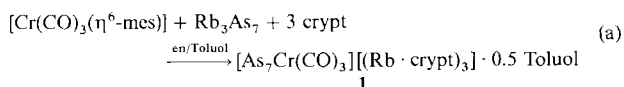


these und Charakterisierung des *closo*-Komplex-Anions $[\text{Sn}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$ [19] sowie etlicher Telluridkomplexe $[\text{Mo}_4\text{Te}_6(\text{en})_4]^{2-}$ (en = Ethylendiamin) [10], $[\text{Cr}(\eta^2\text{-Te}_2)_2(\text{CO})_2]^{2-}$ [11] und $[\text{Pd}(\text{Te}_4)]^{2-}$ [12]. Hier beschreiben wir die Synthese und Struktur von $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3-}$, dessen mit Norbornadien verwandte As_7 -Einheit vom nortricyclischen As_7^{3-} abgeleitet ist.

Eine Lösung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-mes})]$ (mes = 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$) in Toluol reagiert mit einem Ethylendiamin-Extrakt von Rb_3As_7 [1e] in Gegenwart von drei Äquivalenten 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan (crypt) [13] entsprechend Gleichung (a) zum Chromarsenid-Komplex **1**, der sich aus der konzentrierten Lösung bei Raumtemperatur in Form transparenter, orangeroter Kristalle in guter Ausbeute isolieren läßt.



In Lösung wie im festen Zustand ist **1** sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, es kann jedoch unter -20°C gelagert werden. Der Komplex wurde durch Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDAX), Elementaranalyse, IR-Spektren am Feststoff und in Lösung sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Verbindung **1** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei unabhängigen Anionen, sechs $(\text{Rb} \cdot \text{crypt})^+$ -Ionen und einem Solvensmolekül pro asymmetrischer Einheit (197 Schweratome) [14]; ein Anion ist teilweise fehlgeordnet. Das $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3-}$ -Ion **2** besteht aus einem offenen As_7 -Käfig, der η^4 an das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment gebunden ist (Abb. 1). Das

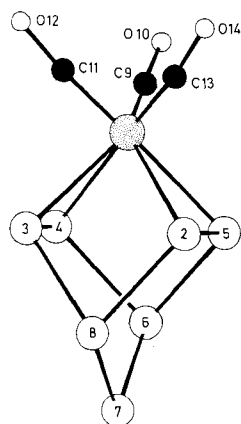


Abb. 1. Chem-X-Darstellung [20] von **2**. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: Cr1-As2 2.636(10), Cr1-As3 2.630(11), Cr1-As4 2.685(10), Cr1-As5 2.730(10), Cr1-C9 1.78(5), Cr1-C11 1.67(5), Cr1-C13 1.82(6), C11-O12 1.28(5), C9-O10 1.18(5), C13-O14 1.15(5); C13-Cr1-As4 177(2), C11-Cr1-As5 175(2), C9-Cr1-As2 132(1), C9-Cr1-As3 140(1), Cr1-As4-As6, Cr1-As5-As6 99.5(2) (Durchschnitt), Cr1-As2-As8, Cr1-As3-As8 103.9(1) (Durchschnitt).

As_7 -Fragment in **2** ähnelt dem Norbornadienliganden in $[\text{PdCl}_2(\text{norbornadien})]$ [15] und repräsentiert einen neuen Strukturtyp für siebenatomige p-Block-Cluster; ähnlich strukturierte P_7 -Fragmente findet man allerdings im Innern komplexerer Polyphosphorverbindungen [1, 2] und in einigen Modifikationen von elementarem Phosphor [16]. Der As_7 -Käfig in **2** ist eng verwandt mit dem As_7^{3-} -Ion; lediglich eine As-As-Bindung fehlt (Abb. 2, links). Die Art der Verknüpfung zum $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment ist aus Abbildung 2, rechts, ersichtlich. Die Cr-As-Abstände in **2** sind mit durchschnittlich 2.67(6) Å deutlich länger als in den verwandten Verbindungen $[\text{Cr}_2(\text{CO})_6(\text{AsMe})_6]$ [2.44(1) Å] [17] und $[(\mu_3\text{As})\text{Cr}_2\text{Mn}(\text{CO})_{14}]$ [2.38(6) Å] [18]. Die Anionen haben

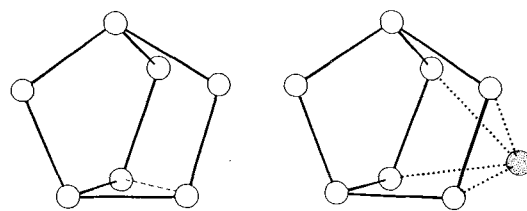


Abb. 2. Zwei Ansichten des As_7 -Fragments in **2**. Links: Verwandtschaft zwischen **2** und As_7^{3-} . Der gestrichelt dargestellte Abstand ist mit 3.2 Å um 0.7 Å länger als der entsprechende Abstand in As_7^{3-} (siehe [1e]). Rechts: Verknüpfungsstelle des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragments am ursprünglichen As_7^{3-} -Gerüst.

eine Spiegelebene (C_s -Symmetrie), C13 und C11 sind *trans* zu As4 und As5 ausgerichtet. Durch den ausgeprägten *trans*-Effekt der CO-Liganden sind die Cr-As-Bindungen dieser As-Atome [Mittelwert 2.71(2) Å] deutlich länger als die von As2 und As3 [Mittelwert 2.64(2) Å]. Die Abstände As8-As2,3 und As6-As4,5 sind mit 2.46(2) Å (Mittelwert) lang, die Abstände As2-As5, As3-As4 und As7-As6,8 mit 2.35(2) Å (Mittelwert) kurz; letztere sind typisch für Bindungen zwischen doppelt koordinierten As-Atomen in Polyarsencluster-Anionen [1, 2, 4, 6]. In den Abständen As2-As3 und As4-As5 von 3.09(1) bzw. 3.29(1) Å spiegelt sich eine leichte Asymmetrie des As_7 -Fragments wider; sie können aber als nichtbindend angesehen werden.

Die niedrigen CO-Streckschwingungsfrequenzen im IR-Spektrum von **2** [$\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1823, 1742, 1706 \text{ cm}^{-1}$] sowie kurze Cr-C-Bindungen [$d(\text{Cr}, \text{C}) = 1.76(9) \text{ Å}$] deuten darauf hin, daß ein signifikanter Anteil der Elektronendichte vom As_7 -Cluster auf das Cr-Atom übertragen wurde. Diese Werte liegen, wie aufgrund der Donor-Eigenschaften der Liganden und der Ladungsverhältnisse zu erwarten ist, zwischen denen der Komplex-Anionen $[\text{MCr}(\text{CO})_3]^{4-}$ (M = Sn, Pb) und $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (Tabelle 1). Bei der Betrachtung

Tabelle 1. IR-Daten und ausgewählte Strukturparameter von **2** und Vergleichssubstanzen.

Komplex	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$d(\text{Cr}, \text{C}) [\text{Å}]$	$d(\text{C}, \text{O}) [\text{Å}]$
$[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ [13a]	1970, 1894	1.83	1.15
$[\text{Sn}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$ [9]	1809, 1703	1.65(7)	1.29(4)
$[\text{Pb}_9\text{Cr}(\text{CO})_3]^{4-}$ [13b]	1791, 1688	—	—
$[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3-}$ 2	1823, 1724	1.76(9)	1.20(8)

der Elektronenverteilung ist es hilfreich, sich den 18-Elektronen-Komplex **2** aus dem 14-Elektronen-Fragment $[\text{Cr}(\text{CO})_3]^{2+}$ und dem mit Norbornadien vergleichbaren 4-Elektronen-Donor As_7^{3-} aufgebaut zu denken.

Die Bildung von **1** ist ein Beispiel für die Umwandlung eines nortricyclischen As_7^{3-} -Clusters in ein Norbornadien-analoges As_7 -Fragment an einem Übergangsmetallzentrum. Diese Umwandlung ähnelt der aus der Organischen Chemie bekannten Umwandlung eines Norbornadiens in ein Nortricyclan, die besonders leicht an einem $(\text{CO})_n\text{Cr}(\text{norbornadien})$ -Zentrum ($n = 3, 4$) abläuft [19]. **1** zählt zu der wachsenden Gruppe von Übergangsmetallverbindungen mit Clusterfragmenten aus "nackten" Elementen der fünften Hauptgruppe (vgl. auch [7, 8]).

Experimentelles

200 mg (ca. 0.26 mmol) eines Schmelzkuchens der nominellen Zusammensetzung Rb_3As_7 wurden mit ca. 5 mL Ethylendiamin extrahiert. Eine hellgelbe Lösung von 80 mg (0.31 mmol) $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-mes})]$ in etwa 1 mL Toluol wurde tropfenweise zum orangeroten Ethylendiamin-Extrakt zugesetzt. Anschließend wurden 290 mg (0.78 mmol) crypt zugegeben (keine Farbänderung). Die Mischung wurde zweimal filtriert und im Vakuum auf 3 mL eingengt. Nach 48 h wurden 320 mg (0.15 mmol) hellorange Kristalle isoliert, mit Toluol gewaschen

und im Vakuum getrocknet (Ausbeute an kristallinem Produkt: 58 % bezogen auf eingesetztes Rb_3As_7). Elementaranalyse für $\text{Rb}_3\text{As}_7\text{CrC}_{64}\text{H}_{116}\text{N}_6\text{O}_{21}$: gefunden (berechnet): As, 25.43 (24.52); Cr, 1.94 (2.43); C, 33.83 (35.95); H, 5.73 (5.47); N, 5.97 (3.93). Der zu hohe N-Gehalt könnte von einem ins Kristallgitter fehlgeordnet eingebauten en-Solvens-Molekül herrühren. Dieser Solvens-einbau ist typisch für Zintl-Cluster in Form der Cryptate [3, 9].

Eingegangen am 7. Februar 1989 [Z 3164]

- [1] a) Übersicht in H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33; b) W. Hönle, H. G. von Schnering, *ibid.* 98 (1986) 370 bzw. 25 (1986) 352; c) W. Hönle, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber, H. G. von Schnering, *Chem. Future Proc. IUPAC Congr. 29th* (Köln 1983), *Abstr. S.* 36; d) H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Hönle, W. Schmeltow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 553 (1987) 261; e) H. G. von Schnering in A. Cowley (Hrsg.): *Rings, Clusters, and Polymers of the Main Group Elements, ACS Symposium Series 232* (1983) 69.
- [2] Übersicht in M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [3] a) D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 522; b) R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1489.
- [4] a) J. Roziere, A. Seigneurin, C. Belin, A. Michalowicz, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3710; b) C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6036.
- [5] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2482.
- [6] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1027.
- [7] G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Hönle, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 63.
- [8] H. G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 353.
- [9] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8704.
- [10] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, F. A. Cotton, B. Wilson, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4084.
- [11] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, unveröffentlicht.
- [12] R. D. Adams, T. A. Wolfe, B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *Polyhedron* 8 (1989) 701.
- [13] a) O. S. Mills, *Pure Appl. Chem.* 20 (1969) 117; b) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, unveröffentlicht.
- [14] Röntgenstrukturdaten: Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 23.32(4)$, $b = 26.11(5)$, $c = 14.96(3)$, \AA , $\alpha = 102.58(8)$, $\beta = 101.63(7)$, $\gamma = 89.33(8)^\circ$, $V = 8699(1) \text{\AA}^3$, $Z = 4$. $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; 16344 unabhängige Reflexe, 7823 beobachtet mit $F \geq 2.33 \sigma(F)$; wegen des großen Umfangs segmentweise verfeinert bis $R = 0.110$, $R_w = 0.125$. Ein $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{3-}$ -Anion ist leicht fehlgeordnet (ca. 25%). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53848, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] a) N. C. Baenziger, J. R. Doyle, C. L. Carpenter, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 303; b) N. C. Baenziger, G. F. Richards, J. R. Doyle, *ibid.* 18 (1965) 924.
- [16] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 1047.
- [17] P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 953.
- [18] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 331.
- [19] a) D. J. Darensbourg, H. H. Nelson, M. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 896; b) G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem.* 70 (1974) 393, 407.
- [20] Chem-X, entwickelt und vertrieben durch Chemical Design Ltd., Oxford, England.

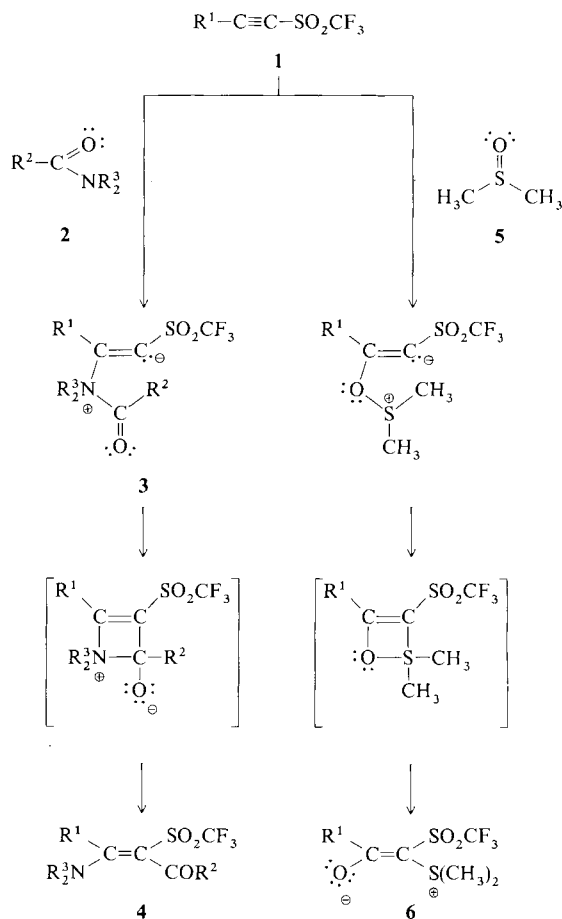
Addition von Carbonsäureamiden an Alkynyltrifluormethylsulfone**

Von Michael Hanack* und Bärbl Wilhelm

Die Trifluormethylsulfonylgruppe ist eine der stärksten elektronenziehenden funktionellen Gruppen^[1]. Olefine und Alkine mit diesem Substituenten sind hochreaktiv, z. B. bei

[4+2]- und 1,3-dipolaren Cycloadditionen^[2], und daher präparativ sehr interessant. Kürzlich haben wir über eine neue, verbesserte Methode zur Synthese von Alkynyltrifluormethylsulfonen **1** aus Natriumacetylen und Trifluormethylthansulfonsäureanhydrid berichtet^[3]. In diesem Zusammenhang untersuchten wir auch die Addition von Nucleophilen an **1**, die wesentlich leichter als bei vergleichbaren Systemen wie Acetylen-carbonsäureestern eintritt^[3, 4].

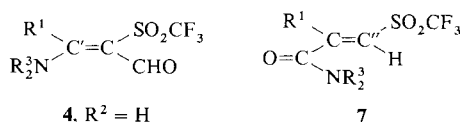
Bei dem Versuch, Sulfinsäuren, gelöst in Dimethylformamid **2a**, an **1** zu addieren, haben wir eine ungewöhnliche Addition von **2a** an die Dreifachbindung von (Phenylethynyl)trifluormethylsulfon **1a** gefunden (Schema 1). Diese



Schema 1. Mechanismus der Addition von Carbonsäureamiden **2** und von DMSO **5** an Alkynyltrifluormethylsulfone **1**. $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ siehe Tabelle 1.

Addition ist auf Alkynyltrifluormethylsulfone allgemein anwendbar: Tabelle 1 zeigt die Produkte der Reaktion mit mehreren substituierten Carbonsäureamiden **2** und Dimethylsulfoxid (DMSO) **5**.

Nach den spektroskopischen Daten kam für die Addukte aus **1a-d** und **2a-d** neben der Struktur **4**, $\text{R}^2 = \text{H}$, zunächst auch die Struktur **7** in Betracht.



Für **4a**^[5] findet man beispielsweise im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 7.71$. Dies deutet eher auf ein olefinisches als auf ein Aldehydproton hin. Das ^{13}C -off-

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. B. Wilhelm
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.