

Phosphor- und Arsenatome als Spirozentren in Eisenclustern

Gottfried Huttner*, Gerhard Mohr, Bernhard Pritzlaff, Joachim von Seyerl und Laszlo Zsolnai

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie der Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 1. Juni 1981

Die Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit PCl_3 bzw. AsCl_3 führt zu Komplexen **1**, **2**, in denen eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Gruppe und ein $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-Cl})$ -Fragment über Phosphor bzw. Arsen als Spirozentren zu vierkernigen Clustern $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{XFe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ mit $\text{X} = \text{P}, \text{As}$ verknüpft sind. Die spektroskopischen Eigenschaften und der röntgenographisch ermittelte Bau dieser Verbindungen werden beschrieben.

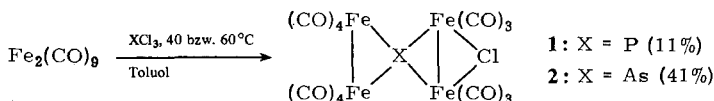
Phosphorus and Arsenic Atoms as Spiro Centers within Iron Clusters

Reaction of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ with PCl_3 or AsCl_3 leads to complexes which contain an $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ group and an $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-Cl})$ moiety joined by phosphorus or arsenic, respectively, with these atoms acting as spiro centers. The spectroscopic properties of the resulting clusters $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{XFe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) as well as their structures as determined by *X*-ray methods are described.

Die Umsetzung von komplex gebundenen Halogenphosphanen, -arsanen oder -stibanen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ eröffnet einen einfachen Zugang zu heterometallischen phosphorverbrückten Clustern¹. Mit dem Ziel, Einblick in den komplexen Ablauf solcher Enthalogenerungsreaktionen zu erhalten, haben wir das heterometallfreie System $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ /Halogenphosphan untersucht und berichten hier über die Reaktion von PCl_3 mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, die zu dem monohalogenierten Carbonylcluster $\text{Fe}_2(\text{CO})_8 - \mu_4\text{-P} - \text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ mit einem vierfach verbrückenden Phosphoratom führt. Synthese und Strukturanalyse dieser Verbindung sowie ihres Arsen-Analogen werden beschrieben.

Synthese und Spektren von $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{XFe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$)

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagiert mit PCl_3 bei 40 °C in Toluol zu einer dunkelroten Lösung, aus der **1** chromatographisch in Ausbeuten um 11% abgetrennt werden kann.



Mit AsCl_3 anstelle von PCl_3 entsteht unter ähnlichen Bedingungen der Komplex **2** mit 41% Ausbeute. Die roten kristallinen Verbindungen **1** und **2** lassen im Massenspektrum jeweils das Molekül-Ion sowie die durch sukzessive Abspaltung von 14 Carbonylgrup-

pen entstehenden Fragment-Ionen erkennen. Basispeak ist in beiden Fällen das Signal für Fe_4XCl^+ . Das Infrarot-Spektrum zeigt im ν_{CO} -Bereich jeweils 10 Banden, die sich bei **1** und **2** nur um maximal 3 cm^{-1} unterscheiden. Damit ist ein sehr ähnlicher Bau der beiden Komplexe nachgewiesen. Da in beiden Verbindungen die längstwellige ν_{CO} -Schwingung bei 1981 cm^{-1} beobachtet wird, können keine Brückencarbonylgruppen vorliegen.

Das ^{31}P -Resonanzsignal von **1** bei $+433\text{ ppm}$ (rel. H_3PO_4) ist charakteristisch für phosphorverbrückte Metallkomplexe^{1c,2}. Da auf der Basis dieser spektroskopischen Daten eine eindeutige Strukturzuordnung nicht möglich ist, wurden für beide Verbindungen Strukturanalysen durchgeführt, die neben der Struktur selbst zugleich den Einfluß der Substitution von Phosphor gegen Arsen auf die geometrischen Parameter aufdecken sollten.

Strukturanalyse von **1** und **2***)

1, $(\text{CO})_8\text{Fe}_2\text{PFe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$, Molmasse 682; $a = 1028(1)$, $b = 1819(3)$, $c = 1608(3)\text{ pm}$, $\beta = 133.20(8)^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$.

2, $(\text{CO})_8\text{Fe}_2\text{AsFe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$, Molmasse 726; $a = 927(1)$, $b = 1291(1)$, $c = 3759(7)\text{ pm}$, $\beta = 91.6(1)^\circ$; Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 8$.

Die Zellkonstanten wurden auf einem Syntex P3-Diffraktometer bestimmt und durch Ausgleichsrechnung an jeweils 15 Reflexkoordinaten ($2\theta \geq 10^\circ$) verfeinert ($\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 71.069\text{ pm}$, Graphit-Monochromator). Die Meßtemperatur betrug bei **1** (Kristallgröße $0.2 \times 0.2 \times 0.15\text{ mm}^3$) 20°C , bei **2** (Kristallgröße $0.2 \times 0.1 \times 0.1\text{ mm}^3$) -80°C . Die Sammlung der Beugungsdaten erfolgte auf dem gleichen Gerät (ω -Scan, $\Delta\omega 1^\circ$, $1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ\text{ min}^{-1}$, Untergrundmeßzeit = $0.8 \cdot \text{Peakmeßzeit}$, $2.0 \leq 2\theta \leq 40^\circ$). Die Lösung der Strukturen mit direkten Methoden (SHELX) und ihre Verfeinerung (Syntex-XTL) wurde auf einem ECLIPSE-Rechner durchgeführt. Sie führten bei **1** auf der Basis von 1750 signifikanten ($I \geq 4\sigma$) unabhängigen Reflexen zu $R_1 = 0.043$; für **2** wurde mit 3098 unabhängigen signifikanten Daten ($I \geq 8\sigma$) ein Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 0.060$ erreicht. In beiden Fällen wurde eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt; die Verfeinerung erfolgte jeweils mit Einheitsgewichten.

Tab. 1 enthält die Strukturparameter von **1** und **2**. Abb. 1 gibt den Bau von **1** und die Ansicht eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von **2** wieder.

Diskussion

Die Verbindung **1** enthält ein vierfach verbrückendes Phosphoratom, das als Spirozentrum zwei Fe_2P -Ringe untereinander verknüpft. Die beiden Eisenatome Fe(1) und Fe(4) des einen Rings tragen jeweils vier endständige Carbonylgruppen, während die Atome Fe(2) und Fe(3) im zweiten dreigliedrigen Ring jeweils nur an drei terminale CO-Liganden gebunden sind und zusätzlich durch eine Chlorbrücke miteinander verbunden sind.

Die Verbindung **2** enthält ein Arsenatom als Spirozentrum und stimmt im Strukturmodell mit dem von **1** qualitativ überein. Abstands- und Winkel-Werte sind dagegen als

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50039, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Strukturparameter von 1 und 2^{a)}Strukturparameter von 1, $C_{14}ClFe_4O_{14}P$

Lage- und isotrope Temperatur-Parameter					Anisotrope Temperatur-Parameter						
Atom	x/a	y/b	z/c	B(10 ⁴ pm ²)	Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Fe(1)	0.0169(2)	0.36100(6)	0.11205(9)		Fe(1)	2.32(6)	1.83(5)	1.99(5)	0.02(4)	1.80(5)	0.11(4)
Fe(2)	-0.2101(2)	0.36911(6)	0.2483(1)		Fe(2)	2.30(6)	2.16(5)	2.36(5)	0.01(4)	2.02(5)	0.11(4)
Fe(3)	-0.0748(2)	0.49360(6)	0.2374(9)		Fe(3)	2.39(6)	1.64(5)	2.37(6)	0.23(4)	1.75(5)	-0.24(4)
Fe(4)	0.2712(1)	0.33493(6)	0.34154(9)		Fe(4)	1.91(5)	1.51(5)	2.09(5)	0.16(4)	1.59(5)	0.28(4)
Cl(1)	0.0082(3)	0.4241(1)	0.4233(2)		Cl(1)	3.8(1)	3.8(1)	2.45(9)	0.30(9)	2.36(9)	-0.20(8)
P	-0.0006(3)	0.3877(1)	0.2426(2)		P	1.90(9)	1.42(9)	1.90(9)	-0.00(7)	1.55(8)	0.15(7)
C(11)	0.087(1)	0.4544(5)	0.1299(7)	2.6(2)	C(21)	1.9(4)	2.2(4)	3.7(5)	-0.3(3)	2.4(4)	-0.2(3)
O(11)	0.1211(8)	0.5151(3)	0.1375(5)	3.8(1)	O(21)	2.7(3)	4.2(3)	2.9(3)	-0.3(3)	1.8(3)	-0.5(3)
C(12)	-0.195(1)	0.3853(4)	-0.0232	2.3(2)	C(22)	4.2(5)	2.6(4)	4.2(5)	0.6(4)	3.6(5)	0.9(3)
O(12)	-0.3325(8)	0.3999(3)	-0.1089(5)	3.3(1)	O(22)	4.5(4)	5.2(4)	6.6(4)	0.7(3)	5.0(4)	-0.0(3)
C(13)	-0.064(1)	0.2709(5)	0.0946(7)	2.6(2)	C(23)	2.6(4)	4.0(5)	3.6(5)	-0.3(4)	2.5(4)	0.2(4)
O(13)	-0.1269(9)	0.2130(4)	0.0730(6)	5.1(2)	O(23)	6.0(4)	3.1(4)	6.8(4)	0.4(3)	5.1(4)	-2.1(3)
C(14)	0.1431(1)	0.3306(5)	0.0786(8)	3.4(2)	C(31)	3.1(5)	1.2(4)	4.2(6)	0.4(3)	2.6(5)	-0.2(4)
O(14)	0.228(1)	0.3098(4)	0.0595(5)	5.1(2)	O(31)	5.2(4)	3.2(3)	3.4(3)	1.7(3)	2.8(3)	0.7(3)
C(21)	-0.363(1)	0.3516(4)	0.1019(9)		C(32)	3.5(5)	2.6(4)	2.5(4)	0.5(4)	1.7(4)	-0.4(3)
O(21)	-0.4632(8)	0.3394(3)	0.0063(6)		O(32)	4.5(4)	4.9(4)	4.9(4)	1.9(3)	3.1(3)	-0.6(3)
C(22)	-0.381(1)	0.4068(5)	0.2423(8)		C(33)	3.3(5)	2.4(4)	4.5(5)	0.7(4)	2.6(4)	-0.6(4)
O(22)	-0.491(1)	0.4306(4)	0.2349(6)		O(33)	3.9(4)	3.0(3)	7.2(4)	-0.7(3)	3.7(4)	-1.6(3)
C(23)	-0.195(1)	0.2748(6)	0.2906(8)								
O(23)	-0.185(1)	0.3465(4)	0.3193(6)								
C(31)	-0.205(1)	0.5167(4)	0.131(1)								
O(31)	-0.290(1)	0.5314(3)	0.0362(6)								
C(32)	-0.196(1)	0.5591(5)	0.2876(7)								
O(32)	-0.268(1)	0.6034(4)	0.2922(6)								
C(33)	0.114(1)	0.5514(4)	0.3346(9)								
O(33)	0.232(1)	0.5887(4)	0.3725(6)								
C(41)	0.424(1)	0.2898(4)	0.3381(7)	2.6(2)	Fe(1)-C(11)	179(1)			Fe(4)-C(41)		181(1)
O(41)	0.5179(8)	0.2618(3)	0.3320(5)	3.7(1)	Fe(1)-C(12)	179(1)			Fe(4)-C(42)		181(1)
C(42)	0.371(1)	0.4230(4)	0.3620(6)	2.1(2)	Fe(1)-C(13)	177(1)			Fe(4)-C(43)		178(1)
O(42)	0.449(8)	0.379(2)	0.3620(6)	2.1(2)	Fe(1)-C(14)	180(2)			Fe(4)-C(44)		180(1)
C(43)	0.373(1)	0.3371(5)	0.4861(7)	2.8(2)	Fe(2)-C(21)	175(1)			Fe(3)-C(31)		174(1)
O(43)	0.4387(8)	0.3376(4)	0.5795(6)	4.4(1)	Fe(2)-C(22)	183(2)			Fe(3)-C(32)		184(1)
C(44)	0.173(1)	0.2486(5)	0.3276(7)	2.4(2)	Fe(2)-C(23)	181(1)			Fe(3)-C(33)		179(1)
O(44)	0.1165(8)	0.1928(3)	0.3255(5)	3.1(1)	Fe(2)-P(1)	-Fe(2)	133.5(4)		Fe(1)-P(1)-Fe(3)		129.8(1)
					Fe(2)-P(1)	-Fe(4)	131.4(1)		Fe(3)-P(1)-Fe(4)		130.3(1)
					Fe(2)-P(1)	-Fe(3)	68.8(1)		Fe(1)-P(1)-Fe(4)		73.8(1)
					Fe(2)-Cl(1)	-Fe(3)	66.9(1)				

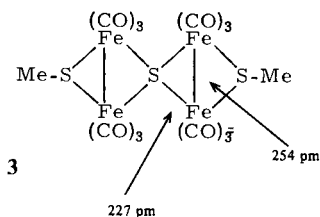
Strukturparameter von 2, $C_{14}AsClFe_4O_{14}$

Lage- und isotrope Temperatur-Parameter					Anisotrope Temperatur-Parameter						
Atom	x/a	y/b	z/c	B(10 ⁴ pm ²)	Atom	x/a	y/b	z/c	B(10 ⁴ pm ²)		
As(1)	0.5555(2)	0.2691(1)	0.07657(4)		C(62)	0.081(2)	0.304(1)	0.4255(5)	2.7(4)		
Fe(1)	0.5272(3)	0.2804(2)	0.13894(6)		O(62)	0.157(1)	0.301(1)	0.4522(4)	4.2(3)		
Fe(2)	0.3100(2)	0.3080(2)	0.08399(6)		O(63)	-0.206(2)	0.330(1)	0.4041(5)	3.0(4)		
Fe(3)	0.6779(2)	0.1463(2)	0.04251(6)		C(63)	-0.320(1)	0.344(1)	0.4145(4)	4.5(3)		
Fe(4)	0.7174(3)	0.2493(2)	0.0565(2)		C(64)	-0.065(2)	0.159(1)	0.3917(4)	2.4(3)		
Cl(1)	0.8721(4)	0.2336(3)	0.0683(1)		O(64)	-0.089(1)	0.082(1)	0.3954(3)	3.9(3)		
O(11)	0.577(2)	0.415(2)	0.1367(5)	2.9(4)	C(71)	-0.375(2)	0.178(1)	0.2525(5)	2.4(3)		
O(11)	0.619(1)	0.497(1)	0.1362(3)	3.9(3)	O(71)	-0.440(1)	0.150(1)	0.2284(3)	3.7(3)		
C(12)	0.412(2)	0.306(1)	0.1762(4)	2.2(3)	O(72)	-0.113(2)	0.162(1)	0.2646(5)	2.4(4)		
O(12)	0.342(1)	0.3225(9)	0.1959(3)	3.7(3)	O(72)	-0.014(1)	0.136(1)	0.2487(4)	4.0(3)		
C(13)	0.699(1)	0.340(1)	0.1594(5)	3.2(4)	C(73)	-0.286(2)	0.020(1)	0.3172(5)	2.8(4)		
O(13)	0.810(2)	0.234(1)	0.1712(4)	4.7(3)	O(73)	-0.303(1)	0.030(1)	0.3356(4)	4.0(3)		
C(14)	0.484(2)	0.142(2)	0.1393(5)	3.1(4)	C(81)	-0.186(2)	0.528(1)	0.3052(4)	2.1(3)		
O(14)	0.461(1)	0.056(1)	0.1417(3)	3.9(3)	O(81)	-0.176(1)	0.609(1)	0.3181(3)	3.4(3)		
C(21)	0.171(2)	0.330(1)	0.1180(5)	3.1(4)	C(82)	-0.048(2)	0.404(1)	0.2604(5)	3.0(4)		
O(21)	0.085(1)	0.340(1)	0.1392(4)	5.9(3)	O(82)	0.059(1)	0.403(1)	0.2433(4)	4.6(3)		
C(22)	0.222(2)	0.323(1)	0.0445(5)	2.9(4)	C(83)	-0.312(2)	0.434(1)	0.2468(4)	2.3(3)		
O(22)	0.162(1)	0.337(1)	0.0178(4)	4.5(3)	O(83)	-0.378(2)	0.458(1)	0.2210(4)	4.8(3)		
C(23)	0.364(2)	0.442(1)	0.0846(4)	1.9(3)							
O(23)	0.391(1)	0.527(1)	0.0789(3)	3.8(3)							
C(24)	0.279(2)	0.174(2)	0.0833(6)	3.3(4)							
O(24)	0.254(1)	0.085(1)	0.0790(4)	4.5(3)							
C(31)	0.518(2)	0.129(1)	0.0166(5)	2.8(4)							
O(31)	0.413(1)	0.119(1)	-0.0003(4)	4.4(3)							
C(32)	0.788(2)	0.101(1)	0.0081(5)	2.9(4)							
O(32)	0.862(1)	0.070(1)	-0.0152(4)	4.6(3)							
C(33)	0.669(2)	0.034(1)	0.0699(4)	2.0(3)							
O(33)	0.653(1)	-0.039(1)	0.0874(3)	3.6(3)							
C(41)	0.828(2)	0.344(1)	-0.0013(5)	2.9(4)							
O(41)	0.891(1)	0.349(1)	-0.0280(4)	4.4(3)							
C(42)	0.754(2)	0.467(1)	0.0545(4)	2.3(3)							
O(42)	0.783(1)	0.547(1)	0.0667(4)	4.1(3)							
C(43)	0.566(2)	0.372(1)	0.0092(5)	3.5(4)							
O(43)	0.464(1)	0.3865(9)	-0.0088(3)	3.3(3)							
As(2)	-0.0782(2)	0.2961(1)	0.32534(4)								
Fe(5)	0.1688(2)	0.2580(2)	0.33684(6)								
Fe(6)	-0.0344(3)	0.3048(2)	0.38789(6)								
Fe(7)	-0.2518(2)	0.2091(2)	0.48931(6)								
Fe(8)	-0.2017(3)	0.4036(2)	0.28407(6)								
Cl(2)	-0.3962(4)	0.3353(3)	0.3125(1)								
O(51)	0.250(2)	0.235(1)	0.2955(5)	2.2(3)							
O(51)	0.301(1)	0.216(1)	0.2606(4)	4.5(3)							
C(52)	0.117(2)	0.045(1)	0.3324(4)	2.2(3)							
O(52)	0.085(1)	0.040(1)	0.3314(3)	3.1(3)							
C(53)	0.205(2)	0.393(1)	0.3303(4)	2.5(3)							
O(53)	0.235(1)	0.479(1)	0.3252(3)	4.3(3)							
C(54)	0.317(2)	0.237(1)	0.3704(5)	2.4(3)							
O(54)	0.407(1)	0.242(1)	0.3911(3)	3.7(3)							
C(61)	-0.003(2)	0.442(2)	0.3823(5)	3.0(4)							
O(61)	0.015(1)	0.530(1)	0.3796(3)	3.8(3)							
					Fe(1,2)-C _{CO}	179.5			Fe(5,6)-C _{CO}		178.7
					Fe(3,4)-C _{CO}	177.2			Fe(7,8)-C _{CO}		176.0
					Fe(1)-As(1)-Fe(2)	72.5(1)			Fe(5)-As(2)-Fe(6)		72.1(1)
					Fe(3)-As(1)-Fe(4)	66.1(1)			Fe(7)-As(2)-Fe(8)		65.9(1)
					Fe(1)-As(1)-Fe(3)	130.4(1)			Fe(5)-As(2)-Fe(7)		130.2(1)
					Fe(2)-As(1)-Fe(4)	130.5(1)			Fe(6)-As(2)-Fe(8)		133.7(1)
					Fe(1)-As(1)-Fe(4)	134.2(1)			Fe(5)-As(2)-Fe(7)		133.8(1)
					Fe(2)-As(1)-Fe(3)	135.1(1)			Fe(6)-As(2)-Fe(7)		133.3(1)
					Fe(3)-Cl(1)-Fe(4)	67.3(1)			Fe(7)-Cl(1)-Fe(8)		67.8(1)

a) B_{ij} in 10^4 pm^2 , bez. auf $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2 a^* B_{11} + \dots + 2hka^* b^* B_{12} + \dots)]$. Für 2 bezeichnen die Symbole As(2), Cl(2), Fe(5) . . . Fe(8) die Zentren des zweiten kristallographisch unabhängigen Moleküls in der Zelle. $C(ij)$ und $O(ij)$ beziehen sich durchwegs auf Carbonylgruppen an den Eisenatomen Fe(*i*). Abstände in pm; Winkel in °. - b) Weitere Abstände sind Abb. 1 zu entnehmen. - c) Weitere Abstände in Abb. 1. Bei Standardabweichungen von 0.2 bis 0.4 pm unterscheiden sich einander entsprechende Abstände zwischen den Gerüstatomen in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen im Kristall von 2 maximal um 1 pm.

Folge der unterschiedlichen sterischen und elektronischen Anforderungen von Phosphor und Arsen erwartungsgemäß zum Teil verschieden. Der Kristall von **2** enthält in der asymmetrischen Einheit zwei unabhängige Moleküle, die sich, trotz unterschiedlicher Lage im Kristallgitter, in ihrem Bau auch quantitativ kaum unterscheiden.

Das in **1** und **2** aufgefundene Strukturmuster mit zwei über ein Spirozentrum verbrückten, jeweils zwei Eisenatome enthaltenden dreigliedrigen Ringen ist in der Chemie der Eisen-Schwefel-Cluster bereits durch Beispiele wie **3** belegt³⁾.



In der Chemie der phosphor- oder arsenverbrückten Cluster ist dieses Strukturprinzip dagegen bisher nicht bekannt geworden. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß die Verbindung **2** sowie deren Brom-Analogon bereits früher aus der Reaktion von AsCl_3 bzw. AsBr_3 und $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ von *Markó et al.*⁴⁾ erhalten worden war. Die von diesen Autoren für eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{AsClFe}_4\text{O}_{14}$ angegebenen Eigenschaften stimmen weitgehend mit denen von **2** überein. Der von den Autoren auf der Basis von spektroskopischen Messungen aufgestellte Strukturvorschlag mit einem Chlorarsandiyl-Fragment als vierfach verbrückendem Liganden dürfte daher im Sinne der Struktur von **2** zu revidieren sein.

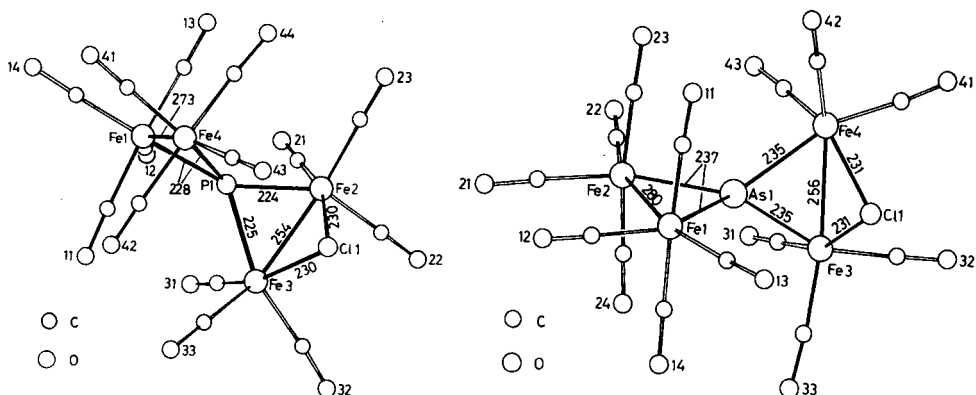


Abb. 1. Strukturen von **1** (links) und **2** (rechts) (Abstände in pm)

Strukturvergleich: Die von den Spirozentren P bzw. As ausgehenden Bindungen zeigen für strukturell vergleichbare Abstände jeweils einen Unterschied von 10 ± 1 pm zwischen Fe-As- und Fe-P-Bindungslängen. Dies liegt im Bereich der Unterschiede der kovalenten Radien von P und As und läßt sich daher sicher als Folge der unterschiedlichen sterischen Anforderungen der Spirozentren P und As deuten. Die in **1** und

2 jeweils strukturell vergleichbaren Fe–Fe-Abstände folgen, wie dies für verbrückte Metall-Metall-Bindungen bekannt ist⁵⁾, dem Radienunterschied der Brückenatome: Die für die $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Gruppierung beobachteten Abstände betragen in **1** 273.3 (1) pm, für die beiden unabhängigen Moleküle von **2** liegen sie bei 279.5 (3) bzw. 280.2 (3) pm. Für die kürzeren chlorverbrückten Fe–Fe-Bindungen findet man ebenfalls einen deutlichen, wenn auch kleineren Abstandsunterschied in **1** und **2**. Die durch das Phosphoratom zusätzlich überbrückte Bindung Fe(2)–Fe(3) in **1** ist mit 254.0 (2) pm deutlich kürzer als die Bindung Fe(3)–Fe(4) (256.2 (3) pm) [Fe(7)–Fe(8) (256.2 (3) pm)] der zusätzlich arsenverbrückten Bindung in **2**. Die Bindungsabstände innerhalb des $\text{PFe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ -Fragments von **1** stimmen mit den für $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-Ph}_2\text{P})(\mu_2\text{-Cl})$ ⁷⁾ beobachteten Werten sehr gut überein.

Der Unterschied der Fe–Fe-Abstände zwischen den jeweils chlorverbrückten Eisenatomen und den Eisenatomen der $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Gruppierung, der in beiden Verbindungen **1** und **2** jeweils etwa 20 pm beträgt, läßt sich in zwei einander ergänzenden Modellen interpretieren. Sterische Effekte spielen sicher eine Rolle: Während von jedem der Eisenatome sechs Bindungen ausgehen, besetzt in der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ -Gruppierung der Chlorligand eine Brückenposition, so daß den an jedem Eisenatom verbleibenden drei terminalen CO-Gruppen relativ mehr Platz zur Verfügung steht als den vier terminalen CO-Gruppen der $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Gruppierung. Während so die Carbonylgruppen der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Einheiten von der Eisen-Eisen-Achse wegweisen, müssen in der $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Gruppierung die drei Carbonylgruppen, die an jeder $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit nahezu senkrecht zur Fe–Fe-Achse stehen, einander erheblich stören. In Komplexen, in denen die Carbonylgruppen einer $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Gruppierung in ähnlicher Weise durch Ringbildung fixiert sind, findet man daher ganz ähnlich lange Fe–Fe-Abstände (vgl. z. B. $(\text{CO})_5\text{CrPPhFe}_2(\text{CO})_8$, $d_{\text{Fe}-\text{Fe}} = 277 \text{ pm}^{10)}$).

Wesentlich schwieriger als die sterischen Einflüsse terminaler Liganden, die durch zahlreiche Beispiele belegt sind⁶⁾, sind die Effekte der Brückenliganden selbst abzuschätzen, für die eine Trennung in sterische und elektronische Faktoren kaum möglich ist⁵⁾. Für den elektronischen Einfluß der Chlorbrücke findet man jedoch in den Strukturdaten von **2** ein Indiz: Unter der weithin akzeptierten Voraussetzung, daß Metall- C_{CO} -Abstände von elektronischen Faktoren wesentlich stärker beeinflußt werden als von sterischen, deuten die unterschiedlichen Fe– C_{CO} -Bindungslängen, die in **2** für die Carbonylgruppen der $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Einheit (179.5 bzw. 178.7 pm) und der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ -Gruppierung (177.2 bzw. 176.0 pm) beobachtet werden, eine unterschiedliche Donorfähigkeit der beiden verschieden koordinierten Eisenatome an. Während die beobachteten Längenunterschiede marginal sind und in der Phosphorverbindung **1** (mittlere Fe– C_{CO} -Abstände 179.3 pm für $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Cl}$ und 179.4 pm für $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$) nicht auftreten, so liegen sie doch in der Richtung, die man als Folge der Substitution mit dem elektronegativen Chlor-Liganden erwarten würde. Die Verkürzung der Eisen-Eisen-Bindung könnte damit zum Teil auch eine Folge der erhöhten effektiven Ladung der Eisenatome sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, und dem *Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie*, Frankfurt/M, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Chromatographie wurde eine kühlbare Säule (16 × 2 cm, Kieselgel Merck, 0.063–0.2 mm, Laufmittel *n*-Pentan) eingesetzt. – ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT; Messung gegen ext. $P(OMe)_3$ mit $\delta_{P(OMe)_3} = 139$ ppm rel. $85\% H_3PO_4$. – IR-Spektren: Zeiss IMR 40; CaF_2 -Küvetten, *n*-Hexan. – Massenspektren: Varian MAT 112; Ofenschiffchen.

Hexacarbonyl- μ -chlor-(octacarbonyldiisen)- μ_4 -phosphor-diisen (1): 6.0 g (16.48 mmol) $Fe_2(CO)_9$ werden in 50 ml Toluol suspendiert und bei $40^\circ C$ mit 1.0 g (7.35 mmol) PCl_3 zur Reaktion gebracht. Nach 8 h wird die dunkelrote Reaktionslösung über eine mit Kieselgel beschichtete Fritte (G3) filtriert, im Hochvak. auf 20 ml eingengt und anschließend mit 4 g Kieselgel versetzt. Im Hochvak. wird das Lösungsmittel bis zur Rieselfähigkeit des Kieselgels entfernt. Das mit Substanz beladene Kieselgel wird bei $-25^\circ C$ auf eine Chromatographiesäule aufgebracht. Nach einer roten Zone, die mit *n*-Pentan/Toluol (5:1) wandert, eluiert man mit *n*-Pentan/Toluol (3:1) eine weitere rote Zone, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Pentan/Toluol dunkelrote Kristalle von **1** erhält. Ausb. 550 mg (11%, bez. auf PCl_3), Schmp.: ab $81^\circ C$ Zers. – IR (ν_{CO} , cm^{-1}): 2115 (w), 2070 (s), 2067 (s), 2049 (vs), 2038 (m), 2032 (m), 2016 (w), 2007 (m), 1996 (w), 1981 (m). – MS [*m/e* (rel. Int.)]: $M^+ 682$ (4), $M^+ - CO 654$ (40), $M^+ - 2CO 626$ (21), $M^+ - 3CO 598$ (8), $M^+ - 4CO 570$ (18), $M^+ - 5CO 542$ (19), $M^+ - 6CO 514$ (22), $M^+ - 7CO 486$ (60), $M^+ - 8CO 458$ (69), $M^+ - 9CO 430$ (30), $M^+ - 10CO 402$ (31), $M^+ - 11CO 374$ (35), $M^+ - 12CO 346$ (28), $M^+ - 13CO 318$ (33), $Fe_4PCl^+ 290$ (100), $Fe_3PCl^+ 234$ (71), $Fe_2P^+ 199$ (24), $Fe_2P^+ 143$ (47), $Fe^+ 56$ (63).

$C_{14}ClFe_4O_{14}P$ (682.0) Ber. C 24.63 Gef. C 24.83 Molmasse 682 (MS)

μ_4 -Arsen-hexacarbonyl- μ -chlor-(octacarbonyldiisen)diisen (2): Eine Suspension von 5.0 g (13.7 mmol) $Fe_2(CO)_9$ in 100 ml Toluol wird mit 1.25 g (6.9 mmol) $AsCl_3$ 3 h bei $60^\circ C$ gerührt. Man arbeitet wie bei **1** auf und eluiert mit *n*-Pentan eine grüne Zone ($Fe_3(CO)_{12}$). Eine dunkelrote Zone folgt mit *n*-Pentan/Toluol (1:2), aus der man **2** nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Pentan/Toluol bei $-20^\circ C$ in Form tieferer Kristalle erhält. Ausb. 2.04 g (41%, bez. auf $AsCl_3$), Schmp. $124^\circ C$ (Zers.). – IR (ν_{CO} , cm^{-1}): 2113 (w), 2068 (s), 2066 (s), 2047 (vs), 2035 (m), 2031 (m), 2015 (w), 2005 (m), 1996 (w), 1981 (m). – MS [*m/e* (rel. Int.)]: $M^+ 726$ (7), $M^+ - CO 698$ (18), $M^+ - 2CO 670$ (11), $M^+ - 3CO 642$ (5), $M^+ - 4CO 614$ (7), $M^+ - 5CO 586$ (7), $M^+ - 6CO 558$ (17), $M^+ - 7CO 530$ (30), $M^+ - 8CO 502$ (63), $M^+ - 9CO 474$ (28), $M^+ - 10CO 446$ (32), $M^+ - 11CO 418$ (30), $M^+ - 12CO 390$ (25), $M^+ - 13CO 362$ (44), $Fe_4AsCl^+ 334$ (100), $Fe_3AsCl^+ 278$ (70), $Fe_3As^+ 243$ (18), $Fe_2AsCl^+ 222$ (40), $Fe_2As^+ 187$ (35), $FeAsCl^+ 166$ (30), $FeAs^+ 131$ (10), $Fe^+ 56$ (12).

$C_{14}AsClFe_4O_{14}$ (725.9) Ber. C 23.14 Fe 30.85 Gef. C 23.22 Fe 30.65 Molmasse 726 (MS)

- 1) ^{1a)} G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1161 (1976). – ^{1b)} G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, Angew. Chem. **88**, 719 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 687 (1976). – ^{1c)} G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.-G. Schmid, J. Organomet. Chem. **160**, 59 (1978). – ^{1d)} G. Huttner, G. Mohr und P. Friedrich, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1254 (1978). – ^{1e)} R. L. De, J. v. Seyerl und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **178**, 319 (1979). – ^{1f)} G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem. **191**, 161 (1980).
- 2) W. Malisch und R. Alsmann, Angew. Chem. **88**, 809 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 769 (1976).
- 3) J. M. Coleman, A. Wojcicki, P. J. Pollick und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **6**, 1237 (1967); G. Le Borgue und D. Grandjean, J. Organomet. Chem. **92**, 381 (1975).
- 4) T. Zimler, A. Vizi-Orosz und L. Markó, Transition Met. Chem. **2**, 97 (1977).
- 5) Vgl. z. B. Ch. F. Champana, F. Yip-Kwai Lo und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **18**, 3060 (1979).
- 6) Siehe z. B. E. Keller und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 537 (1978).
- 7) N. J. Taylor, G. N. Mott und A. J. Carty, Inorg. Chem. **19**, 560 (1980).

[215/81]