

# Neue FeAsS-Käfigstrukturen aus $[\text{Cp}^+\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ( $\text{Cp}^+ = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) und Realgar

Henri Brunner, Ludwig Poll und Joachim Wachter

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 93040 Regensburg (Deutschland)

Bernhard Nuber

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Heidelberg, 69120 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 21. September 1993)

## Abstract

The reaction of  $[\text{Cp}^+\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}^+ = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) with equimolar amounts of  $\text{As}_4\text{S}_4$  in boiling toluene gives  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$  (1) and  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_3$  (2). Both complexes form with two equivalents of  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  the bisadducts  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_5$  (3) and  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_5$  (4), respectively. The  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  fragments are bound to the As atoms. X-ray diffraction analyses have been carried out for 1 and 4. The structure of 1 contains two coplanar  $\eta^2\text{-AsS}$  bridges which bisect the Fe–Fe vector and are parallel to the  $\text{Cp}^+$  ligands. Complex 1 is formulated as a 30e tripledecker complex for it contains an As–As distance (2.629(1) Å) very close to As–As bonding. The structure of 4 contains a  $\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_3$  cage. The inorganic ligand is formally built up by two *syn* oriented AsS units which are bridged by a S atom. Such a view is supported by the conversion of 1 into 2 by reaction with a mild sulfur donor, e.g.  $\text{As}_4\text{S}_4$ .

## Zusammenfassung

Die Reaktion von  $[\text{Cp}^+\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}^+ = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) mit äquimolaren Mengen  $\text{As}_4\text{S}_4$  in siedendem Toluol gibt die Komplexe  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$  (1) und  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_3$  (2). Diese lassen sich mit zwei Äquivalenten  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  zu den Diaddukten  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_5$  (3) bzw.  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_5$  (4) umsetzen. Die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente sind an den As-Atomen gebunden. Von 1 und 4 wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Die Struktur von 1 enthält zwei coplanare  $\eta^2\text{-AsS}$ -Brücken, die den Fe–Fe-Vektor halbieren, und hierzu parallele  $\text{Cp}^+$ -Liganden. 1 wird als 30e-Tripeldeckerkomplex formuliert, da der As–As-Abstand (2.629(1) Å) einer As–As-Bindung sehr nahe kommt. Die Struktur von 4 enthält einen  $\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_3$ -Käfig. Der anorganische Ligand ist formal aus zwei *syn* ständigen AsS-Einheiten aufgebaut, die durch ein S-Atom verbrückt sind. Diese Betrachtungsweise wird gestützt durch Überführung von 1 in 2 mit einem milden Schwefelspender, z. B.  $\text{As}_4\text{S}_4$ .

**Key words:** Chromium; Iron; Carbonyl; Arsenic; Sulfur; Cage compound

## 1. Einleitung

In Tripeldeckerkomplexen vom Typ  $[\text{CpM}]_2\text{As}_n$  ( $n = 4$ :  $\text{M} = \text{Co}$  [1];  $n = 5$ :  $\text{M} = \text{Cr}$  [2],  $\text{Mo}$  [3],  $\text{Fe}$  [4];  $n = 6$ :  $\text{M} = \text{Mo}$  [5]) bilden die Arsenliganden anorganische Ringsysteme, die gewisse Analogien zu cyclischen Kohlenwasserstoffen zeigen. Ähnliche Strukturen, jedoch andere Bindungsverhältnisse findet man in den von vier Schwefelatomen verbrückten Sulfidokomplexen  $\text{Cp}_2\text{M}_2\text{S}_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}$ ) [6]. Es ist daher von Interesse, die Auswirkungen des Schwefeleinbaus

in *cyclo*-Arsenliganden auf Zusammensetzung und Eigenschaften der gebildeten Komplexe zu untersuchen.

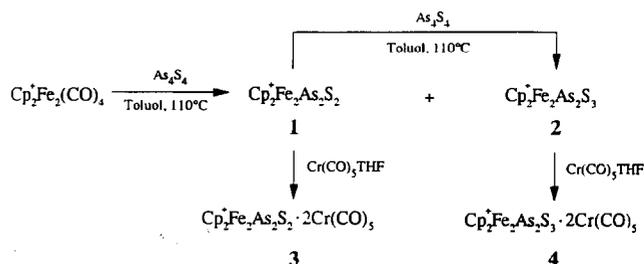
Komplexe mit gemischten As–S-Liganden sind durch den Abbau von  $\text{As}_4\text{S}_4$  mittels reaktiver Übergangsmetallkomplexe zugänglich [7]. Sie enthalten, mit Ausnahme von *cyclo*- $\text{As}_2\text{S}$  [8], Käfigstrukturen. Noch nicht geklärt sind die genauen Bindungsverhältnisse in  $\text{Cp}^+_2\text{Mo}_2\text{As}_2\text{S}_3$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) [9], in dem höchstwahrscheinlich ein planarer  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Ligand vorliegt. Wir berichten nunmehr über die neuartigen Käfigstrukturen von  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$  und  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_3$ , sowie deren Reaktivitätsverhalten.

Correspondence to: Dr. J. Wachter.

## 2. Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der Komplexe 1–4

Bereits bei der Reaktion von  $[\text{Cp}^* \text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ) mit äquimolaren Mengen  $\text{As}_4\text{S}_4$  in siedendem Toluol wurden Komplexe der Zusammensetzung  $\text{Cp}^*_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_3$  erhalten, ohne daß jedoch die Molekülstrukturen gelöst werden konnten [10]. Substitution von  $\text{Cp}^*$  durch  $\text{Cp}^+$  erlaubt nun die Darstellung der analogen  $\text{Cp}^+$ -Komplexe 1 und 2 in deutlich besseren Ausbeuten (Schema 1), auch das Kristallisationsverhalten dieser Produkte ist nunmehr entscheidend verbessert. Die Reaktivität von Lösungen von 1 gegenüber Luftsauerstoff und Schwefel ist deutlich ausgeprägter als im Fall von 2. Aus der Vielzahl der gebildeten Produkte läßt sich nur  $\text{Cp}^+_2\text{Fe}_2\text{S}_4$  [11] identifizieren. Als Schwefeltransferreagens wirkt dagegen  $\text{As}_4\text{S}_4$ , das 1 in schwacher Ausbeute (10%; Toluol, 110°C, 15 h) in 2 überführt. Erhitzen der Lösungen von 1 alleine bewirkt keine Gerüstumstrukturierungen. Mit zwei Äquivalenten  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  lassen sich 1 und 2 zu den Diaddukten 3 und 4 umsetzen (Schema 1). Von mehreren denkbaren Isomeren wird laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur jeweils eines gebildet. Die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addition ist in der Wärme reversibel.

Die IR-Spektren (Tabelle 1) von 1 und 2 enthalten keine Hinweise über den anorganischen Ligandenteil. Dagegen treten in den Spektren von 3 und 4 je fünf verschiedene  $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen auf, die in der Bandenlage, nicht jedoch in der Intensität übereinstimmen. Die Gründe für die Präsenz von mehr als der drei erwarteten CO-Absorptionen der  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmente sind wohl in der erheblichen Abweichung der CO-Liganden von der oktaedrischen Anordnung um die Cr-Zentren zu suchen, die zumindest aus der Kristallstrukturbestimmung von 4 hervorgeht (s.u.). Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1 (Tabelle 1) enthält zwei gleich intensive Resonanzen für die Ringmethylgruppen, die



Schema 1.

auch bei tiefer Temperatur ( $-80^\circ\text{C}$ ) nicht aufspalten. Im  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukt 3 beobachtet man dagegen bei  $-10^\circ\text{C}$  vier Signale, die beim Erwärmen auf  $25^\circ\text{C}$  unter Verbreiterung in drei Signale übergehen. Über die möglichen Koordinationsisomeren (S,S-, As,S-, As,As-Koordination) kann keine Aussage gemacht werden. Geringes Abkühlen genügt jedoch, um die Cyclopentadienylringe von 3 in ihrer freien Rotation zu blockieren, wobei die Symmetrie gegenüber 1 (idealisiert  $C_s$ ) niedriger ist. Werden Lösungen von 3 über  $50^\circ\text{C}$  erwärmt, so dissoziieren die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppen ab, und es tritt das für 1 typische Signalmuster auf. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2 und 4 werden für die am Ring gebundenen Methylgruppen vier bzw. drei Singulets beobachtet.

Die an Einkristallen von 1 durchgeführte Röntgenstrukturanalyse (Tabellen 2, 3) ergab zwei voneinander unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, die sich lediglich in der Konformation der  $\text{Cp}^+$ -Liganden unterscheiden. Wesentliches Strukturmerkmal (Abb. 1) sind zwei coplanare  $\eta^2$ -AsS-Brücken, die den Fe-Fe-Vektor halbieren, und hierzu parallele  $\text{Cp}^+$ -Liganden. Die anorganischen Liganden bilden ein Trapezoid mit Winkeln von jeweils  $95.1(1)^\circ$  an den beiden As-Atomen. Eine ähnliche Anordnung der Liganden findet man in  $\text{Cp}^+_2\text{Co}_2(\text{As}_2)_2$  [1]. Dieser Komplex ist als 32e-Tripeldecker-Sandwich formuliert worden, mit

TABELLE 1. IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der Komplexe 1–4

	IR ( $\text{cm}^{-1}$ )		$^1\text{H-NMR}$			Solvens <sup>a</sup> ( $T$ (K))
	$\nu(\text{CO})$ (Toluol)	$\nu(\text{Cr-CO})$ (KBr)	$\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)^b$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2\text{CH}_3)^b$	
1			0.78 (t, 6H) 0.70 (t, 6H)	1.44 (s, 12H), 1.48 (s, 12H) 1.42 (s, 12H), 1.43 (s, 12H)	2.00 (q, 4H) 2.05 (q, 4H)	$\text{CDCl}_3$ (298) Toluol- $d_8$ (298)
2			1.05 (t, 6H)	1.49 (s, 6H), 1.54 (s, 6H) 1.56 (s, 6H), 1.57 (s, 6H)	1.82 (q, 4H)	$\text{CDCl}_3$ (298)
3	2055m, 2040m, 1960sh, 1945vs, 1935vs	668m, 655m, 640m	1.25 (t, 6H) 1.02 (t, 6H)	1.55 (s, 12H), 1.62 (br, 6H), 1.68 (br, 6H) 1.13 (s, 6H), 1.16 (s, 6H), 1.33 (s, 6H), 1.39 (s, 6H)	1.95 (q, 4H) 1.84 (q, 4H)	$\text{CDCl}_3$ (298) Toluol- $d_8$ (263)
4	2060s, 2050s, 1992m, 1942vs, br, 1930sh	662s, 648sh, 645s	1.13 (t, 6H)	1.46 (s, 6H), 1.52 (s, 6H), 1.55 (s, 12H)	1.79 (q, 4H)	$\text{CDCl}_3$ (298)

<sup>a</sup> Gerät Bruker WM 250, i-TMS. <sup>b</sup>  $^3J$  (H-H) = 7.5 Hz

TABELLE 2. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $U_{eq} \times 10^3$ ) von  $Cp^+Fe_2As_2S_2$  (1)

	x	y	z	$U_{eq}$
Fe(1)	2166(1)	-733(1)	7957(1)	32(1)
Fe(2)	2137(1)	1440(1)	9225(1)	32(1)
Fe(3)	3923(1)	-2999(1)	13175(1)	31(1)
Fe(4)	6241(1)	-2870(1)	14356(1)	32(1)
As(1)	1764(1)	767(1)	7596(1)	49(1)
As(2)	3699(1)	1008(1)	8697(1)	55(1)
As(3)	5295(1)	-1494(1)	14488(1)	50(1)
As(4)	5852(1)	-2342(1)	13052(1)	59(1)
S(1)	694(1)	-97(1)	8220(1)	45(1)
S(2)	2911(1)	175(1)	9480(1)	52(1)
S(3)	5116(1)	-4000(1)	12941(1)	57(1)
S(4)	4479(1)	-3015(1)	14606(1)	46(1)
C(1)	2223(5)	-2239(4)	7924(4)	49(3)
C(2)	1205(5)	-2365(4)	7306(4)	48(3)
C(3)	1514(4)	-1901(4)	6676(3)	40(2)
C(4)	2711(4)	-1489(4)	6908(3)	39(2)
C(5)	3153(5)	-1699(4)	7680(3)	43(2)
C(6)	2300(8)	-2665(5)	8686(5)	89(5)
C(7)	-8(6)	-2916(5)	7273(5)	92(4)
C(8)	702(5)	-1906(5)	5870(4)	76(3)
C(9)	3387(6)	-995(5)	6383(4)	69(3)
C(10)	4399(5)	-1458(5)	8119(5)	82(4)
C(11)	2281(8)	-3830(5)	8362(5)	104(5)
C(12)	1378(4)	2613(4)	9357(3)	37(2)
C(13)	1168(5)	2100(4)	9988(3)	39(2)
C(14)	2227(5)	2243(4)	10551(3)	40(2)
C(15)	3104(5)	2857(4)	10293(3)	41(2)
C(16)	2582(4)	3086(4)	9556(3)	37(2)
C(17)	487(5)	2725(5)	8672(4)	50(3)
C(18)	13(5)	1516(5)	10047(4)	60(3)
C(19)	2402(6)	1865(5)	11336(4)	63(3)
C(20)	4382(5)	3252(5)	10760(4)	62(3)
C(21)	3192(5)	3772(4)	9105(4)	52(3)
C(22)	129(6)	3688(5)	9082(5)	80(4)
C(23)	3113(4)	-2290(4)	12426(3)	37(2)
C(24)	2577(4)	-2392(4)	13099(3)	35(2)
C(25)	2149(4)	-3501(4)	12971(3)	38(2)
C(26)	2419(4)	-4100(4)	12225(3)	38(2)
C(27)	3015(4)	-3353(4)	11880(3)	41(2)
C(28)	3611(5)	-1253(4)	12287(4)	52(3)
C(29)	2370(5)	-1510(4)	13785(4)	52(3)
C(30)	1483(5)	3962(5)	13534(4)	59(3)
C(31)	2087(5)	-5309(4)	11831(4)	62(3)
C(32)	3417(5)	3631(5)	11049(4)	64(3)
C(33)	2767(5)	-1052(6)	11626(5)	83(4)
C(34)	7268(4)	-3791(4)	14582(3)	40(2)

2.587(3) Å angenommen [1,13], während der höchste Wert (2.509 Å) für kovalente Verbindungen in dem von  $As_4S_4$  abgeleiteten  $As_2P_2S_7$  gefunden wurde [14]. Daher scheint es gerechtfertigt, **1** eher als 30e-Tripeldeckerkomplex zu formulieren denn als durch zwei

TABELLE 3. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $U_{eq} \times 10^3$ ) von  $Cp^+Fe_2As_2S_3 \cdot 2Cr(CO)_5$  (4)

	x	y	z	$U_{eq}$
Fe(1)	8319(3)	4273(2)	8319(1)	42(1)
Fe(2)	6246(3)	3682(2)	8712(1)	50(1)
Cr(1)	7781(3)	3331(3)	6556(2)	47(2)
Cr(2)	7169(3)	368(3)	9030(2)	51(2)
As(1)	7934(2)	3317(2)	7550(1)	40(1)
As(2)	6822(2)	2017(2)	8591(1)	45(1)
S(1)	7958(5)	3160(4)	8925(2)	46(2)
S(2)	7430(5)	1802(4)	7773(2)	51(2)
S(3)	6646(5)	4281(4)	7929(3)	52(2)
O(12)	7312(19)	5537(13)	6473(10)	157(13)
O(13)	5371(15)	2928(15)	6748(9)	111(10)
O(14)	8230(13)	1167(10)	6468(7)	68(7)
O(15)	7542(17)	3288(15)	5375(6)	110(10)
O(16)	10232(16)	3655(15)	6372(10)	122(11)
O(32)	7542(17)	1312(16)	10098(7)	121(11)
O(33)	7690(17)	-1597(13)	9512(8)	112(10)
O(34)	6963(20)	-766(13)	7999(7)	106(9)
O(35)	9545(15)	878(14)	8839(7)	86(9)
O(36)	4798(16)	-134(18)	9258(10)	120(12)
C(1)	9081(20)	5310(17)	8822(9)	54(8)
C(2)	9847(21)	4619(18)	8654(10)	59(7)
C(3)	9946(21)	4630(18)	8099(10)	60(8)
C(4)	9276(19)	5354(17)	7920(9)	53(7)
C(5)	8704(19)	5804(17)	8349(10)	61(8)
C(6)	8844(20)	5588(18)	9401(9)	85(9)
C(7)	10515(20)	3941(17)	9026(10)	93(10)
C(8)	10821(20)	4056(17)	7767(10)	104(11)
C(9)	9190(19)	5750(16)	7372(8)	84(9)
C(10)	7972(20)	6686(16)	8302(9)	94(9)
C(11)	9808(19)	6311(18)	9562(11)	116(12)
C(12)	7545(20)	4707(17)	6538(11)	75(12)
C(13)	6297(24)	3092(20)	6688(12)	83(13)
C(14)	8029(19)	1999(19)	6550(10)	66(11)
C(15)	7589(20)	3291(19)	5830(9)	61(10)
C(16)	9273(24)	3536(19)	6462(11)	81(13)
C(21)	5441(22)	4843(19)	9121(10)	65(8)
C(22)	4755(19)	4518(17)	8725(9)	49(7)
C(23)	4527(23)	3476(21)	8840(11)	86(10)
C(24)	5097(24)	3292(22)	9269(11)	86(10)
C(25)	5647(23)	4109(21)	9489(11)	79(9)
C(26)	5737(27)	5958(22)	9191(13)	152(16)
C(27)	4343(22)	5135(20)	8257(10)	138(14)
C(28)	3790(21)	2854(19)	8405(10)	152(14)
C(29)	4917(26)	2354(21)	9641(10)	178(17)
C(30)	6271(22)	4186(19)	9983(10)	132(13)
C(31)	4865(28)	6411(27)	9526(15)	272(25)
C(32)	7372(22)	967(18)	9686(10)	67(12)
C(33)	7513(23)	-820(17)	9326(12)	92(14)
C(34)	7053(25)	-317(19)	8415(11)	78(12)
C(35)	8602(22)	645(19)	8872(14)	92(15)
C(36)	5667(25)	72(21)	9174(13)	81(15)

einem rechteckig verzerrten  $As_4$ -Mitteldeck ( $d_{As \dots As}$  2.844(1) Å). Trapezoid angeordnet sind die beiden  $As_2$ -Brücken in  $[(MeC_5H_4)Mo(CO)_2]_2(As_2)_2$ , wobei der kürzere der beiden nichtbindenden Abstände 3.051 Å beträgt [12]. Im Vergleich zu diesen beiden Beispielen ist der As-As-Abstand in **1** (2.629(1) Å) auffallend kurz. Von nichtbindender Größenordnung sind die Fe-Fe- und S-S-Abstände.

Als oberer Grenzwert für bindende As-As-Wechselwirkungen in Brückenliganden werden bisher

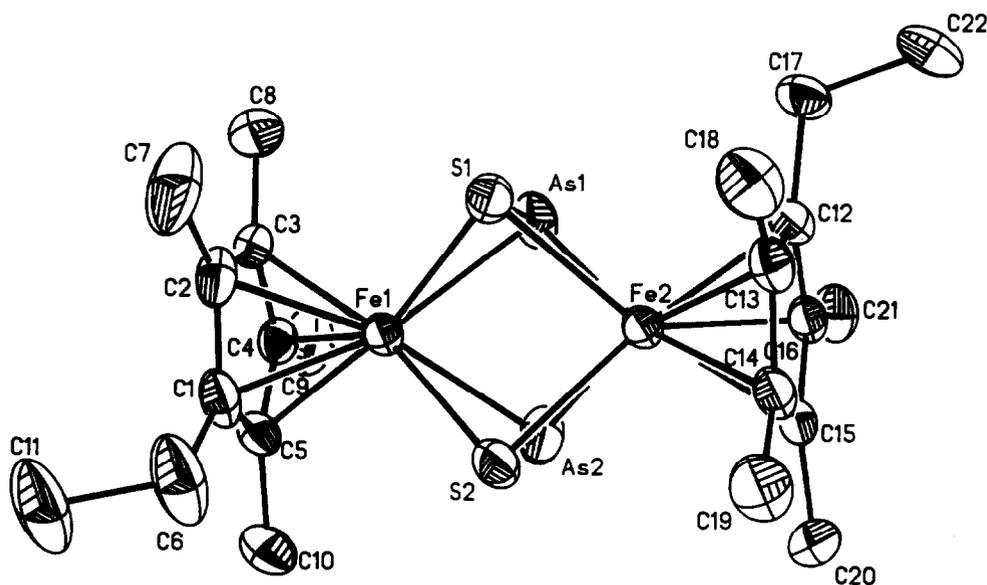


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP Zeichnung) von  $\text{Cp}^+{}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$  (1). Es ist nur eines der beiden unabhängigen Moleküle gezeigt.

getrennte  $\text{AsS}^{3-}$ -Liganden rein  $\sigma$ -verbrücktes 36e-Dimer. Für einen Butadien-analogen  $\text{S}=\text{As}-\text{As}=\text{S}$ -Liganden sprechen auch die vergleichsweise recht kurzen As-S-Abstände (im Durchschnitt 2.165 Å) [15]. Etwas länger (2.237(3) Å) sind die As-S-Abstände in  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mo}_2\text{As}_4\text{S}$  [16] und  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{As}_3\text{Co}(\text{CO})_2$  [17], die beide einen  $\mu_2, \eta^2$ -AsS-Liganden enthalten.

Eine Röntgenstrukturanalyse von 4 ergab, daß zwei durch ein S-Atom überbrückte *syn*-ständige  $\eta^2$ -AsS-Einheiten einen  $\text{As}_2\text{S}_3$ -Liganden bilden, der als 8e-

Donator aufzufassen ist (Abb. 2, Tabellen 4, 5). Damit liegt in 4 (und folglich auch in 2 [18]) überraschenderweise ein zu  $\text{Cp}^*_2\text{Co}_2\text{As}_2\text{S}_3$  (5) [7a] analoger Kern mit

TABELLE 4. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $\text{Cp}^+{}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_2$  (1)

As(1)–As(2)	2.629(1)	As(2)–As(1)–Fe(1)	57.5(1)
As(1)–Fe(1)	2.452(1)	As(2)–As(1)–Fe(2)	57.3(1)
As(1)–Fe(2)	2.448(1)	Fe(1)–As(1)–Fe(2)	78.7(1)
As(1)–S(1)	2.164(2)	As(2)–As(1)–S(1)	95.0(1)
As(2)–Fe(1)	2.447(1)	Fe(1)–As(1)–S(1)	59.7(1)
As(2)–Fe(2)	2.437(1)	Fe(2)–As(1)–S(1)	59.8(1)
As(2)–S(2)	2.166(2)	As(1)–As(2)–Fe(1)	57.6(1)
Fe(1)–S(1)	2.310(2)	As(1)–As(2)–Fe(2)	57.6(1)
Fe(1)–S(2)	2.302(2)	Fe(1)–As(2)–Fe(2)	79.0(1)
Fe(2)–S(1)	2.311(2)	As(1)–As(2)–S(2)	95.1(1)
Fe(2)–S(2)	2.306(2)	Fe(1)–As(2)–S(2)	59.5(1)
As(3)–As(4)	2.602(1)	Fe(2)–As(2)–S(2)	59.8(1)
As(3)–Fe(3)	2.455(1)	As(1)–Fe(1)–As(2)	64.9(1)
As(3)–Fe(4)	2.468(1)	As(1)–Fe(1)–S(1)	54.0(1)
As(3)–S(4)	2.164(2)	As(2)–Fe(1)–S(1)	96.5(1)
As(4)–Fe(3)	2.443(1)	As(1)–Fe(1)–S(2)	96.7(1)
As(4)–Fe(4)	2.448(2)	As(2)–Fe(1)–S(2)	54.2(1)
As(4)–S(3)	2.170(2)	S(1)–Fe(1)–S(2)	81.6(1)
Fe(3)–S(3)	2.302(2)	As(1)–Fe(2)–As(2)	65.1(1)
Fe(3)–S(4)	2.314(2)	As(1)–Fe(2)–S(1)	54.0(1)
Fe(4)–S(3)	2.298(2)	As(2)–Fe(2)–S(1)	96.7(1)
Fe(4)–S(4)	2.310(2)	As(1)–Fe(2)–S(2)	96.7(1)
Fe(1)···Fe(2)	3.107	As(2)–Fe(2)–S(2)	54.3(1)
Fe(3)···Fe(4)	3.123	S(1)–Fe(2)–S(2)	81.5(1)
S(1)···S(2)	3.012	As(1)–S(1)–Fe(1)	66.4(1)
S(3)···S(4)	3.011	As(1)–S(1)–Fe(2)	66.2(1)
		Fe(1)–S(1)–Fe(2)	84.5(1)
		As(2)–S(2)–Fe(1)	66.3(1)
		As(2)–S(2)–Fe(2)	66.0(1)
		Fe(1)–S(2)–Fe(2)	84.8(1)

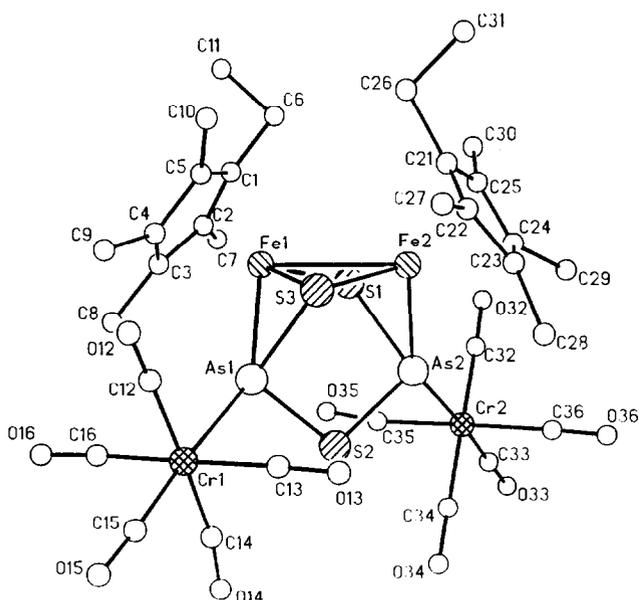
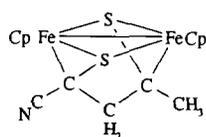


Abb. 2. Molekülstruktur von  $\text{Cp}^+{}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_5$  (4).

TABELLE 5. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $Cp^+Fe_2As_2S_3 \cdot 2Cr(CO)_5$  (**4**)

Fe(1)–Fe(2)	2.826(5)	As(1)–Fe(1)–Fe(2)	87.8(1)
Fe(1)–As(1)	2.389(4)	As(1)–Fe(1)–S(3)	57.9(2)
Fe(1)–S(1)	2.198(7)	S(1)–Fe(1)–S(3)	97.5(3)
Fe(1)–S(2)	2.262(7)	Cr(1)–As(1)–Fe(1)	145.7(2)
Fe(2)–As(2)	2.380(4)	S(2)–As(1)–S(3)	103.6(2)
Fe(2)–S(1)	2.264(7)	S(2)–As(1)–Cr(1)	104.0(2)
Fe(2)–S(3)	2.201(8)	S(3)–As(1)–Cr(1)	111.8(2)
Cr(1)–As(1)	2.534(5)	Cr(2)–As(2)–Fe(2)	145.9(2)
Cr(2)–As(2)	2.532(5)	S(1)–As(2)–S(2)	103.8(2)
As(1)–S(2)	2.215(6)	As(2)–S(1)–Fe(1)	109.4(3)
As(1)–S(3)	2.254(7)	Fe(1)–S(1)–Fe(2)	78.6(2)
As(2)–S(1)	2.241(6)	As(1)–S(2)–As(2)	102.1(2)
As(2)–S(2)	2.226(6)		

sehr ähnlichen Bindungsparametern vor. Einziger Unterschied ist eine Metall–Metall–Einfachbindung ( $d_{Fe-Fe}$  2.826(5) Å), die zum Erreichen der Edelgaskonfiguration beiträgt. Strukturanalogien zwischen Komplexen direkt benachbarter Übergangsmetalle, die den gleichen Typ an Hauptgruppenliganden enthalten, sind nicht selbstverständlich, wie das Paar  $Cp^*_2Fe_2(\mu, \eta^{1:1}-S_2)(\mu, \eta^{2:2}-S_2)$  [11,19] und  $Cp^*_2Co_2(\mu, \eta^{1:2}-S_2)_2$  [11] lehrt. Die  $Cr(CO)_5$ -Gruppen sind an beiden As-Atomen unter erheblicher Verzerrung der Tetraeder (Fe–As–Cr 145.8°) koordiniert. Ursache für die starke Deformation dürften beträchtliche sterische Wechselwirkungen zwischen den  $Cr(CO)_5$ -Gruppen und den  $Cp^+$ -Liganden sein. Auch sind die Cr–As-Abstände um 0.15 Å länger als die Fe–As-Abstände. Das in **2** und **4** gefundene Bauprinzip scheint verallgemeinerungsfähig: Die Reaktion von  $[(C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$  mit  $H_2C=C(CN)S^iBu$  ergibt das Dimere **6**, das in Aufbau und Valenzelektronenbilanz analog zum  $Fe_2As_2S_3$ -Käfig ist [20].



6

Zusammenfassend läßt sich mit Hilfe der gelösten Strukturen von **1** und **4** ein interessanter Einblick in die Strukturchemie von Komplexen mit Liganden auf Arsensulfid-Basis gewinnen. Während sich **1** und **3** als Tripeldeckerkomplexe mit butadienanalogen Mitteldeck beschreiben lassen, stellen **2** und **4** typische Käfigmoleküle dar. Die besondere Rolle von AsS-Einheiten beim Aufbau neuer Käfigstrukturen, z.B. des  $M_2As_2S_3$ -Gerüsts, wird durch die Überführung von **1** in **2** mittels  $As_4S_4$  dokumentiert. Der umgekehrte Weg konnte bisher noch nicht realisiert werden.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die FD-Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 95-Spektrometer aus Toluol-Lösungen aufgenommen.  $As_4S_4$  wurde nach Ref. 21 durch Zusammenschmelzen stöchiometrischer Mengen As und S unter  $N_2$  bei 500–600°C gewonnen,  $[Cp^+Fe(CO)_2]_2$  wurde analog zu  $[Cp^+Fe(CO)_2]_2$  dargestellt [22].

#### 3.1. Reaktion von $[Cp^+Fe(CO)_2]_2$ mit $As_4S_4$

Das braunviolette Gemisch aus 1243 mg (2.38 mmol)  $[Cp^+Fe(CO)_2]_2$ , 1018 mg (2.38 mmol)  $As_4S_4$  und 60 ml Toluol wird 15 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der ölige braune Rückstand in Toluol/Pentan 3:1 aufgenommen und an  $SiO_2$  (Säule 20 × 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol/Pentan 3:1 eluiert man zuerst eine grünbraune und dann eine rotviolette Zone. Letztere enthält **2** in 31% Ausbeute. Die erste Zone wird nochmals an  $SiO_2$  (Säule 20 × 3 cm) mit Toluol/Pentan 1:1 chromatographiert, wobei grünes **1** (49% Ausbeute) und geringe Mengen einer noch unbekanntes braunen Verbindung isoliert werden. Die Komplexe werden aus Toluol/Pentan 2:1 (**1**) bzw. Toluol/Pentan 5:1 (**2**) bei –20°C umkristallisiert. Elementaranalysen: **1**: Gef.: C, 42.19; H, 5.53; S, 10.14.  $C_{22}H_{34}Fe_2As_2S_2$  (624.2) ber.: C, 42.33; H, 5.49; S, 10.28%. Molmasse 624.4 (FD-MS). **2**: Gef.: C, 40.29; H, 5.05; As, 22.85; S, 14.71.  $C_{22}H_{34}Fe_2As_2S_3$  (656.3) ber.: C, 40.26; H, 5.22; As, 22.83; S, 14.66%. Molmasse 656.2 (FD-MS).

#### 3.2. Darstellung von $(C_5Me_4Et)_2Fe_2As_2S_2 \cdot 2Cr(CO)_5$ (**3**)

Eine Lösung aus 412 mg (0.66 mmol) **1** und 1.32 mmol  $Cr(CO)_5THF$  in 150 ml THF wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der braungrüne Rückstand in Toluol/Pentan 1:1 aufgenommen und an  $SiO_2$  (Säule 22 × 3 cm) chromatographiert. Mit Toluol/Pentan 1:1 eluiert man zunächst eine grüne Zone (Edukt) und darauf eine breite braune Zone, die **3** in 57% Ausbeute enthält. Umkristallisation aus Toluol bei –20°C liefert dunkelbraune Kristalle. Elementaranalyse: **3**: Gef.: C, 37.99; H, 3.42.  $C_{32}H_{34}Fe_2As_2Cr_2O_{10}S_2$  (1008.3) ber.: C, 38.12; H, 3.40%. Molmasse 1009.4 (FD-MS).

#### 3.3. Darstellung von $(C_5Me_4Et)_2Fe_2As_2S_3 \cdot 2Cr(CO)_5$ (**4**)

Eine Lösung aus 361 mg (0.55 mmol) **2** und 1.10 mmol  $Cr(CO)_5THF$  in 150 ml THF wird 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Säulenchromatographie des

nach Entfernen des Lösungsmittels rotviolettten Rückstands ( $SiO_2$ , Säule  $22 \times 3$  cm) mit Toluol/Pentan 1:1 gibt eine breite rotviolette Zone, die **4** in 60% Ausbeute enthält. Umkristallisation aus Toluol/Pentan 1:1 bei  $-20^\circ C$  liefert dunkle Prismen. Elementaranalyse: **4**: Gef.: C, 36.95; H, 3.25.  $C_{32}H_{34}Fe_2As_2Cr_2O_{10}S_3$  (1040.4) ber.: C, 36.94; H, 3.29%. Molmasse 1040.7 (FD-MS).

### 3.4. Röntgenographische Daten von $(C_5Me_4Et)_2Fe_2As_2S_2$ (**1**)

Raumgruppe  $C_{1i}^1, P\bar{1}$  (2),  $a = 12.650(5)$ ,  $b = 13.763(4)$ ,  $c = 16.298(6)$  Å,  $\alpha = 107.15(2)$ ,  $\beta = 100.79(3)$ ,  $\gamma = 104.91(3)^\circ$ ,  $V = 2511.5$  Å<sup>3</sup> (25 Reflexe ( $3.3 < 2\theta < 27^\circ$ );  $Z = 2$ . Syntex-R3-Diffraktometer (MoK $\alpha$ ),  $3.0 < 2\theta < 55.0^\circ$ ; 11515 Reflexe, davon 8293 mit  $I > 2.5\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt. Patterson- und Fouriermethoden, anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome mit  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.039$ .

### 3.5. Röntgenographische Daten von $(C_5Me_4Et)_2Fe_2As_2S_3 \cdot 2Cr(CO)_5$ (**4**)

Raumgruppe  $D_{2d}^4, P2_12_12_1$  (19),  $a = 12.16(1)$ ,  $b = 13.54(1)$ ,  $c = 25.41(2)$  Å,  $V = 4183.7$  Å<sup>3</sup> (25 Reflexe ( $10.0 < 2\theta < 25^\circ$ ));  $Z = 4$ . AED II-Diffraktometer (MoK $\alpha$ ),  $3.0 < 2\theta < 50.0^\circ$ ; 4158 Reflexe, davon 1954 mit  $I > 2.5\sigma(I)$  zur Verfeinerung benutzt. Patterson- und Fouriermethoden, anisotrope Verfeinerung für alle Nichtwasserstoffatome mit Ausnahme der Cyclopentadienylkohlenwasserstoffe;  $R = 0.061$ ,  $R_w = 0.046$ .

## Dank

Wir danken Prof. Dr. G. Huttner für die Bereitstellung von Institutsmitteln zur Strukturbestimmung.

## Literatur

- O.J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Heckmann und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 425 (1992) 141.
- O.J. Scherer, W. Wiedemann und G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 3.
- A.L. Rheingold, M.J. Foley und P.J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4727.
- O.J. Scherer, C. Blath und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 387 (1990) C21.
- O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 214; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 212.
- J. Wachter, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1613.
- (a) H. Brunner, H. Kauermann, B. Nuber, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 551; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 557; (b) M. Di Vaira, P. Stoppioni und M. Peruzzini, *Inorg. Chim. Acta*, 132 (1987) 37; (c) G.A. Zank, T.B. Rauchfuss und S.R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 7621.
- M. Di Vaira und P. Stoppioni, *Coord. Chem. Rev.*, 120 (1992) 259.
- I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 428; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 438.
- H. Kauermann, *Dissertation*, Universität Regensburg, 1985.
- H. Brunner, N. Janietz, W. Meier, G. Sergeson, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1056; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1060.
- A.-J. DiMaio und A.L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 404.
- Zur Problematik von As-As-Abständen in Tripeldeckerkomplexen von cyclo- $As_{5(6)}$ ; siehe: O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1137; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1104; (b) A.-J. DiMaio und A.L. Rheingold, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 169.
- W. Houle, *Z. Naturforsch. Teil B*, 39 (1984) 1088.
- Die As-S-Abstände in  $As_2S_3$  und  $As_4S_4$  betragen im Schnitt 2.24 Å (D.J.E. Mullen und W. Nowacki, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.*, 136 (1972) 48, zit. Lit.).
- A.-J. DiMaio und A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 798.
- H. Brunner, H. Kauermann, U. Klement, J. Wachter, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 122; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985), 132.
- Eine Kristallstrukturbestimmung von **2** bestätigt einen zu **4** analogen Moleküllkern, sie konnte jedoch mangels geeigneter Kristallqualität nicht vollendet werden (B. Nuber, persönliche Mitteilung).
- H. Chanaud, A.M. Ducourant und G. Giannotti, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) 201; R. Weberg, R.C. Haltiwanger und M. Rakowski DuBois, *Organometallics*, 4 (1985) 1315.
- J. Herbig, J. Köhler, B. Nuber, H.G. Stammhuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 444 (1993) 107.
- R. Steudel und W.P. Schenk, in G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 1, S. 582, Enke-Verlag, Stuttgart, 1981.
- R.B. King und M.B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.*, 8 (1967) 287.