt. Die relativ sperrig substituierten Arsaalkene **3**, **4** und **5** [$\text{R} = \text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}$, $\text{MesC}(\text{O})$, $t\text{BuC}(\text{O})$] reagieren mit **8** und **9** unter Bildung von η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplexen **12** bis **15**. Das Carbenfragment dimerisiert zu Tetrakis(dimethylamino)ethen (**10**).



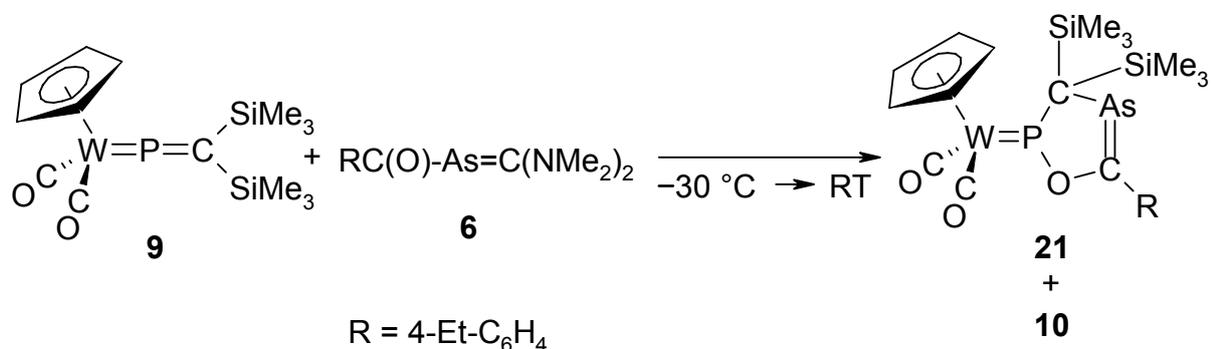
Setzt man die Arsaalkene **3** und **4** im Überschuss ein, erhält man trotzdem nur die 1:1-Produkte **12** bis **14**. Anders verhält sich das reaktivere pivaloylsubstituierte Arsaalken **5**. Je nach der Stöchiometrie des Ansatzes bilden sich η^3 -1-Arsa-2-phosphaallyl-, η^3 -1,3-Diarsa-2-phosphaallyl- und η^3 -1,2,3-Triarsaallylkomplexe in verschiedenen Verhältnissen. Die einzelnen Ausbeuten sind nächster Tabelle zu entnehmen. Bei der Umsetzung von zwei Äq **5** mit **9** erhält man neben dem η^3 -1-Arsa-2-phosphaallylkomplex **15** ein untrennbares Gemisch der η^3 -1,3-Diarsa-2-phosphaallyl- und η^3 -1,2,3-Triarsaallylkomplexe **17** und **19**. Bei zehnfachem Überschuss an **5** bilden sich nur noch **17** und **19**. Das Verhältnis liegt nun stark auf der Seite des Triarsaallylkomplexes. Durch den Nachweis des Alkens $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (**20**) kann für die Bildung der 1,3-Diarsa-2-phosphaallylkomplexe **16** und **17** ein Mechanismus postuliert werden. Für die Bildung der Verbindungen **18** und **19** kann kein Mechanismus vorgeschlagen werden, da nichts über den Verbleib des Phosphoratoms bekannt ist.



R = *t*BuC(O)

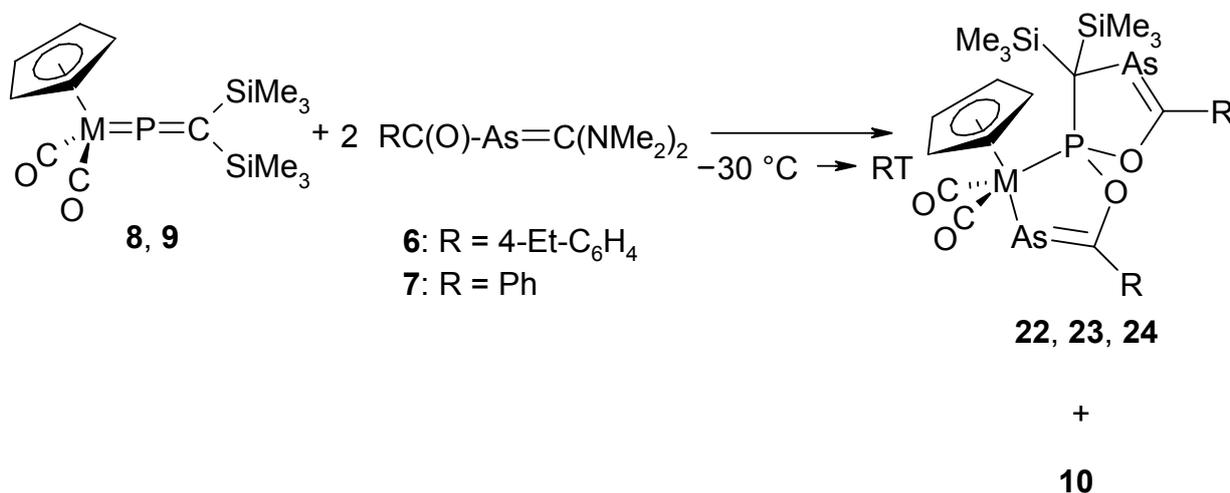
n	Ausbeuten [%]				
	15	16	18	17	19
1	66			–	–
2	22			34	8
10	–	8	14	3	6

Setzt man das Arsaalken 4-Et-C₆H₄C(O)-As=C(NMe₂)₂ (**6**) mit **9** um, erhält man den cyclischen Phospheniumkomplex **21**. Das Carbenfragment dimerisiert erneut zu **10**.

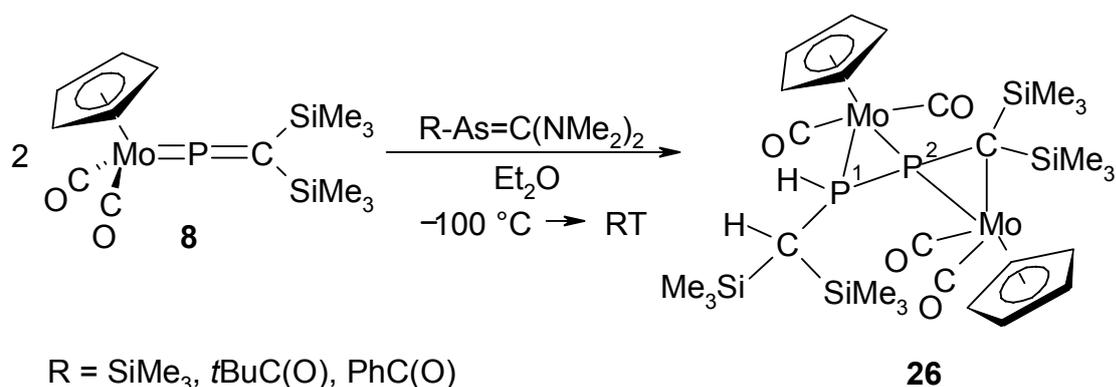


Bedingt durch den weniger sperrigen 4-Et-C₆H₄C(O)-Substituenten kann hier, im Gegensatz zur Reaktion der ebenfalls acylsubstituierten Arsaalkene **4** und **5**, der Ringschluss am Phosphoratom stattfinden.

Beim Einsatz von zwei Äq **6** wird die Bildung des Metalloarsaalkens **22** beobachtet. Gleiches gilt bei der Verwendung des benzoylsubstituierten Arsaalkens **7**. Da hier der sterische Anspruch nochmals reduziert wurde, kann die Bildung eines 1:1-Produktes nicht mehr beobachtet werden, und es bilden sich auch bei der Verwendung von einem Äq **7** sofort die Produkte **23** und **24**. In diesem Fall reagiert nur die Hälfte der Edukte **8** und **9** ab.

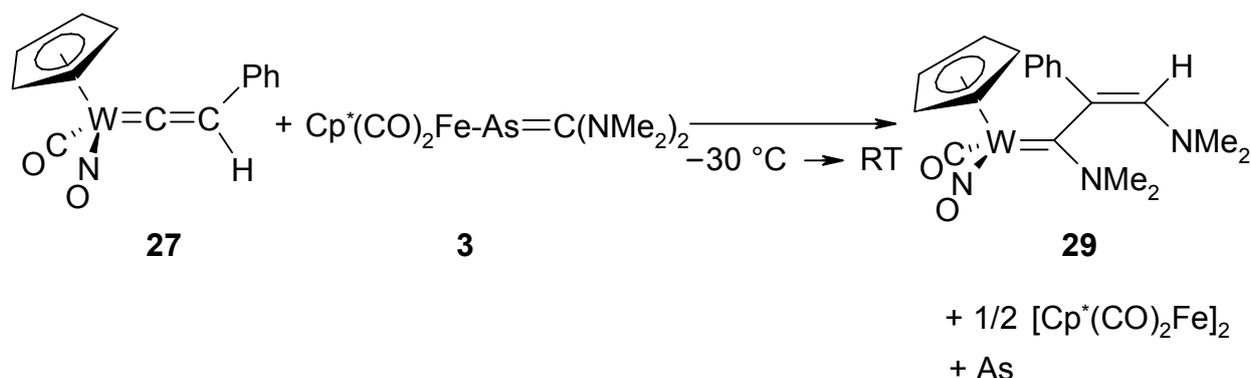


Alle bis jetzt beschriebenen Reaktionen sind im Temperaturintervall von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ bis RT durchgeführt worden. Setzt man die Arsaalkene **1**, **5** und **7** mit **8** bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ in Diethylether um, wird in allen Fällen die ausschließliche Bildung des zweikernigen 1,2-Diphosphapropenkomplexes **26** beobachtet.

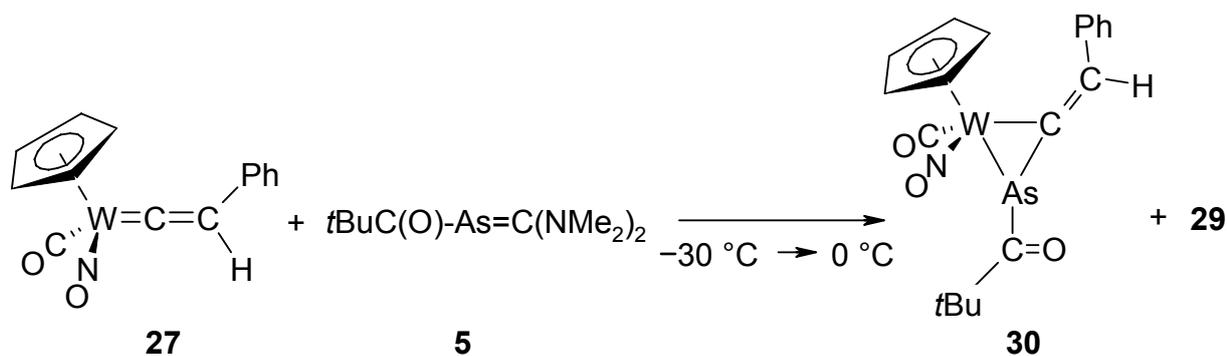


Die Reaktion verläuft vermutlich über den Phospheniumkomplex Cp(CO)₂Mo=P(H)C(H)(SiMe₃)₂ (**H**), welcher sich aus einer arsaalkenkatalysierten Reduktion von **8** mit Diethylether bildet. Die reaktive Zwischenstufe **H** reagiert anschließend mit **8** im Sinne einer [2+2]-Cycloaddition und anschließender σ/π -Umlagerung zum isolierten Komplex **26** weiter. Dem Arsaalken wird hierbei wie erwähnt lediglich katalytische Aktivität zugeschrieben, es wird bei der Reaktion nicht umgesetzt.

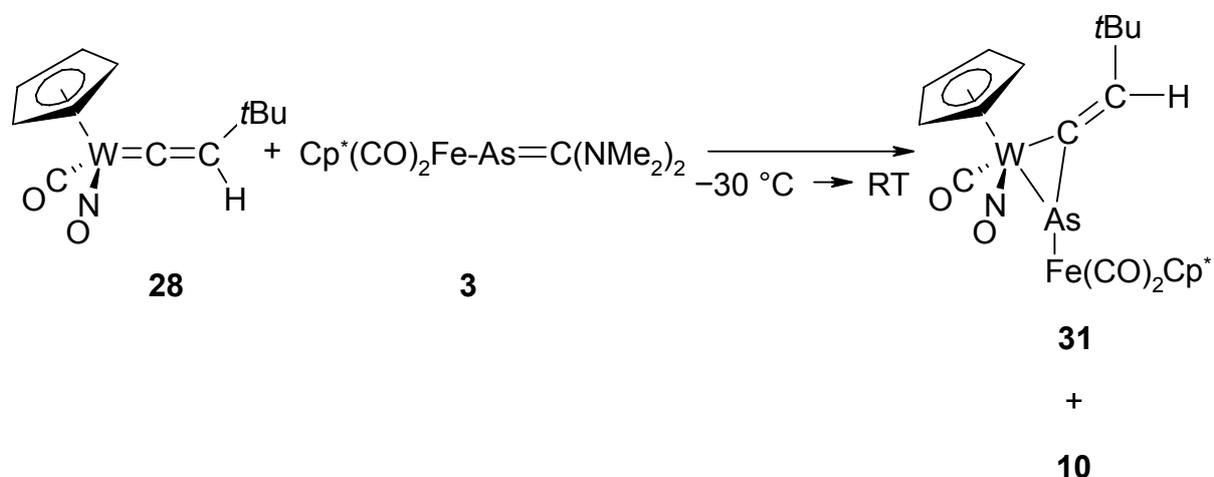
Im zweiten Teil der Arbeit wird die Reaktivität der Arsaalkene gegenüber den Vinylidenkomplexen $\text{Cp}(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}$ (**27**: $\text{R} = \text{Ph}$, **28**: $\text{R} = t\text{Bu}$) untersucht. Vinylidenkomplexe zeigen eine ähnliche Reaktivität wie Phosphavinylidenkomplexe. Das C_α -Atom reagiert elektrophil, das C_β -Atom nukleophil. Durch die geringere Größe des Kohlenstoffatoms gegenüber der eines Phosphoratoms ist der Angriff am C_α -Atom bei sterisch anspruchsvoll substituierten Arsaalkenen dort erschwert. Dies zeigt sich bei der Umsetzung des Ferrioarsaalkens **3** mit **27**; es entsteht der Aminocarbenkomplex **29**. Elementares Arsen und $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ werden als weitere Produkte nachgewiesen. Der erste Schritt bei der Bildung von **29** ist der nukleophile Angriff des C_β -Atoms in **27** am nukleophilen Kohlenstoffatom der $\text{As}=\text{C}$ -Doppelbindung in **3**.



Erniedrigt man den sterischen Druck am Arsenatom des Arsaalkens und setzt das pivaloylsubstituierte Arsaalken **5** mit **27** um, kann das Arsenatom nun am C_α -Atom von **27** angreifen und so den ersten Schritt zu Bildung des η^2 -1-Arsaallenkomplexes **30** vollziehen. Der Carbenrest reagiert ebenfalls mit **27** und bildet den Aminocarbenkomplex **29**.



Statt durch Erniedrigung des sterischen Drucks am Arsenatom die Addition des Arsenatoms am C_{α} -Atom des Vinylidenkomplexes zu erleichtern kann man umgekehrt auch den sterischen Druck am C_{β} -Atom durch Einführung einer *t*Bu-Gruppe erhöhen. Damit wird der Angriff des C_{β} -Atoms am Kohlenstoffatom der As=C-Doppelbindung erschwert. Die Folge ist, dass sich bei der Umsetzung des Vinylidenkomplexes $Cp(CO)(NO)W=C=C(H)tBu$ (**28**) mit dem Ferrioarsaalken **3** kein zu **29** analoger Aminocarbenkomplex mehr bildet. Stattdessen kann man nun den zu **30** analogen 1-Arsaalkenkomplex **31** isolieren. Der Carbenrest reagiert nicht mit **28**, sondern dimerisiert zum Alken **10**. Das Arsaalken **5** reagiert hier analog.



Von allen Verbindungstypen konnte jeweils mindestens eine Spezies mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden, sodass alle hier gezeigten Molekülgeometrien zweifelsfrei feststehen.

F Publikationen

Teile der vorliegenden Dissertation wurden in Fachzeitschriften veröffentlicht:

Lothar Weber, Philipp Bayer, Hans-Georg Stammler and Beate Neumann
“Syntheses and molecular structures of η^3 - $[(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{CO})_2\text{FeAsPC}(\text{SiMe}_3)_2]$
 $\text{M}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-Cp})$ (M = Mo, W): the first complexes featuring η^3 -arsaphosphaallyl
ligands”

Chem. Commun. **2005**, 1595-1597.

Lothar Weber, Philipp Bayer, Stefan Uthmann, Thomas Braun, Hans-Georg
Stammler, and Beate Neumann

“Reactivity of the Inversely Polarized Arsaalkenes $\text{R-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ {R = $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$
 $(\text{CO})_2\text{Fe}]$, $t\text{BuC}(\text{O})$, $4\text{-Et-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})$ } towards Phosphavinylidene Complexes $[\eta^5\text{-}$
 $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{M}=\text{P}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]$ (M = Mo, W)”

Eur. J. Inorg. Chem. **2006**, 1, 137-143.

Lothar Weber, Philipp Bayer, Thomas Braun, Hans-Georg Stammler, and Beate
Neumann

“Arsaalkenes $\text{R-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ [R = $\text{PhC}(\text{O})$, $4\text{-Et-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})$, $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{C}(\text{O})$,
 $t\text{BuC}(\text{O})$, Me_3Si]: Versatile Reagents in the Chemistry of Heterocumulenes”
Organometallics **2006**, 25, 1786-1794.

Lothar Weber, Philipp Bayer, Gabriel Noveski, Hans-Georg Stammler and Beate
Neumann

“Reactivity of the Inversely Polarized Arsaalkenes $\text{R-As}=\text{C}(\text{NMe}_2)_2$ {R = $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$
 $(\text{CO})_2\text{Fe}]$, $t\text{BuC}(\text{O})$ } towards Vinylidene Complexes $[\eta^5\text{-}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{W}=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}]$
(R = Ph, $t\text{Bu}$)”

Eur. J. Inorg. Chem. **2006**, 11, 2299-2305.

G Literatur

- [1] L. C. Cadet de Cassicourt, *Mem. Mat. Phys.* **1760**, 3, 623.
- [2] E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 71, 171.
- [3] L. Weber, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 367-379.
- [4] S. M. Owen, A. T. Broker, *Konzepte der Anorganischen Chemie*, Vieweg-Verlag, Braunschweig **1994**, S. 110.
- [5] G. Märkl, F. Lieb, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 36, 3489-3490.
- [6] G. Märkl, R. Liebl, H. Baier, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1610-1632.
- [7] G. Becker, G. Gutekunst, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 477-478.
- [8] T. C. Klebach, H. van Dongen, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 423-424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 395.
- [9] G. Becker, A. Münch, H.-J. Wessely, *Z. Naturforsch.* **86b** **1981**, 1080-1084.
- [10] L. Weber, O. Kaminski, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 223-226.
- [11] J. Grobe, D. Le Van, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 716-717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 710-711.
- [12] M. Binnewies, J. Grobe, D. Le Van, *Phosphorus Sulfur* **1985**, 21, 349.
- [13] G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 470, 131-143.
- [14] S. Uthmann, *Dissertation*, Universität Bielefeld **1999**.
- [15] G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 470, 144-156.
- [16] J. Grobe, D. Le Van, *J. of Fluorine Chem.* **2004**, 125, 801-821.
- [17] S. Himdi Kabbab, P. Pellon, J. Hamelin, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 349-350.
- [18] H. Beyer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Aufl., Hirzel-Verlag, Stuttgart **1998**, S. 773.
- [19] J. Grobe, D. Le Van, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 311, 37-43.
- [20] H. Werner, W. Paul, R. Zolk, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 617-618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 626.
- [21] L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, B. Neumann, W. W. Schoeller, A. Sundermann, K. K. Laali, *Organometallics* **1999**, 18, 4216-4221.
- [22] L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 55.

- [23] L. Weber, O. Kaminski, B. Quasdorff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 329.
- [24] L. Weber, B. Quasdorff, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **1988**, *4*, 465.
- [25] L. Weber, M. H. Scheffer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *291*, 311-316.
- [26] L. Weber, G. Dembeck, P. Lönnecke, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2001**, *20*, 2288-2293.
- [27] D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, U. Hofmockel, S. Quashie, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1687-1689.
- [28] A. M. Arif, A. H. Cowley, C. M. Nunn, S. Quashie, N. C. Norman, A. G. Orpen, *Organometallics* **1989**, *8*, 1878-1884.
- [29] A. M. Arif, A. H. Cowley, S. Quashie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1437-1438.
- [30] C. J. Carrano, A. H. Cowley, C. M. Nunn, M. Pakulski, S. Quashie, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 170-171.
- [31] L. Weber, T. Matzke, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 739-745.
- [32] P. J. Stang, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 383.
- [33] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, *1*, 974-982.
- [34] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 585-591.
- [35] H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435.
- [36] M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197.
- [37] S. G. Davies, J. P. McNally, A. Smallridge, *J. Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 30.
- [38] H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077.
- [39] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59.
- [40] H. Katayama, F. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1703-1715.
- [41] J. Ipaktschi, G. J. Demuth-Eberle, F. Mirzaei, B. G. Müller, J. Beck, M. Serafin, *Organometallics* **1995**, *14*, 3335-3341.
- [42] M. Olivan, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1997**, *16*, 2227.
- [43] P. M. Treichel, D. A. Komar, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *42*, 277-280.

- [44] I. de los Rios, M. Jimenez Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1757.
- [45] I. de los Rios, M. Jimenez Tenorio, M. C. Puerta, P. Valerga, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6529.
- [46] D. B. Poureau, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *Organometallics* **1986**, *5*, 1337.
- [47] M. Martin, O. Gevert, H. Werner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2275.
- [48] B. E. Boland-Lussier, M. Rowen-Curchill, R. P. Hughes, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1982**, *1*, 628-634.
- [49] B. E. Boland, S. A. Fam, R. P. Hughes, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *172*, C29-C32.
- [50] C. Kelley, L. A. Mercado, N. Lugan, G. L. Geoffroy, Z. Xu, A. L. Rheingold, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1066-1068; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1053-1055).
- [51] M. R. Terry, L. A. Mercado, C. Kelley, G. L. Geoffroy, P. Nombel, N. Lugan, R. Mathieu, R. L. Ostrander, B. E. Owens-Waltermire, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1994**, *13*, 843-65.
- [52] U. Schubert, J. Grönen, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1237-1245.
- [53] J. P. Collman, P. J. Brothers, L. McElwee-White, E. Rose, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6110-6111.
- [54] A. Höhn, H. Otto, M. Diziallas, H. Werner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 852-854.
- [55] N. E. Kolobova, A. B. Antonova, O. M. Khitrova, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, C17-C18.
- [56] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 311.
- [57] J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *209*, 387-451.
- [58] T. Kitamura, M. Mori, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1161-1163.
- [59] C. W. Bielawski, D. Benitez, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8424-8425.
- [60] H. Katayama, H. Ursushima, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 16.
- [61] H. Katayama, F. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1703-1715.
- [62] C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6175.
- [63] T. Opstal, F. Verpoort, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2003**, *200*, 49.
- [64] M. Murakami, M. Ubukata, Y. Ito, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7361.

- [65] M. Murakami, M. Ubukata, Y. Ito, *Chem. Lett.* **2002**, 294.
- [66] R. Wiedemann, P. Steinert, M. Schäfer, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9864.
- [67] H. Werner, R. Wiedemann, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 127.
- [68] L. N. Novikova, M. G. Peterleitner, K. A. Sevumyan, O. V. Semeikin, D. A. Valyaev, N. A. Ustynyuk, V. N. Khrustalev, L. N. Kuleshova, M. Y. Antipin, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *631*, 47.
- [69] D. A. Valyaev, O. V. Semeikin, N. A. Ustynyuk, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1679-1692.
- [70] J. P. Selegue, *Organometallics* **1982**, *1*, 217.
- [71] G. Consiglio, R. Schwab, F. Morandini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 25-26.
- [72] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* **1982**, *1*, 974-982.
- [73] J. Wolf, R. Zolk, U. Schubert, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *340*, 161-178.
- [74] A. Höhn, H. Werner, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 881-886.
- [75] H. Werner, U. Brekau, M. Dziallas, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 237-260.
- [76] H. Werner, F. H. Garcia-Alonso, H. Otto, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1998**, *121*, 1565-1573.
- [77] D. R. Senn, A. Wong, A. T. Patton, M. Masri, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6096-6109.
- [78] R. G. Beever, M. Green, A. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 673-675.
- [79] C. Bianchini, A. Marchi, L. Marvelli, M. Peruzzini, A. Romerosa, R. Rossi, *Organometallics* **1996**, *15*, 3804-3816.
- [80] C. Bianchini, J. A. Casares, M. Peruzzini, A. Romerosa, F. Zanobini, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4585-4594.
- [81] W. Knaup, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 471-489.
- [82] M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1471-1483.
- [83] M. I. Bruce, A. G. Swincer, R. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, C5-C8.
- [84] B. E. Boland-Lussier, R. P. Hughes, *Organometallics* **1982**, *1*, 635-639.
- [85] C. Bianchini, L. Glendenning, M. Peruzzini, A. Romerosa, F. Zanobini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2219-2220.
- [86] C. Bianchini, D. Masi, A. Romerosa, F. Zanobini, M. Peruzzini, *Organometallics* **1999**, *18*, 2376-2386.

- [87] J. Ipaktschi, S. Uhlig, A. Dülmer, *Organometallics* **2001**, *20*, 4840-4846.
- [88] J. Ipaktschi, P. Rooshenas, A. Dülmer, *Eur. J. Inorg. Chem* **2006**, *7*, 1456-1459.
- [89] L. Weber, U. Lassahn, H.-G. Stammler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *22*, 4590-4597.
- [90] L. Weber, U. Lassahn, H.-G. Stammler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *12*, 3272-3277.
- [91] L. Weber, M. Meyer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5401-5408.
- [92] L. Weber, M. Meyer, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Organometallics* **2003**, *22*, 5063-5068.
- [93] L. Weber, G. Noveski, U. Lassahn, H.-G. Stammler, B. Neumann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1940-1946.
- [94] E. Niecke, H.-J. Metternich, M. Nieger, D. Gudat, P. Wenderoth, W. Malisch, C. Hahner, W. Reich, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1299-1309.
- [95] F. Mercier, F. Mathey, *Organometallics* **1990**, *9*, 863-864.
- [96] C. Hugel-Le Goff, F. Mercier, L. Richard, F. Mathey, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *363*, 325-333.
- [97] D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 357-358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 338-339.
- [98] G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* **1985**, *4*, 326-332.
- [99] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 881-882.
- [100] L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1535-1539.
- [101] Review: L. Weber, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 292-310; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 271-288.
- [102] D. D. C. Corbridge, *The Structural Chemistry Of Phosphorus*, Elsevier Scient. Publ. Comp., Amsterdam **1974**.
- [103] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, I. Jibril, O. Orama, *Z. Naturforsch. Teil B* **1986**, *41*, 191.
- [104] F. Mercier, L. Richard, F. Mathey, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2859-2861.
- [105] H. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Ed., De Gruyter, Berlin **1985**, S. 133.

- [106] L. Weber, T. Matzke, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 739-745.
- [107] H. H. Karsch, H. U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, *New J. Chem.* **1989**, *13*, 319.
- [108] H. H. Karsch, H. U. Reisacher, B. Huber, G. Müller, W. Malisch, K. Jörg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 468; *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 455.
- [109] L. Weber, O. Sommer, H.-G. Stammer, B. Neumann, G. Becker, H. Kraft, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 219-222.
- [110] G. Bruder, *Dissertation*, Universität Bonn **1989**, S. 31.
- [111] O. I. Kolodyazhnyi, I. V. Shevchenko, V. R. Kuklar, *Zh Obshch. Khim.* **1985**, *55*, 1862-1863.
- [112] G. Noveski, *mündliche Mitteilung* **2005**.
- [113] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, F. Ando, T. C. Wright, *Organometallics* **1984**, *3*, 1044.
- [114] P. Jutzi, U. Meyer, *Phosphorus Sulfur* **1988**, *40*, 275.
- [115] B. Becker, *Dissertation*, Universität Marburg **1987**.
- [116] A. Meyer, E. Gross, W. Malisch, R. Boese, *Phosphorus Sulfur* **1987**, *30*, 792.
- [117] K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 103-104; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 92-93.
- [118] L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bungardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *549*, 73-86.
- [119] U. Schubert, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim **1983**, S. 77.
- [120] H. U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 37.
- [121] W. Malisch, K. Grün, U.-A. Hirth, M. Noltemeyer, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 31.
- [122] W. Malisch, K. Grün, A. Fried, W. Reich, M. Schmeußner, V. Weis, C. Abd. El Baky, C. Krüger, *Z. Naturforsch.* **1998**, *B53*, 1506.
- [123] H. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Ed., De Gruyter, Berlin **1995**, S. 733.
- [124] S. M. Owen, A. T. Broker, *Konzepte der Anorganischen Chemie*, Vieweg-Verlag, Braunschweig **1994**, S. 11.
- [125] H. Beyer, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Aufl., Hirzel-Verlag, Stuttgart **1998**, S. 152.

- [126] H. U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *546*, 13-20.
- [127] W. Malisch, C. Abd El Baky, K. Grün, J. Reising, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1945-1949.
- [128] H. U. Reisacher, E. N. Duesler, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 279.
- [129] R. Appel, C. Casser, F. Knoch, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 21.
- [130] G. Bruder, *Dissertation*, Universität Bonn **1989**.
- [131] G. Jander, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 14. Aufl., Hirzel-Verlag, Stuttgart **1995**, S. 261 f.
- [132] U. Schubert, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim **1973**, S. 103.
- [133] M. Bouslikhane, H. Gornitzka, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, *Organometallics* **2002**, *211*, 1531-1533.
- [134] T. Albers, J. Grobe, D. Le Van, B. Krebs, M. Läge, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 94-100.
- [135] G. Noveski, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2005**.
- [136] J. Ipaktschi, T. Klotzbach, A. Dülmer, *Organometallics* **2000**, *19*, 5281-5286.
- [137] J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, M. Bouslikhane, Y. El Harouch, L. Baiget, G. Cretiu Nemes, *Russ. Chem. Bull.* **2004**, *53*, 1020-1033.
- [138] D. F. Shriver, M. A. Drezon, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York **1986**.
- [139] Autorenkollektiv, *Organikum*, 21. Aufl., Wiley VCH, Weinheim **2001**.
- [140] G. M. Sheldrik, SHELX-97, program for crystal structure refinement, University of Göttingen, **1997**.
- [141] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozini, G. L. Casciarone, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115-119.
- [142] G. Becker, G. Gutekunst, H. J. Wessely, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *462*, 113-129.
- [143] H. Lecher, C. Heuck, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *438*, 179-180.
- [144] R. B. King, M. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 287-297.
- [145] R. B. King, M. Bisnette, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1267.
- [146] F. Effenberger, G. Eppele, M. Joachim, U. Buehler, E. Sohn, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1183-1194.

- [147] A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1981**, *11*, 591.
- [148] R. R. Ford, R. H. Neilson, *Polyhedron* **1986**, *5*, 643-653.
- [149] R. Appel, A. Westerhaus, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2159-2160.
- [150] T. Matzke, *Diplomarbeit*, Universität Bielefeld **1989**.
- [151] T. K. Panda, M. T. Gamer, P. W. Roesky, *Organometallics* **2003**, *22*, 877-878.
- [152] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104-124.
- [153] T. J. de Boer, H. J. Backer, *Organic Syntheses*, *4*, S. 943, *34*, S. 96.
- [154] R. J. Angelici, *Inorg. Synthesis* **1990**, *28*, 186.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Philipp Bayer
Adresse	Beethovenstraße 2 73765 Neuhausen
Telefon	07158/5199
E-Mail	bayer.philipp@gmx.de
Geburtsdatum/-ort	13. September 1979 in Ostfildern
Familienstand	ledig

Forschungstätigkeiten und Praktika

- 10/2003 – 07/2006 Forschungsarbeiten im Rahmen der Dissertation an der Universität Bielefeld zum Thema: „Invers-polarisierte Arsaalkene als Quelle hochreaktiver Arsinidene“
Assistententätigkeiten (Betreuung von Studierenden in Anfänger- und Fortgeschrittenenpraktika, Durchführung von Übungsstunden)
Promotionsstipendiat der Friedrich-Naumann-Stiftung
- 04/2003 – 09/2003 Diplomarbeit bei der Firma Novartis Pharma AG, Basel: „Neue Wege in der Biarylsynthese – Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit von Pd- und Zn-katalysierten Kreuzkupplungsreaktionen“
Diese wurde mit dem Preis der Max-Buchner-Forschungsstiftung der DECHEMA ausgezeichnet
- 09/2001 – 02/2002 Praktisches Studiensemester bei der Firma Roche Vitamins AG, Basel zum Thema: „Entwicklung von modifizierten Biopolymeren als emulsionsstabilisierende Schutzkolloide“

01/1998 – 06/1998 Praktikum bei der Landesanstalt für landwirtschaftliche Chemie
an der Universität Hohenheim
Tätigkeitsschwerpunkt: Untersuchungen von Wasser- und
Bodenproben mit Hilfe verschiedener spektroskopischer und
chromatografischer Methoden (AAS, ICP, HPLC, GC)

Schule, Ausbildung, Zivildienst und Studium

10/2003 – 07/2006 Promotionsstudium an der Universität Bielefeld; Besuch der
Graduate-School of Chemistry and Biochemistry

10/1999 – 09/2003 Chemiestudium an der Fachhochschule Aalen

08/1998 – 09/1999 Zivildienst bei der kirchlichen Sozialstation Neuhausen

08/1996 – 07/1998 Ausbildung zum Landwirtschaftlich-Technischen-Assistenten
an der Staatsschule für Gartenbau und Landwirtschaft an der
Universität Hohenheim; Erwerb der Fachhochschulreife

09/1990 – 07/1996 Besuch der Friedrich-Schiller-Realschule Neuhausen; Erwerb
der Mittleren Reife

Zusatzqualifikationen

- EDV-Kenntnisse: MS-Word, -Excel, -Powerpoint, -Windows (sehr gut)
- Sprachkenntnisse: Englisch (gut), Französisch (Grundkenntnisse)
- Erwerb eines Fachkundenachweises für den Immissionsschutzbeauftragten
im Sinne des § 55 II BImSchG nach § 7 5. BImSchV
- Erfolgreich besuchte Seminare: „Einführung in das Patentwesen“,
„Projektmanagement“

Neuhausen, im Mai 2006

Philipp Bayer