

(E₂)₂-EINHEITEN (E = P, As) ALS CLUSTERBAUSTEINE *

O.J. SCHERER*, H. SITZMANN und G. WOLMERSHÄUSER**

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

(Eingegangen den 10. Januar 1986)

Summary

The interaction of $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2](\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ (I) with As_4 gives the Mo-As clusters $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (II), $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (III) and *cis*- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]_2$ (IV). IV probably has the same structure as *cis*- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]_2$ (V) whose derivative, *cis*- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2$ (VI) ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) has been characterized by an X-ray structure analysis.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2](\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ (I) mit As_4 ergibt die Mo-As-Cluster $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ (II), $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (III) und *cis*- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]_2$ (IV). IV weist wahrscheinlich eine dem *cis*- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]_2$ (V), das in Form des Derivates *cis*- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_2$ (VI) ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) kristallstrukturanalytisch charakterisiert wurde, analoge Struktur auf.

Einleitung

Die Komplexchemie [1] der N₂-Homologen P₂, As₂, Sb₂ und Bi₂ hat sich zu einem vielseitigen und ausbaufähigen Bindeglied [1,2] zwischen Haupt- und Nebengruppenchemie entwickelt. Kürzlich gelang uns durch Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2(\text{CO})_4\text{M}_2](\text{M}\equiv\text{M})$ (M = Cr, Mo) die komplexchemische Stabilisierung des cyclo-P₅ (Phosphoranalogon des C₅H₅) [3] sowie des cyclo-P₆ (Hexaphosphabenzol) [4] in Form der Tripeldecker-Sandwichkomplexe $[(\text{Cp}^*\text{Cr})_2(\mu, \eta^5\text{-P}_5)]$ (A) [3] und $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu, \eta^6\text{-P}_6)]$ (B) [4]. Beim Molybdän konnte u.a. auch erstmals der Zweikernkomplex *cis*- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]_2$ (V) mit zwei P₂-Clusterbausteinen isoliert werden [4]. Vom intakten P₄-Molekül sind röntgenstrukturanalytisch Komplexe des

* Frau Professor Dr. Marianne Baudler zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Röntgenstrukturanalyse.

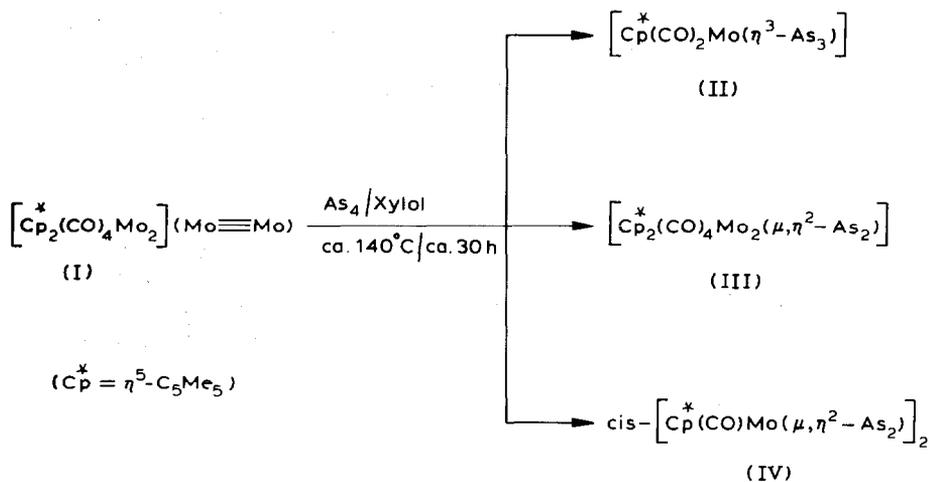
Typs $[\text{np}_3\text{M}(\eta^1\text{-P}_4)]$ (C) [5] ($\text{M} = \text{z.B. Ni, Pd}$; $\text{np}_3 = \text{N}(\text{C}_3\text{H}_4\text{PPh}_2)_3$) sowie *trans*- $[\text{Rh}(\text{P}_4)(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (D), bei dem eine P_4 -Tetraederkante also η^2 -Ligand koordiniert [6], charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

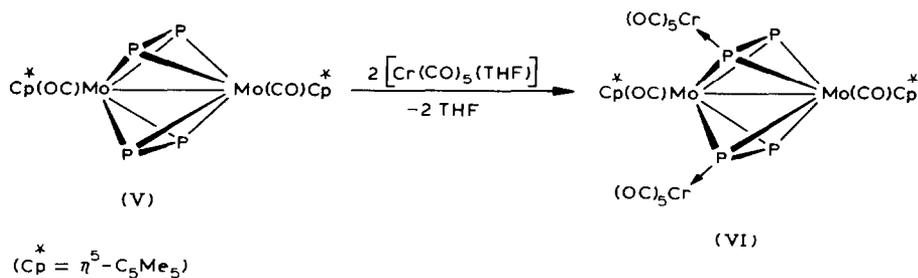
Setzt man in Analogie [4] zum weissen Phosphor (P_4) gelbes Arsen (As_4) mit $[\text{Cp}^*\text{}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2](\text{Mo}\equiv\text{Mo})$ (I) um, dann lassen sich folgende Mo-As-Cluster (Schema 1) isolieren.

Neben den bereits aus I und As_4S_4 synthetisierten Komplexen II und III [7] bildet sich als neues Produkt IV, ein Cluster, der aus zwei As_2Mo_2 -Tetraedern mit gemeinsamer Mo-Mo-Kante aufgebaut ist (vgl. Formelbild Cluster V, Schema 2 sowie Fig. 1).

Verfolgt man obige Reaktion (Schema 1) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch, so findet man neben einer Reihe von Signalen im typischen $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Bereich ($\delta \approx 2$ ppm) ein deutlich hochfeldverschobenes, scharfes Singulett bei $\delta -0.1$ ppm, das wir in Analogie zum P_6 -Komplex B versuchsweise dem $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu, \eta^6\text{-As}_6)]$ (E) zuordnen.



SCHEMA 1



SCHEMA 2

Der zu **A** analoge Tripeldecker mit cyclo-As₅ als "Mitteldeck" sollte als paramagnetischer 27 Valenzelektronen Komplex (vgl. dazu Lit. [3]) ein breites und stärker hochfeldverschobenes Signal aufweisen (wahrscheinlich wäre er auch wie das Cp-Analogon [(CpMo)₂(μ,η⁴-As₅)] [8] isolierbar). Sämtliche Versuche, **E** abzutrennen, führten bislang nur zu Zersetzungsprodukten. Möglicherweise ist selbst das komplexchemisch stabilisierte Hexaarsabenzol As₆ in Substanz (Tripeldecker-Sandwichkomplex **E**) ähnlich unbeständig wie gelbes Arsen.

Um Strukturtyp **IV** abzusichern, haben wir die analoge Phosphorverbindung **V** [4] mit [Cr(CO)₅(THF)] zum Cluster **VI** mit zwei 6e-Donor-μ,η²-P₂-Einheiten umgesetzt (Schema 2).

VI bildet gelblich-rote Nadelchen, die in Heptan mässig, in CH₂Cl₂ gut löslich sind.

Spektroskopische Daten von **IV**–**VI** sowie Kristallstrukturanalyse von **VI**

Die in Form gelbbrauner, filziger, langfaseriger Kristallbüschel anfallenden Komplexe **IV** und **V** (sie waren in keinem Fall für eine Kristallstrukturanalyse geeignet) weisen sehr ähnliche NMR- und IR-Daten (Tab. 1) auf.

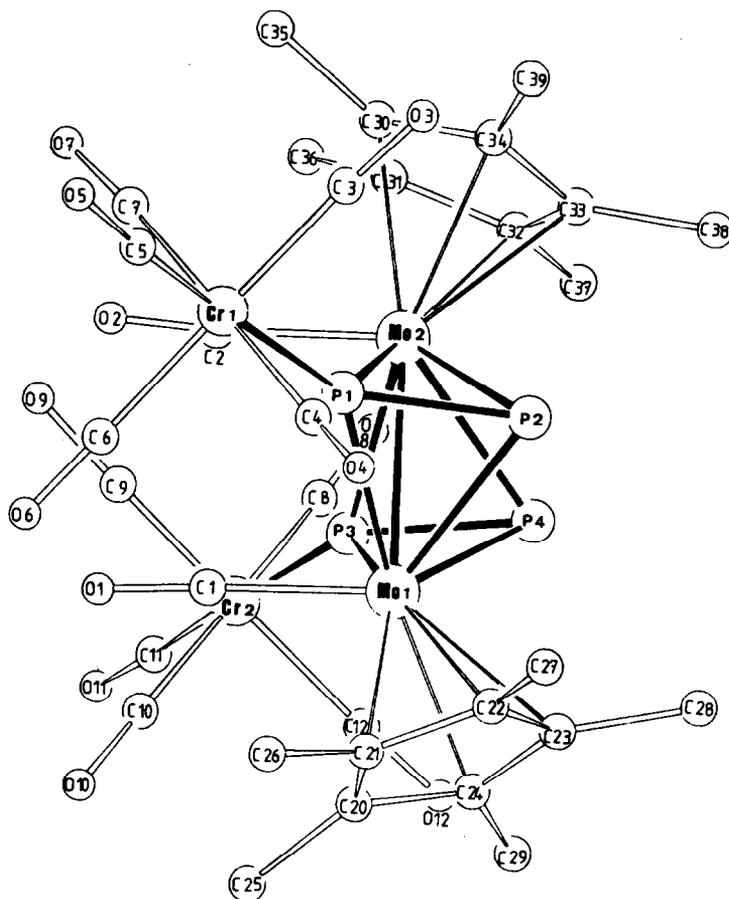


Fig. 1. Molekülstruktur von *cis*-[Cp*(CO)MoP₂(Cr(CO)₅)]₂ (**VI**) im Kristall.

TABELLE 1
NMR- und IR-DATEN DER KOMPLEXE IV-VI (δ in ppm, J in Hz, ν in cm^{-1})

	$\text{cis-}[\overset{\oplus}{\text{C}}\text{P}_2(\text{CO})_2\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)_2]$ (IV)	$\text{cis-}[\overset{\oplus}{\text{C}}\text{P}_2(\text{CO})_2\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)_2]$ (V)	$\text{cis-}[\overset{\oplus}{\text{C}}\text{P}(\text{CO})\text{MoP}_2(\text{Cr}(\text{CO})_5)]_2$ (VI)
$^1\text{H}^a$	1.73(s)	1.68(m) 4J(PH) 1.2	1.62(m)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}^b$	235.1(s,CO) 97.3(s, Ring-C) 11.3(s,CH ₃)	235.1(s,CO) 99.2(s, Ring-C) 12.9(m, CH ₃)	226.1(s,Mo-CO), 221.0(s,trans-Cr-CO), 216.5(d, cis-Cr-CO), ² J(PC) 12.3 102.9(s, Ring-C), 12.4(s,CH ₃)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^c$		AA'BB'-Spinsystem ^e -101.9(AA'), -131.4(BB') ¹ J(PP) -499.6, ² J(PP) 15.7/24.1, ³ J(PP) 20.5	AA'XX'-Spinsystem -46.1(AA'), -171.7(XX') J(AA') -524.9, M(AA') 13.8 J(AA') 0, J(XX') -41.9
IR ^d	1970vs, 1934m	1988vs, 1950m	2060m, 2052m, 2008m 1992m, 1967w, 1940vs.br

^a In C₆D₆ (TMS int.). ^b In CH₂Cl₂ (TMS int., 233 K bei V und VI). ^c In CH₂Cl₂ (85% H₃PO₄ ext., J durch Spektrensimulation). ^d In n-Heptan. ^e Für das in Lösung nachgewiesene *trans*-Derivat von V beobachtet man ein Singulett bei -117 (nahezu exakt die Mitte der Signale von *cis*-V).

TABELLE 2

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSABSTÄNDE (Å) UND -WINKEL (°) VON VI

Mo(1)–Mo(2)	2.905(1)	P(1)–P(2)	2.063(5)
Mo(1)–P(1)	2.508(3)	P(3)–P(4)	2.071(5)
Mo(1)–P(2)	2.491(3)	Mo(1)–C(1)	2.011(13)
Mo(1)–P(3)	2.527(4)	Mo(2)–C(2)	2.014(15)
Mo(1)–P(4)	2.475(4)	C(1)–O(1)	1.128(15)
Mo(2)–P(1)	2.518(3)	C(2)–O(2)	1.146(17)
Mo(2)–P(2)	2.481(3)	Cr(1)–C(3–7)	1.846(22)–1.938(18)
Mo(2)–P(3)	2.525(3)	Cr(2)–C(8–12)	1.827(15)–2.008(22)
Mo(2)–P(4)	2.489(4)	Mo(1)–C(20–24)	2.334(14)–2.355(12)
P(1)–Cr(1)	2.422(4)	Mo(2)–C(30–34)	2.335(11)–2.362(11)
P(3)–Cr(2)	2.431(4)		
P(1)–Mo(1)–Mo(2)	54.8(1)	P(1)–Mo(2)–Mo(1)	54.4(2)
P(2)–Mo(1)–Mo(2)	54.1(1)	P(2)–Mo(2)–Mo(1)	54.4(1)
P(3)–Mo(1)–Mo(2)	54.9(1)	P(3)–Mo(2)–Mo(1)	54.9(1)
P(4)–Mo(1)–Mo(2)	54.4(1)	P(4)–Mo(2)–Mo(1)	53.9(1)
P(1)–Mo(1)–P(2)	48.8(1)	P(1)–Mo(2)–P(2)	48.4(1)
P(3)–Mo(1)–P(4)	48.9(1)	P(3)–Mo(2)–P(4)	48.8(1)
P(1)–Mo(1)–P(3)	103.6(1)	P(1)–Mo(2)–P(3)	103.4(1)
P(2)–Mo(1)–P(3)	104.0(1)	P(2)–Mo(2)–P(3)	104.3(1)
P(1)–Mo(1)–P(4)	104.3(1)	P(1)–Mo(2)–P(4)	103.5(1)
P(2)–Mo(1)–P(4)	70.0(1)	P(2)–Mo(2)–P(4)	69.9(1)
Mo(1)–C(1)–O(1)	175.1(12)	Mo(2)–C(2)–O(2)	174.7(14)
Mo(1)–P(1)–Mo(2)	70.6(1)	Mo(2)–P(1)–P(2)	64.7(1)
Mo(1)–P(2)–Mo(2)	71.5(1)	Mo(2)–P(2)–P(1)	66.5(1)
Mo(1)–P(3)–Mo(2)	70.2(1)	Mo(2)–P(3)–P(4)	64.7(1)
Mo(1)–P(4)–Mo(2)	71.6(1)	Mo(2)–P(4)–P(3)	66.5(1)
Mo(1)–P(1)–P(2)	65.2(1)	P(1)–Cr(1)–C(3,4,6,7)	88.5(5)–92.9(6)
Mo(1)–P(2)–P(1)	66.0(1)	P(1)–Cr(1)–C(5)	179.1(5)
Mo(1)–P(3)–P(4)	64.2(1)	P(3)–Cr(2)–C(8,9,10,12)	89.5(5)–93.6(5)
Mo(1)–P(4)–P(3)	66.9(1)	P(3)–Cr(2)–C(11)	177.9(5)

Die intensitätsgleichen CO-Absorptionsbanden sind beim As-Derivat IV gegenüber V um ca. 17 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die zusätzliche Koordination von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ an V ergibt bei VI nur in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten signifikante Unterschiede zur Vorstufe V. Die beiden an $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente koordinierten P-Atome sind bei VI zu tieferem, die beiden anderen zu höherem Feld verschoben.

Die Kristallstrukturanalyse (Fig. 1) bestätigt die *cis*-Anordnung der Cp^* - bzw. der CO-Liganden. Tabelle 2 enthält die wichtigsten Abstände und Winkel, Fig. 2 gibt die PP-Abstände der planaren $(\text{P}_2)_2$ -Einheit wieder.

Strukturell interessantester Aspekt ist die trapezförmige Anordnung der vier coplanaren P-Atome. Die beiden kurzen P–P-Abstände sind mit 2.063(5) (P(1)–P(2)) und 2.071(5) Å (P(3)–P(4)) nur geringfügig kürzer als die 2.079(2) Å des $[\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ (VII) [9]. Sie liegen im Bereich von PP-Doppelbindungsabständen (weitere Vergleichsdaten in Lit. [1]). Während $\text{P}(1) \cdots \text{P}(3)$ mit 3.959(5) Å länger als der nichtbindende PP-Van der Waals-Abstand von 3.8 Å ist, findet man für $\text{P}(2) \cdots \text{P}(4)$ (2.849(5) Å) einen Wert, der sich nur geringfügig vom $\text{RP} \cdots \text{PR}$ -Abstand des $\text{P}_2(\text{PR})_2$ ($\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) 2.81 Å [10], einem Molekül mit Butterfly-Gerüststruktur, unterscheidet. Im cubanartigen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu_3\text{-P})_4]$ findet man als

TABELLE 3

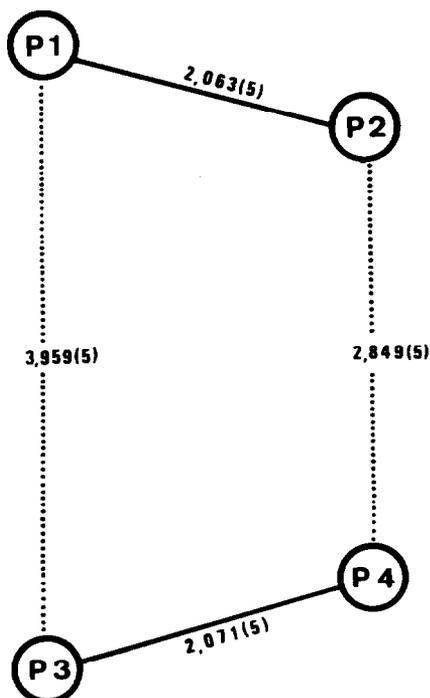
LAGEPARAMETER DER ATOME UND ISOTROPE bzw. ÄQUIVALENTE ISOTROPE THERMISCHE PARAMETER VON VI ($\text{\AA}^2 \times 10^3$); U_{eq} definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} Tensors

Atom	x/a	y/b	z/c	U bzw. U_{eq}
Mo(1)	0.1691(1)	0.1777(1)	0.8761(1)	27(1)
Mo(2)	0.1525(1)	0.3150(1)	0.9659(1)	31(1)
Cr(1)	0.1193(1)	0.1510(1)	1.2293(2)	45(1)
Cr(2)	0.0044(1)	0.3038(1)	0.6632(2)	45(1)
P(1)	0.1576(2)	0.2031(2)	1.0665(2)	35(2)
P(2)	0.2586(2)	0.2338(2)	0.9999(3)	37(2)
P(3)	0.1020(2)	0.2784(2)	0.7908(2)	33(2)
P(4)	0.2187(2)	0.2866(2)	0.8006(3)	38(2)
C(1)	0.0591(7)	0.1580(7)	0.9038(10)	36(6)
O(1)	-0.0023(6)	0.1435(6)	0.9138(10)	73(6)
C(2)	0.0431(9)	0.2944(7)	0.9977(11)	45(6)
O(2)	-0.0200(6)	0.2881(6)	1.0162(10)	74(6)
C(3)	0.2005(9)	0.2014(10)	1.2966(12)	64(7)
O(3)	0.2497(8)	0.2261(8)	1.3386(11)	102(7)
C(4)	0.1850(10)	0.0774(9)	1.2119(12)	69(7)
O(4)	0.2219(11)	0.0300(8)	1.2029(11)	138(7)
C(5)	0.0912(9)	0.1100(9)	1.3546(11)	57(7)
O(5)	0.0732(8)	0.0855(7)	1.4331(9)	85(6)
C(6)	0.0439(11)	0.0993(12)	1.1671(14)	84(8)
O(6)	-0.0024(9)	0.0617(9)	1.1324(13)	126(7)
C(7)	0.0503(11)	0.2232(10)	1.2549(13)	73(7)
O(7)	0.0096(8)	0.2700(8)	1.2762(12)	108(7)
C(8)	0.0434(9)	0.4007(11)	0.6438(13)	67(7)
O(8)	0.0589(9)	0.4503(6)	0.6196(12)	99(7)
C(9)	-0.0654(10)	0.3384(8)	0.7652(12)	59(7)
O(9)	-0.1064(7)	0.3600(8)	0.8224(10)	93(7)
C(10)	-0.0376(10)	0.2140(10)	0.6791(15)	72(7)
O(10)	-0.0669(8)	0.1623(7)	0.6857(14)	112(7)
C(11)	-0.0673(10)	0.3206(10)	0.5641(12)	69(7)
O(11)	-0.1124(8)	0.3283(8)	0.4995(10)	98(7)
C(12)	0.0727(10)	0.2758(9)	0.5545(12)	65(7)
O(12)	0.1098(10)	0.2628(9)	0.4895(11)	112(7)
C(20)	0.1552(7)	0.0809(6)	0.7677(10)	35(3)
C(21)	0.1808(8)	0.0572(7)	-0.8702(11)	46(3)
C(22)	0.2560(8)	0.0853(7)	0.8837(11)	42(3)
C(23)	0.2736(7)	0.1233(6)	0.7968(10)	34(3)
C(24)	0.2132(7)	0.1217(6)	0.7254(10)	35(3)
C(25)	0.0856(8)	0.0518(7)	0.7138(12)	51(3)
C(26)	0.1456(9)	0.0013(8)	0.9356(13)	58(4)
C(27)	0.3108(10)	0.0650(9)	0.9720(15)	72(4)
C(28)	0.3519(8)	0.1549(7)	0.7727(12)	52(3)
C(29)	0.2155(9)	0.1480(8)	0.6152(13)	59(4)
C(30)	0.1294(6)	0.4061(6)	1.0812(8)	84(5)
C(31)	0.1178(6)	0.4327(6)	0.9797(8)	63(4)
C(32)	0.1880(6)	0.4301(6)	0.9260(8)	64(4)
C(33)	0.2430(6)	0.4018(6)	0.9944(8)	81(5)
C(34)	0.2068(6)	0.3869(6)	1.0903(8)	79(5)
C(35)	0.0761(16)	0.4103(20)	1.1755(20)	202(8)
C(36)	0.0442(11)	0.4647(12)	0.9378(18)	120(6)
C(37)	0.1980(14)	0.4667(15)	0.8192(17)	152(7)
C(38)	0.3283(11)	0.3973(14)	0.9701(21)	146(7)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c	U bzw. U_{eq}
C(39)	0.2496(14)	0.3689(14)	1.1909(17)	142(7)
C(0)	0.3051(16)	0.3430(15)	0.5306(23)	134(7)
Cl(1)	0.2433(6)	0.4090(5)	0.5255(8)	176(3)
Cl(2)	0.3816(8)	0.3717(7)	0.6042(10)	233(5)

Mittelwert der vier kurzen P...P-Abstände 2.568 Å [11]. Weitere kurze P...P-Abstände werden bei Übergangsmetallphosphiden im Bereich von 2.5–2.9 Å gefunden [12]. Der Mo–Mo-Abstand von 2.905(1) Å bei VI ist deutlich kürzer als der des $[\text{Cp}^*(\text{CO})_6\text{Mo}_2](\text{Mo}–\text{Mo})$ (VIII) (3.281(2) [13a], Cp-Analogon: 3.235(1) Å [13b]). Die Substitution zweier CO-Liganden im Diphosphor-Komplex $[\text{Cp}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]$ (VII) (Mo–Mo 3.022(1) Å [9]) bewirkt bei VI eine Verkürzung des Mo–Mo-Abstandes um ca. 0.12 Å; dieser Trend (P_2 -Klammereffekt) setzt sich dann beim Übergang zum CO-freien Tripeldecker-Sandwichkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu, \eta^6\text{-P}_6)]$ (B) mit Mo–Mo 2.647(1) Å [4] als kürzestem Abstand dieser Serie (Zweikernkomplexe mit $(\text{P}_2)_x$ -Einheiten, $x = 1$ (VII), 2 (VI), 3 (B)) fort. Die Mo–P-Abstände von VI liegen in einem Bereich, wie er auch bei VII [9], B [4] und $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-P}_3)]$ (IX) [14] gefunden wird. Die bei VI ermittelten P–Cr-Abstände (2.422(4) und 2.431(4) Å) sind nahezu identisch mit dem des $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)$ (2.422(1) Å) [15]. Die Cp^* -Liganden weisen keine Besonderheiten auf. Ihre Methyl-C-Atome liegen oberhalb der

Fig. 2. Planare $(\text{P}_2)_2$ -Einheit von VI mit PP-Abständen (Å).

Fünfringebene (Abwinkelung ca. 9°). Bei VIII beträgt diese Abwinkelung ca. 6° [13a]. Weiterhin bemerkenswert ist die Orientierung des Molekülteils $Cp_{\text{centr.}}^*Mo(1)Mo(2)Cp_{\text{centr.}}^*$ ($Cp_{\text{centr.}}^*Mo(1)Mo(2)$ 161.1, $Cp_{\text{centr.}}^*Mo(2)Mo(1)$ 160.8°, Diederwinkel 1.3°). Diskutiert man für V (Vorstufe von VI) eine ebenfalls trapezförmige Anordnung (vgl. Fig. 2) der P_4 -Einheit (die geringfügige Änderung der Abstände und Winkel bei weiterer Komplettierung des Mo_2P_2 -Gerüsts [1] lassen dies gerechtfertigt erscheinen), dann zeigen die voranstehenden Befunde sowie die Anordnung der $(P_2)_2$ -Einheit (Fig. 1, 2) recht anschaulich, wie aus V durch Einbau einer weiteren P_2 -Einheit das P_6 -„Mitteldeck“ von B unter CO-Eliminierung aufgebaut werden könnte [17] (V kann mit weiterem P_4 zu B umgesetzt werden [13a]).

Die nahezu identischen physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften von IV und V müssen als zwingender Hinweis für die auch bei IV vorgeschlagene *cis*-Anordnung der Cp^* - und CO-Liganden (vgl. Fig. 1) angesehen werden.

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt.

Herstellung der Mo-As-Cluster II–IV

Zum Einleiten von Arsendampf in Xylol wird ein 500 ml Rundkolben mit Rückflusskühler, Blasenähler und einem 90 cm langen seitlichen Ansatzrohr verwendet, welches bei einer Neigung von ca. 10 – 15° gegen die Waagerechte ins obere Drittel des Rundkolbens mündet. Die lichte Weite des Glasrohrs beträgt am Kolben 2 cm, ab der Rohrmitte 3 cm. Der Kolben wird mit Xylol gefüllt, bis die Rohrmündung unter der Flüssigkeitsoberfläche liegt. Das seitliche Ansatzrohr, dessen erweiterte Zone mit 20 g grauen Arsen-Stücken beschickt wurde, wird in einem geneigt aufgestellten Röhrenofen im Argonstrom auf ca. 550°C Ofentemperatur erhitzt. Im Verlauf von ca. 50 min erhält man neben Abscheidungen von grauem Arsen (Verstopfungsgefahr im Rückflusskühler und im Blasenähler; Engstellen vermeiden!) eine Lösung von gelbem Arsen [16], deren Gehalt durch Entnahme einer 2 ml-Probe, Einengen zur Trockene und Wiegen des Rückstandes bestimmt wird (ca. 2.5–3.0 g As_4 in 350 ml Xylol). Man dekantiert die Lösung ab und erhitzt mit der äquimolaren Menge $[Cp^*(CO)_nMo_2]$ (I) ($n = 4$ und geringer Prozentsatz an $n = 6$) (dargestellt aus $Mo(CO)_6$, Pentamethylcyclopentadien, Xylol, 24 h Rückfluss [4]) für ca. 30 h zum Sieden. Wenn man $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch in der Reaktionslösung nur noch Spuren der Mo-Ausgangsverbindung(en) findet, destilliert man das Xylol bis auf 30 ml ab, versetzt mit 20 ml Kieselgel, trocknet bis zur Rieselfähigkeit und trägt das Substanzgemisch auf eine mit Kieselgel und Pentan gefüllte Säule (3 cm Durchmesser, 35 cm Länge) auf. Die Elution mit Pentan, dem nach und nach bis zu 30% Toluol zugesetzt wird, liefert als gelbe Fraktion $[Cp^*(CO)_2Mo(\eta^3-As_3)]$ (II) [7]. Ausbeute 768 mg (15%) gelbe Kristalle (umkristallisiert aus Heptan). Gef.: C, 28.50; H, 2.97. $C_{12}H_{15}As_3MoO_2$ ber.: C, 28.15; H, 2.95%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 1.57 ppm(s).

Mit Pentan/Toluol (2/1) wird eine rötlich-gelbe Fraktion eluiert, aus der durch Umkristallisieren aus Heptan dünne, gelbbraune Nadelbüschel von $[Cp^*(CO)Mo(\mu, \eta^2-As_2)]_2$ (IV) erhalten werden. Ausbeute 140 mg (1.7%). Gef.: C, 32.70; H, 3.74. $C_{22}H_{30}As_4Mo_2O_2$ ber.: C, 32.29; H, 3.69%.

Mit Pentan/Toluol (1/2) gewinnt man eine rote Fraktion von $[\text{Cp}^*\text{P}_2(\text{CO})_4\text{Mo}_2(\mu, \eta^2\text{-As}_2)]$ (II) [7]. Ausbeute 90 mg (1.2%) (umkristallisiert aus Heptan). Gef.: C, 38.00; H, 4.07. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{Mo}_2\text{O}_4$ ber.: C, 39.80; H, 4.18%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 1.83 ppm(s).

Reines Toluol eluiert eine rötliche Fraktion, die – aus Toluol umkristallisiert – lachsrote Kristalle (Mo–Mo 2.585(1) Å [13a]) ergibt. Ausbeute 110 mg (2%) *cis*- $[\text{Cp}^*\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2]$ (die O-Atome werden vermutlich durch Sauerstoff- oder Wasserspuren bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung eingeführt). Gef.: C, 45.90; H, 5.69. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Mo}_2\text{O}_4$ ber.: C, 45.63; H, 5.74%. $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): δ 2.13 ppm(s); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CH_2Cl_2): δ 116.4 ppm (s, Ring-C), 9.5 ppm (s, CH_3).

Die Angabe der Ausbeute bezieht sich auf die einem Ansatz von 3.0 g As_4 (10.0 mmol) zugesetzte Menge von 5.28 g (20.0 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Durch Kühlen einer Methylenchloridlösung des rohen Produktgemisches auf -80°C konnte II zusammen mit einer Verbindung abgeschieden werden, die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein scharfes Singulett bei -0.1 ppm aufweist (Strukturvorschlag: $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2(\mu, \eta^6\text{-As}_6)]$ (E)). Der Versuch seiner weiteren Reinigung durch Umkristallisieren aus Methylenchlorid, Toluol oder Heptan führte nur zur Isolierung braunschwarzer Zersetzungsprodukte (möglicherweise ist E in Substanz ähnlich lichtempfindlich und thermisch instabil wie gelbes Arsen).

cis- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{MoP}_2\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}]_2$ (VI): 128.4 mg (0.20 mmol) *cis*- $[\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Mo}(\mu, \eta^2\text{-P}_2)]_2$ (V) [4], gelöst in 20 ml THF, versetzt man mit einer Lösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ (dargestellt aus 264 mg (1.20 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in THF durch 10 min Bestrahlen mit einer 150 W-Quecksilberhochdrucklampe (Quarzlampen GmbH, Hanau) bei 12°C). Man rührt 12 h bei Raumtemperatur, engt zur Trockene ein, nimmt bei 90°C in ca. 15 ml Heptan auf, filtriert heiss und lässt langsam auf 5°C abkühlen. Ausbeute 112 mg (55%, bezogen auf V) gelblich-rote Nadelchen. Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Methylenchlorid bei -80°C gewonnen. Gef.: C, 37.50; H, 2.94. $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Cr}_2\text{Mo}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$ ber.: C, 37.45; H, 2.95%.

Röntgenstrukturanalyse von VI*

Die röntgenographische Untersuchung wurde an einem ca. $0.45 \times 0.22 \times 0.14$ mm grossen Kristall auf einem CAD 4-Diffraktometer der Firma Enraf–Nonius durchgeführt (Mo- K_α , λ 0.71073 Å). Die Verbindung kristallisiert mit einem Molekül CH_2Cl_2 je Formeleinheit orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, a 17.660 (2), b 19.285(2), c 12.876(1) Å, V 4385.1(6) Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}}$ 1.55 g cm⁻³. Die Zellkonstanten wurden aus den θ -Werten von 25 zentrierten Reflexen im Bereich $18.8 \leq \theta \leq 41.1^\circ$ errechnet.

Die Intensitätsmessung (θ - 2θ -scans) ergab 4048 unabhängige Reflexe, von denen 3519 als beobachtet ($I \geq 2\sigma(I)$) eingestuft wurden. Zur empirischen Absorptionskorrektur (μ 12.55 cm⁻¹) wurden die ψ -Kurven von 6 Reflexen mit hohen χ -Werten herangezogen.

Die Lösung der Struktur erfolgte über Patterson, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen. Ein Cp^* -Ring (C(30)–C(34)) wurde als starrer, regulärer 5-Ring

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51752, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

behandelt (C–C-Abstand 1.420 Å): die Lagen der Wasserstoffatome wurden nicht bestimmt. Für die Metallatome sowie die C- und O-Atome der Carbonylgruppen wurden anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt (Parameterzahl 374). Nach Verfeinerung (max. shift/error: 0.3 im letzten Cyclus) wurden folgende *R*-Werte erhalten: $R = 0.057$; $R_w = [\sum w / F_0 - |F_c / \sum w| F_0]^2]^{1/2} = 0.070$ ($w = (\sigma^2(F) + 0.001F^2)^{-1}$).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die grosszügige Förderung (Promotionsstipendium für H.S.).

Literatur

- 1 Übersicht: O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 924.
- 2 Übersicht: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 56.
- 3 O.J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim und R. Gross, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.
- 4 O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 351.
- 5 M. Di Vaira und L. Sacconi, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 330.
- 6 W.E. Lindsell, K.J. McCullough und A.J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 4487.
- 7 I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 438.
- 8 A.L. Rheingold, M.J. Foley und P.J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4727.
- 9 O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 268 (1984) C9.
- 10 E. Niecke, R. Rüger und B. Krebs, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 544.
- 11 G.L. Simon und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2175.
- 12 D.E.C. Corbridge: *The Structural Chemistry of Phosphorus*, Elsevier New York, 1974, S. 23.
- 13 (a) H. Sitzmann, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1985; (b) R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086.
- 14 O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Acta Crystallogr. C*, 41 (1985) 1761.
- 15 H.J. Plastas, J.M. Stewart und S.O. Grim, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 265.
- 16 H. Erdmann und M. von Unruh, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 32 (1902) 437; *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage 1952, Syst. Nr. 17, Arsen S. 94.
- 17 Für die Reaktion $3P_2 \rightarrow P_6$ [4] ergeben ab-initio-Rechnungen für einen Übergangszustand mit D_{3h} -Symmetrie "kurze" und "lange" PP-Abstände von 1.978 bzw. 2.960 Å: M.T. Nguyen und F. Hegarty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, im Druck.