

Stereochemie der Metall-Metall-Bindung

Strukturvergleich der Komplexe **$\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{AsMe}_2)_2$, $\text{CrFe}(\text{CO})_7(\text{AsMe}_2)_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{AsMe}_2)_2$** *Heinrich Vahrenkamp* und Egbert Keller*

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 12. September 1978

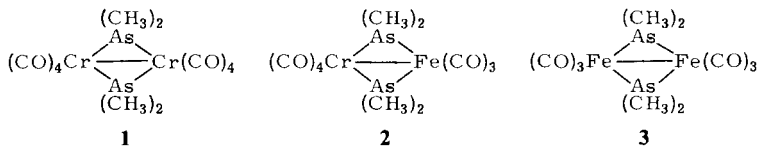
Die Molekülstrukturen der neuen Komplexe $\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{AsMe}_2)_2$ (**1**) und $\text{CrFe}(\text{CO})_7(\text{AsMe}_2)_2$ (**2**) wurden kristallographisch ermittelt, die von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{AsMe}_2)_2$ (**3**) wurde neu bestimmt. In allen drei Verbindungen sind die Metall-Metall-Bindungslängen durch die geometrischen Ansprüche der Liganden festgelegt. Auch die Tatsache, daß das M_2As_2 -Gerüst in **1** eben und in **2** und **3** jeweils stark gefaltet ist, läßt sich auf den Raumbedarf der Liganden zurückführen. Aspekte der Fluxionalität dieser Komplexe werden diskutiert.

Stereochemistry of the Metal-Metal Bond**Structural Comparison of the Complexes $\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{AsMe}_2)_2$, $\text{CrFe}(\text{CO})_7(\text{AsMe}_2)_2$, and $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{AsMe}_2)_2$**

The molecular structures of the new complexes $\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{AsMe}_2)_2$ (**1**) and $\text{CrFe}(\text{CO})_7(\text{AsMe}_2)_2$ (**2**) were determined crystallographically, that of $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{AsMe}_2)_2$ (**3**) was redetermined. In all three compounds the metal-metal bond lengths are determined by the geometrical requirements of the ligands. The fact that the M_2As_2 framework is planar in **1** and strongly folded in **2** and **3** can also be explained by the steric demands of the ligands. Aspects of the fluxionality of these complexes are discussed.

Eine große Zahl ligandenverbrückter Zweikernkomplexe der Typen $[(\text{CO})_4\text{M}-\mu\text{-X}]_2^{1-3}$, $[(\text{CO})_3\text{M}-\mu\text{-X}]_2^{4-6}$ und $[(\text{EO})_2\text{M}-\mu\text{-X}]_2$ ($\text{E} = \text{C}, \text{N}$)^{7,8)} ist strukturell-chemisch und bindungstheoretisch untersucht worden. Dabei wurden jeweils eng begrenzte Verbindungsklassen abgehandelt, und Vergleiche blieben im Rahmen einer gegebenen Stöchiometrie. Auf diese Weise konnte detaillierte Information über elektronische Struktureinflüsse gewonnen werden, während sterische Effekte wenig variiert wurden und deshalb oft unberücksichtigt blieben. Ein Verständnis für die Gesamtstruktur von Zweikernkomplexen und für den Einfluß der Metall-Metall-Bindung erschließt sich aber erst nach dem Studium auch der stereochemischen Einflüsse. Dazu müssen Serien von Komplexen untersucht werden, deren Stöchiometrie und Struktur sich langsam und gleichmäßig ändern. Ein Beispiel für eine solche Serie stellen die Verbindungen $\text{M}_2(\mu_2\text{-EMe}_2)\text{Cp}(\text{CO})_n$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $n = 7, 6, 5, 4$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) dar⁹⁻¹²⁾, in denen jeweils ein Brückenligand die Metall-Metall-Bindung unterstützt.

Vor kurzem ist uns die Synthese von **2** und verwandten Komplexen¹³⁾ gelungen, die ein Zwischenglied zwischen **1** und **3** mit jeweils zwei Brückenliganden darstellen. Dies war Anlaß, die Serie **1**–**3** kristallographisch zu untersuchen, um näheren Aufschluß über den Strukturwandel von **1** nach **3** zu erhalten.



Strukturen

Der Komplex **1** war bis jetzt als einziger aus der Serie $[(\text{CO})_4\text{M} - \text{E}(\text{CH}_3)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) nicht erhalten worden. Nach Optimierung der Darstellungsbedingungen¹⁴⁾ konnte er jedoch in Anlehnung an die beschriebenen Verfahren^{15,16)} dargestellt werden. Er bildet ein weinrotes Pulver mit den erwarteten Spektren (exp. Teil).

Die Struktur von **1** konnte nicht in Anlehnung an das bekannte $[(\text{CO})_4\text{Cr} - \text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ³⁾ gelöst werden. Elementarzelle und Reflex-Intensitätsverteilung legten Isomorphie von **1** und $[(\text{CO})_4\text{Mn} - \text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ³⁾ nahe, doch die Raumgruppen sind verschieden, und die Strukturbestimmung ergab eine um 90° (um die Normale der Schweratom-Ebene) verdrehte Molekülanordnung. Von nunmehr sieben vermessenen Komplexen der Stöchiometrie $[(\text{CO})_4\text{M} - \text{E}(\text{CH}_3)_2]_2$ ^{3,17,18)} sind damit nur zwei isomorph. Die Strukturlösung von **1** verlief normal. Auf Grund der Raumgruppensymmetrie enthält das Molekül von **1** ein Inversionszentrum und eine Spiegelebene durch die Chromatome.

Die Strukturlösung von **2** bereitete Schwierigkeiten (vgl. exp. Teil). Ein befriedigendes Strukturmodell konnte nur gefunden werden, indem Fehlordnung zwischen den $(\text{CO})_4\text{Cr}$ - und $(\text{CO})_3\text{Fe}$ -Molekülteilen angenommen wurde, wodurch die Chrom- und Eisenatome ununterscheidbar werden und die überzählige CO-Gruppe am Chrom halbbesetzte Positionen im Kristall einnimmt. Die realistischen Moleküldimensionen und die geringen Standardabweichungen lassen jedoch den Schluß zu, daß das gewählte Strukturmodell der wirklichen Molekülform nahe kommt. In Abb. 1 ist eines der überlagerten Individuen wiedergegeben, die durch eine kristallographische Spiegelebene, in der die Arsenatome, deren Methyl-C-Atome und O 14 liegen, „zerschnitten“ werden. Eine weitere Spiegelebene enthält die Metallatome und deren axiale CO-Gruppen 11 und 14.

Die von uns schon beschriebene⁶⁾ Struktur von **3** konnte damals aus ökonomischen Gründen nicht zu dem gewünschten Grad der Verfeinerung gebracht werden. Bessere Kristalle erlaubten jetzt eine sorgfältige Neubestimmung, deren wesentliche Details in den Tabellen mit enthalten sind. Die Hauptverbesserung der Neubestimmung liegt darin, daß die äquivalenten Parameter in den zwei unabhängigen Molekülen jetzt viel ähnlicher sind und daß viel kleinere Standardabweichungen errechnet wurden. Die wesentlichen Struktur-Aussagen für **3** bleiben unverändert.

Die Tabellen und die Abbildung geben die Strukturinformation. Die Atom-Benennung wurde bei allen drei Molekülen so gewählt, daß vergleichbare Parameter in Tab. 2 nebeneinander stehen.

Die Strukturen von **1** und **3** sind im Groben und in manchen Details ähnlich denen der vielen beschriebenen Komplexe der Typen $[(\text{CO})_4\text{M} - \mu\text{-X}]_2$ und $[(\text{CO})_3\text{M} - \mu\text{-X}]_2$ mit

Tab. 1. Atompositionen von **1**, **2** und **3**

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
$\text{Cr}_2(\text{CO})_8(\text{AsMe}_2)_2$ (1)				$\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{AsMe}_2)_2$ (2)							
				Molekül 1				Molekül 2			
As	0.6391(11)	0.5	0.5	As1	0.5920(11)	0.4151(11)	0.3345(11)	As1	-0.0698(11)	0.3350(11)	0.1355(11)
Cr	0.5	0.5626(2)	0.6130(2)	As2	0.4363(11)	0.4100(11)	0.1454(11)	As2	0.0890(11)	0.3394(11)	0.3233(11)
C1	0.7288(9)	0.3951(11)	0.5684(12)	Fe1	0.4350(2)	0.4645(2)	0.2822(2)	Fe1	-0.0659(2)	0.2846(2)	0.2755(11)
C11	0.5	0.6950(13)	0.5294(15)	Fe2	0.5691(11)	0.5005(2)	0.2066(11)	Fe2	0.0664(11)	0.2494(11)	0.1981(11)
O11	0.5	0.7740(11)	0.4808(13)	C1	0.6831(15)	0.4533(18)	0.4544(12)	C1	-0.1735(12)	0.2937(15)	0.0251(10)
C12	0.5912(8)	0.6175(11)	0.7148(11)	C2	0.6289(19)	0.2863(16)	0.3424(18)	C2	-0.0674(16)	0.4611(13)	0.1008(14)
O12	0.6507(8)	0.6498(10)	0.7034(10)	C3	0.3336(13)	0.4446(14)	0.0308(10)	C3	0.1786(13)	0.3052(17)	0.4449(11)
C14	0.5	0.4372(15)	0.7034(13)	C4	0.4456(18)	0.2825(13)	0.1165(15)	C4	0.1212(18)	0.4672(15)	0.3246(17)
O14	0.5	0.3634(16)	0.7627(15)								
$\text{CrFe}(\text{CO})_7(\text{AsMe}_2)_2$ (2)				C11	0.3869(13)	0.3737(14)	0.3228(12)	C11	-0.1159(12)	0.3752(14)	0.3167(12)
As	0.1467(11)	0.1980(11)	0.25	O11	0.3574(12)	0.3140(11)	0.4386(11)	O11	-0.1470(11)	0.4349(11)	0.3419(10)
Cr(Fe)	0.0	0.2769(2)	0.3693(2)	C12	0.3293(15)	0.5279(15)	0.2164(13)	C12	-0.0277(13)	0.2089(13)	0.3700(12)
C1	0.3195(16)	0.2433(16)	0.25	O12	0.2610(12)	0.5657(12)	0.1736(10)	O12	-0.0044(12)	0.1599(10)	0.4291(9)
C2	0.1702(16)	0.0500(11)	0.25	C13	0.4653(14)	0.5432(14)	0.3757(12)	C13	-0.1692(14)	0.2206(13)	0.2149(12)
C11	0.0	0.1704(13)	0.4688(15)	O13	0.4882(14)	0.5908(11)	0.4348(9)	O13	-0.2372(11)	0.1801(11)	0.1750(10)
O11	0.0	0.1061(11)	0.5339(12)	C21	0.6453(12)	0.4428(11)	0.1631(10)	C21	0.1433(12)	0.3058(12)	0.1532(11)
C12	0.1237(12)	0.3441(9)	0.4391(10)	O21	0.6959(10)	0.4024(10)	0.1352(8)	O21	0.1924(10)	0.3431(11)	0.1237(9)
O12	0.2027(9)	0.3660(8)	0.4855(10)	C22	0.5146(12)	0.5822(12)	0.1206(11)	C22	0.1428(12)	0.1675(14)	0.2726(11)
C14	0.0	0.4093(41)	0.2850(37)	O22	0.4700(11)	0.6323(10)	0.0639(10)	O22	0.1917(11)	0.1171(11)	0.3196(10)
O14	0.0	0.4964(15)	0.25	C23	0.6481(13)	0.5808(13)	0.2793(12)	C23	0.0120(15)	0.1677(14)	0.1104(13)
				O23	0.6991(11)	0.6323(10)	0.3247(10)	O23	-0.0186(13)	0.1159(11)	0.0539(11)

Tab. 2. Abstände und Winkel in **1**, **2** und **3**

Abstände [pm] bzw. Winkel [Grad]				Winkel [Grad]			
Atome	1	2	3	Atome	1	2	3
<u>1. Abstände</u>							
M-M	299.4(3)	282.9(3)	273.3/272.6(4)	As-M-C14	90.9(3)	95.0(9)	-
M-As	242.1(2)	237.3(2)	231.2-231.9(3)	As-M-C12	85.2(4)	89.3(4)	86.9-89.9(7)
As-As	380.7(2)	319.3(2)	305.9/306.2(2)	As-M-C12'	171.1(4)	170.6(4)	152.9-160.4(7)
As-C1	195(1)	197(2)	197-198(2)	M'-M-C11	91.9(5)	130.0(6)	138.9-141.1(6)
As-C2	-	197(2)	199-201(2)	M'-M-C14	91.5(5)	60.5(1.3)	-
M-C11	191(2)	182(2)	176-179(2)	M'-M-C12	137.0(4)	117.2(4)	100.5-106.6(7)
M-C14	187(2)	201(5)	-	C11-M-C12	89.1(6)	94.6(5)	101.5-103.7(9)
M-C12	183(1)	181(1)	178-182(2)	C12-M-C14	88.5(6)	78.4(9)	-
C11-O11	113(2)	115(2)	114-116(3)	C12-M-C12'	85.9(5)	96.0(6)	91.9-93.4(8)
C14-O14	114(2)	122(6)	-	C11-M-C14	176.6(7)	169.5(1.5)	-
C12-O12	119(2)	116(2)	113-116(3)	M-C11-O11	179.4(1.5)	177.7(1.6)	178(2)
				M-C12-O12	177.5(1.2)	178.8(1.1)	177-179(2)
				M-C14-O14	177.1(1.6)	170.8(3.5)	-
<u>2. Winkel</u>							
M-As-M'	76.4(1)	73.2(1)	72.1-72.4(1)	<u>3. Interplanarwinkel</u>			
M-As-C1	120.2(4)	120.6(4)	118.4-121.1(7)	zwischen den			
M-As-C2	118.9(4)	121.5(4)	122.5-125.6(7)	M ₂ As-Ebenen			
C1-As-C2	102.3(5)	100.1(8)	98.1-99.4(9)	180	113.8	110.0	
As-M-As'	103.6(1)	84.5(1)	82.7-82.8(1)	zwischen den			
As-M-M'	51.8(1)	53.4(1)	53.7-54.0(1)	As ₂ M-Ebenen			
As-M-C11	91.2(3)	92.7(4)	96.7-103.1(6)	180	107.4	103.7	

Metall-Metall-Bindung, vgl. Lit.^{3,4}), so daß eine Einzelbeschreibung hier entfallen kann. Neu und diskussionswürdig ist die Struktur von **2** und ihr Vergleich mit den beiden anderen.

Diskussion

Wider Erwarten liegt die Atomanordnung von **2** nicht in der Mitte zwischen denen von **1** und **3**. Vielmehr entspricht die Faltung des Schweratomgerüsts, erkennbar an

den Interplanarwinkeln, nahezu der von **3**, während **1** exakt planar ist. Als in **2** wiederzufindende Merkmale lassen sich aus **1** die oktaedrische Ligandenanordnung am Chromatom und aus **3** die tetragonal-pyramidale Koordination des Eisens erkennen. Die wesentlichen strukturellen Veränderungen beim Übergang von **1** nach **3** sind damit schon in **2** vollzogen.

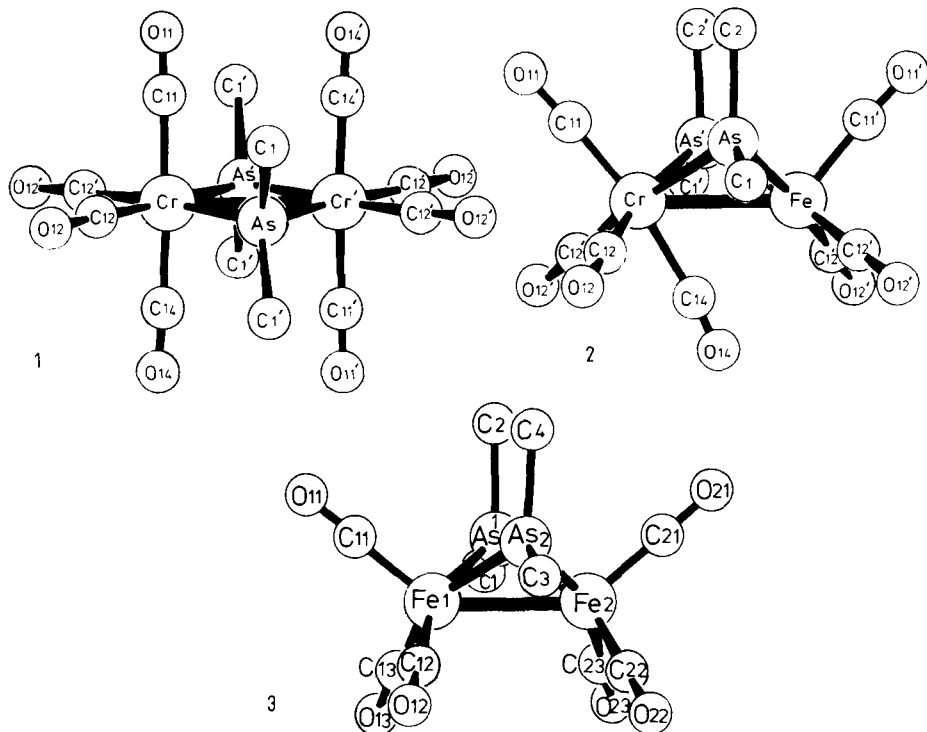


Abb. 1. Molekulare Strukturen von **1** – **3**

Eine naheliegende Erklärung für die Faltung des M_2As_2 -Gerüsts zur „Schmetterlingsstruktur“ von **3** scheint in der anziehenden Kraft zwischen den Metallatomen zu liegen. Demnach würde bei **2** und **3** das M_2As_2 -Viereck entlang der As-As-Verbindungsline gefaltet, was bei **1** wegen der gegenseitigen Abstoßung der vier axialen CO-Gruppen 11 und 14 nicht möglich ist. Vergleichbare Argumente auf quantitativer Basis liegen der EHMO-Studie von Burdett⁵⁾ zugrunde, die das Ausmaß der Faltung in solchen Schmetterlings-Komplexen zu erfassen versucht. Aufgrund der folgenden Argumente schließen wir diese Erklärung jedoch aus.

Einmal würde diese Erklärung eine Beziehung zwischen dem Metall-Metall-Bindungsabstand und der Faltung des Schweratomgerüsts herstellen. Diese ist nicht gegeben. Der Metall-Metall-Abstand in **1** (299 pm) und **3** (273 pm) entspricht der Erwartung. Er ist in **1** um 9 pm³⁾ und in **3** um 6 pm^{19,20)} länger als in den entsprechenden $P(CH_3)_2$ -verbrückten Komplexen. Dies rührt nach unserer Argumentation⁶⁾ hauptsächlich von der Verlängerung der M – As- im Vergleich zu den M – P-Abständen her. Die M – As-

Abstände von 242 pm in **1** und von 231 – 232 pm in **3** sind aber als normal zu bezeichnen^{3,11)}. Bei **2** nun liegen der M – M-Abstand von 283 pm und der M – As-Abstand von 237 pm in etwa zwischen den beiden anderen Werten, seine Faltung entspricht jedoch der von **3**.

Gegen die Erklärung über eine Faltung entlang der As-As-Linie sprechen auch die Bindungswinkel der drei Komplexe. Denn von **1** nach **3** ändern sich die M – As – M-Winkel wenig, die As – M – As-Winkel aber um 21°. Das bedeutet, daß in allen drei Verbindungen ähnliche M₂As-Dreiecke vorliegen, die in **2** und **3** paarweise aufeinander zu geklappt sind. Bei der Faltung schrumpft von **1** nach **3** der M – M-Abstand um 16 pm und der As – As-Abstand um 75 pm. Die Faltung der M₂As₂-Gerüste erfolgt mithin entlang der Metall-Metall-Bindung, und der elektronische Einfluß durch die Metall-Metall-Wechselwirkung auf das Molekülgerüst entfällt.

Damit verbleiben zur Erklärung wiederum nur sterische Effekte. Diese sind für **1** leicht einzusehen, denn bei der gegebenen Molekülform, die exakt der hohen Symmetrie *mmm* gehorcht, sind alle Abstoßungskräfte minimisiert. Die Gleichgewichtsgeometrie des Cr₂As₂-Vierecks ist geprägt durch die anziehende Kraft der beiden Chromatome, gegen die die Spreizung durch die AsR₂-Brücken und die gegenseitige Abstoßung der vier axialen CO-Gruppen wirken. Bei **2** fehlt dagegen eine dieser CO-Gruppen, was eine Umorientierung aller anderen Atome zur Folge hat. Ohne Ursache und Wirkung der Einzelbewegungen festlegen zu können, ist doch zu beobachten, daß im Ergebnis, der Molekülstruktur von **2**, ebenfalls maximale Kontaktabstände vorliegen. Eine Ausnahme davon ist nur der As – As-Abstand, der mit 319 pm in **2** und 306 pm in **3** schon bindende Wechselwirkungen andeutet⁴⁾. Die Faltung von **1** nach **2** läßt sich so als Optimierung der Raumauffüllung um den Komplexkern verstehen.

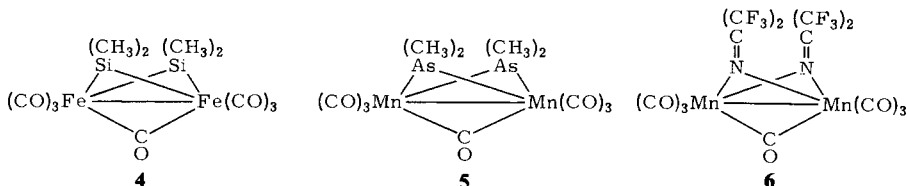
Von **2** nach **3** ist eine so drastische Änderung der Molekülform nicht mehr möglich, denn die Arsenatome können nicht viel stärker aufeinander zurücken, und der von der wegfallenden CO-Gruppe freigemachte Raum wird durch Hereinbewegung der vier äquatorialen CO-Gruppen gefüllt. Abgesehen von dem erstaunlich kurzen As – As-Abstand kann bei **3** nicht mehr von intramolekularer sterischer Hinderung gesprochen werden. Die besonders effektive intramolekulare „Packung“ von **2** kommt auch darin zum Ausdruck, daß sein Molekülvolumen im Kristall mit 0.425 nm³ kaum größer ist als das von **3** mit 0.415 nm³; beide sind deutlich kleiner als das von **1** mit 0.484 nm³ ²¹⁾.

Während so die stereochemischen Veränderungen von **1** nach **3** verständlich werden und die Metallatome sich auch in geläufigen Koordinationspolyedern (Oktaeder, tetragonale Pyramide) befinden, steht die Metall-Metall-Bindung als strukturbestimmende Kraft am Rande. Zwar ist für **1** und **3** kaum eine andere Struktur denkbar, doch in keinem dieser Komplexe nimmt die Metall-Metall-Bindung eine typische Koordinationsstelle ein, und für **2** und **3** muß das wenig befriedigende Konzept der gebogenen Metall-Metall-Bindung^{4,22)} diskutiert werden. Auch die Serie **1** – **3** bestätigt damit, daß weder die Länge noch die Richtung von Metall-Metall-Bindungen eindeutig erfaßbar sind, sondern daß das Typische an der Metall-Metall-Bindung eher ihre Vielseitigkeit ist²³⁾.

Ein weiterer Grund für die Untersuchung von **2** war das fluktuierende Verhalten von **3** und verwandten Komplexen. Durch NMR-Messungen bei variabler Temperatur wurde geschlossen²⁴⁾, daß als Fluktuationsprozesse ein Umklappen der gefalteten Fe₂E₂-Vierecke (E = P, As) und eine Umorientierung der Fe(CO)₃-Einheiten stattfinden. Für

3 sind z. B. im ^1H -NMR-Spektrum nur unterhalb von 70°C die beiden Signale für die nichtäquivalenten Methylgruppen zu beobachten²⁵⁾. Die daher für **2** vorhergesagte Fluktuation wurde auch beobachtet, aber in viel stärkerem Ausmaß als erwartet: Bis herab zu -80°C , der tiefsten uns zugänglichen Temperatur, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **2** in CH_2Cl_2 nur ein scharfes Signal. Dies überrascht angesichts der Strukturverwandtschaft von **2** und **3**. Es wurde dementsprechend vor der Lösung der Struktur von **2** als Indiz dafür genommen, daß **2** eher mit **1** strukturell verwandt ist.

Für die Fluktuation von Molekülen des Typs $\text{M}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-ER})_2$ ^{26,27)} könnte die Struktur von **2** die Fixierung eines intermediären Zustandes darstellen. Für gleiche M haben diese Verbindungen eine symmetrische Struktur wie **4**²⁶⁾ mit verbrückender CO-Gruppe. Eine solche Struktur wäre auch zu erwarten für das noch unbekannte **5**, das ein noch besseres Zwischenglied zwischen **1** und **3** wäre als **2**. Bisher am nächsten mit **5** verwandt ist **6**²⁸⁾. Bei den Komplexen $\text{M}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-ER})_2$ wird als ein Fluktuationsprozeß die Herausbewegung der Brücken-CO-Gruppe unter gleichzeitigem Umklappen des M_2E_2 -Gerüsts diskutiert. Der erste Schritt dazu, die Lösung einer $\text{M}-\text{C}(\text{Brücke})$ -Bindung, ist in **2** formal schon vollzogen. Das dann folgende Umklappen muß bei **2** vom Herausschwenken von CO 14 und Hereinschwenken von CO 11 begleitet sein. In einem symmetrischen Molekül wie **5** würde CO 11 dann die neue Brücken-CO-Gruppe sein. Auch in **2** ist die CO-Gruppe 14 nicht sehr weit von der verbrückenden Situation entfernt: O 14 liegt in der Spiegelebene zwischen den beiden Metallatomen, und das in seiner Lage schlecht definierte C 14 ist etwa 40 pm von dieser Spiegelebene und etwa 270 pm vom Fe-Atom entfernt.



Bei der Erklärung von Fluktuationsprozessen²⁴⁾ wird der Bewegung der Metall-Metall-Bindung innerhalb der Koordinationssphäre der Metalle keine Beachtung geschenkt. Dies kann als Beweis dafür genommen werden, daß ihre strukturbestimmende Kraft gering ist. Es veranlaßt uns aber auch, den Wunsch nach einer anspruchsvollen bindungstheoretischen Erfassung dieser ihrer Weichheit zu äußern.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Herr Dipl.-Chem. A. Trenkle stellte **1** und **2** her und überließ uns freundlicherweise die Kristalle.

Experimenteller Teil

Bis(μ -dimethylarsenido)-*bis*(tetracarbonylchrom)(Cr–Cr) (**1**): 0.57 g (1.42 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ ²⁹⁾ in 3 ml Benzol wurden im Einschmelzrohr 6 h auf 220°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 5×5 ml Benzol extrahiert und die Lösung dann über eine kurze Chromatographiersäule mit Kieselgel filtriert und mit Benzol eluiert. Nach Einengen und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan (1 : 2) wurden 20 mg (4%) weinrotes **1** vom Schmp. 227°C

(Zers.) erhalten. — IR (Cyclohexan): 2007 m, 1956 st, 1946 cm^{-1} Sch. — $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, int. TMS): $\delta = 1.77$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{Cr}_2\text{O}_8$ (538.1) Ber. C 26.79 H 2.25 Gef. C 26.78 H 2.27

Kristallographische Daten: Zur Messung geeignete Kristalle von **1** und **2** wurden durch langsames Abkühlen von heißen Lösungen in n-Heptan, von **3** aus Cyclohexan erhalten. Der Datensatz von **3** wurde einer Absorptionskorrektur unterworfen, die von **1** und **2** vermessenen Kristalle zeigten bei einem Azimut-Scan um die Nadelachse nur geringe Intensitätsschwankungen.

1, Raumgruppe *Cmca*, $Z = 4$, $a = 1368.5(4)$, $b = 1252.7(3)$, $c = 1129.1(3)$ pm, $d_{\text{ber.}} = 1.84$, $d_{\text{gef.}} = 1.83$ g/cm³, 769 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.066$, Restelektronendichte zwischen +0.7 und -1.1 e/10⁶ pm³.

2, Raumgruppe *Cmcm*, $Z = 4$, $a = 1088.3(4)$, $b = 1319.1(2)$, $c = 1185.7(3)$ pm, $d_{\text{ber.}} = 2.00$, $d_{\text{gef.}} = 1.97$ g/cm³, 635 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.050$, Restelektronendichte zwischen +0.5 und -0.5 e/10⁶ pm³.

3, Raumgruppe *P2₁/c*, $Z = 8$, $a = 1498.2(6)$, $b = 1504.5(9)$, $c = 1577.2(3)$ pm, $\beta = 111.00(2)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.95$, $d_{\text{gef.}} = 1.92$ g/cm³, $\mu = 59.5$, 3594 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.050$, Restelektronendichte zwischen +0.9 und -1.0 e/10⁶ pm³.

Lösung der Struktur: Die Strukturlösung von **3** wurde übernommen⁶⁾ und mit dem neuen Datensatz verfeinert, die von **1** mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Bei **2** verlangte die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle nach der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe *Cmc2₁*, was jedoch durch statistische Analyse und Patterson-Synthese nicht unterstützt wurde, die beide für Zentrosymmetrie sprachen. Die Patterson-Synthese ergab für beide Metallatome eine spiegelbildliche Lage, und in der Fourier-Synthese fanden sich dementsprechend auch alle Liganden spiegelsymmetrisch, was auf eine Fehlordnung der Moleküle und Halbbesetzung der Atomlagen von C 14 und O 14 hinausläuft. Trotzdem wurde zunächst die Annahme der Unterscheidbarkeit der beiden Molekülhälften gemacht und nichtzentrosymmetrisch verfeinert. Dies führte bei dem guten *R*-Wert von 0.046 zu wenig realistischen Atomabständen und Winkeln. Es wurde daher vorgezogen, Fehlordnung anzunehmen, was in der Raumgruppe *Cmcm* eine kristallographische Spiegelebene durch die Arsenatome, deren Methyl-C-Atome und durch O 14 impliziert. Zur Verfeinerung wurden dann für beide Metallatome die Streufaktoren des Mangans verwendet. Das Ergebnis dieser Verfeinerung zeigen die Tabellen. Bis auf C 14, dessen Positions- und Temperaturparameter von Zyklus zu Zyklus stark schwankten, ließen sich alle Atome gut lokalisieren,

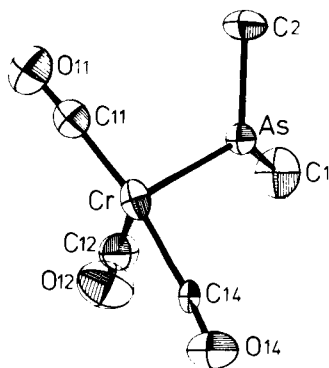


Abb. 2. Schwingungsellipsoide der verfeinerten Atome von **2**
(Anordnung wie in Abb. 1)

und die Abstände und Winkel sind nicht ungewöhnlich. Die angegebenen Lageparameter entsprechen (außer für C 14) immer den Durchschnittswerten zweier fehlgeordneter Atome, deren wirkliche Atomlagen so nicht zu ermitteln sind. Daß dennoch die Molekülstruktur gut definiert ist, geht aus den anisotropen Temperaturfaktoren hervor. Abb. 2 zeigt die Schwingungsellipsoide für die Atome in der asymmetrischen Einheit von **2**, die nicht ungewöhnlich groß und in keiner Richtung besonders ausgedehnt sind.

Alle drei Strukturen wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome verfeinert. Die Tabellen mit den Temperatur- und Strukturfaktoren sind bei den Autoren erhältlich.

Literatur

- ¹⁾ R. Mason und D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* **50**, 53 (1973).
- ²⁾ B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **70**, 413 (1974).
- ³⁾ H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **111**, 3472 (1978).
- ⁴⁾ B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **14**, 3103 (1975).
- ⁵⁾ J. K. Burdett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 423.
- ⁶⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 430 (1977).
- ⁷⁾ R. H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7240 (1976).
- ⁸⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 1626 (1979).
- ⁹⁾ H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **63**, 399 (1973).
- ¹⁰⁾ H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **107**, 3867 (1974).
- ¹¹⁾ E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **111**, 2199 (1978).
- ¹²⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 537 (1978).
- ¹³⁾ A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **155**, C 51 (1978).
- ¹⁴⁾ Ausgeführt durch Herrn Dipl.-Chem. A. Trenkle.
- ¹⁵⁾ R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **3**, 711 (1964).
- ¹⁶⁾ J. Chatt und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2713.
- ¹⁷⁾ M. Brockhaus, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 3716 (1972).
- ¹⁸⁾ C. J. Gilmore und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1387.
- ¹⁹⁾ J. R. Huntsman und L. F. Dahl, zitiert in Lit.²⁰⁾
- ²⁰⁾ W. Clegg, *Inorg. Chem.* **15**, 1609 (1976).
- ²¹⁾ Die intermolekulare Packung, die diese Zahlen ebenfalls beeinflußt, wurde nicht detailliert analysiert.
- ²²⁾ L. F. Dahl und C. H. Wei, *Inorg. Chem.* **2**, 328 (1963).
- ²³⁾ H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).
- ²⁴⁾ T. C. Flood, F. J. DiSanti und K. D. Campbell, *Inorg. Chem.* **17**, 1643 (1978), und darin zitierte Arbeiten.
- ²⁵⁾ R. D. Adams, F. A. Cotton, W. R. Cullen, D. L. Hunter und L. Mihichuk, *Inorg. Chem.* **14**, 1395 (1975).
- ²⁶⁾ D. Kummer und J. Furrer, *Z. Naturforsch., Teil B* **26**, 162 (1971).
- ²⁷⁾ E. W. Grynkewich und T. J. Marks, *Inorg. Chem.* **15**, 1307 (1976).
- ²⁸⁾ M. R. Churchill und K. K. G. Lin, *Inorg. Chem.* **14**, 1675 (1975).
- ²⁹⁾ H. Vahrenkamp und W. Ehrl, *Angew. Chem.* **83**, 501 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 513 (1971).