

Darstellung und Charakterisierung von trigonal bipyramidalen Methylidin-Clustern des Typs $EFe_3(CO)_9CH$ ($E = As, Sb, Bi$) durch Umsetzung des Carbidoclusters $Fe_5C(CO)_{15}$ mit metallischem Arsen und Wismut bzw. $SbCl_5$

Celia Caballero, Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler *

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. Oktober 1989)

Abstract

Under moderate conditions the carbido cluster $Fe_5C(CO)_{15}$ (**1**) reacts with metallic As and Bi to give the species $EFe_3(CO)_9CH$ ($E = As$ (**2**), Bi (**3**)). In the presence of H_2SO_4 or H_2O the reaction proceeds astonishingly smoothly. Metallic Sb does not react with **1**, but the reaction with $SbCl_5$ leads to the analogous methylidene compound $SbFe_3(CO)_9CH$ (**5**).

Since electron pairs are present on As, Sb and Bi in **2**, **3** and **5**, respectively, electrophilic additions with $M(CO)_5THF$ ($M = Cr, Mo, W$) and $(C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2THF$ have been carried out to give the species $M(CO)_5AsFe_3(CO)_9CH$ (**6a–c**), $M(CO)_4[AsFe_3(CO)_9CH]_2$ ($M = Cr$ (**7a**), Mo (**7b**)) and $(C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2EFe_3(CO)_9CH$ ($E = As$ (**10**), Sb (**11**)), respectively.

The products have been characterized from their spectroscopic data and by X-ray crystallography.

Zusammenfassung

Der Carbidocluster $Fe_5C(CO)_{15}$ (**1**) reagiert mit metallischem As und Bi unter milden Bedingungen zu den Verbindungen $EFe_3(CO)_9CH$ ($E = As$ (**2**), Bi (**3**)). Die Reaktion läuft erstaunlich glatt in Anwesenheit von H_2SO_4 bzw. H_2O . Metallisches Sb reagiert nicht mit **1**, allerdings führt die Umsetzung mit $SbCl_5$ zu der analogen Methylidin-Verbindung $SbFe_3(CO)_9CH$ (**5**).

In **2**, **3** und **5** stehen freie Elektronenpaare am As, Bi bzw. Sb zur Verfügung. Entsprechend konnten elektrophile Additionen mit $M(CO)_5THF$ ($M = Cr, Mo, W$) und $(C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2THF$ durchgeführt werden. Es entstehen die Spezies

* Korrespondenzautor

$M(\text{CO})_5\text{AsFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ (**6a–c**), $M(\text{CO})_4[\text{AsFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}]_2$ ($M = \text{Cr}$ (**7a**), Mo (**7b**)), bzw. $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{EFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ ($E = \text{As}$ (**10**), Sb (**11**)).

Die Produkte wurden anhand spektroskopischer Daten und aufgrund von Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Einführung

Carbidocluster können als modellhafte Ausschnitte von Metalloberflächen betrachtet werden, an denen Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen reduziert wird [1].

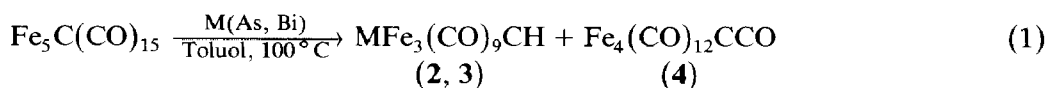
Die in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen sind Mitglieder einer ständig wachsenden Reihe von Clustern mit Übergangsmetallen und Elementen der 5. Hauptgruppe wie z.B. $\text{As}_2[\text{Co}(\text{CO})_3]_2$ [2] und $\text{AsCo}_3(\text{CO})_9$ [3], die man sich als As_4 -Derivate, entstanden durch Substitutionen von As durch die isolobale $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe, vorstellen kann. Ebenfalls bekannt sind Verbindungen wie, $\text{Bi}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3$ [4], $\text{BiIr}_3(\text{CO})_9$ [5] und $\text{Bi}_2[(\text{W}(\text{CO})_5)]_3$ [6], in denen Bi dreifach verbrückend vorliegt. Diese Verbindungen werden vor allem durch Umsatz von BiCl_3 mit Carbonylaten [6] bzw. von metallischem Wismut mit neutralen Carbonylen [4] hergestellt.

Wir zeigen nun, dass der Umsatz des Carbidoclusters $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ mit metallischem Arsen und Wismut zu μ -Methylidin-Verbindungen führen kann.

Diskussion der Ergebnisse

1. Darstellung von $\text{AsFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ (**2**) und $\text{BiFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ (**3**)

Die Umsetzung von $\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$ mit grauem Arsen bzw. elementarem Wismut in kochendem Toluol führt zu den Produkten **2** und **3** gemäss der nicht-stöchiometrischen Reaktionsgleichung 1.



Die Anwesenheit einer Methylidgruppe im Endprodukt ist auf Spuren von Wasser zurückzuführen, da die Reaktion bei absolutem Ausschluss von Wasser nicht abläuft. Die Zugabe einiger Tropfen Wasser oder H_2SO_4 erhöht die Ausbeute. Die Reaktion von **1** und elementarem Wismut wurde auch mit deuteriertem Wasser durchgeführt. Das entsprechende gekoppelte ^{13}C -NMR Spektrum zeigt kein Dublett mehr für den Methylidin-Kohlenstoff, wie im Fall eines Protons zu erwarten wäre, sondern ein schwaches Triplett. Aufgrund der kleinen Masse von Deuterium im Vergleich mit der hohen Masse des Clusters ist das ^{13}C -NMR Spektrum nur in Verbindung mit dem Massenspektrum eindeutig, in dem der Molpeak bei m/e 643 erscheint, entsprechend der um eine Masseneinheit höheren Masse der deuterierten Verbindung. Als Nebenprodukt entsteht bei den Reaktionen gemäss Gl. 1 der Carbidocluster **4**, der mit Fe^{3+} -Ionen zu $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{13}]$ (**4a**) oxidiert wird und anhand seiner spektroskopischen Daten sowie einer Röntgenstrukturanalyse identifiziert wird. **2** and **3** sind luftstabile Verbindungen. Phosphor und Antimon reagieren nicht mit **1**.

Die IR-Spektren von **2** bzw. **3** zeigen drei charakteristische Banden (2083, 2037, 1980 bzw. 2071w, 2013vst, 1973st cm^{-1}) im $\nu(\text{CO})$ -Bereich endständiger CO-Gruppen, die auch in analogen Komplexen zu beobachten sind. Die geringfügigen Verschiebungen im IR-Spektrum von **3** gegenüber **2** zu niedrigeren Wellenzahlen sowie die Verschiebung des CH-Signals im $^1\text{H-NMR}$ nach tieferem Feld können auf die geringere Elektronegativität des Wismuts zurückgeführt werden. Die Methylidin-Wasserstoffatome erscheinen im NMR bei $\delta = 15.1(\mathbf{2})$, $18.1(\mathbf{3})$ bzw. $15.5(\mathbf{5})$; die Signale liegen im Bereich anderer Methylidin-Verbindungen ($[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{CH}]^-$ [7], $\delta = 12.34$; $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ [8], $\delta = 12.08$; $\text{H}_3\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ [9], $\delta = 9.75$).

Die rotviolette Verbindung **4** konnte nicht direkt charakterisiert werden. Verschiedene Umkristallisationsversuche blieben erfolglos, überhaupt ist das Produkt als Festsubstanz nicht zu isolieren. Im IR-Spektrum sieht man CO Banden bei 2031 und 1641 cm^{-1} . Durch Oxidation mit Fe^{3+} -Ionen gelingt es jedoch die Verbindung zu derivatisieren und somit indirekt zu identifizieren. Spektroskopische und röntgenographische Untersuchungen weisen die Spezies **4a** als $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{13}$ aus. Dieser Cluster tritt bei verschiedenen Red-Ox Reaktionen von Carbidoclustern des Eisens auf [10,11], und er lässt sich unter anderem durch Oxidation des Komplexes $[\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{12}\text{CO}_2\text{Me}]^{2-}$ herstellen [12]; bei diesen Reaktionen wurde als Intermediäres $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{CCO}$, ein Ketenyliden, vorgeschlagen. Es kann deshalb angenommen werden, dass es sich bei **4** um einen Ketenyliden-Cluster handelt, der mit dem in der Säulenchromatographie verwandten Elutionsmittel weiter reagiert unter Bildung eines Carbomethoxy-Carbidoclusters und nach der Oxidation mit Fe^{3+} -Ionen zu dem Komplex **4a** führt.

Der Reaktionsverlauf von **1** mit Arsen und Wismut ist offensichtlich identisch. Ausser den Clustern **2** bzw. **3** und $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{CCO}$ (nach Oxidation mit Fe^{3+} -Ionen $\text{Fe}_4\text{C}(\text{CO})_{13}$) werden keine Produkte erhalten. Eine stöchiometrische Reaktionsgleichung oder ein Reaktionsmechanismus können nicht angegeben werden.

Die Reaktion von **1** mit SbCl_5 führt zu dem Methylidin-Cluster $\text{SbFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ (**5**) als einzigem Produkt. Auch bei **5** ist der CH-Wasserstoff auf H_2O -Spuren zurückzuführen. Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **5** zeigen die erwarteten Signale für endständige Carbonylliganden (2070w , 2018sst , 1985st cm^{-1}) sowie für das Methylidin-H-Atom ($\delta = 15.5$).

2. Reaktionen mit Elektrophilen

Die Verbindungen **2**, **3** und **5** besitzen noch ein freies Elektronenpaar am Arsen, Antimon bzw. am Wismut, das mit Elektrophilen leicht reagiert [13,14].

Als Elektrophile wurden $\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2$ eingesetzt. Die Produkte $\text{M}(\text{CO})_5\text{AsFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ ($\text{M} = \text{Cr}(\mathbf{6a})$, $\text{Mo}(\mathbf{6b})$, $\text{W}(\mathbf{6c})$) und $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\text{EFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ ($\text{E} = \text{As}, \mathbf{10}$; $\text{Sb}, \mathbf{11}$) wurden aufgrund spektroskopischer Daten sowie Elementaranalysen eindeutig charakterisiert. Zusätzlich wurde **6a** röntgenographisch untersucht. Als weitere Produkte der Photolyse von **2** und **3** mit $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ und $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$ wurden die braunen Verbindungen **7a** und **b** beobachtet. MS- und IR-Spektren weisen die Spezies als die doppelt substituierten Verbindungen $\text{M}(\text{CO})_4[\text{AsFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}]_2$ aus. Das IR-Spektrum zeigt jeweils vier Banden, die den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen (**7a** 2075m , 2056st , 2033vst , 1983st ; **7b** 2079w , 2059st , 2033vst , 1987m cm^{-1}) der $\text{AsFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ -Einheit entsprechen, und zwei Banden (1943st , $1926\text{st}(\mathbf{7a})$; 1049st , $1022\text{m}(\mathbf{7b}) \text{ cm}^{-1}$) für die $\text{M}(\text{CO})_4$ -Einheit.

Normalerweise wird erwartet, dass das *trans*- $\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragment eine aktive

Schwingung der Rasse *E* im IR zeigt. Im Fall von **7a** und **b** wird jedoch aufgrund der voluminösen AsFe_3 -Gruppen die Symmetrie des Moleküls erniedrig und das Signal aufgespalten. Das gleiche Phänomen ist auch bei Phosphinen und cyclische Aminen zu beobachten [15].

3. Molekülstrukturen von den Clustern **2**, **3**, **5** und **6a**

Die Verbindung **2** besitzt trigonal bipyramidalen Aufbau (Fig. 1, Tab. 1). Die Fe-Atome bilden ein gleichseitiges Dreieck, das durch ein As-Atom bzw. eine CH-Gruppe überbrückt wird. An die Fe-Atome sind zusätzlich jeweils 3 CO-Gruppen koordiniert. Um der 18-Elektronenregel gerecht zu werden, müssen M–M Einfachbindungen zwischen den Eisenzentren angenommen werden. Die entsprechenden Abstände (Fe(1)–Fe(2) 257.7(1), Fe(2)–Fe(3) 256.2(1), Fe(1)–Fe(3) 257.6(1) pm) bestätigen dies (Tab. 2). Die Werte sind etwas kürzer als die im Diarsen-Komplex $\text{As}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**8**) (Fe–Fe 262.1(10) pm). Dies ist aufgrund des kleineren Kohlenstoffatoms im Vergleich zu Arsen zu erwarten. Die im Cluster $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{CH}]^-$ (**9**) (255.4(10) pm) beobachtete Bindungslänge belegt dies. Die Abstände As–Fe (236.0(1), 238.0(1), 237.5(1)) stehen im Einklang mit Literaturwerten [16]. Die Fe–As–Fe-Winkel betragen 65.9, 62.2 und 65.9°; sie sind aus den oben genannten Gründen kleiner als bei dem Diarsen-Komplex **8** (67.87°).

Die Molekülstruktur von **3** entspricht der von **2** (Fig. 2, Tab. 3,4). Die Fe–Fe-Abstände betragen 260.4(2), 260.3(2) und 259.8(2) pm, die im Vergleich mit den Komplexen $\text{Bi}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (274.6 pm(4)) [17] und $[\text{BiFe}_3(\text{CO})_{10}]^-$ (264.0(4) pm) [18] deutlich kürzer erscheinen, sicherlich aufgrund sterischer und elektronischer Gründe. Die Fe–Bi-Bindungslängen und -winkel entsprechen den Erwartungen.

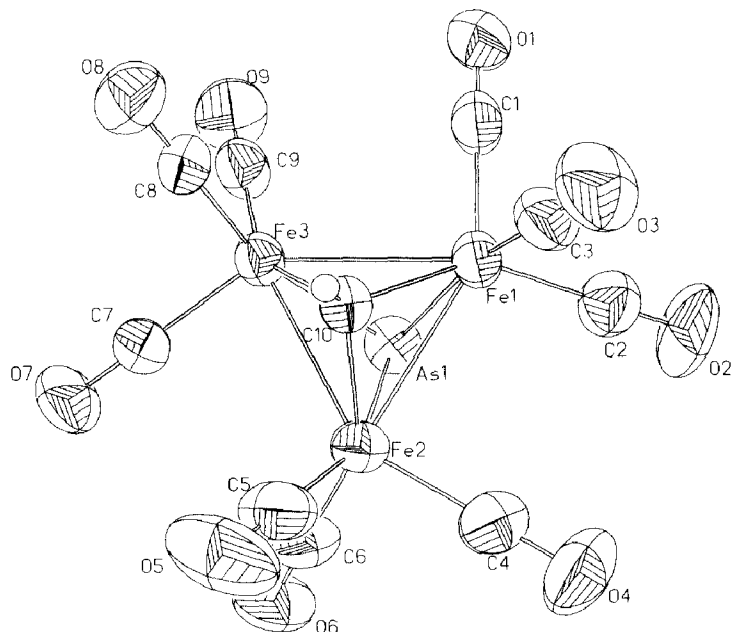


Fig. 1. Moleküldarstellung von **2**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tab. 1

Lageparameter und thermische Parameter von **2**

Atom	x	y	z	U_{equiv}^a
As(1)	1423(1)	809(1)	4435(1)	50(1)
Fe(1)	181(1)	2730(1)	4072(1)	44(1)
Fe(2)	2508(1)	1981(1)	3373(1)	44(1)
Fe(3)	2773(1)	2643(1)	4920(1)	41(1)
C(1)	-588(7)	2948(8)	5050(5)	55(3)
O(1)	-1101(5)	3076(6)	5658(3)	75(2)
C(2)	-1354(8)	1732(8)	3600(5)	66(3)
O(2)	-2289(6)	1154(7)	3291(4)	106(3)
C(3)	-557(8)	4148(8)	3586(5)	57(3)
O(3)	-1044(6)	5086(7)	3282(4)	89(3)
C(4)	1303(8)	1699(7)	2436(4)	61(3)
O(4)	537(6)	1524(6)	1845(3)	96(3)
C(5)	3813(8)	2953(8)	2881(5)	67(3)
O(5)	4618(7)	3599(6)	2561(4)	109(3)
C(6)	3594(8)	534(7)	3332(4)	59(3)
O(6)	4289(6)	-377(6)	3274(4)	85(3)
C(7)	4647(8)	2053(7)	4926(4)	53(3)
O(7)	5842(5)	1666(8)	4936(3)	76(2)
C(8)	3275(7)	4202(8)	5267(4)	49(3)
O(8)	3614(5)	5217(5)	5497(4)	72(2)
C(9)	2458(7)	2097(8)	5971(5)	56(3)
O(9)	2280(6)	1796(6)	6630(3)	84(2)
C(10)	2071(6)	3556(7)	3901(4)	40(2)

^a $U_{\text{equiv}} = 1/3$ Spur U .

Eine sehr ähnliche Struktur weist der Cluster **5** auf, mit einem trigonal bipyramidalen Gerüst (Fig. 3, Tab. 5,6). In Tab. 7 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel für **2**, **3** und **5** zusammengestellt.

Die Verbindung **6a** besteht aus einer trigonal bipyramidalen $\text{AsCHFe}_3(\text{CO})_9$ -Einheit, die über das Arsen-Atom mit einer $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe verbunden ist (Fig. 4, Tab. 8). In der triklinen Elementarzelle sind zwei unabhängige diskrete Moleküle

Tab. 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **2**

As(1)–Fe(1)	236.0(1)	As(1)–Fe(2)	238.0(1)	As(1)–Fe(3)	237.5(1)
Fe(1)–Fe(2)	257.7(1)	Fe(1)–Fe(3)	257.6(1)	Fe(1)–C(1)	178.0(7)
Fe(2)–Fe(3)	256.2(1)	Fe(2)–C(4)	178.7(7)	Fe(2)–C(5)	179.1(8)
C(1)–O(1)	113.6(9)	C(2)–O(2)	111.4(10)	C(3)–O(3)	117.0(11)
Fe(1)–As(1)–Fe(2)	65.9	Fe(1)–As(1)–Fe(3)	65.9	Fe(2)–As(1)–Fe(3)	65.2
As(1)–Fe(1)–Fe(2)	57.5	As(1)–Fe(1)–Fe(3)	57.3	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	59.6
As(1)–Fe(1)–C(10)	91.4(2)	Fe(2)–Fe(1)–C(10)	47.9(2)	Fe(3)–Fe(1)–C(10)	48.6(2)
As(1)–Fe(2)–Fe(1)	56.7	As(1)–Fe(2)–Fe(3)	57.3	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	60.2
As(1)–Fe(2)–C(10)	91.3(2)	Fe(1)–Fe(2)–C(10)	48.6(2)	Fe(3)–Fe(2)–C(10)	49.0(2)
As(1)–Fe(3)–Fe(1)	56.8	As(1)–Fe(3)–Fe(2)	57.5	Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	60.2
As(1)–Fe(3)–C(10)	90.9(2)	Fe(1)–Fe(3)–C(10)	48.5(2)	Fe(2)–Fe(3)–C(10)	48.1(2)
Fe(1)–C(1)–O(1)	178.8(5)	Fe(1)–C(2)–O(2)	177.6(8)	Fe(1)–C(3)–O(3)	178.7(7)
Fe(1)–C(10)–Fe(2)	83.6(2)	Fe(1)–C(10)–Fe(3)	82.9(3)	Fe(2)–C(10)–Fe(3)	82.9(3)

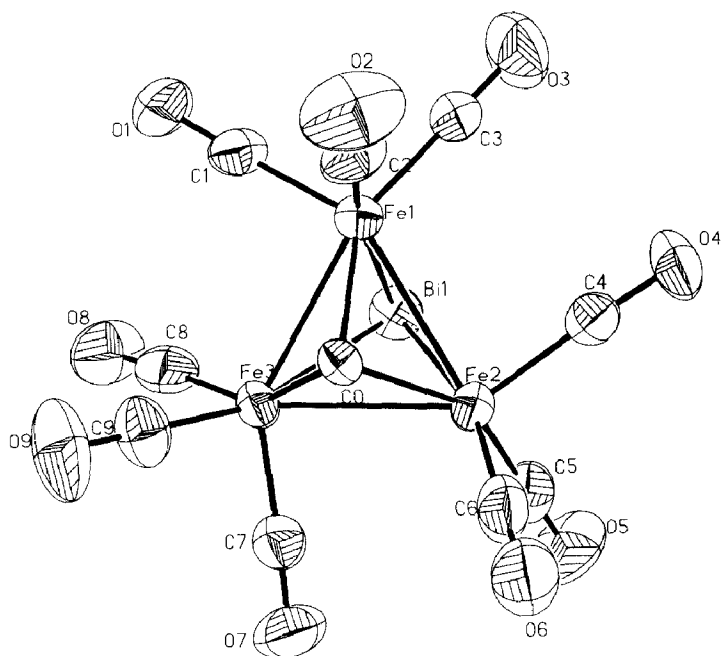


Fig. 2. Molekularstellung von 3. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tab. 3

Lageparameter und thermische Parameter von 3

Atom	x	y	z	U_{equiv}
Bi(1)	3515(1)	1483(1)	7466(1)	46(1)
Fe(1)	4024(1)	1667(2)	9412(1)	36(1)
Fe(2)	3252(1)	3346(2)	8861(1)	37(1)
Fe(3)	3973(1)	4213(2)	8185(1)	35(1)
C(0)	3888(3)	3970(12)	9593(7)	38(4)
C(1)	4539(3)	1158(3)	9039(7)	44(4)
O(1)	4880(3)	803(10)	8830(6)	70(4)
C(2)	4272(4)	1871(14)	10786(9)	51(5)
O(2)	4424(3)	1980(12)	11661(6)	86(4)
C(3)	3835(4)	-404(14)	9501(9)	54(5)
O(3)	3721(3)	-1722(10)	9634(7)	89(4)
C(4)	3034(4)	1831(13)	9575(8)	41(5)
O(4)	2872(3)	887(10)	10038(7)	69(4)
C(5)	2756(4)	3591(18)	7782(9)	63(5)
O(5)	2416(3)	3813(14)	7141(7)	99(5)
C(6)	3104(4)	5034(16)	9576(10)	58(6)
O(6)	3012(3)	6081(11)	10064(8)	83(5)
C(7)	3595(4)	5671(14)	7445(9)	49(5)
O(7)	3358(3)	6694(11)	6982(7)	78(4)
C(8)	4288(4)	3690(14)	7209(7)	55(4)
O(8)	4511(3)	3473(12)	6626(6)	83(4)
C(9)	4402(4)	5630(15)	8843(8)	55(5)
O(9)	4648(3)	6546(12)	9236(6)	93(4)

Tab. 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von **3**

Bi(1)–Fe(1)	263.2(1)	Bi(1)–Fe(2)	263.6(2)	Bi(1)–Fe(3)	264.7(1)
Fe(1)–Fe(2)	260.4(2)	Fe(1)–Fe(3)	260.3(2)	Fe(1)–C(0)	193.9(10)
Fe(2)–Fe(3)	259.8(2)	Fe(2)–C(0)	195.7(9)	Fe(2)–C(4)	176.2(11)
Fe(2)–C(5)	178.3(10)	Fe(2)–C(6)	177.6(14)	Fe(3)–C(0)	193.5(10)
C(1)–O(1)	114.4(14)	C(2)–O(2)	113.0(13)	C(3)–O(3)	114.9(14)
Fe(1)–Bi(1)–Fe(2)	59.2	Fe(1)–Bi(1)–Fe(3)	59.1	Fe(2)–Bi(1)–Fe(3)	58.9
Bi(1)–Fe(1)–Fe(2)	60.5	Bi(1)–Fe(1)–Fe(3)	60.7	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	59.9(1)
Bi(1)–Fe(1)–C(0)	95.0(3)	Fe(2)–Fe(1)–C(0)	48.4(3)	Fe(3)–Fe(1)–C(0)	47.7(3)
Bi(1)–Fe(2)–Fe(1)	60.3	Bi(1)–Fe(2)–Fe(3)	60.8	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	60.0(1)
Bi(1)–Fe(2)–C(0)	94.5(3)	Fe(1)–Fe(2)–C(0)	47.8(3)	Fe(3)–Fe(2)–C(0)	47.8(3)
Bi(1)–Fe(3)–Fe(1)	60.2	Bi(1)–Fe(3)–Fe(2)	60.3	Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	60.1(1)
Bi(1)–Fe(3)–C(0)	94.6(3)	Fe(1)–Fe(3)–C(0)	47.9(3)	Fe(2)–Fe(3)–C(0)	48.5(3)
Fe(1)–C(0)–Fe(2)	83.9(4)	Fe(1)–C(0)–Fe(3)	84.4(4)	Fe(2)–C(0)–Fe(3)	83.8(3)
Fe(1)–C(1)–O(1)	177.6(8)	Fe(1)–C(2)–O(2)	178.7(8)	Fe(1)–C(3)–O(3)	175.1(10)

von **6a** enthalten. Die Winkel $\text{As–Cr–C}_{\text{carbonyl}}$ betragen $177.5(2)$ und $175.9(2)^{\circ}$ (Tab. 9). Die trigonale Bipyramide $\text{AsFe}_3(\text{CO})_9$ ist kaum verzerrt, die Abstände As–Fe betragen im Mittel $235.4(3)$ pm. Die Fe–C(2) - bzw. Fe–C(1) -Bindungslängen sind innerhalb 3σ identisch (Tab. 9).

(Fortsetzung siehe S. 218)

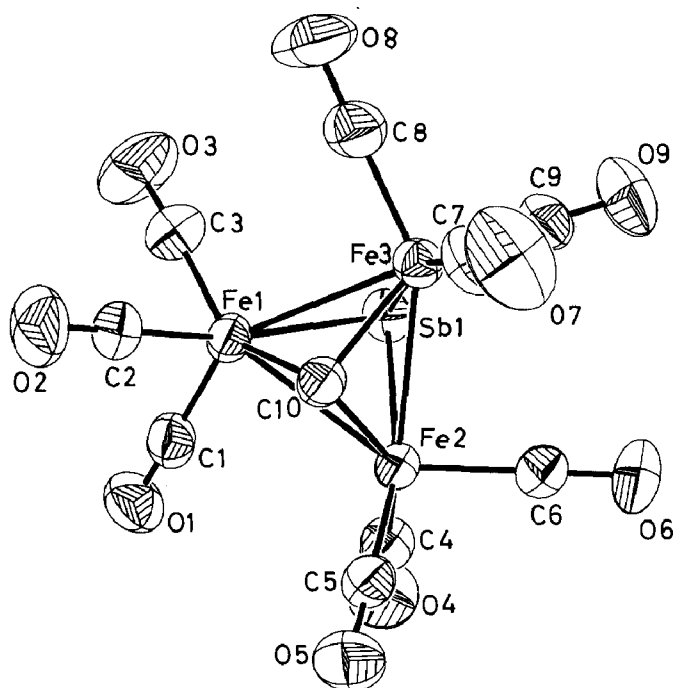


Fig. 3. Moleküldarstellung von **5**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tab. 5

Lageparameter und thermische Parameter von 5

Atom	x	y	z	U_{equiv}
Sb(1)	3636(1)	649(1)	5635(1)	42(1)
Fe(1)	4817(1)	2807(1)	5975(1)	38(1)
Fe(2)	2215(1)	2633(1)	5090(1)	35(1)
Fe(3)	2425(1)	2079(1)	6645(1)	38(1)
C(1)	5596(7)	2996(6)	5927(5)	51(2)
O(1)	6121(5)	3137(5)	4425(3)	68(2)
C(2)	5533(7)	4268(7)	6419(4)	52(2)
O(2)	6001(6)	5198(5)	6694(4)	78(2)
C(3)	6372(8)	1895(7)	6478(5)	62(3)
O(3)	7395(7)	1380(6)	6812(4)	102(3)
C(4)	2609(7)	2061(7)	4098(4)	52(2)
O(4)	2794(6)	1741(6)	3442(3)	79(2)
C(5)	1676(7)	4173(7)	4710(4)	46(2)
O(5)	1335(5)	5153(5)	4467(3)	67(2)
C(6)	364(7)	2020(6)	5057(4)	47(2)
O(6)	854(5)	1662(6)	5041(4)	75(2)
C(7)	1123(8)	3101(7)	7080(5)	56(3)
O(7)	307(7)	3749(6)	7373(4)	96(3)
C(8)	3629(8)	1840(7)	7567(5)	57(3)
O(8)	4389(7)	1708(6)	8183(3)	86(2)
C(9)	1291(7)	682(7)	6701(4)	51(2)
O(9)	531(6)	185(5)	6746(4)	81(2)
C(10)	2890(6)	3579(5)	6065(4)	37(2)

Tab. 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von 5

Sb(1)–Fe(1)	254.5(1)	Sb(1)–Fe(2)	255.7(1)	Sb(1)–Fe(3)	256.2(1)
Fe(1)–Fe(2)	260.2(1)	Fe(1)–Fe(3)	261.5(1)	Fe(1)–C(1)	177.9(8)
Fe(2)–Fe(3)	260.0(1)	Fe(2)–C(4)	180.3(8)	Fe(2)–C(5)	178.7(7)
Fe(3)–C(10)	191.6(6)	Fe(2)–C(10)	192.4(6)	Fe(3)–C(7)	179.4(8)
C(1)–O(1)	114.6(10)	C(2)–O(2)	114.0(9)	C(3)–O(3)	114.7(9)
Fe(1)–Sb(1)–Fe(2)	61.3	Fe(1)–Sb(1)–Fe(3)	61.6	Fe(2)–Sb(1)–Fe(3)	61.1
Sb(1)–Fe(1)–Fe(2)	59.6	Sb(1)–Fe(1)–Fe(3)	59.5	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	59.8
Sb(1)–Fe(1)–C(10)	92.6(2)	Fe(2)–Fe(1)–C(10)	47.5(2)	Fe(3)–Fe(1)–C(10)	47.0(2)
Sb(1)–Fe(2)–Fe(1)	59.1	Sb(1)–Fe(2)–Fe(3)	59.6	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	60.4
Sb(1)–Fe(2)–C(10)	92.2(2)	Fe(1)–Fe(2)–C(10)	47.3(2)	Fe(3)–Fe(2)–C(10)	47.2(2)
Sb(1)–Fe(3)–Fe(1)	58.9	Sb(1)–Fe(3)–Fe(2)	59.4	Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	59.9
Sb(1)–Fe(3)–C(10)	92.2(2)	Fe(1)–Fe(3)–C(10)	47.1(2)	Fe(2)–Fe(3)–C(10)	47.5(2)
Fe(1)–C(1)–O(1)	170.4(6)	Fe(1)–C(2)–O(2)	179.1(6)	Fe(1)–C(3)–O(3)	176.2(7)
Fe(1)–C(10)–Fe(2)	85.2(2)	Fe(1)–C(10)–Fe(3)	86.0(2)	Fe(2)–C(1)–Fe(3)	85.3(2)

Tab. 7

Vergleich der mittleren Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) in den Spezies $\text{EFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$

$\text{EFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$	Raumgruppe/Kristallsystem/Dichte (g/cm^3)	E–Fe	CH–Fe	Fe–Fe	Fe–Fe–Fe	E–Fe–CH
E = As	$C_{2h}^5 - P2_1/n$, monoklin 2.26	237.2(1)	193.8(8)	257.2(1)	60.0(1)	91.2(2)
E = Sb	$C_{2h}^5 - P2_1/n$, monoklin 2.41	255.5(1)	192.0(6)	260.6(1)	60.0(1)	93.1(2)
E = Bi	$C_{2h}^6 - C_2/c$, monoklin 2.78	263.5(1)	194.3(10)	260.2(2)	60.0(1)	94.7(3)

Tab. 8

Lageparameter und thermische Parameter von **6a**

Atom	x	y	z	U_{equiv}
As(1)	3364(1)	5026(1)	7527(1)	29(1)
Fe(1)	1293(1)	4450(1)	6527(1)	32(1)
Fe(2)	2270(1)	6218(1)	7200(1)	33(1)
Fe(3)	1543(1)	5351(1)	8303(1)	33(1)
Cr(1)	5497(1)	4480(1)	7749(1)	34(1)
C(1)	604(5)	5544(3)	7216(3)	37(2)
C(11)	-433(5)	3958(3)	6174(4)	46(2)
O(11)	-1540(4)	3652(3)	5958(3)	73(2)
C(12)	1854(5)	3308(3)	6328(3)	41(2)
O(12)	2189(4)	2579(2)	6197(3)	65(2)
C(13)	1565(5)	4570(3)	5450(3)	42(2)
O(13)	1729(5)	4642(3)	4770(3)	69(2)
C(21)	3664(6)	6371(4)	6631(4)	52(3)
O(21)	4523(5)	6473(4)	6261(4)	93(3)
C(22)	1235(6)	6794(3)	6549(4)	43(2)
O(22)	591(4)	7148(3)	6147(3)	67(2)
C(23)	2749(5)	7218(4)	8231(4)	46(2)
O(23)	3040(4)	7862(3)	8893(3)	71(2)
C(31)	2686(5)	5936(3)	9365(3)	40(2)
O(31)	3394(4)	6349(3)	10045(3)	69(2)
C(32)	120(5)	5798(4)	8795(4)	49(2)
O(32)	-772(4)	6054(3)	9101(3)	76(2)
C(33)	1277(5)	4212(4)	8455(4)	45(2)
O(33)	1103(4)	3505(3)	8547(3)	70(2)
C(14)	6455(5)	5438(4)	7417(4)	44(2)
O(14)	7079(4)	5975(3)	7228(3)	77(2)
C(15)	5892(5)	5292(4)	9005(4)	44(2)
O(15)	6194(4)	5767(3)	9768(3)	70(2)
C(16)	4614(5)	3498(4)	8088(4)	40(2)
O(16)	4119(4)	2913(3)	8295(3)	63(2)
C(17)	5208(6)	3676(4)	6479(4)	53(3)
O(17)	5092(5)	3197(3)	5727(3)	90(2)
C(18)	7090(5)	3999(4)	7960(4)	46(2)
O(18)	8055(4)	3726(3)	8122(3)	76(2)
As(2)	-1436(1)	-61(1)	7591(1)	33(1)
Fe(4)	-2506(1)	-946(1)	8368(1)	36(1)
Fe(5)	-3506(1)	-889(1)	6738(1)	39(1)
Fe(6)	-3251(1)	604(1)	8204(1)	44(1)
Cr(2)	679(1)	443(1)	7257(1)	35(1)
C(2)	-4194(5)	-658(3)	7885(4)	44(2)
C(41)	-1872(6)	-252(4)	9534(4)	53(3)
O(41)	-1449(5)	191(3)	10292(3)	82(2)
C(42)	-3527(6)	-1837(4)	8617(4)	50(3)
O(42)	-4139(5)	-2414(3)	8772(3)	81(2)
C(43)	-1178(6)	-1674(4)	8197(4)	47(2)
O(43)	-361(4)	-2130(3)	8109(3)	78(2)
C(51)	-2921(5)	-1977(4)	6231(4)	49(2)
O(51)	-2525(4)	-2682(3)	5912(3)	74(2)
C(52)	-5216(6)	-1290(4)	6248(4)	57(3)
O(52)	-6325(5)	-1554(3)	5926(3)	93(3)
C(53)	-3198(7)	-389(4)	5847(4)	66(3)
O(53)	-2999(6)	-59(3)	5306(3)	109(3)
C(61)	-3632(6)	1251(4)	7437(4)	61(3)

(Fortgesetzt)

Tab. 8 (Fortsetzung)

Lageparameter und thermische Parameter von **6a**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{equiv}
O(61)	−3828(4)	1679(3)	6949(3)	82(2)
C(62)	−4607(6)	874(4)	8851(4)	67(3)
O(62)	−5469(4)	1054(3)	9224(3)	99(3)
C(63)	−2033(6)	1535(4)	9022(4)	60(3)
O(63)	−1266(5)	2129(3)	9535(4)	100(3)
C(24)	1566(5)	476(3)	7593(4)	41(2)
O(24)	2195(4)	1006(3)	7755(3)	66(2)
C(25)	194(6)	−436(4)	6038(4)	50(3)
O(25)	−101(5)	−981(3)	5307(3)	85(2)
C(26)	−141(6)	1402(4)	6896(4)	46(2)
O(26)	−633(4)	1967(3)	6698(3)	69(2)
C(27)	1228(6)	1283(4)	8501(4)	46(2)
O(27)	1611(4)	1781(3)	9243(3)	69(2)
C(28)	2286(6)	819(4)	6944(4)	46(2)
O(28)	3288(4)	994(3)	6762(3)	71(2)

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung argongesättigter, wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G. ¹H-NMR-Spektren: Bruker AC 200 (200 MHz) und Bruker HFX-90 (90 MHz). Massenspektren: EI Varian MAT CH5, FD

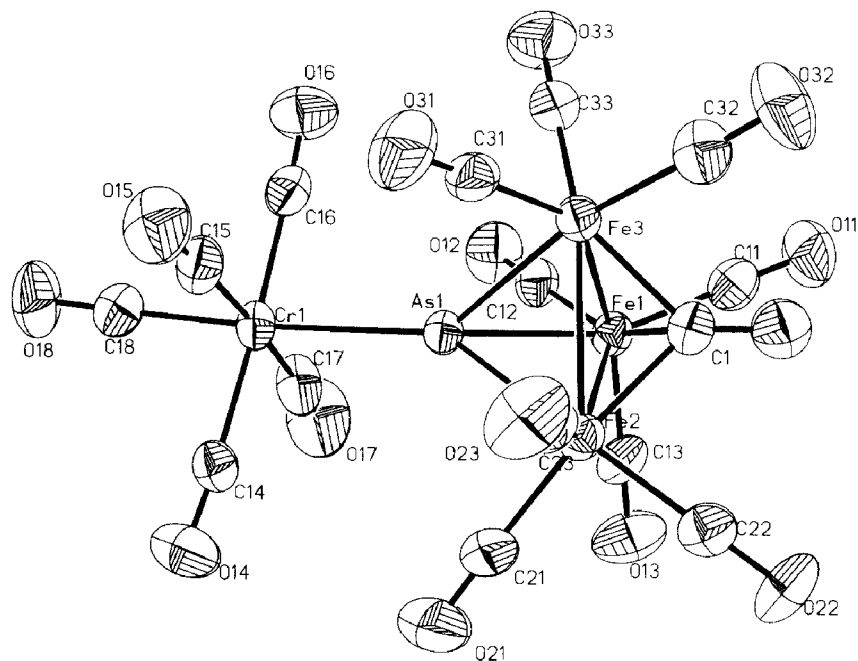


Fig. 4. Moleküldarstellung von **6a**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tab. 9

Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Bindungswinkel (°) von **6a**

As(1)–Fe(1)	236.1(1)	As(1)–Fe(2)	234.8(1)	As(1)–Fe(3)	235.3(1)
As(1)–Cr(1)	242.3(1)	Fe(1)–Fe(2)	250.5(1)	Fe(1)–Fe(3)	259.4(1)
Fe(1)–C(13)	176.3(6)	Fe(2)–Fe(3)	259.1(1)	Fe(2)–C(1)	191.9(5)
C(21)–O(21)	113.5(9)	C(22)–O(22)	112.3(7)	C(23)–O(23)	114.2(5)
C(31)–O(31)	114.4(5)	C(32)–O(32)	112.6(7)	C(33)–O(33)	112.2(8)
C(14)–O(14)	112.3(8)	C(15)–O(15)	114.4(6)	C(16)–O(16)	113.3(8)
C(17)–O(17)	113.3(6)	C(18)–O(18)	113.2(7)	As(2)–Fe(4)	235.0(1)
As(2)–Fe(5)	235.2(1)	As(2)–Fe(6)	235.5(1)	As(2)–Cr(2)	241.1(1)
Fe(4)–Fe(5)	260.3(1)	Fe(4)–Fe(6)	259.6(1)	Fe(4)–C(2)	193.0(5)
Fe(1)–As(1)–Fe(2)	66.6	Fe(1)–As(1)–Fe(3)	66.8	Fe(2)–As(1)–Fe(3)	66.9
Fe(1)–As(1)–Cr(1)	137.2	Fe(2)–As(1)–Cr(1)	144.9	Fe(3)–As(1)–Cr(1)	139.3
As(1)–Fe(1)–Fe(2)	56.5	As(1)–Fe(1)–Fe(3)	56.5	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	60.0
As(1)–Fe(1)–C(1)	89.4(1)	Fe(2)–Fe(1)–C(1)	47.7(2)	Fe(3)–Fe(1)–C(1)	47.8(2)
As(1)–Fe(2)–Fe(1)	56.9	As(1)–Fe(2)–Fe(3)	56.7	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	60.1
As(1)–Fe(3)–Fe(1)	56.8	As(1)–Fe(3)–Fe(2)	56.5	Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	59.8
As(1)–Fe(3)–C(1)	89.1(2)	Fe(1)–Fe(3)–C(1)	47.0(1)	Fe(2)–Fe(3)–C(1)	47.5(2)
As(1)–Cr(1)–C(16)	87.7(2)	C(14)–Cr(1)–C(16)	177.4(3)	C(15)–Cr(1)–C(16)	91.8(2)
As(1)–Cr(1)–C(17)	91.3(2)	C(14)–Cr(1)–C(17)	89.5(3)	C(15)–Cr(1)–C(17)	176.6(2)
C(16)–Cr(1)–C(17)	90.3(2)	As(1)–Cr(1)–C(18)	175.9(2)	C(14)–Cr(1)–C(18)	89.1(3)
C(15)–Cr(1)–C(18)	88.0(2)	C(16)–Cr(1)–C(18)	88.3(3)	C(17)–Cr(1)–C(18)	89.5(2)
Fe(1)–C(1)–Fe(2)	85.1(2)	Fe(1)–C(1)–Fe(3)	85.2(2)	Fe(2)–C(1)–Fe(3)	84.7(2)
Fe(4)–As(2)–Fe(6)	67.0	Fe(5)–As(2)–Fe(6)	66.8	Fe(4)–As(2)–Cr(2)	144.6
Fe(5)–As(2)–Cr(2)	137.2	Fe(6)–As(2)–Cr(2)	139.1	As(2)–Fe(4)–Fe(5)	56.4
Fe(4)–Fe(5)–C(53)	143.4(2)	Fe(6)–Fe(5)–C(53)	102.1(2)	C(2)–Fe(5)–C(53)	143.7(3)
As(2)–Cr(2)–C(28)	177.5(2)	C(24)–Cr(2)–C(28)	85.8(3)	C(25)–Cr(2)–C(28)	89.0(3)
C(26)–Cr(2)–C(28)	91.2(3)	C(27)–Cr(2)–C(28)	90.3(2)	Fe(4)–C(2)–Fe(5)	84.9(2)
Fe(4)–C(2)–Fe(6)	84.3(2)	Fe(5)–C(2)–Fe(6)	84.2(2)	Fe(4)–C(41)–O(41)	179.1(6)
Fe(4)–C(42)–O(42)	177.8(6)	Fe(4)–C(43)–O(43)	178.4(6)	Fe(5)–C(51)–O(51)	178.9(5)
Cr(2)–C(25)–O(25)	178.8(6)	Cr(2)–C(26)–O(26)	178.8(5)	Cr(2)–C(27)–O(27)	177.1(5)
Cr(2)–C(28)–O(28)	175.4(6)				

Varian MAT 311A der Universität Regensburg. Elementaranalysen: Microanalytisches Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg.

1a) Darstellung von μ_3 -Arsen-nonacarbonyl- μ_3 -methylidin-tri Eisen (3Fe–Fe) (2)

1.2 g (1.7 mmol) **1** setzt man mit 0.5 g (6.7 mmol) metallischem As und 0.5 ml H_2SO_4 in 50 ml Toluol um. Die Reaktionsmischung wird 7 h bei 100 °C gekocht. Nach dem Abkühlen wird die Lösung abfiltriert, es werden 2.0 g Kieselgel dazu gegeben und das Lösungsmittel bis zur Trockne im Hochvakuum abgezogen. Den Rückstand chromatographiert man zunächst mit Hexan (Säule 400 × 20 mm, SiO_2 , 0.02–0.5 mm), wobei **2** als rote Fraktion erhalten wird, mit Hexan/Ether (1/1) das braune Ausgangsprodukt und mit Methanol eine roteviolette Fraktion **4**. Nach Umkristallisieren aus Pentan werden aus der ersten Fraktion rotorange Kristalle erhalten. Ausbeute an **2** 0.350 g (0.69 mmol, 40.5% bezogen auf **1**). Gut löslich in Alkanen und gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Gef.: C, 23.45; H, 0.61. $\text{C}_{10}\text{HAsFe}_3\text{O}_9$ (507.45) (**2**) ber.: C, 23.62; H, 0.19%. Fp. 93–95 °C. IR(KBr-Pressling, $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$) 2083w, 2037vst, 1980st; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, int. TMS) 15.1(s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) 220 (s, 9CO), 318(d, CH). EI-MS: charakteristische Isotopenverteilung für M^+ bei m/e 508.

Oxidation von 4. Die rotviolette Fraktion **4** wird zur Trockne im HV abgezogen. Der klebrige Rückstand wird in 20 ml Wasser gelöst. Es werden 40 ml einer wässrigen Lösung von 1 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dazugegeben. Es fallen sofort schwarze Flocken aus. Der Niederschlag **4a** wird durch eine Umkehrfritte abfiltriert und getrocknet. Das schwarzgrüne Pulver wird aus Pentan umkristallisiert. Das Produkt **4a** wurde durch IR und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Ausbeute 55 mg (0.09 mmol 5.4% bezogen auf **1**). $\text{C}_{14}\text{Fe}_4\text{O}_{13}(599.45)(\mathbf{4a})$; Fp 97°C . IR(KBr-Pressling, $\nu(\text{CO})\text{ cm}^{-1}$) 2100vst, 1950st.

1b) Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{10}\text{HAsFe}_3\text{O}_9$ (2**)**

Roter irregulärer Kristall ($0.15 \times 0.30 \times 0.57\text{ mm}^3$), monoklin, $C_{2h}^5-P2_1/n$ (14), a 894.1(4), b 1056.6(4), c 1599.0(5) pm, β $95.32(3)^\circ$, $Z = 4$, V $1504.1 \times 10^6\text{ pm}^3$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 7 Reflexe, $9.3 \leq 2\theta \leq 43^\circ$), μ 50.8 cm^{-1} , $F(000) = 976$, $d_r = 2.26\text{ g/cm}^3$, Siemens-STOE AED 2, Mo- K_α -Strahlung (λ 0.71069 Å), Graphitmonochromator, Ω -scans, $h(0/13)$, $k(0/15)$, $l(-22/22)$, Messbereich $3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 4500 gemessene Reflexe, davon 2395 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$, unabhängige 2195 ($I \geq 2.5\sigma(I)$), $R_{\text{merge}} = 0.036$. Die Struktur wurde mittels Patterson- Fourier- und Differenzfouriersynthesen gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit SHELXTL-Unterprogram HFIX [19], $R = 0.046$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.040$. Restelektronendichte $0.57 / -0.53\text{ e/\AA}^3$, shift/esd (mean/max) = $0.008/0.07$, Goof = $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.0$. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [20]. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54174, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

2a) Darstellung von μ_3 -Wismut-nonacarbonyl- μ_3 -methylidin-tri Eisen (3Fe-Fe**) (**3**)**

1.0 g (1.4 mmol) **1** setzt man mit 1.0 g (4.7 mmol) grauem Bi und 0.5 ml Wasser in 50 ml Toluol um. Die Reaktion wird 5 h bei 100°C gekocht. Danach wird wie bei **2** aufgearbeitet. Nach der Säulenchromatographie wurden drei Fraktionen erhalten. Mit Hexan/Ether (3/1) eluiert man eine grünbraune Fraktion (**3**), mit Hexan/Ether (1/1) eine braune Zone (**1**), schliesslich wird mit MeOH eine rotviolette Fraktion eluiert (**4**). Die Lösungsmittel werden im HV entfernt. Umkristallisieren aus Pentan der ersten Fraktion ergibt dunkelbraune Kristalle. Ausbeute an **3** 0.20 g (0.31 mmol) 22.2%, **4a** 23 mg (0.04 mmol), 2.7% bezogen auf **1**. **3** löst sich gut in Pentan und anderen organischen Lösungsmitteln. Gef.: C, 19.13; H, 0.31. $\text{C}_{10}\text{HBiFe}_3\text{O}_9$ (641.54) (**3**) ber.: C, 18.69; H, 0.15%. Fp 90° (Zers.). IR(KBr-Pressling, $\nu(\text{CO})\text{ cm}^{-1}$) 2071w, 2013vst, 1973st; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, int. TMS) 18.1(s); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) 210 (s, 9CO), 310 (d, CH). EI-MS: charakteristische Isotopenverteilung von M^+ bei m/e 642. $\text{C}_{10}\text{DBiFe}_3\text{O}_9$ (642.54) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) 210 (s, 9CO), 310(t, CD). EI-MS: charakteristische Isotopenverteilung von M^+ bei m/e 643.

2b) Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{10}\text{HBiFe}_3\text{O}_9$ (3**)**

Schwarzer irregulärer Kristall ($0.23 \times 0.23 \times 0.34\text{ mm}^3$), monoklin, C_{2h}^6-C2/c (15), a 2957.0(1), b 812.0(4), c 1313.1(4) pm, β $104.21(3)^\circ$, $Z = 8$, V $3056.4 \times 10^6\text{ pm}^3$,

empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 6 Reflexe, $4.6 \leq \theta \leq 18.3^\circ$), μ 142.8 cm^{-1} , $F(000) = 2344$, d_r 2.78 g/cm^3 , Syntex R3 (Data General NOVA 3), Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\theta/2\theta$ -scans, $h(0.42)$, $k(0/12)$, $l(-19/9)$, Messbereich $3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 4800 Reflexe, davon 1977 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$, unabhängige 1851 ($I \geq 2.5\sigma(I)$). $R_{\text{merge}} = 0.018$, $R = 0.039$, $R_w = 0.029$. Restelektronendichte 1.7/-1.1 $\text{e}/\text{\AA}^3$. Goof = 1.59, shift/esd(mean/max) = 0.004/0.02. Die Struktur wurde mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Rechnungen basieren auf dem Programm-System SHELXTL [19], die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen [20].

3a) Darstellung von μ_3 -Antimon-nonacarbonyl- μ_3 -methylidin-tri Eisen (3Fe-Fe) (5)

1.0 g (1.4 mmol) **1** setzt man mit 0.5 ml (1.18 g, 3.9 mmol) SbCl_5 in 50 ml Toluol um. Die Reaktionsmischung wird 9 h bei 100°C gekocht. Danach wird wie bei **2** aufgearbeitet. Bei der Säulenchromatographie mit Hexan entwickeln sich eine rote Fraktion **5** und das braune Ausgangsprodukt. Nach Umkristallisieren aus Pentan werden aus der ersten Fraktion dunkelrote Kristalle erhalten. Ausbeute an **5** 0.127 g (0.23 mmol, 16.4% bezogen auf **1**). Gut löslich in Alkanen und gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Gef.: C, 21.61; H, 0.43. $\text{C}_{10}\text{HFe}_3\text{O}_9\text{Sb}$ (554.28) (**5**) ber.: C, 21.62; H, 0.18%; Fp 93°C (Zer.). IR(KBr-Pressling, $\nu(\text{CO})$ cm^{-1}) 2070w, 2018sst, 1985st; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, int. TMS) 15.5(s). EI-MS: charakteristische Isotopenverteilung für M^+ bei m/e 554.

3b) Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{10}\text{HSbFe}_3\text{O}_9$ (5)

Schwarzer irregulärer Kristall ($0.3 \times 0.4 \times 0.6$ mm^3), monoklin, $\text{C}_{2h}^5\text{-P}2_1/n$, a 890.2(7), b 1055.9(9), c 1638.0(1) pm, β $96.25(6)^\circ$, Z 4, V 1530.5×10^6 pm^3 , empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 6 Reflexe, $10 \leq 2\theta \leq 50^\circ$), μ 45.88 cm^{-1} , $F(000) = 1048$, d_r 2.41 g/cm^3 , Siemens-STOE AED 2, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Ω -scans, $h(0/13)$, $k(0/16)$, $l(-24/24)$, Messbereich $3 \leq 2\theta \leq 62^\circ$, 4000 gemessene Reflexe, davon 3316 mit $I \geq 2\sigma(I)$, unabhängige 3075 ($I \geq 2.5\sigma(I)$), $R_{\text{merge}} = 0.037$. Die Struktur wurde mittels Patterson-, Fourier- und Differenzfouriersynthesen gelöst. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit SHELXTL Unterprogramm HFIX [19], $R = 0.044$, $R_w = 0.041$. Restelektronendichte 1.47/-0.74 $\text{e}/\text{\AA}^3$, shift/esd (meam/max) = 0.02/0.09, Goof = 3.41. Die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [20]. CSD 54174.

4a) Darstellung von μ_4 -Arsen-nonacarbonyl(pentacarbonylchrom, -molybdän, -wolfram) (μ_3 -methylidin)tri Eisen (3Fe-Fe) (6a-c)

In einer Photolyseapparatur ("falling film"-Prinzip, Fa. Normag) wird eine Lösung von 200 mg (0.39 mmol) **2** und 1 mmol $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) in 300 ml THF insgesamt 1 h bestrahlt. Während der Reaktion wird die Apparatur mit Wasser gekühlt. Danach wird die braune Lösung in einen Kolben überführt und das Lösungsmittel im HV entfernt. Das überschüssige Metallhexacarbonyl wird durch Sublimation abgetrennt. Der Rückstand wird dann in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und chromatographiert (Hexan/Kieselgel, Säule 400×20 mm). Man eluiert zuerst mit Hexan eine sehr verdünnte orange Fraktion (**2**), mit Hexan/Ether (2/1) wird das Hauptprodukt $\text{M}(\text{CO})_5\text{AsFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**6a**), Mo (**6b**), W (**6c**)) erhalten. Bei

Tab. 10

Spektroskopische Daten von **6a–c** und **7a–b**

	$\nu(\text{CO})$ -Banden KBr-Pressling	$^1\text{H-NMR}$ (δ)	MS m/e
6a	2048vst, 2023w, 2012w, 2005w, 1993st, 1937vst	15.1	700
6b	2050vst, 2035w, 2005st, 1936vst	15.1	744
6c	2054vst, 2035st, 2004st, 1929vst	15.1	
7a	2075w, 2056st, 2033vst, 2010st 1983st, 1943st, 1926m		1180
7b	2079w, 2059st, 2033vst, 1987m, 1949st, 1922m		1224

der Reaktion mit Cr- und Mo-Carbonyl wird noch jeweils eine dritte, dunkelbraune Fraktion erhalten, die man mit Hexan/Ether (1/1) eluiert; diese Fraktionen werden als $\text{M}(\text{CO})_4[\text{AsFe}_3(\text{CO})_9\text{CH}]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}$ (**7a**), Mo (**7b**)) charakterisiert. Ausbeute **6a** 201.9 mg (0.29 mmol, 73.4% bezogen auf **2**), **6b** 100.0 mg (0.13 mmol, 34.1% bezogen auf **2**), **6c** 156.0 mg (0.18 mmol, 47.6% bezogen auf **2**), **7a** bzw. **b** 30 bzw. 21 mg (0.025 bzw. 0.017 mmol, 6.6 bzw. 4.1% bezogen auf **2**), gut löslich in Ether, CH_2Cl_2 , schlecht in Hexan, Pentan. Gef.: C, 25.99; H, 0.38. $\text{C}_{15}\text{HAsCrFe}_3\text{O}_{14}$ (699.48) (**6a**) ber.: C, 25.71; H, 0.14%; Fp 95–100 °C; Gef.: C, 23.95; H, 0.30. $\text{C}_{15}\text{HAsFe}_3\text{MoO}_{14}$ (743.42) (**6b**) ber.: C, 24.19; H, 0.13%; Fp 104 °C; Gef.: C, 21.47; H, 0.54. $\text{C}_{15}\text{HAsFe}_3\text{O}_{14}\text{W}$ (831.33) (**6c**) ber.: C, 21.67; H, 0.12%; Fp 115 °C. Spektroskopische Daten siehe Tab. 10.

4b) Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{15}\text{HAsCrFe}_3\text{O}_{14}$ (**6a**)

Brauner irregulärer Kristall ($0.08 \times 0.57 \times 0.68 \text{ mm}^3$), triklin, $P\bar{1}$, a 1026.0(3), b 1508.0(4), c 1503.5(5) pm, α 108.59(2), β 97.98(2), γ 94.94(2)°, $Z = 4$, V 2208.95 $\times 10^6 \text{ pm}^3$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans, 8 Reflexe, $7.1 \leq 2\theta \leq 46.3$), μ 39.5 cm^{-1} , $F(000) = 1352$, d_r 2.10 g/cm^3 , Siemens-STOE AED 2, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator Ω -scans, $h(0/14)$, $k(-21/21)$, $l(-22/22)$, Messbereich $3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$, 13569 Reflexe in vermessenen Bereich, davon 7788 mit $I \geq 2\sigma(I)$, unabhängige 6699 ($I \geq 2.5\sigma(I)$), $R_{\text{merge}} = 0.016$. Die Struktur wurde durch direkte Methode gelöst. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome mit SHELXTL-Unterprogramm HFIX [19], $R = 0.41$, $R_w = 0.031$, Restelektronendichte 0.64/–0.53 $\text{e}/\text{\AA}^3$, shift/esd (mean/max) 0.02/0.7, Goof = 1.81. CSD 54174.

5) Darstellung von μ_4 -Arsen-nonacarbonyl(μ_3 -methylidin)[dicarbonyl(h^5 -methylcyclopentadienyl)mangan]triseisen (3Fe–Fe) (**10**)

In der unter 4a) beschriebenen Apparatur wird eine Lösung von 1 ml (6.3 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 300 ml THF 1 h bestrahlt. Danach wird die rote Lösung in einen Kolben überführt und 200 mg (0.39 mmol) **2** über eine Substanzbirne dazu gegeben. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum löst man den Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 und chromatographiert über eine Säule ($400 \times 20 \text{ mm}$, Hexan/Kieselgel). Mit Hexan eluiert man eine verdünnte orange Zone von (**2**), mit CH_2Cl_2 /Hexan

(1/1) die zweite braune Fraktion (**10**). Das Produkt wird aus Hexan/Ether (1/1) umkristallisiert. Ausbeute 165 mg (0.24 mmol, 61.5% bezogen auf **2**), gut löslich in Ether, CH₂Cl₂, schlecht in Pentan. Gef.: C, 31.01; H, 1.35. C₁₈H₈AsFe₃MnO₁₁ (697.54) (**10**) ber.: C, 30.94; H, 1.15%; Fp 98 °C. IR(KBr-Pressling, $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$) 2078st, 2025vst, 1979m, 1942st, 1897st; ¹H-NMR(90 MHz, CDCl₃, δ -Werte, int. TMS) 14.25(s, 1H), 5.00(d, 2H, Cp), 4.90(d, 2H, Cp), 2.01(s, 3H, CH₃). EI-MS: charakteristische Isotopenverteilung von M⁺ bei m/e 684.

6) *Darstellung von μ_4 -Antimon-nonacarbonyl(μ_3 -methylidin)[dicarbonyl(h^5 -methylcyclopentadienyl)mangan]triseisen (3Fe-Fe) (**11**)*

Das Addukt (C₅H₄CH₃)Mn(CO)₂THF wird nach der unter 5) beschriebenen Methode dargestellt. Danach wird die Lösung mit 0.255 g (0.46 mmol) **5** umgesetzt. Die Mischung wird über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird mit Hexan chromatographiert. Es entsteht das erwartete Addukt **11**. Ausbeute 0.137 g (0.18 mmol, 39.0% bezogen auf **5**), gut löslich in Ether, CH₂Cl₂, Hexan. Gef.: C, 28.78; H, 1.21. C₁₈H₈SbFe₃MnO₁₁ (744, 09) (**11**) ber.: C, 29.02; H, 1.07%; Fp 87 °C. IR(KBr-Pressling; $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$) 2074st, 2017vst, 2002st, 1968m, 1937m; ¹H-NMR(200 MHz, CDCl₃, δ -Werte, int. TMS) 14.53(s, 1H), 4.95(d, 2H, Cp), 4.83(d, 2H, Cp), 2.10(s, 3H, CH₃). EI-MS: charakteristische Isotopenverteilung von M⁺ bei m/e 744.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sach- und Personalmittel. Dank gilt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums (C. Caballero).

Literatur

- 1 E.L. Muetterties, J. Stein, J. Chem. Rev. 79 (1979) 479.
- 2 A.S. Foust, M.S. Foster, L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 5633.
- 3 A.S. Foust, M.S. Foster, L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 5631.
- 4 G. Eltzrodt, R. Boese, G. Schmid, Chem. Ber., 112 (1979) 2574.
- 5 W. Kruppa, D. Blaser, R. Boese, G. Schmid, Z. Naturforsch., B, 37 (1982) 209.
- 6 G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, Z. Naturforsch., B, 37 (1982) 707.
- 7 J.W. Kolis, E.M. Holt, M. Drezdson, K.H. Whitmire, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 6135.
- 8 D. Seyferth, J.E. Hallgreen, P.L. Hung, J.C. Jeffery, R.C. Mills, M. Mitsprachachon, S.J. Pickering, F.G.A. Stone, P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1982) 699.
- 9 J.B. Keister, T.L. Horlin, Inorg. Chem., 19 (1980) 2304.
- 10 Progress in Organometallic Chemistry, Vol 22 (1983) 1.
- 11 J.H. Davis, M.A. Beno, J.M. Williams, J. Zimmie, M. Tachikawa, E.L. Muetterties, Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A., 78 (1981) 668.
- 12 J.S. Bradley, G.B. Ansell, E.W. Hill, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 7417.
- 13 M.L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber, T. Zahn, Chem. Ber., 121 (1988) 159.
- 14 W. Malisch, P. Panster, Ang. Chem., 20 (1976) 680.
- 15 Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, 8 (1966) 13.
- 16 L.T.J. Delbaere, L.J. Kruczynski, D.W. McBride, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1973) 307.
- 17 M.R. Churchill, J.C. Fettinger, J. Organomet. Chem., 284 (1985) 13.
- 18 K.H. Whitmire, C.B. Lagrone, M.R. Churchill, J.C. Fettinger, L. Biondi, Inorg. Chem., 23 (1984) 4227.
- 19 W. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Universität Göttingen, BRD, 1983.
- 20 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.