

# Photolytische und thermische Umsetzungen von $\mu_3\text{-As}[\text{WCp}(\text{CO})_2]_3$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ; Röntgenstrukturanalysen der Cluster $\text{FeW}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7[\mu_3\text{-As} - \text{WCp}(\text{CO})_3]$ , $\text{Fe}_2\text{WCp}(\text{CO})_8\text{H}[\mu_3\text{-As} - \text{WCp}(\text{CO})_3]$ und $\text{Fe}_2\text{WCp}(\text{CO})_8\text{H}[\mu_3\text{-As} - \text{FeCp}(\text{CO})_2]$

Celia Caballero, Dieter Lehne, Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler\*

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 19. Oktober 1990

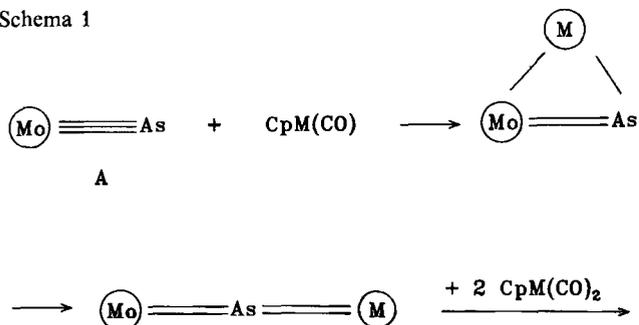
**Key Words:** Hydrido cluster / Iron-Tungsten-Arsenic tetrahedranes

## Photolytic and Thermic Reactions of $\mu_3\text{-As}[\text{WCp}(\text{CO})_2]_3$ with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ; X-Ray Structure Analyses of the Clusters $\text{FeW}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7[\mu_3\text{-As} - \text{WCp}(\text{CO})_3]$ , $\text{Fe}_2\text{WCp}(\text{CO})_8\text{H}[\mu_3\text{-As} - \text{WCp}(\text{CO})_3]$ , and $\text{Fe}_2\text{WCp}(\text{CO})_8\text{H}[\mu_3\text{-As} - \text{FeCp}(\text{CO})_2]$

$\mu_3\text{-As}[\text{WCp}(\text{CO})_2]_3$  (**1**) (Cp =  $\text{C}_5\text{H}_5$ ) reacts with  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  photolytically and thermally to yield  $\text{FeW}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7[\mu_3\text{-As} - \text{WCp}(\text{CO})_3]$  (**5**) and  $\text{Fe}_2\text{WCp}(\text{CO})_8\text{H}[\mu_3\text{-As} - \text{WCp}(\text{CO})_3]$  (**6**), respectively. Thermal reaction of **1** with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  leads to the

compound  $\text{Fe}_2\text{WCp}(\text{CO})_8\text{H}[\mu_3\text{-As} - \text{FeCp}(\text{CO})_2]$  (**7**) besides **5** and **6**. The products have been characterized by spectroscopic methods and X-ray crystallography.

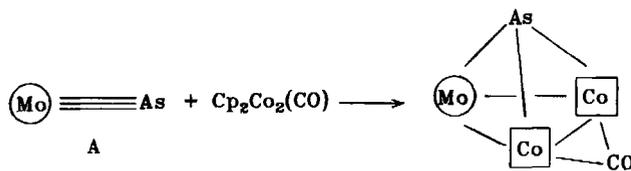
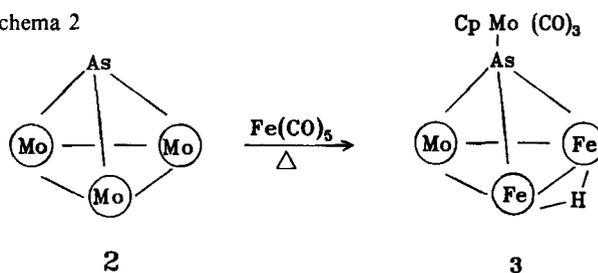
Schema 1



Das Tetrahedran  $\mu_3\text{-As}[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_3$  (**2**) zerfällt thermisch und photolytisch in zwei Fragmente  $\text{CpMo}(\text{CO})_2 \equiv \text{CpMo}(\text{CO})_2$  (**A**) und  $\text{CpMo}(\text{CO})_2 \equiv \text{CpMo}(\text{CO})_2$  (**B**), wobei **B** isolierbar und nachweisbar ist, während **A** nur indirekt, z. B. durch Derivatisierung mit  $\text{CpCo}(\text{CO})_2^1$  und  $\text{CpRh}(\text{CO})_2^2$ , nachgewiesen werden kann (Schema 1).

Die thermische und photolytische Reaktion der Eisen-carbonyle  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  gegenüber  $\mu_3\text{-As}[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_3$  (**2**) ist bereits untersucht worden, es entstehen die Tetrahedrane **3** und **4** (Schema 2)<sup>3</sup>.

Schema 2



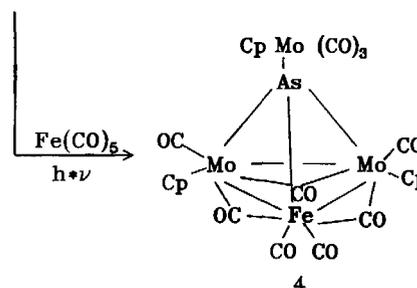
M = Co, Rh

$\text{M} = \text{CpM}(\text{CO})$

$\text{Mo} = \text{CpMo}(\text{CO})_2$

$\text{Co} = \text{CpCo}$

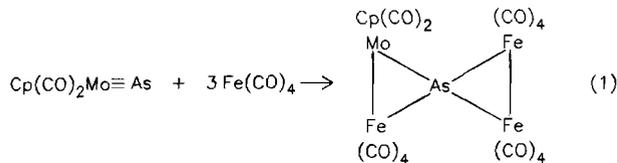
$\text{CpMo}(\text{CO})_2 \equiv \text{CpMo}(\text{CO})_2$  B



$\text{Mo} = \text{CpMo}(\text{CO})_2$

$\text{Fe} = \text{Fe}(\text{CO})_5$

Es war erwartet worden, daß sich das photolytisch entstehende Fragment  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  an das Fragment **A** (Gl. 1) unter Bildung der Spiroverbindung **C** anlagern würde, zumal Spirocluster mit  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  als Spirobaustein bekannt sind<sup>4)</sup>.  $\text{CpCo}(\text{CO})$  und  $\text{CpRh}(\text{CO})$ , die ebenso wie  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  isolobal<sup>5,6)</sup> zu  $\text{CH}_2$  sind, reagieren in der erwarteten Weise<sup>1,2)</sup> (Schema 1).



**A**

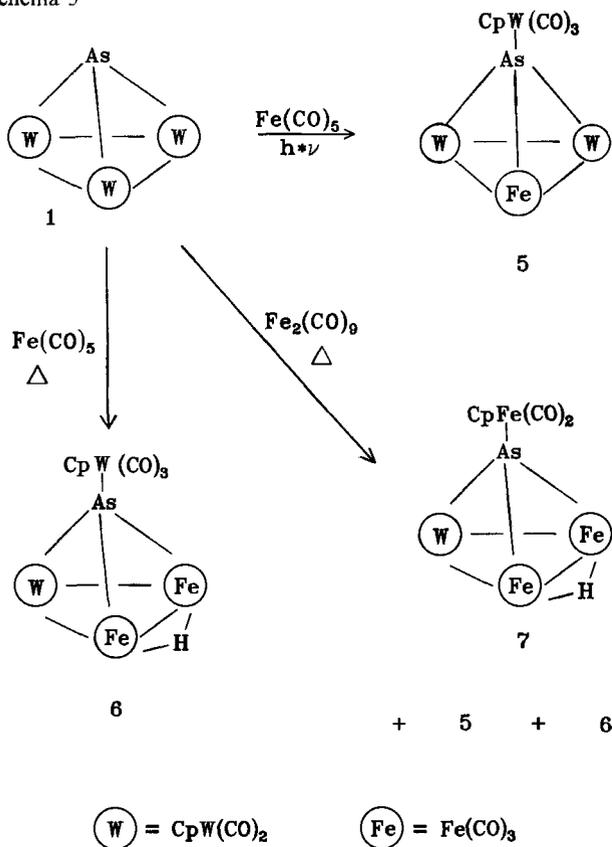
**C**

Es sollte nun geprüft werden, inwieweit **1** mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  analog zu seinem Homologen **2** reagiert.

**Ergebnisse und Diskussion**

Die Reaktionen von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit **1** und **2** sind offensichtlich vergleichbar (Schema 3).

Schema 3



Bei der Cophotolyse des Wolframkomplexes  $\mu_3\text{-As}[\text{WCp}(\text{CO})_2]_3$  (**1**) mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in THF entsteht die Verbindung  $\text{FeW}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7[\mu_3\text{-As-WCp}(\text{CO})_3]$  (**5**). Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt (Abb. 1), ist das Metallgerüst iso-

strukturell zu dem Molybdän-Analogon **4**. Cluster **5** enthält allerdings keine verbrückenden CO-Gruppen in der Tetraederbasis, dies läßt sich auch aus den IR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ableiten (keine Signale im Bereich verbrückender CO-Gruppen). Die CO-Gruppen sind vielmehr alle endständig, was auf die größere Bindungslänge der W-Fe-Bindung [290.2(2) pm] – verglichen mit Mo-Fe in **4** [286.8(4) pm]<sup>1)</sup> – zurückzuführen ist. In **5** liegt ein Tetrahedrangerüst vor, bestehend aus zwei Wolfram-, einem Eisen- und einem Arsen-Atom. Dabei sind alle Valenzelektronen des Arsens an Bindungen beteiligt. Die Entstehung von **5** läßt sich folgendermaßen erklären (Schema 4): **1** fragmentiert in  $\text{CpW}(\text{CO})_2\equiv\text{As}$  (**A'**) und  $\text{CpW}(\text{CO})_2\equiv\text{CpW}(\text{CO})_2$  (**B'**).  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  spaltet CO ab, und es entsteht ein  $\text{CH}_2$ -isolobales Fragment  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ . Dieses und **A'** lagern sich unter Bildung eines Metallacyclobutans an **B'** an. Anschließend findet eine CO-Wanderung vom Eisen zum endständig am Arsen gebundenen Wolfram unter Ausbildung einer As-Fe-Bindung und Bildung des Tetrahedrans **5** statt.

Schema 4

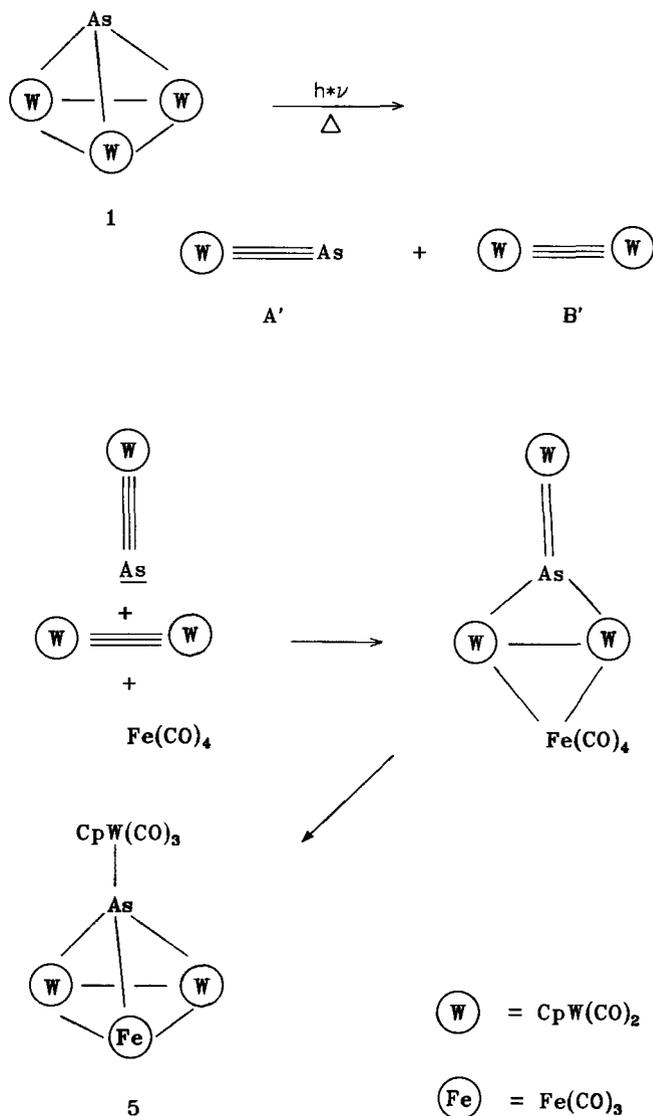


Tabelle 1 enthält die Lageparameter und Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel. **5** kann in vier isolobale Bausteine zerlegt werden, die zusammengesetzt ein stabiles Tetrahedranraster ergeben: [Fe(CO)<sub>3</sub> ↔ CH<sup>+</sup>, CpW(CO)<sub>2</sub> ↔ CH, CpW(CO)<sub>3</sub>As ↔ CH<sup>-</sup>].

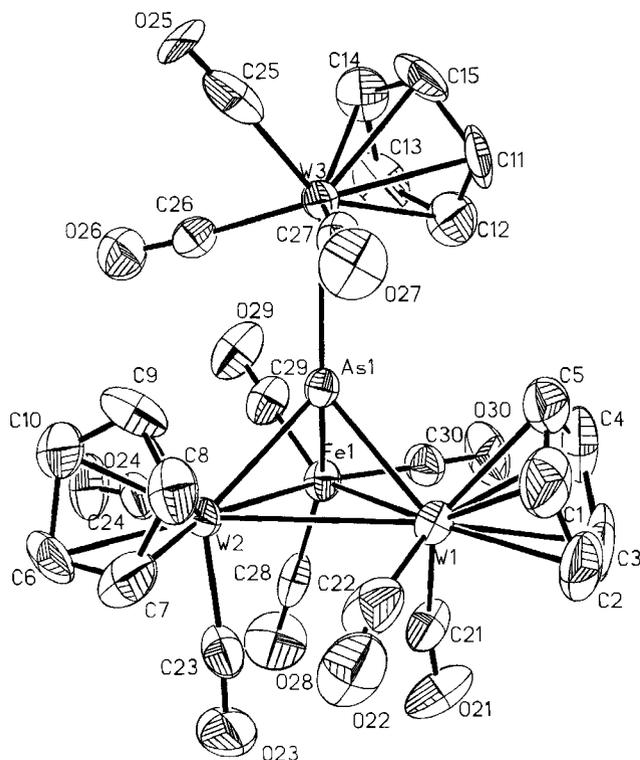


Abb. 1. Molekularstruktur von **5**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

Eine Analogie zu den Reaktionen von **2** findet man auch bei der thermischen Umsetzung von **1** mit Fe(CO)<sub>5</sub> in Xylol bei 140°C. Es entsteht das Tetrahedran Fe<sub>2</sub>W Cp(CO)<sub>8</sub>H[μ<sub>3</sub>-As-W Cp(CO)<sub>3</sub>] (**6**).

Die Entstehung von **6** verläuft möglicherweise wie folgt (Schema 5): **1** fragmentiert wieder in A' und B'. Aus zwei Molekülen Fe(CO)<sub>5</sub> entsteht unter CO-Abspaltung Fe(CO)<sub>3</sub> ≡ Fe(CO)<sub>3</sub>. Ein solches Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Molekül wird u.a. von Thorn und Hoffmann beschrieben<sup>7)</sup>. Dieses Acetylen-isolobale Fragment reagiert mit A' unter Bildung des Tetrahedran-Grundgerüsts, an welches sich ein Molekül CpW(CO)<sub>3</sub> unter Bildung von **6** anlagert.

Auch hier gibt die Röntgenstrukturanalyse Auskunft, daß die Verbindung ein verzerrtes Tetraeder bildet, dessen Eckpunkte von As(1), W(2), Fe(1) und Fe(2) besetzt werden. Eine CpW(CO)<sub>3</sub>-Gruppe ist über W(1) an das Arsen gebunden. W(1) liegt nicht auf der Linie Basis-[W(2), Fe(1), Fe(2)] – Mittelpunkt-Arsen, mit dieser Linie schließt die Gerade As–W einen Winkel von 3.2° ein. Die W(1)–As-Bindung ist mit 262.8(2) pm um 10.4 pm länger als die eine Tetraederkante bildende W(2)–As-Bindung. Der Fe(1)–Fe(2) Abstand von 266.8(3) pm liegt in einem Bereich, wie er auch für andere verbrückte Eisenverbindun-

Tab. 1. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^3$ ) von **5**.

Atom	x/a	y/b	z/c	U <sub>equiv</sub> <sup>*</sup>
W(1)	2033(1)	766(1)	3466(1)	36(1)
W(2)	3004(1)	3642(1)	3677(1)	31(1)
W(3)	6471(1)	2469(1)	1063(1)	32(1)
As(1)	4113(1)	2307(1)	2370(1)	28(1)
Fe(1)	1762(2)	2792(2)	2304(1)	33(1)
C(1)	4372(19)	-883(16)	3665(12)	76(9)
C(2)	3097(21)	-1274(16)	4049(13)	71(8)
C(3)	2450(22)	1207(16)	3393(15)	90(11)
C(4)	3084(22)	-920(15)	2549(11)	72(9)
C(5)	4573(18)	-674(16)	2725(11)	67(7)
C(6)	3354(16)	5133(17)	4510(10)	62(7)
C(7)	3722(20)	3007(18)	4902(9)	67(8)
C(8)	4857(17)	3327(16)	4342(11)	53(7)
C(9)	5329(14)	4042(16)	3595(9)	48(6)
C(10)	4409(18)	5137(18)	3691(10)	72(8)
C(11)	6752(21)	565(15)	439(11)	66(8)
C(12)	5380(19)	1089(6)	466(9)	64(7)
C(13)	5464(10)	2213(17)	-57(9)	61(7)
C(14)	6907(19)	2375(17)	-460(8)	62(7)
C(15)	7694(17)	1350(18)	-114(10)	62(7)
C(21)	774(15)	1030(14)	3813(10)	48(6)
O(21)	-441(11)	962(12)	4122(7)	75(5)
C(22)	2863(18)	1154(18)	4625(11)	68(8)
O(22)	2873(15)	1145(13)	5392(7)	86(7)
C(23)	1088(16)	3454(15)	4484(9)	49(6)
O(23)	25(12)	3423(13)	5015(8)	86(6)
C(24)	2163(15)	5007(14)	2990(9)	44(6)
O(24)	1746(13)	5936(10)	2678(7)	68(5)
C(25)	8350(18)	3296(16)	902(8)	59(7)
O(25)	9272(13)	3797(14)	795(9)	41(5)
C(26)	5730(14)	4205(13)	1225(7)	35(5)
O(26)	5337(12)	5249(10)	1274(6)	62(5)
C(27)	7097(15)	1747(14)	2114(9)	42(5)
O(27)	7442(12)	1291(11)	2733(7)	67(5)
C(28)	-56(18)	3327(14)	2913(10)	45(6)
O(28)	-1192(11)	3672(13)	3259(8)	78(6)
C(29)	2137(15)	3860(15)	1416(10)	44(6)
O(29)	2393(13)	4498(12)	792(8)	73(6)
C(30)	1360(15)	1611(15)	1831(9)	43(6)
O(30)	1056(13)	887(12)	1426(8)	77(6)
O(31)	1302(20)	1636(15)	8688(11)	139(10)
C(32)	1009(32)	1701(25)	7032(15)	130(15)
C(33)	1656(27)	2838(26)	7351(12)	110(12)
C(34)	1874(39)	3504(27)	8056(18)	163(20)
C(35)	1876(33)	2704(22)	8792(16)	126(15)

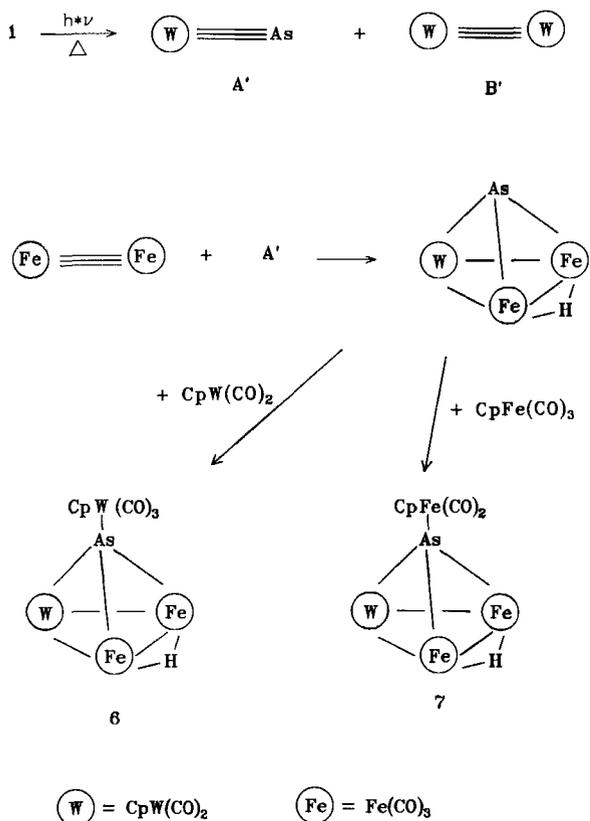
<sup>\*</sup>) U<sub>equiv</sub> = 1/3 Spur U

gen des Typs Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>XY, hier mit den Brückenliganden X = AsW Cp(CO)<sub>3</sub> und Y = CpW(CO)<sub>2</sub>, gefunden wurde. Für die oben genannten Eisenverbindungen wurden Bindungslängen zwischen 240 und 266 pm angegeben<sup>8)</sup>. Die beiden As–Fe-Bindungslängen sind innerhalb 1σ identisch [230.3(3) und 230.4(2) pm] und liegen damit im bei anderen Verbindungen beobachteten Bindungsbereich<sup>9)</sup>. Es zeigt sich außerdem, daß die Bindungslängen und Bindungswinkel in **6** fast mit denen der homologen Molybdänverbindung Fe<sub>2</sub>Mo Cp(CO)<sub>8</sub>H[μ<sub>3</sub>-As-Mo Cp(CO)<sub>3</sub>] (**3**) übereinstimmen<sup>3)</sup>. Man erkennt außerdem im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett von einem hydridischen Wasserstoff im Hochfeldbereich bei δ = -20.34. Dieser Wert ist typisch für μ-Fe-Hydridverbindungen<sup>10)</sup>. In Tab. 3 werden ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Molybdänverbindung **3** sowie der Wolframverbindungen **6** und **7** gegenübergestellt. Abbildung 2 zeigt die Molekularstruktur von **6** und Tab. 4 die Atomkoordinaten.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 5

W(1)-W(2)	316.4(1)	W(1)-As(1)	248.9(1)	W(1)-Fe(1)	290.2(2)
W(1)-C(1)	224.9(18)	W(1)-C(2)	229.6(17)	W(1)-C(3)	229.4(19)
W(1)-C(4)	233.4(16)	W(1)-C(5)	230.7(16)	W(1)-C(2)	193.6(14)
W(1)-C(22)	191.0(19)	W(2)-As(1)	248.6(1)	W(2)-Fe(1)	290.3(2)
W(3)-As(1)	262.8(1)	As(1)-Fe(1)	229.4(2)	C(21)-O(21)	116.1(17)
C(22)-O(22)	120.3(22)	C(23)-O(23)	117.4(17)	C(24)-O(24)	114.8(18)
C(25)-O(25)	106.7(23)	C(26)-O(26)	114.6(17)	C(27)-O(27)	115.7(18)
C(28)-O(28)	113.4(18)	C(29)-O(29)	111.6(19)	C(30)-O(30)	116.3(22)
O(31)-C(32)	144.0(32)	O(31)-C(35)	145.0(33)	C(32)-C(33)	147.2(36)
C(33)-C(34)	145.0(42)	C(34)-C(35)	131.8(37)		
W(2)-W(1)-As(1)	50.5	W(2)-W(1)-Fe(1)	57.0	As(1)-W(1)-Fe(1)	49.7
W(2)-W(1)-Fe(1)	128.4(5)	As(1)-W(1)-C(1)	109.9(4)	Fe(1)-W(1)-C(1)	152.9(4)
W(2)-W(1)-C(2)	146.7(6)	As(1)-W(1)-C(2)	142.6(5)	Fe(1)-W(1)-C(2)	155.2(6)
As(1)-W(1)-C(21)	116.0(4)	W(1)-W(2)-As(1)	50.5	W(1)-W(2)-Fe(1)	57.0
W(1)-W(2)-C(6)	148.4(4)	As(1)-W(2)-C(6)	144.9(3)	Fe(1)-W(2)-C(6)	152.6(4)
W(1)-W(2)-C(7)	111.1(5)	As(1)-W(2)-C(7)	131.4(4)	Fe(1)-W(2)-C(7)	165.6(5)
Fe(1)-W(2)-C(8)	146.0(4)	C(6)-W(2)-C(8)	59.9(6)	C(7)-W(2)-C(8)	33.9(6)
W(1)-W(2)-C(9)	110.9(4)	As(1)-W(2)-C(9)	85.5(4)	Fe(1)-W(2)-C(9)	132.0(3)
As(1)-W(3)-C(26)	74.2(3)	C(25)-W(3)-C(27)	77.2(6)	As(1)-W(2)-Fe(1)	49.7
W(1)-As(1)-W(2)	79.0	W(1)-As(1)-W(3)	137.3(1)	W(2)-As(1)-W(3)	134.3(1)
W(1)-As(1)-Fe(1)	74.6(1)	W(2)-As(1)-Fe(1)	74.6(1)	W(3)-As(1)-Fe(1)	131.8(1)
W(1)-Fe(1)-W(2)	66.1	W(1)-Fe(1)-As(1)	55.8(1)	W(2)-Fe(1)-As(1)	55.7(1)
W(3)-C(27)-O(27)	178.0(12)	Fe(1)-C(28)-O(28)	178.7(17)	Fe(1)-C(29)-O(29)	177.7(14)
Fe(1)-C(30)-O(39)	175.4(13)	C(32)-O(31)-C(35)	110.3(18)	C(31)-C(32)-C(33)	104.3(23)
C(32)-C(33)-C(34)	103.3(19)	C(33)-C(34)-C(35)	113.7(26)	O(31)-C(35)-C(34)	105.0(26)

Schema 5



Bei der thermischen Reaktion von 1 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (Schema 3) entsteht als Hauptprodukt  $\text{FeW}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7[\mu_3\text{-As}-\text{WCp}(\text{CO})_3]$  (5). Die Bildung von 5 aus 1 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  verläuft analog der Reaktion mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit dem Unterschied, daß  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  aus dem Zerfall von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  entsteht.

Als Nebenprodukte erhält man die Hydridcluster  $\text{Fe}_2\text{WCp}(\text{CO})_8\text{H}[\mu_3\text{-As}-\text{WCp}(\text{CO})_3]$  (6) und  $\text{Fe}_2\text{WCp}(\text{CO})_8\text{H}[\mu_3\text{-As}-\text{FeCp}(\text{CO})_2]$  (7), die durch IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren charakterisiert wurden. Auch von 7 liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor. Die Bildung von 6 und 7 verläuft analog der in Schema 5 gezeigten Weise. Das zu Acetylen isolobale Fragment  $\text{Fe}(\text{CO})_3 \equiv \text{Fe}(\text{CO})_3$  entsteht aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter Abspaltung von CO. Bei 7 lagert sich an das Tetrahedran-Grundgerüst eine  $\text{CpFe}(\text{CO})_2$ -Gruppe an, welche durch eine Cp-Übertragung von Wolfram auf das Eisen entstanden sein muß. Ein solcher Cyclopentadienyltransfer wurde erstmals 1956 von Wilkinson, Cotton und Birmingham bei der Reaktion von Chromocen mit Eisenchlorid zu Ferrocen beobachtet<sup>[11]</sup>.

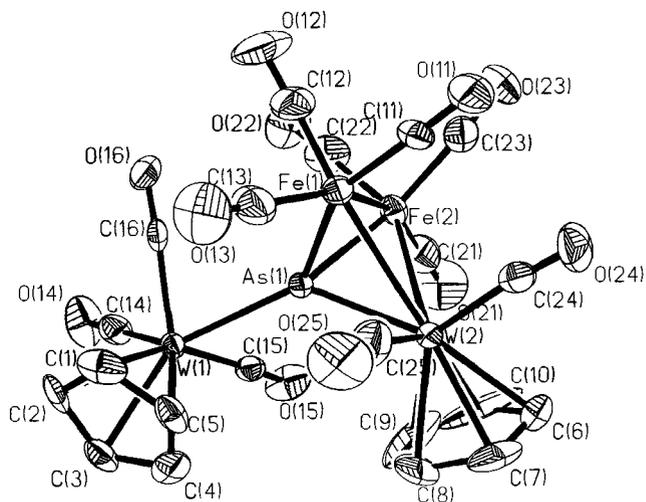


Abb. 2. Molekularstellung von 6. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

Umsetzungen von  $\mu_3$ -As[W Cp(CO) $_2$ ] $_3$  mit Fe(CO) $_5$  und Fe $_2$ (CO) $_9$ Tab. 3. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 6, 7 und dem Mo-Homologen von 6  $\mu_4$ -AsCpMo(CO) $_3$ Cp-Mo(CO) $_5$ [Fe(CO) $_5$ ] $_2$ H (3)

3		6		7		3		6		7	
Mo(1)-As(1)	253.0(1)	W(2)-As(1)	252.4(1)	W(1)-As(1)	250.7(2)	<sup>a)</sup> Mo(1)-As(1)-Fe	75.0(0)	<sup>a)</sup> W(2)-As(1)-Fe	75.0(1)	<sup>a)</sup> W(1)-As(1)-Fe	74.5(1)
Mo(2)-As(1)	263.0(1)	W(1)-As(1)	262.8(2)	Fe(2)-As(1)	234.5(2)	Mo(2)-As(1)-Fe(1)	139.7(1)	W(1)-As(1)-Fe(2)	139.4(1)	Fe(2)-As(1)-Fe(3)	133.8(1)
Mo(1)-Fe(1)	297.3(1)	W(2)-Fe(2)	296.6(2)	W(1)-Fe(1)	291.5(2)	Mo(2)-As(1)-Fe(2)	135.1(1)	W(1)-As(1)-Fe(1)	134.9(1)	Fe(1)-As(1)-Fe(2)	140.3(1)
Mo(1)-Fe(2)	291.7(1)	W(2)-Fe(1)	292.1(2)	W(1)-Fe(3)	294.7(2)	Mo(1)-As(1)-Mo(2)	133.6(1)	W(1)-As(1)-W(2)	134.3(1)	Fe(2)-As(1)-W(1)	134.7(1)
Fe(1)-Fe(2)	267.1(1)	Fe(1)-Fe(2)	266.8(3)	Fe(1)-Fe(3)	266.4(2)	Fe(1)-As(1)-Fe(2)	71.1(1)	Fe(1)-As(1)-Fe(2)	70.8(1)	Fe(1)-As(1)-Fe(3)	70.6(1)
As(1)-Fe(2)	229.3(1)	As(1)-Fe(1)	230.3(3)	As(1)-Fe(3)	230.8(2)			As(1)-W(2)-Fe(1)	49.4(1)	As(1)-W(1)-Fe(1)	49.5(1)
As(1)-Fe(1)	229.9(1)	As(1)-Fe(2)	230.4(2)	As(1)-Fe(1)	230.1(2)			As(1)-W(2)-Fe(2)	48.8(1)	As(1)-W(1)-Fe(3)	49.3(1)
<sup>a)</sup> Mo-C(=O)	196.6(7)	<sup>a)</sup> W-C(=O)	203.1(16)	<sup>a)</sup> Fe(2)-C(=O)	176.6(11)			Fe(1)-W(2)-Fe(2)	53.9(1)	Fe(1)-W(1)-Fe(3)	54.0(1)
<sup>a)</sup> Mo-C(Cp)	232.3(8)	<sup>a)</sup> W-C(Cp)	233.2(19)	<sup>a)</sup> Fe(2)-C(Cp)	208.2(16)						
<sup>a)</sup> Fe-C(=O)	174.6(8)	<sup>a)</sup> Fe-C(=O)	179.2(18)	<sup>a)</sup> Fe-C(=O)	177.9(11)						

<sup>a)</sup> Mittelwert.Tab. 4. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^3$ ) von 6.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{equiv.}}^*$
W(1)	1871(1)	2951(1)	1315(1)	28(1)
W(2)	4942(1)	1805(1)	3466(1)	32(1)
As(1)	2530(2)	1313(1)	2369(1)	27(1)
Fe(1)	3112(2)	-862(2)	2327(1)	35(1)
Fe(2)	1204(2)	-147(2)	3313(1)	36(1)
C(11)	3854(17)	-2147(15)	2784(10)	45(6)
O(11)	4268(14)	-3028(12)	3105(8)	75(6)
C(12)	1159(23)	-2301(17)	1880(12)	71(9)
O(12)	-76(16)	-3256(13)	1557(10)	107(8)
C(13)	4093(25)	-677(19)	1413(12)	73(9)
O(13)	4739(21)	-600(17)	882(9)	124(10)
C(14)	-325(18)	3194(16)	894(10)	49(7)
O(14)	-1558(13)	3323(15)	638(8)	85(7)
C(15)	1213(16)	3703(15)	2328(9)	40(6)
O(15)	854(13)	4177(13)	2873(7)	68(6)
C(16)	240(18)	771(16)	1004(8)	39(6)
O(16)	-734(14)	-431(12)	798(7)	69(5)
C(21)	520(20)	986(20)	3947(11)	63(8)
O(21)	188(17)	1813(16)	4379(9)	106(9)
C(22)	-870(19)	-995(18)	2709(11)	64(8)
O(22)	-2200(13)	-1467(15)	2353(8)	93(7)
C(23)	955(17)	-1825(18)	3798(10)	51(7)
O(23)	766(15)	-2894(13)	4078(8)	77(6)
C(24)	5712(17)	300(16)	3961(9)	44(6)
O(24)	6260(14)	-459(13)	4289(7)	72(6)
C(25)	6424(21)	1578(21)	2608(11)	67(9)
O(25)	7382(14)	1665(16)	2198(9)	102(8)
C(1)	3849(19)	2869(18)	448(11)	60(8)
C(2)	2912(18)	3773(17)	156(9)	51(7)
C(3)	3394(17)	5095(17)	740(10)	50(7)
C(4)	4558(17)	4969(19)	1349(10)	59(7)
C(5)	4828(17)	3628(17)	1157(10)	46(7)
C(8)	6486(35)	4388(20)	3569(15)	107(13)
C(6)	6130(24)	3214(18)	4687(10)	62(8)
C(7)	7268(22)	3804(18)	4144(14)	77(9)
C(9)	4932(44)	4256(32)	3733(20)	164(24)
C(10)	4734(30)	3580(27)	4395(20)	143(18)

\*)  $U_{\text{equiv.}} = 1/3 \text{ Spur } U$ 

Das Tetrahedranergerüst von 7 wird durch zwei Fe(CO) $_3$ -Gruppen, ein CpW(CO) $_2$ -Fragment sowie das As-Atom gebildet (Abb. 3). Die Bindungslängen und -winkel im Tetrahedranergerüst von 7 stimmen nahezu mit denen von 6 überein. Die Fe(CO) $_3$ -Gruppen werden durch einen Hydridliganden verbrückt, im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man ein Singulett bei  $\delta = -20.49$ . Dieser Wert entspricht dem des hydridischen Wasserstoffes in Verbindung 6 ( $\delta = -20.34$ ). Tabelle 5 enthält die Atomkoordinaten von 7.

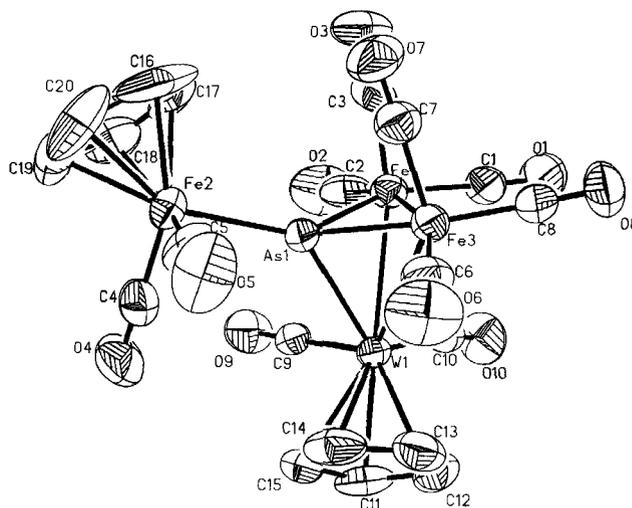


Abb. 3. Molekularstruktur von 7. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 247, Organisation und Reorganisation von  $\pi$ -Systemen mit Metallen, Heidelberg) und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sach- und Personalmittel. Dank gilt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums (C.C.).

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung argongesättigter, wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer 983 G. — NMR: Bruker HFX-90 (90 MHz) bzw. Bruker AC-200 (200 MHz bei  $^1\text{H}$ , 75 MHz bei  $^{13}\text{C}$ ), TMS interner Standard. — MS: Finnigan Mat 8200, Datensystem SS 300 (IP 70 eV).

1.  $\mu_4$ -Arsen-tetracarbonylbis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)wolfram](tricarbonyleisen)diwolfram-(2Fe-W-W) (5): In einer Photolyseapparatur (Firma Normag) werden 0.341 g (0.33 mmol)  $\mu_3$ -As[W Cp(CO) $_2$ ] $_3$  (1) und 0.5 ml (0.73 g, 3.7 mmol) Fe(CO) $_5$  in 25 ml THF gelöst. Dann wird unter Rühren bei 15°C 1 h mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird

Tab. 5. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^3$ ) von 7.

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{equiv.}}^*$
W(1)	611(1)	8509(1)	6816(1)	35(1)
Fe(1)	419(1)	6998(1)	7731(1)	43(1)
Fe(2)	-2326(1)	8823(1)	8743(1)	46(1)
Fe(3)	-1970(1)	7375(1)	6629(1)	43(1)
As(1)	-1121(1)	8112(1)	7799(1)	36(1)
C(1)	988(13)	6236(6)	7064(7)	63(4)
O(1)	1416(12)	5730(5)	6695(6)	103(4)
C(2)	2013(12)	7045(7)	8502(8)	66(4)
O(2)	3045(10)	7039(6)	8993(6)	108(4)
C(3)	-543(12)	6330(6)	8293(8)	61(4)
O(3)	-1139(10)	5902(5)	8704(6)	94(4)
C(4)	-1136(12)	9672(7)	8683(7)	63(4)
O(4)	-350(10)	10223(5)	8662(6)	94(4)
C(5)	-3693(12)	9151(8)	7921(7)	68(4)
O(5)	-4599(10)	9346(7)	7414(6)	105(4)
C(6)	-3312(12)	8027(7)	6020(7)	61(4)
O(6)	-4162(9)	8429(6)	5663(6)	100(4)
C(7)	-3259(12)	6900(7)	7207(7)	59(4)
O(7)	-4074(9)	6622(5)	7582(5)	83(4)
C(8)	-1827(12)	6560(7)	5929(7)	60(4)
O(8)	-1805(11)	6041(6)	5476(6)	104(5)
C(9)	1826(11)	8777(6)	7883(6)	47(3)
O(9)	2537(9)	8938(5)	8501(5)	74(3)
C(10)	2215(11)	7728(6)	6656(6)	52(4)
O(10)	3267(8)	7382(5)	6502(6)	82(4)
C(11)	1767(12)	9597(7)	6293(7)	67(4)
C(12)	1081(16)	9126(7)	5623(7)	78(5)
C(13)	-465(15)	9185(7)	5614(8)	73(5)
C(14)	-711(13)	9667(7)	6261(8)	73(5)
C(15)	649(13)	9928(6)	6694(7)	61(4)
C(16)	-3605(23)	7998(14)	9299(11)	139(10)
C(17)	-2110(22)	7828(9)	9537(9)	102(8)
C(18)	-1447(15)	8482(10)	9944(8)	82(5)
C(19)	-2539(17)	9081(9)	9953(8)	85(6)
C(20)	-3823(17)	8794(14)	9572(9)	115(9)

\*)  $U_{\text{equiv.}} = 1/3$  Spur  $U$ 

das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und chromatographiert (Säule  $450 \times 25$  mm, Kieselgel 0.05–0.20 mm, Hexan). Mit Hexan/Ether (1:1) wird zunächst wenig grünes  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  eluiert, mit Hexan/Ether (1:2) dann die braune Zone von 5. Nach Einengen und Umkristallisieren aus Ether/Pentan werden davon bei  $-78^\circ\text{C}$  braune Kristalle erhalten, Ausb. 0.22 g (0.19 mmol, 58%, bez. auf 1). 5 ist in allen polaren organischen Solventien löslich, Schmp.  $190^\circ\text{C}$  (Zers.). – EI-MS:  $m/z = 1158$  [ $\text{M}^+$ ],  $^{-1}\text{H-NMR}$  (300 MHz, [ $\text{D}_6$ ]Aceton):  $\delta = 5.28, 5.31$  (s, 10H; s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (300 MHz, [ $\text{D}_6$ ]Aceton):  $\delta = 85.8, 87.0, 94.2$  ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 215.8, 216.8, 217.5, 220.7 (CO). – IR (KBr,  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2031 m, 1991 m, 1943 st, 1920 vst, 1863 m, 1845 m, 1798 w.

$\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{AsFeO}_{10}\text{W}_3$  (1157.7) Ber. C 25.94 H 1.31 Fe 4.82  
Gef. C 27.06 H 1.51 Fe 4.91

2. Röntgenstrukturanalyse von  $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{AsFeO}_{10}\text{W}_3$  (5)<sup>12</sup>: Schwarzbrauner tafelförmiger Kristall ( $0.14 \times 0.28 \times 0.45$  mm<sup>3</sup>), triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 981.3(3)$ ,  $b = 1072.3(4)$ ,  $c = 1564.5(6)$  pm,  $\alpha = 84.00(3)$ ,  $\beta = 73.71(3)$ ,  $\gamma = 83.65(3)^\circ$ ;  $Z = 2$ ,  $V = 1565.79 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans, 7 Reflexe,  $4 < \Theta < 21^\circ$ ),  $\mu = 127.8$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1144$ ,  $d_r = 2.6$  g/cm<sup>3</sup>. Isotrope Extinktionskorrektur,  $F^* = F_c/(1.00 + 0.002 \cdot F_c^2/\sin 2\Theta)^{25}$  ( $x$  = isotroper Extinktionsparameter); Syntax (Data General (OVA 3), Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm), Graphitmonochromator,  $\omega$ -scans,  $h(0/14)$ ,  $k(-16/16)$ ,  $l(-23/23)$ , Meßbereich  $3 < 2\theta < 60^\circ$ , 9200 gemessene Reflexe, davon 5878 mit  $I > 2.0\sigma(I)$ , unabhängige 5726 [ $I > 2.5\sigma(I)$ ]. Die Struktur wurde mittels Patterson-, Fourier- und

Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit SHELTLX-Unterprogramm HFIX<sup>13</sup>) auf idealen Positionen festgehalten,  $R = 0.053$ ,  $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum wF_o^2]^{1/2} = 0.046$  [ $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ]; GOOF =  $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(N_o - N_v)]^{1/2} = 2.89$ ; shift/esd (mean/max): 0.02/0.1, Restelektronendichte 2.8/–2.3 e/Å<sup>3</sup>. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen<sup>14</sup>.

3.  $\mu_4$ -Arsen-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[ $\mu$ -hydrido-bis(tricarbonyleisen)]/[tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)wolfram]wolfram-(2Fe–W, Fe–Fe) (6): In einem mit Argon gespülten 100-ml-Dreihals-Rundkolben mit Hahnolive, Rückflußkühler und Quecksilber-rückschlagventil werden 500 mg (0.5 mmol) 1 und 2 ml (2.92 g, 14.8 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  in 50 ml Xylol gelöst. Die Lösung wird 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Xylol i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und über eine Mitteldrucksäule ( $460 \times 26$  mm, Kieselgel 0.040–0.063 mm) aufgetrennt. Toluol/ $n$ -Hexan (1:1) eluiert eine rote Fraktion [ $\text{CpW}(\text{CO})_3$ ]<sub>2</sub> und eine braungrüne nicht charakterisierte Fraktion mit  $m/z = 924$ . Mit Toluol/ $n$ -Hexan (2:1) erhält man eine 3. dunkelbraune Fraktion von 6, Toluol eluiert grünes 1, Ausb. 50 mg 6 (0.05 mmol) (10%, bez. auf 1). – EI-MS:  $m/z = 994$  [ $\text{M}^+$ ]. – IR (KBr,  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2041 st, 2012 st, 1961 st, 1920 st, 1890 m. –  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.18, 5.94$  (s, 5H; s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), –20.35 (s,  $\mu$ -Hydrido).

$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{AsFe}_2\text{O}_{11}\text{W}_2$  (993.6) Ber. C 25.39 H 1.12 Fe 11.24  
Gef. C 27.67 H 2.00 Fe 11.53

4. Röntgenstrukturanalyse von  $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{AsFe}_2\text{O}_{11}\text{W}_2$  (6)<sup>12</sup>: Dunkelroter durchscheinender tafelförmiger Kristall ( $0.04 \times 0.42 \times 0.56$  mm<sup>3</sup>), triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 841.1(6)$ ,  $b = 954.4(7)$ ,  $c = 1726.1(1)$  pm,  $\alpha = 93.80(5)$ ,  $\beta = 95.37(5)$ ,  $\gamma = 112.12(5)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 1270.16 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, empirische Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -Scans, 6 Reflexe,  $17 < 2\Theta < 42^\circ$ ),  $\mu = 116.9$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 914$ ,  $d_r = 2.59$  g/cm<sup>3</sup>; isotrope Extinktionskorrektur. AED II (Microvax II), Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073$  pm), Graphitmonochromator,  $\omega$ -Scans,  $h(-10/10)$ ,  $k(-12/12)$ ,  $l(0/22)$ , Meßbereich  $3 < 2\theta < 55^\circ$ , 5828 gemessene Reflexe, davon 3841 mit  $I > 2\sigma(I)$ , unabhängige 3561 [ $I > 2.5\sigma(I)$ ]. Die Struktur wurde mittels Patterson, Fourier- und Differenz-Fouriersynthesen gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit SHELTLX Unterprogramm HFIX<sup>13</sup>) auf idealen Positionen festgehalten,  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.036$ , GOOF = 1.99; shift/esd (max): 0.02, Restelektronendichte 2.0/–2.9 e/Å<sup>3</sup>. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen<sup>14</sup>.

5.  $\mu_4$ -Arsen-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen][ $\mu$ -hydrido-bis(tricarbonyleisen)]wolfram-(2Fe–W, Fe–Fe) (7): In einem mit Argon gespülten 100-ml-Dreihals-Rundkolben mit Hahnolive, Rückflußkühler und Quecksilber-rückschlagventil werden 500 mg (0.5 mmol) 1 und 1.0 g (2.75 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 50 ml Xylol gelöst. Die Lösung wird 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und über eine Mitteldrucksäule ( $460 \times 26$  mm, Kieselgel 0.040–0.063 mm) getrennt. Man erhält mit Toluol/ $n$ -Hexan (1:1) eine rote Fraktion [ $\text{CpW}(\text{CO})_3$ ]<sub>2</sub> sowie eine grüne Fraktion enthaltend 7. Toluol/ $n$ -Hexan (2:1) eluiert eine braune Fraktion mit 6. Mit Toluol wird eine grüne Fraktion mit 1 erhalten, und Toluol/THF (2:1) eluiert 5 als braune Fraktion. Ausb. 10 mg 7 (0.01 mmol, 2.4%, bez. auf 1). – DCI-MS:  $m/z = 838$  [ $\text{M}^+$ ]. –  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, [ $\text{D}_6$ ]Aceton):  $\delta = 5.48, 5.66$  (s, 5H; s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), –20.49 (s,  $\mu$ -Hydrido). – IR (KBr,  $\nu_{\text{CO}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2046 m, 2015 vst, 1990 vst, 1960 vst, 1947 vst, 1926 st, 1903 m, 1888 m.

$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{AsFe}_3\text{O}_{10}\text{W}$  (837.6) Ber. C 28.68 H 1.32 Fe 20.00  
Gef. C 28.21 H 1.36 Fe 19.54

Umsetzungen von  $\mu_3\text{-As}[\text{WCp}(\text{CO})_2]_3$  mit  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

6. Röntgenstrukturanalyse von  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{AsFe}_3\text{O}_{10}\text{W}$  (7)<sup>12)</sup>: Rotbrauner, tafeliger Kristall ( $0.02 \times 0.40 \times 0.45 \text{ mm}^3$ ), monoklin,  $C_{2h}^5$ - $P2_1/n$ ,  $a = 899.0(4)$ ,  $b = 1634.2(89)$ ,  $c = 1656.4(8)$  pm,  $\beta = 99.01(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 2403.47 \times 10^6 \text{ pm}^3$ , empirische Absorptionskorrektur mit 8 Reflexen,  $7.9 < 2\theta < 44.0^\circ$ ,  $\mu = 80.7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1580$ ,  $d_r = 2.31 \text{ g/cm}^3$ ; isotrope Extinktionskorrektur. SYNTEX R3, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ ), Graphitmonochromator,  $\omega$ -scans,  $h(0/13)$ ,  $k(0/23)$ ,  $l(-23/23)$ , Meßbereich  $3.0 < 2\theta < 57.7^\circ$ , 6868 gemessene Reflexe, 4353 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5\sigma(I)$ . Die Struktur wurde mittels Patterson-, Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit SHELXTL-Unterprogramm HFIX<sup>13)</sup> auf idealen Positionen festgehalten,  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.043$ , GOOF = 2.55, shift/esd (max): 0.005, Restelektronendichte (max/min) =  $0.94/-1.56 \text{ e/\AA}^3$ . Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen<sup>14)</sup>.

CAS-Registry-Nummern

1: 93923-01-4 / 5: 132911-57-0 / 6: 132911-58-1 / 7: 132911-29-2 /  
Fe: 7439-89-6 / As: 7440-38-2 / W: 7440-33-7

- <sup>1)</sup> M. L. Ziegler, H. P. Neumann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 25.
- <sup>2)</sup> H. P. Neumann, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **377** (1989) 255.
- <sup>3)</sup> M. L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber, Th. Zahn, *Chem. Ber.* **121** (1988) 159.
- <sup>4)</sup> D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **255** (1983) 335.
- <sup>5)</sup> F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 89.
- <sup>6)</sup> E. Speyer, H. Wolf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **60** (1927) 1424.
- <sup>7)</sup> D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 126.
- <sup>8)</sup> P. M. Treichel, W. K. Dean, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2908.
- <sup>9)</sup> H. J. Langenbach, E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113** (1980) 42.
- <sup>10)</sup> U. Honrath, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 559.
- <sup>11)</sup> G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **2** (1956) 95; J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **87** (1987) 307.
- <sup>12)</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54933, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>13)</sup> W. Sheldrick, SHELXTL-PLUS Programm, Siemens Analytical X-Ray Instruments Incorp., Madison, Wi., USA, 1989.
- <sup>14)</sup> *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974.

[349/90]