

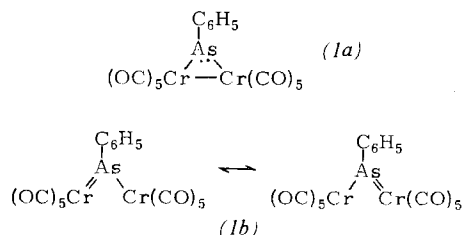
Das Produkt (1) kristallisiert in tiefvioletten, metallisch glänzenden Blättchen, die in Durchsicht blau erscheinen; in Benzol, Toluol und Methylchlorid ist es mit intensiv blaugrüner Farbe gut löslich. Bei $45^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr kann der neue Komplex unter teilweiser Zersetzung sublimiert werden; unter N_2 schmilzt er im geschlossenen Rohr bei 104°C . Kristalle von (1) sind an der Luft mehrere Stunden haltbar, Lösungen zersetzen sich jedoch rasch.

Im Massenspektrum von (1) tritt das Molekül-Ion bei $m/e = 536$ (bez. auf ^{52}Cr) auf. Sukzessive Abspaltung von zehn CO-Gruppen – ausgewiesen durch die entsprechenden Massenlinien und metastabilen Übergänge – führt zu $[\text{Cr}_2\text{AsC}_6\text{H}_5]^+$, das unter Verlust eines Chromatoms zu $[\text{CrAsC}_6\text{H}_5]^+$ zerfällt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von (1) zeigt außer einem Multiplett für die Phenylprotonen ($\delta = 7.5\text{--}8.0$ ppm, int. TMS) kein weiteres Signal.

Das IR-Spektrum von (1) zeigt im ν_{CO} -Bereich Absorptionen bei 2082 (s), 2032 (m), 1984 (sst) und 1953 (s) cm^{-1} (n-Hexan), deren Zahl auf eine gestörte C_{4v} -Symmetrie der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen hinweist. Die ν_{CO} -Banden von (2) liegen demgegenüber bei niedrigeren Frequenzen: 2068 (st), 1950 (sst) und 1923 (s) cm^{-1} (n-Hexan). Die im Spektrum von (2) (KBr) bei 2140 und 775 cm^{-1} auftretenden ν_{AsH} - und δ_{AsH} -Absorptionen sind naturgemäß bei (1) nicht zu beobachten, während die Schwingungen des $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}$ -Restes in beiden Verbindungen bei etwa den gleichen Wellenzahlen zu finden sind^[4].

Für die Bindung des Vier-Elektronen-Liganden $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\ddot{\text{As}}$: in (1) kommen zwei Alternativen in Frage:



Bei (1a) wäre der potentielle Vier-Elektronen-Ligand nur mit zwei Elektronen an der Bindung beteiligt; die Chromatome würden durch je eine Metall-Metall- und eine Metall-Arsen-Bindung die Edelgas-Elektronenkonfiguration erreichen. Bei (1b) erreicht das Arsenatom sein Elektronenoktett durch $\text{Cr}_{\text{d}\pi}\text{--}\text{As}_{\text{p}\pi}$ -Rückbindung; die Elektronenlücken an den Chromatomen der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen werden durch die beiden Elektronenpaare des Arsiniden-Liganden gefüllt.

Die kurzweilige Lage der ν_{CO} -Absorptionen in (1) läßt auf eine starke Metall-Ligand-Rückbindung schließen; sie deutet damit – ebenso wie die ungewöhnliche Farbe von (1) auf die Strukturalternative (1b) hin, die inzwischen durch eine Strukturanalyse nachgewiesen wurde^[5].

Für den neuen Verbindungstyp, in dem eine Arsandiyl-Gruppe durch Metall- $\text{d}\pi$ -Arsen- $\text{p}\pi$ -Doppelbindungen stabilisiert ist, schlagen wir die Bezeichnung „Arsiniden-Komplexe“ vor.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten werden unter N_2 -Schutz durchgeführt. ^1H -NMR: Jeol C-60HL; Massenspektren: Atlas CH4, Ionenquelle TO4.

2.75 g (7.9 mmol) (2) werden in 100 ml Tetrahydrofuran gelöst. Bei -78°C wird innerhalb 5 min unter kräftigem Rühren eine Lösung von 16 mmol n-Butyllithium in 16 ml n-Pentan zugetropft. Die orangefarbene Reaktionslösung wird sofort mit 2 ml N,N-Dichlorcyclohexylamin (14.2 mmol) versetzt. Bei -50°C wird 30 min gerührt, dann bei -20°C das Lösungsmittel abgezogen. Der orangefarbene Rückstand (– die berechnete Menge LiCl läßt sich hier als toluol-unlöslicher Anteil nachweisen –) wird in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und bei 18°C chromatographiert (Silikagel, Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm, 3 % H_2O ; Laufmittel CH_2Cl_2 ; Säulendimension: Länge 10 cm, ϕ 4 cm). Ein grünlich-gelber Vorlauf enthält Azocyclohexan neben einem Gemisch noch nicht genau charakterisierter Cycloarsan-Chrom-Komplexe. Die grünschwärze Zone von (1) entwickelt sich langsam und wird mit insgesamt 250 ml CH_2Cl_2 eluiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 18°C wird erneut bei -15°C chromatographiert (Silikagel, wie oben, 0 % H_2O ; Laufmittel CH_2Cl_2 ; Säulendimension: Länge 25 cm, ϕ 2 cm). (1) wandert als breite, grünschwärze Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus 5 ml CH_2Cl_2 /25 ml n-Pentan bei -78°C 0.23 g (11 %) analysenreines (1) ergibt.

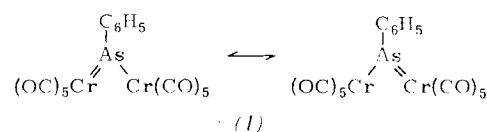
Eingegangen am 31. Januar,
in veränderter Form am 19. März 1975 [Z 215a]

- [1] A. Ecker u. U. Schmidt, Chem. Ber. 106, 1453 (1973); zit. Lit.
- [2] O. M. Nefedow u. M. N. Manakow, Angew. Chem. 78, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1021 (1966).
- [3] G. Huttner u. H.-G. Schmid, unveröffentlicht.
- [4] Eine Analyse des IR-Spektrums von $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsH}_2$ findet sich bei H. Stenzenbacher u. H. Schindlbauer, Spectrochim. Acta 26 A, 1713 (1970).
- [5] G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 455 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 6 (1975).

Arsiniden-Komplexe: Struktur und Elektronenspektrum von $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [**]

Von Gottfried Huttner, Joachim von Seyerl, Mario Marsili und Hans-Georg Schmid^[*]

Für Phenylarsinidenbis(pentacarbonylchrom) (1), das sich durch Entmetallierung von $(\text{OC})_5\text{CrAs}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}_2$ darstellen läßt^[1], wurde eine Struktur mit einem mehrfach gebundenen Arsiniden-Brückenliganden diskutiert:



Da sich diese neuartige Struktur durch spektroskopische Untersuchungen nicht beweisen ließ, haben wir eine Strukturanalyse von (1) durchgeführt^[2].

Die in Abbildung 1 wiedergegebene Struktur von (1) entspricht der vorgeschlagenen Formulierung. Sie zeigt folgende Besonderheiten:

1. Arsen liegt in trigonal-planarer Koordination vor. (1) ist somit das erste Beispiel für As^{I} in dieser Koordinationsgeometrie.
2. Den Arsen-Chrom-Bindungen kommt mit einer mittleren Länge von 238 pm ein deutlicher π -Bindungsanteil zu. Sie

[*] Doz. Dr. G. Huttner, cand. chem. J. von Seyerl, cand. chem. M. Marsili und H.-G. Schmid
Anorganisch-chemisches Laboratorium
Fachbereich Chemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

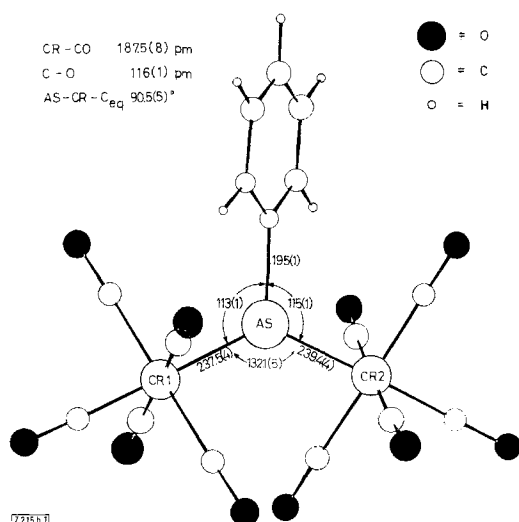


Abb. 1. Struktur von (1), einem Komplex mit trigonal-planar koordiniertem Arsen(I).

sind wesentlich kürzer als die As—Cr-Einfachbindung in $(OC)_5Cr-As(CH_3)_2-Mn(CO)_5$, das einen tetraedisch koordinierten Dimethylarsenido-Brückenliganden mit einem Cr—As-Abstand von 252 pm enthält^[3]. Selbst Komplexe mit endständig gebundenen Arsan-Liganden, bei denen der Cr—As-Abstand durch $d\pi-d\pi$ -Rückbindung erheblich verkürzt sein dürfte, weisen merklich längere Cr—As-Bindungsabstände auf^[4, 5].

3. Die beobachteten Drehwinkel der Substituenten $Cr(CO)_5$ und C_6H_5 um die As—Cr- bzw. As—C-Bindungen entsprechen einer sterisch besonders günstigen Anordnung: Die Ebene des Phenylsubstituenten ist um 42° gegenüber der Koordinationsebene des Arsens gedreht. Die Koordination der Chromatome ist pseudooktaedrisch (maximale Abweichung der Bindungswinkel von 90 bzw. $180^\circ:2^\circ$); diejenigen äquatorialen Achsen der Chrom-Oktäeder, die der Koordinationsebene des Arsens am nächsten liegen, sind gegensinnig um jeweils 27° gegenüber dieser Ebene verdreht.

Die trigonal-planare Koordination des Arsens und die kurzen Cr—As-Abstände zeigen, daß in (1) das Elektronendefizit des Sextett-Liganden $C_6H_5-\ddot{As}$: durch Chrom- $d\pi$ -Arsen- $p\pi$ -Rückbindungen ausgeglichen wird.

Die Cr—As—Cr-Gruppierung kann daher näherungsweise durch das Modell eines Drei-Zentren- 4π -Systems beschrieben werden, das auch der qualitativen Deutung des ungewöhnlichen UV-Spektrums von (1) zugrundegelegt werden kann (Abb. 2).

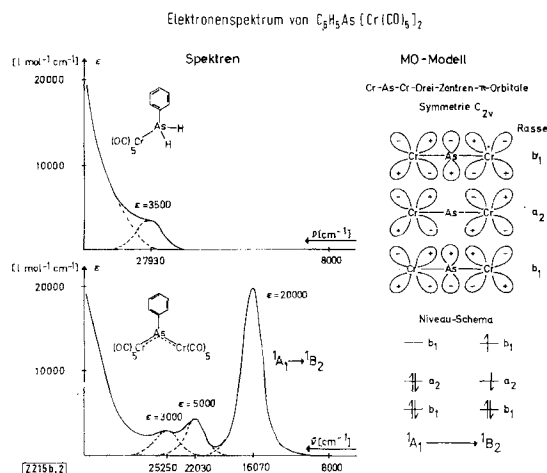


Abb. 2. Elektronenspektrum von $C_6H_5As[Cr(CO)_5]_2$ (1).

Bei 16070 cm^{-1} tritt in einem Bereich, in dem andere Penta-carbonylchrom-Ligand-Komplexe keine Absorption zeigen (siehe Vergleichsspektrum von $(OC)_5CrAs(C_6H_5)_2$ in Abb. 2), eine sehr intensive Absorptionsbande ($\epsilon = 20000\text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[6] auf. Die neue Bande läßt sich zwanglos einem Elektronenübergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand des Drei-Zentren- 4π -Systems Cr—As—Cr zuordnen (siehe Abb. 2). Seiner Natur nach entspricht dieser Übergang einem Charge-Transfer von den Metallatomen zum Liganden, da das Arsen- p -Orbital zwar am untersten unbesetzten Molekülorbital, nicht aber am obersten besetzten Molekülorbital beteiligt ist. Die hohe molare Extinktion der beobachteten Bande unterstützt diese Deutung.

Der Arsiniden-Komplex (1) ist das erste Beispiel einer neuen Verbindungsklasse, bei der Arsanidyl-Gruppen $R-\ddot{As}$: durch Metall- $d\pi$ -Arsen- $p\pi$ -Mehrfachbindungen stabilisiert werden.

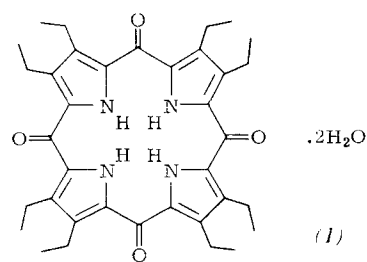
Eingegangen am 19. März 1975 [Z 215b]

- [1] G. Huttner u. H.-G. Schmid, Angew. Chem. 87, 454 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 6 (1975).
- [2] $R_1 = 0.058$; die Lösung der Struktur erfolgte unter Verwendung eines Syntax-P 21-Diffraktometers mit dem Strukturlösungssystem Syntax-XTL.
- [3] H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 1486 (1972).
- [4] G. B. Robertson, P. O. Whimp, R. Colton u. C. J. Rix, Chem. Commun. 1971, 573.
- [5] I. W. Nowell u. J. Trotter, J. C. S. Dalton 1972, 2378.
- [6] Da sich Lösungen der Substanz während der Messung zersetzen, stellt der angegebene Wert eine untere Grenze dar.

Struktur des Octaäthyl-xanthoporphinogen-dihydrats^{***}

Von William S. Sheldrick und Jürgen-Hinrich Fuhrhop^[*]

Xanthoporphinogene (griech. xanthos = gelb, porphinogene = Porphyrinerzeuger) wurden 1927 erstmals von Fischer und Treibs durch Bleidioxid-Oxidation von Porphyrinen in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten^[1]. Die Anregung zu diesem überraschend erfolgreichen Versuch geht auf Dehydrierungs-experimente am Indigo zurück, dessen strukturelle Verwandtschaft zu Porphyrinen man damals für möglich hielt. Die Aufklärung der Struktur dieser gut kristallisierenden Verbindungen als Tetraoxoporphinogene, z. B. (1), gelang Inhoffen



et al. erst 40 Jahre später durch Anwendung spektroskopischer Methoden^[2]. Dabei fiel auf, daß zwei Moleküle Kristallwasser auch durch Erhitzen im Hochvakuum auf 150°C nicht zu entfernen waren; derart stabile Hydrate sind bei Porphyrinen nie beobachtet worden.

[*] Dr. W. S. Sheldrick [*] und Doz. Dr. J.-H. Fuhrhop [**]
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
33 Braunschweig-Stöckheim, Mascheroder Weg 1

[+] Korrespondenzautor.

[**] Institut für Organische Chemie A der Technischen Universität
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

[***] Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Forschung und Technologie im Rahmen des Technologie-Programms, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.