

Metallorganische Lewis-Basen, XIII¹⁾

Einfach verbrückte Zweikernkomplexe des Typs (CO)₅Cr—As(CH₃)₂—M'

Winfried Ehrl und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1

Eingegangen am 22. März 1973

Durch doppelte Umsetzung zwischen (CO)₅Cr·As(CH₃)₂Cl und NaM' [M' = Mo(CO)₃C₅H₅, W(CO)₃C₅H₅, Mn(CO)₅, Re(CO)₅, Fe(CO)₂C₅H₅ und Co(CO)₄] entstehen die Zweikernkomplexe (CO)₅Cr—As(CH₃)₂—M' (2–7) mit einfacher Arsin-Brücke. Sie sind luft- und feuchtigkeitsstabil. Beim Versuch, sie thermisch oder photochemisch in Cluster umzuwandeln, disproportionieren sie unter Bildung homonuclearer Komplexe.

Organometallic Lewis Bases, XIII¹⁾

Single-bridged Dinuclear Complexes of the Type (CO)₅Cr—As(CH₃)₂—M'

Metathetical reaction between (CO)₅Cr·As(CH₃)₂Cl and NaM' [M' = Mo(CO)₃C₅H₅, W(CO)₃C₅H₅, Mn(CO)₅, Re(CO)₅, Fe(CO)₂C₅H₅ and Co(CO)₄] leads to the dinuclear complexes (CO)₅Cr—As(CH₃)₂—M' (2–7) with a single arsenic bridge. They are stable towards air and moisture. Attempts to convert them into clusters thermally or photochemically result in their disproportionation with formation of homonuclear complexes.

Bei unseren Versuchen zur gezielten Synthese von Hetero-Mehrkernkomplexen wenden wir weitgehend ein Schema an^{2–4)}, welches den Aufbau solcher Komplexe in überschaubare Einzelschritte auflösen soll. Dieses Schema läßt sich wie folgt beschreiben:

1. Darstellung eines einkernigen Metallkomplexes, der das Brückenatom als Ligand trägt, wobei dieser eine funktionelle Gruppe oder ein freies Elektronenpaar hat.
2. Umsetzung am Brückenatom mit einem funktionellen Derivat des zweiten Metalls unter Bildung eines verbrückten Zweikernkomplexes.
3. Austreibung von Carbonylgruppen aus dem Zweikernkomplex, wobei in günstigen Fällen die entstehenden freien Valenzen zur Metall-Metall-Bindung führen.

Die Schritte 1 und 2 haben wir schon für eine Reihe von Metallen und Koordinationsgeometrien vollzogen. Schritt 3 verlief bisher nur für Zweikernkomplexe mit einer Diphosphin-Brücke erfolgreich. Um ihn auch an Zweikernkomplexen mit einem

¹⁾ XII. Mitteil.: W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., im Druck.

²⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).

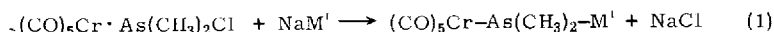
³⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1471 (1972).

⁴⁾ M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 3716 (1972).

basischen Brückenatom verwirklichen zu können, variierten wir die in den Zweikernkomplexen enthaltenen Metalle. Die vorliegende Arbeit beschreibt eine solche Variation von M' an Komplexen des Typs $(CO)_5Cr-As(CH_3)_2-M'$.

Darstellung der Komplexe

Die Darstellung des Ausgangskomplexes $(CO)_5Cr \cdot As(CH_3)_2Cl$ (**1**) ist bereits beschrieben²⁾. Er wurde gemäß (1) mit den zugänglichen Carbonylmetallaten von Mo, W, Mn, Re, Fe und Co umgesetzt.



1

2: $M' = Mo(CO)_3C_5H_5$

3: $M' = W(CO)_3C_5H_5$

4: $M' = Mn(CO)_5^{2)}$

5: $M' = Re(CO)_5^{2)}$

6: $M' = Fe(CO)_2C_5H_5$

7: $M' = Co(CO)_4$

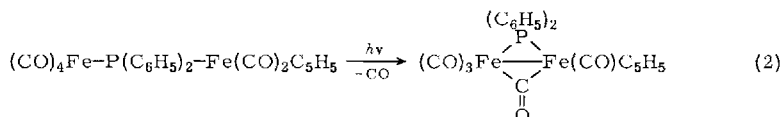
Die Umsetzungen verlaufen glatt, und aus den Lösungen ließen sich durch Kristallisation die reinen Komplexe **2–7** gewinnen. Sie sind gelb bis rot und an der Luft stabil. Einige ihrer Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Eigenschaften und NMR-Spektren
(in Benzol, 60 MHz, int. TMS) der Komplexe $(CO)_5Cr-As(CH_3)_2-M'$

M'		Farbe	Schmp.	Ausb. (%)	$\delta AsCH_3$ (ppm)	δC_5H_5 (ppm)
$Mo(CO)_3C_5H_5$	2	gelb	105–106°C	68	–1.51	–4.64
$W(CO)_3C_5H_5$	3	rotbraun	119–121°C	42	–1.56	–4.65
$Mn(CO)_5^{2)}$	4	orange	118°C (Zers.)	65	–1.35	
$Re(CO)_5^{2)}$	5	gelb	113°C	70	–1.52	
$Fe(CO)_2C_5H_5$	6	rotbraun	50–52°C	32	–1.39	–4.09
$Co(CO)_4$	7	hellrot	29°C (Zers.)	34	–1.52	

Zersetzung der Komplexe

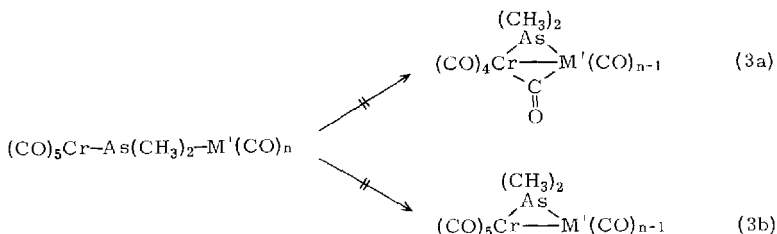
Bis jetzt ist eine gezielte Zersetzung eines einfach basenverbrückten Komplexes nur in einem Fall gelungen. Gleichung (2) beschreibt die photochemisch unter Abspaltung von CO erzielte Umsetzung^{5,6)}:



⁵⁾ R. J. Haines, C. R. Nolte, R. Greatrex und N. N. Greenwood, J. Organomet. Chem. **26**, C 45 (1971).

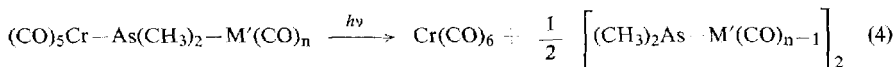
⁶⁾ K. Yasufuku und H. Yamazyki, J. Organomet. Chem. **28**, 415 (1971).

Verallgemeinerung dieser Reaktion und Übertragung auf die hier beschriebenen Komplexe 2–7 müßte eine Reaktion nach (3a) erwarten lassen. Da aber Brücken-Carbonyl-Gruppen beim Chrom unbekannt sind, wäre – wenn erfolgreich – eine Reaktion nach (3b) wahrscheinlicher.



Beide möglichen Produkte gehorchen der Edelgasregel, sie unterscheiden sich dabei durch die Lage der koordinativen Arsen-Metall-Bindung.

Bei der Photolyse von 2–7 konnte in keinem Fall eine Reaktion nach (3) beobachtet werden. Die wahrscheinlich in allen Fällen ablaufende Reaktion ist (4):



Dabei wurde das entstandene Hexacarbonylchrom in jedem Fall erhalten. Von den zweiten Reaktionsprodukten nach (4) wurden $[(\text{CH}_3)_2\text{As} \text{---} \text{Mo}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ ⁷⁾ (aus 2), $[(\text{CH}_3)_2\text{As} \text{---} \text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ ⁸⁾ (aus 4) und $[(\text{CH}_3)_2\text{As} \text{---} \text{Co}(\text{CO})_3]_x$ ⁹⁾ (aus 7) isoliert und $[(\text{CH}_3)_2\text{As} \text{---} \text{W}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ (aus 3) und $[(\text{CH}_3)_2\text{As} \text{---} \text{Re}(\text{CO})_4]_2$ (aus 5) spektroskopisch nachgewiesen. Die Photolysen führen damit jeweils zu einer Disproportionierung ohne CO-Abspaltung in einfache Komplexe anstelle einer Metall-Metall-Verknüpfung. Daß dies nicht immer so ist, haben wir inzwischen am Beispiel von Tetracarbonylchrom-Komplexen gezeigt¹⁰⁾.

Die Tatsache, daß die Komplexe 2–7 nicht nach (3) reagieren, ist wahrscheinlich sterisch bedingt. In den nach (3b) zu erwartenden Produkten läge eine $(\text{CO})_5\text{CrX}_2$ -Spezies mit siebenbindigem Chrom vor. In einem solchen Komplex kämen sich das Arsen- bzw. M'-Atom und je eine Carbonyl-Gruppe so nahe, daß die sterische Hinderung zu groß würde. Verdeutlicht wird dieses Argument durch die Kristallstruktur des Komplexes $\text{FeMn}(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2$ ¹¹⁾, der bereits stark gespannte $(\text{CO})_4\text{MX}_2$ -Einheiten enthält. Schwer zu erklären ist, warum nicht Reaktionsprodukte nach (3a) entstehen, die möglich sein müßten, da sie räumlich weniger behindert sind als die bekannten Zweikernkomplexe $[(\text{CO})_4\text{Cr} \text{---} \text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ ¹²⁾. Hier kann nur auf die erwähnte Beobachtung verwiesen werden, daß Chrom-Zweikernkomplexe mit CO-Brücken unbekannt sind.

⁷⁾ R. G. Hayter, Inorg. Chem. **2**, 1031 (1963).

⁸⁾ R. G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 823 (1964).

⁹⁾ Y. L. Baay und A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. **8**, 986 (1969).

¹⁰⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2563 (1973).

¹¹⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2570 (1973).

¹²⁾ R. G. Hayter, Inorg. Chem. **3**, 711 (1964).

Spektren

Die NMR-Spektren der Zweikernkomplexe **2–7** (Tab. 1) beweisen die Reinheit der Verbindungen, doch außer den bereits diskutierten Effekten²⁾ erlauben sie keine Aussagen über die Bindung in den Komplexen; so besteht keine Korrelation zwischen den Elektronegativitäten der Metalle M' und den chemischen Verschiebungen der $AsCH_3$ -Signale.

Tab. 2 gibt die IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich. Durch die hohe Anzahl der CO-Gruppen sind die Spektren sehr bandenreich. Die Zuordnung der Schwingungen geschah auf Grund von Erfahrungswerten und Bandenintensitäten. Damit ließ sich meist das Spektrum der $(CO)_5Cr$ -Gruppe aussortieren. Die verbleibenden Banden waren dann der M' -Einheit zuzuordnen.

Tab. 2. IR-Spektren der Komplexe $(CO)_5Cr-As(CH_3)_2-M'$
(0.1-mm-Flüssigkeitsküvetten, Cyclohexan cm^{-1})

	$A_1(2)$	$(CO)_5Cr$ -Gruppierung B_1 E			$A_1(1)$	M' -Gruppierung				
2	2083 m	1987 m	1952/45 sst	1939 st	2069 st	2030 sst	1963 st	1928 sst	1922 sst	
3	2082 m	1987 m	1938 sst	1926 st		2033 st	1950 sst		1918 st	
4	2074 m	1984 s	1947 sst	(1947)	2117 m	2052 sst	2032 st	2021 st		
5	2058 m	1985 s	1931 sst	1923 Sch	2137 s	2037 sst	2016 st	1998 st		
6	2068 m	—	1922 sst	1935 st	2031 sst	1976 sst				
7	2068 m	—	1939 sst	1945 Sch	2112 m	2029 st	2020 st			

Die Banden der $(CO)_5Cr$ -Einheit liegen recht konstant. Auffallend ist nur die relative Lage der $A_1(1)$ - und E-Schwingungen. Bei **2** und **3** liegt $A_1(1)$ unterhalb von E, bei **4** und **5** liegen sie nahe beieinander und bei **6** und **7** liegt $A_1(1)$ oberhalb von E. Man kann daraus schließen, daß in der Reihe **2, 3** > **4, 5** > **6, 7** die Donatorfähigkeit des „Liganden“ $(CH_3)_2As-M'$ abnimmt bzw. seine Akzeptorfähigkeit zunimmt.

Bis auf **2** zeigen die Komplexe die erwartete Zahl von Banden für die M' -Gruppierung. Daraus kann man für **3** und **6** schließen, daß die M' -Einheit frei rotiert. Bei **2** dagegen ist die Rotation um die $M'-As$ -Bindung behindert, so daß mehr als ein Konformer im IR-Spektrum sichtbar wird. Diese Erscheinung wurde besonders bei den schwefelverbrückten Zweikernkomplexen³⁾ beobachtet. Für **4, 5** und **7** ist in dieser Beziehung keine Aussage möglich, da die durch Rotation der Carbonylmetall-Gruppen resultierenden Konformere identisch sind. Die Kristallstrukturanalyse von **4**¹³⁾ zeigt aber, daß in diesem und wahrscheinlich auch in den anderen hier beschriebenen Komplexen die Drehbarkeit der $(CO)_5Cr$ - und M' -Einheiten behindert ist.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit. Herr Prof. Dr. H. Nöth stellte in großzügiger Weise Geräte und Material zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

¹³⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1486 (1972).

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der Spektren dienten ein Varian A-60-NMR- und ein Beckman IR-10-Gerät, zu Bestrahlungen eine Hanau TQ 150-Lampe.

(CO)₅CrAs(CH₃)₂Cl (**1**) wurde durch Bestrahlung der Komponenten in THF gewonnen²⁾. Die Natrium-carbonylmetallate gewann man durch Na/Hg-Reduktion der dimeren Metallcarbonyle in THF. Sie wurden nach Filtration als klare Lösungen eingesetzt.

Darstellung und Zersetzung der Komplexe **4** und **5** haben wir schon beschrieben²⁾.

Pentacarbonyl[(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)-dimethylarsenid]chrom (**2**): 1.22 g (3.75 mmol) **1** in 10 ml THF wurden mit 18.8 ml einer 0.2 M Lösung von NaMo(CO)₃C₅H₅ in THF 12 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen, ein Gemisch aus 20 ml Hexan und 10 ml Benzol zugegeben und vom Unlöslichen abfiltriert. Nach Verjagen des Lösungsmittelgemisches wurde der gelbe, ölige Rückstand mit 5 ml Hexan angerieben. Das durchkristallisierende Produkt wurde filtriert, mit wenig Hexan gewaschen und kurz i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 105–106°C, Ausb. 1.38 g (68%).

C₁₅H₁₁AsCrMoO₈ (542.1) Ber. C 33.23 H 2.05 Cr 9.59 Mo 17.70

Gef. C 32.71 H 1.94 Cr 9.46 Mo 16.26

Pentacarbonyl[(tricarbonylcyclopentadienylwolfram)-dimethylarsenid]chrom (**3**): 0.77 g (2.3 mmol) **1** in 10 ml THF und 12.5 ml einer 0.2 M Lösung von NaW(CO)₃C₅H₅ in THF wurden 24 h bei Raumtemp. gerührt, danach wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 20 ml Hexan und 10 ml Benzol versetzt und filtriert. Daraus kristallisierten bei 0°C 0.61 g (42%) rotbraune Kristalle vom Schmp. 119–121°C, die abgesaugt, mit wenig Hexan gewaschen und kurz i. Hochvak. getrocknet wurden.

C₁₅H₁₁AsCrO₈W (630.0) Ber. C 28.60 H 1.76 Cr 8.25 Gef. C 28.66 H 1.94 Cr 7.92

Pentacarbonyl[(dicarbonylcyclopentadienyleisen)-dimethylarsenid]chrom (**6**): 0.95 g (2.85 mmol) **1** in 10 ml THF und 7.5 ml einer 0.4 M Lösung von NaFe(CO)₂C₅H₅ in THF wurden 3 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und auf 5 ml eingeeengt. Aus der roten Lösung kristallisierten bei –30°C rotbraune Plättchen vom Schmp. 50–52°C. Diese wurden abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.43 g (32%).

C₁₄H₁₁AsCrFeO₇ (474.0) Ber. C 35.47 H 2.34 Cr 10.97 Fe 11.78

Gef. C 35.28 H 2.03 Cr 10.70 Fe 12.42

Pentacarbonyl[(tetracarbonylkobalt)-dimethylarsenid]chrom (**7**): 1.40 g (4.2 mmol) **1** in 10 ml THF und 21 ml einer 0.2 M Lösung von NaCo(CO)₄ in THF wurden 2 h bei Raumtemp. zusammen gerührt, wobei sofort intensive Rotfärbung auftrat. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand zweimal mit je 20 ml Hexan extrahiert, die beiden Extrakte wurden vereinigt und auf 10 ml eingeeengt. Bei –30°C kristallisierten 0.69 g (34%) hellrote Kristalle, die in der Kälte abgesaugt und bei –75°C 3 h i. Hochvak. getrocknet wurden. Schmp. 29°C (Zers.).

C₁₁H₆AsCoCrO₉ (468.0) Ber. C 28.23 H 1.29 Cr 11.11 Co 12.59

Gef. C 28.26 H 1.80 Cr 10.76 Co 12.96

Photolyse von 2: 0.27 g (0.5 mmol) **2** wurden in 25 ml Cyclohexan 1 h bestrahlt. Dabei fiel ein gelblicher Feststoff aus. Danach wurde das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet, wobei 73 mg (66%) farbloses Cr(CO)₆ absublimierten. Der verbliebene Rückstand wurde in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Die erste

gelbe Zone wurde mit Cyclohexan eluiert und war IR- und NMR-spektroskopisch Ausgangsprodukt. Anschließend wurde mit Benzol die zweite gelbe Bande eluiert. Nach Eindampfen verblieben wenige Milligramm eines gelbbraunen Produktes vom Schmp. 301–308°C. Es zeigte das typische IR-Spektrum der von Hayter⁷⁾ beschriebenen Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$.

Photolyse von 3: 0.32 g (0.5 mmol) **3** wurden wie **2** bestrahlt. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte neben der sehr starken $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Bande einige schwache Banden und recht stark zwei Banden bei 1920 und 1845 cm^{-1} , die den beiden typischen Banden der bekannten Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁷⁾ entsprechen. Das Lösungsmittel wurde verjagt und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet, wobei 59 mg (54%) farbloses $\text{Cr}(\text{CO})_6$ absublimierten. Der Rückstand wurde mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Die vermutete Verbindung $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{W}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$, die noch nicht beschrieben ist, zersetzte sich wohl auf der SiO_2 -Säule, denn im Eluat fanden sich IR-spektroskopisch keine Carbonylbanden mehr.

Photolyse von 6: 0.24 g (0.5 mmol) **6** wurden in 20 ml Cyclohexan 1 h bestrahlt. Dabei schied sich ein rotbrauner, flockiger Niederschlag ab. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand i. Hochvak. getrocknet. IR-Spektroskopisch konnte das absublimierte $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (37 mg, 34%) identifiziert werden. Der verbliebene schwarzbraune Rückstand war unlöslich in Cyclohexan und Benzol.

Photolyse von 7: 0.23 g (0.5 mmol) **7** wurden in 25 ml Cyclohexan 1 h bestrahlt. Das abgeschiedene schwarzbraune Pulver wurde abfiltriert, mit viel Cyclohexan gewaschen und getrocknet. Im Filtrat verblieb nur $\text{Cr}(\text{CO})_6$, das sublimiert und IR-Spektroskopisch nachgewiesen wurde, Ausb. 86 mg (78%). Das erhaltene schwarzbraune Pulver, 0.10 g (81%), zersetzte sich ab 250°C ohne zu schmelzen. Das IR-Spektrum im CO-Valenzschwingungsbereich in Chloroform zeigte nur eine breite, sehr starke Bande bei 1991 cm^{-1} und das NMR-Spektrum in Chloroform ein breites Signal bei $\delta = 1.86$ ppm. IR- und NMR-Spektrum sowie die C,H-Analyse wiesen darauf hin, daß es sich um eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{CO})_3\text{Co}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_n$ ⁹⁾ handelte.

$\text{C}_5\text{H}_6\text{AsCoO}_3$ (248.0) Ber. C 24.22 H 2.44 Gef. C 24.04 H 2.51

[104/73]