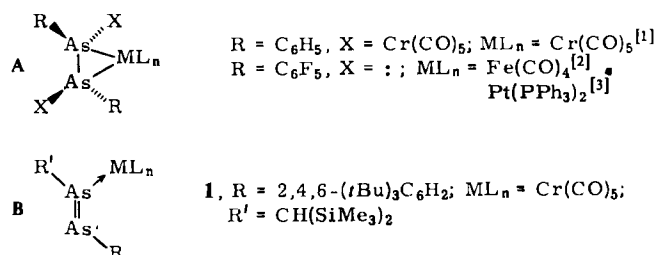


Synthese und Struktur eines Diarsen-Chromkomplexes mit freier Arsen-Arsen-Doppelbindung**

Von Alan H. Cowley*, Jon G. Lasch,
Nicholas C. Norman und Marek Pakulski

Die bisher beschriebenen Komplexe von Diarsen (RAs=AsR) enthalten den Liganden η^2 -gebunden (Typ A); die Bindungsordnung der AsAs-Bindung in diesen Komplexen ist etwa 1.5^[1-3]. Wir berichten hier über Synthese und Struktur eines Komplexes, der ein Diarsen mit einer freien AsAs-Doppelbindung als Ligand enthält (Typ B).



Der Diarsen-Komplex **1** wurde in Tetrahydrofuran (THF) durch Umsetzung des freien Diarsens 2,4,6-*(t*Bu)₃C₆H₂As=AsCH(SiMe₃)₂^[4] mit Cr(CO)₅THF hergestellt; er wurde durch Chromatographie (Silicagel/*n*-Hexan) gereinigt und aus *n*-Hexan bei -20°C kristallisiert (orange Kristalle, Fp = 138–139°C).

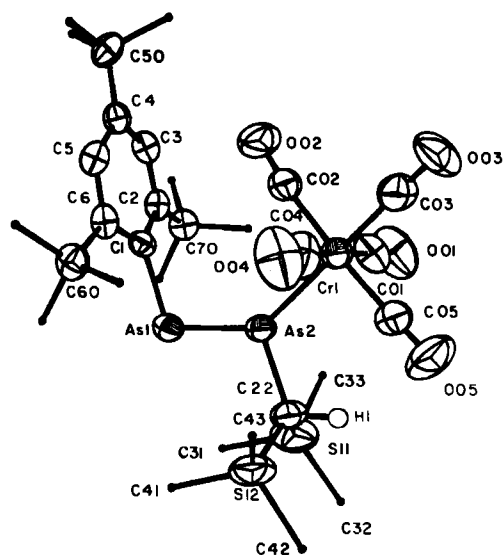


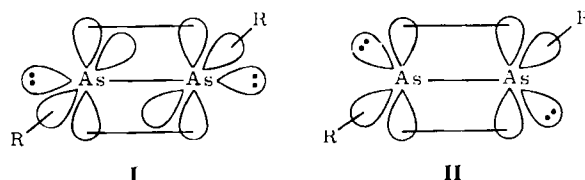
Fig. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-As2 2.246(1), As1-C1 1.964(5), As2-C22 1.989(5), As2-Cr1 2.454(1); As2-As1-C1 104.0(1), As1-As2-C22 105.2(2), As1-As2-Cr1 138.48(3), Cr1-As2-C22 116.3(2).

Die Röntgen-Strukturanalyse von **1** (Fig. 1) zeigt, daß der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest an nur ein As-Atom gebunden ist. Die AsAs-Bindung ist mit 2.246(1) Å nicht nur beträchtlich kürzer als eine AsAs-Einfachbindung (2.43–2.46 Å)^[5], sondern auch als eine AsAs-Bindung in Komplexen vom Typ

[*] Prof. Dr. A. H. Cowley, J. G. Lasch, Dr. N. C. Norman,
Dr. M. Pakulski
Department of Chemistry, University of Texas at Austin
Austin, TX 78712 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation unterstützt.

A (2.388(7)^[2] und 2.371 Å^[1]). Darüber hinaus ist das C₂As₂Cr-Gerüst eben. Diese Befunde deuten darauf hin, daß in **1** eine AsAs-Doppelbindung vorliegt. In Einklang damit ist auch das UV/VIS-Spektrum, das Banden enthält, wie man sie für einen As=As-Chromophor erwartet: λ_{max} = 240 (ε = 36 700), 293 (16 750), 345 (3800), 470 (7800).



Im komplexierten Diarsen sind alle Bindungen länger als im freien, was eine Folge der sperrigen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe ist. Am stärksten nimmt bei der Komplexierung die Länge der $\text{As}=\text{As}$ -Bindung zu (um ca. 0.02 Å). Interessanterweise vergrößern sich dabei auch *beide* CAsAs -Winkel. Die Winkelaufweitung an As_2 kann nicht von sterischen Effekten herrühren; es ist vielmehr anzunehmen, daß eine Umhybridisierung von annähernd sp^1 (I) nach sp^2 (II) stattfindet.

Eingegangen am 20. September 1983 [Z 558]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1493–1502

- [1] G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank, O. Orama, *Angew. Chem.* 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 234.
- [2] P. S. Elmes, P. Leverett, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 747.
- [3] P. S. Elmes, M. L. Scudder, B. O. West, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 281.
- [4] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5506.
- [5] a) L. K. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosely, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 699; b) J. H. Burns, J. Waser, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 859; c) K. Hedbert, E. W. Hughes, J. Waser, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 369; d) A. L. Rheingold, P. J. Sullivan, *Organometallics* 2 (1983) 327.

Methylen-Addition an Mehrfachbindungen zwischen substituentenfreien Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen – eine allgemeine Reaktion^[1]

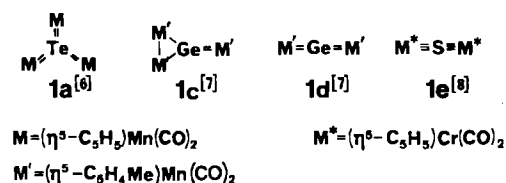
Von Wolfgang A. Herrmann*, Josef Weichmann,
Ulrich Küsthardt, Adolf Schäfer, Rolf Hörlein,
Christian Hecht, Erdmuthe Voss und Ricardo Serrano
Professor Ernst Otto Fischer zum 65. Geburtstag gewidmet

Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallatomen sind Zentren extremer Reaktivität, wenn nicht sperrige Brückenliganden den Zugang der Reaktionspartner behindern. So stehen sterisch exponierte Metall-Metall-Mehrfachbindungen aktiven Metalloberflächen nicht nach, wenn es um die metallzentrierte Addition, Fragmentierung und Kupplung gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffe geht – ein Beispiel für Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse^[2]. Erst in jüngster Zeit wurden einige Kom-

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, Dr. J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, C. Hecht, E. Voss, Dr. R. Serrano
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Anmerkung bei der Korrektur: Wie die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt, hat das Molekül ein streng lineares MnGeMn-Gerüst; die Mn-Ge-Abstände betragen ca. 218 pm und sind somit noch kürzer als die im Methylcyclopentadienyl-Derivat **1d** [7] (I. Bernal, J. D. Korp, unveröffentlichte Ergebnisse).

plexe 1 bekannt, die Mehrfachbindungen zwischen substituentenfreien Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen aufweisen^[6-8]. Nach Kostić und Fenske^[9] ist Mehrfachbindungscharakter bei der Germaniumverbindung 1d

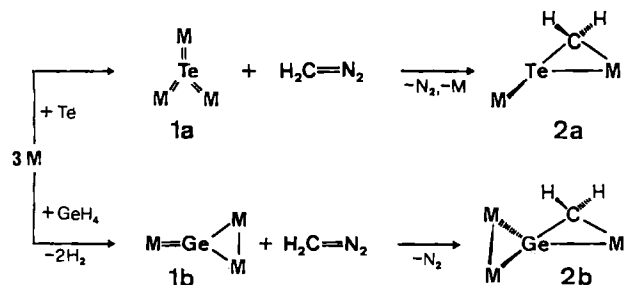


auch aus theoretischen Gründen notwendig. Besondere Vorteile der Komplexe 1 liegen darin, daß sie nicht nur präparativ gut handhabbar und dennoch sehr reaktiv sind, sondern auch verschiedenartige Reaktionszentren enthalten und somit ideale Kandidaten für katalytische Modellstudien sind. Nach Umwandlung des μ_3 -Tellur-Komplexes 1a in ein μ_2, η^2 -Telluroformaldehyd-Derivat (2a in Schema 1) haben wir die Verallgemeinerungsfähigkeit der dabei benutzten Methode erkannt und berichten jetzt exemplarisch über Synthese und ungewöhnliche Eigenschaften einer neuartigen Metallspiroverbindung.

Der Germanium-Mangan-Komplex 1b ist nach dem von uns angewendeten Syntheseverfahren (Umsetzung des solvens-stabilisierten Komplexfragments $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$ mit gasförmigem German in Gegenwart von Säure; vgl. Schema 1 und Supplement) einfacher und in höherer Ausbeute (40–60%) zugänglich als sein Derivat 1c nach der zweistufigen Gernylkalium-Route (1%)^[7].

Mit $(\eta^5-C_5Me_5)Mn(CO)_2 \cdot THF$ bildet GeH_4 säureinduziert ausschließlich den orangenen Komplex $\mu_2-Ge[(\eta^5-C_5Me_5)Mn(CO)_2]_2$ mit linearem Molekülgerüst (Strukturtyp 1d)^[**]; die sperrigeren C_5Me_5 -Liganden verhindern hier den Aufbau der zu 1b,c analogen Verbindung. Denselben Effekt beobachteten wir bei der Synthese des Tellur-Komplexes $\mu_2-Te[(\eta^5-C_5Me_5)Mn(CO)_2]_2$ (1f, vgl. Supplement).

Mit Diazomethan reagiert in Tetrahydrofuran (THF) gelöstes 1b im Temperaturbereich von -20 bis $0^\circ C$ unter N_2 -Entwicklung. Das in 85–95% Ausbeute isolierbare Produkt 2b (luftbeständige braune Kristalle, $F_p = 112^\circ C$) hat nach Elementaranalyse sowie spektroskopischen Daten (FD-MS, IR, NMR) die Konstitution eines bisher unbekannten μ_3, η^2 -Methylengermadiyl-Komplexes, der aus einer CH_2 -Addition an die $Mn=Ge$ -Doppelbindung von 1b resultiert; die offenbar viel weniger reaktiven $Mn-Ge$ -Einfachbindungen sind davon unberührt geblieben.

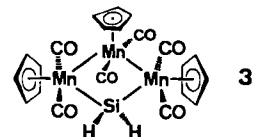


Schema 1. $M = (\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$.

Wenngleich die Methylen-Addition in den beiden typischen Fällen an 1a^[10] und 1b uniform verläuft (Schema 1), so weisen die Produkte 2a bzw. 2b völlig unterschiedliche Eigenschaften auf: Der CH_2Te -Komplex hat eine starre

Struktur mit pyramidal konfiguriertem Te -Atom, der CH_2Ge -Komplex hingegen eine fluktuierende Struktur (1H -NMR-Nachweis, CD_2Cl_2): Unterhalb $-50^\circ C$ erscheinen drei gut aufgelöste C_5H_5 -Signale, von denen zwei bei Temperaturerhöhung breiter werden und sich bei ca. $20^\circ C$ zu einer Linie vereinigen; gleichzeitig erscheint ein sehr breites CH_2 -Signal. Dies kann sowohl mit einer gegenseitigen Rotation der beiden dreigliedrigen Ringe am Spiro- Ge -Atom in 2b als auch mit einer *cis/trans*-Isomerisierung innerhalb des Zweikernfragments $(\eta^5-C_5H_5)_2Mn_2(CO)_4$ gedeutet werden. Chemisch bedeutungsvoller ist das unterschiedliche Thermolyseverhalten. Der CH_2Te -Komplex 2a zersetzt sich zwar bei $180^\circ C$ rasch, doch bleibt die Tellur-Kohlenstoff-Bindung selbst dann noch erhalten. Hingegen zerfällt der CH_2Ge -Komplex 2b langsam oberhalb ca. $50^\circ C$ und sofort beim Schmelzen ($112^\circ C$) unter quantitativer Bildung von Ethen (GC-Nachweis) und der intakten Vorstufe 1b (MS, IR, NMR), an die sich erneut Methylen addieren läßt. In Gegenwart von Wasserstoff ergibt diese übersichtliche Thermolyse zusätzlich Methan. Die reversible Methylen-Eliminierung klassifiziert 2b in Einklang mit den NMR-Daten ($\delta(CH_2) \approx 1.9$) und im Gegensatz zu 2a treffender als thermolabile Metallspiroverbindung, in der erstmals die Methylen-Verbrückung eines substituentenfreien Hauptgruppenelements und eines Übergangsmetalls realisiert ist. Mit $[D_2]$ Diazomethan reagiert 2b (THF/Et_2O , $25^\circ C$) unter CH_2/CD_2 -Austausch.

Wegen der im Vergleich zur $Ge-H$ - stärkeren $Si-H$ -Bindung war der zur Synthese von 1b eingeschlagenen Route im Falle der homologen Siliciumverbindung weniger Erfolg vorauszusagen. Als Hauptprodukt (70%) der Umsetzung von $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2 \cdot THF$ mit SiH_4 erhielt



ten wir den neuen Silandiyl-Komplex 3 (Elementaranalyse, MS, IR, NMR); als Nebenprodukte (jeweils ca. 5%) treten das farblose Derivat $(\mu-SiH_2)_2[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_2$ sowie der erwünschte, rote Silicium-Komplex $(\eta^5-C_5H_5)_3Mn_3(CO)_6Si$ auf. Mit $(\eta^5-C_5Me_5)Mn(CO)_2 \cdot THF$ bildet SiH_4 die Verbindung $(\mu-SiH_2)[(\eta^5-C_5Me_5)Mn(CO)_2]_2H_2$ durch doppelte oxidative Silan-Addition.

Eingegangen am 30. Mai,
in veränderter Fassung am 7. Oktober 1983 [Z 401]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1543–1557

- [1] Übergangsmetall-Methylen-Komplexe, 50. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und der Fa. Messer-Griesheim unterstützt. – 49. Mitteilung: W. A. Herrmann, C. Bauer, J. M. Huggins, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159.
- [6] M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 10.
- [7] W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451; J. Schiemann, P. Hübener, E. Weiss, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) Nr. 12.
- [8] T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3543.
- [9] N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 337.
- [10] W. A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 95 (1983) 331; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 314; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 363.