

### Preliminary communication

## Ph-As ALS KOMPLEXLIGAND: DIE STRUKTUR VON $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{Ph-As})_2$

G. HUTTNER, G. MOHR, A. FRANK und U. SCHUBERT

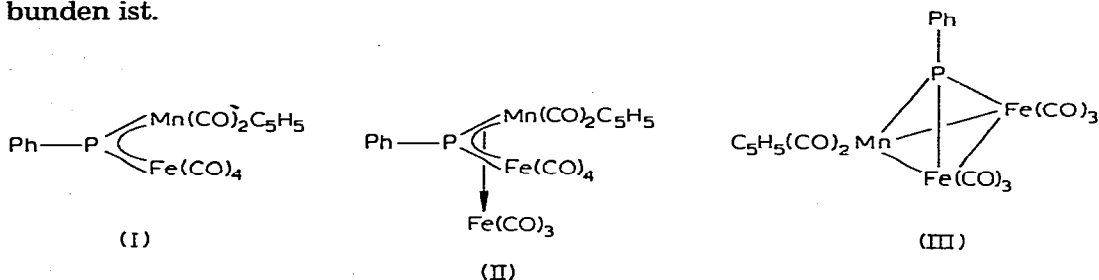
*Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität, Arcisstr. 21, D-8000 München 2 (B.R.D.)*

(Eingegangen 29. Juli 1976)

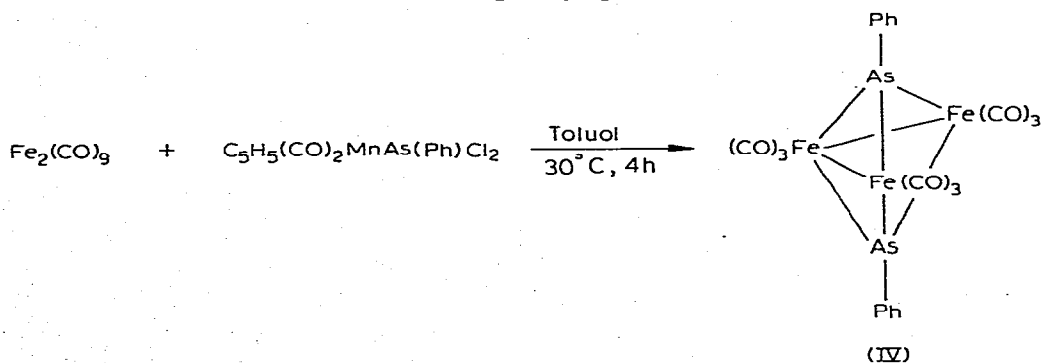
### Summary

Reaction of  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnAs}(\text{Ph})\text{Cl}_2$  with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  afforded the phenylarsenido cluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{Ph-As})_2$ . The compound has a *nido* octahedral structure as confirmed by X-ray analysis.

Die Reaktion von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  mit  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnP}(\text{Ph})\text{Cl}_2$  hatte neben dem Phosphido-Cluster III [1] den Komplex II [2] ergeben, in dem das  $\pi$ -System des Phosphiniden-Komplexes I als Heteroallyl-Ligand an eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe gebunden ist.



Beim Versuch auf ähnlichem Weg die zu II und III analogen Arsen-Verbindungen darzustellen, beobachteten wir die Bildung des Phenylarsenido-Clusters IV. Die Struktur von IV wurde röntgenographisch ermittelt.



## Strukturanalyse

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Messdaten erfolgte auf einem Vierkreis-Diffraktometer (SYNTEX-P 2<sub>1</sub>) mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator,  $\lambda$  71.069 pm). Zur Lösung des Phasenproblems wurden direkte Methoden angewendet [3]. Durch Differenz-Fourier-Synthesen wurde das erste Näherungsmodell verbessert; die Verfeinerung mit voller Matrix führte zu einem abschliessenden Übereinstimmungsfaktor von  $R_1 = 0.065$ . Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Strukturlösungs-System SYNTEX-XTL durchgeführt. Kristalldaten und Strukturparameter sind in Tab. 1 angegeben. Eine Ansicht des Moleküls zeigt Fig. 1.

## Diskussion

IV ist die erste Verbindung, in der röntgenographisch ein  $\mu^3$ -Ph-As-Ligand nachgewiesen wurde; sie fügt sich jedoch in die Reihe der drei bisher bekannt ge-

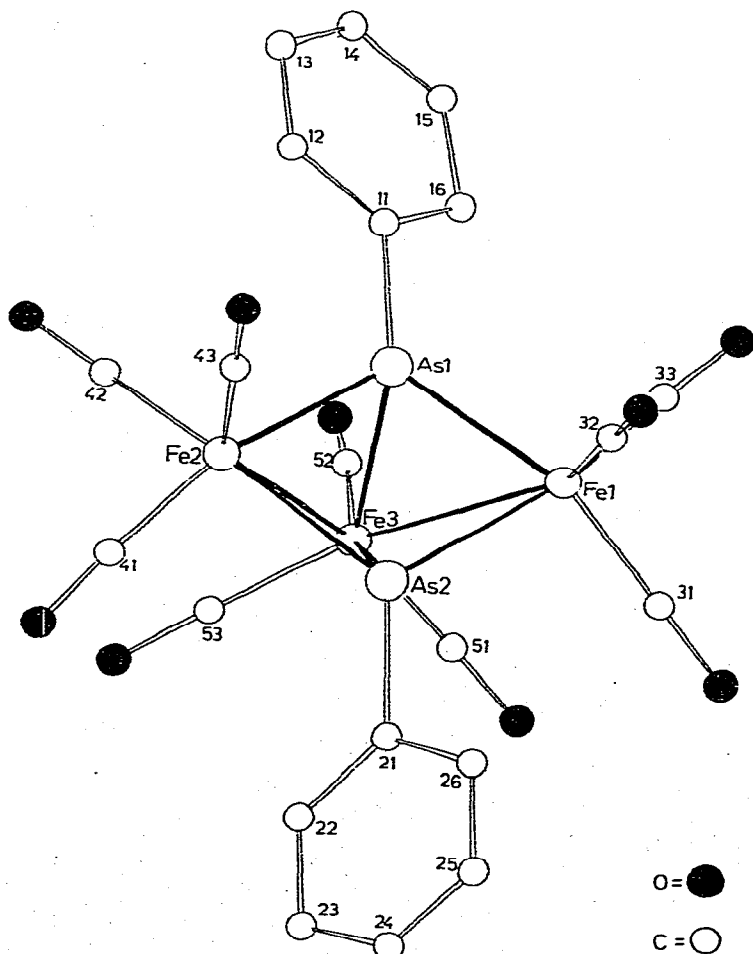


Fig. 1. Eine Ansicht des  $\mu^3$ -Phenylarsenido-Clusters IV.

TABELLE 1

## KRISTALLDATEN UND STRUKTURPARAMETER VON IV

(Temperaturparameter in  $10^4 \text{ pm}^2$ ; der anisotrope Temperaturfaktor  $T$  berechnet sich nach:  $T = \exp[-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hk a^* b^* B_{12} + \dots)]$ ).

Kristalldaten:  $C_{21}H_{10}As_2Fe_3O_9$ , Mol.-Masse 723,6, Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $D$  (ber.)  $1.96 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $a$  1562(1),  $b$  1544(1),  $c$  1458(1) pm,  $\beta$  135.70(8)°,  $V$   $2458 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $R = 0.065$  (1539 Diffraktometer-Daten,  $I > 3.2\sigma$ ).

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B$
As1	0.3501(2)	0.0533(1)	0.1874(2)	
As2	0.1586(2)	0.0403(1)	-0.0852(2)	
Fe1	0.3169(2)	-0.0580(2)	0.0578(2)	
Fe2	0.1753(2)	0.1384(2)	0.0484(2)	
Fe3	0.3395(2)	0.1178(2)	0.0340(2)	
C31	0.300(2)	-0.106(1)	-0.066(2)	5.1(5)
O31	0.289(1)	-0.137(1)	-0.145(1)	6.3(4)
C32	0.235(2)	-0.132(1)	0.057(2)	4.0(4)
O32	0.174(1)	-0.180(1)	0.050(1)	5.9(3)
C33	0.465(2)	-0.101(1)	0.190(2)	4.2(5)
O33	0.559(1)	-0.136(1)	0.274(1)	5.8(3)
C41	0.043(2)	0.198(1)	-0.090(2)	4.2(4)
O41	-0.039(1)	0.237(1)	-0.180(1)	6.3(4)
C42	0.237(2)	0.227(1)	0.155(2)	4.1(4)
O42	0.273(1)	0.284(1)	0.226(1)	5.0(3)
C43	0.109(2)	0.087(1)	0.092(2)	3.7(4)
O43	0.066(1)	0.053(1)	0.123(1)	5.1(3)
C51	0.368(2)	0.079(1)	-0.055(2)	3.9(4)
O51	0.389(1)	0.055(1)	-0.114(1)	4.8(3)
C52	0.490(2)	0.156(1)	0.170(2)	4.2(4)
O52	0.585(1)	0.187(1)	0.253(1)	6.1(4)
C53	0.275(2)	0.217(1)	-0.044(2)	3.2(4)
O53	0.232(1)	0.283(1)	-0.098(1)	5.9(3)
C11	0.488(2)	0.073(1)	0.376(2)	3.1(4)
C12	0.462(2)	0.115(1)	0.438(2)	3.9(4)
C13	0.565(2)	0.136(1)	0.573(2)	4.8(5)
C14	0.680(2)	0.118(1)	0.634(2)	5.3(5)
C15	0.707(2)	0.077(2)	0.577(2)	7.0(6)
C16	0.602(2)	0.052(1)	0.434(2)	4.5(5)
C21	0.034(2)	0.033(1)	-0.276(2)	2.3(4)
C22	0.000(2)	0.103(1)	-0.353(2)	4.0(4)
C23	-0.089(2)	0.095(1)	-0.489(2)	4.4(5)
C24	-0.141(2)	0.018(1)	-0.537(2)	4.9(5)
C25	-0.118(2)	-0.053(1)	-0.468(2)	5.3(5)
C26	-0.028(2)	-0.045(1)	-0.334(2)	4.6(5)

Atom	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
As1	2.5(1)	3.5(1)	1.5(1)	0.1(1)	1.4(1)	-0.1(1)
As2	2.5(1)	2.9(1)	1.5(1)	0.0(1)	1.3(1)	-0.0(1)
Fe1	3.0(1)	2.8(1)	2.1(1)	0.4(1)	1.8(1)	0.1(1)
Fe2	2.4(1)	2.9(1)	2.1(1)	0.0(1)	1.5(1)	-0.2(1)
Fe3	2.4(1)	3.2(1)	1.7(1)	-0.2(1)	1.4(1)	-0.1(1)

Atome	Abstand [pm]	Atome	Abstand [pm]
Fe1...Fe2	369.9(5)	Fe—C [CO]	171(3)—179(2)
As1...As2	278.9(2)	C—O [CO]	114(3)—117(3)
As1—Fe1	232.3(3)	C—C [Ph]	132(4)—148(4)
As2—Fe1	232.3(4)		
As1—Fe2	231.7(4)		
As2—Fe2	233.0(4)		
As1—Fe3	234.4(4)		
As2—Fe3	232.7(4)		
Fe1—Fe3	279.2(4)		
Fe2—Fe3	273.8(6)		
As1—C11	195(2)		
As2—C21	195(2)		

(Fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atome	Winkel (°)
Fe1—Fe3—Fe2	83.9(1)
Fe1—As1—Fe2	105.7(1)
Fe1—As2—Fe2	105.3(1)
Fe1—As1—Fe3	73.5(1)
Fe1—As2—Fe3	73.8(1)
Fe2—As1—Fe3	71.9(1)
Fe2—As2—Fe3	72.0(1)
C11—As1...As2	174.3(7)
C21—As2...As1	175.7(6)
Fe—C—O	175(2)—179(2)
C[CO]—Fe—C[CO]	94(1)—99(1)

wordenen Ph—P-Cluster-Verbindungen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{Ph—P})_2$  (V) [4]\*,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{Ph—P})_2$  (VI) [5] und  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6(\text{Ph—P})$  (VII) [1] ein, in denen das zu Ph—As homologe Ph—P als Vier-Elektronen-Ligand gebunden wird.

In IV ist eine *nido*-oktaedrische Struktur verwirklicht, die man auch in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})_2$  [6] und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{Se})_2$  [7] sowie in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{Ph—P})_2$  [4, 5] und in dessen Stickstoff-Homologen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{—N})_2$  [8] findet. Die Eisenatome zweier  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen und zwei Heteroatome (S, Se, N, P, As) bilden ein Viereck, das vom Eisenatom der dritten  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zu einer Pyramide ergänzt wird. Die dem dritten Eisenatom gegenüberliegende Spitze des Oktaeders bleibt unbesetzt.

Die Fe—As-Bindungslängen sind in IV ebenso lang wie im Cluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{As})_2$  [9], der *closo*-trigonal-bipyramidale Struktur besitzt, da die Arsenatome als Drei-Elektronen-Liganden gebunden werden. Die Fe—Fe-Bindungen in IV (279, 274 pm) sind jedoch deutlich länger als in seinen Struktur-Homologen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$  (X = N: 244, 249 pm [8]; X = S: 258, 261 pm [6]; X = Se: 264, 266 pm [7]).

Die Fe—Fe-Abstände zeigen in dieser Reihe eine deutliche Abhängigkeit vom kovalenten Radius des  $\mu^3$ -brückengebundenen Heteroatoms; allerdings können die beobachteten Abstandsänderungen nicht allein auf den Gang der kovalenten Radien der Heteroatome zurückgeführt werden, da sonst die Fe—Fe-Bindungen in IV ebenso lang sein sollten wie in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{Se})_2$ .

Dahl et al. haben darauf hingewiesen, dass die relativ langen Metall—Metall-Abstände in Cluster-Verbindungen die zwei Ph—P-Brücken enthalten (V, VI) auch eine Auswirkung von bindenden Wechselwirkungen zwischen den an sich getrennten Ph—P-Einheiten sein könnten [5]. Der kurze As—As-Abstand in IV, der mit 278 pm nur etwa 30 pm länger ist als eine As—As-Einfachbindung legt eine analoge Betrachtungsweise für den Phenylarsenido-Cluster IV nahe.

## Dank

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer sind wir für die Überlassung von Institutsmitteln dankbar.

\*Einige Angaben über die Struktur von V finden sich in l.c. [5].

**Literatur**

- 1 G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, Z. f. Naturforsch., im Druck.
- 2 G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, Angew. Chem., im Druck.
- 3 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, Acta Crystallogr., A27 (1971) 368.
- 4 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, Inorg. Chem., 11 (1972) 1609.
- 5 R.C. Ryan und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 6904.
- 6 Ch.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 4 (1965) 493.
- 7 L.F. Dahl und P.W. Sutton, Inorg. Chem., 2 (1963) 1067.
- 8 R.J. Doedens, Inorg. Chem., 8 (1969) 570.
- 9 L.T.J. Delbaere, L.J. Kruczynski und D.W.Mc. Bride, J. Chem. Soc. Dalton, (1973) 307.