

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, $\beta = 90.15(1)$ °, Z=2 Formeleinheiten pro Elementarzelle^[2]. Die Strukturbestimmung (Syntex P1-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 Heptaarsenortricyclens 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 $\delta = 101.2$ °. 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.

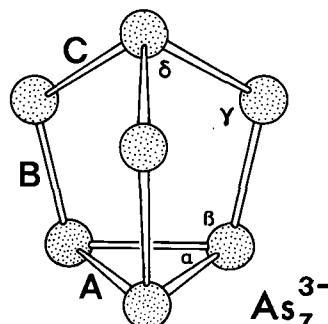


Abb. 1. Polyanion As₇³⁻ in Ba₃As₁₄; Atomabstände und Bindungswinkel sind gekennzeichnet (vgl. Text).

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

[*] 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.

Brückenatomen relativ groß und die Höhe des Clusters relativ klein.

Eingegangen am 12. September 1977 [Z 835]

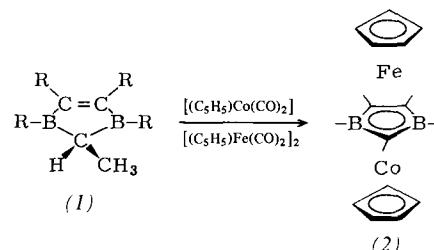
CAS-Registry-Nummern:
Ba₃As₁₄: 64413-38-3.

- [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: Homooligomeric 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. Höne, 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 Zweielektronendornor-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 -Ligandsysteme 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 *clos*-Verbindungen^[8]] erforderlich, die von C (3×3), B (2×2), 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. W. Siebert, Dipl.-Chem. M. Bochmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg I

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 Erwartungsbereich 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 ($\text{EtOCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 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:

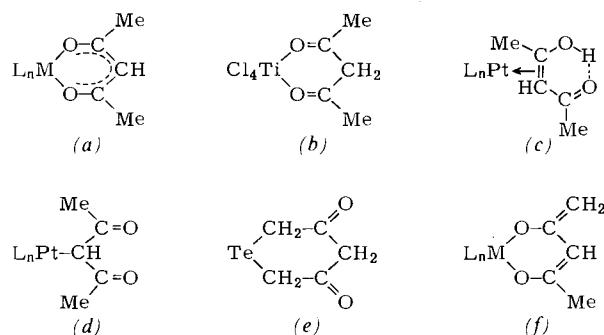
(1): 18067-54-4 / (2): 64475-53-2 / $\text{CpCo}(\text{CO})_2$: 12078-23-8 / $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$: 12169-77-6.

- [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. Rothermel, 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^[*]

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



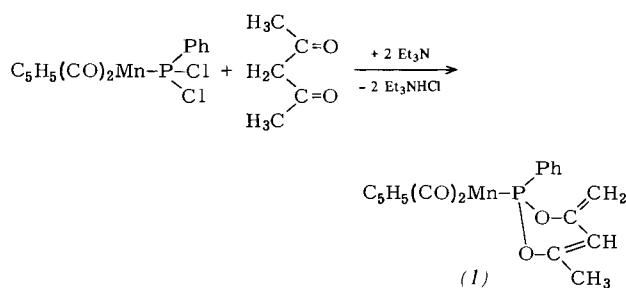
[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. J. v. Seyerl, D. Neugebauer
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz

[**] 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 Acetylacetone als Diendiolat auftritt, ist bisher nicht bekannt. Wir berichten nun über ein erstes Beispiel für diese neuartige Koordination.

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



Im Massenspektrum von (1) beobachtet man neben dem Molekülion M^{\oplus} ($m/e = 382$) als charakteristische Fragmente $\text{M}^{\oplus} - 2\text{CO}$ (326), $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnPPh(O)}^{\oplus}$ (244) und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^{\oplus}$ (120). – Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für die *cis*-Diendiolat-Gruppe zu erwartenden Signale (δ -Werte, int. TMS, [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^[22]. 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.

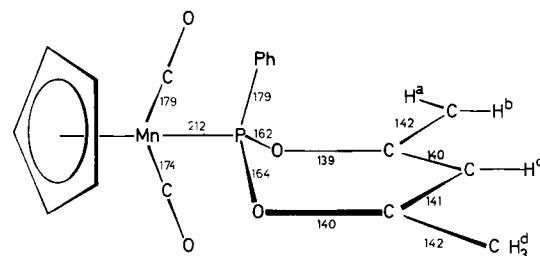


Abb. 1. Struktur des Komplexes (1) mit Atomabständen [pm] und Bezeichnung der H-Atome im 1,3-Dien-2,4-diolat-Rest. Die CC-Abstände sind über Einfach- und Doppelbindungen gemittelt, da im Kristall Methyl- und Methylengruppen fehlgeordnet auftreten.

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 Reagenzien 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 röhrt 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 / Acetylacetone: 123-54-6.