

Journal of Organometallic Chemistry, 409 (1991) C15–C18
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21834PC

Preliminary communication

$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Ru}\}_3\text{Ru}(\eta^3\text{-As}_3)(\mu_3, \eta^3\text{-As}_3)(\mu_3\text{-As})_3]$,
 arsenreiche Vierkerncluster †

Otto J. Scherer *, Christof Blath, Gert Heckmann †† und Gotthelf Wolmershäuser ††

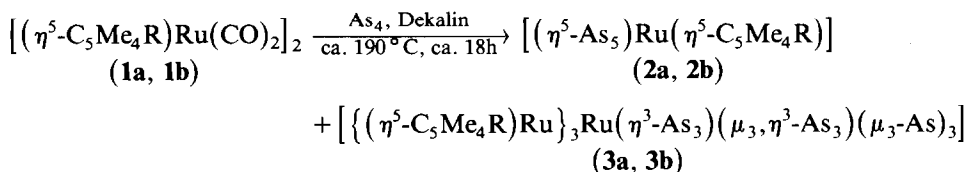
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)

(Eingegangen den 26 Februar 1991)

Abstract

The interaction of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$ (**1a**: R = Me, **1b**: R = Et) with yellow arsenic, As₄, affords besides the pentaarsaruthenocenes $[(\eta^5\text{-As}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})]$ (**2a**, **2b**) the tetranuclear clusters $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Ru}\}_3\text{Ru}(\eta^3\text{-As}_3)(\mu_3, \eta^3\text{-As}_3)(\mu_3\text{-As})_3]$ (**3a**, **3b**). The structure of **2b** and **3b** has been elucidated by X-ray analysis.

Unter der Vielzahl von Komplexen mit As_n-Liganden weist bislang neben cyclischem and acyclischem As₄ cyclo-As₃ die größte Koordinationsvielfalt auf [1]. Im Gegensatz [2] zur Reaktion von gelbem Arsen, As₄, mit $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ bilden sich bei der analogen Umsetzung mit **1** neben den Pentaarsaruthenocenen **2** noch zusätzlich die Vierkerncluster **3**.



(a: R = Me, b: R = Et)

Die an Luft handhabbaren Pentaarsaruthenocene **2** (sie sind noch stabiler als die analogen Pentaarsaferrocene **4** [2]) bilden orangefarbene, **3a**, **3b** luftempfindliche (vor allem in Lösung) rotbraune Kristalle, die in Pentan mäßig, in Benzol and Toluol gut sowie in Dichlormethan sehr gut löslich sind.

Die ¹H-NMR-Daten können Tabelle 1 entnommen werden. Die Kristallstrukturanalyse [3*] von **2b** (Fig. 1) unterscheidet sich von der des $[(\eta^5\text{-As}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-$

† Professor Paul Binger zum 60. Geburtstag gewidmet.

†† Röntgenstrukturanalysen.

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

Tabelle 1

¹H-NMR-Daten der Komplexe **2** und **3** (C₆D₆, TMS int., δ in ppm, *J* in Hz)

	2a	2b	3a	3b
δ CH ₃	1.17(s)	1.20(s), 1.23(s)	1.87(s)	1.95(s), 1.91(s)
δ C ₂ H ₅		1.60(q), 0.48(t) ³ <i>J</i> (HH) = 7.6		2.48(q), 0.94(t) ³ <i>J</i> (HH) = 7.6

C₅Me₄Et]) (**4**) [2] vor allem dadurch, daß wie bei den Decamethylmetallocenen [4] und den gemischten Sandwichkomplexen mit cyclo-P₅-Ligand [5] beim Übergang von Fe zu Ru die gestaffelte Anordnung der beiden Fünfringe in eine nahezu ekliptische (Fig. 1) übergeht. Während bei **2b** und **4** $\bar{d}(\text{As}-\text{As})$ mit 2.32 Å identisch ist, vergrößert sich beim Übergang von **4** zu **2b** der Abstand zwischen den beiden, parallel angeordneten Fünfringdecks um 0.24 Å (3.49 bei **2b** und 3.25 Å bei **4** [2]).

Röntgenstrukturanalytisch [3*] findet man für das Gerüst von **3b** ein gestauchtes Ru₄-“Tetraeder” (Fig. 2), bei dem die Kanten einer Dreiecksfläche geöffnet und die verbleibenden drei anderen Flächen μ_3 -As überkappt sind. Während die von sechs As-Atomen umgebene Ru₄-Pyramiden spitze gleichzeitig Bestandteil eines RuAs₃-Tetrahedrans (Ru4, As7–9) ist, wird die Pyramidenbasis (Ru1–3) zusätzlich von einer As₃-Scheibe (As1,4,6) überbrückt. Das Clustergerüst kann alternativ auch formal von einem As₆-Prisma (Fig. 2; As1,2, As3,4, As5,6; vgl. dazu Lit. [1]) abgeleitet werden, bei dem alle Rechtecksflächen durch ein 13 VE-Cp'/Ru-Fragment und eine Dreiecksfläche durch ein 11 VE-RuAs₃-Fragment überkappt sind, wodurch sich sechs der neun As-As-Prismankanten (vgl. As ··· As in Fig. 2) öffnen und durch Knüpfung von drei Ru–Ru-Bindungen die Ru₄-Pyramide aufgespannt wird.

Vergleicht man den beim [Co₄(μ_3, η^3 -As₃)(μ_3 -As)₃(PPh₃)₄] (**5**) [6], dessen cyclo-As₃-Ligand mit einer Dreiecksfläche des Co₄-Tetrahedrans ein Oktaeder bildet,

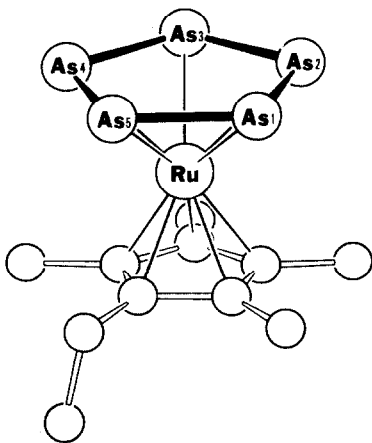


Fig. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). As1–As2 2.312(3), As2–As3 2.310(3), As3–As4 2.325(3), As4–As5 2.311(3), As5–As1 2.316(3), Ru–As 2.560(2)–2.572(2), $\bar{d}(\text{Ru}-\text{As})$ 2.57, Ru–C 2.179(13)–2.236(14), $\bar{d}(\text{Ru}-\text{C})$ 2.21, Ru–As_{5(centr.)} 1.65, Ru–Cp'_(centr.) 1.84, As–As–As 107.9(1)–108.1(1), Winkelsumme 540.0, As–Ru–As 53.5(1)–53.9(1), Mittelwert 53.7, As–As–Ru 62.8(1)–63.5(1), Mittelwert 63.2, As_{5(centr.)}–Ru–Cp'_(centr.) 178.6. Cp' = η^5 -C₅Me₄Et.

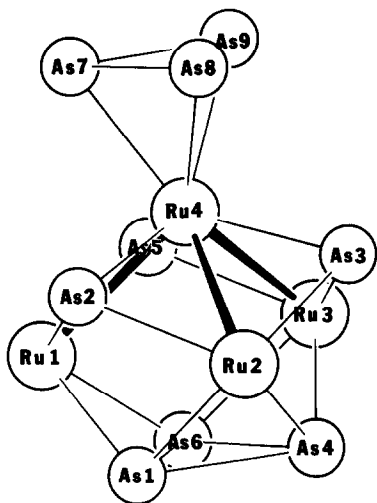


Fig. 2. Struktur von **3b** im Kristall (Cp'-Liganden wegen besserer Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). Ru4–Ru1,2,3,2.901(4)–2.908(4), Ru4–As7,8,9,2.521(5)–2.536(5), Ru4–As2,3,5 2.346(5)–2.363(4), Ru1,2–As2|Ru2,3–As3|Ru3,1–As5 2.481(4)–2.493(4), Ru1–As1,6|Ru2–As1,4|Ru3–As4,6 2.493(4)–2.510(4), As7–As8|As8–As9|As9–As7 2.310(7)–2.329(7), As1–As4|As4–As6|As6–As1 2.557(5)–2.575(5). As1···As2|As4···As3|As6···As5 2.710(5)–2.750(5), Ru1–Ru4–Ru2|Ru2–Ru4–Ru3|Ru3–Ru4–Ru1 83.4(1)–84.2(1). Cp' = η^5 -C₅Me₄Et.

gefundenen As–As-Abstand von 2,463 (2) Å mit den Bindungslängen bei **3b**, dann ist in den nahezu gleichseitigen As-Dreiecken $\bar{d}(\text{As–As})$ im RuAs₃-Tetrahedranteil auf 2,32 Å verkürzt, während für das Dreieck As1,4,6 dieser Mittelwert auf den ungewöhnlich großen Abstand von 2,57 Å anwächst. Mit 2,90 Å ist $\bar{d}(\text{Ru–Ru})$ bei **3b** geringfügig länger als 2,85 Å für Ru₃(CO)₁₂ [7]. Bemerkenswert sind die Unterschiede in den Ru–As-Bindungslängen. So ist $\bar{d}(\text{Ru4–As7,8,9})$ mit 2,53 Å deutlich länger als der Mittelwert von 2,35 Å für Ru4–As2,3,5; ungefähr gleich lange Ru–As-Abstände ($\bar{d} = 2,49$ Å) findet man für Ru1–3. Durch das Öffnen einer Dreiecksfläche im Ru₄-“Tetraeder” weitet sich der Ru–Ru–Ru-Winkel auf 84° (Mittelwert) auf.

Der Clustertyp **3** besitzt 62 Valenzelektronen (VE), das sind 6e⁻ mehr als beim 56 VE-Cobaltcluster **5** [6]; dies ist gut zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß **5** aus einem Co₄-Tetraeder mit vier 11 VE-CoL-Fragmenten aufgebaut ist, während diese bei **3b** ein 11 VE-RuAs₃-sowie drei 13 VE-Cp'Ru-Fragmente sind, was nun zur Öffnung von drei Kanten einer Dreiecksfläche im Ru₄-Tetraeder führt.

Experimenteller Teil

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

Pentaarsaruthenocene **2** and Cluster **3**, **2a**, **3a** [**2b**, **3b**]: Eine Lösung von ca. 3 g As₄ (ca. 10 mmol) und 1.1 g (1.88 mmol) **1a** [8] [1.35 g (2.21 mmol) **1b** [8] in 400 ml Dekalin wird ca. 18 h unter Rückfluß gerührt (IR-Kontrolle). Nach Abkühlen im Eisbad wird die Lösung über eine D₃-Fritte filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Den Rückstand nimmt man mit ca. 30 ml n-Hexan auf,

versetzt mit ca. 5 g Kieselgel (Aktivitätsstufe II) und trocknet im Vakuum bis zur Rieselfähigkeit. Mit n-Hexan eluiert (Säule: 30 × 1.5 cm) man eine orangerote Fraktion an **2**, anschließend mit Toluol eine dunkelrote Fraktion an **3**. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man von **2b** Kristalle durch Sublimation, von **3b** durch Umkristallisation aus Toluol bei ca. -18°C . 260 mg (11%) **2a** [230 mg (8%) **2b**]. **2a**. Gef.: C, 19.80; H, 2.45; $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{As}_5\text{Ru}$ (610.9) ber.: C, 19.66; H, 2.47%. **2b**. Gef.: C, 20.90; H, 2.56; $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{As}_5\text{Ru}$ (624.9) ber.: C, 21.14; H, 2.74%. 160 mg (11%) **3a** [240 mg (14%) **3b**]. **3a**. Gef.: C, 26.70; H, 3.11; $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{As}_9\text{Ru}_4$ (1484.2) ber.: C, 24.30; H, 3.06%. **3b**. Gef.: C, 27.90; H, 3.44; $\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{As}_9\text{Ru}_4$ (1526.2) ber.: C, 26.00; H, 3.37%. Durch den Einbau von Toluol im Kristall liegt bei **3** vor allem der C-Wert etwas zu hoch.

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

Literatur und Bemerkungen

- 1 O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1137; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1104; siehe auch: A.-J. Di Maio und A.L. Rheingold, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 169.
- 2 O.J. Scherer, C. Blath und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 387 (1990) C21.
- 3 **2b** kristallisiert triklin $P\bar{1}$, a 15.906(4), b 16.046(2), c 7.835(2) Å, α 100.77(1), β 99.79(2), γ 60.38(1) $^{\circ}$, $Z = 4$, 4833 unabhängige Reflexe ($1.5^{\circ} \leq \theta \leq 26^{\circ}$), davon beobachtet 3264 mit $I \geq 2\sigma(I)$, 353 Parameter, R (R_w) = 0.056 (0.055). **3b** kristallisiert monoklin $P2_1/c$ mit 4 Molekülen Toluol in der Elementarzelle, a 18.092(4), b 15.710(2), c 16.520(3) Å, β 92.52(2) $^{\circ}$, $Z = 4$, 6044 unabhängige Reflexe ($1.5^{\circ} \leq \theta \leq 22.5^{\circ}$), davon beobachtet 2455 mit $I \geq 2\sigma(I)$, 274 Parameter, R (R_w) = 0.065 (0.061). Enraf-Nonius, CAD4-Diffraktometer, 298 K, Mo- K_{α} -Strahlung. Strukturlösung (SHELXS-86), Verfeinerung (SHELXL-76). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55308, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 4 D.P. Freyberg, J.L. Robbins, K.N. Raymond und J.C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 892; M.O. Albers, D.C. Liles, D.J. Robinson, A. Shaver, E. Singleton, M.B. Wieve, J.C.A. Boeyens und D.C. Levendis, *Organometallics*, 5 (1986) 2321.
- 5 O.J. Scherer, T. Brück und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 935.
- 6 D. Fenske und J. Hachgenei, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 165; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 175.
- 7 M.R. Churchill, F.J. Hollander und J.P. Hutchinson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2655.
- 8 N.A. Bailey, S.L. Radford, J.A. Sanderson, K. Tabatabaian, C. White und J.M. Worthington, *J. Organomet. Chem.*, 154 (1978) 343.