

Metallorganische Lewis-Basen, XVI<sup>1)</sup>

## Ein pseudosymmetrischer Zweikernkomplex mit Metall-Metall-Bindung:

### Die Kristallstruktur von $\text{FeMn}(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2$

Heinrich Vahrenkamp

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, D-8000 München 2, Meiserstr. 1

Eingegangen am 22. März 1973

Tetracarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(tetracarbonylferrio)mangan,  $\text{FeMn}(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2$  (**3**), kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pn2_1a$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. In dem Molekül **3** sind das Eisen- und Manganatom nicht zu unterscheiden, und auch in Bezug auf die Tetracarbonylmetall-Einheiten herrscht praktisch Spiegelbildsymmetrie. Das Strukturgerüst ist ein Dreieck aus Eisen, Mangan und Arsen. Die beiden Metall-Arsen-Bindungen sind mit durchschnittlich 2.353 Å innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Die Metall-Metall-Bindungslänge beträgt 2.85 Å.

#### Organometallic Lewis Bases, XVI<sup>1)</sup>

##### A Pseudosymmetrical Dinuclear Complex with a Metal-Metal Bond

##### The Crystal Structure of $\text{FeMn}(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2$

Tetracarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(tetracarbonylferrio)manganese,  $\text{FeMn}(\text{CO})_8\text{As}(\text{CH}_3)_2$  (**3**), crystallizes in the orthorhombic space group  $Pn2_1a$  with four molecules in the unit cell. In the molecule of **3** the iron and manganese atoms are undistinguishable, and almost perfect mirror symmetry also exists in respect to the tetracarbonylmetal units. The structure framework is a triangle of iron, manganese, and arsenic. The two metal-arsenic bonds with an average length of 2.353 Å are equally long within the experimental error. The metal-metal bond length is 2.85 Å.

Arsenatome und Organoarsine haben sich als ausgezeichnete Brückenliganden in mehrkernigen Carbonyl-Metall-Komplexen erwiesen<sup>1–6)</sup>. Sie unterscheiden sich damit von den Phosphorverbindungen, die in großer Zahl als terminale Liganden an Metalle gebunden vorkommen, während phosphorverbrückte Mehrkernkomplexe

<sup>1)</sup> XV. Mitteil.: W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2563 (1973), vorstehend.

<sup>2)</sup> L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski und D. W. McBride, J. C. S. Dalton **1973**, 307.

<sup>3)</sup> A. S. Foust, M. S. Foster und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 5633 (1969).

<sup>4)</sup> Vgl. F. W. B. Einstein und R. D. G. Jones, J. C. S. Dalton **1972**, 2563, sowie darin zitierte Arbeiten.

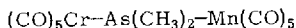
<sup>5)</sup> Vgl. J. Grobe und F. Kober, J. Organomet. Chem. **29**, 295 (1971), sowie darin zitierte Arbeiten.

<sup>6)</sup> Vgl. P. S. Elmes und B. O. West, J. Organomet. Chem. **32**, 365 (1971), sowie darin zitierte Arbeiten.

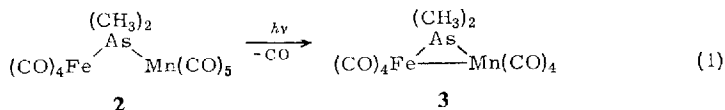
vergleichsweise selten sind. Die Untersuchungen zum stufenweisen Aufbau mehrkerniger Komplexe entsprechen dieser Feststellung: es konnten bisher wesentlich mehr arsen- als phosphorverbrückte Systeme dargestellt werden<sup>1,7,8)</sup>.

Die Tendenz des Arsens zur Brückenbildung führt zu interessanten Molekülstrukturen, die oft nur durch kristallographische Analyse aufzuklären waren<sup>2-4)</sup>. Anlaß zur Kristallstrukturuntersuchung solcher Komplexe ist die Frage, ob sich aus den Strukturen die Bindungsverhältnisse und damit auch die Reaktivitäten der Verbindungen erkennen lassen. Eine erste Strukturbestimmung<sup>9)</sup> behandelte den Komplex **1** mit Dimethylarsenbrücke und ohne Metall-Metall-Bindung. Dieser Komplex gehört zu den pseudosymmetrischen Verbindungen, da seine beiden Metallatome sich nur um eine Ordnungszahl unterscheiden und in ihrer Koordinationsphäre gleich sind. Die Strukturanalyse bestätigte die Pseudosymmetrie. Die annähernde Gleichheit der Metall-Arsen-Bindungslängen und die durchweg normalen Metall-Kohlenstoff-Abstände ließen jedoch für keine Stelle im Molekül eine besondere Reaktivität vorhersagen.

Die photochemische Ablösung einer CO-Gruppe vom Mangan in **1** bewirkt Disproportionierung in  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{Mn}(\text{CO})_4]_2$ <sup>7)</sup>. Im Gegensatz dazu führt die gleiche Photolyse bei dem Tetracarbonylisenkomplex **2** zur Umwandlung in den Komplex **3** mit Metall-Metall-Bindung<sup>1)</sup>.



**1**



Die Verbindung **3** kann man wieder zu den pseudosymmetrischen Komplexen zählen. Doch während in **1** eine beliebige Störung einer Spiegelbildsymmetrie durch Rotation der Pentacarbonylmetall-Einheiten möglich ist, sollte das Molekül von **3** starr sein und eine wirkliche Pseudospiegelung erlauben. Die Kristallstrukturanalyse von **3** wurde unternommen, um neben dem Strukturbeweis die Frage zu klären, was die unterschiedliche Reaktivität von **1** und **2** bewirkt.

### Beschreibung der Struktur

Die orthorhombische Elementarzelle von **3** der Raumgruppe  $Pn2_1a$  hat die Achsenlängen  $a = 13,214 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,235 \pm 0,006 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,807 \pm 0,004 \text{ \AA}$ . Der berechneten Dichte von 1,89 g/ml entspricht eine gefundene von 1,85 g/ml bei vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst und nach dem Vollmatrix-Kleinst-Quadrat-Verfahren bis zu einem  $R$ -Wert von 4,4% verfeinert.

<sup>7)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).

<sup>8)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2550 (1973).

<sup>9)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1486 (1972).

Die Tabellen 1–3 enthalten die Strukturparameter, die Abbildung zeigt eine Projektion des Moleküls leicht geneigt entlang der Fe–As–Mn-Ebene.

Tab. 1. Atomare Lageparameter von **3**

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
As	0.2443 (1)	0.3 (fix)	0.5950 (2)	a)
Fe	0.3589 (2)	0.3684 (3)	0.4178 (3)	a)
Mn	0.2614 (2)	0.4711 (3)	0.6615 (3)	a)
Cl	0.2920 (17)	0.1949 (21)	0.7284 (26)	6.7 (5)
C2	0.1162 (19)	0.2441 (20)	0.5189 (31)	7.5 (6)
C11	0.4574 (16)	0.3352 (17)	0.5449 (24)	6.3 (5)
O11	0.5240 (12)	0.3050 (16)	0.6187 (19)	8.3 (4)
Cl2	0.2582 (13)	0.3961 (16)	0.2975 (22)	5.0 (4)
O12	0.1860 (14)	0.4071 (14)	0.2161 (21)	8.9 (4)
Cl3	0.3971 (18)	0.2808 (22)	0.2930 (28)	7.6 (6)
O13	0.4217 (14)	0.2134 (17)	0.2017 (24)	9.5 (5)
Cl4	0.4232 (17)	0.4870 (20)	0.3608 (26)	6.4 (5)
O14	0.4628 (11)	0.5595 (13)	0.3210 (17)	7.6 (4)
C21	0.3513 (20)	0.4379 (23)	0.7930 (32)	8.2 (6)
O21	0.4088 (17)	0.4154 (19)	0.8944 (27)	11.4 (6)
C22	0.1550 (15)	0.5056 (16)	0.5365 (26)	5.3 (4)
O22	0.0897 (13)	0.5295 (14)	0.4659 (20)	8.0 (4)
C23	0.1847 (17)	0.5014 (19)	0.8127 (26)	6.7 (5)
O23	0.1276 (13)	0.5219 (15)	0.9117 (20)	8.3 (4)
C24	0.3150 (18)	0.5916 (20)	0.6245 (25)	6.9 (5)
O24	0.3519 (15)	0.6725 (18)	0.6153 (23)	9.8 (5)

a) die anisotropen Temperaturfaktoren sind

As	0.0066 (1)	0.0059 (1)	0.0145 (2)	–0.0006 (1)	–0.0001 (1)	0.0006 (2)
Fe	0.0069 (2)	0.0060 (1)	0.0156 (3)	–0.0001 (2)	0.0012 (2)	0.0008 (3)
Mn	0.0070 (2)	0.0057 (2)	0.0140 (4)	–0.0006 (2)	–0.0006 (2)	–0.0006 (2)

Die angenommene Molekülstruktur von **3** ist damit bestätigt. Das Molekül ist pseudosymmetrisch. Das zeigt sich am deutlichsten darin, daß man bei der Strukturverfeinerung das Eisen- und Manganatom nicht unterscheiden kann. Vertauscht man nämlich bei der Verfeinerung Eisen und Mangan, so tritt bei gleichem *R*-Wert nur eine annähernde Vertauschung der anisotropen Temperaturfaktoren ein (vgl. Tab. 1), während alle anderen Molekülparameter praktisch unverändert bleiben. Das läßt den Schluß zu, daß einmal Eisen und einmal Mangan auf demselben Gitterplatz sitzen. Das bedeutet aber, daß das Molekül von **3** für die Anforderungen einer Kristallpackung spiegelbildsymmetrisch ist. Dies ist im Gegensatz zu dem Komplex **1**, bei dem das gleiche Vorgehen eine Unterscheidung von Chrom und Mangan ermöglichte<sup>9)</sup>.

Tab. 2. Atomabstände in **3** (in Å)

Bindung	Länge	Bindung	Länge
1. Bindungslängen		2. intramolekulare Kontaktabstände	
As—Fe	2.356 (3)	As—C11	2.88 (2)
As—Mn	2.350 (3)	As—C12	2.92 (2)
Fe—Mn	2.848 (4)	As—C21	2.89 (3)
As—C1	1.93 (2)	As—C22	3.01 (2)
As—C2	1.96 (2)	C1—C2	3.04 (3)
Fe—C11	1.77 (2)	C11—C21	2.93 (2)
Fe—C12	1.74 (2)	C12—C22	2.90 (3)
Fe—C13	1.68 (3)	C14—C24	3.06 (3)
Fe—C14	1.85 (3)		
Mn—C21	1.72 (3)	3. kürzeste intermolekulare Kontaktabstände	
Mn—C22	1.84 (2)	O14—(O22)'	3.06 (3)
Mn—C23	1.72 (2)	O21—(O22)'	3.08 (3)
Mn—C24	1.77 (3)	O11—(O24)'	3.16 (3)
C11—O11	1.17 (2)	O12—(O23)'	3.18 (3)
C12—O12	1.20 (2)	O11—(O23)'	3.19 (3)
C13—O13	1.24 (3)		
C14—O14	1.14 (3)		
C21—O21	1.21 (3)		
C22—O22	1.11 (2)		
C23—O23	1.19 (2)		
C24—O24	1.18 (3)		

Die Pseudosymmetrie von **3** demonstriert sich auch in den Molekülparametern. Eisen, Mangan und Arsen bilden ein gleichschenkeliges Dreieck mit innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Winkeln an den Metallen und gleichen Metall-Arsen-Abständen. Während die Metall-Kohlenstoff- und die Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstände unregelmäßig schwanken, sind praktisch alle Winkel innerhalb der beiden Molekülhälften spiegelbildlich (vgl. Tab. 3). **3** hat damit Pseudo- $C_{2v}$ -Symmetrie mit Pseudo-Spiegelebenen durch Fe, As, Mn und As, C1, C2.

Alle Carbonylgruppen weichen deutlich von der Linearität ab. Bis auf C13—O13 und C23—O23 sind sie von der Molekülmitte weggebogen. Das zeigt die Van der Waals-Abstoßung dieser Gruppen, die sich, bedingt durch die Geometrie des Moleküls, fast so nahe kommen müssen wie der Metall-Metall-Abstand. Auch einige intermolekulare Kontaktabstände sind recht kurz (vgl. Tab. 2), was auf eine relativ dichte Packung der Moleküle hinweist.

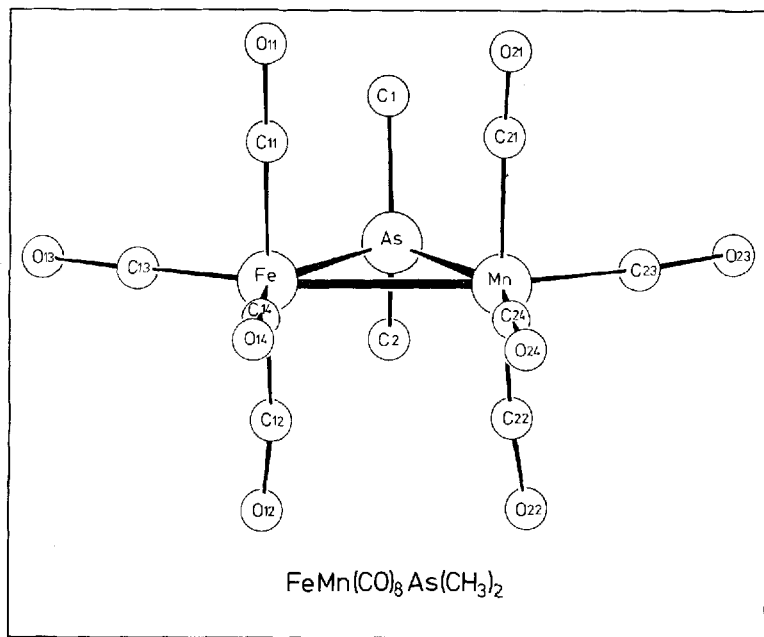
Tab. 3. Bindungswinkel in **3**

Winkel	Grad	Winkel	Grad
1. am Arsen		3. am Mangan	
Fe—As—Mn	74.5 (1)	As—Mn—Fe	52.9 (1)
Fe—As—C1	118.1 (7)	As—Mn—C21	89.3 (9)
Fe—As—C2	118.2 (8)	As—Mn—C22	90.9 (7)
Mn—As—C1	120.8 (8)	As—Mn—C23	111.1 (8)
Mn—As—C2	122.1 (8)	As—Mn—C24	149.2 (8)
C1—As—C2	102.6 (1.1)	Fe—Mn—C21	94.2 (9)
2. am Eisen		Fe—Mn—C22	90.7 (6)
As—Fe—Mn	52.7 (1)	Fe—Mn—C23	163.9 (8)
As—Fe—C11	87.6 (7)	Fe—Mn—C24	96.3 (8)
As—Fe—C12	89.6 (6)	C21—Mn—C22	174.0 (1.1)
As—Fe—C13	111.2 (9)	C21—Mn—C23	86.9 (1.1)
As—Fe—C14	143.1 (7)	C21—Mn—C24	94.5 (1.2)
Mn—Fe—C11	88.5 (7)	C22—Mn—C23	87.4 (1.0)
Mn—Fe—C12	90.7 (6)	C22—Mn—C24	88.4 (1.0)
Mn—Fe—C13	163.9 (9)	C23—Mn—C24	99.6 (1.2)
Mn—Fe—C14	90.4 (7)	4. an den C-Atomen	
C11—Fe—C12	177.0 (9)	Fe—C11—O11	172.9 (2.0)
C11—Fe—C13	91.2 (9)	Fe—C12—O12	174.5 (1.8)
C11—Fe—C14	92.5 (1.0)	Fe—C13—O13	177.3 (2.1)
C12—Fe—C13	88.7 (1.0)	Fe—C14—O14	177.9 (2.0)
C12—Fe—C14	90.4 (1.0)	Mn—C21—O21	174.8 (2.3)
C13—Fe—C14	105.7 (1.1)	Mn—C22—O22	177.0 (1.9)
		Mn—C23—O23	176.1 (1.9)
		Mn—C24—O24	173.3 (1.9)

### Die Koordinationsgeometrie

In **3** sind Eisen und Mangan sechsbündig. Die normale Koordinationsgeometrie der Metalle wäre demnach die eines Oktaeders. In der Struktur von **3** ist dies nicht verwirklicht. Von den je 12 *cis*-Ligand-Winkeln am Metall weichen je drei stark von 90°, von den je 3 *trans*-Ligand-Winkeln je zwei stark von 180° ab. Insbesondere die Winkel Arsen-Metall-Metall (53°) und As—Fe—C14 (143°) bzw. As—Mn—C24 (149°) sind weit vom Idealwert entfernt. Auch die oft zur Erhaltung der Oktaedersymmetrie herangezogene Hypothese von der gebogenen Metall-Metall-Bindung<sup>10)</sup> kann nur diejenigen Winkel „verbessern“, deren einer Schenkel von Fe und Mn gebildet wird, je drei Winkel des Oktaeders bleiben unrealistisch. Ein weiteres Indiz gegen eine

<sup>10)</sup> L. F. Dahl und C. H. Wei, Inorg. Chem. **2**, 328 (1963).



[C 107/731]

Abb. Projektion eines Moleküls **3** leicht geneigt entlang der Fe—As—Mn-Ebene

oktaedrische Koordination an den Metallatomen ist der fehlende *trans*-Effekt in den Bindungen Fe—C13 und Fe—C14 bzw. Mn—C23 und Mn—C24, die die *trans*-Positionen zum Arsenatom und der Metall-Metall-Bindung einnehmen und deshalb kürzer als die anderen Metall-Kohlenstoff-Bindungen sein sollten. Ein solcher *trans*-Effekt wird z. B. in der Verbindung  $[\text{BrMn(CO)}_4]_2$ <sup>11)</sup> mit oktaedrischen Manganatomen beobachtet. In **3** dagegen scheinen eher Van der Waals-Kontakte als *trans*-Effekte die unregelmäßigen M—C- und C—O-Bindungen zu bestimmen.

Andererseits liegen vier Carbonylgruppen sehr genau in der Fe—As—Mn-Ebene, und die anderen vier stehen sehr genau senkrecht darauf. Man kann die Koordination an den Metallatomen deshalb auch als trigonal-bipyramidal ansehen. Dabei würde das Arsenatom eine äquatoriale Position besetzen, und die Metall-Metall-Bindung würde nicht als Koordinationsstelle zählen, sondern als Störung der Symmetrie, die die Winkel As—Fe—C14 und As—Mn—C24 über den Normalwert von 120° aufweitet. Die Beschreibung als trigonale Bipyramide führt zu weniger „falschen“ Winkeln an den Metallatomen als die Beschreibung als Oktaeder. Ähnlich ist die Situation bei den Komplexen wie  $[(\text{CO})_4\text{Mo—PR}_2]_2$ <sup>12)</sup>, in denen die Metallatome oktaedrisch konfiguriert sind und die Metall-Metall-Bindung zwischen den beiden Phosphoratomen als siebente Koordinationsstelle stereochemisch irrelevant ist.

<sup>11)</sup> L. F. Dahl und C. H. Wei, Acta Crystallogr. **16**, 611 (1963).

<sup>12)</sup> L. R. Nassimbeni, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **7**, 909 (1971).

Die nicht mit einfachen Geometrien beschreibbare Koordination in **3** ist im Einklang mit dem IR-Spektrum der Verbindung, dessen CO-Valenzschwingungsbanden schwer zuzuordnen sind<sup>11</sup>.

Als treibende Kraft bei der photochemischen Synthese der Komplexe wie **3** hatten wir zunächst die Ausbildung der energetisch günstigen oktaedrischen Koordination an beiden Metallatomen angenommen. Da dies nicht so ist, besteht die Möglichkeit, daß **3** energiereicher ist als sein Vorläufer **2**, in dem ein Metallatom oktaedrisch konfiguriert ist.

Die Molekülstruktur von **3** erklärt andererseits, warum die photochemische Bildung von Metall-Metall-Bindungen bei den Pentacarbonylchromkomplexen wie **1** nicht zu erzielen war<sup>8</sup>. Diese Reaktion müßte bei **1** zu dem Komplex  $\text{CrMn}(\text{CO})_9\text{As}(\text{CH}_3)_2$  führen, der eine CO-Gruppe mehr enthält als **3**. Wie man aus der Abbildung ersieht, ist aber die Fe—As—Mn-Einheit von **3** lückenlos von Liganden umgeben. Eine weitere Carbonylgruppe ist, auch in einer Brückenposition, nicht mehr unterzubringen. Das Molekül  $\text{CrMn}(\text{CO})_9\text{As}(\text{CH}_3)_2$  und die ähnlichen Pentacarbonylchromkomplexe sind stereochemisch unmöglich. Die Konsequenz davon ist die Disproportionierung der mit **1** verwandten Komplexe bei der Photolyse.

### Die Metall-Metall-Bindung

Die Eisen-Mangan-Bindung in **3** ist mit 2.85 Å sehr lang für eine Metall-Metall-Bindung des Eisens<sup>13</sup>, doch normal für eine Bindung des Mangans zu anderen Metallen. Als Vergleichsverbindung bietet sich  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  mit einem Mn—Mn-Abstand von 2.92 Å an<sup>14</sup>, während die Auswahl bei den Eisenverbindungen schwerfällt. Um Aussagen im Vergleich zu **3** zu ermöglichen, sollten zweikernige Eisenkomplexe gewählt werden, bei denen mindestens je zwei Carbonylgruppen senkrecht zur Metall-Metall-Bindung stehen. Der einfachste Fall wäre das mit  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  isoelektronische  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ <sup>15</sup>, dessen Struktur aber noch unbekannt ist. Zwei Olefinkomplexe des Eisens erfüllen annähernd diese Bedingung. In  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ <sup>16</sup> ist die Fe—Fe-Bindung 2.76 Å lang, in  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ <sup>17</sup> 2.65 Å. Diese ebenfalls sehr langen Metall-Metall-Bindungen des Eisens lassen die Bindungslänge von **3** als normal erscheinen. Das bestätigen die beiden bisher bekannten Eisen-Mangan-Bindungslängen. Sie betragen in  $(\text{CO})_5\text{Mn—Fe}(\text{CO})_4\text{—Mn}(\text{CO})_5$ <sup>18</sup> 2.80 und 2.83 Å, in  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe—Mn}(\text{CO})_5$ <sup>19</sup> 2.84 Å, beides Verbindungen, die wie **3** sehr viele Carbonylgruppen enthalten.

Die relativ große Länge der Fe—Mn-Bindungen ist demnach stark geprägt durch die Abstoßung benachbarter Carbonylgruppen. Tab. 2 zeigt, daß die Kontaktabstände zwischen den beiden Molekülhälften teilweise kleiner als 3 Å sind, ein Wert, der in intermolekularen Kontaktabständen nicht unterschritten wird. Auch die

<sup>13</sup> M. I. Bruce, *Organomet. Chem. Rev.* **B 6**, 937 (1970), und **B 9**, 53 (1972).

<sup>14</sup> L. F. Dahl und R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **16**, 419 (1963).

<sup>15</sup> F. A. Cotton und B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.* **6**, 2113 (1967).

<sup>16</sup> F. A. Cotton und W. T. Edwards, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 843 (1969).

<sup>17</sup> P. F. Lindley und O. S. Mills, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 38.

<sup>18</sup> A. Agron, R. D. Ellison und H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **23**, 1079 (1970).

<sup>19</sup> P. J. Hansen und R. A. Jacobson, *J. Organomet. Chem.* **6**, 389 (1966).

Kontakte zwischen dem Arsenatom und den axialen Carbonylgruppen sind sehr kurz. Ein weiterer Grund für die Aufspreizung dürfte in der Winkelspannung am Arsenatom liegen. Der Fe—As—Mn-Winkel von  $74.5^\circ$  liegt  $35^\circ$  unter dem Tetraederwinkel. Eine Annäherung der beiden Metallatome und damit eine Verkleinerung des Winkels am Arsen ist dadurch sehr erschwert. Auch in arsenverbrückten Di-eisen-Komplexen sinkt der Fe—Fe-Abstand selten unter  $2.8 \text{ \AA}$ <sup>4, 20-22</sup>).

Macht man den Diamagnetismus der Verbindung und die Edelgasregel zur Grundlage einer Valenzbindungs-Beschreibung von **3**, so ergeben sich zwei Möglichkeiten, für beide Metallatome eine abgeschlossene Elektronenschale zu erreichen. In beiden Fällen ist das Arsenatom ein Dreielektronen-Donator: 1. Die As—Mn-Bindung ist eine dative Bindung, zu der das Arsenatom beide Elektronen liefert. Dann tragen zur Fe—Mn-Bindung das Eisen und das Mangan je ein Elektron bei. Dies ist die normale Beschreibung einer basenverbrückten Metall-Metall-Bindung. Sie setzt aber voraus, daß im Verlaufe der Bildung von **3** aus **2** die dative Bindung des Arsens vom Eisen zum Mangan wandert. 2. Die As—Fe-Bindung ist in **3** wie in **2** die dative Bindung. Dann muß die Fe—Mn-Bindung in **3** eine dative Bindung vom Eisen aus sein. Diese Beschreibung hat den Vorteil, daß sie die Bildung von **3** als eine nucleophile Substitution einer Carbonylgruppe am Mangan verstehen läßt. Für den arsenverbrückten Zweikernkomplex  $\text{C}_4\text{F}_4\text{As}_2(\text{CH}_3)_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{CO})_6$  ist eine dative Fe—Fe-Bindung die einzige Möglichkeit, für beide Eisenatome die Edelgasschale zu erreichen<sup>20</sup>), demnach erscheint eine solche Bindung in **3** nicht unrealistisch. Die Kristallstrukturanalyse kann nicht zwischen den beiden Bindungs-Alternativen unterscheiden, da sie Polaritäten nicht sichtbar machen kann.

Unbelastet von der Frage nach dativen und normalen Bindungen ist die qualitative MO-Beschreibung des Moleküls von **3**. Sie betrachtet nur die Bindung an den Metallatomen und geht davon aus, daß jede CO-Gruppe 2 und das Arsenatom 3 Elektronen dazu beisteuert. Die beiden Metallatome bringen 7 bzw. 8 Elektronen und je ihre 9 Valenzorbitale ein. Zur Bindung von den Metallatomen stehen damit zur Verfügung 18 Atomorbitale und 34 Elektronen. Davon werden 10 Orbitale und 20 Elektronen für die insgesamt 10 Metall-Ligand-Bindungen verbraucht, so daß für die Metall-Metall-Bindung noch 8 Atomorbitale und 14 Elektronen zur Verfügung stehen. Die qualitative MO-Methode kann keine Angaben über die Energieniveaus der daraus resultierenden Molekülorbitale machen. Sie geht davon aus, daß bindende und antibindende Wechselwirkungen gleich stark sind. Dann sind zwischen den beiden Metallatomen in **3** 4 bindende und 3 antibindende MO's besetzt. Die Differenz von bindenden und antibindenden MO's entspricht einer chemischen Bindung, wie es auch die Formel von **3** ausdrückt. Im Gegensatz zur VB-Methode verdeutlicht die MO-Beschreibung, daß Metall-Metall-Bindungen bei niedrigen Oxidationsstufen stark von antibindenden Wechselwirkungen geprägt sind<sup>23</sup>).

<sup>20</sup>) F. W. B. Einstein und J. Trotter, J. Chem. Soc. A **1967**, 824.

<sup>21</sup>) F. W. B. Einstein und A. M. Svenson, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3663 (1969).

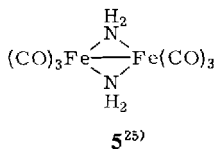
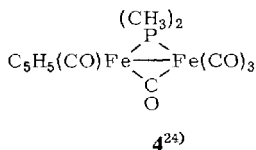
<sup>22</sup>) B. M. Gatehouse, J. C. S. Chem. Commun. **1969**, 948.

<sup>23</sup>) H. Vahrenkamp, V. A. Uchtman und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 3272 (1968).



## Die Metall-Arsen-Bindung

Die Metall-Metall-Bindung in **3** kann nicht unabhängig von der Metall-Arsen-Bindung diskutiert werden. Das zeigte sich schon an ihrer Abhängigkeit von der Winkelspannung am Arsen. Diese wiederum ist eine Funktion der Metall-Arsen-Bindungslängen, denn wenn diese kürzer wären, könnte der Winkel am Arsen größer oder der Metall-Metall-Abstand kleiner werden. Diese Abhängigkeit demonstriert ein Vergleich der Komplexe **3** (Fe—Mn 2.85 Å, Fe—As 2.35 Å), **4** (Fe—Fe 2.62 Å, Fe—P 2.19 Å) und **5** (Fe—Fe 2.40 Å, Fe—N 1.98 Å), der eine praktisch lineare Abhängigkeit des Metall-Metall-Abstandes vom Metall-Brückenatom-Abstand bei den Eisenkomplexen mit Brückenatomen aus der fünften Hauptgruppe offenbart.



Während der Metall-Metall-Abstand demnach in weiten Grenzen variierbar ist, scheint der Metall-Arsen-Abstand eine relativ konstante Größe zu sein. Alle bekannten Fe—As-Bindungslängen<sup>2-4, 20-22</sup> liegen nahe bei etwa 2.33 Å, während der einzige bekannte Abstand einer koordinativen Mn—As-Bindung mit 2.40 Å etwas länger ist<sup>26</sup>. Eine drastische Abweichung von dem Wert in **3** zeigt der Mn—As-Abstand von 2.54 Å in **1**, eine Erscheinung, die im Moment nicht zu erklären ist. Falls sich hierin ausdrückt, daß eine koordinative und eine einfache kovalente Mn—As-Bindung doch verschieden lang ist, dann ist die Erkenntnis aus der Kristallstrukturanalyse von **1** hinfällig, die darin bestand, daß man diese Bindungen nicht unterscheiden kann. Eine eingehende Diskussion der Mn—As-Bindungslängen muß dahingestellt bleiben, bis mehr Meßwerte bekannt sind.

Die Kristallstrukturanalyse von **3** ist die erste einer Verbindung, in der eine einfache Arsinbrücke eine Metall-Metall-Bindung überspannt. Als einzige Vergleichsverbindung bietet sich zur Zeit der Komplex  $[\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PdCl}]_2$  an, in dem Diphenylphosphin-Einheiten Fe—Pd-Bindungen überbrücken<sup>27</sup>. In diesem Komplex liegen kürzere Metall-Phosphor- und damit auch kürzere Metall-Metall-Bindungen als in **3** vor. Das Fe—P—Pd-Dreieck ist dagegen dem Fe—As—Mn-Dreieck sehr ähnlich, denn es hat am Phosphor einen Winkel von 72.3° und an den Metallatomen einen durchschnittlichen Winkel von 53.9°. Das läßt den Schluß zu, daß bei knapp über 70° eine weitere Winkelverengung am Brückenatom nicht mehr möglich ist.

Im Vergleich zum arsenverbrückten Komplex **1** ohne Metall-Metall-Bindung ist in **3** der Fe—As—Mn-Winkel um 47° verkleinert. Die Bildung der Metall-Metall-Bindung bewirkt also auch am Brückenatom deutliche Änderungen der Koordinations-

<sup>24</sup>) H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem., im Druck.

<sup>25</sup>) L. F. Dahl, W. R. Costello und R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5422 (1968).

<sup>26</sup>) L. Y. Y. Chan und F. W. B. Einstein, J. C. S. Dalton **1973**, 111.

<sup>27</sup>) B. T. Kilbourn und R. H. B. Mais, J. C. S. Chem. Commun. **1968**, 1507.

sphäre. Entsprechend ist der C1—As—C2-Winkel gegenüber dem in **1** um 7° aufgeweitet. Er liegt aber immer noch deutlich unter dem Tetraederwinkel. Die Angabe einer einfachen Hybridisierung am Arsenatom ist damit nicht möglich.

Die wesentliche Erkenntnis aus der Kristallstrukturanalyse von **3** besteht darin, daß vorwiegend geometrische Faktoren wie Abstoßung der Liganden, Winkelspannung und lückenlose Besetzung der Koordinationssphäre die Bildung und Stabilität basenverbrückter Mehrkernkomplexe bestimmen. Diese Erkenntnis sollte durch unsere zukünftigen Syntheseveruche erhärtet werden.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Nöth und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit. Das *Leibniz-Rechenzentrum* der Bayerischen Akademie der Wissenschaften stellte großzügig Rechenzeit zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

*Tetracarbonyl-μ-(dimethylarsenido)-(tetracarbonylferrio)mangan (3)* wurde durch einwöchige Sublimation i. Vak. bei 40°C kristallisiert. Ein entlang der *b*-Achse gewachsener Kristall von ungefähr 0.20 × 0.16 × 0.45 mm Größe wurde auf dem Siemens-AED-Diffraktometer vermessen. Die Messung und Datenreduktion ergab bis zu einem  $\Theta$ -Wert von 23° 1128 unabhängige Reflexe, von denen 746 ein Untergrund/Peakverhältnis kleiner als 0.6 hatten. Die Rechnungen wurden nach experimenteller Absorptionskorrektur mit diesen 746 Reflexen durchgeführt.

Die systematischen Auslöschungen erlaubten die Raumgruppen *Pnma* und *Pn2<sub>1</sub>a* (alternative Aufstellung von Nr. 33, *Pna2<sub>1</sub>*). Der Wilson-Test ergab eine etwas größere Wahrscheinlichkeit für Zentrosymmetrie, doch die Patterson-Synthese ließ sich nur nichtzentrosymmetrisch interpretieren. Fourier-Synthese und Kleinste-Quadrate-Verfeinerung brachten die Lösung der Struktur und einen *R*-Wert von 4.4%. Die abschließende Differenz-Fourier-Synthese lieferte Rest-Elektronendichten von weniger als  $\pm 0.5$  e/Å<sup>3</sup>.

Die Strukturfaktorliste ist auf Wunsch beim Autor erhältlich.

[107/73]