

Preliminary communication

Über den ersten Diarsenylkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{-Fe-As[Cr(CO)}_5\text{]=AsR}$ und das doppelt metallierte Cyclotetraarsan $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAsAsR}]_2$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$)

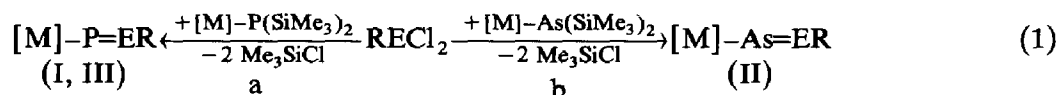
Lothar Weber ** und Dagmar Bungardt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen, Universitätsstr. 5-7, D-4300 Essen 1 (Deutschland)
(Eingegangen den 21. Juli 1988)

Abstract

The diarsenyl complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs=AsR}$ ($\text{R} = 2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$) (IV) is formed by the reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs(SiMe}_3)_2$ with RAsCl_2 . By-products are the diarsene RAs=AsR (V) and the cyclotetraarsane $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}]_2\text{-As}_4\text{R}_2$ (VI). The isolation of pure IV failed. The interception of this compound as its Cr(CO)_5 -derivative $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs[Cr(CO)}_5\text{]=AsR}$ (VII) could be achieved by treatment of the freshly prepared reaction mixture with $[\text{Z-cyclooctene}]\text{Cr(CO)}_5$. The elucidation of the structures of VI and VII is based on analytical methods and by ^1H , ^{13}C NMR, MS, and IR spectroscopy.

Diphosphénylkomplexe vom Typ I entstehen bei der Reaktion von Bis(trimethylsilyl)phosphido-Metallkomplexen und Supermesityldichlorphosphan [1–3]. ($2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{PCl}_2 = \text{RPhCl}_2$) (Gl. 1a)

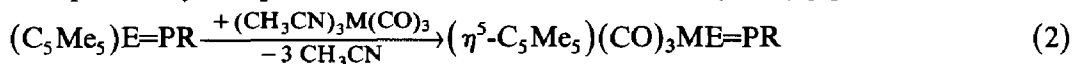


(I, II: E = P; III: E = As. $[\text{M}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Ru}$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Os}$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Mn}$; $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})(\text{NO})\text{Re}$;
 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Fe}$)

Auf ähnlichem Wege gelingt die Synthese der isomeren Phosphaarsenylkomplexe II [4] und III [5].

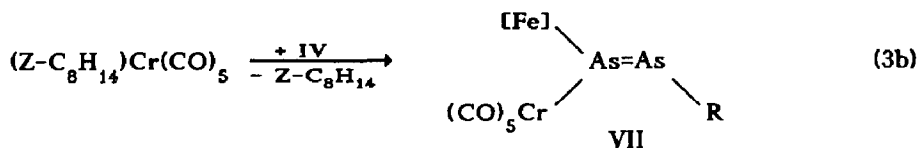
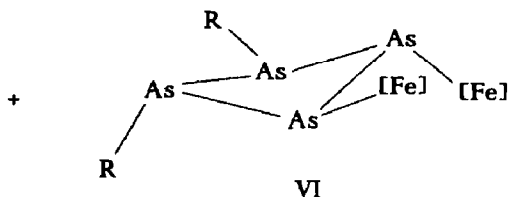
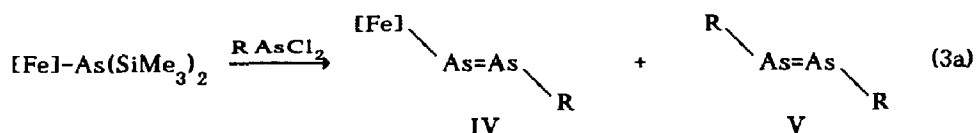
* Neue Adresse: Fakultät für Chemie, Universität Bielefeld, Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1 (Deutschland).

Kürzlich wurde von Jutzi et al. ein alternativer Zugang zu Diphosphenyl- und Phosphaarsenylkomplexen von Cr und Mo erschlossen (Gl. 2) [6]:



(E = P, As; M = Cr, Mo)

Es war nun zu prüfen, ob das in der Gl. 1 verkörperte Syntheseprinzip auch für die Darstellung von Diarsenylkomplexen brauchbar ist. Bei der Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}(\text{SiMe}_3)_2$ [7] mit RAsCl_2 [5] in THF bei 0–20 °C wurde nach dem Aufarbeiten statt des erwarteten Diarsenylkomplexes IV nur dessen Dimeres VI in 30% Ausb. als rotvioletter mikrokristalliner Feststoff isoliert. Wird jedoch die Reaktionslösung nach 30 min mit einer Petroletherlösung von frisch vorbereitetem (Z-Cycloocten) $\text{Cr}(\text{CO})_5$ [8] versetzt, so wird IV in das stabile $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Derivat $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{AsR}$ (VII) überführt. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Ansatzes lassen sich orangegelbes $\text{RAs}=\text{AsR}$ (10%) V [5] rotvioletter VI (11%) und dunkelrotes, kristallines VII (19% Ausb.) gewinnen (Gl. 3).

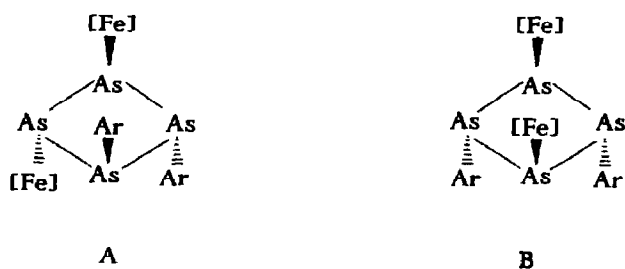


$[\text{Fe}] = (\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$; $\text{R} = 2,4,6\text{-}t\text{-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$

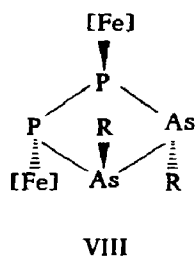
Konstitution und Konfiguration von VI und VII ergeben sich aus elementaranalytischen und spektroskopischen Daten. Das IR-Spektrum (Cyclopentan-Lösung) der Verbindung VII zeigt mehr $\nu(\text{CO})$ -Banden als für eine ungestörte C_{4v} -Symmetrie des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmentes zu erwarten wäre. Lage, Zahl und Intensität der $\nu(\text{CO})$ -Banden des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmentes und der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Einheit von VII sind nahezu identisch mit jenen im analogen Diphosphenylkomplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{PR}$ (2059 m, 1985 s, 1947 sst, 1939 st, 1924 st $\{\nu[\text{Cr}(\text{CO})_5]\}$; 2016 m-st, 1972 m cm^{-1}

$\{\nu[\text{Fe}(\text{CO})_2]\}$ [3] sowie in den isomeren Phosphaarsenylkomplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{-}(\text{CO})_2\text{FeAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{PR}$ (2060 st, 1986 s, 1947 sst, 1937 st, 1924 st, $\{\nu[\text{Cr}(\text{CO})_5]\}$; 2016 st, 1971 st cm^{-1} $\{\nu[\text{Fe}(\text{CO})_2]\}$ [4] und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]=\text{AsR}$ {2061 st, 1986 s, 1946 sst, 1938 st, 1925 st, $\{\nu[\text{Cr}(\text{CO})_5]\}$; 2018 st, 1973 st cm^{-1} $\{\nu[\text{Fe}(\text{CO})_2]\}$ [5].

Dies legt ein vergleichbares σ -Donor-/ π -Akzeptorverhältnis der Liganden $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeE}^1=\text{E}^2\text{R}$ ($\text{E}^1, \text{E}^2 = \text{P}, \text{As}$) gegenüber der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe und analoge Strukturen nahe. Die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe in VII muss daher am metallierten Arsenatom der $\text{As}=\text{As}$ -Doppelbindung koordiniert sein. Das Massenspektrum (EI) von VII zeigt das Molekülion als Peak mit grösstem m/z -Wert. Das Massenspektrum von VI (FD) zeigt das Molekülion des Cyclotetraarsans mit 17 proz. rel. Intensität. Der Basispeak (100%) jedoch entspricht dem monomeren Diarsenylkomplex IV. Möglicherweise wird die leichte Fragmentierung des Vierrings durch die sperrigen Substituenten bedingt. Die Cyclodimerisierung von IV kann prinzipiell die beiden isomeren Cyclotetraarsane A und B ergeben.



Die Beobachtung von jeweils zwei Signalen für die vier *o*-*t*-Butylgruppen und die vier *m*-Aryl-H-Atome im ^1H -NMR Spektrum und von jeweils zwei Signalen für die C-Atome der *o*-*t*-Butylreste im $^{13}\text{C}\text{-}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist mit der dissymmetrischen Struktur A vereinbar. Jedoch könnten bei gehinderter Rotation der Arylsubstituenten auch für Struktur B ähnliche Spektren erwartet werden. Leider führten Messungen bei höheren Temperaturen ($> 45^\circ\text{C}$) zur Zersetzung des Ringes und blieben somit ohne Aussage. Die Struktur von VI kann jedoch durch den ^1H -NMR-Spektrenvergleich mit dem dissymmetrischen 1,2-Diphospha-3,4-diarsetan VIII, von dem eine Röntgenstruktur vorliegt [9], ermittelt werden. Da die Spektren von VI und VIII nahezu identisch sind, ist eine gehinderte Rotation auszuschließen und VI dem Strukturtyp A zuzuordnen.



Präparative Vorschriften

Alle Umsetzungen und Spektrenaufnahmen wurden unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{AsCl}_2$. Zu einer Lösung von 1.36 g (2.90 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Fe-As}(\text{SiMe}_3)_2$ in 30 ml THF werden bei 0 °C 1.13 g (2.90 mmol) festes $2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{AsCl}_2$ gegeben. Die Reaktionslösung wird 30 min bei 20 °C gerührt und dann im Vakuum zur Trockene eingengt. Nach Aufnehmen des Reaktionsrückstandes in 20 ml Ether wird von wenig Ungelöstem abfiltriert und das rotbraune Filtrat bei -28 °C verwahrt. Man erhält rotviolettes, mikrokristallines Tetracarbonyl- μ -(3,4-disupermesitylcyclo-tetraarsan-1,2-diido)-bis(pentamethylcyclopentadienyl)dieisen (VI), das aus Ether bei 4 °C umkristallisiert wird, Ausb. 0.55 g (30%) vom Fp. 149 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 22 °C, int. TMS): δ 1.36 (s, *p*-t-Bu), 1.42 (s, C_5Me_5), 1.88 (s, *o*-t-Bu), 2.09 (s, *o*-t-Bu), 7.36 (d, $J = 2\text{Hz}$, H-Phenyl), 7.53 (d, $J = 2\text{Hz}$, H-Phenyl). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 22 °C, int. TMS): δ 9.80 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 31.56 (s, *p*-C(CH_3)₃), 34.65 (s, *p*-C(CH_3)₃), 34.69 (s, *o*-C(CH_3)₃), 36.59 (s, *o*-C(CH_3)₃), 39.57 (s, *o*-C(CH_3)₃), 41.00 (s, *o*-C(CH_3)₃), 95.0 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 120.42 (s), 124.42 (s), 145.46 (s), 147.61 (s), 157.97 (s) [C-Aryl], 217.26 (s) [Fe(CO)], 218.50 (s) [Fe(CO)]. IR (Cyclopentan): 1981 sst, 1944 st, 1928 m cm^{-1} [$\nu(\text{CO})$]. IR (Nujol): 1975 sst, 1973 sst, 1976 s, 1938 st, 1927 s, 1918 m [$\nu(\text{CO})$], 1587 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1363 m, 1262 s, 1245 s, 1121 m, 1071 m, 1033 m, 871 s, 803 s, 740 s, 636 m cm^{-1} . Gef.: C, 56.37; H, 6.81; Fe 9.16. $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{As}_4\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1284.9) ber.: C, 56.08; H, 6.92; Fe, 8.69%. Molmasse gef.: 1286 (MS/FD).

Herstellung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{FeAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5] = \text{AsC}_6\text{H}_2\text{-t-Bu}_3\text{(2,4,6)}$ (VII). Der gleiche Ansatz wie oben wird nach 30 min. Rühren mit 150 ml einer photochemisch frisch bereiteten Lösung von (Z- C_8H_{14}) $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (3.60 mmol) in Hexan versetzt. Die Reaktionslösung wird 1 h bei 20 °C gerührt und danach zur Trockene eingengt. Der rotbraune Rückstand wird an Aluminiumoxid (Alumina Woelm TSC; Säule: l 20 cm, d 3 cm) chromatographiert. Mit Petrolether (40–60 °C Siedebereich) entwickelt sich eine orangegelbe und eine gelbe Zone, die nacheinander eluiert werden. Aus dem Eluat der orangegelben Fraktion werden nach Einengen auf 5 ml bei -28 °C 0.09 g (10%) kristallines orangegelbes $[2,4,6\text{-t-Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-As}]_2$ (V) erhalten. Mit einem Gemisch aus Petrolether und Ether (5/1) wird weiter eluiert. Hierbei trennt sich eine rotviolette von einer dunkelroten Zone. Aus dem Eluat der ersteren wird rotviolettes VI abgetrennt und aus Ether bei 4 °C kristallisiert Ausb. 0.21 g (11%). Die analoge Aufarbeitung der folgenden roten Zone führt zu kristallinem dunkelrotem VII, Ausb. 0.46 g (19%) vom Fp. 170 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , 22 °C, int. TMS): δ 1.39 (s, *p*-t-Bu), 1.46 (s, C_5Me_5), 1.65 (s, *o*-t-Bu), 7.66 (s, *m*-H-Phenyl). $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 22 °C, int. TMS): δ 10.09 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 31.46 (s, *p*-C(CH_3)₃), 33.53 (s, *o*-C(CH_3)₃), 35.17 (s, *p*-C(CH_3)₃), 39.21 (s, *o*-C(CH_3)₃), 97.43 (s, $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$), 122.99 (s), 150.92 (s), 152.31 (s), 155.64 (s) [C-Aryl], 214.87 (s) [Fe(CO)], 216.06 (s) [Cr(CO)_(eis)], 226.53 (s) [Cr(CO)_(trans)]. IR (Cyclopentan): 2014 st, 1969 st ν [Fe(CO)], 2059 st, 1985 s, 1945 sst, 1936 st, 1925 st ν [Cr(CO)₅] cm^{-1} . IR (Nujol): 2054 st, 2012 st, 1973 st, 1944 st, 1930 st, 1927 st, 1914 st [$\nu(\text{CO})$], 1598 s [$\nu(\text{C}=\text{C})$], 1368 s, 1216 s, 1126 s, 1027 s, 880 s, 728 s, 665 m, 650 m cm^{-1} . Gef.: C, 50.30; H, 5.33; Fe, 6.63; Cr, 6.16. $\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{As}_2\text{CrFeO}_7$ (834.5) ber.: C, 50.37; H, 5.33; Fe, 6.69; Cr, 6.23%. Molmasse gef.: 835 (MS/EI).

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. BASF AG (Ludwigshafen) für die Unterstützung dieser

Arbeit. Herrn Dr. K. Steinbach, Univ. Marburg sind wir für die Massenspektren verpflichtet.

Literatur

- 1 L. Weber, K. Reizig, D. Bungardt und R. Boese, *Organometallics*, 6 (1987) 110.
- 2 L. Weber und G. Meine, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 457.
- 3 L. Weber, G. Meine, R. Boese und D. Bläser, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 853.
- 4 L. Weber, D. Bungardt, R. Boese und D. Bläser, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1033.
- 5 L. Weber, D. Bungardt, U. Sonnenberg und R. Boese, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 6 P. Jutzi und U. Meyer, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 559.
- 7 L. Weber, G. Meine, D. Bungardt und R. Boese, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 549 (1987) 73.
- 8 F.-W. Grevels und V. Skibbe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 681.
- 9 R. Boese, persönliche Mitteilung.