

# Übergangsmetall-funktionalisierte Phosphaarsene als Liganden in Pentacarbonylchrom-Komplexen. Röntgenstrukturanalyse von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3(2,4,6)$

Lothar Weber <sup>\*)</sup>, Dagmar Bungardt und Roland Boese <sup>1)</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen,  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 1. März 1988

Die Umsetzung von photochemisch erzeugtem  $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$  mit den Übergangsmetall-substituierten Phosphaarsenen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{Ar}$  (**2a, b**) ( $\text{Ar} = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{R} = \text{H, Me}$ ) liefert die tiefroten Verbindungen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{P}-\text{Ar}$  (**3a, b**). Des Weiteren wurde in situ gebildetes und thermolabiles  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{Ar}$  (**4**) aus der Reaktionslösung mit  $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$  als  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplex **5** abgefangen. Die Aufklärung von **5** erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse.

Phosphaarsene mit organischen Substituenten vom Typ  $\text{R}^1-\text{P}=\text{As}-\text{R}^2$  (**1**)<sup>2-7)</sup> sind schon einige Jahre bekannt. Demgegenüber wurden die ersten durch Übergangsmetallkomplexfragmente funktionalisierten Phosphaarsene **2** (Phosphaarsenylkomplexe) erst kürzlich von uns vorgestellt<sup>8)</sup>.

Die Strukturbestimmung von **2** durch Röntgenbeugung scheiterte an geeigneten Kristallen. Das Phosphaarsen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{Ar}$  (**4**) wurde in der Reaktionslösung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{Cl}_2\text{PAr}$  aufgrund eines Singulets bei  $\delta = 603.0$  vermutet, konnte aber nicht unzerstört isoliert werden<sup>8)</sup>.

In dieser Arbeit sollte zum einen geprüft werden, ob die von uns synthetisierten Phosphaarsenylkomplexe **2** gegenüber dem  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment vergleichbare Ligandeneigenschaften wie die Diphosphenylkomplexe  $[\text{M}]-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$ ,  $[\text{M}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$ ;  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}$ ;  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}$  besitzen<sup>9)</sup>. Zum anderen wurde die Synthese wohlkristallisierter Komplexe angestrebt, in denen die Natur des  $\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{C}$ -Bausteins röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden konnte.

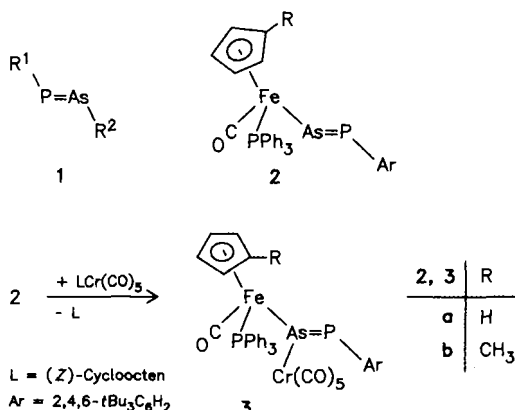
## Ergebnisse

THF-Lösungen von **2a** bzw. **2b** färben sich nach Zugabe äquivalenter Mengen  $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$  in Petroletherlösung rasch von Braun nach Hochrot. Aus den Reaktionsrückständen lassen sich die Komplexe **3a** und **3b** durch Extraktion bzw. Kristallisation mit Ether in Ausbeuten von ca. 50% gewinnen.

<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

## Transition Metal-Functionalized Phosphaarsenes as Ligands in Pentacarbonylchromium Complexes. X-Ray Structure Analysis of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{P}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_3(2,4,6)$

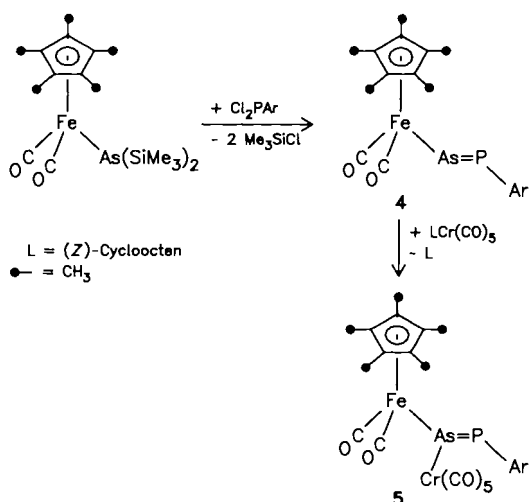
The reaction of photochemically generated  $[(Z)\text{-cyclooctene}]\text{Cr}(\text{CO})_5$  with the transition-metal substituted phosphaarsenes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{Ar}$  (**2a, b**) ( $\text{Ar} = 2,4,6\text{-tBu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{R} = \text{H, Me}$ ) affords the deep-red compounds  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}-\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{P}-\text{Ar}$  (**3a, b**). Thermolabile  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}=\text{P}-\text{Ar}$  (**4**) was trapped as the  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  adduct **5** by treatment with  $[(Z)\text{-cyclooctene}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ . The molecular structure of complex **5** was established by single crystal X-ray diffraction analysis.



Versetzt man die Reaktionslösung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}(\text{SiMe}_3)_2$  und  $\text{ArPCL}_2$  nach 7 h mit der Petroletherlösung von überschüssigem  $[(Z)\text{-Cycloocten}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ , so gelingt die Überführung des thermolabilen Phosphaarsens **4** in den stabilen hochroten  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Komplex **5**, der mittels Säulenchromatographie an Aluminiumoxid abgetrennt und gereinigt werden kann (Ausbeute 18%).

Die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukte **3** sind rote, luftstabile, diamagnetische, kristalline Feststoffe, die sich in THF,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Benzol gut, in Ether mäßig und in Petrolether schlecht lösen. Konstitution und Konfiguration der Komplexe **3a, b** und **5** wurden durch Elementaranalyse, spektroskopische Daten und osmometrische Molmassenbestimmungen in Benzol, die ihren monomeren Aufbau belegen, gesichert.

In den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3a, b** werden jeweils zwei Dubletts (**3a**:  $\delta = 71.0$  d;  $608.7$  d,  $^3J = 15.5$  Hz; **3b**:  $\delta = 70.8$  d;  $607.4$  d,  $^3J = 14.6$  Hz) beobachtet, von denen jenes bei tiefem Feld für ein an Arsen doppelgebundenes



P-Atom charakteristisch ist. Die Komplexierung von **2a, b** an das  $\text{Cr(CO)}_5$ -Fragment wird von einer geringfügigen Entschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns begleitet [ $\Delta\delta = 3.4$  (**a**), bzw.  $3.7$  (**b**) ppm]. Im Gegensatz hierzu erfahren die Signale der P-Atome der  $\text{PPh}_3$ -Liganden dabei Hochfeldverschiebungen von  $5.1$  (**a**) bzw.  $4.6$  (**b**) ppm, während sich die Kopplungskonstante  $^3J_{\text{PP}}$  durch die Komplexierung nahezu verdoppelt. Für **5** wird im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei  $\delta = 628.8$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung) registriert, das gegenüber jenem in **4** (THF-Lösung) um ca.  $25$  ppm entschirmt wurde.

Im CO-Bereich des  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von **3a, b** werden für die vier äquatorialen CO-Liganden des  $\text{Cr(CO)}_5$ -Fragmentes Dubletts bei  $\delta = 217$  ( $^3J_{\text{PC}} = 3.2$  Hz) gefunden. Die Resonanz des axialen CO-Liganden tritt dagegen als Singulett bei  $226.8$  ppm auf. Durch die Koordination des elektronensaugenden  $\text{Cr(CO)}_5$ -Fragments an das As-Atom von **2** verarmt dieses elektronisch. Im Einklang hiermit werden die Signale des  $^{13}\text{CO}$ -Liganden am Eisen beim Übergang von **2** nach **3** geringfügig zu hohem Feld verschoben [ $\Delta\delta = 1.29$  (**a**) bzw.  $1.51$  (**b**) ppm]. Zudem vereinfachen sich die Resonanzen von Doppeldubletts zu Dubletts, die nur noch von der  $^2J$ -Kopplung zum Triphenylphosphanphosphor herrühren [ $^2J_{\text{PC}} = 31.4$  Hz (**3a**);  $29.9$  Hz (**3b**)]. In **5** absorbieren die  $^{13}\text{C}$ -Kerne der äquatorialen CO-Liganden der  $\text{Cr(CO)}_5$ -Gruppe als Dublett bei  $216.1$  ppm ( $^3J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz) und der axiale CrCO-Ligand als Singulett bei  $226.3$  ppm. Die  $\text{Fe}-^{13}\text{CO}$ -Liganden geben dagegen zu einem Dublett bei  $214.5$  ppm ( $^3J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz) Anlaß.

Die IR-Spektren (Cyclopentan-Lösung) von **3a, b** und **5** zeigen jeweils mehr  $\nu(\text{CO})$ -Banden als für eine ungestörte  $\text{C}_{4v}$ -Symmetrie des  $\text{Cr(CO)}_5$ -Fragmentes zu erwarten wäre. Der Elektronenzug der  $\text{Cr(CO)}_5$ -Gruppe wird in den Spektren von **2a, b** und deren  $\text{Cr(CO)}_5$ -Addukte **3a, b** besonders deutlich. Die Bande der CO-Valenzschwingung des  $\text{Fe(CO)}_2$ -Liganden wird um  $31\text{ cm}^{-1}$  kurzzeitig verschoben. Lage, Zahl und Intensität der  $\nu(\text{CO})$ -Banden des  $\text{Cr(CO)}_5$ -Fragmentes und der  $\text{Fe(CO)}_2$ -Einheit von **5** stimmen nahezu überein mit jenen im analogen Diphosphenylkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}[\text{Cr(CO)}_5]=\text{P}-\text{Ar}$  (**6**)  $\{2059\text{ cm}^{-1}\text{ s-m}, 1985\text{ s}, 1947\text{ sst}, 1939\text{ st}, 1924\text{ st}\} \{ \nu[\text{Cr(CO)}_5] \}; 2016\text{ m-st}, 1972\text{ m-st}\} \{ \nu[\text{Fe(CO)}_2] \}$ <sup>9</sup>, was auf ein vergleichbares  $\sigma$ -

Donor/ $\pi$ -Akzeptorverhältnis des Phosphaarsens **4** und des Diphosphens  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}=\text{P}-\text{Ar}$  (**7**) gegenüber  $\text{Cr(CO)}_5$  schließen läßt. In diese Betrachtung reiht sich auch der erste Diarsenylkomplex  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{As}[\text{Cr(CO)}_5]=\text{As}-\text{Ar}$  ein<sup>10</sup>. Die Phosphaarsene **2a** und **2b** sind demgegenüber als stärkere Donatoren zu werten.

Im Massenspektrum von **5** (EI) wird neben dem Peak des Molekül-Ions der sukzessive Abbau von **3**, **6** und **7** CO-Liganden beobachtet. Hierauf erfolgt die Abspaltung des Chromatoms und dann die einer *tert*-Butylgruppe. Das Molekül-Ion von freiem **4** ist dabei nicht zu beobachten.

## Röntgenstrukturanalyse von 5

Zur vollständigen Charakterisierung der Phosphaarsenylkomplexe wurde von **5** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tab. 1–3, Abb. 1, 2). Die Molekülstruktur von **5** im Kristall erwies sich als isostrukturell zu der des Diphosphenanalogen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}[\text{Cr(CO)}_5]=\text{P}-\text{Ar}$  (**6**)<sup>9</sup>. So zeigt **5** das Bild eines Übergangsmetallsubstituierten Phosphaarsens mit freier  $\text{As}=\text{P}$ -Doppelbindung, in dem ein  $\text{Cr(CO)}_5$ -Fragment an das freie Elektronenpaar des trigonal-planaren Arsenatoms koordiniert ist. Der Abstand  $\text{As}-\text{P}$  [ $2.155(1)$  Å] ist gegenüber dem in  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}-\text{As}=\text{P}-\text{Ar}$  [ $2.124(2)$  Å]<sup>2)</sup> nur unwesentlich aufgeweitet und unterstreicht den Doppelbindungscharakter. Die Summe der Kovalenzradien für Phosphor und Arsen in einer  $\text{As}=\text{P}$ -Doppelbindung wurde zu  $2.11$  Å

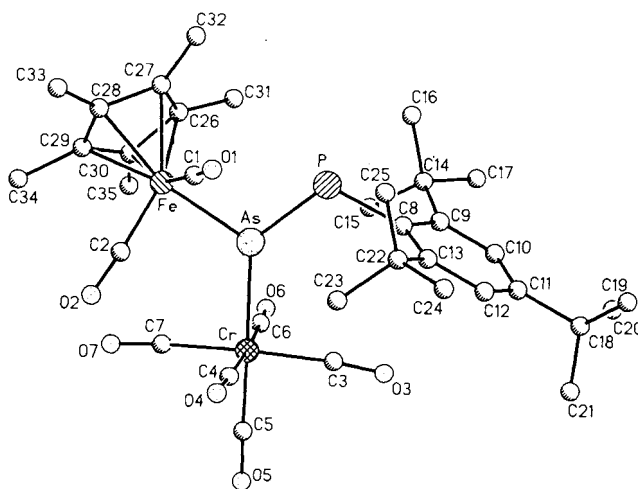


Abb. 1. Molekülstruktur von **5** im Kristall

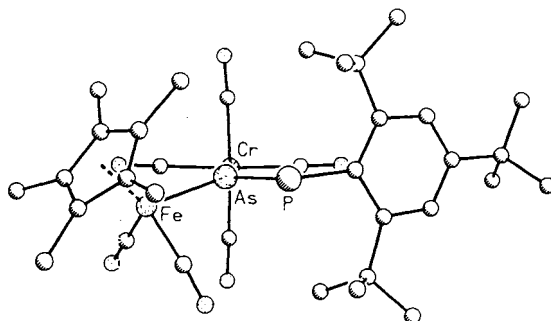
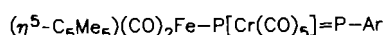
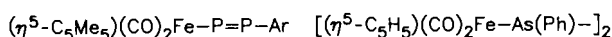


Abb. 2. Seitenansicht in Richtung der Ebene  $\text{Fe}-\text{As}-\text{P}$  von **5**

abgeschätzt<sup>11</sup>). Das Arsenatom bildet die Spitze eines verzerrten Oktaeders, durch dessen Raumanspruch der Winkel Fe–As–P auf 102.2(1)° verkleinert wird. Der entsprechende Winkel Fe–P1–P2 im Diphosphenanalogen **6** beträgt 102.7(1)° und ist deutlich kleiner als jener im freien ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe–P=P–Ar (**7**) [109.8(1)°]<sup>12</sup>). Ebenso gut vergleichbar sind die Winkel As–P–C8 in **5** [112.1(1)°] und P1–P2–C8 in **6** [113.3(1)°]. Der Fe–As-Abstand [2.389(1) Å] ist geringfügig kürzer als jener in ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)<sub>2</sub>Fe–As=C(OSiMe<sub>3</sub>)(tBu) [2.407(1) Å]<sup>13</sup> und liegt zwischen jenen in **8** [2.450(2) Å]<sup>14</sup>, **9** [2.469(6) bzw. 2.472(5) Å]<sup>15</sup> und **10** [2.317(4) bis 2.344(4) Å]<sup>16</sup> bzw. **11** [2.257(2), 2.276(2), 2.359(2) Å]<sup>17</sup> und ist somit als Einfachbindung zu werten.

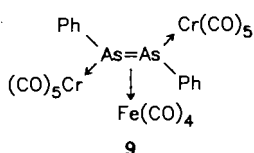


**6**

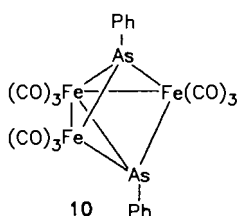


**7**

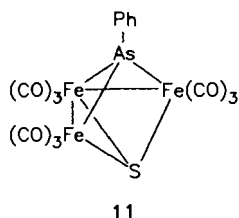
**8**



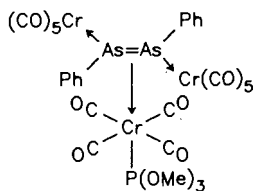
**9**



**10**



**11**



**12**

Die Cr–As-Bindung [2.494(1) Å] ist gegenüber dem berechneten Einfachbindungsabstand Cr<sup>0</sup>–As, der sich aus den Kovalenzradien von Cr(0) [(1.48 Å)<sup>18</sup>] und As (1.21 Å)<sup>19</sup> zu 2.69 Å ergibt, deutlich verkürzt und ist gut vergleichbar mit den Cr–As-Abständen in Ar–As=As[Cr(CO)<sub>5</sub>]-CH-(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [2.454(1) Å]<sup>20</sup> und **12** [2.49(1) Å]<sup>21</sup>. Ähnlich wie in **6** bewirkt die Raumerfüllung des Phosphaarsens in **5**, daß die vier am Cr *cis*-ständigen CO-Liganden regenschirmartig vom As weggebogen sind, was in den Winkeln O3–C3–Cr [173.5(2)°], O7–C7–Cr [175.7(5)°], As–Cr–C3 [92.4(2)°] und As–Cr–C7 [91.7(2)°] zum Ausdruck kommt. Die Atome Fe, As, P2 und C8 liegen nicht in einer Ebene. Das *ipso*-Kohlenstoffatom C8 befindet sich um 0.304 Å über der Ebene aus Fe, As und P, während das Cr-Atom um 0.382 Å darüber liegt. Unter der Ebene Fe, As und P ist der C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Ring angeordnet, wobei für den Abstand Ringmitte–Fe 1.735 Å gemessen werden. Der Arenring ist wannenförmig verzerrt. C8 liegt um 0.07 Å unter der Ebene C9, C10, C12, C13, während C11 nur um 0.022 Å unter dieser Ebene lokalisiert ist. Die daraus resultierenden Interplanarwinkel sind 5.7° bzw. 1.8°. Der Arenring ist wie in **6**

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope atomare Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **5**

	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Fe	3204(1)	565(1)	2982(1)	36(1)*
Cr	6952(1)	936(1)	1805(1)	42(1)*
As	4904(1)	1624(1)	2586(1)	34(1)*
P	4345(1)	3095(1)	3280(1)	38(1)*
O(1)	3465(6)	965(4)	4766(3)	84(2)*
O(2)	4943(5)	-1424(3)	3032(3)	78(2)*
O(3)	8334(4)	2840(4)	2247(3)	82(2)*
O(4)	7676(5)	-304(4)	3424(3)	83(2)*
O(5)	9477(5)	29(6)	994(4)	114(3)*
O(6)	6134(7)	2030(4)	150(3)	102(2)*
O(7)	5876(6)	-1043(4)	1159(3)	90(2)*
C(1)	3387(5)	837(4)	4058(3)	50(2)*
C(2)	4295(5)	-627(4)	2996(3)	48(2)*
C(3)	7757(5)	2161(5)	2108(3)	57(2)*
C(4)	7404(5)	179(5)	2817(4)	54(2)*
C(5)	8496(6)	365(6)	1298(4)	71(2)*
C(6)	6436(6)	1644(5)	785(4)	61(2)*
C(7)	6236(6)	-288(5)	1419(3)	56(2)*
C(8)	5637(4)	3991(3)	3250(3)	34(1)*
C(9)	5743(5)	4820(3)	2615(3)	41(1)*
C(10)	6741(5)	5456(4)	2634(3)	48(2)*
C(11)	7629(5)	5334(4)	3243(3)	48(2)*
C(12)	7476(5)	4577(4)	3875(3)	47(2)*
C(13)	6483(5)	3907(4)	3927(3)	40(1)*
C(14)	4775(5)	5113(4)	1911(3)	48(2)*
C(15)	4884(7)	4220(5)	1254(3)	61(2)*
C(16)	3412(6)	5321(5)	2295(4)	64(2)*
C(17)	5031(8)	6169(5)	1430(4)	71(2)*
C(18)	8740(6)	6051(5)	3245(5)	65(2)*
C(19)	8621(12)	6703(10)	4080(9)	163(7)*
C(20)	8614(11)	6951(9)	2558(8)	140(6)*
C(21)	9956(8)	5362(9)	3246(10)	149(6)*
C(22)	6360(5)	3177(4)	4742(3)	47(2)*
C(23)	6737(6)	1986(4)	4539(4)	57(2)*
C(24)	7245(7)	3459(6)	5422(4)	70(2)*
C(25)	5040(6)	3359(5)	5172(3)	60(2)*
C(26)	1827(5)	1572(4)	2280(4)	51(2)*
C(27)	1284(5)	1286(6)	3079(4)	62(2)*
C(28)	1351(6)	107(6)	3125(5)	69(2)*
C(29)	1923(6)	-279(5)	2370(5)	69(2)*
C(30)	2275(5)	578(5)	1824(4)	57(2)*
C(31)	1858(9)	2691(6)	1859(7)	108(4)*
C(32)	634(9)	2039(10)	3715(6)	126(4)*
C(33)	797(8)	-572(10)	3830(7)	122(5)*
C(34)	2100(10)	-1476(6)	2112(8)	129(5)*
C(35)	2813(8)	547(10)	936(4)	108(4)*

\* Äquivalente isotrope *U* berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen *U<sub>ij</sub>*-Tensors.

orthogonal zur Ebene Fe–As–P orientiert ( $\psi = 90.6^\circ$ ). Die Ebene Fe–As–P bildet mit der Ebene Cr–C7–C3–C5–As einen Winkel von 15.1° (Abb. 2).

Diese Arbeit wurde in anerkannter Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der Fa. BASF AG, Ludwigshafen, unterstützt.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen von 5

Fe-As	2.389 (1)	Fe-C(1)	1.765 (5)
Fe-C(2)	1.767 (5)	Fe-C(26)	2.145 (5)
Fe-C(27)	2.117 (5)	Fe-C(28)	2.098 (6)
Fe-C(29)	2.096 (7)	Fe-C(30)	2.122 (6)
Cr-As	2.494 (1)	Cr-C(3)	1.908 (7)
Cr-C(4)	1.889 (6)	Cr-C(5)	1.845 (6)
Cr-C(6)	1.893 (6)	Cr-C(7)	1.901 (6)
As-P	2.155 (1)	P-C(8)	1.855 (5)
O(1)-C(1)	1.139 (7)	O(2)-C(2)	1.137 (6)
O(3)-C(3)	1.129 (8)	O(4)-C(4)	1.150 (8)
O(5)-C(5)	1.152 (8)	O(6)-C(6)	1.145 (8)
O(7)-C(7)	1.144 (8)	C(8)-C(9)	1.427 (6)
C(8)-C(13)	1.427 (7)	C(9)-C(10)	1.391 (8)
C(9)-C(14)	1.561 (7)	C(10)-C(11)	1.377 (8)
C(11)-C(12)	1.367 (7)	C(11)-C(18)	1.553 (8)
C(12)-C(13)	1.409 (7)	C(13)-C(22)	1.562 (7)

Tab. 3. Ausgewählte Bindungswinkel von 5 ( $^{\circ}$ ) (Cp\* beschreibt die Mitte des Fünfringes)

As-Fe-C(1)	89.2(2)	As-Fe-C(2)	90.5(2)
C(1)-Fe-C(2)	93.1(2)	As-Fe-Cp*	126.5
C(1)-Fe-Cp*	123.4	C(2)-Fe-Cp*	123.9
As-Cr-C(3)	92.4(2)	As-Cr-C(4)	87.0(2)
C(3)-Cr-C(4)	92.0(3)	As-Cr-C(5)	175.7(2)
C(3)-Cr-C(5)	88.1(3)	C(4)-Cr-C(5)	88.7(3)
As-Cr-C(6)	92.0(2)	C(3)-Cr-C(6)	90.9(3)
C(4)-Cr-C(6)	177.0(3)	C(5)-Cr-C(6)	92.2(3)
As-Cr-C(7)	91.7(2)	C(3)-Cr-C(7)	175.3(2)
C(4)-Cr-C(7)	90.7(3)	C(5)-Cr-C(7)	88.0(3)
C(6)-Cr-C(7)	86.5(3)	Fe-As-Cr	125.3(1)
Fe-As-P	102.2(1)	Cr-As-P	131.4(1)
As-P-C(8)	112.1(1)	Fe-C(1)-O(1)	176.1(5)
Fe-C(2)-O(2)	175.9(5)	Cr-C(3)-O(3)	173.5(5)
Cr-C(4)-O(4)	178.4(5)	Cr-C(5)-O(5)	178.0(7)
Cr-C(6)-O(6)	177.1(5)	Cr-C(7)-O(7)	175.7(5)

## Experimenteller Teil

Die Darstellung aller Komplexe sowie die Aufnahme der Spektren erfolgte unter  $N_2$ -Schutzgas in stickstoffgesättigten absolut wasserfreien Lösungsmitteln.  $(\eta^5-C_5H_5)(CO)(PPh_3)Fe-As=P-Ar$  (**2a**)<sup>8)</sup>,  $(\eta^5-C_5H_4Me)(CO)(PPh_3)Fe-As=P-Ar$  (**2b**)<sup>8)</sup>,  $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-As(SiMe_3)_2$ <sup>13)</sup>,  $[(Z)-C_8H_{14}]Cr(CO)_5$ <sup>22)</sup> und Dichlor-(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphan ( $ArPCl_2$ )<sup>23)</sup> wurden nach Literaturangaben erhalten. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich 40–60°C. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 597. —  $^1H$ -,  $^{13}C$ - und  $^{31}P$ -NMR-Spektren: Varian XL 200, Lösungsmittel  $C_6D_6$ . — Massenspektren: Varian MAT 312. — Molmassen: Osmometrisch, Fa. Analytische Laboratorien, Elbach. — Schmelzpunkte: Bestimmungsapparat der Fa. Brandt, unkorrigiert.

### Darstellung der Komplexe

$Cp(CO)(PPh_3)Fe-As[Cr(CO)_5]=P-Ar$  (**3a**): Eine Lösung von 1.32 g (6.0 mmol)  $Cr(CO)_6$  und 10 ml (Z)-Cycloocten in 250 ml Petrolether wird bei 20°C 5 h mit UV-Licht bestrahlt. 90 ml dieser Lösung von  $[(Z)-C_8H_{14}]Cr(CO)_5$  (2.16 mmol) werden bei 20°C zu einer Lösung von 1.59 g (2.08 mmol) **2a** in 20 ml THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 1 h gerührt, wobei es sich dunkelrot färbt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in 80 ml Ether aufgenommen und die Lösung filtriert.

Der auf der Fritte gesammelte dunkelrote Feststoff wird mit ca. 5 ml Ether gewaschen und getrocknet, wobei 0.64 g **3a** erhalten werden. Die etherische Mutterlauge wird auf etwa 40 ml konzentriert. Bei  $-28^{\circ}C$  kristallisieren weitere 0.45 g **3a** aus. Ausb. 1.09 g (55%), Schmp.  $156^{\circ}C$ . — IR (Nujol): 2051  $cm^{-1}$  st, 1974 st, 1950 sst, 1919 sst, 1895 sst [ $\nu(CO)$ ], 1589 s [ $\nu(C=C)$ ], 1239 s, 1126 s, 1095 s, 1030 s, 1012 s, 923 s, 828 s, 751 s, 742 s, 695 s, 668 m, 655 m. — IR (Cyclopentan): 2054  $cm^{-1}$  st, 1976 m, 1937 sst, 1931 sst, 1924 sst [ $\nu[Cr(CO)_5]$ ], 1962 sst [ $\nu[Fe(CO)]$ ]. —  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.23$  (s, 9H, *p-tBu*), 1.46 (s, 9H, *o-tBu*), 1.65 (s, 9H, *o-tBu*), 4.55 (d,  $^3J_{PH} = 1.8$  Hz, 5H,  $C_5H_5$ ), 7.05 und 7.37 (m, 15H, Ph), 7.59 (s, 2H, *m-Aryl-H*). —  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 31.5$  [s, *p-C(CH\_3)\_3*], 33.8 und 33.9 [s, *o-C(CH\_3)\_3*], 35.1 [s, *p-C(CH\_3)\_3*], 38.6 und 38.9 [s, *o-C(CH\_3)\_3*], 83.7 (s,  $C_5H_5$ ), 122.9 s, 123.3 s, 130.6 s, 133.7 (d,  $J_{PC} = 9.4$  Hz), 149.4 (d,  $J_{PC} = 7.5$  Hz), 150.2 s (*Aryl-C* und *Phenyl-C*), 217.5 (d,  $^3J_{PC} = 3.2$  Hz) und 226.8 [s,  $Cr(CO)$ ], 218.7 [d,  $^2J_{PC} = 31.4$  Hz,  $Fe(CO)$ ]. —  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 71.0$  (d,  $^3J_{PP} = 15.5$  Hz,  $PPh_3$ ), 608.7 (d,  $^3J_{PP} = 15.5$  Hz, As = P).

$C_{47}H_{49}AsCrFeO_6P_2$  (954.7)

Ber. C 59.13 H 5.18 Cr 5.45 Fe 5.85

Gef. C 59.10 H 5.23 Cr 5.53 Fe 5.92

Molmasse 932 (osmometr. in  $C_6H_6$ )

$(C_5H_4Me)(CO)(PPh_3)Fe-As[Cr(CO)_5]=P-Ar$  (**3b**): Analog zur Darstellung von **3a** werden bei der Umsetzung von 1.86 g (2.39 mmol) **2b** mit 100 ml der Petroletherlösung von  $[(Z)-C_8H_{14}]Cr(CO)_5$  (2.40 mmol) 1.18 g (51%) dunkelrotes **3b** vom Schmp.  $153^{\circ}C$  erhalten. — IR (Nujol): 2051  $cm^{-1}$  st, 1974 m, 1956 sst, 1943 sst, 1931 sst, 1926 sst, 1899 sst [ $\nu(CO)$ ], 1586 s [ $\nu(C=C)$ ], 1091 s, 1030 s, 829 s, 748 s, 702 s, 670 s, 652 m, 551 m, 535 m. — IR (Cyclopentan): 2054  $cm^{-1}$  st, 1975 m, 1943 Sch, 1935 sst, 1928 sst, 1922 sst [ $\nu[Cr(CO)_5]$ ], 1958 sst, [ $\nu[Fe(CO)]$ ]. —  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.25$  (s, 9H, *p-tBu*), 1.46 (s, 9H, *o-tBu*), 1.61 (s, 3H, *Cp-CH\_3*), 1.67 (s, 9H, *o-tBu*), 3.46 (m, 1H), 4.55 (m, 1H), 4.73 (m, 1H), 5.70 (m, 1H,  $C_5H_5$ ), 7.06 und 7.44 (m, 15H, Ph), 7.59 (s, 2H, *m-Aryl-H*). —  $^{13}C\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 12.7$  (s, *Cp-CH\_3*), 31.49 [s, *p-C(CH\_3)\_3*], 33.8 und 33.9 [s, *o-C(CH\_3)\_3*], 35.15 [s, *p-C(CH\_3)\_3*], 38.6 und 39.0 [s, *o-C(CH\_3)\_3*], 80.6 s, 82.3 s, 85.3 (d,  $J_{PC} = 12.5$  Hz), 86.3 (s,  $C_4H_4C-CH_3$ ), 99.3 (s,  $C_4H_4C-CH_3$ ), 122.9 s, 123.1 s, 130.5 s, 133.9 (d,  $J_{PC} = 9.7$  Hz), 135.1 s, 135.9 s, 149.6 s, 150.1 s (*Phenyl-* und *Aryl-C*), 217.4 (d,  $^3J_{PC} = 3.2$  Hz) und 226.8 [s,  $Cr(CO)$ ], 219.3 [d,  $^2J_{PC} = 29.9$  Hz,  $Fe(CO)$ ]. —  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR:  $\delta = 70.80$  (d,  $^3J_{PP} = 14.6$  Hz,  $PPh_3$ ), 607.4 (d,  $^3J_{PP} = 14.6$  Hz, As = P).

$C_{48}H_{51}AsCrFeO_6P_2$  (968.7)

Ber. C 59.51 H 5.32 Cr 5.37 Fe 5.77

Gef. C 59.52 H 5.43 Cr 5.29 Fe 5.83

Molmasse 943 (osmometr. in  $C_6H_6$ )

*Pentacarbonyl[dicarbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)eisen]- $\mu$ -{[(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)phosphiniden]arsino-As}chrom* (**5**): Zu einer Lösung von 1.37 g (2.92 mmol)  $(\eta^5-C_5Me_5)(CO)_2Fe-As(SiMe_3)_2$  in 25 ml THF werden bei 0°C 1.01 g (2.92 mmol) festes  $ArPCl_2$  gegeben. Das Gemisch wird 7 h bei 20°C gerührt und sodann mit 150 ml einer photochemisch frisch bereiteten Lösung von  $[(Z)-C_8H_{14}]Cr(CO)_5$  (3.60 mmol) in Petrolether versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei 20°C gerührt und danach i. Vak. zur Trockene eingengt. Der rotbraune Rückstand wird an Aluminiumoxid (Alumina Woelm TSC, Säule: 20 cm  $\times$  3 cm) chromatographiert. Dabei wird zunächst mit Petrolether entwickelt, wobei sich eine orangefelbe, eine grüne und eine rote Zone bilden. Die orangefelbe Zone wird mit Petrolether eluiert und enthält als Hauptbestandteil  $Ar-P=P-Ar$  ( $\delta^{31}P = 494$ , Lit.<sup>24)</sup> 493). Die folgende grüne Zone wird ebenfalls mit Petrolether eluiert, bevor die Eluierung mit Petrolether/Ether (5:1) fortgesetzt wird. Dabei wird

zunächst rotbraunes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  abgetrennt. Hierauf folgt eine leuchtend rote Fraktion, aus der rotes kristallines **5** durch Umkristallisieren des festen Rückstandes aus Ether bei 4°C gewonnen wird (0.41 g, 18%), Schmp. 171°C. — IR (Nujol): 2055  $\text{cm}^{-1}$  sst, 2013 sst, 1974 sst, 1944 sst, 1926 sst, 1914 sst  $[\nu(\text{CO})]$ , 1595 s  $[\nu(\text{C}=\text{C})]$ , 1035 s, 724 s, 648 m. — IR (Cyclopentan): 2060  $\text{cm}^{-1}$  st, 1986 s, 1947 sst, 1937 st, 1924 st  $\{\nu[\text{Cr}(\text{CO})_5]\}$ , 2016 st, 1971 st  $\{\nu[\text{Fe}(\text{CO})_2]\}$ . —  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 1.38$  (s, 9H, *p-t*Bu), 1.50 (s, 15H,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 1.66 und 1.67 (s, 18H, *o-t*Bu), 7.59 (d,  $^4J_{\text{PH}} = 1.2$  Hz, m-Aryl-H). —  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 10.0$  [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 31.4 [s, *p-C*( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 33.2 und 33.4 [s, *o-C*( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 35.2 [s, *p-C*( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 38.9 [s, *o-C*( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 97.4 [s,  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$ ], 122.7 s, 151.1 s, 151.4 s (Aryl-C), 214.5 [d,  $^3J_{\text{PC}} = 8.6$  Hz,  $\text{Fe}(\text{CO})$ ], 216.1 [d,  $^3J_{\text{PC}} = 5.0$  Hz,  $\text{Cr}(\text{CO})$ ] und 222.3 [s,  $\text{Cr}(\text{CO})$ ]. —  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 628.8$  s. — MS/EI (70 eV, 70°C):  $m/z = 791$  ( $\text{M}^+$ ), 707 ( $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ ), 623 ( $\text{M}^+ - 6 \text{CO}$ ), 595 ( $\text{M}^+ - 7 \text{CO}$ ), 543 ( $\text{M}^+ - 7 \text{CO} - \text{Cr}$ ), 486 ( $\text{M}^+ - 7 \text{CO} - \text{Cr} - t\text{Bu}$ ), 191 ( $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}^+$ ), 57 ( $t\text{Bu}^+$ ).

$\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{AsCrFeO}_7\text{P}$  (790.5)

Ber. C 53.17 H 5.62 Cr 6.58 Fe 7.06

Gef. C 53.08 H 5.76 Cr 6.62 Fe 7.38

**Röntgenstrukturanalyse von 5:** Ein Kristall mit den Dimensionen  $0.51 \times 0.43 \times 0.38$  mm wurde in einer Glaskapillare unter Inertgas eingeschmolzen. Die Zelldimensionen aus 25 zentrierten Reflexen wurden auf einem Nicolet-R3mV-Vierkreisdiffraktometer bestimmt:  $a = 10.563(3)$ ,  $b = 12.400(4)$ ,  $c = 15.765(4)$  Å,  $\alpha = 88.60(2)$ ,  $\beta = 86.53(2)$ ,  $\gamma = 83.33(2)^\circ$ ,  $V = 2047(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $d_{\text{ber.}} = 1.29$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 1.49$  mm<sup>-1</sup>. Die Datensammlung mit Graphit-monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung mit der  $\omega$ -scan-Technik erfolgte bei Raumtemperatur bis  $2\theta_{\text{max}} = 50^\circ$ . 7752 unabhängige Intensitäten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur unterworfen, bei der der interne R-Wert von 360  $\Psi$ -scan-Daten von 9.0 auf 3.1% gesenkt wurde, die maximale/minimale Transmission betrug 1.0/0.59. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson-Methoden sowie anschließenden Fourier-Synthesen. 6235 beobachtete Intensitäten [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ] dienen der Strukturverfeinerung in der vollen Matrix (480 Parameter), bei der alle Nicht-Wasserstoffatome anisotrop gerechnet wurden, die Wasserstoffe isotrop als starre Gruppen (C—H 0.96 Å, H—C—H 109.5° bzw. C—C—H 120°) mit gleichen Temperaturfaktoren für die jeweiligen Methylgruppen. Die Wasserstoffe an C19 und C34 sind fehlgeordnet, die Fehlordnung konnte jedoch nicht aufgelöst werden. Ein isotroper Extinktionsparameter für  $F_c^* = F_c$  ( $1 - 0.0001 \times G \times F_c^2 / \sin \theta$ ) verfeinerte für  $G = 1.45 \times 10^{-3}$ ,  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.062$ ,  $w^{-1} = (\sigma^2(F_o) + 4 \times 10^{-3} \times F_o^2)$ . Die maximale Restelektronendichte betrug 1.91 e/Å<sup>3</sup> in 1/0.5/0.

CAS-Registry-Nummern

**2a:** 112681-56-8 / **2b:** 112681-57-9 / **3a:** 114581-48-5 / **3b:** 114581-49-6 / **5:** 114581-50-9 /  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ : 13007-92-6 /  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{-FeAs}(\text{SiMe}_3)_2$ : 112681-58-0 / 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>PCl<sub>2</sub>: 79074-00-3 /  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$ : 35344-11-7 / 2,4,6-*t*Bu<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>P = PC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>Bu<sub>3</sub>*t*-2,4,6: 79073-99-7 /  $[(Z)\text{-C}_8\text{H}_{14}]\text{Cr}(\text{CO})_5$ : 92889-73-1 /  $(Z)\text{-C}_8\text{H}_{14}$ : 931-87-3

<sup>1)</sup> Röntgenstrukturanalyse.

<sup>2)</sup> A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 881.

<sup>3)</sup> A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1983) 5506.

<sup>4)</sup> J. Escudie, C. Couret, H. Ranaivonjatovo, J. G. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3625.

<sup>5)</sup> C. N. Smit, M. Nemansky, F. Bickelhaupt, X Intern. Conf. on Phosphorus Chem., Bonn 1986, Abstract of Posters, B-53.

<sup>6)</sup> V. D. Romanenko, E. O. Klebanski, L. N. Markovski, *Zh. Obshch. Khim.* **55** (1985) 2141.

<sup>7)</sup> P. Jutzi, U. Meyer, *J. Organomet. Chem.* **326** (1987) C6.

<sup>8)</sup> L. Weber, D. Bungardt, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **121** (1988) 853.

<sup>9)</sup> L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **121** (1988) 853.

<sup>10)</sup> L. Weber, D. Bungardt, unveröffentlichte Ergebnisse.

<sup>11)</sup> L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Edn, Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.

<sup>12)</sup> L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt, R. Boese, *Organometallics* **6** (1987) 110.

<sup>13)</sup> L. Weber, G. Meine, R. Boese, D. Bungardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **549** (1987) 73.

<sup>14)</sup> A. L. Rheingold, M. J. Foley, J. P. Sullivan, *Organometallics* **1** (1982) 1429.

<sup>15)</sup> H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, I. Jibril, O. Orama, *Z. Naturforsch., Teil B.* **41** (1986) 191.

<sup>16)</sup> G. Huttner, G. Mohr, A. Frank, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **118** (1976) C73.

<sup>17)</sup> A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **234** (1982) 337.

<sup>18)</sup> F. A. Cotton, D. C. Richardson, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1851.

<sup>19)</sup> L. Pauling, *Grundlagen der Chemie*, S. 170, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

<sup>20)</sup> A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 978.

<sup>21)</sup> G. Huttner, I. Jibril, *Angew. Chem.* **96** (1984) 709; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 740.

<sup>22)</sup> F.-W. Grevels, V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 681.

<sup>23)</sup> K. Issleib, H. Schmidt, C. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **488** (1982) 75.

<sup>24)</sup> A. H. Cowley, J. E. Kilduff, T. H. Newman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5820.

[45/88]