

Preliminary communication

Bicyclisches As₆ als Komplexligand *

Otto J. Scherer *, Joachim Schulze, Gotthelf Wolmershäuser ¹

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, D-67663 Kaiserslautern, Deutschland

Eingegangen den 2. März 1994

Abstract

Reaction of [Cp^{''}₂Th(C₄H₆)] (1) with As₄ in boiling xylene gives the dinuclear complex [Cp^{''}₂Th(μ-η^{2:1:2:1}-As₆)ThCp^{''}₂] (2), Cp^{''} = C₅H₃(^tBu)₂. The molecular structure of 2 has been determined by X-ray diffraction (space group P2₁/n, a = 11.459(3), b = 19.442(3), c = 26.725(6) Å, β = 97.82(1)°, Z = 4, R = 0.060, R_w = 0.059). The As₆ ligand can formally be regarded as open-edged As₆ benzvalene.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von [Cp^{''}₂Th(C₄H₆)] (1) mit As₄ in siedendem Xylol ergibt den Zweikernkomplex [Cp^{''}₂Th(μ-η^{2:1:2:1}-As₆)ThCp^{''}₂] (2), Cp^{''} = C₅H₃(^tBu)₂. Die Molekülstruktur von 2 wurde röntgenographisch bestimmt (Raumgruppe P2₁/n, a = 11.459(3), b = 19.442(3), c = 26.725(6) Å, β = 97.82(1)°, Z = 4, R = 0.060, R_w = 0.059). Der As₆-Ligand kann formal als ein einfach kantengeöffnetes As₆-Benzvalen angesehen werden.

Keywords: Thorium; Arsenic; Structure; As₆ benzvalene; Open-edged; Coordinative stabilization

1. Einleitung

Von den fünf (CH)₆-Valenzisomeren des Benzols [1] konnten bei den dazu iso(valenz)elektronischen As₆-Molekülen A–E (Schema 1) bislang cyclo-As₆ (Hexaarsabenzol) im Tripeldecker-Sandwichkomplex [(C₅Me₄Et)Mo(μ-η^{6:6}-As₆)Mo(C₅Me₄Et)] (A') [2a] und einfach kantengeöffnetes As₆-Dewar-Benzol im Zweikernkomplex [Cp^{*}₂Co₂(As₆)] (B') [2b] koordinativ stabilisiert werden. Beim [Cp^{*}₃Co₃(As₂)₃] (C') sind die sechs Arsenatome prismaartig angeordnet [2b].

Theoretische Berechnungen [3] weisen As₆-Prisma als das stabilste Valenzisomere aus; nur geringfügig instabiler ist As₆-Benzvalen [3] (vgl. D in Schema 1).

2. Diskussion der Ergebnisse

Das durch Cothermolyse (Gl. (1)) synthetisierte 2 bildet bernsteinfarbene, extrem luftempfindliche Kristalle, die in Toluol gut und in Hexan sehr schlecht löslich sind.

Erwärmt man 1 und As₄ in Gegenwart von überschüssigem MgBr₂(OEt₂), dann bilden sich neben 2 annähernd äquivalente Mengen an [Cp^{''}₂Th(μ-η^{3:3}-As₃)Th(Br)Cp^{''}₂] (3), deren Auftrennung nicht gelang. MS- und ¹H-NMR-Studien am Gemisch sprechen bei 3 für eine zum Phosphor-Komplex [Cp^{''}₂Th(μ-η^{3:3}-P₃)Th(Cl)Cp^{''}₂] [4] analoge Zusammensetzung und wahrscheinlich ähnliche Struktur.

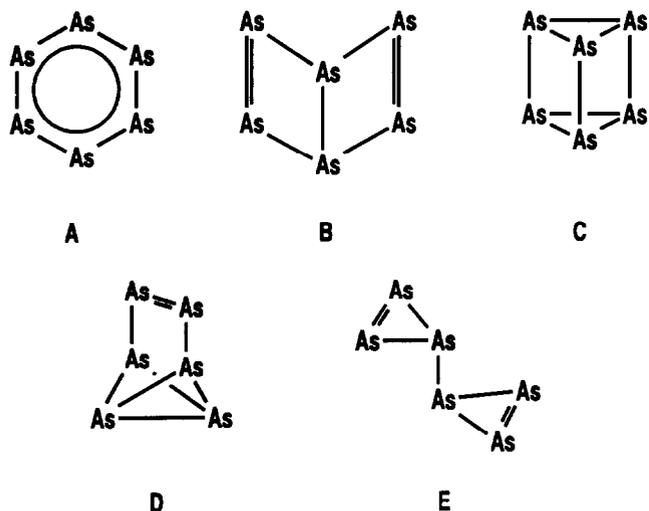
2.1. Molekülstruktur von 2 [5]

Abb. 1 gibt die Struktur im Kristall, Tabelle 1 ausgewählte Bindungslängen und -winkel wieder.

* Corresponding author.

¹ Röntgenstrukturanalyse.

* Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler zum 60. Geburtstag gewidmet.



Schema 1.

Wie beim analogen Phosphorkomplex $[\text{Cp}_2^{\eta^2}\text{Th}(\mu\text{-}\eta^{2:1:2:1}\text{-P}_6)]$ [4] bildet auch hier der As_6 -Ligand einen Bicyclus, dessen Fünfringe von jeweils einem $\text{Cp}_2^{\eta^2}\text{Th}$ -Fragment überdacht sind. Der As_6 -Molekülbaustein läßt sich aber auch als einfach kantengeöffnetes ($\text{As}_4 \cdots \text{As}_6$) As_6 -Benzvalen beschreiben. Die beim Thorium fast ausschließlich vorliegende Oxidationsstufe +4 wird dann erreicht, wenn man As_6^{4-} formuliert (As(1),(2),(4),(6) der Abb. 1 würden dann formal jeweils die negative Ladung tragen).

Die kürzeste As–As-Bindung von 2.417(3) Å ist flankiert von den beiden längsten (As(1)–As(5) = 2.484(3), As(2)–As(3) = 2.491(3) Å), denen vier ungefähr gleich lange mit $\bar{d}(\text{As}–\text{As}) = 2.455$ Å folgen; ein Wert, der nur geringfügig größer als 2.44 Å des gelben Arsens, As_4 , ist. In der Reihe der valenzisomeren As_6 -Liganden Hexaarsabenzol (2.35 Å bei A' [2a]), einfach kantengeöffnetes Hexaarsa-Dewar-Benzvalen (2.42 Å bei B' [2b]) und einfach kantengeöffnetes Hexaarsa-Benzvalen (2.46 Å bei 2) wächst $\bar{d}(\text{As}–\text{As})$ ständig an. Die sechs Th–As-Bindungsängen unterteilen sich in

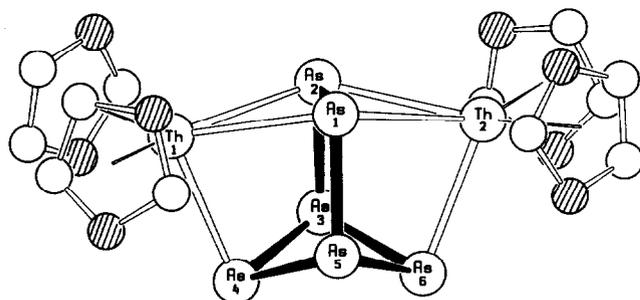
Abb. 1. Molekülstruktur von 2 \circ = CBut.

Tabelle 1

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $[\{\text{Cp}_2^{\eta^2}\text{Th}\}_2(\mu\text{-}\eta^{2:1:2:1}\text{-As}_6)]$ (2)

Atome	Abstand	Atome	Winkel
Th(1)–As(1)	3.018(2)	As(1)–Th(1)–As(2)	47.0(1)
Th(1)–As(2)	3.044(2)	As(1)–Th(2)–As(2)	47.1(1)
Th(1)–As(4)	2.930(3)	As(1)–Th(1)–As(4)	80.2(1)
Th(2)–As(1)	3.040(2)	As(2)–Th(1)–As(4)	78.7(1)
Th(2)–As(2)	3.005(2)	As(1)–Th(2)–As(6)	79.3(1)
Th(2)–As(6)	2.913(2)	As(2)–Th(2)–As(6)	80.7(1)
Th(1)–Cp ₂ ^{η²} _(Zentr.)	2.57 2.59	Th(1)–As(1)–Th(2)	128.2(1)
Th(2)–Cp ₂ ^{η²} _(Zentr.)	2.57 2.57	Th(1)–As(2)–Th(2)	128.5(1)
As(1)–As(2)	2.417(3)	Th(1)–As(1)–As(2)	67.1(1)
As(2)–As(3)	2.491(3)	Th(1)–As(2)–As(1)	65.9(1)
As(3)–As(4)	2.454(3)	Th(2)–As(1)–As(2)	65.7(1)
As(1)–As(5)	2.484(3)	Th(2)–As(2)–As(1)	67.2(1)
As(4)–As(5)	2.453(3)	Th(1)–As(1)–As(5)	83.0(1)
As(3)–As(6)	2.452(3)	Th(1)–As(2)–As(3)	86.0(1)
As(5)–As(6)	2.461(3)	Th(2)–As(1)–As(5)	85.7(1)
As(3) ⋯ As(5)	3.33	Th(2)–As(2)–As(3)	82.7(1)
As(4) ⋯ As(6)	3.25	Th(1)–As(4)–As(3)	89.3(1)
Atome	Winkel	Th(1)–As(4)–As(5)	85.4(1)
As(1)–As(5)–As(4)	101.8(1)	Th(2)–As(6)–As(3)	85.4(1)
As(1)–As(5)–As(6)	100.4(1)	Th(2)–As(6)–As(5)	88.9(1)
As(3)–As(4)–As(5)	85.4(1)	As(1)–As(2)–As(3)	100.6(1)
As(4)–As(5)–As(6)	82.8(1)	As(2)–As(3)–As(4)	100.1(1)
As(5)–As(6)–As(3)	85.3(1)	As(2)–As(3)–As(6)	101.6(1)
As(4)–As(3)–As(6)	82.9(1)	As(2)–As(1)–As(5)	100.5(1)

zwei kürzere (Th(1)–As(4) = 2.930(3), Th(2)–As(6) = 2.913(2) Å) und vier längere (Th(1),(2)–As(1),(2) = 3.005(2) bis 3.044(2) Å).

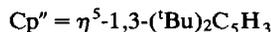
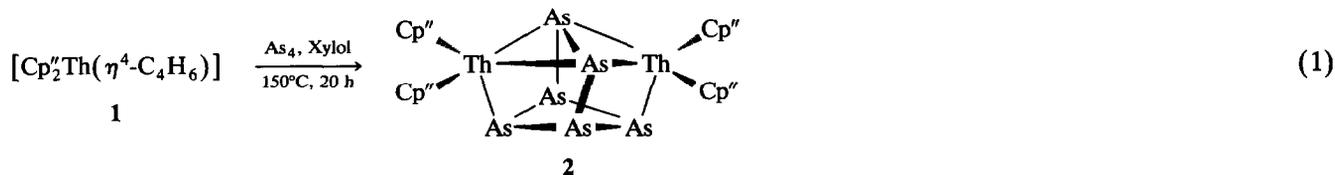
Während die Atome Th(1),As(1),As(2),Th(2) (Diederwinkel = 158.1°) nahezu in einer Ebene liegen, findet man für As(3),As(5),As(4) | As(3),As(5),As(6) einen Diederwinkel von 128.3°.

3. Experimenteller Teil

Die Versuche wurde unter Argon-Schutz in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. — ¹H-NMR: FT-Gerät AM 400 (Bruker). MS: MAT-90—Gerät (Finnigan).

3.1. Herstellung von $[\{\text{Cp}_2^{\eta^2}\text{Th}\}_2(\mu\text{-}\eta^{2:1:2:1}\text{-As}_6)]$ (2)

In ein 400 ml Druckschlenkrohr werden 300 ml einer frisch hergestellten Lösung von gelbem Arsen (ca. 10 mmol) in siedendem Xylol vorgelegt. Dazu gibt man 2.0 g (3.12 mmol) $[\text{Cp}_2^{\eta^2}\text{Th}(\text{C}_4\text{H}_6)]$ (1) [6] und rührt bei 150°C ca. 20 h (¹H-NMR-Kontrolle). Die braune Lösung wird auf 50 ml eingengt. Nach 12stdg. Stehen bei ca. –18°C trennt man das ausgefallene graue Arsen über eine D₄-Fritte ab und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand wird in 20



ml Toluol aufgenommen und über Filterflocken von geringen Mengen eines braunen Niederschlags abfiltriert. Die klare, orangebraune Lösung wird auf ca. 70°C erwärmt und auf ca. 10 ml eingengt. Anschließend läßt man langsam (10 h) auf 20°C abkühlen, wobei sich 0.7 g (27.5%) **2** als bernsteinfarbene Kristalle abscheiden. ¹H-NMR (400 MHz, 293 K, C₆D₆): δ = 6.28 (s, br., 4H), 6.14(s, br., 4H), 5.54(s, br., 4H), 1.68(s, 36H) und 1.33(s, 36H). MS (EI, 70 eV, 533 K), *m/z*: 1446 (M⁺-Cp'', 7%), 1269 (M⁺-2 Cp'', 7%), 300 (As₄⁺, 44%), 225 (As₃⁺, 3%), 178 (Cp''⁺, 100%), 150 (As₂⁺, 14%) und weitere Peaks.

Anal. Gef.: C, 35.59; H, 4.93. C₅₂H₈₄As₆Th₂(1622.8) ber.: C, 38.49; H, 5.22%.

3.2. Versuch zur Herstellung von [Cp''₂Th(μ-η^{3:3}-As₃)Th(Br)Cp''₂] (**3**)

0.9 g (1.4 mmol) **1** [6] und 1.08 g (4.2 mmol) MgBr₂ · Et₂O werden in einem 500 ml Druckschlenkrohr vorgelegt. Dazu gibt man 350 ml einer frisch hergestellten heißen As₄-Xylol-Lösung (ca. 5 mmol). Die Reaktionslösung wird unter Lichtausschluß 20 h bei 433 K gerührt (¹H-NMR-Kontrolle), wobei sich die Farbe von orange-rot nach braun ändert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf ca. 50 ml eingengt, 12 Std. bei 255 K aufbewahrt und über eine D₄-Umkehrfritte das ausgefallene graue Arsen abgetrennt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand mehrmals mit je 5 ml kaltem Pentan gewaschen, in 5 ml Toluol aufgenommen und über Filterflocken filtriert. Kristallisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen (195, 255, 278 und 298 K) ergaben aufgrund der sehr ähnlichen Löslichkeitseigenschaften von **3** und **2** bislang nur ein Substanzgemisch aus beiden Verbindungen. **3** ist extrem sauerstoff- und hydrolyseempfindlich. Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an **3** beträgt ca. 15%.

¹H-NMR (400 MHz, 293 K, C₆D₆): δ = 7.22(s, br.,

2H), 6.45("t", 2H), ⁴J(HH) = 2.6 Hz, 6.20("t", 2H), 6.13("t", 2H), ³J(HH) = 2.8 Hz, 5.75(d, br.), ⁴J(HH) = 2.7 Hz, 1.65(s, 18H), 1.64(s, 18H), 1.38(s, 36H). MS (EI, 70 eV, 533 K), *m/z*: 1477 (M⁺, 2%), 1397 (M⁺-Br, 100%), 300 (As₄⁺, 60%) und weitere Peaks.

Dank

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Literatur und Bemerkungen

- [1] Z.B.Y. Kobayashi und I. Kumadaki, *Top. Curr. Chem.*, **123** (1984) 103.
- [2] (a) O.J. Scherer, H. Sitzman und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 214; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 212; (b) O.J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Heckmann und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, **425** (1992) 141.
- [3] (a) P. Ballone und R.O. Jones, *J. Chem. Phys.*, **100** (1994) 4941; (b) D.S. Warren, B.M. Gimarc und M. Zhao, *Inorg. Chem.*, **33** (1994) 710; (c) G. Igel-Mann, H. Stoll und H. Preuss, *Molec. Phys.*, **80** (1993) 325.
- [4] O.J. Scherer, B. Werner, G. Heckmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, **103** (1991) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30** (1991) 553.
- [5] **2** kristallisiert monoklin, *P*2₁/*n* (Nr. 14); *a* = 11.459(3), *b* = 19.442(3), *c* = 26.725(6) Å; β = 97.82(1)°; *Z* = 4; *d*_{ber.} = 1.83 g cm⁻³; μ(MoKα) = 37.3 cm⁻¹; Kristallgröße: 0.2 × 0.3 × 0.5 mm³; *T* = 298 K, 2θ_{max} = 45°; 6493 gemessene Reflexe, davon 4840 beobachtet mit *I* ≥ 2σ *I*; 541 Parameter; Restelektronendichte 1.08 e Å⁻³; *R* (*R*_w) = 0.060(0.059). *w* = 1/[σ²(*F*) + 0.0002 *F*²]. CAD 4-Diffraktometer (Enraf-Nonius). Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86). Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (SHELX-76). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57059, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] B. Werner, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern, 1991.