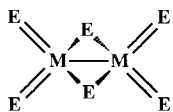


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungswinkel, die im Text noch nicht erwähnt wurden [$^\circ$]: N-Tc-Tc(A) = 103.6(1), N-Tc-N(A) = 114.6(1).

ordnung der Tc-N-C-Einheiten [167.6(3) $^\circ$] sind folgerichtig für ausgeprägte Mehrfachbindungen zwischen dem Tc-Atom und den Imidoliganden^[7].

Alle strukturell charakterisierten M_2E_6 -Komplexe waren bisher Dimere aus kantenverbrückten Tetraedern mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden wie S, Se oder NtBu (Schema 2)^[2–4]. Einfache Molekülmechanikrechnungen^[9]



Schema 2. M_2E_6 -Komplexe, die als Dimer aus zwei kantenverknüpften Tetraedern betrachtet werden können.

an $[Tc_2(NAr)_6]$ führen zu dem Ergebnis, daß die ethanartige Struktur gegenüber der kantenverbrückten dimeren tetraedrischen Struktur eindeutig bevorzugt ist. Für M_2X_6 -Komplexe mit *monoanionischen* Liganden X wurde gezeigt, daß sie mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden X die kantenverbrückte dimeren Tetraederstruktur einnehmen, mit voluminösen Liganden X jedoch die ethanartige Struktur^[10]. Da $[Re_2(NtBu)_4(\mu-NtBu)_2]$ in der kantenerbrückten dimeren Tetraederstruktur vorliegt, versuchten wir den analogen Tc-Komplex herzustellen; jedoch blieb uns ein schneller Erfolg versagt. Unsere Arbeiten deuten jedoch darauf hin, daß bei der Reduktion von $[Re(NAr)_3I]$ ^[11] mit Natrium in guter Ausbeute $[Re_2(NAr)_6]$ entsteht, und dieser Komplex ethanartig aufgebaut ist (Schema 1, M = Re)^[12]. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß sterische Faktoren bestimmend für die Struktur der Komplexe sind.

Experimentelles

Achtung: Das zur Synthese verwendete Isotop ^{99}Tc emittiert β -Strahlung niedriger Energie ($E_{max} = 0.29$ MeV), hat eine sehr lange Halbwertszeit (2.1×10^5 Jahre) und emittiert keine nuclidspezifische γ -Strahlung. Alle präparativen Arbeiten wurden in einem Handschuhkasten durchgeführt.

$[TcI(NAr)_3]$: Iodtrimethylsilan (0.6 mL, 0.42 mmol) wurde zu einer Lösung von $[Tc(OSiMe_3)(NAr)_3]$ (100 mg, 0.14 mmol) in Toluol (15 mL) gegeben. Die Mischung wurde etwa 1 h gerührt und danach das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit 15 mL heißem $(Me_3Si)_2O$ extrahiert und durch Celite filtriert. Die Lösung wurde auf $-40^\circ C$ abgekühlt und 12 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Anschließend wurde das dunkelgrüne Produkt abfiltriert (97 mg, 92% Ausbeute). 1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 6.97$ (m, 9H; ArH), 3.72 (hep, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H; CH), 1.09 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 36H; CH_3); korrekte Elementaranalyse.

1: Na (3 mg, 0.13 mmol) wurde zu einer Lösung aus $[Tc(NAr)_3]$ (100 mg, 0.13 mmol) in THF (15 mL) gegeben. Die Mischung wurde etwa 3 h gerührt

und danach das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde mit $(Me_3Si)_2O$ (15 mL) extrahiert und durch Celite filtriert. Nach Abziehen von $(Me_3Si)_2O$ erhielt man das Produkt als grünen Feststoff. **1** wurde säulenchromatographisch an Silicagel mit einer Mischung von Hexan/Toluol (9:1) als Eluens gereinigt. 1H -NMR (250 MHz, C_6D_6 , $25^\circ C$): $\delta = 6.97$ (m, 18H; ArH), 3.94 (hep, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, 12H; CH), 1.08 (d, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, 72H; CH_3); ^{13}C NMR (62.8 MHz, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): $\delta = 144.3$ (NC), 128.1 (Ar), 126.8 (Ar), 123.5 (Ar), 28.3 (CH), 24.0 (CH_3); korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 17. August 1992 [Z 5519]

- a) M. H. Schofield, T. P. Kee, J. T. Anhaus, R. R. Schrock, K. H. Johnson, W. M. Davis, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3595–3604; b) A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, B. Hussain, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2947–2949; A. A. Danopoulos, W.-H. Leung, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1990**, *9*, 2625–2634; A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, *ibid.* **1990**, *9*, 1009–1010; c) $Li_3[Nb(Nmes)_4]$, D. E. Wigley, University of Arizona, persönliche Mitteilung.
- A. A. Danopoulos, C. J. Longley, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1989**, *8*, 2657–2670.
- A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, B. Hussain-Bates, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 269–275, 1855–1860.
- Y.-J. Lu, M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4049–4050; A. I. Hadjikyriacou, D. Coucouvanis, *ibid.* **1987**, *26*, 2400–2408; „ MO_3 “ (M = Re etc.) bildet polymere Strukturen ohne Metall-Metall-Wechselwirkungen (siehe F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, (siehe auch [10])).
- J. C. Bryan, C. J. Burns, A. P. Sattelberger, *Isotope and Nuclear Chemistry Division Annual Report FY. 1990*, S. 40–41, National Technical Information Service, US Department of Commerce. LA-12143-PR.
- Kristalldaten für $C_{72}H_{102}N_6Tc_2$ **1**: rhomboedrische Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = 13.264(3)$, $c = 33.284(12)$ Å, $V = 5069(3)$ Å³, $Z = 3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.226$ g cm⁻³, $\mu = (MoK\alpha) = 4.53$ cm⁻¹, $T = 203$ K; 1496 unabhängige Reflexe mit $4^\circ < 2\theta < 55^\circ$, davon wurden 1222 mit $F_0 > 4\sigma(F_0)$ zur Verfeinerung verwendet; $R = 0.0326$, $R_w = 0.0407$, GOF = 1.12. Weitere Informationen zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Zitates angefordert werden.
- W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *31*, 123; W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**.
- Soweit uns bekannt ist, wurden drei weitere Tc^{VI} - Tc^{VI} -Dimere strukturell charakterisiert. Deren Tc-Tc-Bindungslängen betragen 2.543(1) Å [8a], 2.5617(3) Å [8b] und 2.694(1) Å [8c]. Bei allen drei Verbindungen sind die beiden Tc-Atome verbrückt. a) J. Balda, J. F. Boas, J. Bonnyman, S. F. Colmanet, G. A. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1163–1165; b) W. A. Hermann, R. Alberto, P. Kiprof, F. Baumgärtner, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 208; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 189–191; c) $[Tc_2(NAr')_4(\mu-NAr')(CH_3)_2]$ ($Ar' = 2,6$ -Dimethylphenyl): A. K. Burrell, D. L. Clark, C. J. Burns, J. C. Bryan, unveröffentlicht.
- CACHE™ vom 2. August 1991, CACHE Scientific, Inc.
- M. H. Chisholm, J. F. Corning, K. Folting, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1985**, *4*, 383–390; R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7240–7254.
- Die Herstellung erfolgt ähnlich wie $[Tc(NAr)_3I]$. Siehe Experimentelles sowie T. Toreki, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3367–3380.
- Kürzlich wurde ebenfalls berichtet, daß NAr weniger als beispielsweise ein *tert*-Butylimidoligand dazu neigt, zwei Metallatome zu verbrücken [1a].

Synthese und Struktur des Arsaalkin-Tetramers ($AsCtBu$)₄ und seines $Fe(CO)_4$ -Derivats**

Von Peter B. Hitchcock, Julian A. Johnson und John F. Nixon*

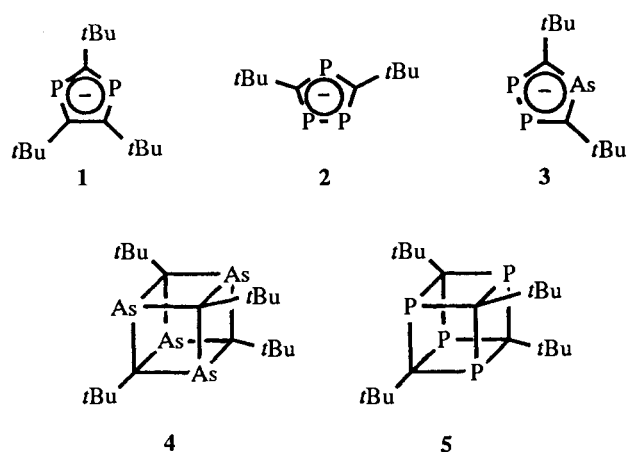
Das gegenwärtige Interesse an der Chemie von Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen ist auch im Zusammenhang mit der Tatsache zu sehen, daß man einst der Überzeugung war, diese Substanzklasse sei nicht

* Prof. Dr. J. F. Nixon, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. J. A. Johnson
School of Chemistry and Molecular Sciences
University of Sussex, GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)

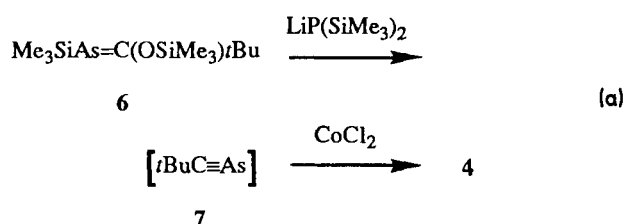
** Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (SERC) gefördert.

existenzfähig, was theoretisch begründet wurde^[1-3]. Speziell der Austausch von CR-Einheiten gegen Phosphor in organischen Verbindungen, der zu neuartigen Ringsystemen und Käfigmolekülen führte, ist in den letzten Jahren gründlich untersucht worden^[4-8]. Zu den ersteren gehören die Di- und Triphosphacyclopentadienyl-Anionen ($P_2C_3tBu_3$)⁻ **1** bzw. ($P_3C_2tBu_2$)⁻ **2**, mit denen auch Übergangsmetallkomplexe hergestellt wurden^[9].

Kürzlich haben wir das Arsadiphosphacyclopentadienyl-Anion ($AsP_2C_2tBu_2$)⁻ **3** synthetisiert, das als η^5 -koordinierender Ligand gegenüber Mn-, Ru- und Co-Zentren fungieren kann^[10]; Versuche zur Darstellung ähnlicher Anionen mit mehr als einem Arsenatom führten nun überraschenderweise zum Arsaalkin-Tetramer $As_4C_4tBu_4$ **4** mit Cubanstruktur. **4** ist also wie das analoge Phosphaalkin-Tetramer **5** von Regitz et al. aufgebaut^[8].



Das gelbe, luftstabile, sublimierbare ($115^\circ C$, 5×10^{-2} Torr) Tetraarsacuban **4** kann in 35% Ausbeute isoliert werden, wenn man $LiP(SiMe_3)_2$, das Arsaalkin **6**^[11] und $CoCl_2$ bei Raumtemperatur miteinander umsetzt [Gl. (a)]. Über den



genauen Bildungsmechanismus von **4** können wir noch keine sichere Aussage machen, es ist jedoch wahrscheinlich, daß intermediär durch basenkatalysierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan aus dem Arsaalkin **6** *tert*-Butylarsacetylen **7** gebildet wird, worauf sich die Co-unterstützte Oligomerisierung von **7** anschließt, da in Abwesenheit von $CoCl_2$ kein Produkt isoliert werden kann. Versuche, **7** als $[Pt(PPh_3)_2]$ -Komplex abzufangen, waren bisher erfolglos^[12].

Die Cubanstruktur von **4** ergibt sich aus massenspektrometrischen und spektroskopischen Befunden. Im Massenspektrum von **4** ist das Signal des Moleküliions (m/z 576) und das erwartete Fragmentierungsmuster zu beobachten^[13]. Im 1H -NMR-Spektrum von **4** erscheint ein Signal bei $\delta = 1.01$ und im $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum die drei erwarteten Singulets bei $\delta = -46.5$ (CAs), 21.4 (CCH_3) und 31.4 (CCH_3). Die Hochfeldlage der Käfig-C-Atome ist besonders signifikant und ähnelt der entsprechender C-Atome in **5**^[8]. Offensichtlich wird Elektronendichte von den As-Atomen auf die

C-Atome im Käfig übertragen. Bestätigt wird die Cubanstruktur von **4** durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)^[14]. Das Käfiggerüst besteht aus alternierend angeordneten C- und As-Atomen, deren Abstand im Durchschnitt 2.01 \AA beträgt. Die innercyclischen Bindungswinkel

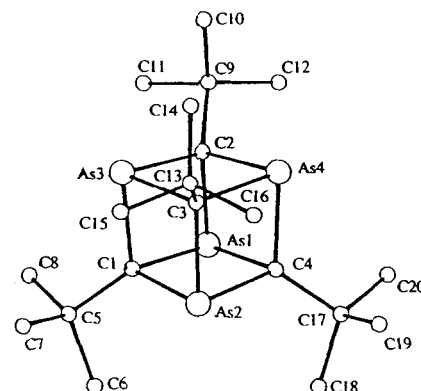
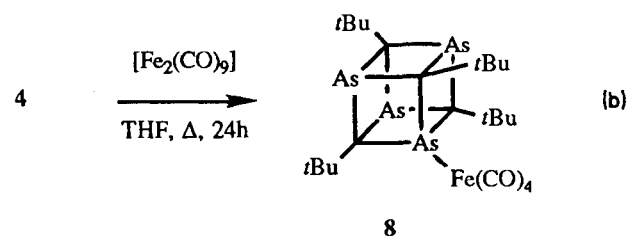


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall [14]. Wichtige Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: As1-C1 2.021(14), As1-C2 2.022(14), As1-C4 2.024(14), As2-C1 2.001(14), As2-C3 1.990(13), As2-C4 2.002(14), As3-C1 2.010(14), As3-C2 2.006(15), As3-C3 2.013(12), As4-C2 2.047(15), As4-C3 1.988(12), As4-C4 2.023(14); C1-As1-C2 83.8(6), C1-As1-C4 83.5(6), C2-As1-C4 85.3(6), C1-As2-C3 83.7(5), C1-As2-C4 84.5(6), C3-As2-C4 83.8(5), C1-As3-C2 84.5(6), C1-As3-C3 82.9(5), C2-As3-C3 83.9(5), C2-As4-C3 83.5(5), C2-As4-C4 84.7(6), C3-As4-C4 83.0(6), As1-C1-As2 95.8(6), As1-C1-As3 95.5(5), As2-C1-As3 96.2(6), As1-C2-As3 95.6(6), As1-C2-As4 94.3(6), As3-C2-As4 95.2(6), As2-C3-As3 96.4(5), As2-C3-As4 97.3(5), As3-C3-As4 96.8(5), As1-C4-As2 95.7(6), As1-C4-As4 95.0(5), As2-C4-As4 95.7(6).

C-As-C und As-C-As betragen im Durchschnitt 83.9 bzw. 95.8° , was **4** als verzerrten Würfel ausweist; eine ähnliche Verzerrung liegt auch in der P-C-Käfigverbindung **5** vor^[8]. Die exocyclischen Bindungswinkel As-C-C betragen durchschnittlich 120.9° .

Mit $[Fe_2(CO)_9]$ in siedendem THF reagiert das Arsaalkin-Tetramer **4** zum Tetracarbonylisen(o)-Komplex **8** [Gl. (b)], der IR- und NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde^[15]. Die NMR-Signale der ^{13}C -Atome des Käfigs, die



direkt dem As-Atom benachbart sind, sind gegenüber dem des verbleibenden C-Atoms erwartungsgemäß tieffeldverschoben, was ein deutlicher Hinweis darauf ist, daß nach Komplexierung an ein Metallzentrum weniger Elektronendichte vom As-Atom auf die C-Atome im Käfig übertragen wird. Im IR-Spektrum von **8** treten drei Banden für $\nu(C=O)$ bei 2040 , 1963 und 1942 cm^{-1} auf, die charakteristisch für Komplexe des Typs $[Fe(CO)_4L]$ sind. Interessanterweise ähneln diese Werte denen in Komplexen mit $L = PMe_3$ und $L = AsMe_3$ ^[16], sind jedoch bedeutend geringer als für $L = P(OMe)_3$ ^[17] und $L = PF_3$ ^[18], was darauf hindeutet, daß **4** kein besonders stark elektronenziehender Ligand ist.

Die Röntgenstrukturanalyse von **8** (Abb. 2)^[19] zeigt, daß der Ligand **4**, wie erwartet, im trigonal-bipyramidalen Komplex eine axiale Position einnimmt; die Fe-As-Bindungslän-

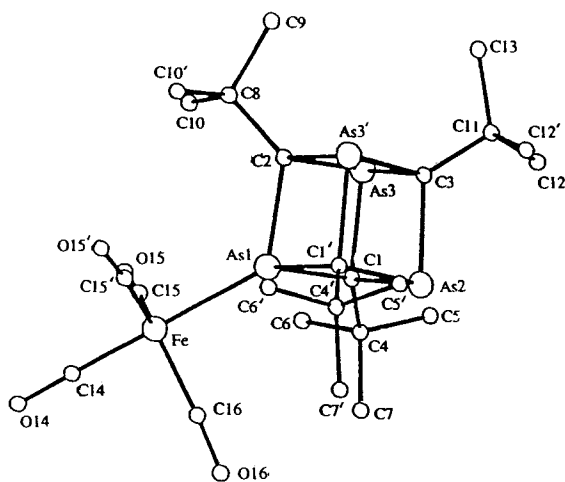


Abb. 2. Struktur von **8** im Kristall [19]. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Fe-As1 2.370(1), Fe-C14 1.772(9), Fe-C15 1.802(6), Fe-C16 1.778(9), As1-C1 2.011(6), As1-C2 2.039(7), As2-C1 2.025(6), As2-C3 2.029(8), As3-C1 2.038(5), As3-C2 2.023(5), As3-C3 2.018(6); Fe-As1-C1 128.3(1), Fe-As1-C2 127.0(2), C1-As1-C2 86.3(2), C1-As2-C3 84.7(2), C1-As3-C2 86.0(3), C1-As3-C3 84.6(3), C2-As3-C3 84.3(2), C1-As1-C1' 86.0(2), C1-As2-C1' 85.3(2), As1-C1-As2 94.2(2), As1-C1-As3 93.8(2), As2-C1-As3 94.9(2), As1-C2-As3 93.5(3), As2-C3-As3 95.4(2), As3-C2-As3' 95.3(3), As3-C3-As3' 95.7(3), As1-C1-C4 128.4(3), As1-C2-C8 128.6(5), As2-C1-C4 117.8(4), As3-C1-C4 120.0(4), As3-C2-C8 119.1(3), As2-C3-C11 121.7(6), As3-C3-C11 121.1(3).

ge beträgt 2.370(3) Å. Diese Bindung ist somit etwas länger als in [Fe(CO)₄AsMe₃] mit 2.30(3) Å^[20]. Die innercyclischen Bindungswinkel C-As-C und As-C-As des koordinierten Käfigs in **8**, die im Durchschnitt 85.3 bzw. 94.7° betragen, ähneln denen im freien Liganden; die exocyclischen Bindungswinkel As1-C-C sind jedoch aufgeweitet, möglicherweise, um dem Fe(CO)₄-Metallkomplexfragment den Zugang zu As1 zu erleichtern. Eine ähnliche Verzerrung tritt auch bei Koordination des Tetraphosphacubans **5** an Fe(CO)₄ auf^[21]. Momentan untersuchen wir die Koordination von **4** an weitere Metallkomplexfragmente, wobei wir den beträchtlichen Raumbedarf von **4** in Betracht ziehen müssen.

Experimentelles

4: Bei -40 °C gab man zu einer Lösung von P(SiMe₃)₃ (0.5 cm³, 1.75 mmol) in 10 cm³ Dimethoxyethan (DME) 2.0 cm³ einer 1.6 M Hexan-Lösung von *n*-BuLi (3.2 mmol). Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Das Arsaalken **6** (2.0 g, 6.5 mmol) in DME (5 cm³) wurde zugegeben, und die resultierende rote Lösung 72 h gerührt. Nach Zusatz von 5 cm³ einer Aufschlammung von CoCl₂ (0.35 g, 2.7 mmol) in DME bildete sich eine dunkelgelbe Reaktionsmischung, die weitere 48 h gerührt wurde. Alle flüchtigen Bestandteile wurden anschließend bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Petrolether (PE) extrahiert. Säulenchromatographie der Extrakte (Kieselgel/PE) ergab eine gelbe Lösung, aus der **4** bei -20 °C kristallisierte. Ausbeute: 300 mg (35%), gelber kristalliner Feststoff, Fp = 237 °C, befriedigende Elementaranalyse.

8: **4** (0.15 g, 0.26 mmol) und [Fe₂(CO)₉] (0.20 g, 0.55 mol) in 10 cm³ THF wurden 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Solvens verblieb ein brauner Rückstand, der mit PE gewaschen wurde. Der Rückstand wurde erneut in THF gelöst (ca. 3 cm³) und auf -30 °C gekühlt, dabei fielen gelbe Kristalle von **8** aus. Ausbeute: 300 mg (46%), Fp = 196–198 °C (Zers.), befriedigende Elementaranalyse.

Eingegangen am 1. September 1992 [Z. 5548]

- [1] *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, 1990.
- [2] M. Regitz, P. Binger, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1485.
- [3] J. F. Nixon, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1327; M. Regitz, *ibid.* **1990**, 90, 191; J. F. Nixon, *Endeavour*, **1992**, 15, 49.
- [4] D. Hu, H. Schäufele, H. Pritzkow, U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 900.

- [5] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, C31.
- [6] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1046.
- [7] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1307.
- [8] T. Wettling, J. Schneider, O. Wagner, C. G. Kreiter, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1013; T. Wettling, B. Geissler, R. Schneider, S. Barth, P. Binger, M. Regitz, *ibid.* **1992**, 104, 761 bzw. **1992**, 31, 758.
- [9] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1146; *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 356, C1; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 819; *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, C17.
- [10] R. Bartsch, P. B. Hitchcock, J. A. Johnson, R. M. Matos, J. F. Nixon, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, im Druck.
- [11] G. Becker, G. Gutekunst, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 470, 144.
- [12] Unseres Wissens ist bisher nur ein freies Arsaalkin bekannt, (2,4,6-*t*Bu₃C₆H₂)C≡As: G. Märkl, H. Seipka, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 264.
- [13] **4**: MS (70 eV): *m/z* 576 [*M*⁺, 60%], 438 [*M*⁺ - (*t*BuC)₂, 20], 369 [*M*⁺ - (*t*BuC)₃, 100], 300 [*M*⁺ - (*t*BuC)₄, 30], 225 [*M*⁺ - (*t*BuC)₄As, 35], 144 [*M*⁺ - (*t*BuCAS)₃, 15], 69 [*M*⁺ - (*t*BuC)₃As₂C, 75]. Wir danken A. Greenway für die Aufnahme des Spektrums.
- [14] Kristalldaten von **4**: C₂₀H₃₆As₄, *M*_r = 576, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/c, *a* = 9.959(7), *b* = 14.345(6), *c* = 17.188(10) Å, α = 90, β = 92.57(5), γ = 90°, *V* = 2453.1 Å³, *Z* = 4, ρ_{ber.} = 1.56 g cm⁻³. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung bis *R* = 0.055 (*R'* = 0.061); 1431 Reflexe mit |*F*²| > σ(*F*²), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer [19].
- [15] **8**: ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆): δ = 0.83 (s, 1H), 1.09 (s, 3H); ¹³C{¹H}-NMR (62.9 MHz, CDCl₃) δ = 213.3 (CO), 33.2, 31.6 (CH₃C), 23.9, 22.0 (CH₃C), -3.08 (CAsFe(CO)₄), -45.7 (CAS).
- [16] M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1970**, 24, 211.
- [17] H. L. Conder, M. York Darendsbourg, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 67, 93.
- [18] J. B. P. Tripathi, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 307.
- [19] Kristalldaten von **8**: C₂₄H₃₆As₄FeO₄, *M*_r = 744, monoklin, Raumgruppe *P*₂₁/m, *a* = 10.281(4), *b* = 13.572(1), *c* = 10.783(1) Å, α = 90, β = 104.59(2), γ = 90°, *V* = 1456 Å³, *Z* = 2, ρ_{ber.} = 1.70 g cm⁻³. Strukturlösung mit Schweratommethoden, Verfeinerung bis *R* = 0.035 (*R'* = 0.041), 1799 Reflexe mit |*F*²| > σ(*F*²), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [20] J.-J. Legendre, C. Girard, M. Huber, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1971**, 1998.
- [21] M. Birkel, J. Schulz, U. Bergsträsser, M. Regitz, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 879.

Hohlräume zur Aufnahme von zwei Metall-Ionen: ein neuartiger fünfkerniger Kupfer(I)-Komplex mit einem anionischen fünfzähligen Arylliganden mit zwei ortho-chelatisierenden Diaminsubstituenten**

Von G. Marc Kapteijn, Ingrid C. M. Wehman-Ooyevaar, David M. Grove, Wilberth J. J. Smeets, Anthony L. Spek und Gerard van Koten*

Entwurf und Einsatz mehrzähliger Liganden spielen in der Metallorganischen Chemie eine große Rolle^[1]. Unser Interesse gilt dem Aufbau von Hohlräumen, die von organischen Liganden aufgespannt werden und in denen ein Me-

- [*] Prof. Dr. G. van Koten, G. M. Kapteijn, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, Dr. D. M. Grove
Debye Research Institute
Department of Metal-Mediated Synthesis
University of Utrecht
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)
W. J. J. Smeets, Dr. A. L. Spek
Bijvoet Centre for Biomolecular Research
Laboratory for Crystal- and Structural Chemistry, University of Utrecht
- [**] Diese Arbeit wurde von der Shell Research B. V. (G. M. K., I. C. M. W.-O.) und teilweise (W. J. J. S., A. L. S.) von der Netherlands Foundation for Chemical Research (S. O. N.) mit finanziellen Mitteln der Netherlands Organization for Scientific Research (N. W. O.) gefördert.