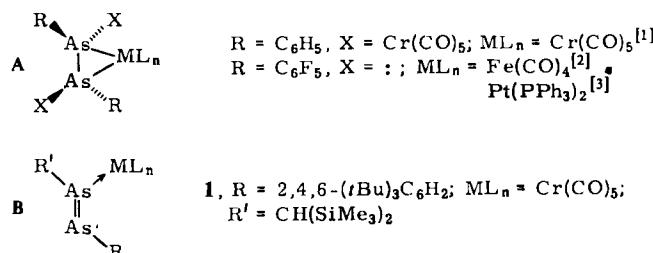


Synthese und Struktur eines Diarsen-Chromkomplexes mit freier Arsen-Arsen-Doppelbindung**

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-(tBu)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).

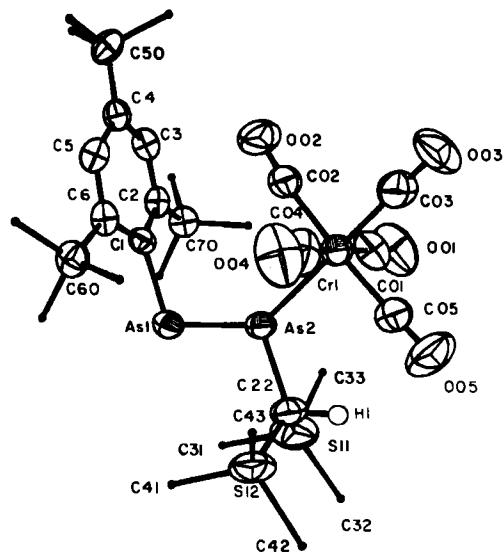


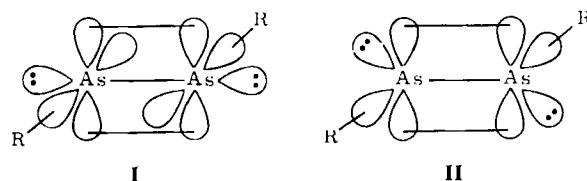
Fig. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1-As2 2.246(1), As1-C1 1.964(5), As2-C22 1.989(5), As2-Cr1 2.454(1); As2-As1-C1 104.0(1), As1-As2-C22 105.2(2), As1-As2-Cr1 138.48(3), Cr1-As2-C22 116.3(2).

Die Röntgen-Strukturanalyse von **1** (Fig. 1) zeigt, daß der Cr(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: $\lambda_{\text{max}} = 240$ ($\epsilon = 36\,700$), 293 (16750), 345 (3800), 470 (7800).



Im komplexierten Diarsen sind alle Bindungen länger als im freien, was eine Folge der sperrigen Cr(CO)₅-Gruppe ist. Am stärksten nimmt bei der Komplexbildung die Länge der As=As-Bindung zu (um ca. 0.02 Å). Interessanterweise vergrößern sich dabei auch *beide* CASAs-Winkel. Die Winkelauflösung an As2 kann nicht von sterischen Effekten herrühren; es ist vielmehr anzunehmen, daß eine Umhybridisierung von annähernd sp (I) nach sp² (II) stattfindet.

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

- [1] G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank, O. Obama, *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. Hedberg, 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 Küsthadt, Adolf Schäfer, Rolf Hölein, 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 Metallocberflächen 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. Küsthadt, A. Schäfer, R. Hölein, 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).