

Journal of Organometallic Chemistry, 436 (1992) 207–222
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22614

Umsetzungen von Molybdän-Arsen-Tetrahedranen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Marc Gorzelli, Bernard Nuber und Manfred L. Ziegler †

*Anorg. Chem. Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Dezember 1991)

Abstract

By co-photolysis of $(\mu_3\text{-As})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{H}$ (**1a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**1b**)) with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**) the clusters $(\mu_4\text{-As})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{Fe}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_{17}$ ($\text{R} = \text{H}$ (**3a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**3b**)), $(\mu_4\text{-As})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{FeMo}_3(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = \text{H}$ (**4a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**4b**)) and $(\mu_4\text{-As})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{R} = \text{H}$ (**5a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**5b**)) were synthesized. Thermal reaction of $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**6a**) with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) or $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**) yields the complex $(\mu_4\text{-As})_2\text{Cp}_2\text{Fe}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_{15}$ (**8**) having the structure of a square pyramid. Co-photolysis of $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**6b**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) leads to the cluster $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{17}$ (**9**) with a $\mu_3\text{-As}$ moiety. X-ray diffraction studies of **3a**, **5b**, **8** and **9** are described.

Zusammenfassung

Durch Kophotolyse von $(\mu_3\text{-As})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ ($\text{R} = \text{H}$ (**1a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**1b**)) mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**) wurden die Verbindungen $(\mu_4\text{-As})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{Fe}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_{17}$ ($\text{R} = \text{H}$ (**3a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**3b**)), $(\mu_4\text{-As})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{FeMo}_3(\text{CO})_{10}$ ($\text{R} = \text{H}$ (**4a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**4b**)) und $(\mu_4\text{-As})(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{R} = \text{H}$ (**5a**), $\text{R} = \text{Me}$ (**5b**)) erhalten. Die thermische Umsetzung von $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (**6a**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**) führt zu dem Komplex $(\mu_4\text{-As})_2\text{Cp}_2\text{Fe}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_{15}$ (**8**) mit der Grundstruktur einer quadratischen Pyramide. Die Kophotolyse von $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**6b**) ($\text{Cp}' = \text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) führt zu dem Cluster $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{17}$ (**9**), der einfünfach koordiniertes Arsenatom enthält. Von **3a**, **5b**, **8** und **9** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Einleitung

Die große Reaktionsfähigkeit des Clusters $(\mu_3\text{-As})\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1a**) [1] wurde bereits mehrfach diskutiert [2]. Bei den Umsetzungen von **1a** mit reaktiven Organometallfragmenten konnten Cluster verschiedener Geometrien (Tetraeder-, Bitetraeder-, Spiro-, "butterfly"-Geometrie, u.v.a.) synthetisiert werden [2].

Correspondence to: Prof. Dr. Gottfried Huttner, Anorg. Chem. Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg, Deutschland.

† Verstorben am 30. April 1991.

Auch die Reaktion von $(\mu_3\text{-As})\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1a**) und der homologen Wolframverbindung $(\mu_3\text{-As})\text{Cp}_3\text{W}_3(\text{CO})_6$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) wurde bereits beschrieben [2a,3]. Hierbei werden ausschließlich Tetrahedrane mit zentralem MFe_2As - und M_2FeAs -Gerüst ($\text{M} = \text{Mo}$ oder W) erhalten.

Wir berichten nun über die Umsetzungen von **1a** und **1b** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**), die zu völlig anderen Produkten führen. Durch Anlagerung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_4$ an das Arsenatom der Ausgangsverbindung entstehen die Lewis-Säure-Base-Addukte **3a/b** und **4a/b**, während Verbindung **5a/b** formal durch Austausch von Clusterbausteinen gebildet wird. Umsetzungen von Eisencarbonylen mit $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**6a**) wurden bisher noch nicht durchgeführt. Hier diskutieren wir die thermische Umsetzung von **6a** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**), die den Komplex $(\mu_4\text{-As})_2\text{Cp}'_2\text{Fe}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_{15}$ (**8**) liefert. Das Fe_3Mo_2 -Fragment von **8** bildet eine quadratische Pyramide. Hingegen führt die photochemische Reaktion von $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**6b**) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) zu dem Komplex $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{17}$ (**9**), der ein fünffach koordiniertes Arsenatom neben einem vierfachkoordinierten Arsenatom aufweist.

Alle Produkte wurden spektroskopisch charakterisiert (IR, NMR, MS); **3a**, **5b**, **8** und **9a** wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

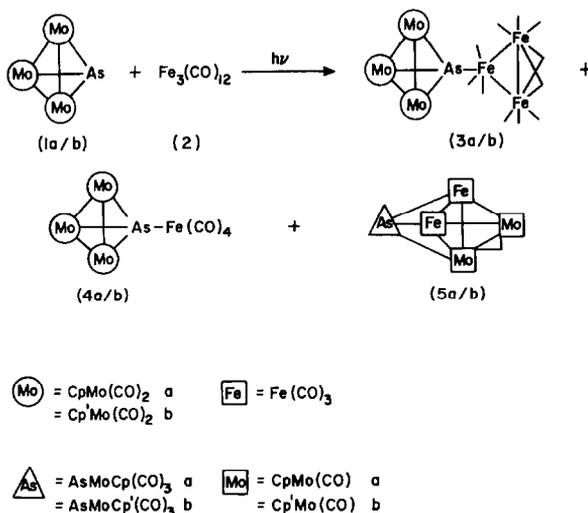
Ergebnisse und Diskussion

*Kophotolyse von $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1a**) bzw. $\mu_3\text{-AsCp}'_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1b**) mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**)*

Wie wir bereits früher zeigen konnten, entsteht bei der thermischen Reaktion von $(\mu_3\text{-As})\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1a**) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ der Hydridocluster $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-H})]\text{As}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$, der als zentrale Baugruppe ein Fe_2MoAs -Tetrahedrangerüst enthält. Zusätzlich ist am Arsen ein $\text{CpMo}(\text{CO})_3$ -Fragment koordiniert [2a]. Hingegen führt die Reaktion von $(\mu_3\text{-As})\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1a**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) zur Bildung des Tetrahedrans $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-CO})_3\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[\mu_3\text{-AsMoCp}(\text{CO})_3]$. Hier besteht das Grundgerüst aus einer Mo_2FeAs -Einheit, wobei zusätzlich am Arsen ein $\text{CpMo}(\text{CO})_3$ -Fragment angelagert ist. Während bei den Reaktionen von **1a** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und **2** durch Austausch von Clusterbausteinen (Mo -Fragment gegen Fe -Fragment) wiederum Tetrahedrane erhalten werden, werden bei der Kophotolyse von **1a/b** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**) völlig andere Produkte gebildet (Schema 1).

Durch Anlagerung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ an das Arsenatom des Ausgangstetrahedrans entsteht der Komplex **3a/b**, durch Anlagerung eines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmentes, das durch photolytisch bedingten Zerfall von **2** entsteht, wird **4a/b** gebildet. In diesen Verbindungen liegt die Mo_3As -Einheit der Ausgangsverbindung **1a/b** nahezu unverändert vor. Zusätzlich erfolgt die Bildung von **5a/b**, die formal als Addition eines $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Fragmentes an das "geöffnete" Mo_3As -Tetrahedrangerüst betrachtet werden kann.

Die Produkte **3a/b**–**5a/b** wurden spektroskopisch (IR, NMR, MS) und elementaranalytisch charakterisiert; zusätzlich wurden an **3a**, **4a** und **5b** Röntgenstrukturanalysen ausgeführt. **3a** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Moleküldarstellung von **3a** zeigt Fig. 1. Das Grundgerüst von **3a** besteht aus einem Mo_3As -Tetraeder an dessen Arsenatom ein $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ -Dreiring koordiniert ist. Aufgrund einer statistischen Verteilung (2/1) der drei Molybdänatome samt ihrer



Schema 1.

Liganden konnte die Struktur nicht verfeinert werden. Deshalb werden keine Standardabweichungen mitgeteilt.

Die Gerüstgeometrie ist dennoch eindeutig festgelegt. Die gefundenen Abstände und Winkel belegen durch Vergleich mit bekannten Strukturdaten die Richtigkeit des getroffenen Lösungsansatzes. Im folgenden soll der Mo(4)–Mo(5)–Mo(6)-Dreiring diskutiert werden; er nimmt 2/3 der Molybdänpositionen ein. Die Bindungsabstände und -winkel des Mo₃As-Tetrahedrans sind vergleichbar mit

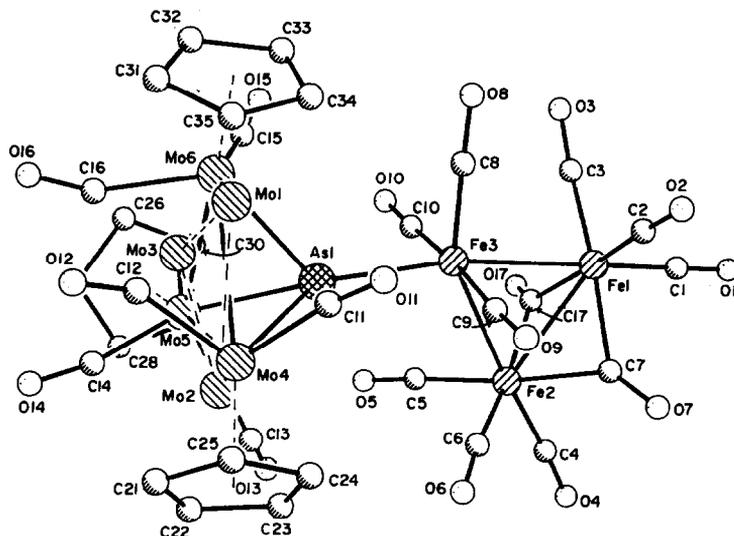


Fig. 1. Molekularstellung von 3a. Die Cp₃Mo₃(CO)₆-Einheit besetzt statistisch (2/1) zwei Lagen; die Ligandenperipherie ist für Mo(4, 5 und 6) angegeben, für Mo(1, 2 und 3) sind nur die Mo-Lagen wiedergegeben.

denen des unsubstituierten Tetrahedrans **1a** [2a]. Die Struktur des Eisendreiringes in **3a** entspricht mit Fe–Fe-Abständen von 255.7 bis 269.2 pm (vgl. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: 255.8(1) bis 268.3(2) pm) und Bindungswinkeln von 56.3 bis 62.5° (vgl. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: 57.0(0) bis 61.4(0)°), wie auch mit den beiden μ_2 -verbrückenden CO-Gruppen im wesentlichen der des Edukts $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**). Die terminalen Fe–C(CO)-Abstände liegen mit 174.7 bis 186.6 pm im Erwartungsbereich [4,5]. Zwei Carbonylgruppen zwischen Fe(1) und Fe(2) sind μ_2 -verbrückend ($\nu(\text{CO})$ 1817 cm^{-1}) mit Fe–C(CO)-Abständen zwischen 187.0 und 198.4 pm (vgl. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: 193(2) bis 221(3) pm [5a,5b]). Der Fe–As-Bindungsabstand liegt mit 242.0 pm in dem Bereich, der auch für vergleichbare Verbindungen beobachtet wurde [3].

Versuche, an Einkristallen von **4a** eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen, schlugen fehl, da sich die Verbindung bei der Messung der Reflexintensitäten zersetzte. Der unter diesen Bedingungen erhaltene Datensatz (Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: $P1$; Gitterkonstanten (pm; °): 911.4(2), 963.2(3), 1740.0(6); 101.6(0), 93.5(0), 112.3(0); Volumen: 1368.3 pm^3) erlaubte lediglich eine Bestimmung des Metallgerüsts. Demnach bildet ein Mo_3As -Tetrahedran das Grundgerüst, wobei am Arsen zusätzlich ein Eisenfragment koordiniert ist. In Kombination mit der spektroskopischen Untersuchung von **4a/b** erscheint so der in Schema 1 gezeigte Strukturvorschlag plausibel.

5b kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). In Tab. 1 sind die Ortsparameter und thermischen Parameter zusammengefaßt, in Tab. 2 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel gegeben. Die Wadeschen Clusterregeln [6] ermöglichen eine zutreffende Beschreibung von **5b** als *closo*-Cluster ($2n + 2$ Gerüstbindungselektronen, $n = 5$). Demnach entspricht das $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{As}$ -Grundgerüst von **5b** einer trigonalen Bipyramide, wobei zusätzlich ein $\text{CpMo}(\text{CO})_3$ -Fragment am Arsen koordiniert ist (Fig. 2).

Sämtliche bindenden Metallabstände in **5b** liegen im Einfachbindungsbereich [2a,4]. Die Mo-Atome des $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{As}$ -Clusters weisen neben einem Cp'-Liganden je eine terminale (C(1)O(1), C(3)O(3)) sowie eine semi-verbrückende (C(2)O(2)) Carbonylgruppe auf. Die Abstände Mo–C(Cp') (im Mittel 230(2) bzw. 234(1) pm) sind im gleichen Bereich wie bei ähnlich gebauten Verbindungen (230 bis 235 pm) [2a]. Die terminalen Mo–C(CO)-Abstände liegen zwischen 193.5(17) und 200.0(13) pm [vgl. 2a], während die Mo–C-Abstände der semi-verbrückenden Carbonylgruppe 198.3(13) (Mo(1)–C(2)) und 241.5(15) pm (Mo(2)–C(2)) betragen. Der Asymmetriefaktor α beträgt für diese Carbonylgruppe 0.22. Für semi-verbrückende CO-Gruppen sollte α zwischen 0.1 und 0.5 liegen [7]. Auch die Bindungswinkel Mo(1)–C(2)–O(2) (152.1(12)°) und Mo(2)–C(2)–O(2) (126.0(10)°) sprechen für das Vorliegen einer semi-verbrückenden Carbonylgruppe.

Eine Kante der Dreiecksfläche des trigonal-bipyramidalen $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{As}$ -Gerüsts bildet ein $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Fragment. Die Fe–C(CO)-Abstände liegen zwischen 173.6(16) und 180.4(17) pm. Bei vergleichbaren Verbindungen wurden Fe–C(CO)-Abstände zwischen 170(3) und 192(4) pm beobachtet [4].

*Thermische Reaktion von $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**6a**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**)*

Die thermische Reaktion von $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (**6a**) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (**7**) bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**) in Toluol führt in guter Ausbeute zu dem Cluster ($\mu_4\text{-As}$) $_2\text{Cp}_2\text{Fe}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_{15}$ (**8**) (Schema 2). **8** wurde spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

Tabelle 1

Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von $\mu_4\text{-AsCp}'_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3(\text{CO})_{12}$ (**5b**)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	6393(1)	3612(1)	6950(1)	36(1)
Mo(2)	6977(1)	2045(1)	6266(1)	32(1)
Mo(3)	10166(1)	2249(1)	5085(1)	49(1)
As(1)	8654(1)	2661(1)	5824(1)	34(1)
Fe(1)	8932(2)	3368(1)	6826(1)	41(1)
Fe(2)	7134(2)	3786(1)	5787(1)	34(1)
C(1)	6908(13)	2703(10)	7663(6)	49(6)
O(1)	7128(11)	2226(7)	8095(5)	79(5)
C(2)	5132(14)	2723(9)	6489(6)	48(6)
O(2)	4091(9)	2429(7)	6332(5)	67(5)
C(3)	5911(13)	2194(9)	5374(7)	50(6)
O(3)	5264(10)	2122(7)	4847(5)	79(5)
C(4)	10246(15)	4020(11)	6712(7)	64(7)
O(4)	11101(10)	4407(9)	6665(6)	111(7)
C(5)	9766(16)	2474(12)	7257(7)	71(8)
O(5)	10355(12)	1885(9)	7549(6)	114(7)
C(6)	8874(13)	3994(10)	7532(7)	55(6)
O(6)	9134(10)	4346(7)	8039(5)	78(5)
C(7)	5490(14)	4006(9)	5565(6)	43(6)
O(7)	4437(9)	4157(7)	5337(5)	64(5)
C(8)	7209(13)	3987(9)	4975(7)	53(6)
O(8)	7175(11)	4143(8)	4436(5)	93(6)
C(9)	7732(13)	4823(11)	6135(7)	53(7)
O(9)	8027(10)	5566(7)	6301(5)	74(5)
C(10)	8501(17)	1702(10)	4657(7)	66(8)
O(10)	7581(11)	1369(8)	4377(5)	100(6)
C(11)	10624(16)	1070(11)	4830(9)	85(9)
O(11)	10967(13)	371(8)	4685(7)	140(9)
C(12)	10973(15)	1698(12)	5936(9)	77(9)
O(12)	11525(11)	1393(10)	6425(6)	132(8)
C(21)	5011(16)	4051(10)	7537(8)	60(7)
C(22)	6194(15)	4470(10)	7828(7)	54(7)
C(23)	6463(13)	5085(9)	7379(7)	49(6)
C(24)	5468(14)	5068(9)	6828(7)	48(7)
C(25)	4549(13)	4444(10)	6905(7)	49(6)
C(26)	4251(14)	3432(10)	7864(7)	87(8)
C(27)	5914(15)	672(9)	6173(7)	49(7)
C(28)	6997(14)	557(8)	5976(7)	47(6)
C(29)	8056(14)	684(8)	6505(7)	52(6)
C(30)	7628(16)	891(9)	7053(7)	58(7)
C(31)	6294(15)	881(8)	6839(7)	45(6)
C(32)	4582(14)	484(9)	5797(7)	70(8)
C(33)	11353(17)	2767(10)	4410(9)	55(7)
C(34)	10216(20)	3182(14)	4214(9)	96(10)
C(35)	10101(22)	3738(17)	4764(17)	178(21)
C(36)	11209(32)	3591(14)	5172(14)	165(22)
C(37)	11943(19)	2988(16)	5010(11)	128(12)
C(38)	11993(19)	2191(13)	4008(11)	218(19)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von μ_4 -AsCp $'_3$ Fe $_2$ Mo $_3$ (CO) $_{12}$ (**5b**)

Mo(1)–Mo(2)	290.0(2)	Mo(1)–Fe(1)	289.1(3)	Mo(1)–Fe(2)	280.4(3)
Mo(2)–As(1)	244.8(2)	Mo(2)–Fe(1)	292.9(2)	As(1)–Fe(1)	232.4(2)
As(1)–Fe(2)	234.9(2)	Mo(3)–As(1)	263.1(2)	Fe(1)–Fe(2)	263.5(3)
Mo(2)–Mo(1)–Fe(1)	60.8(1)	Mo(2)–Fe(2)–As(1)	56.0(1)	Mo(2)–Mo(1)–Fe(2)	58.7(1)
Mo(2)–As(1)–Mo(3)	142.5(1)	Mo(1)–Fe(2)–Fe(1)	64.1(1)	Fe(1)–Mo(1)–Fe(2)	55.1(1)
Mo(2)–As(1)–Fe(1)	75.7(1)	Mo(2)–Fe(2)–Fe(1)	65.2(1)	Mo(3)–As(1)–Fe(1)	134.1(1)
As(1)–Fe(2)–Fe(1)	55.2(1)	Mo(2)–As(1)–Fe(2)	71.3(1)	Mo(3)–As(1)–Fe(2)	134.2(1)
Fe(1)–As(1)–Fe(2)	68.6(1)	Mo(1)–Fe(1)–Mo(2)	59.8(1)	Mo(1)–Fe(1)–As(1)	103.6(1)
Mo(2)–Fe(1)–As(1)	54.1(1)	Mo(1)–Mo(2)–As(1)	100.2(1)	Mo(1)–Fe(1)–Fe(2)	60.8(1)
Mo(1)–Mo(2)–Fe(1)	59.5(1)	Mo(2)–Fe(1)–Fe(2)	60.1(1)	As(1)–Mo(2)–Fe(1)	50.2(1)
As(1)–Fe(1)–Fe(2)	56.1(1)	Mo(1)–Mo(2)–Fe(2)	58.9(1)	As(1)–Mo(2)–Fe(2)	52.7(1)
Fe(1)–Mo(2)–Fe(2)	54.7(1)	Mo(1)–Fe(2)–Mo(2)	62.4(1)	Mo(1)–Fe(2)–As(1)	105.6(1)

8 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die Molekülstruktur von **8** (Fig. 3) zeigt, daß das Fe_3As_2 -Grundgerüst eine trigonalen Bipyramide bildet, bei der jedoch eine Fe–Fe-Bindung aufgebrochen ist, so daß die Struktur einer quadratischen Pyramide resultiert. Im Gegensatz zu **8** bildet das Fe_3As_2 -Gerüst der Verbindung $(\mu_3\text{-As})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**10**) eine trigonale Bipyramide [8]. Werden nun dem Fe_3As_2 -Cluster **10** durch Koordination von zwei 17-Elektronenfragmenten ($\text{CpMo}(\text{CO})_3$ in **8**) zwei zusätzliche Gerüsteelektronen geliefert, so erfolgt, wie auch von den Wadeschen Regeln gefordert [6], der Übergang vom *closo*-Typ **10** ($2n + 2$ Gerüsteelektronen) zum *nido*-Cluster **8** ($2n + 4$ Gerüsteelektronen) unter Spaltung einer Metall–Metall-Bindung. Hingegen bewirkt die Anlagerung zweier 16-Elektronen-Fragmente (z.B. $\text{Cr}(\text{CO})_5$ [4]) an die beiden Arsenatome in **10** keine Änderung des Grundgerüsts des Clusters; die *closo*-Struktur bleibt erhalten [4]. Der durch Zufuhr von zwei Elektronen bewirkte Übergang

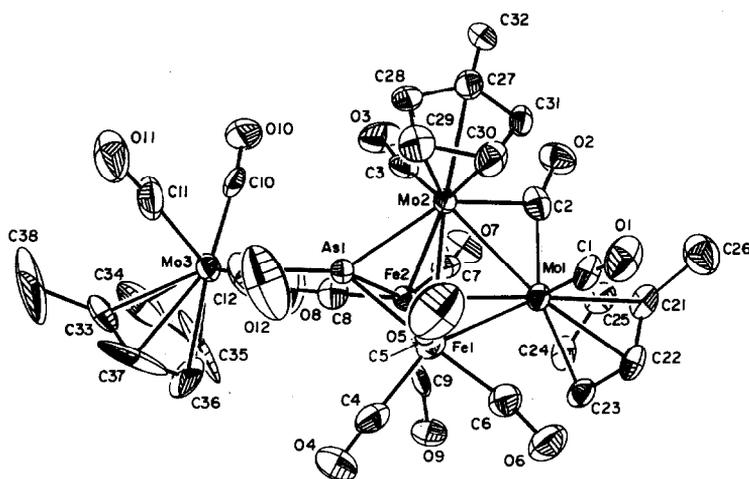
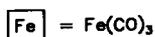
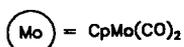
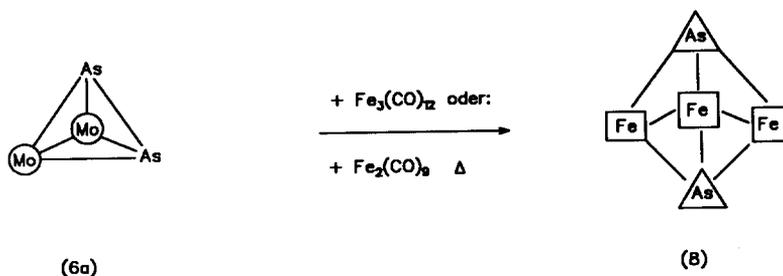


Fig. 2. Moleküldarstellung von **5b**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.



Schema 2.

vom *closo*- zum *nido*-Cluster ist auch für andere Verbindungen bekannt. So besitzt der Komplex $(\mu_3\text{-Bi})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [9] die gleiche Struktur wie **10** (*closo*). Durch die Anlagerung des 18-Elektronen-Fragmentes $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ an ein Bismutatom werden zusätzlich zwei Gerüstelektronen geliefert und unter Spaltung einer Fe–Fe-Bindung der *nido*-Cluster gebildet [10].

Die Mo–As-Abstände (267.6(1) pm) und die Fe–As-Abstände (234.8(1) bis 237.8(1) pm) bei **8** liegen im Einfachbindungsbereich [2a,8]. Auch die Bindungslängen Fe(1)–Fe(2) und Fe(1)–Fe(3) liegen im Einfachbindungsbereich (275.0(2) und 272.6(2) pm) [4,8], während der Abstand Fe(2)–Fe(3) (366.4(2) pm) zu groß für eine Fe–Fe-Bindung ist [4]. Jedes Fe-Atom besitzt drei terminale CO-Liganden (Fe–C-Abstände 174.0(8) bis 178.4(9) pm) [4], jedes Mo-Atom einen Cp-Liganden

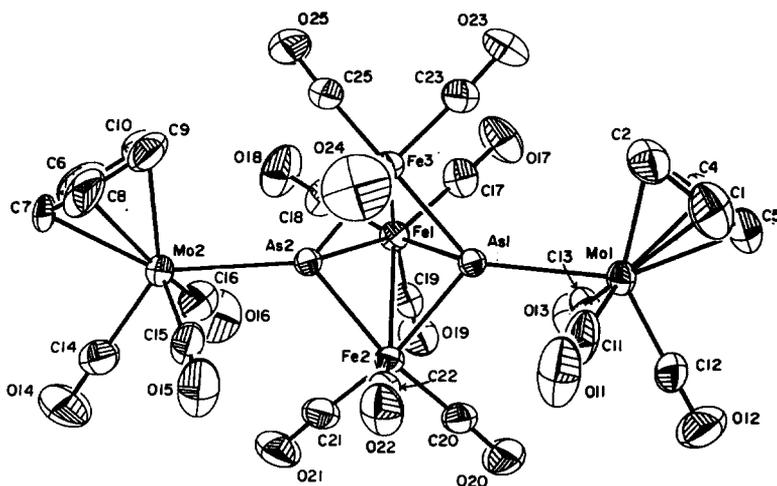


Fig. 3. Molekularstellung von **8**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 3

Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von $(\mu_4\text{-As})_2\text{Cp}_2\text{Fe}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_{15}$ (8)

Atom	x	y	z	U_{eq}
As(1)	3676(1)	4202(1)	1981(1)	35(1)
As(2)	3600(1)	5951(1)	3128(1)	35(1)
Mo(1)	3692(1)	2417(1)	1024(1)	43(1)
Mo(2)	3570(1)	7328(1)	4249(1)	42(1)
Fe(1)	2961(1)	6198(1)	1974(1)	41(1)
Fe(2)	2780(1)	4125(1)	2784(1)	39(1)
Fe(3)	4633(1)	5823(1)	2436(1)	42(1)
C(1)	4879(7)	1669(11)	663(6)	93(5)
C(2)	5000(6)	2973(11)	806(5)	79(5)
C(3)	4404(6)	3685(9)	355(5)	67(4)
C(4)	3927(5)	2779(11)	-71(4)	72(4)
C(5)	4201(7)	1563(11)	108(6)	84(5)
C(6)	3872(7)	9487(9)	4410(8)	103(6)
C(7)	4222(9)	8847(13)	5002(6)	114(7)
C(8)	4841(8)	8066(11)	4854(6)	98(5)
C(9)	4882(6)	8180(9)	4185(6)	75(4)
C(10)	4280(7)	9082(9)	3916(5)	73(4)
C(11)	4009(7)	1579(8)	1919(5)	84(5)
O(11)	4235(6)	1082(6)	2429(3)	132(4)
C(12)	2933(6)	935(9)	907(4)	74(4)
O(12)	2485(5)	60(7)	824(4)	122(4)
C(13)	2570(5)	3243(8)	817(4)	50(3)
O(13)	1926(3)	3719(6)	639(3)	76(3)
C(14)	2808(7)	7122(10)	4905(6)	86(5)
O(14)	2372(5)	7005(9)	5281(5)	143(5)
C(15)	3758(6)	5527(8)	4558(4)	65(4)
O(15)	3877(5)	4521(6)	4781(3)	110(4)
C(16)	2448(6)	7554(9)	3678(5)	71(4)
O(16)	1794(4)	7742(8)	3367(4)	114(4)
C(17)	3165(5)	6396(8)	1143(4)	60(3)
O(17)	3292(4)	6571(7)	603(3)	98(3)
C(18)	2854(6)	7845(8)	2181(4)	65(4)
O(18)	2789(5)	8923(6)	2294(3)	109(4)
C(19)	1883(5)	5841(8)	1173(4)	53(3)
O(19)	1170(3)	5679(6)	1595(3)	80(3)
C(20)	2101(5)	2952(8)	2329(4)	59(3)
O(20)	1685(4)	2144(6)	2060(3)	93(3)
C(21)	2034(5)	4529(8)	3299(4)	61(4)
O(21)	1568(4)	4737(7)	3655(4)	92(3)
C(22)	3451(5)	3116(7)	3326(4)	51(3)
O(22)	3892(4)	2421(6)	3677(3)	82(3)
C(23)	5169(6)	5795(10)	1750(5)	78(4)
O(23)	5571(5)	5787(8)	1329(4)	124(4)
C(24)	5353(5)	5006(9)	3058(5)	67(4)
O(24)	5821(4)	4455(8)	3457(4)	124(4)
C(25)	4920(5)	7475(9)	2548(4)	63(4)
O(25)	5108(5)	8536(6)	2586(4)	99(3)

sowie drei terminale CO-Gruppen. Die Abstände Mo–C(CO) (196.1(10) bis 198.7(8) pm) und Mo–C(Cp) (im Mittel 232.5(10) bzw. 231.7(10) pm) liegen im Erwartungsbereich (230 bis 235 pm) [2a].

Tabelle 4

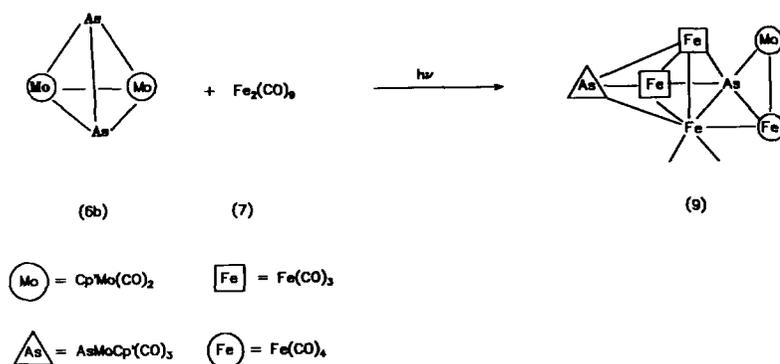
Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^{\circ}$) von $(\mu_4\text{-As})_2\text{Cp}'_2\text{Fe}_3\text{Mo}_2(\text{CO})_{15}$ (8)

As(1)–Mo(1)	267.6(1)	As(1)–Fe(1)	237.8(1)	As(1)–Fe(2)	236.3(2)
As(1)–Fe(3)	235.9(1)	As(2)–Mo(2)	267.6(1)	As(2)–Fe(1)	236.8(1)
As(2)–Fe(2)	234.8(1)	Fe(1)–Fe(2)	275.0(2)	As(2)–Fe(3)	237.1(2)
Fe(1)–Fe(3)	272.6(2)				
Mo(1)–As(1)–Fe(1)	132.3(1)	As(1)–Fe(3)–Fe(1)	55.2(1)	Mo(1)–As(1)–Fe(2)	123.8(1)
As(2)–Fe(3)–Fe(1)	54.8(1)	Fe(1)–As(1)–Fe(2)	70.9(1)	Mo(1)–As(1)–Fe(3)	132.9(1)
Fe(1)–As(1)–Fe(3)	70.3(1)	Fe(2)–As(1)–Fe(3)	101.8(1)	Mo(2)–As(2)–Fe(1)	133.7(1)
Mo(2)–As(2)–Fe(2)	125.6(1)	Fe(1)–As(2)–Fe(2)	71.3(1)	Mo(2)–As(2)–Fe(3)	130.4(1)
Fe(1)–As(2)–Fe(3)	70.2(1)	Fe(2)–As(2)–Fe(3)	101.9(1)	As(1)–Fe(2)–As(2)	77.7(1)
As(1)–Fe(2)–Fe(1)	54.8(1)	As(2)–Fe(2)–Fe(1)	54.7(1)	As(1)–Fe(1)–As(2)	77.0(1)
As(1)–Fe(1)–Fe(2)	54.3(1)	As(2)–Fe(1)–Fe(2)	54.0(1)	As(1)–Fe(1)–Fe(3)	54.6(1)
As(2)–Fe(1)–Fe(3)	54.9(1)	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	84.0(1)	C(21)–Fe(2)–C(22)	101.2(4)
As(1)–Fe(3)–As(2)	77.3(1)				

Kophotolyse von $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ (6b) mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (7)

Bei der Kophotolyse von **6b** mit **7** entsteht der Cluster $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{17}$ (**9**) (Schema 3). **9** wurde spektroskopisch (IR, NMR, MS) und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. In Tab. 5 sind die Ortsparameter und thermischen Parameter zusammengefaßt, in Tab. 6 sind ausgewählte Bindungsabstände und -winkel gegeben. Die Röntgenstrukturanalyse (Fig. 4) zeigt, daß das Fe_3As_2 -Grundgerüst von **9** eine trigonale Bipyramide bildet. An As(1) ist zusätzlich ein $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_3$ -Fragment, an As(2) ein $\text{Cp}'\text{Mo}(\text{CO})_2$ - und ein $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment koordiniert. Die beiden letztgenannten Fragmente sind untereinander durch eine Einfachbindung verknüpft. Zusätzlich ist das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment an eine $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe des zentralen $\text{Fe}_3(\text{CO})_8$ -Rings gebunden.

9 erfüllt die 18-Valenzelektronenregel. Alle bindenden Metall–Metall-Abstände liegen im Einfachbindungsbereich. Die Fe–Fe-Abstände (266.7(3) bis 278.9(4) pm) sind denen in $\text{CpMnFe}_5(\text{CO})_{18}\text{P}_2$ (**11**) vergleichbar [4]. Die Fe–As-Abstände (221.5(3) bis 254.1(3) pm [2a,3,11]) und Mo–As-Abstände (241.1(3) und 259.1(3) pm [2a]) liegen im gleichen Bereich wie bei ähnlich gebauten Verbindungen.



Schema 3.

Tabelle 5

Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{17}$ (9)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mo(1)	5463(1)	1416(1)	8802(1)	39(1)
C(21)	6881(7)	1487(11)	9714(7)	54(6)
C(22)	6605(8)	339(11)	9552(7)	58(7)
C(23)	6491(8)	125(11)	8844(8)	65(7)
C(24)	6649(7)	1119(13)	8539(7)	63(7)
C(25)	6884(7)	1968(10)	9085(7)	54(6)
Mo(2)	4139(1)	7572(1)	6362(1)	39(1)
C(26)	3556(9)	8544(15)	5249(7)	70(7)
C(27)	3018(9)	8681(14)	5621(7)	76(8)
C(28)	2721(8)	7592(17)	5688(7)	79(8)
C(29)	3034(9)	6761(14)	5369(7)	77(8)
C(30)	3573(9)	7347(15)	5096(6)	78(8)
C(31)	7162(8)	2052(11)	10431(6)	83(8)
C(32)	3937(9)	9475(13)	5000(7)	125(11)
As(2)	4586(1)	5852(1)	7117(1)	32(1)
As(1)	5084(1)	3348(1)	8124(1)	35(1)
Fe(1)	3844(1)	4161(2)	7258(1)	38(1)
Fe(2)	4970(1)	5309(1)	8365(1)	36(1)
Fe(3)	5540(1)	4337(1)	7412(1)	36(1)
Fe(4)	5620(1)	6074(2)	6498(1)	41(1)
C(1)	4596(7)	1019(10)	7828(6)	48(6)
O(1)	4098(5)	808(8)	7263(4)	73(5)
C(2)	4736(8)	251(11)	9031(6)	55(6)
O(2)	4334(6)	-410(8)	9170(5)	80(5)
C(3)	4973(8)	2319(11)	9382(6)	59(7)
O(3)	4690(7)	2815(9)	9729(5)	99(6)
C(4)	3819(8)	8019(10)	7157(7)	53(6)
O(4)	3596(6)	8296(8)	7600(5)	83(6)
C(5)	5017(9)	8730(11)	6759(7)	60(7)
O(5)	5507(6)	9477(8)	6988(5)	85(6)
C(6)	2942(8)	5118(11)	6924(7)	56(7)
O(6)	2350(5)	5669(9)	6745(5)	90(5)
C(7)	3300(7)	3217(10)	7628(7)	49(6)
O(7)	2938(5)	2618(8)	7853(5)	81(5)
C(8)	3670(7)	3323(11)	6474(6)	52(6)
O(8)	3559(6)	2772(9)	5981(4)	86(5)
C(9)	5237(8)	6745(11)	8499(6)	52(6)
O(9)	5473(6)	7679(8)	8644(5)	78(5)
C(10)	4078(9)	5448(11)	8587(6)	66(7)
O(10)	3481(7)	5553(10)	8726(6)	125(7)
C(11)	5782(9)	4914(10)	9201(7)	60(7)
O(11)	6312(7)	4731(9)	9744(5)	124(6)
C(12)	6606(8)	4550(10)	7987(6)	46(6)
O(12)	7318(5)	4612(7)	8405(4)	66(4)
C(13)	5682(7)	3212(11)	6891(6)	51(6)
O(13)	5779(6)	2427(8)	6577(5)	85(6)
C(14)	5627(7)	7177(10)	5891(6)	47(6)
O(14)	5698(5)	7840(7)	5499(4)	74(5)
C(15)	6502(8)	5175(11)	6501(6)	55(6)
O(15)	7048(6)	4667(8)	6484(5)	84(6)
C(16)	6299(8)	6866(12)	7313(7)	55(7)
O(16)	6731(5)	7355(8)	7797(4)	72(5)
C(17)	4842(8)	5191(10)	5810(6)	45(6)
O(17)	4351(6)	4625(8)	5371(4)	76(5)

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von $\text{As}_2\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{17}$ (9)

Fe(3)–Fe(4)	278.9(4)	Mo(2)–As(2)	246.1(3)	Mo(2)–Fe(4)	298.5(4)
Mo(1)–As(1)	259.1(3)	As(2)–Fe(1)	242.0(3)	As(2)–Fe(2)	243.6(3)
As(2)–Fe(3)	231.3(3)	As(2)–Fe(4)	254.1(3)	As(1)–Fe(1)	234.5(3)
As(1)–Fe(2)	236.9(3)	As(1)–Fe(3)	221.5(3)	Fe(1)–Fe(2)	266.7(3)
Fe(1)–Fe(3)	277.5(4)				
Mo(2)–Fe(4)–As(2)	52.1(1)	As(2)–Mo(2)–Fe(4)	54.6(1)	As(2)–Fe(2)–As(1)	92.8(1)
Mo(2)–Fe(4)–Fe(3)	103.3(1)	As(2)–Fe(2)–Fe(1)	56.4(1)	As(2)–Fe(4)–Fe(3)	51.2(1)
As(1)–Fe(2)–Fe(1)	55.1(1)	As(2)–Fe(2)–Fe(3)	52.9(1)	As(1)–Fe(2)–Fe(3)	50.9(1)
Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	61.9(1)	Mo(2)–As(2)–Fe(1)	134.0(1)	Mo(2)–As(2)–Fe(2)	138.6(1)
Fe(1)–As(2)–Fe(2)	66.6(1)	Mo(2)–As(2)–Fe(3)	143.1(1)	Fe(1)–As(2)–Fe(3)	71.7(1)
Fe(2)–As(2)–Fe(3)	70.0(1)	Mo(2)–As(2)–Fe(4)	73.3(1)	Fe(1)–As(2)–Fe(4)	129.3(1)
Fe(2)–As(2)–Fe(4)	125.9(1)	Fe(3)–As(2)–Fe(4)	70.0(1)	Mo(1)–As(1)–Fe(1)	135.5(1)
Mo(1)–As(1)–Fe(2)	139.3(1)	Fe(1)–As(1)–Fe(2)	68.9(1)	Mo(1)–As(1)–Fe(3)	136.4(1)
Fe(1)–As(1)–Fe(3)	74.9(1)	Fe(2)–As(1)–Fe(3)	72.9(1)	As(2)–Fe(3)–As(1)	100.4(1)
As(2)–Fe(1)–As(1)	93.8(1)	As(2)–Fe(3)–Fe(1)	55.9(1)	As(2)–Fe(1)–Fe(2)	57.0(1)
As(1)–Fe(3)–Fe(1)	54.7(1)	As(1)–Fe(1)–Fe(2)	56.0(1)	As(2)–Fe(3)–Fe(2)	57.1(1)
As(2)–Fe(1)–Fe(3)	52.3(1)	As(1)–Fe(3)–Fe(2)	56.1(1)	As(1)–Fe(1)–Fe(3)	50.4(1)
Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	58.0(1)	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	60.1(1)	As(2)–Fe(3)–Fe(4)	58.9(1)
As(1)–Fe(3)–Fe(4)	159.2(1)	Fe(1)–Fe(3)–Fe(4)	107.4(1)	Fe(2)–Fe(3)–Fe(4)	106.9(1)

Zwei Beispiele für mit 9 vergleichbare Verbindungen, die einen $\mu_5\text{-P}$ - bzw. Quasi- $\mu_5\text{-P}$ -Liganden aufweisen, sind literaturbekannt [4,12]. Der von Huttner *et al.* synthetisierte Cluster $\text{CpMnFe}_5(\text{CO})_{18}\text{P}_2$ (11) [4] weist ein vergleichbares Grundgerüst und die gleiche Gesamtelektronenzahl wie 9 auf, auch wenn einige Positionen von unterschiedlichen Atomen besetzt werden. 9 und 11 enthalten je eine Arsen–Eisen- bzw. Phosphor–Eisen-Bindung mehr, als zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in diesen Clustern nötig wäre. Der entsprechende Phosphor–Eisen-Abstand ist zwar um etwa 25 pm länger als die anderen Phosphor–Eisen-Abstände in 11, er liegt aber sicher im bindenden Bereich [4]. Bei den

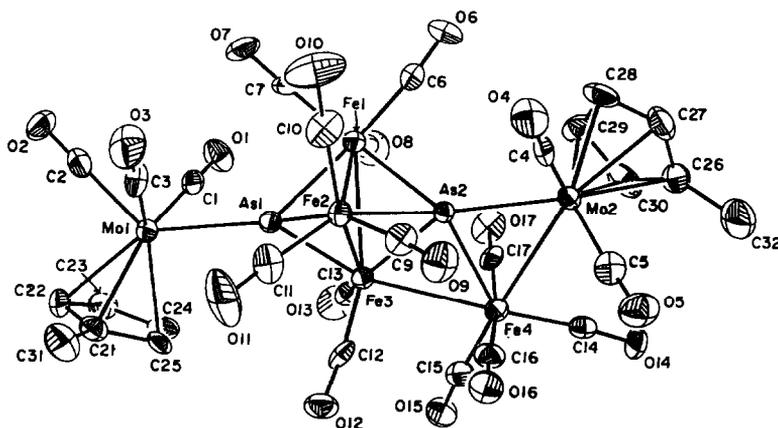


Fig. 4. Molekularstruktur von 9. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

beobachteten Komplexen mit μ_5 -P-Liganden liegen vier Phosphor-Metall-Abstände im Bereich von Einfachbindungen. Der fünfte Metall-Phosphor-Abstand ist hingegen geringfügig größer als die Summe der Kovalenzradien beider Atome [3,12]. Auch in **9** weist der μ_5 -As-Ligand unterschiedliche Fe-As-Bindungslängen auf. So sind die Abstände vom As(2) zu den Fe-Atomen des zentralen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ -Rings mit 231.3(3) bis 243.6(3) pm um im Mittel 15 pm kürzer als der entsprechende As-Fe(CO)₄-Abstand (As(2)-Fe(4) 254.1(3) pm). Für den Elektronenhaushalt ist die As(2)-Fe(4) Bindung im Rahmen der üblichen Zählregeln nicht erforderlich. Im Rahmen dieser einfachen Modelle stört sie jedoch nicht, da das Arsenatom, wie auch das Phosphoratom in den zuvor genannten Verbindungen, auf jeden Fall mit allen fünf Elektronen am Elektronenhaushalt des Clusters beteiligt ist [4].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung argongesättigter, wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt (Schlenkrohrtechnik [13,14]). Die Photolysereaktionen wurden in einer "falling-film" Tauchlampenapparatur mit Innenkühlung und Außenkühlmantel durchgeführt [15]. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte säulenchromatographisch (Mitteldrucksäule der Firma Büchi (460/32 mm) mit Kühlmantel, stationäre Phase: Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm) der Firma Merck). Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden auf einem Schmelztisch mit Monoskop VS der Firma Hans Bock ermittelt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer 983 registriert. Die Proben für ¹H-NMR-Spektren wurden unter Argon abgefüllt; das Lösungsmittel diente als Bezug (Bruker WH 300, 300 MHz). Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an dem Gerät Finnigan MAT 8200. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts Heidelberg ausgeführt.

1. Kophotolyse von $(\mu_3\text{-As})\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1a**) mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**); Darstellung von $(\mu_4\text{-As})\text{Cp}_3\text{Fe}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_{17}$ (**3a**), $(\mu_4\text{-As})\text{Cp}_3\text{FeMo}_3(\text{CO})_{10}$ (**4a**) und $(\mu_4\text{-As})\text{Cp}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3(\text{CO})_{12}$ (**5a**)

0.5 g (0.69 mmol) $(\mu_3\text{-As})\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1a**) werden mit 1 g (1.98 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**) in 250 ml THF kophotolysiert. Nach 4 h bei -10°C wird die Photolyse abgebrochen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird im 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine gekühlte MPLC-Säule (-20°C) chromatographiert. Hexan/ CH_2Cl_2 (3/1) eluiert dunkelgrünes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (**2**). Danach erhält man mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) braunes **3a**. Hexan/ CH_2Cl_2 (1/2) eluiert grünes **4a**. Mit CH_2Cl_2 /THF (1/1) erhält man rotbraunes **5a**. **3a**, **4a** und **5a** können durch Umkristallisieren aus Hexan/ CH_2Cl_2 (2/1) in Form von braunen Kristallen erhalten werden. Da von **5a** keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle erhalten werden konnten, wurde die Cp'-substituierte Verbindung $(\mu_4\text{-As})\text{Cp}'_3\text{Fe}_2\text{Mo}_3(\text{CO})_{12}$ (**5b**) hergestellt und röntgenstrukturanalytisch untersucht (siehe 2.).

$(\mu_4\text{-As})\text{Cp}_3\text{Fe}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_{17}$ (**3a**). Ausbeute: 45 mg (5% bez. **1a**); Fp. $> 320^\circ\text{C}$; EI-MS: 726 ($\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{AsMo}_3\text{O}_6$); IR (KBr, cm^{-1}): 2032st, 2001m, 1985st, 1934vst, 1902st, 1885st, 1866st, 1817m (CO); 834 (CH); ¹H-NMR (CDCl_3 , 298 K, δ/ppm):

5.19 (s). Gef.: C, 31.24; H, 0.92; $C_{32}H_{15}AsFe_3Mo_3O_{17}$ (1201.4) ber.: C, 31.98; H, 1.25%.

$(\mu_4\text{-As})Cp_3FeMo_3(CO)_{10}$ (**4a**). Ausbeute 60 mg (10% bez. **1a**); Fp. 205°C (Zers.); EI-MS: 726 ($C_{21}H_{15}AsMo_3O_6$); IR (KBr, cm^{-1}): 2029st, 1992vst, 1951st, 1916st, 1898st, 1834st (CO); 824 (CH); 1H -NMR ($CDCl_3$, 298 K, δ/ppm): 5.30 (s). Gef.: C, 34.10; H, 2.25; $C_{25}H_{15}AsFeMo_3O_{10}$ (893.8); ber.: C, 33.58; H, 1.67%.

$(\mu_4\text{-As})Cp_3Fe_2Mo_3(CO)_{12}$ (**5a**). Ausbeute: 20 mg (3% bez. **1a**); Fp. 140°C; IR (KBr, cm^{-1}): 2039st, 2001st, 1959vst, 1747m (CO); 834 (CH); 1H -NMR ($CDCl_3$, 298 K, δ/ppm): 5.79, 5.30, 5.00 (je s).

2. Kophotolyse von $(\mu_3\text{-As})Cp'_3Mo_3(CO)_6$ (**1b**) mit $Fe_3(CO)_{12}$ (**2**); Darstellung von $(\mu_4\text{-As})Cp'_3Fe_3Mo_3(CO)_{17}$ (**3b**), $(\mu_4\text{-As})Cp'_3FeMo_3(CO)_{10}$ (**4b**) und $(\mu_4\text{-As})Cp'_3Fe_2Mo_3(CO)_{12}$ (**5b**)

0.5 g (0.65 mmol) $\mu_3\text{-AsCp}'_3Mo_3(CO)_6$ (**1b**) werden mit 1 g (1.98 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ (**2**) kophotolysiert. Die Durchführung und Aufarbeitung erfolgt analog der Vorschrift zur Umsetzung von **1a** mit **2** (siehe 1.). Die Verbindungen **3b**, **4b** wurden durch Spektrenvergleich zu **3a**, **4a** identifiziert.

$(\mu_4\text{-As})Cp'_3Fe_2Mo_3(CO)_{12}$ (**5b**). Ausbeute: 60 mg (8% bez. **1b**); Fp. 147°C; FD-MS: 1048 (M^+); IR (KBr, cm^{-1}): 2029st, 2001st, 1972vst, 1951vst, 1920vst, 1908vst, 1871st, 1736st (CO); 830w, 844w (CH); 1H -NMR ($CDCl_3$, 298 K, δ/ppm): 5.80, 5.29, 5.07 (je s), 2.36, 2.02 (je s). Gef.: C, 33.87; H, 1.61; $C_{30}H_{21}AsFe_2Mo_3O_{12}$ (1047.7) ber.: C, 34.29; H, 2.00%.

3. Thermische Umsetzung von $As_2Cp_2Mo_2(CO)_4$ (**6a**) mit $Fe_2(CO)_9$ (**7**); Darstellung von $(\mu_4\text{-As})_2Cp_2Fe_3Mo_2(CO)_{15}$ (**8**)

Eine Lösung von 0.5 g (0.85 mmol) $As_2Cp_2Mo_2(CO)_4$ (**6a**) wird mit 1 g (2.75 mmol) $Fe_2(CO)_9$ (**7**) in 100 ml Toluol unter Rückfluß gekocht. Nach 2 Tagen wird die Reaktion abgebrochen und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine MPLC-Säule getrennt. Mit Hexan/ CH_2Cl_2 (2/1) erhält man rotes $Cp_2Mo_2(CO)_6$, dann oranges **6a** und **7**. Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) eluiert rotbraunes $(\mu_4\text{-As})_2Cp_2Fe_3Mo_2(CO)_{15}$ (**8**). Dunkelbraune Blättchen können durch Umkristallisieren von **8** aus Hexan/ CH_2Cl_2 (2/1) erhalten werden. Ausbeute: 130 mg (14% bez. **6a**). Fp.: 107°C (Zers.); FD-MS: 1059 (M^+); IR (KBr, cm^{-1}): 2051st, 2015vst, 2003vst, 1987vst, 1951vst, 1923vst (CO); 826m (CH); 1H -NMR ($CDCl_3$, 298 K, δ -Wert/ppm): 5.73 (s). Gef.: C, 28.43; H 1.10; $C_{25}H_{10}As_2Fe_3Mo_2O_{15}$ (1059.4) ber.: C, 28.34; H, 0.94%.

4. Thermische Umsetzung von $As_2Cp_2Mo_2(CO)_4$ (**6a**) mit $Fe_3(CO)_{12}$ (**2**); Darstellung von $(\mu_4\text{-As})_2Cp_2Fe_3Mo_2(CO)_{15}$ (**8**)

0.5 g (0.85 mmol) $As_2Cp_2Mo_2(CO)_4$ (**6a**) und 1 g (1.98 mmol) $Fe_3(CO)_{12}$ (**2**) werden in 100 ml Toluol unter Rückfluß gekocht. Nach einem Tag hat sich **6a** vollständig umgesetzt. Die Reaktion wird abgebrochen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und über eine MPLC-Säule chromatographiert. Mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) wird rotbraunes **8** eluiert. Die analytischen und spektroskopischen Daten von **8** sind mit denen des nach 3. erhaltenen Produktes identisch. Ausbeute: 150 mg (17% bez. **6a**).

Tabelle 7

Kristallographische Daten der Spezies 3a, 5b, 8 und 9

	3a	5b	8	9
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Farbe	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz
Gitterkonstanten (pm; °)	1306.2, 1496.6, 1534.6; 66.46, 67.59, 64.96	1098.7(5), 1483.6(6), 2125.8(8); 104.73(3)	1622.2(4), 1040.9(3), 2006.7(4); 100.74(2)	1696(1), 1170(1), 2028(2); 113.24(7)
Z; V (pm ³); $F(000)$	2; 2409×10^6	4; 3351×10^6 ; 1966	4; 3329×10^6 ; 2072	4; 3698×10^6 ; 2312
d_{10} (g cm ⁻³), μ (cm ⁻¹)		2.00, 24.6	2.13, 40.3	2.15, 40.2
Kristallabmessungen (mm ³)	$0.17 \times 0.17 \times 0.57$	$0.1 \times 0.1 \times 0.1$	$0.08 \times 0.25 \times 0.3$	$0.23 \times 0.3 \times 0.34$
Mo-K α -Strahlung (pm)	71.073	71.073	71.073	71.073
Messbereich: θ	$3 < 2\theta < 56.5^\circ$	$3 < 2\theta < 49^\circ$	$3 < 2\theta < 57.7^\circ$	$3 < 2\theta < 50^\circ$
h, k, l	0/18, -20/20, -21/21	0/13, 0/18, -25/25	0/22, 0/15, -28/28	-20/20, 0/20, 0/24
Scan		Ω	Ω	θ
beobachtete Reflexe	7309	3508	5289	3517
unabhängige verm. Reflexe	6487	3018	4593	3167
Absorptionskorrektur	7 Reflexe	7 Reflexe	5 Reflexe	6 Reflexe
(ψ -scans, Z.d. Refl., θ -bereich)	$6 < 2\theta < 51^\circ$	$5.8 < 2\theta < 43.4^\circ$	$5 < 2\theta < 36^\circ$	$5 < 2\theta < 33^\circ$
Gerät (Graphitmonochromator, Microvax II)	Syntax R3	Syntax R3	Syntax R3	AED-II, Siemens-Stoe-Diffraktion
Verfeinerung der				
Nicht-Wasserstoffatome	anisotrop	anisotrop	anisotrop	anisotrop
Wasserstoffatome	HFIX [17]	HFIX [17]	HFIX [17]	HFIX [17]
shift/esd (max)	0.06	0.06	0.067	0.051
Restelektronendichte (e/Å ³)	0.75/0.69	0.71/0.74	0.71/0.74	0.82/-0.51
$R, R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2] /$	0.055, 0.044	0.053, 0.04	0.053, 0.04	0.041, 0.033
$(\sum wF_o^2)]^{1/2}, R_{merge}$	0.032	0.027	0.027	
GOOF = $[\sum w(F_o - F_c)^2 /$	1.41	1.5	1.5	
$(NO - NV)]$				1.47
Strukturmittlung				
Patterson-, Fourier-, Differenzfourier-Synthesen, Programmsystem SHELXTL [16], Atomformfaktoren aus der Literatur [17]				

5. *Kophotolyse von $As_2Cp'_2Mo_2(CO)_4$ (6b) mit $Fe_2(CO)_9$ (7); Darstellung von $As_2Cp'_2Mo_2Fe_4(CO)_{17}$ (9)*

Eine Lösung von 0.5 g (0.82 mmol) $As_2Cp'_2Mo_2(CO)_4$ (6b) und 1 g (2.75 mmol) $Fe_2(CO)_9$ (7) wird in 250 ml THF in einer Photolyseapparatur bestrahlt. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von orange nach grünbraun. Nach 2 h bei $-10^\circ C$ wird die Photolyse abgebrochen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und über eine gekühlte MPLC-Säule ($-20^\circ C$) getrennt.

Mit Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) eluiert man braunes $As_2Cp'_2Mo_2Fe_4(CO)_{17}$ (9). Danach sind noch drei sehr dünne Fraktionen auf der Säule zu beobachten, die aufgrund ihrer geringen Menge nicht aufgefangen wurden. Durch Umkristallisieren von 9 in Hexan/ CH_2Cl_2 (2/1) können schwarze Kristalle erhalten werden. Ausbeute: 80 mg (8% bez. 6b). Fp.: $185^\circ C$ (Zers.); FD-MS: 1199 (M^+); IR (KBr, cm^{-1}): 2056st, 2027vst, 2006vst, 1972vst, 1955vst, 1921st (CO); 847 (CH), 1H -NMR ($CDCl_3$, 298 K, δ/ppm): 5.62, 5.33 (je s), 2.08 (s). Gef.: C, 29.87; H, 1.02; $C_{29}H_{14}As_2Fe_4Mo_2O_{17}$ (1199.4) ber.: C, 29.04; H, 1.17%.

*Röntgenographische Daten **

Siehe Tab. 7.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln. Frau Priv. Doz. Dr. E. Hey-Hawkins danken wir für die Hilfe bei der Erarbeitung des Manuskripts.

Literatur

- 1 K. Blechschmitt, H. Pfisterer, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 73; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 66.
- 2 (a) M.L. Ziegler, K. Blechschmitt und B. Nuber, T. Zahn, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 159; (b) H.P. Neumann und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 25; (c) H.P. Neumann und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 255; (d) M. Gorzelli, B. Nuber, T. Bohn und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 429 (1992) 173.
- 3 C. Caballero, D. Lehne, B. Nuber und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1327.
- 4 H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama und I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 157.
- 5 (a) C.H. Wei und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1351; (b) F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 4155; (c) F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 5070.
- 6 K. Wade, *New Sci.*, (1974) 615.
- 7 M.H. Chisholm (Hrsg.), *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, DCS Symposium Series 155.
- 8 L.T.J. Delbaere, L.J. Kruczynski und D.W. McBride, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 307.
- 9 P. Jutzi und R. Kross, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1399.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56077, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 10 K.H. Whitmire, K.S. Raghuvver, M.R. Churchill, J.C. Fettinger und R.F. See, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2778.
- 11 H.J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 42.
- 12 S.A. McLaughlin, N.J. Taylor und A.J. Carty, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1409.
- 13 M.M. Mickiewitz, C.L. Raston, A.H. White, S.B. White und S.B. Wild, *Aust. J. Chem.*, 30 (1977) 1685.
- 14 D.F. Shriver, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, Mc Graw-Hill, New York, 1969.
- 15 Eine Abbildung der Apparatur befindet sich in: G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1807.
- 16 W. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, 1983.
- 17 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.