

Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Mehrfachbindungen, IV<sup>1)</sup>Katalytische Assistenz von  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  bei der Aggregation von Metallo-arsanen über Arsen-Metall-Doppelbindungskomplexe<sup>2)</sup>

Elisabeth Groß, Christian Burschka und Wolfgang Malisch\*

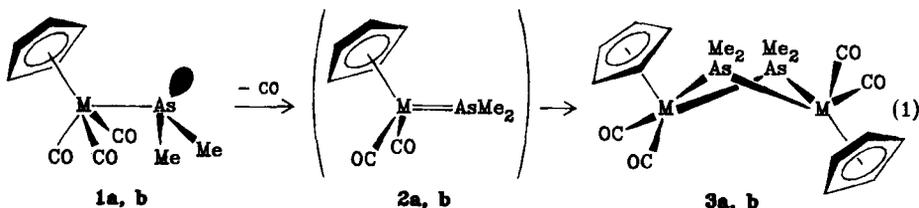
Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 12. Juni 1984

Main Group Element Transition Metal Multiple Bonds, IV<sup>1)</sup>Catalytic Assistance by  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  in the Aggregation of Metallo-arsanes via Arsenic Metal Double Bond Complexes<sup>2)</sup>

The metallo-arsanes  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2$  (**1 a, b**) ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) are converted to the double arsenido-bridged dinuclear complexes  $[(\mu-\text{AsMe}_2)\text{M}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  (**3 a, b**) in the presence of  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$ . Due to the unusual mild conditions of aggregation the intermediate formation of the double bonded species  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{AsMe}_2$  (**2 a, b**) is postulated. The crystal structure of **3 a** is reported, which shows mutual *trans* arrangement of the cyclopentadienyl and CO ligands.

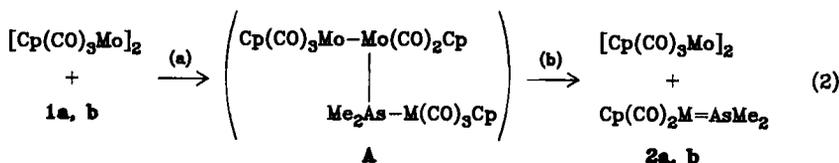
Wie jüngst gezeigt, wandeln sich die Metallo-arsane  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{As}t\text{Bu}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) unter Kohlenmonoxid-Abspaltung bereitwillig in die Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}=\text{As}t\text{Bu}_2$  um<sup>3)</sup>, in denen eine Metall-Arsen-Doppelbindung realisiert ist. Zur Decarbonylierung der Methylsubstituierten Vertreter **1 a, b** werden ungleich schärfere Reaktionsbedingungen benötigt, außerdem entstehen die zweifach Arsenido-verbrückten Zweikernkomplexe **3 a, b**<sup>4)</sup>.

a:  $\text{M} = \text{Mo}$  b:  $\text{M} = \text{W}$ 

Für eine Bildung von **3 a, b** durch Dimerisierung der *As*-methylierten Doppelbindungspezies **2 a, b**, deren Existenz in  $\text{CH}_4$ -Matrix bei 12K belegt ist<sup>1)</sup>, konnten jetzt bei der Umsetzung von **1 a, b** mit  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  Anhaltspunkte erhalten werden.

Es zeigt sich nämlich, daß die Aggregation von **1 a, b** nach Gl. (1) bei Zusatz des Zweikernkomplexes  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  unter wesentlich mildereren Bedingungen abläuft als bei thermischer Induktion. So wird die Reaktionstemperatur von 110°C (in Toluol) auf 60°C (in

Benzol) reduziert; gleichzeitig verkürzt sich die Reaktionszeit von 5 auf 2 h (1a) bzw. 50 auf 5 h (1b), während die Ausbeute von 62 bzw. 28% auf über 90% ansteigt. Das Molybdän-Dimere wird nach der Reaktion praktisch quantitativ zurückgewonnen. Seine katalytische Wirksamkeit bezüglich (1) erklärt sich über die primäre Ausbildung der dreikernigen Zwischenstufe A infolge Substitution eines CO-Liganden in  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  durch die Metalloarsane 1a, b (2a). Es schließt sich unmittelbar Zerfall von A in die koordinativ ungesättigte Zweikernspezies  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_5$  und 1a, b an, die unter CO-Übertragung zu den Doppelbindungssystemen 2a, b und Molybdän-Dimeren reagieren (2b), womit die katalytische Spezies erneut zur Decarbonylierung von 1a, b verfügbar ist.

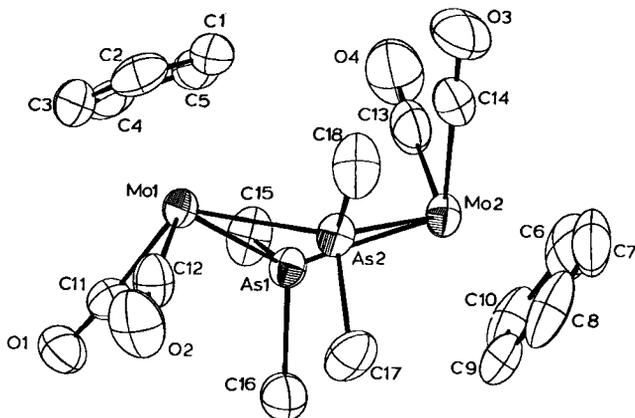


a: M = Mo    b: M = W

Voraussetzung für einen Reaktionsablauf nach (2) ist die leichte Abspaltung von CO aus dem Molybdän-Dimeren und dessen Wiedieranlagerung, was im Einklang mit Matrixisolationsstudien steht<sup>5</sup>. Die früher beschriebene Umwandlung von 1a, b in 3a, b unter Zwischenschaltung des Dimethylarsenido-verbrückten Zweikernkomplexes  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2-\text{Ni}(\text{CO})_3$ <sup>6</sup>, die sich wie (2) gegenüber dem thermischen Prozeß (1) durch weniger drastische Bedingungen auszeichnet, läßt sich auch über das intermediäre Auftreten von 2a, b verstehen, die nun aus dem Hetero-Zweikernkomplex durch  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Eliminierung gebildet werden. Schließlich sei noch vermerkt, daß bei photochemischer Behandlung von 1a, b neben 3a, b die Zweikernverbindungen *trans*- $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{As})\text{M}-\text{AsMe}_2-\text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$  (M = Mo, W) anfallen<sup>4</sup>. Sie dürften aus der Anlagerung der Metalloarsane 1a, b an die Doppelbindungskomplexe 2a, b hervorgehen, eine Reaktivität, die durch Modellreaktionen am isolierbaren Vertreter  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}=\text{As}^t\text{Bu}_2$  belegt ist<sup>3</sup>.

Aufgrund der insgesamt vorliegenden Befunde erscheint die Formulierung der Doppelbindungsspezies 2a, b als Zwischenstufe bei der Aggregation von 1a, b zu 3a, b sinnvoll, zumal diese nach Matrixisolationsexperimenten aus 1a, b über die koordinativ ungesättigten 16-Elektronenteilchen  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}-\text{AsMe}_2$ <sup>1</sup> entstehen.

Da die Konstitution des Arsenido-verbrückten Zweikernkomplexes 3a bisher nur aus den spektroskopischen Daten abgeleitet worden war, wurde von 3a eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, deren Ergebnis in Abb. 1 veranschaulicht ist. Hauptmerkmal des Moleküls ist der geknickte  $\text{Mo}_2\text{As}_2$ -Vierring, dessen Ebenen  $\text{Mo}1\text{As}1\text{As}2$  und  $\text{Mo}2\text{As}1\text{As}2$  einen Winkel von  $147.7^\circ$  einschließen. Die beiden Cyclopentadienyl-Ringe und die CO-Liganden befinden sich jeweils in *trans*-Stellung zueinander, die Abstände und Winkel an den Mo-Atomen liegen gut im Bereich der erwarteten Werte. Während bei einem Abstand von  $\text{Mo}1 \cdots \text{Mo}2$  von  $4.188(1)\text{Å}$  eine Metall-Metall-Bindung sicher auszuschließen ist, überrascht der als nichtbindend formulierte Abstand  $\text{As}1 \cdots \text{As}2$  mit  $2.855(1)\text{Å}$  (vgl. *cyclo*-( $\text{CH}_3\text{As}$ )<sub>5</sub>,  $d(\text{As}1 \cdots \text{As}2) = 2.428(5)\text{Å}$ <sup>7</sup>). Sehr ähnliche Verhältnisse sind von der Struktur des zweikernigen Komplexes  $[\mu\text{-catena}-(\text{CH}_3\text{As})_5][\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$  bekannt<sup>8</sup>, in der sich die entsprechenden As-Atome bei einem etwas stärker geknickten Vierring (Interplanarwinkel  $140.9^\circ$ ) bis auf  $2.835(2)\text{Å}$  nähern. Für vergleichbare Abstände und Winkel, insbesondere der Mo-As-Bindungslänge, findet sich gute Übereinstimmung.

Abb. 1. ORTEP-Plot der Molekülstruktur von **3a** (Aufenthaltswahrscheinlichkeit 50%)Tab. 1. Auswahl interatomarer Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in der Molekülstruktur von **3a**

Abstände [ $\text{\AA}$ ]:				Winkel [ $^\circ$ ]:	
Mo1-As1	2.595(1)	Mo2-C7	2.345(9)	As1-Mo1-As2	66.54(2)
Mo1-As2	2.608(1)	Mo2-C8	2.338(8)	As1-Mo2-As2	66.22(2)
Mo2-As1	2.604(1)	Mo2-C9	2.337(8)	Mo1-As1-Mo2	107.32(2)
Mo2-As2	2.622(1)	Mo2-C10	2.311(8)	Mo1-As2-Mo2	106.41(2) <sup>1</sup>
As1-As2	2.855(1)	Mo2-C13	1.942(7)	Mo1-As1-C15	110.9(2)
Mo1-Mo2	4.188(1)	Mo2-C14	1.960(7)	Mo1-As1-C16	115.5(2)
Mo1-C1	2.366(7)	C1-C2	1.40(1)	C15-As1-C16	95.5(2)
Mo1-C2	2.315(8)	C2-C3	1.42(1)	Mo2-As1-C15	116.8(2)
Mo1-C3	2.283(7)	C3-C4	1.39(1)	Mo2-As1-C16	110.8(2)
Mo1-C4	2.302(6)	C4-C5	1.43(1)	Mo1-As2-C17	114.4(2)
Mo1-C5	2.356(6)	C5-C1	1.37(1)	Mo1-As2-C18	111.2(4)
Mo1-C11	1.941(7)	C6-C7	1.35(2)	C17-As2-C18	97.4(3)
Mo1-C12	1.960(6)	C7-C8	1.36(1)	Mo2-As2-C17	108.7(2)
Mo1-C6	2.323(7)	C8-C9	1.37(1)	Mo2-As2-C18	118.8(2)
		C9-C10	1.37(1)		
		C10-C18	1.41(1)		

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützen diese Arbeiten mit Sachmitteln. Wir danken dem Rechenzentrum der Universität Würzburg für die Möglichkeit der Darstellung des ORTEP-Plots.

## Experimenteller Teil

Die Versuche wurden in trockenem und nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte wurden entsprechend vorbereitet.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: T60, TMS int. Standard. — IR-Spektren: Gitterspektrometer Perkin-Elmer 457. Schmelzpunkte: Cu-Block (geschlossene Kapillare), unkorrigiert.

*Bis*( $\mu$ -dimethylarsenido)-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän] (**3a**) und *Bis*( $\mu$ -dimethylarsenido)-bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)wolfram] (**3b**): 870 mg (2.29 mmol) **1a**/1120 mg (2.49 mmol) **1b** und 1122 mg (2.29 mmol)/1220 mg (2.49 mmol)  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  werden in 15 ml/25 ml Benzol 2 h/5 h auf 60°C erhitzt. Unter CO-Entwicklung verfärbt sich die Reaktionslösung von Rotbraun nach Rotviolett. Das Solvens wird i. Vak. abgezogen und aus dem violetten Rückstand nach Ausziehen mit 5 ml heißem Toluol und Eindampfen des Extrakts i. Vak. zunächst  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  gewonnen [1010 mg (90%)/1196 mg (98%)]. Den danach verbleibenden Festkörper extrahiert man mehrfach mit je 3 ml  $\text{CHCl}_3$  und isoliert nach Abziehen des Solvens i. Vak. **3a, b**, die durch Umkristallisieren aus heißem Toluol gereinigt und durch Vergleich mit authent. Material identifiziert werden. Ausb. 750 mg (94%) **3a**<sup>9)</sup>/979 mg (93%) **3b**<sup>4)</sup>.

*Röntgenstrukturanalyse von 3a*<sup>8)</sup>: Geeignete Einkristalle (dunkelrote Kuben) waren durch Tieftemperaturkristallisation aus Toluol/Pentan (1:4) zu erhalten. Eine least-squares-Rech-

Tab. 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von **3a**

	x	y	z	$B_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$
AS1	0.33641 ( 2)	0.16349 ( 6)	0.81716 ( 3)	2.74 ( 2)
AS2	0.38914 ( 2)	0.39289 ( 6)	0.77761 ( 3)	3.07 ( 2)
M02	0.33126 ( 2)	0.28527 ( 5)	0.66486 ( 3)	2.82 ( 2)
M02	0.42074 ( 2)	0.25189 ( 5)	0.92469 ( 3)	2.95 ( 2)
O1	0.22357 (15)	0.16799 (48)	0.62061 (28)	4.84 (22)
O2	0.29412 (18)	0.51356 (54)	0.57404 (38)	5.99 (26)
O3	0.50374 (17)	0.28962 (65)	0.87049 (33)	7.28 (38)
O4	0.43450 (19)	-0.89668 (56)	0.92110 (35)	6.62 (38)
C1	0.48004 (21)	0.89154 (78)	0.66252 (42)	4.67 (33)
C2	0.37004 (25)	0.14182 (76)	0.58041 (41)	5.54 (35)
C3	0.32714 (23)	0.85698 (81)	0.55368 (38)	4.64 (32)
C4	0.33108 (23)	-0.84843 (71)	0.61979 (44)	5.03 (34)
C5	0.37789 (22)	-0.81756 (68)	0.68885 (37)	4.48 (31)
C6	0.44861 (35)	0.24668 (97)	1.07217 (41)	6.47 (46)
C7	0.46985 (27)	0.36758 (137)	1.05422 (58)	7.54 (51)
C8	0.43552 (36)	0.47025 (89)	1.08871 (46)	6.78 (45)
C9	0.39284 (25)	0.41498 (89)	0.99982 (39)	5.43 (38)
C10	0.39932 (31)	0.27552 (98)	1.03715 (44)	6.58 (42)
C11	0.26487 (22)	0.18614 (68)	0.63961 (35)	3.58 (28)
C12	0.38888 (22)	0.48886 (78)	0.68795 (37)	4.04 (29)
C13	0.42882 (22)	0.83367 (84)	0.92895 (37)	4.34 (32)
C14	0.47299 (22)	0.22888 (74)	0.88961 (39)	4.27 (31)
C15	0.31786 (22)	-0.84384 (66)	0.83851 (36)	4.51 (36)
C16	0.28664 (21)	0.26254 (75)	0.84852 (38)	4.62 (31)
C17	0.35968 (25)	0.58356 (65)	0.78755 (48)	4.68 (32)
C18	0.43551 (23)	0.47983 (88)	0.73941 (38)	5.27 (34)
H101	0.43232 ( 8)	0.13867 ( 8)	0.69579 ( 8)	5.58 ( 8)
H102	0.37820 ( 8)	0.22820 ( 8)	0.54814 ( 8)	5.58 ( 8)
H3	0.29999 ( 8)	0.86953 ( 8)	0.49848 ( 8)	5.58 ( 8)
H4	0.38746 ( 8)	-0.11386 ( 8)	0.62879 ( 8)	5.58 ( 8)
H5	0.39815 ( 8)	-0.87089 ( 8)	0.74483 ( 8)	5.58 ( 8)
H6	0.46464 ( 8)	0.15744 ( 8)	1.18483 ( 8)	5.58 ( 8)
H7	0.85548 ( 8)	0.37717 ( 8)	1.07278 ( 8)	5.58 ( 8)
H8	0.44332 ( 8)	0.56396 ( 8)	0.98922 ( 8)	5.58 ( 8)
H9	0.36183 ( 8)	0.46576 ( 8)	0.96871 ( 8)	5.58 ( 8)
H18	0.37557 ( 8)	0.28783 ( 8)	1.04833 ( 8)	5.58 ( 8)
H151	0.27855 ( 8)	-0.84511 ( 8)	0.79498 ( 8)	5.58 ( 8)
H152	0.32486 ( 8)	-0.86281 ( 8)	0.89116 ( 8)	5.58 ( 8)
H153	0.33490 ( 8)	-0.12245 ( 8)	0.81833 ( 8)	5.58 ( 8)
H161	0.29199 ( 8)	0.24455 ( 8)	0.89548 ( 8)	5.58 ( 8)
H162	0.28760 ( 8)	0.37316 ( 8)	0.82318 ( 8)	5.58 ( 8)
H163	0.25526 ( 8)	0.23818 ( 8)	0.78987 ( 8)	5.58 ( 8)
H171	0.15136 ( 8)	0.14212 ( 8)	0.76226 ( 8)	5.58 ( 8)
H172	0.17788 ( 8)	0.87335 ( 8)	0.72996 ( 8)	5.58 ( 8)
H173	0.11584 ( 8)	0.13538 ( 8)	0.66825 ( 8)	5.58 ( 8)
H181	0.45423 ( 8)	0.55283 ( 8)	0.77966 ( 8)	5.58 ( 8)
H182	0.42312 ( 8)	0.54158 ( 8)	0.68686 ( 8)	5.58 ( 8)
H183	0.45138 ( 8)	0.38626 ( 8)	0.73373 ( 8)	5.58 ( 8)

nung mit 19 zentrierten Reflexen im Bereich  $2\Theta = 21-25^\circ$  ergab in Verbindung mit Drehkristallaufnahmen eine monokline Elementarzelle mit  $a = 3090.6(7)$ ,  $b = 881.8(2)$ ,  $c = 1728.2(3)$  pm,  $\beta = 114.85(2)^\circ$  (Syntex P2<sub>1</sub>-Diffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.069$  pm), die Raum für 8 Formeleinheiten bietet ( $V = 4273.8 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{calc.}} = 2.00$  mg/mm<sup>3</sup>). Systematische Auslöschungen von Reflexen  $hkl$  mit  $h + k = 2n + 1$  und  $h0l$  mit  $l = 2n + 1$  führten zu der Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Von 3570 Intensitäten, die innerhalb eines Quadranten der Reflexionssphäre ( $2\Theta = 4-48^\circ$ ) vermessen wurden ( $\omega$ -Abtastung,  $\Delta\omega = 0.8^\circ$ , Meßgeschwindigkeit  $0.8-29.3^\circ/\text{min}$ ), waren 3266 symmetrieunabhängig und 2891 als beobachtet klassifiziert ( $I_0 \geq 3(I_\sigma)$ ). Sie wurden nach der  $\Psi$ -scan-Methode bezüglich Absorption korrigiert ( $\mu_{\text{Mo}} = 4.41$  mm<sup>-1</sup>, Korrekturfaktor 1.0-1.42). Ein Teilmodell der Struktur ließ sich über Direkte Methoden (MULTAN) erhalten. Die restlichen Atome (inklusive Wasserstoff) waren über Differenz-Fourier-Synthesen zu lokalisieren. Least-squares-Zyklen zur Verfeinerung von 235 Variablen ergaben bei einem  $R$ -Wert von 0.029 (0.033) für 2891 (3266) Reflexe die in Tab. 2 gezeigten Koordinaten. Das Numerierungsschema der Atome ist Abb. 1, eine Auswahl der resultierenden Abstände und Winkel Tab. 1 zu entnehmen. In der verbleibenden Differenzelektronendichte traten nur Maxima  $\leq 0.5$  e/Å<sup>3</sup> auf. Alle Rechnungen wurden mit Programmen des Syntex-XTL-Systems erstellt unter Verwendung analytisch approximierter Atomformfaktoren für ungeladene Atome.

\*<sup>1</sup> Weitere Angaben zur Strukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50923, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>1</sup>) III. Mittel.: K. A. Mahmoud, A. J. Rest, M. Luksza, K. Jörg und W. Malisch, *Organometallics* **3**, 501 (1984). Gleichzeitig XLVII. Mittel.: Übergangsmetall-substituierte Phosphane, Arsane und Stibane. XLVI. Mittel.: W. Angerer, W. S. Sheldrick und W. Malisch, *Chem. Ber.* **118**, 1261 (1985).

<sup>2</sup>) Diese Ergebnisse sind Teil der Dissertation E. Groß, Universität Würzburg 1985.

<sup>3</sup>) M. Luksza, S. Himmel und W. Malisch, *Angew. Chem.* **95**, 418 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 416 (1983).

<sup>4</sup>) W. Malisch, M. Kuhn, W. Albert und H. Rößner, *Chem. Ber.* **113**, 3318 (1980).

<sup>5</sup>) R. H. Hooker, K. A. Mahmoud und A. J. Rest, *J. Organomet. Chem.* **254**, C25 (1983).

<sup>6</sup>) P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.* **109**, 3842 (1976).

<sup>7</sup>) J. H. Burns und J. Waser, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 859 (1957).

<sup>8</sup>) A. R. Rheingold und M. R. Churchill, *J. Organomet. Chem.* **243**, 165 (1983).

<sup>9</sup>) R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **2**, 1031 (1963).

[194/84]