

Preliminary communication

ZWEIFACH ARSENVERBRÜCKTE Cr—Fe-, Mo—Fe- UND W—Fe-BINDUNGEN

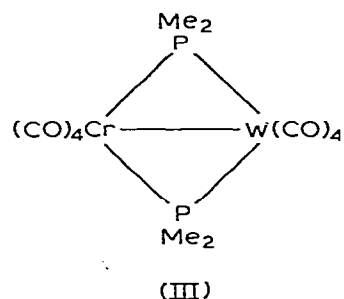
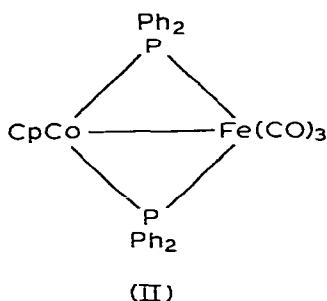
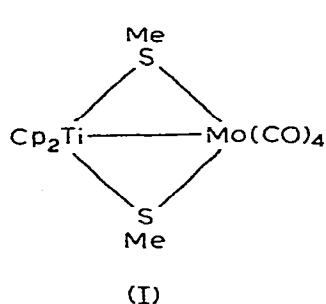
A. TRENKLE und H. VAHRENKAMP*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 18. Mai 1978)

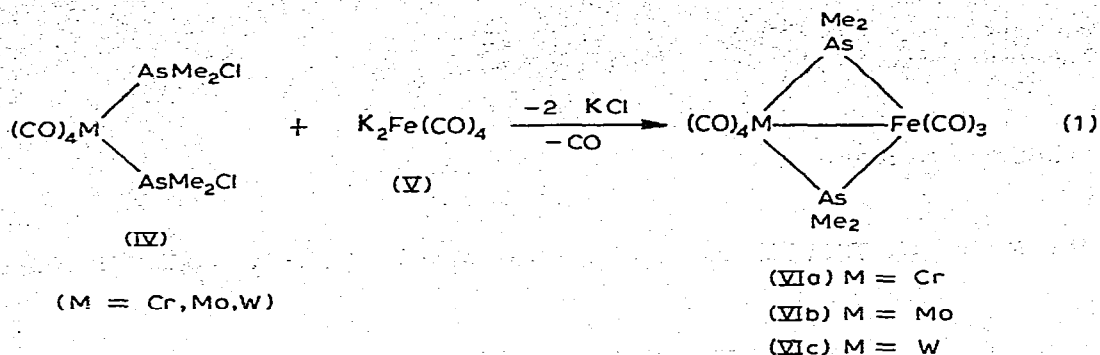
Summary

The reaction of $K_2 Fe(CO)_4$ with $(CO)_4 M(AsMe_2 Cl)_2$ ($M = Cr, Mo, W$) gives low yields of the new heterodinuclear complexes $(CO)_4 M-[\mu-AsMe_2]_2-Fe(CO)_3$ with Cr—Fe, Mo—Fe and W—Fe bonds.

Während Hetero-Metall—Metall-Bindungen mit doppelter Schwefel-Verbrückung, z.B. in I [1], durch systematische Reaktionen zugänglich sind, sind entsprechende phosphor- bzw. arsenverbrückte Hetero-Zweikernkomplexe wie II [2] und III [3] bisher Einzelstücke geblieben.



Das Interesse an der Variation der Bindungslänge und Reaktivität von Metall—Metall-Bindungen durch Brückenliganden lässt uns nach neuen Synthesemethoden für solche Verbindungen suchen. In der durch Gl. 1 beschriebenen Umsetzung haben wir einen Weg gefunden, der möglicherweise verallgemeinerungsfähig ist. Denn Bis(dimethylchlorarsin)-Komplexe wie IV [4] und Dinatrium-Carbonylmetallate wie V [5] sind auch von anderen Übergangsmetallen bekannt. Die gebildeten neuen Zweikernkomplexe VI mit Cr—Fe-, Mo—Fe- und W—Fe-Bindungen sind braun bis rot gefärbte, im festen Zustand luftstabile, kristalline Festkörper. Sie fallen in recht geringen Ausbeuten an, da hauptsächlich schwerlösliche, möglicherweise polymere Produkte entstehen.



Die Struktur der Komplexe VI sollte intermediär zwischen der von VII* mit planarem und der von VIII [7] mit geknicktem M_2As_2 -Vierring liegen. Der Spektrenvergleich (vgl. Tab. 1) liefert jedoch keine Anhaltspunkte dazu: weder lassen sich die IR-Spektren von VI aus denen von VII und VIII zusammensetzen,

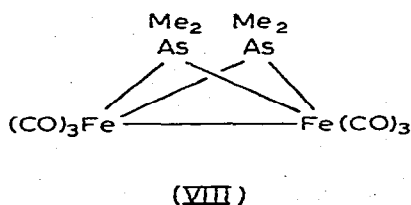
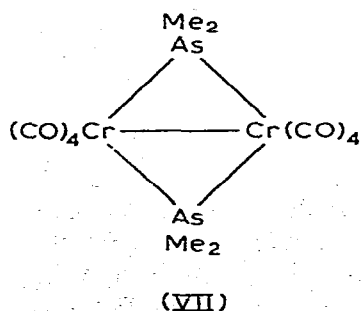
TABELLE 1

NMR- UND IR-DATEN DER KOMPLEXE VI, VII UND VIII

Komplex	$\delta(\text{AsMe}_2)^a$ (ppm, int. TMS)	$\nu(\text{CO})^b$ (cm^{-1})					
VIa	1.67	2004st	1979st	1972(Sch)	1950(Sch)	1945st	1921st
VIb	1.70	2014st	1978st		1964(Sch)	1958st	1930st
VIc	1.73	2013st	1978st	1972(Sch)	1958m	1950st	1921st
VII	1.77	2007m	1956st	1946(Sch)			
VIII	1.00/1.34	2045m	2010st	1978st	1967st		

^a In Benzol. ^b In Cyclohexan.

noch liegt das NMR-Signal von VIa in der Mitte zwischen denen von VII und VIII. Auch die von der Knickung des M_2As_2 -Vierrings herrührende Aufspaltung des NMR-Signals bei VIII wird für VIa bis herab zu -80°C nicht beobachtet. Das vermutete nicht-planare MAS_2Fe -Gerüst der Komplexe VI könnte also möglicherweise raschen Umklappvorgängen unterliegen.



Zu VI analoge phosphorverbrückte Zweikernkomplexe scheinen nicht zugänglich zu sein, da zur Reaktion nach Gl. 1 die P-Cl-Bindungen von $(\text{CO})_4\text{M}(\text{PMe}_2\text{Cl})_2$ nicht reaktiv genug sind und die Pyrolyse von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{PMe}_2-\text{PMe}_2-\text{Fe}(\text{CO})_4$

* In Analogie zu $[(\text{CO})_4\text{CrPMe}_2]_2$ [6].

bei den erforderlichen hohen Temperaturen nur einfache Zersetzungsprodukte liefert [8, 9].

Darstellung der Komplexe VI

Via: Zu einer Suspension von 0.74 g (3.0 mmol) $K_2Fe(CO)_4$ in 10 ml THF werden bei 0°C in 15 Min. 1.32 g (3.0 mmol) $(CO)_4Cr(AsMe_2Cl)_2$ [4] in 30 ml THF getropft und anschliessend bei Raumtemp. bis zur Beendigung der CO-Entwicklung etwa 7 Std. gerührt. Dann wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der schwerlösliche Rückstand mit 3×10 ml Toluol/Hexan (1/1) extrahiert. Chromatographie dieser Lösung bei -15°C an einer 70 cm \times 2.5 cm-Kieselgel-Säule mit Toluol/Hexan (1/1) liefert als erste Fraktion dunkelrotes VIa. Umkristallisation aus Benzol/Hexan (1/3) bei -30°C ergibt 86 mg (6%) analysenreines Produkt, vgl. Tab. 2.

VIb und VIc wurden analog gewonnen.

TABELLE 2

EIGENSCHAFTEN UND ANALYSEN DER KOMPLEXE VI

Komplex	Schmp. (°C, Zers.)	Ausb. (%)	Farbe	Formel	Analysen (gef. (ber.) (%))		
					C	H	Fe
VIa ^a	168	6	schwarz- rot	$C_{11}H_{12}As_2CrFeO_7$	25.94 (25.71)	2.35 (2.35)	10.61 (10.87)
VIb	174	6	rot- braun	$C_{11}H_{12}As_2FeMoO_7$	23.66 (23.68)	2.17 (2.17)	9.87 (10.01)
VIc	163	14	rot- braun	$C_{11}H_{12}As_2FeO_7W$	20.95 (20.46)	1.90 (1.87)	8.59 (8.65)

^a Mol.-Gew., gef. 514 (MS), ber. 513.9.

Dank

Diese Arbeiten wurden vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. K. Steinbach, Universität Marburg, für das Massenspektrum und Dr. W. Gronski für das Tieftemperatur-NMR-Spektrum.

Literatur

- 1 vgl. W.E. Douglas und M.L.H. Green, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1972) 1796.
- 2 K. Yasufuku und H. Yamazaki, Bull. Chem. Soc. Jap., 46 (1973) 1502.
- 3 M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 105 (1972) 3716.
- 4 J. Hirt, M. Börner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 1187; M. Börner, A. Trenkle, H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 5 J.P. Collman, Acc. Chem. Res., 8 (1975) 342; J.E. Ellis und G.P. Hagen, J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 7825.
- 6 H. Vahrenkamp, Chem. Ber., im Druck.
- 7 E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 430.
- 8 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 9 vgl. T.C. Gibb, R. Greatrex, N.N. Greenwood und D.T. Thompson, J. Chem. Soc. A, (1967) 1663.