Über Tripyridyl(2.2'.2'')-dicarbonyl-eisen(O)

HELMUT BEHRENS und WERNER AQUILA

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. **22 b**, 454 [1967]; eingegangen am 20. Februar 1967)

$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{tripy}$ [$\text{tripy} = \text{Tripyridyl}(2.2'.2'')$] bildet sich bei der Umsetzung des dimeren Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyls $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit tripy bei 160° in Benzol als Lösungsmittel nach etwa 12-stdg. Reaktionszeit gemäß

womit erstmalig ein *N*-substituiertes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit 2 CO-Gruppen zugänglich gemacht werden konnte.

Reaktionstemperatur und -dauer müssen unbedingt eingehalten werden, da sonst schwerlösliche Nebenprodukte entstehen, die vom gebildeten $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{tripy}$ nicht mehr abgetrennt werden können.

$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3)$ (345,15)

Ber. Fe 16,18 C 59,16 H 4,49 N 12,18,

Gef. Fe 16,25 C 58,85 H 3,69 N 12,34.

Die in nur geringer Ausbeute (etwa 5% d. Th.) anfallende schwarze, kristalline, diamagnetische Verbindung ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; in CH_2Cl_2 löst sie sich mit roter Farbe und erweist sich hierin als Nichtelektrolyt.

¹ Für die Aufnahme und die Diskussion des IR-Spektrums sind wir Herrn Dr. E. LINDNER vom hiesigen Institut zu Dank verpflichtet.

Auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen besitzt $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{tripy}$ die Struktur einer trigonalen Bipyramide. Da im Bereich endständiger C—O-Valenzschwingungen zwei starke Banden auftreten (1943,5 st (A_1), 1878 sst (B_2); Lösung in CH_2Cl_2), befinden sich die CO-Moleküle in *cis*-Stellung (Punktgruppe C_{2v}), und zwar in äquatorialer Anordnung¹. Nachdem bisher nur oktaedrisch konfigurierte Metall-Tripyridyl(2.2'.2'')-Komplexe bekannt sind, erscheint diese Anordnung der Liganden im $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{tripy}$ besonders bemerkenswert.

Im Gegensatz zum tripy führt die Umsetzung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ mit dem zweizähligen Liganden 1.2-Bis(diphenylphosphin)äthan (DP) unter Valenzdisproportionierung des formal einwertigen Eisens und Entbindung von 1 Mol CO/Mol $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ gemäß

zur Bildung der Tricarbonylverbindung $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{DP}$ und Ferrocen, das aus dem Reaktionsgemisch mit Petroläther extrahiert werden kann. $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{DP}$ konnte bereits früher von MANUEL² auf anderen Wegen dargestellt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie sowie der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen a. Rh., danken wir besonders für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen.

² T. A. MANUEL, Inorg. Chem. **2**, 854 [1963].

Die Kristall- und Molekülstruktur von $(\text{ClAsNCH}_3)_3$

JOHANNES WEISS und WOLFGANG EISENHUTH

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforsch. **22 b**, 454—455 [1967]; eingegangen am 16. Februar 1967)

Die Struktur von $(\text{ClAsNCH}_3)_3$ wurde röntgenographisch bestimmt. Die Substanz wurde hergestellt nach der Vorschrift von VETTER, NÖTH und JAHN¹. Einigermaßen brauchbare Kristalle konnten durch Umkristallisieren aus Benzol erhalten werden. Der für die Aufnahmen verwendete Kristall, der wegen der großen Hydrolyse-Empfindlichkeit in ein Markröhrchen eingeschmolzen werden mußte, hatte eine Länge von ca. 0,4 mm und einen Durchmesser von ca. 0,2 mm.

$(\text{ClAsNCH}_3)_3$ kristallisiert monoklin, in der Raumgruppe $C_{2h}^2 - P2_1/n$ mit 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten sind: $a = 10,82 \text{ \AA}$, $b = 9,16 \text{ \AA}$, $c = 12,57 \text{ \AA}$, $\beta = 108,2^\circ$. Aus Weissenberg-Aufnahmen um die *b*-Achse ($k = 0-5$) wurden 736 unabhängige Reflexe erhalten, deren Intensi-

tät visuell mit einer Vergleichsskala geschätzt und in der üblichen Weise korrigiert wurde. Für Absorption wurde keine Korrektur durchgeführt.

Aus der 3d-Patterson-Synthese konnte nur die Lage der Arsen-Atome mit Sicherheit bestimmt werden. Successive Fourier-Synthesen ergaben schließlich die Positionen aller Atome. Der *R*-Wert nach der letzten Fourier-Synthese war 0,169. Eine anschließende Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate verbesserte den *R*-Wert etwas auf 0,151.

Atomparameter und deren Standardabweichung

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
As ₁	—0,0081 (7)	0,1313 (10)	0,6286 (6)	2,33 (15)
As ₂	0,0524 (7)	0,3047 (10)	0,8701 (6)	2,55 (16)
As ₃	—0,1162 (7)	—0,0001 (11)	0,8222 (7)	2,77 (17)
Cl ₁	0,1977 (19)	0,0919 (27)	0,6235 (17)	3,3 (4)
Cl ₂	0,2296 (17)	0,1624 (25)	0,9250 (15)	2,9 (4)
Cl ₃	—0,3026 (22)	0,0788 (30)	0,6908 (20)	4,3 (5)
N ₁	0,014 (4)	0,288 (6)	0,718 (4)	2,5 (9)
N ₂	—0,064 (4)	0,165 (6)	0,895 (4)	1,6 (8)
N ₃	—0,020 (5)	—0,019 (7)	0,723 (4)	2,6 (1,0)
C ₁	0,025 (7)	0,423 (10)	0,655 (6)	2,9 (1,6)
C ₂	—0,123 (7)	0,211 (10)	0,981 (6)	3,4 (1,6)
C ₃	0,012 (14)	0,842 (17)	0,709 (11)	1,6 (3,7)

¹ H.-J. VETTER, H. NÖTH u. W. JAHN, Z. anorg. allg. Chem. **328**, 144 [1964].