

Ba₃As₁₄, die erste Verbindung mit dem Cluster-Anion As₇³⁻ [**]

Von Walter Schmettow und Hans Georg von Schnering^[*]

Bei der Reaktion von metallischem Barium mit Arsen im Verhältnis Ba:As=1:4 bis 1:5 entsteht bei Temperaturen zwischen 1000 und 1100 K das Polyarsenid Ba₃As₁₄ in Form schwarzer prismatischer Kristalle mit mattem metallischem Glanz. Die Verbindung ist mit Sr₃P₁₄ und Ba₃P₁₄ isotyp^[1]. Mit heißer verdünnter Schwefelsäure kann Ba₃As₁₄ unter Abscheidung eines rotbraunen amorphen Stoffes (Polyarsan?) zerlegt werden.

Ba₃As₁₄ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/n mit $a = 1003.3(2)$, $b = 1363.9(2)$, $c = 685.4(1)$ pm, $\beta = 90.15(1)^\circ$, $Z = 2$ Formeleinheiten pro Elementarzelle^[2]. Die Strukturbestimmung (Syntax P $\bar{1}$ -Diffraktometer; Mo_{K α} -Strahlung; 2072 Reflexe hkl; $R = 0.036$ bei anisotroper Beschreibung) ergab folgende Werte für die Atompositionen $[x; y; z]$: Ba(1) in 2(a) $[0; 0; 0]$; in 4(e) liegen die Atome Ba(2) mit $[0.3722; 0.1557; 0.1939]$, As(1) mit $[0.1859; 0.5039; 0.8908]$, As(2) mit $[0.1385; 0.3574; 0.0987]$, As(3) mit $[0.8246; 0.5597; 0.4356]$, As(4) mit $[0.9743; 0.1868; 0.3272]$, As(5) mit $[0.8732; 0.0786; 0.5561]$, As(6) mit $[0.1308; 0.2216; 0.8733]$, As(7) mit $[0.7799; 0.2186; 0.1234]$.

Das Cluster-Anion As₇³⁻ hat die Struktur eines Heptaarsanortricyclens und ist mit den Polyanionen P₇³⁻^[3] und Sb₇³⁻^[4] in allen Details direkt vergleichbar (Abb. 1). Die Bindungslängen As—As hängen wie bei den anderen Gruppen von der Funktion im Nortricyclengerüst ab; sie betragen im Mittel: $A = 249.8$, $B = 239.9$ und $C = 243.2$ pm. Die Reihenfolge $A > C > B$ ist für alle bisher untersuchten Cluster-Anionen mit Nortricyclenstruktur typisch^[5]. Besonders hervorzuheben sind die verglichen mit der Summe der Kovalenzradien sehr kurzen Abstände vom Typ B. Die wichtigsten Bindungswinkel sind: $\alpha = 60$, $\beta = 105.2$, $\gamma = 99.0$ und $\delta = 101.2^\circ$. Die Ba-Atome sind an (8+2) oder (7+3) As-Atome gebunden. Die Abstände variieren im Bereich von 332.1 bis 385.1 pm.

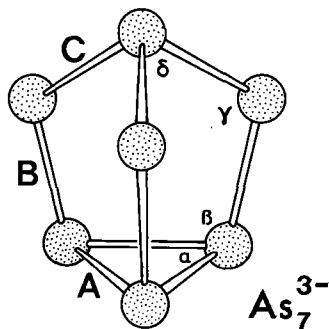


Abb. 1. Polyanion As₇³⁻ in Ba₃As₁₄; Atomabstände und Bindungswinkel sind gekennzeichnet (vgl. Text).

Die Beschreibung als formales Anion As₇³⁻ läßt sich nicht nur im Sinne des Zintl-Klemm-Formalismus^[6] begründen, sondern wird auch besonders durch die Variation von Bindungslängen und Bindungswinkeln im Vergleich zu neutralen Heteronortricyclenen gestützt^[5]. Vor allem ist im Anion der Abstand zwischen den formal negativ geladenen zweibindigen

Brückenatomen relativ groß und die Höhe des Clusters relativ klein.

Eingegangen am 12. September 1977 [Z 835]

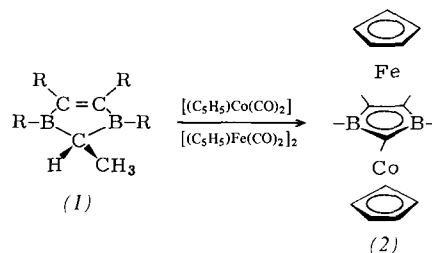
CAS-Registry-Nummern:
Ba₃As₁₄: 64413-38-3.

- [1] H. G. v. Schnering, W. Dahlmann, Naturwissenschaften 58, 623 (1971); 59, 420 (1972).
- [2] Gegenüber [1] geänderte Aufstellung P2₁/n.
- [3] H. G. v. Schnering, „Catenation of Phosphorus Atoms“, in A. Rheingold: Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements. Elsevier, Amsterdam 1977.
- [4] J. D. Corbett, D. G. Adolphson, D. J. Merryman, P. A. Edwards, F. J. Armatis, J. Am. Chem. Soc. 97, 6267 (1975).
- [5] W. Hönl, H. G. v. Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [6] Vgl. H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, Angew. Chem. 85, 742 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 694 (1973).

(η -Cyclopentadienyl)cobalt- μ -(η -diborolenyl)-(η -cyclopentadienyl)eisen – ein Tripeldecker-Sandwichkomplex mit zwei verschiedenen Metallen^[1]

Von Walter Siebert und Manfred Bochmann^[*]

Die difunktionelle Lewis-Säure 1,3-Diborolen (1) ($R = C_2H_5$) reagiert mit Nickelocen sowie Octacarbonyldicobalt zu den einkernigen Komplexen (η -C₅H₅)Ni(η -C₃B₂R₄CH₃)^[2] bzw. (CO)₃Co(η -C₃B₂R₄CH₃)^[3], in denen der Ligand als Dreielektronenacceptor wirkt. Wird (1) simultan mit Carbonylcyclopentadienylmetall-Komplexen des Eisens und Cobalts als Lieferanten für Ein- und Zweielektronendonoren-Gruppen umgesetzt, so entsteht grünes, diamagnetisches (2).



Dieser thermo- und luftstabile, in unpolaren Solventien sehr gut lösliche Zweikernkomplex ist in die Reihe isoelektronischer Tripeldecker-Sandwichverbindungen^[4] (η -C₅H₅)M(μ -B_nC_{5-n}R₅)M'(η -C₅H₅) zwischen μ -Borol-bis(cyclopentadienyleisen)^[5] ($n = 1$) und μ -(1,2,4-Triborolan-3,5-diyl)-bis(cyclopentadienylcobalt)^[6] ($n = 3$) einzuordnen. In (2) werden drei 6 π -Ligandensysteme durch zwei verschiedene d⁶-Metallionen zusammengehalten; dies ist das erste Beispiel eines „Gemischtmittel“-Tripeldecker-Sandwichkomplexes mit 30 Valenzelektronen^[7]. Betrachtet man (2) als Metallacarbaboran, so sind für die Bindungen in dem 7atomigen C₃B₂CoFe-Cluster 16 Gerüstelektronen [(2n+2)-Regel für *closo*-Verbindungen^[8]] erforderlich, die von C (3 \times 3), B (2 \times 2), C₅H₅Co (2) und C₅H₅Fe (1) geliefert werden.

Die analytischen und spektroskopischen Daten von (2) bestätigen unseren Strukturvorschlag eines Tripeldecker-Sandwichs. Im ¹H-NMR-Spektrum [$\delta = 4.00$ (S, 5), 3.33 (S, 5), 2.63 (Q, 4), 1.97 (S, 3), 1.78 („S“, 10), 1.52 (T, 6); in CS₂ rel. TMS int.] treten zwei Cp-Signale (Cp = C₅H₅) auf, von denen wir das bei tieferem Feld der CpCo-Gruppe zuordnen.

[*] Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Dr. W. Schmettow
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1/Büsnauer Straße 171, D-7000 Stuttgart 80

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. K. Peters führte die Intensitätsmessungen, Ing. J. Curda einen Teil der Experimente aus.

[*] Prof. Dr. W. Siebert, Dipl.-Chem. M. Bochmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1

Im Gegensatz zu den C-Ethyl- zeigen die B-Ethylprotonen nur ein breites Signal (scheinbares Singulett). Das ^{11}B -NMR-Signal [$\delta = 19.6$; in CS_2 rel. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$] liegt im Erwartungsbe-
reich und ist im Vergleich zu (1) um 49 ppm hochfeldverschoben. Im Massenspektrum (70 eV) erscheinen neben dem Molekül-Ion $\text{Cp}_2\text{CoFeL}^+$ ($\text{L} = \{ (1) - \text{H} \}$; $I_{\text{rel}} = 100\%$ bezogen auf $^{11}\text{B}_2^{59}\text{Co}^{56}\text{Fe}$) nur noch die Cp_nM -Ionen Cp_2Co^+ (6), Cp_2Fe^+ (3), CpCo^+ (2) und CpFe^+ (4).

(η -Cyclopentadienyl)cobalt- μ -(1,3,4,5-tetraethyl-2-methyl-1,3-diborolenyl)-(η -cyclopentadienyl)eisen (2)

Ein Gemisch aus 0.58 g (3.05 mmol) (1)^[9], 0.56 g (3.11 mmol) $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ und 0.71 g (2.01 mmol) $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ in 1 ml $(\text{EtOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ wird 6 h unter N_2 auf 180–200°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in Hexan aufgenommen und filtriert (G3-Fritte). Nach Chromatographieren der Lösung über trockenes Silicagel (Woelm 100–200) wird Hexan abgezogen und Cp_2Fe im Vakuum absublimiert. Das tiefgrüne Produkt kristallisiert aus $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (1:4) bei –25°C als lange, stark verwachsene Blättchen. (2) sublimiert ab 120°C und verfließt langsam oberhalb 270°C im geschlossenen Röhrchen. Ausbeute 0.125 g (9.5 %).

Eingegangen am 2. September 1977 [Z 836]

CAS-Registry-Nummern:

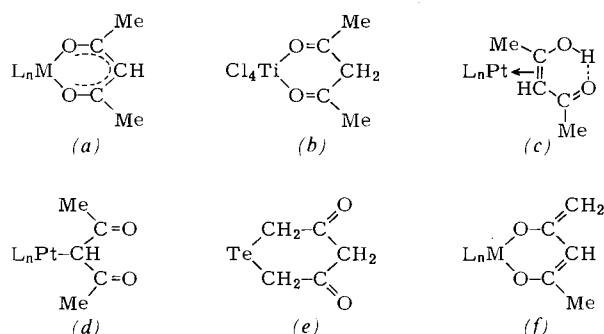
(1): 18067-54-4 / (2): 64475-53-2 / $\text{CpCo}(\text{CO})_2$: 12078-23-8 / $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$: 12169-77-6.

- [1] 4. Mitteilung über Tripeldecker-Verbindungen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: W. Siebert, W. Rothmel, Angew. Chem. 89, 346 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 333 (1977).
- [2] W. Siebert, M. Bochmann, Angew. Chem. 89, 483 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 468 (1977).
- [3] M. Bochmann, Diplomarbeit, Universität Marburg 1977.
- [4] W. Siebert, Nachr. Chem. Tech. Lab. 25, 597 (1977).
- [5] G. E. Herberich, vorgetragen beim III. Int. Meeting Boron Chem., Ettal, Juli 1976.
- [6] D. C. Beer, V. R. Miller, L. G. Sneddon, R. N. Grimes, M. Mathew, G. J. Palenik, J. Am. Chem. Soc. 95, 3046 (1973).
- [7] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 98, 3219 (1976).
- [8] K. Wade, Chem. Br. 11, 177 (1975); zit. Lit.
- [9] P. Binger, Angew. Chem. 80, 288 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 286 (1968).

Eine neue Koordinierungsform des Acetylacetons^[**]

Von Joachim von Seyerl, Dietmar Neugebauer und Gottfried Huttner^[*]

Acetylaceton (2,4-Pentandion) ist einer der am besten untersuchten potentiell zweizähligen Liganden. Neben seiner weit-



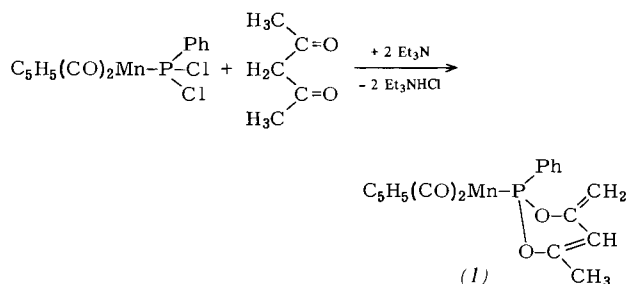
[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. v. Seyerl, D. Neugebauer
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

aus häufigsten Koordination als Enolat (a) wurde in einigen Fällen auch die Bindung als β -Diketon (b), als π -Ligand (c) oder als σ -Organylrest (d, e) beobachtet^[11].

Die Alternative (f), bei der Acetylaceton als Diendiolat auftritt, ist bisher nicht bekannt. Wir berichten nun über ein erstes Beispiel für diese neuartige Koordination.

Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(phenyldichlorphosphan)-mangan reagiert mit Acetylaceton in Gegenwart von Triethylamin glatt zur Verbindung (1):



Im Massenspektrum von (1) beobachtet man neben dem Molekülion M^+ ($m/e = 382$) als charakteristische Fragmente $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ (326), $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPPh}(\text{O})^+$ (244) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$ (120). – Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für die *cis*-Diendiolat-Gruppe zu erwartenden Signale (δ -Werte, int. TMS, $[\text{D}_8]$ -Toluol): H^a 3.75, H^b 4.32, H^c 4.58, H^d 1.25 (vgl. Abb. 1). Die Struktur von (1) wurde röntgenographisch gesichert^[12]. Der Diendiolat-Rest ist streng planar. Die CC-Abstände dieses „Liganden“ lassen die für die Dien-Struktur erwartete Bindungslängenalternanz nicht erkennen, da im Kristall die *exo*-Methylengruppe und die Methylgruppe zu gleichen Teilen fehlgeordnet sind.

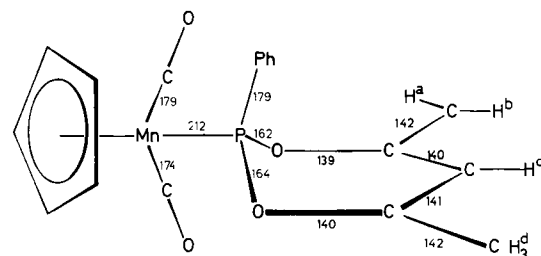


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1) mit Atomabständen [pm] und Bezeichnung der H-Atome im 1,3-Dien-2,4-diolat-Rest. Die CC-Abstände sind über Einfach- und Doppelbindungen gemittelt, da im Kristall Methyl- und Methylengruppen fehlgeordnet auftreten.

Die ungewöhnliche doppelte Enolisierung des Acetylacetons dürfte durch die Möglichkeit zur Bildung von zwei kovalenten, sehr stabilen P–O-Bindungen induziert werden.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten sind unter N_2 -Schutz mit getrockneten Reagentien auszuführen. – Zur Lösung von 1 g (2.82 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPhCl}_2)$ in 6 ml frisch destilliertem Acetylaceton gibt man 2 ml Triethylamin und rührt 16 h bei 10°C. Nach Abfiltrieren von Triethylammoniumchlorid wird die Reaktionslösung an Silicagel (Merck, 0.06–0.2 mm) bei –15°C chromatographiert (Säule, 30 × 2.5 cm). Der Vorlauf (*n*-Pentan/Toluol 2:1) enthält $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$ und wenig Ausgangsverbindung. Aus der Hauptfraktion (Toluol) lassen sich durch Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Toluol/Pentan 500 mg (45 %) analysenreines (1) isolieren.

Eingegangen am 22. September 1977 [Z 838]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64314-94-9 / $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{PPhCl}_2)$: 12276-83-4 / Acetylaceton: 123-54-6.