

Journal of Organometallic Chemistry, 387 (1990) C21–C24
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20799PC

Preliminary communication

Ferrocene mit einem Pentaarsacyclopentadienyl-Liganden

O.J. Scherer *, Christof Blath und Gotthelf Wolmershäuser *

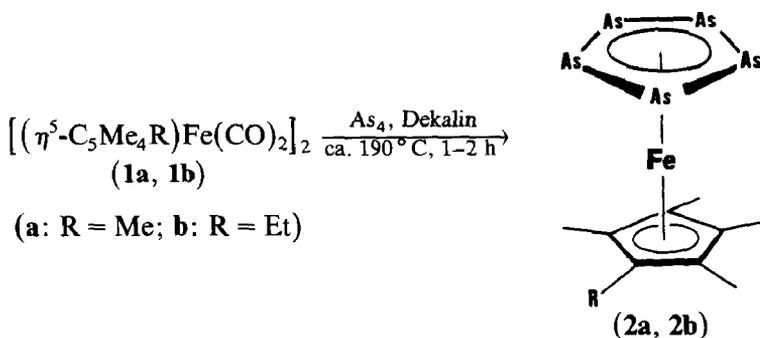
*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse,
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Februar 1990)

Abstract

Thermolysis of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**1a**: R = Me, **1b**: R = Et) with yellow arsenic, As_4 , gives the sandwich complexes $[(\eta^5\text{-As}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})]$ (**2a**: R = Me, **2b**: R = Et) with a pentaarsacyclopentadienyl ligand. In a stacking reaction **2a** forms the triple-decker sandwich cation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]\text{PF}_6$ (**3**) with 30 valence electrons. **2b** and **3** have been characterized by X-ray diffraction studies.

Im Gegensatz zu den kürzlich synthetisierten Tripeldecker-Sandwichkomplexen mit verzerrtem [1a] und unverzerrtem [1b,1c] cyclo- As_5 -Mitteldeck sind klassische Sandwichkomplexe mit einem Pentaarsacyclopentadienyl-Liganden (cyclo- As_5^- als 6π -Elektronendonator) unbekannt. Ihre Synthese gelingt durch Thermolyse von gelbem Arsen, As_4 , und den Zweikernkomplexen **1**.



Die an Luft handhabbaren Pentaarsaferrocene **2** sind in Substanz (verschlossener Kolben, Inertgas, Tageslicht) wochenlang stabil. **2a** bildet nach der Sublimation bei

* Röntgenstrukturanalysen.

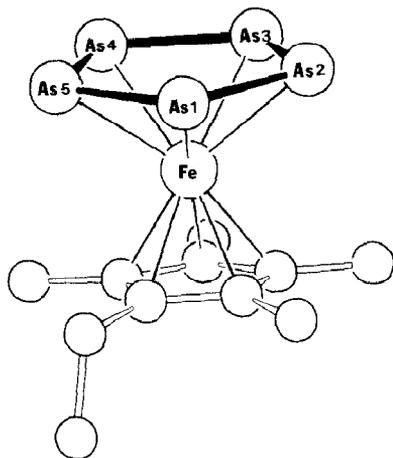


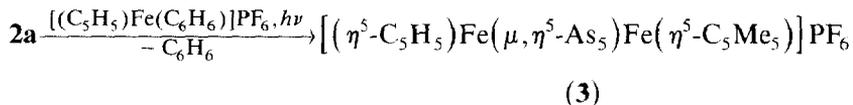
Fig. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). As1–As2 2.319(2), As2–As3 2.315(2), As3–As4 2.312(2), As4–As5 2.313(2), As5–As1 2.319(2), Fe–As 2.494(2)–2.507(2), $\bar{d}(\text{Fe–As})$ 2.50, Fe–C 2.082(9)–2.123(9), $\bar{d}(\text{Fe–C})$ 2.10, Fe–As_{5(centr.)} 1.54, Fe–Cp'_(centr.) 1.715, As–As–As 107.8(1)–108.3(1), Winkelsumme 539.9, As–Fe–As 55.0(1)–55.3(1), Mittelwert 55.2, As–As–Fe 62.1(1)–62.7(1), Mittelwert 62.4, As_{5(centr.)}–Fe–Cp'_(centr.) 179.9. Cp' = $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$.

110–130 °C/0.1 mbar (schwarzgrünes **2b** zersetzt sich dabei ab ca. 50 °C) olivgrüne Kristalle. **2a**, **2b** sind in Dichlormethan sehr gut, in Benzol sowie Toluol gut und in Pentan mässig löslich, wobei nach wenigen Stunden allmählich Zersetzung beginnt.

Die Kristallstrukturanalyse [2*] von **2b** (Fig. 1) zeigt, dass die Fünfringe planar und parallel zueinander angeordnet sind. Wie beim Pentaphosphaferrocen [$(\eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})$] (**4**) [3a] und Decamethylferrocen [**4**] sind auch bei **2b** die beiden Fünfringe gestaffelt zueinander angeordnet. Die Abstände vom Eisen zu den Fünfringzentren sind bei **2b** und dessen Phosphor-Analogen **4** [3a] nahezu gleich (Fe–E_{5(centr.)}: **2b** (E = As)/4 (E = P) = 1.54/1.53; (Fe–Cp'_(centr.): **2b**/4 = 1.715/1.71). Mit 2.32 Å liegt $\bar{d}(\text{As–As})$ im Erwartungsbereich.

Aufstockung von **2a** zum kationischen Tripeldecker-Sandwichkomplex **3**

Überträgt man das für die Synthese des 30VE-Tripeldeckerkomplexes [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu, \eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{PF}_6$] (**5**) [3b] angewandte Aufstockungsverfahren auf das Pentaarsaferrocen **2a**, dann entsteht auch hier in guter Ausbeute das zu **5** analoge 30VE-Tripeldeckerkation **3** mit cyclo-As₅-Mitteldeck.



Die kurzzeitig an Luft handhabbaren schwarzen Kristalle **3** sind unlöslich in Pentan, Benzol und Toluol, gut löslich in Dichlormethan (dunkelgrüne Lösung, die sich allmählich zersetzt).

Auch bei **3** zeigt die Kristallstrukturanalyse [2*], dass, wie beim Phosphor-Analogen **5** [3b], die Fünfringe planar und parallel sowie ekliptisch bzw. gestaffelt in bezug auf das cyclo-As₅-Mitteldeck zueinander angeordnet sind (Fig. 2). Beim

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

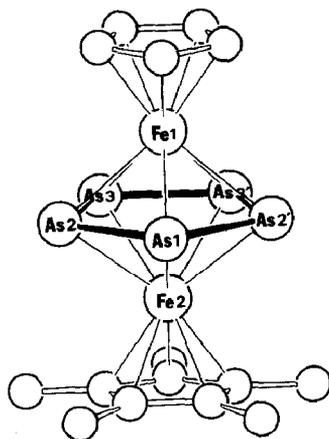


Fig. 2. Struktur von **3** (Kation) im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). As1–As2 2.333(2), As2–As3 2.327(3), As3–As3' 2.319(4), Fe1–Fe2 3.074(3), Fe1–As 2.496(2)–2.509(3), Fe2–As 2.508(2)–2.516(3), Fe1–C 2.054(20)–2.062(12), Fe2–C 2.093(12)–2.100(11), Fe1/Fe2–As_{5(centr.)} 1.53/1.54, Fe1–Cp_(centr.) 1.68, Fe2–Cp_(centr.) 1.71, As2–As1–As2' 107.6(1), As1–As2–As3 108.1(1), As2–As3–As3' 108.1(1), Winkelsumme 540.0, Fe1–As–Fe2 75.6(1)–75.7(1), Fe1–As_{5(centr.)}–Fe2 179.6, Cp/Cp_(centr.)–Fe1/Fe2–As_{5(centr.)} 178.5/178.5. Cp = η^5 -C₅H₅, Cp* = η^5 -C₅Me₅.

Vergleich von **2b** mit **3** fällt auf, dass durch das Aufstocken mit einem CpFe-Fragment die vergleichbaren Abstände (As–As, Fe–As, Fe–As_{5(centr.)}, Fe–Cp_(centr.)) nahezu unverändert sind. Vergleicht man dagegen den kationischen 30VE-Tripeldeckerkomplex **3** mit dem ungeladenen 27VE-Tripeldecker $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Cr}]_2(\mu, \eta^5\text{-As}_5)\}$ (**6**) [1c], dann zeigt sich, dass bei **6** der Cr–Cr-Abstand (2.773(2) Å) wesentlich kürzer als $d(\text{Fe–Fe})$ bei **3** (3.074(3) Å; 3.043(2) Å bei **5** [3b]) ist und $\bar{d}(\text{As–As})$ deutlich zunimmt (**6**: 2.42 Å, **3**: 2.33 Å). **3** und **6** haben als Mitteldeck ein reguläres Arsen-Fünfeck. Sie unterscheiden sich dadurch vom Tripeldecker $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}]_2(\mu, \eta^3, \eta^2\text{-As}_5)\}$ [1a], dessen Mitteldeck durch Jahn–Teller-Effekte [5] deutlich verzerrt ist. Das Kation von **3** weist die Punktsymmetrie *m*, das Anion die Punktsymmetrie 2 auf.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln und unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Sandwichkomplexe 2. **2a** [2b]: Zu einer frisch hergestellten Lösung von ca. 3 g As₄ (10 mmol) in 400 ml siedendem Dekalin gibt man 700 mg (1.42 mmol) **1a** [6] (900 mg (1.72 mmol) **1b**) und rührt 1–2 h unter Rückfluss (IR-Kontrolle). Nach Abkühlen im Eisbad filtriert (D₃-Fritte) man die Reaktionslösung und entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum. Der Rückstand wird mit ca. 30 ml Hexan und ca. 5 g Kieselgel (Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölpumpenvak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule: 20 × 1.5 cm) wird mit Hexan eine dunkelgrüne Fraktion eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels 170 mg (11%) **2a** (240 mg (12%) **2b**) ergibt. **2a**. Gef. C, 21.30; H, 2.61, C₁₀H₁₅As₅Fe (565.7) ber.: C, 21.23; H, 2.67%. EI-MS (70 eV, 79°C): *m/z* 566 (88%, M⁺), 416 (87%, M⁺–As₂), 300 (46%, As₄⁺) sowie weitere Linien. **2b**. Gef.: C, 22.90; H, 2.72. C₁₁H₁₇As₅Fe (579.7) ber.: C, 22.79; H, 2.96%. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆, 293 K, TMS int.): **2a** [2b]. δ 1.08 (s, 15H) (1.11 und 1.07 (s, 6H), 1.66 (q, 2H), 0.36 (t, 3H) ppm, ³J(HH) 7.6 Hz).

Tripeldecker **3**: Eine Lösung von 70 mg (0.124 mmol) **2a** und 49 mg (0.145 mmol) $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_6)]\text{PF}_6$ in 40 ml CH_2Cl_2 wird in einem Schlenk-Rohr mit interner Wasserkühlung unter magnetischem Rühren 4 h mit sichtbarem Licht (500 W-Wolfram-Lampe, 10 cm Abstand) bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum verbleibt ein dunkelgrünes Pulver, das mit 2×10 ml Toluol gewaschen wird. Ausb. 70 mg (68%). Einkristalle erhält man durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei ca. -18°C . **3**: Gef.: C, 21.80; H, 2.50. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{As}_5\text{F}_6\text{Fe}_2\text{P}$ (831.6) ber.: C, 21.66; H, 2.42%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ 0.89 (s, 15H), 2.94 (s, 5H). EI-MS (70 eV, 195°C): m/z 566 (89%, $M^+ - \text{CpFe} \hat{=} \mathbf{2a}^+$), 416 (87%, $\text{Cp}^*\text{FeAs}_3^+$), 300 (89%, As_4^+), 225 (43%, As_3^+), 150 (80%, As_2^+) 121 (100%, CpFe^+), 75 (32%, As^+) sowie weitere Linien.

Dank. Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln.

Literatur und Bemerkungen

- (a) A.L. Rheingold, M.J. Foley und P.J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4727; (b) O.J. Scherer, W. Wiedemann und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) C11; (c) O.J. Scherer, W. Wiedemann und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 3.
- 2b** kristallisiert monoklin, $P2_1/n$, a 8.310(1), b 14.957(2), c 13.530(1) Å, β 103.80(1)°, $Z = 4$. 2386 unabhängige Reflexe ($1.5^\circ < \theta < 25^\circ$), davon 1751 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$. 172 Parameter, $R(R_w) = 0.041(0.042)$. **3** kristallisiert orthorhombisch, $Pbca$, a 11.551(1), b 13.069(1), c 15.008(1) Å, $Z = 4$. 1866 unabhängige Reflexe ($1.5^\circ < \theta < 25^\circ$), davon 1225 beobachtet mit $I \geq 2\sigma(I)$. 154 Parameter, $R(R_w) = 0.058(0.057)$. Messungen auf Enraf-Nonius, CAD4-Diffraktometer, 298 K. Mo- K_α -Strahlung. Strukturlösung (SHELXS-86), Verfeinerung (SHELX-76). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54297, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- (a) O.J. Scherer, T. Brück und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 935; (b) O.J. Scherer, T. Brück und G. Wolmershäuser, *ibid.*, 122 (1989) 2049.
- D.P. Freyberg, J.L. Robbins, K.N. Raymond und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 892.
- Theoretische Studien: (a) W. Tremel, R. Hoffmann und M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2030; (b) E.D. Jemmis und A.C. Reddy, *Organometallics*, 7 (1988) 1561.
- D. Catheline und D. Astruc, *Organometallics*, 3 (1984) 1094.