

Aren-Addukte mit schwachen Wechselwirkungen: Hexaethylbenzol-bis(tribromarsan)

Von Hubert Schmidbaur*, Wolfgang Bublak,
Brigitte Huber und Gerhard Müller

Der Bereich von Aren-Metallkomplexen wurde in jüngster Zeit rasch in das sich an die Übergangsmetalle anschließende Gebiet des Periodensystems ausgeweitet (Ga, In, Tl^[1]; Sn, Pb^[2]; Sb^[3]; Bi^[4]). Dabei schien an der Linie zwischen Al/Ga, Ge/Sn und As/Sb eine Grenze erreicht zu sein, wo nicht nur die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten zu schwach werden, sondern auch die Haptizität von η^6 auf η^3 oder η^2 zurückgeht. Insbesondere die Strukturen der Menshutkin-Komplexe^[5] der Antimonhalogenide zeigen deutlich azentrische Koordination am Aren^[6], während die Bismuthalogenide noch die Hexahapto-Bindung bevorzugen^[4].

Trotzdem gibt es Hinweise darauf, daß zumindest bei tiefen Temperaturen und mit entsprechend substituierten Arenen auch mit Arsenhalogeniden noch diskrete Addukte erhältlich sind: Al. Weiß et al. wiesen z.B. durch ³⁵Cl-NQR-Messungen die Existenz einer Phase C₆H₆·2AsCl₃ nach, die auch im Schmelzdiagramm als Maximum der Liquiduskurve (Fp = -25.5°C) zu erkennen ist^[7]. R. A. Shaw et al. zeigten, ebenfalls an Phasendiagrammen, daß Hexamethylbenzol mit Triphenylarsan einen 1:1-Komplex bildet, der sogar erst bei 144°C schmilzt^[8]. Die Strukturen dieser Verbindungen blieben jedoch unbekannt, und die Bindungsverhältnisse wurden kontrovers diskutiert^[9]. Es ist nun gelungen, einen Komplex aus Hexaethylbenzol und Arsentribromid zu synthetisieren sowie seine Kristall- und Molekülstruktur aufzuklären. Das Addukt entsteht aus AsBr₃ und C₆Et₆ in Toluol bei Raumtemperatur und hat eine 2:1-Stöchiometrie, in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Al. Weiß^[7]. Das Produkt 1 ist leicht in Form großer, farbloser Einkristalle erhältlich, die kaum luft- oder feuchtigkeitsempfindlich sind [Gl. (a)].



Die Röntgen-Strukturanalyse^[10] der rhomboedrischen Kristalle ergab diskrete Br₃As·C₆Et₆·AsBr₃-Moleküle (Abb. 1) mit kristallographischer $\bar{3}(S_6)$ -Symmetrie, in Strängen parallel zur *c*-Achse angeordnet. Daraus folgt, daß beide Arsenatome streng η^6 an das Aren koordiniert sind. Die beiden unabhängigen As-C-Abstände unterscheiden sich nur unwesentlich (Abb. 1). Die Arsenatome sind 3.16 Å vom Ringzentrum entfernt. Die Methylgruppen der Ethylsubstituenten des Arens sind abwechselnd nach oben und nach unten gerichtet und stehen jeweils mit den Bromatomen der AsBr₃-Einheiten auf Lücke. Die Geometrien in 1 unterscheiden sich kaum von denen in freiem AsBr₃^[11] und freiem C₆Et₆^[12]. Dies gilt auch für die Konformation der Ethylgruppen. Wie aus dem Kalottenmodell des Komplexes (Abb. 2) hervorgeht, führt die η^6 -Koordination der AsBr₃-Einheiten auch zu einer großen Zahl von van-der-Waals-Kontakten, die wohl nicht unerheblich zur Stabilität von 1 beitragen, da die Aren-Arsen-Wechselwirkungen – nach den Abständen zu urteilen – nur schwach sind.

Entlang der Stränge werden die Moleküle ebenfalls durch die $\bar{3}(S_6)$ -Symmetrie ineinander überführt, d.h. die Bromatome benachbarter AsBr₃-Moleküle stehen ebenfalls

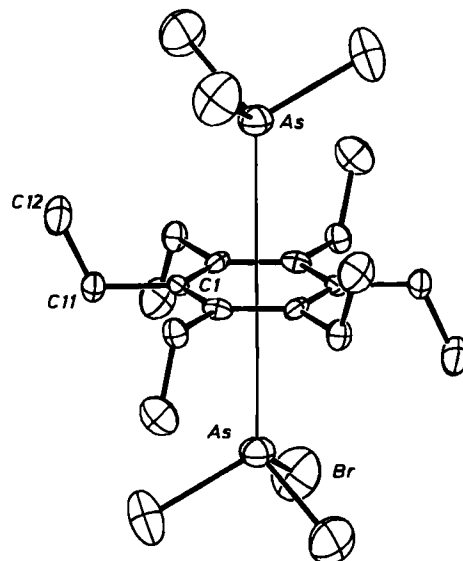


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall (ORTEP-Zeichnung, Schwingungsellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit, ohne H-Atome). Abstände [Å] und Winkel [°]: As-Br 2.322(1), As-C1 3.462(7), 3.456(7), C1-C1 1.412(5), C1-C11 1.521(7), C11-C12 1.509(9); Br-As-Br 98.9(1), C1-C1-C1 120.0(6), C1-C1-C11 120.1(6)/119.9(6), C1-C11-C12 113.3(6).

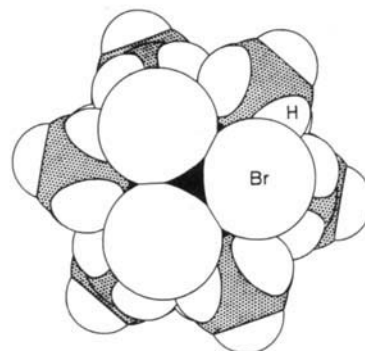


Abb. 2. Kalottenmodell von 1 in der Aufsicht entlang der $\bar{3}(S_6)$ -Achse (PLUTO-Zeichnung, Radien [Å]: As 2.0 (schwarz), Br 1.9, C 1.7 (gerastert), H 1.2).

auf Lücke. Die intermolekularen Br...Br-Abstände von 4.373(2) Å sind deutlich größer als der typische van-der-Waals-Kontakt von 4.0 Å. Die Ketten sind entlang *c* gegeneinander um 1/3 versetzt, was dazu führt, daß die Bromatome einer Kette und die Arene der Nachbarketten auf gleicher Höhe sind (Abb. 3). Damit enthält kristallines 1

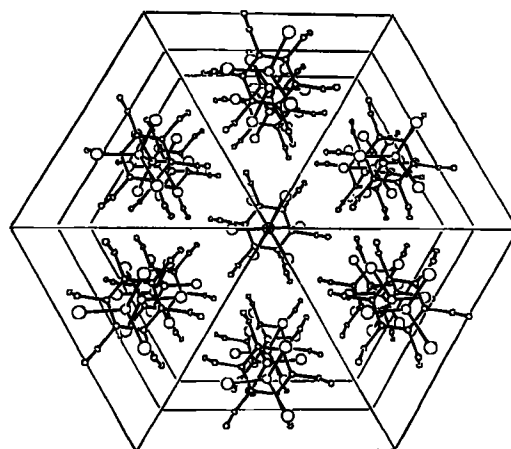


Abb. 3. Perspektivische Ansicht der Kristallstruktur von 1 entlang der kristallographischen *c*-Achse (ORTEP-Zeichnung).

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. W. Bublak,
Dipl.-Chem. B. Huber [†], Dr. G. Müller [†]
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[†] Röntgen-Strukturanalyse

nicht die ununterbrochenen Halogenschichten, wie sie für kristalline Arsenhalogenide sonst typisch sind^[11,13]. Darüber hinaus konnten wir zeigen, daß 1 nur ein Beispiel für eine ganze Reihe analoger Addukte ist, deren Strukturen aber nicht notwendigerweise dem gleichen Bauprinzip folgen müssen. Schon die NQR-Daten von kristallinem $C_6H_6 \cdot 2AsCl_3$ ließen erkennen, daß die Chloratome paarweise in drei unterschiedlichen Lagen vorkommen. Es sind deshalb noch weitere Strukturbestimmungen notwendig, bevor die Bindungsbeziehung zwischen den Komponenten diskutiert werden kann. Nur so kann ausgeschlossen werden, daß bei theoretischen Erörterungen das aus einem Sonderfall abgeleitete Strukturmodell überbeansprucht wird. Die mehrfach bestätigte Tatsache, daß die Haptizität in der Reihe As, Sb, Bi leicht zwischen η^6 und kleineren η -Werten schwanken kann, deutet an, daß Verschiebungen der Metall(oid)atome auf der Oberfläche der Arene durch recht flache Energieprofile gekennzeichnet sind. Kleine Beiträge, z. B. aus sterischen Effekten, können dann große Konsequenzen für die Struktur haben.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.26 g (4.00 mmol) $AsBr_3$ in 1.5 mL Toluol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.51 g (2.07 mmol) C_6Et_6 in 7 mL Toluol gegeben. Die Mischung wird auf $-20^\circ C$ gekühlt. Dabei entstehen große, farblose Kristalle. Sie werden abfiltriert, zweimal mit kaltem Toluol ($0^\circ C$) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.34 g (64%); $F_p = 113^\circ C$. Die Elementaranalyse ergibt korrekte Werte. IR (Nujol/CsI): $\tilde{\nu} [cm^{-1}] = 1095, 980, 830, 740, 730, 675, 670, 375, 270$.

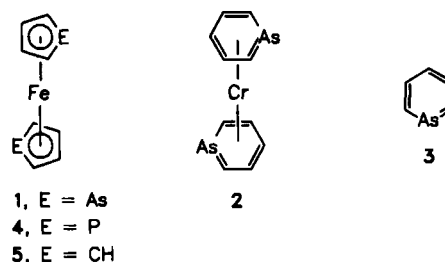
Eingegangen am 1. Dezember 1986 [Z 1996]

- [1] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 97 (1985) 893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 893.
- [2] M. S. Weininger, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 751.
- [3] D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 533 (1986) 23; 521 (1985) 121.
- [4] A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* 98 (1986) 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 752.
- [5] W. Smith, G. W. Davis, *J. Chem. Soc. Trans.* 41 (1882) 411; B. N. Menshutkin, *Zh. Russ. Fiz. Khim. Ova. Chast Khim.* 43 (1911) 1298, 1786; G. Peyronel, S. Buffagni, I. M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* 98 (1968) 147.
- [6] Siehe [3] sowie R. Hulme, J. T. Szymanski, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25 (1969) 753; G. Bombieri, G. Peyronel, I. M. Vezzosi, *Inorg. Chim. Acta* 6 (1972) 349; A. Demalde, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi, M. E. Vidoni Tani, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 147; R. Hulme, D. J. E. McMullen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 802; A. Lipka, D. Mootz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 440 (1978) 217; *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 695.
- [7] D. Biedenapp, A. Weiß, *Z. Naturforsch. B* 23 (1968) 174.
- [8] R. A. Shaw, B. C. Smith, C. P. Thakur, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 713 (1968) 30.
- [9] H. H. Perkampus: *Wechselwirkungen von π -Elektronensystemen mit Metallhalogeniden*, Springer, Berlin 1973.
- [10] Kristallstrukturdaten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator. Rhomboedrisch, Raumgruppe $R\bar{3}$ (Nr. 148) in hexagonaler Anstellung, $a_H = b_H = 13.765(2) \text{ \AA}$, $c_H = 12.411(2) \text{ \AA}$, $V = 2036.5 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 2.142 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 3$, $T = 22^\circ C$, $\mu(MoK_{\alpha}) = 112.1 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1242$. 5715 gemessene Reflexe bis $(\sin \theta / \lambda)_{\text{max}} = 0.659$, hkl : $-18, \pm 18, \pm 16$ ($\theta - 2\theta$ -Scan, $\Delta\omega = 0.85 + 0.35 \tan \theta$). Lp -, nichtlinear-isotrope Zerfallskorrektur (-3.6%) und empirische Absorptionskorrektur basierend auf ψ -Scans von sechs Reflexen mit relativer Transmission 0.47–1.00; 1094 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.03$. Lösung durch Patterson-Methoden (SHELXS-86); $R = 0.055$, $R_w = 0.040$, $w = 1/\sigma^2(F_o)$ für 43 Parameter und 731 Observable mit $F \geq 4.0\sigma(F_o)$ (anisotrop, CH_3 riding, CH_3 als starre Gruppen). $\Delta\rho_{\text{min}}(\text{max/min}) = +0.73/-1.03 \text{ e/\AA}^3$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52230, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] A. K. Singh, S. Swaminathan, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 124 (1967) 375; J. Trotter, *ibid.* 122 (1965) 230.
- [12] D. J. Iverson, G. Hunter, J. F. Blount, J. R. Damewood, Jr., K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6073.
- [13] J. Trotter, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* 121 (1965) 81; R. Enjalbert, J. Galy, *Acta Crystallogr. Sect. B* 36 (1980) 914.

1,1'-Diarsaferrocen**

Von Arthur J. Ashe III*, Samir Mahmoud, Christoph Elschenbroich und Martin Wünsch

Metalloocene, bei denen eine oder mehrere CH-Gruppen der C_5H_5 -Ringe durch Elemente der Gruppe 5B ersetzt sind, sind für das Studium von π - π -Bindungen der Hauptgruppenelemente von großem Interesse. Phosphaferrocene^[1], ringsubstituierte Arsaferrocene^[2] und Stibaferrocene^[3] sind bekannt, doch interessierten wir uns für die Stammverbindung 1,1'-Diarsaferrocen 1, um sie mit Bis(arsabenzol)chrom 2^[4] und Arsabenzol 3^[5] vergleichen zu können. Leider war die potentielle Vorstufe von 1, 1-Phenylarsol 7, bisher nur in sehr geringer Ausbeute aus dem explosiven 1,4-Diiodbutadien erhältlich^[6]. Wir berichten hier über eine effizientere Synthese für 1-Phenylarsol 7 sowie über seine Umwandlung in 1,1'-Diarsaferrocen 1.



Die leicht zugängliche Isomerenmischung der 1,4-Dichlor-1,3-butadiene 6^[7] reagiert mit Dilithiophenylarsan in Ether bei $25^\circ C$ unter Bildung von 1-Phenylarsol 7 (Ausbeute 25%)^[8]. Die Reaktion verläuft nicht stereospezifisch, da sowohl reines (Z,Z)- als auch reines (E,Z)-1,4-Dichlor-1,3-butadien 6 in gleicher Ausbeute 1-Phenylarsol 7 ergeben. Analog reagiert Dilithiophenylphosphan mit dem 6-Isomerenmischung in 25proz. Ausbeute zu 1-Phenylphosphol. Diese Umsetzung ist eine Alternative zu bekannten Methoden^[9] zur Darstellung C-unsubstituierter Phosphole^[9]. Die sukzessive Reaktion von 1-Phenylarsol 7 mit Lithium in Tetrahydrofuran (THF) und mit $FeCl_2$ liefert in 50proz. Ausbeute 1,1'-Diarsaferrocen 1 in Form dunkelroter, luftstabiler, monokliner Kristalle ($F_p = 195^\circ C$)^[8,10]. NMR-, Massen- und UV-Spektren gleichen denen des 1,1'-Diphosphaferrocens 4 (NMR-Daten siehe Tabelle 1).

Wie die Stammverbindung Ferrocen 5 und das verwandte Bis(arsabenzol)chrom 2 kann 1 elektrochemisch oxidiert und reduziert werden. Die Cyclovoltammetrie liefert Redox-Potentiale von $E_{1/2}(1/1^{\oplus}) = 0.730 \pm 0.015 \text{ V}$ [$-38^\circ C$ in 1,2-Dimethoxyethan(DME)/Tetra-n-butylammoniumperchlorat (TBAP) gegen die gesättigte Kalomелеlektrode (SCE), $v \geq 20 \text{ mV s}^{-1}$, $I_{pa}/I_{pc} = 1.0$] und $E_{1/2}(1/1^{\ominus}) = -2.190 \pm 0.01 \text{ V}$ [$-40^\circ C$ in DME/TBAP gegen SCE, $v \geq 1 \text{ V s}^{-1}$, $I_{pa}/I_{pc} = 0.98$]. Genau wie bei dem Paar $[(\eta^6-C_6H_6)_2Cr]/[(\eta^6-C_5H_5As)_2Cr]$ 2^[4] führt der Ersatz zweier CH-Gruppen in 5 durch zwei As-Atome zu einer anodischen Verschiebung der Redox-Potentiale ($+0.24 \text{ V}$ für die Oxidation, $+0.74 \text{ V}$ für die Reduktion)^[11]. Der Arsacyclopentadienyling kann offensichtlich besser Elektro-

* Prof. Dr. A. J. Ashe III, S. Mahmoud
Department of Chemistry, University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109 (USA)
Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dipl.-Chem. M. Wünsch
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

** Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der American Chemical Society) sowie dem Horace H. Rackham Fund gefördert.