

Journal of Organometallic Chemistry, 376 (1989) C35–C38
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20308PC

Preliminary communication

Tetraarsacyclobutadien als Komplexligand

Otto J. Scherer *, Jürgen Vondung und Gotthelf Wolmershäuser *

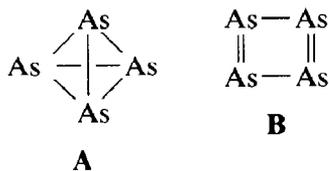
Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)

(Eingegangen den 31. Juli 1989)

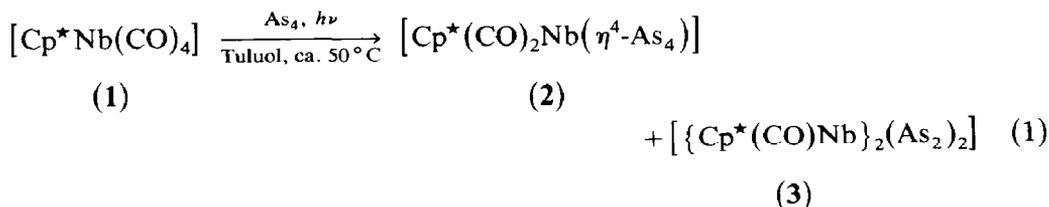
Abstract

Photolysis of $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_4]$ (**1**), $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$, and yellow arsenic, As_4 , gives $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Nb}(\eta^4\text{-As}_4)]$ (**2**) as well as $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Nb}\}_2(\text{As}_2)_2]$ (**3**). An X-ray diffraction study of **2** reveals a planar cyclo- As_4 (tetraarsacyclobutadiene) as ligand.

Die soeben in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetall-Komplexfragmentes geglückte Umwandlung des weißen, tetraedrischen P_4 -Phosphors in das planare cyclo- P_4 -Isomere (Tetraphosphacyclobutadien) [1], ließ hoffen, daß auch gelbes Arsen, As_4 (**A**), in planares cyclo- As_4 (Tetraarsacyclobutadien **B**) überführbar sein sollte.



Ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_4]$ (**1**) und As_4 kann dieses Ziel erreicht werden.



($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)

2 bildet gelbe Kristalle, **3** ein tiefviolettes Pulver. Beide Verbindungen sind in Dichlormethan gut, in Benzol und Toluol mäßig und in Pentan kaum löslich. Die

* Röntgenstrukturanalyse.

Tabelle 1

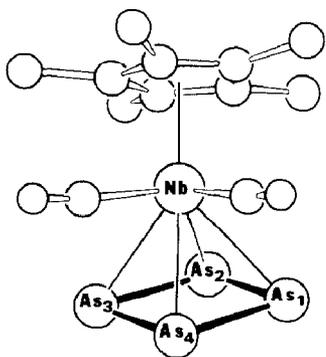
Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und -winkel (°) von **2**

	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2
Nb–As1	2.764(3)	2.766(3)	Nb–C _(r)	2.34(2)–	2.37(2)–
Nb–As2	2.716(3)	2.719(3)		2.44(2)	2.44(3)
Nb–As3	2.723(3)	2.752(3)	Nb–C(0)	2.10(2)	2.08(3)
Nb–As4	2.752(3)	2.763(3)	Nb–C(0)	2.11(3)	2.07(2)
As1–As2	2.345(4)	2.371(4)	C _(r) –C _(r) ^a	1.42	1.39
As2–As3	2.384(4)	2.348(5)	C _(r) –C _(t) ^a	1.53	1.54
As3–As4	2.390(4)	2.400(4)	Nb–Cp [★] _(centr.)	2.080	2.089
As4–As1	2.409(4)	2.399(4)	Nb–As _{4(centr.)}	2.160	2.175
As2–As1–As4	88.6(2)	87.9(1)	Nb–As1–As2	63.6(1)	63.4(1)
As1–As2–As3	92.5(1)	92.9(1)	Nb–As2–As3	64.1(1)	65.3(1)
As2–As3–As4	88.1(1)	88.4(1)	Nb–As3–As4	64.7(1)	64.4(1)
As1–As4–As3	90.8(1)	90.9(1)	Nb–As4–As1	64.4(1)	64.4(1)
As1–Nb–As2	50.7(1)	51.2(1)	Nb–As1–As4	63.9(1)	64.2(1)
As2–Nb–As3	52.0(1)	50.8(1)	Nb–As2–As1	65.7(1)	65.4(1)
As3–Nb–As4	51.8(1)	51.6(1)	Nb–As3–As2	63.9(1)	63.9(1)
As1–Nb–As4	51.8(1)	51.4(1)	Nb–As4–As3	63.5(1)	64.0(1)
As1–Nb–As3	77.0(1)	76.6(1)	C(0)–Nb–C(0)	89.4(9)	88.9(9)
As2–Nb–As4	74.8(1)	74.3(1)	Cp [★] _(centr.) –Nb–As _{4(centr.)}	144.1	144.8

^a Mittelwert. (r) = Ring. (t) = terminal. Cp[★] = η⁵-C₅Me₅.

sehr luftempfindlichen Lösungen sind nur stundenlang stabil (allmähliche Zersetzung).

Die Röntgenstrukturanalyse [2*] weist für **2** zwei unabhängige Moleküle (Molekül 1 und 2, Tab. 1) in der Elementarzelle aus, die sich in ihren Abständen, Winkeln und Konformationen nur geringfügig unterscheiden. Bemerkenswertester Strukturteil (Fig. 1) ist eine leicht verzerrte, quadratisch-planare cyclo-As₄-Einheit (Molekül 1; *d*(As–As) 2.345(4)–2.409(4) Å, Molekül 2: *d*(As–As) 2.348(5)–2.400(4) Å), bei der, ähnlich wie bei seinem P-Analogon [Cp[★](CO)₂Nb(η⁴-P₄)] (**4**) [1], die beiden zu den CO-Liganden annähernd parallelen (Fig. 1) As–As-Kanten (Molekül 1|2: As1–As2 2.345(4)|2.371(4) Å, As2–As3 = 2.384(4)|2.348(5) Å) geringfügig

Fig. 1. Struktur von [(η⁵-C₅Me₅)(CO)₂Nb(η⁴-As₄)] (**2**) im Kristall (Molekül 1).

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

kürzer sind. Der Mittelwert $\bar{d}(\text{As}-\text{As})$ von 2.38 Å (für beide Moleküle von **2**) liegt im Erwartungsbereich für einen sandwichartig koordinierten cyclo-As₄-Liganden (Tetraarsacyclobutadien **B**). $\bar{d}(\text{As}-\text{As})$ beträgt bei den Tripeldeckern [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Mo}\}_2(\mu, \eta^6\text{-As}_6)$] [3] und [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^5\text{-As}_5)$] [4] bzw. [$\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^5\text{-As}_5)$] [5] 2.35 Å [3] sowie jeweils 2.42 Å [4,5]. Ähnlich kurze $\bar{d}(\text{As}-\text{As})$ -Werte wie bei **2** findet man auch bei den Triarsametalatetrahedranen [$(\text{OC})_3\text{Co}(\eta^3\text{-As}_3)$], 2.37 Å [6], [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)$], 2.375 Å [7], [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Cr}(\eta^3\text{-As}_3)$], 2.35 Å [4], beim Rb₄As₆, 2.37 Å [8] sowie bei dem mittels EXAFS nachgewiesenen Gleichgewicht zwischen quadratisch-planarem cyclo-As₄²⁻ ($\bar{d}(\text{As}-\text{As})$ 2.35 Å [9]) und hexagonalem cyclo-As₆⁴⁻ [9]. Noch ungeklärt ist die Frage, ob das planare cyclo-As₄-Deck von **2** als ungeladenes cyclo-As₄ (*d*⁴-Nb) oder geladenes cyclo-As₄²⁻ (*d*²-Nb) angesehen werden muß (vgl. dazu die Diskussion beim Phosphor-Analogon **4** [1]). Die für **2** gefundenen Abstände Cp^{*}_(centr.)-Nb 2.080|2.089, Nb-As_{4(centr.)} 2.160|2.175 Å sowie der Winkel Cp^{*}_(centr.)-Nb-As_{4(centr.)} 144.1|144.8° unterscheiden sich nur geringfügig von den entsprechenden Werten (2.084, 2.139 Å; 142°) bei **4** [1]. Die Unterschiede in den Nb-As-Bindungslängen (Tab. 1) der verzerrt-quadratischen E₄Nb-Pyramide sind bei **2** ähnlich groß wie bei **4** (E = P [1]).

Für **3** schlagen wir die Struktur *trans*-[$\{\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Nb}(\mu, \eta^2\text{-As}_2)\}_2$] vor; ein Zweikernkomplex, der zum Erlangen von 18e pro Nb-Atom formal einer NbNb-Doppelbindung bedarf. Komplexe dieses Typs mit zwei As₂-Bausteinen sind bekannt [10].

Experimenteller Teil

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

Komplexe **2** und **3**: Zu 250 mg (0.74 mmol) [Cp^{*}Nb(CO)₄] (**1**) [11], gelöst in 100 ml Toluol, gibt man eine Lösung von 750 mg (2.5 mmol) frisch hergestelltem As₄ in 150 ml heißem Toluol. Nach vierminütigem Rühren bei 50°C unter gleichzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht (150 W-Quecksilberhochdrucklampe, Quarzlampen GmbH, Hanau) wird vom grauen Arsen abfiltriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird fünfmal mit jeweils ca. 10 ml Dichlormethan extrahiert (Rückstand, graues As), die vereinten Extrakte werden mit ca. 2 g Al₂O₃ (Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie an Al₂O₃ (Säule: 40 × 2.5 cm) eluiert man mit Petrolether eine orangefarbene Fraktion (ca. 6% Edukt **1**). Die nachfolgende gelbe Fraktion enthält neben **2** noch Spuren an [(Cp^{*}Nb)₂As₆] (¹H-NMR (in CDCl₃): δ 1.72 ppm). Die Rohausbeute an **2** beträgt 30 mg (7.4%). Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan (2/1) ergibt 13 mg (3.2%, bezogen auf umgesetztes **1**) als gelbe, luftempfindliche Kristalle. Toluol eluiert eine intensiv violette Zone des Zweikernkomplexes **3** in einer Rohausbeute von 14 mg (2.5%). Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan (5/1) ergibt **3** in Form eines tiefvioletten Pulvers (8 mg, 1.4%, bezogen auf umgesetztes **1**). Auf der Säule verbleiben größere Mengen eines auch mit CH₂Cl₂ nicht eluierbaren, braunen Rückstandes.

2. Gef.: C, 24.6; H, 2.50. C₁₂H₁₅As₄NbO₂ (584.2) ber.: C, 24.67; H, 2.57%. ¹H-NMR (CDCl₃, TMS int.): δ 2.26 ppm. IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 2000(s), 1960(s) cm⁻¹.

3. Gef.: C, 30.1; H, 3.36. C₂₂H₃₀As₄Nb₂O₂ (812.5) ber.: C, 32.52; H, 3.72%.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.31 ppm. IR (Hexan): $\tilde{\nu}(\text{CO})$ 1904(m,br) cm^{-1} . CI-MS (iso-Butan, 240 °C): m/z 812 (66%, M^+), 784 (100%, $M^+ - \text{CO}$), 756 (70%, $M^+ - 2\text{CO}$) sowie weitere Peaks, aber keine As_x -Fragmente.

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

Literatur und Bemerkungen

- 1 O.J. Scherer, J. Vondung und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 **2** kristallisiert monoklin $P2_1/c$, a 12.652(1), b 9.297(1), c 29.038(2) Å, β 100.543(6). $Z = 8$. 3459 unabhängige Reflexe (Enraf-Nonius, CAD4-Diffraktometer, Mo- K_α , $1.5^\circ < \theta < 22.5^\circ$), davon 2363 beobachtet mit $F_o^2 \geq 2.0 \sigma(F_o^2)$. 243 Parameter. Wegen der mäßigen Kristallqualität resultiert ein schlechtes Reflex/Parameter-Verhältnis. Deshalb wurden die Cp^*-C -Atome lediglich isotrop verfeinert; die H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Strukturlösung mit direkten Methoden (SHELXS-86) und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen-Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-76 Programm. $R(R_w) = 0.061(0.064)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54011, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- 3 O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 212.
- 4 O.J. Scherer, W. Wiedemann und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) C11.
- 5 O.J. Scherer, W. Wiedemann und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 6 A.S. Foust, M.S. Foster und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5631.
- 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 H.G. von Schnering, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 33.
- 9 J. Rozière, A. Seigneurin, C. Belin und A. Michalowicz, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 3710.
- 10 O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 77; A.-J. Di Maio und A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1987) 404.
- 11 W.A. Herrmann, W. Kalcher, H. Biersack, I. Bernal und M. Creswick, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3558.