

## Ein Komplex mit Arsen- und Carbamoyl-Brücke: Darstellung und Struktur von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2][\mu\text{-OCN}(\text{CH}_3)_2]$

Egbert Keller, Armin Trenkle und Heinrich Vahrenkamp\*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

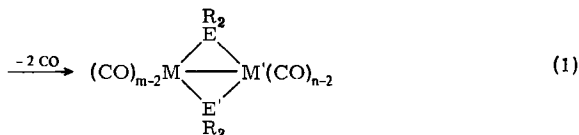
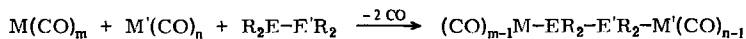
Eingegangen am 30. April 1976

Die Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  in Gegenwart von  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  liefert den Titel-Komplex 4, der analytisch und kristallographisch charakterisiert wurde. Er enthält ein neues fünfgliedriges Ringsystem mit zwei Eisenatomen, einer Dimethylarsen- und einer Dimethylcarbamoyl-Brücke sowie einer Metall-Metall-Bindung.

### A Complex with Arsenic and Carbamoyl Bridge: Synthesis and Structure of $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2][\mu\text{-OCN}(\text{CH}_3)_2]$

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  reacts with  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  in the presence of  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  to yield the title complex 4 which was characterized analytically and crystallographically. It contains a new five-membered ring system with two iron atoms, a dimethylarsenic and a dimethylcarbamoyl bridge as well as a metal-metal bond.

Es ist eine beachtliche Zahl zweikerniger Eisencarbonylkomplexe bekannt, in denen viele verschiedene Atomgruppierungen als Brückenliganden über der Eisen-Eisen-Bindung fungieren<sup>1)</sup>. Diese Komplexe waren meist das Ergebnis unerwarteter Reaktionen der binären Eisencarbonyle mit funktionellen organischen Verbindungen. Gezielte Synthesen solcher Komplexe mit zwei verschiedenen Brückenatomen waren zu Beginn unserer Untersuchungen völlig unbekannt. Da wir an einer Steuerung der Metall-Metall-Bindungslängen (und damit auch der Reaktivität der entsprechenden Komplexe) mit Hilfe der Brückenliganden interessiert sind, entwickelten wir Aufbaureaktionen, die die schrittweise Einführung von verschiedenen Brückenliganden<sup>2)</sup> und auch Metallatomen<sup>3,4)</sup> gestatten. Diese Reaktionen werden durch die schematische Gleichung (1) vereinfachend wiedergegeben.



M, M' = Übergangsmetalle, E, E' = Elemente der 5. Hauptgruppe

<sup>1)</sup> Vgl. M. I. Bruce, *Organomet. Chem. Rev., Sect. B* **6**, 937 (1970), **9**, 53 (1972); *J. Organomet. Chem.* **48**, 303 (1973); **53**, 141 (1973); **58**, 153 (1973); **75**, 335 (1974); **89**, 215 (1975).

<sup>2)</sup> H. Vahrenkamp und W. Ehrl, *Angew. Chem.* **83**, 501 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 513 (1971).

<sup>3)</sup> M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 3716 (1972).

<sup>4)</sup> L. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **109**, 218 (1976).

Mit Phosphor und Arsen als Brückenatomen ist Gleichung (1) in verschiedenen Varianten realisierbar. Dagegen glaubten wir, durch Einsatz des Moleküls  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und seine Reaktion mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , erstmals auch ein solches stickstoffhaltiges hetero-verbrücktes System hergestellt zu haben. Es stellte sich jedoch heraus, daß ein neuartiger Typ von Zweikernkomplex entstanden war, der im folgenden beschrieben wird.

### Synthese und Eigenschaften

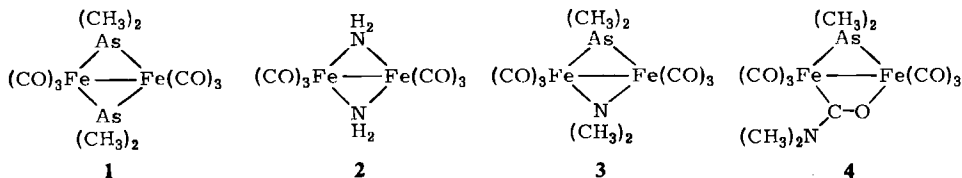
Die Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , verläuft normalerweise gemäß Gleichung (2)<sup>5)</sup>.



Wir beobachteten jedoch gelegentlich dabei die Bildung eines festen Rückstandes, der sich durch Kristallisation reinigen ließ. Nachprüfungen ergaben, daß die Entstehung dieses Rückstandes durch als Verunreinigung vorhandenes Dimethylamin hervorgerufen wird. Und die Verwendung eines  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ -Überschusses machte den Rückstand zum alleinigen Produkt.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieses Produktes zeigt zwei As-CH<sub>3</sub>- und zwei N-CH<sub>3</sub>-Signale gleicher Intensität. Im As-CH<sub>3</sub>-Teil ähnelt es dem des bekannten Komplexes 1<sup>6, 7)</sup>. Das IR-Spektrum läßt sich grob aus dem von 1 und dem des ebenfalls bekannten Komplexes 2<sup>8, 9)</sup> zusammensetzen. Wir nahmen daher zunächst auf Grund unserer in der Einleitung besprochenen Erfahrung die Struktur 3 für den neuen Komplex an, die auch mit den Elementaranalysen (C, H, N, Fe) einigermaßen in Einklang ist.

Das Massenspektrum der Verbindung<sup>10)</sup> zeigt zwar den sukzessiven Verlust von sechs CO-Liganden an, liefert aber einen Molekülpeak, der um 28 Masseneinheiten, also eine CO-Gruppe, höher liegt als es 3 entsprechen würde. Die damit gegebene Zusammensetzung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ist mit den Analysendaten in ausgezeichneter Übereinstimmung, die dazugehörige Struktur 4 ist aber aus den Spektren nicht zu entnehmen. Sie ergab sich erst aus der unten beschriebenen Kristallstrukturanalyse.



Zur Entstehung von 4 muß angenommen werden, daß eine Dimethylamino-Gruppe (aus  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$  oder  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) eine Carbonylgruppe am Eisen im Sinne einer Basenreaktion angreift. Solche Reaktionen sind für Eisencarbonyle bekannt. Sie

<sup>5)</sup> W. Ehl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2556 (1973).

<sup>6)</sup> J. Chatt und D. A. Thornton, J. Chem. Soc. **1964**, 1005.

<sup>7)</sup> E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 430 (1977), vorstehend.

<sup>8)</sup> W. Hieber und H. Beutner, Z. Anorg. Allg. Chem. **317**, 63 (1962).

<sup>9)</sup> L. F. Dahl, W. R. Costello und R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5422 (1968).

<sup>10)</sup> Aufgenommen von Dr. H. Bachhuber, Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

liefern anionische carbenkomplex-ähnliche Verbindungen<sup>11,12</sup>. Die dabei gesteigerte Basizität des O-Atoms der angegriffenen CO-Gruppe sollte dieses zur Koordination an ein zweites Eisenatom befähigen, die den wichtigsten Schritt zum Aufbau von **4** darstellt.

**4** ist orangefarben und in festem Zustand luftstabil. Es löst sich gut in allen organischen Lösungsmitteln. Seine thermische Stabilität ist nur mäßig, bei seiner Zersetzung oberhalb des Schmelzpunktes bildet sich vorwiegend der Komplex **1**. Das NMR-Spektrum mit zwei N-CH<sub>3</sub>-Signalen zeigt, daß auch in Lösung die C-N-Bindung keine freie Drehbarkeit besitzt, der Carbamoyl-Ligand also ein delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem darstellt.

## Struktur

**4** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit den Gitterkonstanten  $a = 9.917(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.423(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 20.173(18) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.49(9)^\circ$ . Dichten:  $d_{\text{ber}} = 1.81 \text{ g/cm}^3$ ,  $d_{\text{ref}} = 1.78 \text{ g/cm}^3$ . Die Struktur wurde konventionell über die Patterson-Synthese gelöst und anisotrop bis zu einem  $E$ -Wert von 5.1% verfeinert. Abb. 1 zeigt die Molekülstruktur von **4**, die Tabellen 1–4 geben Atomparameter, Bindungslängen, Bindungswinkel und Ebenenberechnungen von **4** wieder.

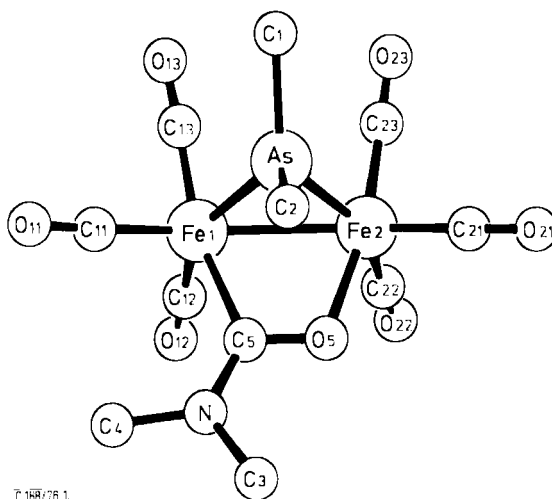


Abb. 1. Molekülstruktur von **4**

Der Komplex **4** läßt sich als ein Hybrid der beiden Komplexotypen **1**<sup>6)</sup> und **5**<sup>11)</sup> auffassen. Die Struktur von **1** ist bekannt<sup>7)</sup>, die von **5** noch nicht. Am nächsten verwandt damit dürfte die Struktur von **6** sein<sup>13)</sup>.

<sup>11)</sup> E. O. Fischer und V. Kiener, J. Organomet. Chem. 27, C56 (1971).

<sup>12)</sup> J. Schmetzer, J. Daub und P. Fischer, Angew. Chem. 87, 489 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 487 (1975).

<sup>13)</sup> P. F. Lindley und O. S. Mills, J. Chem. Soc. A 1969, 1279.

Tab. 1. Atomparameter von 4

Atom	X	Y	Z	U <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	ü <sub>13</sub>	ü <sub>23</sub>
As	0,0856(1)	0,2397(2)	0,3751(1)	2,91(5)	3,77(6)	2,97(5)	0,39(5)	0,46(4)	-0,13(5)
Fe1	0,3139(2)	0,3032(2)	0,3790(1)	3,02(8)	3,53(9)	2,42(7)	-0,11(6)	0,36(6)	-0,42(6)
Fe2	0,2189(2)	0,0188(2)	0,4024(1)	3,21(7)	3,31(9)	2,76(7)	0,17(6)	0,73(5)	-0,02(6)
C1	-0,0291(12)	0,3378(16)	0,4362(6)	3,4(6)	5,5(7)	3,8(6)	1,2(5)	1,5(5)	-0,4(5)
C2	-0,0363(13)	0,2380(22)	0,2898(6)	4,8(6)	9,1(11)	3,9(6)	2,0(8)	-1,8(5)	-0,4(7)
C3	0,3036(15)	0,0735(19)	0,1833(6)	6,3(8)	7,7(10)	2,5(6)	0,8(7)	0,8(5)	-1,9(6)
C4	0,3994(17)	0,3426(19)	0,2182(8)	8,8(11)	6,5(9)	5,5(8)	-1,0(8)	4,4(8)	0,6(7)
..	0,3339(10)	0,1932(13)	0,2363(5)	4,2(5)	5,4(6)	3,1(5)	0,2(5)	1,2(4)	0,2(4)
C5	0,2975(11)	0,1660(16)	0,2975(6)	2,8(5)	4,4(7)	2,9(5)	-0,3(5)	0,6(4)	-0,3(5)
O5	0,2456(08)	0,0320(10)	0,3059(4)	4,7(4)	4,0(4)	3,0(4)	-0,3(4)	0,9(3)	-1,0(3)
C11	0,3053(12)	0,4948(18)	0,3415(6)	3,4(6)	4,9(8)	4,2(6)	0,2(5)	0,9(5)	-1,6(6)
O11	0,2964(11)	0,6193(13)	0,3195(6)	7,5(7)	4,7(6)	7,2(6)	1,1(5)	1,0(5)	1,3(5)
C12	0,4935(14)	0,2497(17)	0,3914(6)	4,9(7)	4,1(6)	3,4(6)	0,1(6)	0,8(5)	0,8(5)
O12	0,6041(09)	0,2175(14)	0,3972(5)	3,1(4)	8,1(7)	9,0(7)	0,8(5)	1,1(4)	1,2(6)
C13	0,3166(14)	0,3839(17)	0,4625(7)	5,0(7)	4,4(7)	5,0(8)	-0,6(6)	0,5(6)	-0,8(6)
O13	0,3175(12)	0,4398(15)	0,5136(5)	10,1(8)	9,4(8)	3,8(5)	0,2(6)	0,6(5)	-3,2(5)
C21	0,0987(14)	-0,1419(18)	0,3886(6)	5,0(7)	5,6(8)	2,8(6)	-0,4(6)	1,5(5)	-0,9(5)
O21	0,0270(11)	-0,2487(14)	0,3833(5)	7,2(6)	6,5(6)	7,1(6)	-2,7(6)	1,7(5)	-1,5(5)
C22	0,3799(14)	-0,0825(16)	0,4229(6)	4,7(7)	3,9(6)	3,2(6)	0,3(6)	1,0(5)	-0,2(5)
O22	0,4789(10)	-0,1469(14)	0,4386(5)	5,0(5)	8,4(7)	5,5(5)	3,1(5)	0,6(4)	0,9(5)
C23	0,2009(13)	0,0428(17)	0,4684(7)	4,1(6)	5,7(8)	4,2(7)	0,9(6)	0,7(5)	0,0(6)
O23	0,1855(10)	0,0612(13)	0,5425(4)	7,1(6)	8,0(7)	2,9(4)	1,1(5)	2,0(4)	-0,5(5)

C 188/76 Tab 1

Tab. 2. Atomabstände in 4

Abstand	Länge (Å)	Abstand	Länge (Å)
<u>1. Bindungslängen</u>		..-C4	1,48(2)
Fe1-Fe2	2,639(3)	C11-O11	1,14(2)
As-Fe1	2,317(2)	C12-O12	1,12(2)
As-Fe2	2,307(2)	C13-O13	1,13(2)
As-C1	1,97(1)	C21-O21	1,14(2)
As-C2	1,97(1)	C22-O22	1,13(2)
Fe1-C11	1,78(2)	C23-O23	1,13(2)
Fe1-C12	1,82(1)	<u>2. intramolekulare</u>	
Fe1-C13	1,81(2)	<u>Kontaktabstände</u>	
Fe2-C21	1,80(2)	C12-C22	3,11(2)
Fe2-C22	1,81(1)	C13-C23	3,16(2)
Fe2-C23	1,78(1)	<u>3. einige intermolekulare</u>	
Fe1-C5	2,00(1)	<u>Kontaktabstände</u>	
Fe2-O5	2,00(1)	O21-(O23)'	3,16(2)
C5-O5	1,26(2)	O13-(O22)'	3,25(2)
C5-..	1,35(2)	O11-(C21)'	3,25(2)
..-C3	1,47(2)	O12-(O23)'	3,27(2)

C 188/76 Tab 2

Alle diese doppelt verbrückten Bis(tricarbonylisen)-Komplexe besitzen die „Schmetterlingsstruktur“, die sich dadurch auszeichnet, daß das aus den Eisen- und Brückenatomen gebildete Ringsystem entlang der Fe-Fe-Bindung gefaltet ist. Der Winkel zwischen

den beiden damit definierten Ebenen I und II beträgt in **4**  $95^\circ$ , in **6**  $91^\circ$  und in **1**  $110^\circ$ . Alle Atome in **4** mit Ausnahme der beiden As-gebundenen Methylgruppen lassen sich in drei Ebenen lokalisieren, die sich in der Fe-Fe-Verbindungsline schneiden (vgl. Tab. 4). Die wichtigste dieser Ebenen ist II, die mit geringfügiger Abweichung alle Atome des Carbamoyl-Liganden zusammen mit den beiden Eisenatomen und den zwei *trans*-ständigen CO-Gruppen 13 und 23 enthält.

Tab. 3. Bindungswinkel in **4**

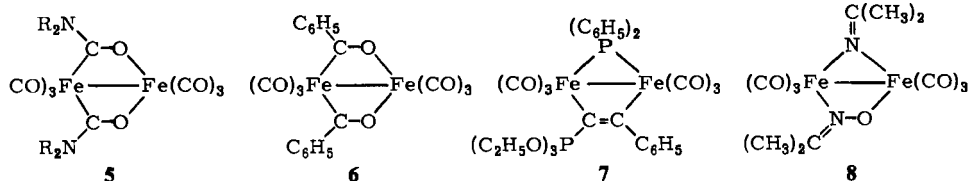
Winkel	Grad	Winkel	Grad
<u>1. an As</u>			
Fe1-As-Fe2	69,6(1)	Fe1-Fe2-O5	71,4(3)
Fe1-As-C1	121,6(4)	Fe1-Fe2-C21	154,1(4)
Fe1-As-C2	121,2(4)	Fe1-Fe2-C22	98,3(4)
Fe2-As-C1	123,3(4)	Fe1-Fe2-C23	98,9(5)
Fe2-As-C2	118,1(5)	O5-Fe2-C21	93,5(5)
C1-As-C2	102,2(5)	O5-Fe2-C22	91,4(5)
		O5-Fe2-C23	170,1(5)
<u>2. an Fe1</u>			
As-Fe1-Fe2	55,0(1)	C21-Fe2-C22	103,1(6)
As-Fe1-C5	82,2(3)	C21-Fe2-C23	95,0(6)
As-Fe1-C11	101,7(4)	C22-Fe2-C23	91,6(6)
As-Fe1-C12	151,7(5)		
As-Fe1-C13	90,8(5)		
		<u>4. an C5</u>	
Fe2-Fe1-C5	68,3(4)	Fe1-C5-O5	113,5(8)
Fe2-Fe1-C11	154,2(4)	O5-C5-i	115,9(11)
Fe2-Fe1-C12	96,7(5)	i-C5-Fe1	130,7(10)
Fe2-Fe1-C13	97,9(5)		
		<u>5. an N</u>	
C5-Fe1-C11	100,4(6)	C3-N-C4	117,2(11)
C5-Fe1-C12	86,7(5)	C4-N-C5	123,2(11)
C5-Fe1-C13	166,1(6)	C5-N-C3	119,6(11)
		<u>6. an O5</u>	
C11-Fe1-C12	105,9(6)	Fe2-O5-C5	106,8(7)
C11-Fe1-C13	92,8(6)		
C12-Fe1-C13	94,1(6)		
		<u>7. an den Carbonyl-</u>	
		<u>C-Atomen</u>	
		Fe1-C11-O11	177,0(13)
		Fe1-C12-O12	178,2(11)
		Fe1-C13-O13	177,4(13)
		Fe2-C21-O21	175,6(12)
		Fe2-C22-O22	176,8(12)
		Fe2-C23-O23	177,6(12)

C 198/776 Tab. 3

Tab. 4. Ebenenberechnungen an **4**

Atom	Abstand von der Ebene (Å)
<u>Ebene I : Fe1-Fe2-As</u>	
C12	-0,02
O12	-0,06
C22	0,07
O22	0,17
<u>Ebene II : Fe1-Fe2-Mitte zw. C5 und O5</u>	
C5	0,04
O5	-0,04
i	0,14
C3	0,07
C4	0,26
C13	0,00
O13	-0,02
C23	-0,02
O23	-0,07
<u>Ebene III: Fe1-Fe2-Mitte zw. C11 u. C21</u>	
C11	0,06
O11	0,15
C21	-0,06
O21	-0,08
<u>Diederwinkel</u>	
I/II	94,7°
I/III	32,5°
II/III	62,2°

C 198/776 Tab. 4



4 ist nicht der erste Komplex, der die  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit zusammen mit einem einatomigen und einem zweiatomigen Brückenliganden enthält. Zwei ähnliche, wenn auch nur wenig verwandte Komplexe sind **7**<sup>14)</sup> und **8**<sup>15)</sup>.

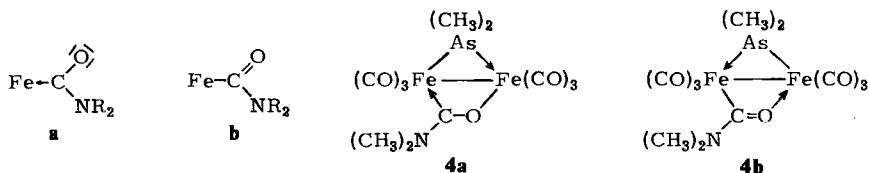
Die Länge der Eisen-Eisen-Bindung in **4** entspricht mit 2.64 Å recht gut dem Mittelwert der in **1** und **6** gefundenen Abstände von 2.74 Å bzw. 2.57 Å. Keine der beiden Brückenfunktionen besitzt damit einen dominierenden Einfluß auf die Länge der Metall-Metall-Bindung. Da die Komplexe **1**<sup>7)</sup> und **4** praktisch gleiche Eisen-Arsen-Abstände haben, beschränkt sich die Veränderung des Eisen-Arsen-Dreiecks bei **4** im Vergleich zu **1** auf eine Verengung des Fe-As-Fe-Winkels.

Die Koordination der beiden Eisenatome läßt sich unter Vernachlässigung des jeweils anderen Metallatoms als tetragonal-pyramidal bezeichnen. Dabei gehört das Arsenatom zur Basis beider Pyramiden, und die Carbonyl-Gruppen 11 bzw. 21 bilden jeweils die Spitzen. Diese Koordinationsgeometrie ist typisch für derartige Komplexe<sup>9, 16, 17)</sup>.

Den interessantesten, weil ungewöhnlichsten Teil des Moleküls stellt die verbrückende eingebnete Carbamoyl-Gruppe  $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$  dar. Sie ist durch die beiden mit 2.00 Å gleich langen Fe1-C5- und Fe2-O5-Bindungen an den Komplex gebunden. Die vergleichbaren Fe-C- und Fe-O-Bindungen in **6** sind mit 1.95 und 1.97 Å etwas kürzer<sup>13)</sup>, während die C-O-Bindungen der Brückenliganden in **4** und **6** mit je 1.26 Å gleich lang sind. Die Verwandtschaft der beiden Brückensysteme in **4** und **6** erstreckt sich auf praktisch alle Details der Fe-Fe-C-O-Vierringe. Der Abstand C5-N in **4** von 1.35 Å ist vergleichbar den C-N-Bindungslängen in Amiden<sup>18)</sup>. Der damit angedeuteten Elektronendelokalisation über das Stickstoffatom entsprechen die Bindungswinkel am Stickstoff, die nahe bei 120° liegen und sehr ähnlich denen im *N*-Methylacetanilid<sup>19)</sup> sind.

## Bindung

In **4** wirken beide Brückenliganden als Dreielektronen-Donatoren, die zusammen mit der Metall-Metall-Bindung beiden Eisenatomen zur Edelgaskonfiguration verhelfen. Bezüglich der  $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$ -Gruppe ergeben sich dabei zwei alternative Beschreibungen. Denn man kann diesen Liganden gemäß **a** als Carben-Abkömmling oder gemäß **b** als Carbamoyl-Gruppe auffassen.



<sup>14)</sup> Y. S. Wong, H. N. Paik, P. C. Chieh und A. J. Cartv, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 309.

<sup>15)</sup> G. P. Khare und R. J. Doedens, Inorg. Chem. **15**, 86 (1976).

<sup>16)</sup> E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 229 (1976).

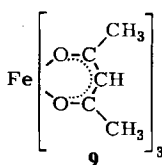
<sup>17)</sup> P. M. Treichel, W. K. Dean und J. C. Calabrese, Inorg. Chem. **12**, 2908 (1973).

<sup>18)</sup> G. Häfeling, Chem. Ber. **103**, 2941 (1970).

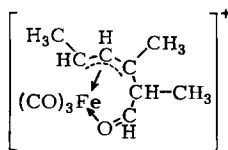
<sup>19)</sup> B. F. Pedersen, Acta Chem. Scand. **21**, 1415 (1967).

Beide Typen **a**<sup>12)</sup> und **b**<sup>20)</sup> sind in Form einkerniger Eisencarbonyl-Komplexe bekannt. Sie unterscheiden sich dadurch, daß in **a** die  $\text{R}_2\text{NCO}$ -Gruppe ein Zweielektronen-Ligand, in **b** dagegen ein Einelektronen-Ligand ist. Gemäß der Schreibweise **4a** oder **4b** erlaubt nun der Zweikernkomplex **4** beide Formulierungen, je nachdem welche Bindungen im Komplex man als Donator-Bindungen klassifiziert.

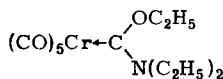
Der Versuch, aus den beobachteten Bindungslängen eine der beiden Formulierungen zu bevorzugen, muß die Fe–C-, die Fe–O- und die C–O-Bindung in Rechnung stellen. Dies führt bei der Fe–C-Bindung zu keinem Ergebnis, denn die Literatur über Metall–C(Carben)-<sup>21)</sup> und Metall–C(sp<sup>2</sup>-Organyl)-<sup>22)</sup> Bindungslängen liefert Werte, die über einen relativ großen Bereich schwanken und deutliche Überschneidungen bei Carben- und  $\sigma$ -Carbamoyl-Komplexen zeigen. Auch bei Fe–O-Bindungslängen ist eine Unterscheidung von **4a** und **4b** nicht möglich, denn die Fe–O-Bindungslängen in verschiedenartigsten Komplexen liegen stets nahe bei 2.00 Å. Zwei Beispiele, die **4a** bzw. **4b** entsprechen würden, sind **9** (Fe–O = 1.99 Å)<sup>23)</sup> und **10** (Fe–O = 1.99 Å)<sup>24)</sup>.



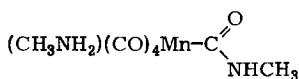
9



10



11



12

Alein die C–O-Bindung des Brückenliganden sollte eindeutig eine Formulierung bevorzugen, denn ihre Bindungsordnung ist in **4a** näher an einer Einfachbindung und in **4b** näher an einer Doppelbindung. Diese Annahme wird durch Vergleichsdaten bestätigt. Zwar sind keine einfachen Komplexe bekannt, in denen eine organische Carbonylfunktion sowohl am C- wie auch am O-Atom an Übergangsmetallgruppen koordiniert ist, doch werden die Verhältnisse in **4a** durch den Komplex **11** und die Verhältnisse in **4b** durch den Komplex **12** ausreichend angenähert.

In **11**<sup>25)</sup> beträgt die C(Carben)–O(Ethyl)-Bindungslänge 1.35 Å, in der Carbamoyl-Gruppe von **12**<sup>26)</sup> ist der C–O-Abstand 1.25 Å. Geht man davon aus, daß der Ersatz von  $\text{C}_2\text{H}_5$  durch Fe in **11** und die Koordination der CO-Gruppe an Fe in **12** die jeweiligen C–O- $\pi$ -Bindungsordnungen relativ wenig beeinflußt, dann folgt, daß der Komplex **4** (C–O = 1.26 Å) mit dem Komplex **12** verwandt ist, also einen Carbamoyl-Liganden enthält. **4** stellt damit neben den bekannten einfachen Komplexen mit C-gebundener Carbamoyl-Gruppe<sup>20)</sup> den ersten strukturanalytisch gesicherten Fall eines carbamoyl-verbrückten Zweikernkomplexes dar.

<sup>20)</sup> R. J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **5**, 335 (1972).

<sup>21)</sup> D. J. Cardin, B. Cetinkaya und M. F. Lappert, *Chem. Rev.* **72**, 545 (1972).

<sup>22)</sup> M. R. Churchill in *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. 3, S. 91, Herausg. J. D. Dunitz und J. A. Ibers, Wiley, New York 1970.

<sup>23)</sup> J. Iball und C. H. Morgan, *Acta Crystallogr.* **23**, 239 (1967).

<sup>24)</sup> E. O. Greaves, G. R. Knox, P. C. Pauson, S. Toma, G. A. Sim und D. I. Woodhouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 257.

<sup>25)</sup> G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.* **105**, 67 (1972).

<sup>26)</sup> G. L. Breneman, D. M. Chipman, C. J. Galles und R. A. Jacobson, *Inorg. Chim. Acta* **3**, 447 (1969).

Dieser Befund wird durch das IR-Spektrum von **4** bestätigt. Es zeigt in KBr neben den terminalen CO-Valenzschwingungen und den Banden der organischen Gruppen eine intensive Bande bei  $1509\text{ cm}^{-1}$ , die wir der C–O-Valenzschwingung des Carbamoyl-Liganden zuschreiben. Sie liegt nur geringfügig niedriger als die Carbamoyl-CO-Banden in **12** oder  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{CONR}_2$  ( $1530-1545\text{ cm}^{-1}$ )<sup>27)</sup>, während die C–O-Valenzschwingung in Aminoalkoxycarben-Komplexen wie **11** anscheinend zu keiner typischen hochfrequenten IR-Bande Anlaß gibt<sup>25, 28)</sup>.

Die unerwartete Synthese von **4** wird vermutlich ein Einzelfall bleiben. Versuche, durch Einsatz der Aminverbindungen  $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{Sb}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ähnliche Komplexe zu erhalten, waren erfolglos. Sie zeigen erneut, daß die Reaktivität von Komplexen mit Metall-Metall-Bindung praktisch noch nicht überschaubar ist.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft* und dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herr Dr. H. Bachhuber nahm freundlicherweise das Massenspektrum auf.

## Experimenteller Teil

*Hexacarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)- $\mu$ -(dimethylcarbamoyl)-diseisen (Fe–Fe) (4)*: In 25 ml Benzol mit 3.20 g (8.6 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und 0.60 g (4.0 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  wurde ca. 1 min  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ -Gas eingeleitet, wobei sofort unter CO-Entwicklung die Reaktion einsetzte. Nach 3stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das Benzol i. Ölpumpenvak. abgezogen. Der dunkelrote ölige Rückstand wurde mit Toluol über eine  $2 \times 40\text{-cm}$ -Kieselgel-Säule chromatographiert. Die Hauptfraktion lief als letzte ab und ergab 0.64 g (48%) **4**, das nach Sublimation i. Hochvak. bei  $60-80^\circ\text{C}$  in Form orangeroter Kristalle vom Schmp.  $96-98^\circ\text{C}$  ausfiel.

NMR (Benzol, int. TMS):  $\delta = 1.23, 1.50, 2.04, 2.50$  ppm. – IR: CO-Valenzschwingungen (in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ): 2057 m, 2010 sst, 1989 st, 1977 st, 1960 s,  $1954\text{ cm}^{-1}$  m. Sonstige IR-Banden (in KBr): 2930 ss, 1509 st, 1455 s, 1408 m, 1385 st, 1351 st, 1246 m, 1108 st, 1047 s, 909 m, 842 m, 695 s, 649 st, 624 m,  $608\text{ cm}^{-1}$  st.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{AsFe}_2\text{NO}_7$  (456.8) Ber. C 28.91 H 2.63 N 3.07 O 24.52 Fe 24.45  
Gef. C 29.14 H 2.85 N 3.16 O 24.20 Fe 24.87

Beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes trat Zersetzung ein, wobei hauptsächlich der Komplex **1** entstand (Identifizierung IR- und NMR-spektroskopisch).

Die *Strukturbestimmung* wurde an einem durch Sublimation gewonnenen Kristall der Größe  $0.15\text{ mm} \times 0.15\text{ mm} \times 0.40\text{ mm}$  vorgenommen. Von den bis zu einem  $\Theta$ -Wert von  $23^\circ$  auf dem Nonius-CAD4-Diffraktometer erhaltenen 2971 unabhängigen Reflexen wurden 1550 mit  $I > 2\sigma(I)$  zu den Rechnungen verwendet. Die Patterson-Synthese lieferte die Lagen der drei Schweratome. Die damit phasierte Fourier-Synthese zeigte alle anderen Atompositionen und erbrachte die Erkenntnis, daß **4** den verbrückenden Carbamoyl-Liganden enthält. Verfeinerung nach dem Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfahren mit Einheitswichtung konvergierte, zuletzt bei anisotroper Behandlung aller Atome, bei einem  $R$ -Wert von 5.1%. Eine Differenz-Fourier-Synthese zeigte dann zwar noch Extrema zwischen  $+0.9$  und  $-0.5\text{ e}/\text{\AA}^3$ , jedoch an chemisch nicht sinnvollen Stellen.

Die Strukturfaktorliste ist bei den Autoren erhältlich.

<sup>27)</sup> R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1918 (1963).

<sup>28)</sup> E. O. Fischer, H. J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, Chem. Ber. **105**, 162 (1972).