

**Preliminary communication**

**$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})]$ , ein Tripeldecker-Sandwichkomplex mit unverzerrtem cyclo-As<sub>5</sub>-Mitteldeck**

**Otto J. Scherer \***, Wolfgang Wiedemann und Gotthelf Wolmershäuser \*

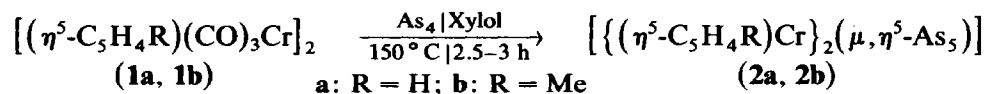
*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße,  
 D-6750 Kaiserslautern (B.R.D.)*

(Eingegangen den 11. November 1988)

**Abstract**

Thermolysis of  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$  (**1a**), R = H; (**1b**), R = Me, with yellow arsenic (As<sub>4</sub>) gives the triple-decker sandwich complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Cr}(\mu,\eta^5\text{-As}_5)\text{Cr}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})]$  (**2a**), R = H; (**2b**), R = Me, the structure of which has been determined by X-ray crystallography.

Neben dem soeben synthetisierten  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mo}\}_2(\mu,\eta^6\text{-As}_6)]$  (**3**) [1] kannte man bislang als einzigen Vertreter derartiger Tripeldecker  $[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}\}_2(\text{As}_5)]$  (**4**) [2], bei dem (CH<sub>3</sub>As)<sub>5</sub> als Quelle für die As<sub>5</sub>-Einheit diente. In Analogie zur Umsetzung von **1** mit weißem Phosphor, P<sub>4</sub>, [3] reagiert **1** auch mit gelbem Arsen ausschließlich zu den Tripeldecker-Sandwichkomplexen des Typs **2** in ca. 37% Ausbeute.



**2** bildet braunschwarze, metallisch glänzende Kristalle (Nadeln bei **2a**), die kurzzeitig an der Luft handhabbar sind und in Pentan kaum, in Benzol, Toluol und Dichlormethan mäßig bis gut löslich sind (die Lösungen sind sehr luftempfindlich).

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K, TMS int.) findet man für den 27 Valenzelektronen-Tripeldecker **2a** eine paramagnetische Tieffeldverschiebung (δ 23.8 ppm (s), Δν/2 100 Hz), für **2b** dagegen eine paramagnetische Hochfeldverschiebung (δ 2.07 (s), CH<sub>3</sub>; -6.2 (s), C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, Δ(ν/2) 32 Hz); ein Ergebnis, das dem der analogen paramagnetischen 27 VE-Chrom-Tripeldecker mit cyclo-P<sub>5</sub>-Mitteldeck entspricht [3b].

\* Röntgenstrukturanalyse.

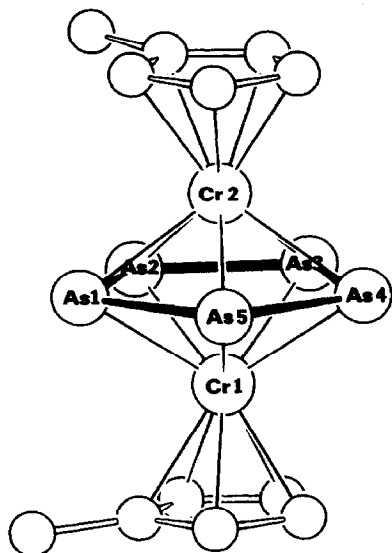


Fig. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^{\circ}$ ). As1–As2 2.425(5), As2–As3 2.427(6), As3–As4 2.405(6), As4–As5 2.395(6), As1–As5 2.436(5), Cr1–Cr2 2.776(4), Cr1–As 2.448(9)–2.509(8), Cr2–As 2.452(9)–2.491(9), Mittelwert 2.48, Cr1|Cr2–As<sub>5</sub>(centr.) 1.40|1.38, Cr1|Cr2–Cp'(centr.) 1.85|1.83; As–As–As 107.5(2)–108.4(2), Winkelsumme 539.9, Cr1–As–Cr2 67.5(2)–68.7(3), As–As–Cr1|Cr2 59.5(2)–62.0(2), Cr1–As<sub>5</sub>(centr.)–Cr2 177.5. Cp' =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>Me.

Die Röntgenstrukturanalyse [4\*] von **2b** weist als zentrale Einheit ein innerhalb der Fehlergrenze reguläres Arsen-Fünfeck ( $d(\text{As}–\text{As})$  2.395(6)–2.436(5) Å) auf (Fig. 1). Damit unterscheidet sich **2b** von **4**, dessen As<sub>5</sub>-Ligand durch Jahn–Teller-Effekte [5] deutlich verzerrt ist ( $d(\text{As}–\text{As}) = 2.389(2)$ – $2.762(3)$  Å). Wie bei **4** sind bei **2b** die planaren und parallelen Fünfringe (maximale Abweichung  $2^{\circ}$ ) nahezu ekliptisch zueinander angeordnet (Fig. 2). In Übereinstimmung mit den Befunden beim [(( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Cr)<sub>2</sub>( $\mu$ , $\eta^5$ -P<sub>5</sub>)] (**5**) [3] findet man auch bei **2b** für die Atome des Mitteldecks deutlich "gestrecktere" Schwingungsellipsoide (Fig. 2) als bei **4** [2]. Der Mittelwert der As–As-Bindungslänge ist in **2b** (2.42 Å) nur geringfügig kürzer als im As<sub>4</sub> (2.44 Å) [6] aber länger als bei **3** (2.35 Å) mit cyclo-As<sub>6</sub>-Mitteldeck [1]. Die Vergrößerung des cyclo-E<sub>5</sub>-Mitteldecks beim Übergang von E = P (**5** [3a]) nach As (**2b**) hat für das Cr(E<sub>5</sub>)Cr-Gerüst (pentagonale Bipyramide mit  $d(\text{Cr}–\text{Cr})$  2.727(5) Å bei **5** und 2.776(4) Å bei **2b**) eine Verkleinerung des Cr–E–Cr-Winkels (Mittelwert: E = P,  $72.5^{\circ}$  bei **5** [3c]; E = As,  $68.0^{\circ}$  bei **2b**) zur Folge (vgl. dazu [(( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Mo)<sub>2</sub>( $\mu$ , $\eta^6$ -E<sub>6</sub>), E = P [3c,7]; As, Komplex **3** [1]).

### Experimenteller Teil

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

**Tripeldecker 2a und 2b.** **2a** [**2b**]: Zu 1.05 g (2.61 mmol) **1a** [8] (1.08 g (2.51 mmol) **1b** [8]), gelöst in 50 ml Xylol, gibt man in der Siedehitze eine Lösung von 1.55 g (5.18 mmol) As<sub>4</sub> [1.57 g (5.23 mmol)] in ca. 100 ml Xylol und erwärmt 2.5–3 h unter Rückfluss (IR-Kontrolle: keine Banden mehr im CO-Bereich). Anschließend wird

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

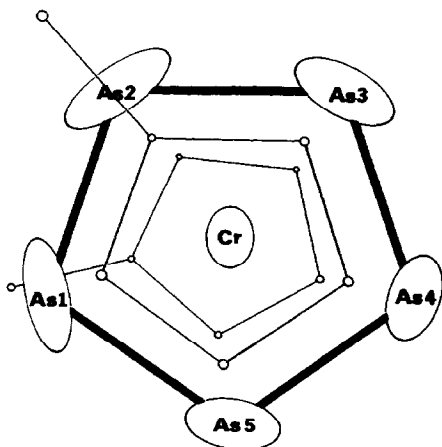


Fig. 2. Projektion von **2b** entlang des Cr–Cr-Vektors mit Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) für die As- und Cr-Atome.

das Xylol im Ölpumpenvak. abgezogen, der schwarze Rückstand mit 30 ml Dichlormethan und ca. 5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölpumpenvak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule:  $35 \times 2.0$  cm) eluiert man mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine einzige, intensiv braune Fraktion. Nach Abziehen des  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Umkristallisation ( $6^\circ\text{C}$ ) aus Toluol erhält man 600 mg (37.7%) **2a** [575 mg (36%) **2b**]. **2a**. Gef.: C, 19.60; H, 1.60,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{As}_5\text{Cr}_2$  (608.8) ber.: C, 19.73; H, 1.65%. EI-MS (60 eV,  $50^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  609 (86%,  $M^+$ ), 459 (62%,  $M - \text{As}_2^+$ ), 300 (77%,  $\text{As}_4^+$ ), 225 (8%,  $\text{As}_3^+$ ), 150 (33%,  $\text{As}_2^+$ ), 75 (14%,  $\text{As}^+$ ) sowie weitere Linien. **2b**. Gef.: C, 22.90; H, 2.24,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{As}_5\text{Cr}_2$  (636.8) ber.: C, 22.61; H, 2.20%. EI-MS (60 eV,  $50^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  637 (100%,  $M^+$ ), 487 (82%,  $M - \text{As}_2^+$ ), 300 (99%,  $\text{As}_4^+$ ), 225 (12%,  $\text{As}_3^+$ ), 150 (30%,  $\text{As}_2^+$ ), 75 (15%,  $\text{As}^+$ ) sowie weitere Linien.

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

### Literatur und Bemerkungen

- O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, im Druck.
- A.L. Rheingold, M.J. Foley und P.J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4727.
- (a) O.J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim und R. Groß, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 363; (b) J. Schwalb, Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1988; (c) O.J. Scherer, J. Schwalb, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim und R. Groß, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 443.
- 2b** kristallisiert monoklin  $C2/c$ ,  $a$  16.695(7),  $b$  12.312(5),  $c$  15.912(3) Å,  $\beta$  103.17(7).  $Z = 8$ , 3126 unabhängige Reflexe (Enraf-Nonius, CAD 4-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ ,  $1.5^\circ < \theta < 26^\circ$ ), davon 1221 beobachtet mit  $F_0^2 \geq 2.0 \sigma(F_0^2)$ . 96 Parameter. Wegen des schlechten Reflex/Parameter-Verhältnisses wurden die cp-Ringe als starre Körper ( $d(\text{C}-\text{C})$  1.42 Å) mit isotropen Temperaturfaktoren für die C-Atome verfeinert. Die Lage der Ring-H-Atome wurde berechnet ( $d(\text{C}-\text{H})$  1.08 Å). Sie wurden mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor in die Verfeinerung einbezogen. Die H-Atom der  $\text{CH}_3$ -Gruppen 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.  $R(R_w) = 0.070$  (0.070). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53455, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 5 Theoretisch Studien: (a) E.D. Jemmis und A.C. Reddy, *Organometallics*, 7 (1988) 1561; (b) W. Tremel, R. Hoffmann und M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- 6 L.R. Maxwell, S.B. Hendricks und V.M. Mosley, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 699.
- 7 O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 351.
- 8 R. Birdwhistell, P. Hacket und A.R. Manning, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 239.