

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

110. Jahrg. Nr. 4

S. 1187 – 1606

Zweikernkomplexe mit Chlordimethylarsin-Liganden

Josef Hirt, Michael Börner und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 24. Juni 1976

Aus den Hexacarbonylkomplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs lassen sich über die Norbornadienkomplexe in guter Ausbeute die Verbindungen $cis\text{-M}(\text{CO})_4[\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ (1, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) gewinnen. Diese setzen sich mit äquimolaren Mengen von Carbonylmetallaten zu den arsenverbrückten Zweikernkomplexen $\text{M}'\text{-As}(\text{CH}_3)_2\text{-M}(\text{CO})_4\text{-As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{M}' = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_4$) um, die noch die reaktiven Chlordimethylarsin-Liganden tragen. Deren Verwendbarkeit für weiterführende Synthesen wird durch die Darstellung des Hetero-Dreikernkomplexes $(\text{CO})_5\text{Mn}\text{-As}(\text{CH}_3)_2\text{-Cr}(\text{CO})_4\text{-As}(\text{CH}_3)_2\text{-Re}(\text{CO})_5$ demonstriert.

Dinuclear Complexes with Chlorodimethylarsine Ligands

From the hexacarbonyl complexes of chromium, molybdenum, and tungsten *via* the norbornadiene complexes the compounds $cis\text{-M}(\text{CO})_4[\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$ (1, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) are formed in good yields. These react with equimolar amounts of carbonylmetalates to give arsenic-bridged dinuclear complexes $\text{M}'\text{-As}(\text{CH}_3)_2\text{-M}(\text{CO})_4\text{-As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ ($\text{M}' = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Re}(\text{CO})_5$, $\text{Co}(\text{CO})_4$), which still bear the reactive chlorodimethylarsine ligands. The use of these for further syntheses is demonstrated by the preparation of the heterotrinnuclear complex $(\text{CO})_5\text{Mn}\text{-As}(\text{CH}_3)_2\text{-Cr}(\text{CO})_4\text{-As}(\text{CH}_3)_2\text{-Re}(\text{CO})_5$.

Die Verwendung einfach verbrückender Liganden zur stufenweisen Synthese zweikerniger Metall-Carbonyl-Komplexe mit verschiedenen Metallatomen hat sich mehrfach bewährt¹⁻⁴⁾, und in vielen Fällen ließen sich so verbrückte Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen isolieren. Eine Übertragung der verwendeten Reaktionsprinzipien auf die

¹⁾ H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 1195 (1977), nachstehend.

²⁾ R. J. Haines und C. R. Nolte, J. Organomet. Chem. 36, 163 (1972).

³⁾ K. Yasufuku und H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. 28, 415 (1971).

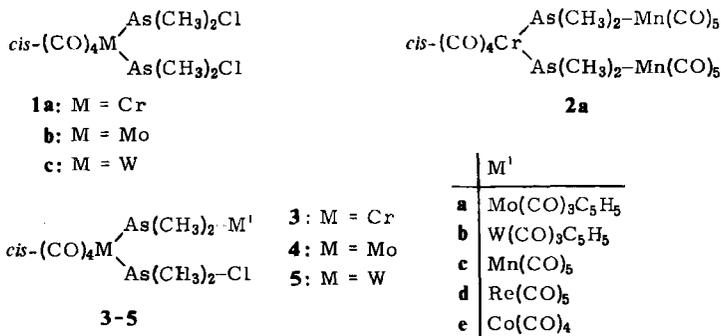
⁴⁾ R. C. Job und M. D. Curtis, Inorg. Chem. 12, 2514 (1973).

Chem. Ber. 110, 1187 – 1194 (1977)

Synthese dreikerniger Komplexe liegt nahe. Doch sind nur wenige Beispiele bekannt, in denen verschiedene Metallatome solcherart miteinander verknüpft wurden⁵⁻⁷.

Eine Fortführung dieser Mehrkernkomplexsynthesen erscheint lohnend, da sie ein Weg zum gezielten Aufbau von Clustern sein könnte.

Wir verwendeten den Bis(chlordimethylarsin)-Komplex des Chroms **1a** zur Synthese des Dreikernkomplexes **2a**, indem wir ihn mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ umsetzten⁵. Versuche, durch Umsetzung mit den Carbonylmetallaten $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ und $\text{NaW}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ zu ähnlichen Dreikernkomplexen zu kommen, schlugen anfangs fehl, bevor sie durch Modifikation der Reaktionsbedingungen erfolgreich waren⁸). Als Grund für die auftretenden Probleme wurde aufgefunden, daß in **1a** zunächst nur eine Chloridfunktion durch das Metallat substituiert wird. Die Darstellung und Charakterisierung der dabei entstehenden Zweikernkomplexe mit Chlordimethylarsin-Liganden **3-5** ist der Gegenstand der vorliegenden Arbeit.



Ausgangskomplexe

Wir hatten früher **1a** und **b** in unreiner Form aus den entsprechenden Tetracarbonylnorbornadien-Komplexen des Chroms und Molybdäns dargestellt⁵). Die Optimierung der Darstellungsbedingungen erlaubte es nun, sie und die entsprechende Wolframverbindung **1c** sauberer und in höherer Ausbeute (54–87%) zu gewinnen.

Tab. 1. IR- und NMR-Spektren der Komplexe **1**

	CO-Valenzschwingungen ^{a)} (cm^{-1})	$\delta(\text{AsCH}_3)^{\text{b)}$
1a	2030 st, 1958 Sch, 1942 Sch, 1926/1920 sst	1.59
1b	2040 st, 1965 Sch, 1949 Sch, 1936/1926 sst	1.57
1c	2030 st, 1958 Sch, 1942 Sch, 1926/1920 sst	1.68

^{a)} In Cyclohexan.

^{b)} ppm gegen int. TMS, in Benzol.

⁵⁾ W. Ehrl, R. Rinck und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **56**, 285 (1973).

⁶⁾ J. P. Collman, J. K. Hoyano und D. W. Murphy, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3424 (1973).

⁷⁾ R. J. Haines, R. Mason, J. A. Zubietta und C. R. Nolte, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 990.

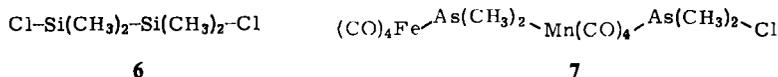
⁸⁾ J. Hirt, M. Börner und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

Die IR-Spektren aller drei Verbindungen **1** im CO-Valenzschwingungsbereich (Tab. 1) sind fast deckungsgleich, lediglich die Banden von **1b** liegen durchschnittlich 8 cm^{-1} höher. Lage und Intensität der Banden belegen die angenommene *cis*-Geometrie. Auch die NMR-Signale der Chlordimethylarsin-Liganden (Tab. 1) finden sich im erwarteten Bereich^{5,9)}. Wie bei den IR-Spektren und entsprechend der Erfahrung^{9,10)} ordnet sich der Molybdänkomplex **1b** nicht in eine stetige Sequenz **1a**, **1b**, **1c** ein.

Darstellung der Zweikernkomplexe

Die Nucleophilie der einfachen Carbonylmetallate¹¹⁾ nimmt zu in der Reihenfolge $\text{Co}(\text{CO})_4^-$, $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5^-$, $\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5^-$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$, $\text{Re}(\text{CO})_5^-$, $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5^-$. Dem entsprechend reagierten nur $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ und $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ bei Raumtemperatur mit den Komplexen **1** im Molverhältnis 1:2 unter Substitution beider Chloratome und Bildung von stabilen Dreikernkomplexen wie **2a**⁸⁾. Und nur bei $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ war die Reaktivität so groß, daß auch bei Kühlung und im Molverhältnis 1:1 sich die Umsetzung nicht auf der Stufe der monosubstituierten Verbindungen **3–5** anhalten ließ. In den anderen Fällen gelang die Isolierung dieser funktionellen Zweikernkomplexe in mittleren bis guten Ausbeuten.

Die deutlich abgesenkte Reaktivität der As–Cl-Funktion in den Zweikernkomplexen **3–5** ist wohl sterisch bedingt. Die raumerfüllende M'-Gruppe erschwert den Angriff eines zweiten Carbonylmetallat-Anions, so daß die Mehrzahl der Dreikernkomplexe wie **2a** durch nucleophile As–Cl-Spaltung nicht zugänglich ist. Ähnliche Verhältnisse liegen im Disilan **6** vor, bei dem sich ebenfalls nur eine Chloridfunktion durch Carbonylmetallat substituieren läßt¹²⁾. Und in dem durch Öffnung einer Metall-Metall-Bindung¹⁾ mit Chlordimethylarsin gewonnenen Zweikernkomplex **7** ist die Abspaltung des Chlorsubstituenten wie in den Komplexen **3–5** erschwert¹³⁾.



Spektren der Zweikernkomplexe

Die NMR-Spektren der Komplexe **3**, **4** und **5** (Tab. 2) zeigen erwartungsgemäß zwei AsCH_3 -Signale. Beide sind im Vergleich zu denen der Ausgangskomplexe **1** deutlich zu tiefem Feld verschoben. Wir ordnen das Signal, das innerhalb eines Komplextyps (**3**, **4** oder **5**) am wenigsten schwankt, dem Chlordimethylarsin-Liganden zu. Im Vergleich dazu liegt dann das Signal der $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{-M}'$ -Gruppierung immer bei höherem Feld. Diese Zuordnungen werden durch Vergleich mit einfach arsenverbrückten Zweikernkomplexen^{14,15)} und mit Dreikernkomplexen⁸⁾ erhärtet.

⁹⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).

¹⁰⁾ L. H. Jones, R. S. McDowell und M. Goldblatt, Inorg. Chem. **8**, 2349 (1969).

¹¹⁾ E. W. Abel und F. G. A. Stone, Q. Rev., Chem. Soc. **24**, 498 (1970).

¹²⁾ W. Malisch, J. Organomet. Chem. **39**, C28 (1972).

¹³⁾ H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

¹⁴⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2550 (1973).

¹⁵⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2556 (1973).

Tab. 2. NMR-Spektren der Zweikernkomplexe 3–5 (Benzol, ppm gegen int. TMS)

	As(CH ₃) ₂ Cl	As(CH ₃) ₂ –M'	C ₅ H ₅		As(CH ₃) ₂ Cl	As(CH ₃) ₂ –M'	C ₅ H ₅
3a	1.83	1.74	4.78	5a	1.88	1.85	4.75
3b	1.83	1.80	4.80	5b	1.91	1.90	4.80
3c	1.75	1.58		5c	1.84	1.75	
3d	1.77	1.71		5d	1.88	1.85	
3e	1.75	1.68		5e	1.90	1.80	
4a	1.74	1.70	4.67				
4b	1.75	1.75	4.70				
4c	1.68	1.57					
4d	1.71	1.71					
4e	1.71	1.63					

In den IR-Spektren der Zweikernkomplexe (Tab. 3) ist die breite, wenig strukturierte Bande der M(CO)₄-Gruppen der Komplexe 1 in drei gut getrennte Banden aufgelöst und im Schwerpunkt zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Das entspricht der mit dem Elektronegativitätsunterschied einhergehenden stärkeren Donoreigenschaft der Liganden M'As(CH₃)₂ im Vergleich zu ClAs(CH₃)₂. Die weitgehende Lagekonstanz dieser drei Banden erlaubt eine Zuordnung aller CO-Valenzschwingungsbanden zu den einzelnen Carbonylmetall-Einheiten. Wiederum fällt auf, daß die Banden der Mo(CO)₄-Gruppe bei höheren Wellenzahlen liegen als die sehr ähnlich gelegenen Banden der Cr(CO)₄- und W(CO)₄-Gruppen, was dem bekannten Trend in der Chromgruppe entspricht¹⁶⁾. Der Einfluß der verschiedenen Substituenten M' kommt dagegen für die M(CO)₄-Gruppen kaum zum Tragen, und nur die Co(CO)₄-Gruppe, die als Anion die geringste Nucleophilie

Tab. 3. CO-Valenzschwingungen der Zweikernkomplexe 3–5 (Cyclohexan, Angaben in cm⁻¹)

	(CO) ₄ M-Gruppierung				M'-Gruppierung		
3a	2012 st	1921 st	1901 st	1890 st	2024 st	1961 st	1940 sst
b	2002 st	1925 Sch	1901 st	1888 st	2021 st	1949 st	1932 sst
c	2012 st	1936 st	1908 sst	1897 st	2108 m	2053 s	2021 sst
d	2003 st	1928 st	1901 sst	1893 st	2125 m	2080 s	2022 sst
e	2010 st	1936 st	1919 sst	1903 sst	2097 m	2040 s	2016 sst
4a	2012 st	1946 Sch	1915 st	1895 st	2024 m	1961 m	1940 sst
b	2010 st	1945 m	1910 st	1893 st	2024 m	1948 m	1930 sst
c	2006 st	1937 m	1917 sst	1903 st	2100 m	2048 s	2022 st
d	2007 st	1936 m	1912 st	1900 st	2125 m	2055 s	2025 sst
e	2008 st	1944 st	1929 sst	1912 sst	2095 m	2040 s	2025 st
5a	2012 st	1921 st	1901 st	1889 st	2024 st	1961 st	1940 sst
b	2009 st	1924 Sch	1903 st	1889 st	2024 st	1952 st	1933 sst
c	2010 st	1930 st	1908 st	1899 st	2108 m	2053 s	2021 sst
d	2005 st	1939 st	1902 sst	1896 st	2128 m	2070 s	2024 sst
e	2010 st	1936 st	1919 sst	1908 sst	2098 m	2040 m	2022 sst

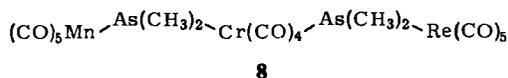
¹⁶⁾ Vgl. R. B. King, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 905 (1969).

besitzt, zeigt sich auch hier durch die höher gelegenen $M(\text{CO})_4$ -Frequenzen als schwächerer Elektronendonator.

Von dem Komplex **3e** wurde ein Massenspektrum erhalten (50°C, 70 eV). Es bestätigt die Molekülzusammensetzung durch den schwachen Molekülpeak, durch das Auftauchen aller Fragmente, die durch Verlust von Cl und CO-Gruppen entstehen können, und durch das relativ intensive Auftreten der Bruchstücke $\text{CoAs}(\text{CH}_3)_2\text{CrAs}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Cr}[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$, CoAsCrAs , $\text{CoAs}(\text{CH}_3)_2\text{Cr}$ und CoAsCr . Zusammen mit den anderen Spektren belegt es die Einheitlichkeit der Substanzklasse **3–5**.

Reaktivität der Zweikernkomplexe

Durch die As–Cl-Funktion bieten sich die Zweikernkomplexe **3–5** für weitere Substitutionsreaktionen an, die von Solvolysen über Enthaloxygenierungen und Umsetzungen mit Trimethylsilyl-Verbindungen bis zu Mehrkernkomplex-Aufbaureaktionen reichen. Das einfachste Indiz dafür ist die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Verbindungen. Im Zusammenhang mit der dieser Arbeit zugrundeliegenden Fragestellung wurde bisher eine Weiterreaktion von **3c** zum Dreikernkomplex **8** untersucht.



Dabei wurde als Reaktionspartner das sehr nucleophile Carbonylmetallat $\text{NaRe}(\text{CO})_5$ gewählt, das auch mit den Ausgangskomplexen **1** im Molverhältnis 1:2 reagiert⁸⁾ und sich im Gegensatz zu den meisten anderen Carbonylmetallaten auch mit dem im Vergleich zu Chlordimethylarsin wesentlich weniger reaktionsfreudigen komplexgebundenen Chlordimethylphosphin umsetzt⁹⁾. Die Reaktion verlief glatt bei 0°C und lieferte **8** als rotes Pulver, das allerdings in Lösung nicht stabil ist und sich im Verlauf einiger Stunden zu einer Reihe noch nicht identifizierter löslicher Produkte zersetzt.

Über Synthesen und Eigenschaften von Dreikernkomplexen wie **8** und **2a** wird gesondert berichtet⁸⁾. Die erfolgreiche Darstellung von **8** stimmt jedoch zunächst optimistisch bezüglich der synthetischen Verwendbarkeit der Zweikernkomplexe **3–5**.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Weiterhin danken wir Herrn Dr. H. Bachhuber von der Universität München für die Aufnahme des Massenspektrums.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter trockenem, nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. – NMR-Spektren: Varian T60A. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 177. – Die Ausgangsmaterialien $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$ ¹⁷⁾, $\text{C}_7\text{H}_8\text{Mo}(\text{CO})_4$ ¹⁷⁾, $\text{C}_7\text{H}_8\text{W}(\text{CO})_4$ ¹⁸⁾ (C_7H_8 = Norbornadien) und die Carbonylmetallate¹⁹⁾ wurden nach Standardvorschriften gewonnen.

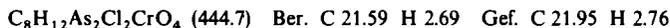
¹⁷⁾ R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, Academic Press, New York 1965.

¹⁸⁾ R. B. King und A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **5**, 1837 (1966).

¹⁹⁾ Vgl. J. E. Ellis und E. A. Flom, *J. Organomet. Chem.* **99**, 263 (1975).

Komplexe 1

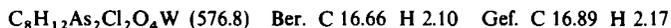
cis-Tetracarbylbis(chlordimethylarsin)chrom (**1a**): 2.96 g (11.7 mmol) $C_7H_8Cr(CO)_4$ und 4.50 g (32 mmol) $(CH_3)_2AsCl$ wurden in 80 ml Hexan 7 h unter Rückfluß gekocht. Nach Filtrieren der heißen Lösung, Einengen auf 10 ml und Kühlen auf $-20^\circ C$ fielen 4.4 g (85%) gelbes kristallines Produkt vom Schmp. $55^\circ C$ aus, das abfiltriert, mit sehr wenig kaltem Hexan gewaschen und getrocknet wurde.



cis-Tetracarbylbis(chlordimethylarsin)molybdän (**1b**): Wie oben aus 1.0 g (3 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_4$ und 1.4 g (10 mmol) $(CH_3)_2AsCl$ in 20 ml Hexan bei Raumtemp. in 10 min; Ausb. 1.43 g (87%) hellgelber kristalliner Komplex vom Schmp. $50^\circ C$.



cis-Tetracarbylbis(chlordimethylarsin)wolfram (**1c**): Wie oben aus 7.2 g (18.6 mmol) $C_7H_8W(CO)_4$ und 7.5 g (53 mmol) $(CH_3)_2AsCl$ in 200 ml Hexan nach 16 h Rückflußkochen. Ausb. 5.75 g (54%) hellgelbes, gelegentlich bis dunkelbraun verfärbtes Pulver vom Schmp. $42^\circ C$.



Tab. 4. Benennung der Zweikernkomplexe 3–5

Nr.	Name
3a	<i>cis</i> -Tricarbyl(cyclopentadienyl)[μ -(dimethylarsenido)]- [tetracarbyl(chlordimethylarsin)chrom]molybdän
b	<i>cis</i> -Tricarbyl(cyclopentadienyl)[μ -(dimethylarsenido)]- [tetracarbyl(chlordimethylarsin)chrom]wolfram
c	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- (pentacarbylmangan)chrom
d	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- (pentacarbylrhenium)chrom
e	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- (tetracarbylcobalt)chrom
4a	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- [tricarbyl(cyclopentadienyl)molybdän]molybdän
b	<i>cis</i> -Tricarbyl(cyclopentadienyl)[μ -(dimethylarsenido)]- [tetracarbyl(chlordimethylarsin)molybdän]wolfram
c	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- (pentacarbylmangan)molybdän
d	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- (pentacarbylrhenium)molybdän
e	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- (tetracarbylcobalt)molybdän
5a	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- [tricarbyl(cyclopentadienyl)molybdän]wolfram
b	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- [tricarbyl(cyclopentadienyl)wolfram]wolfram
c	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- (pentacarbylmangan)wolfram
d	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- (pentacarbylrhenium)wolfram
e	<i>cis</i> -Tetracarbyl(chlordimethylarsin)[μ -(dimethylarsenido)]- (tetracarbylcobalt)wolfram

Zweikernkomplexe 3–5 (Tab. 4–6): Es wurden jeweils zu äquimolaren Mengen der Komplexe **1** die Carbonylmetallate als 0.1 molare Lösungen in THF getropft und wenige min bei Raumtemp. (für **1b** bei 0°C) gerührt. Dann wurde sofort bei Raumtemp. das Lösungsmittel i. Ölpumpenvak. entfernt und entsprechend der Löslichkeit der Produkte nach zwei verschiedenen Verfahren aufgearbeitet:

a) Für Zweikernkomplexe ohne Cyclopentadienyl-Liganden (**c–e**): Der ölige Rückstand wurde mit 80 ml Hexan kräftig geschüttelt. Dann wurde filtriert und die klare Lösung i. Vak. so weit eingeeengt, bis sich der erste Niederschlag zeigte. Es wurde bei -78°C auskristallisiert, schnell filtriert und das kristalline Produkt i. Vak. getrocknet.

b) Für Zweikernkomplexe mit Cyclopentadienyl-Liganden (**a, b**): Der ölige Rückstand wurde in 10–20 ml Chloroform/Hexan (1:1) unter kräftigem Schütteln aufgenommen. Nach Filtrieren wurde etwas eingeeengt und bis zur ersten Niederschlagsbildung mit Hexan versetzt. Kühlung auf -20 bis -78°C fällte die Produkte als Pulver, die in der Kälte abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurden.

Tab. 5. Details der Darstellung der Zweikernkomplexe 3–5

Ausgangskomplex Nr.	Ausgangskomplex		Carbonyl- metallat	entstehender Komplex			
	mg	mmol		mmol	Nr.	mg	%
1a	445	1.0	NaMo(CO) ₃ H ₅	1.0	3a	314	48
1a	445	1.0	NaW(CO) ₃ C ₅ H ₅	1.0	3b	312	42
1a	445	1.0	NaMn(CO) ₅	1.0	3c	314	52
1a	445	1.0	NaRe(CO) ₅	1.0	3d	448	61
1a	445	1.0	NaCo(CO) ₄	1.0	3e	360	62
1b	240	0.5	NaMo(CO) ₃ C ₅ H ₅	0.5	4a	199	57
1b	240	0.5	NaW(CO) ₃ C ₅ H ₅	0.5	4b	142	36
1b	240	0.5	NaMn(CO) ₅	0.5	4c	65	20
1b	240	0.5	NaRe(CO) ₅	0.5	4d	97	25
1b	240	0.5	NaCo(CO) ₄	0.5	4e	200	64
1c	580	1.0	NaMo(CO) ₃ C ₅ H ₅	1.0	5a	275	35
1c	580	1.0	NaW(CO) ₃ C ₅ H ₅	1.0	5b	297	34
1c	580	1.0	NaMn(CO) ₅	1.0	5c	500	68
1c	580	1.0	NaRe(CO) ₅	1.0	5d	381	44
1c	580	1.0	NaCo(CO) ₄	1.0	5e	306	43

Für die Molybdänkomplexe **4** mußten alle Operationen unter Eiskühlung ausgeführt werden. In allen Fällen mußte eine zu schnelle Ausfällung der Produkte vermieden werden, da sie sonst als unsaubere Öle anfielen. Zur Gewinnung analysenreiner Komplexe mußte gelegentlich noch einmal auf dieselbe Weise umkristallisiert werden. Die Zweikernkomplexe, die Cyclopentadienylliganden tragen (**a, b**), sind in gesättigten Kohlenwasserstoffen schwerlöslich, die übrigen (**c, d, e**) mäßig löslich. In polaren organischen Lösungsmitteln sind alle Zweikernkomplexe gut löslich. Bis auf **4c, d** und **e** sind sie lagerfähig, doch zersetzen sich alle Komplexe **4** mit Molybdän als Zentralatom in Lösung bei Raumtemperatur im Verlauf weniger Stunden zu schwerlöslichen Produkten.

Tetracarbonyl[dimethyl(pentacarbonylmangan)arsenido] [dimethyl(pentacarbonylrhenium)-arsenido]chrom (8): 302 mg (0.5 mmol) **3c** und 5 ml (0.5 mmol) einer 0.1 M Lösung von NaRe(CO)₅ in THF wurden bei 0°C 5 min gerührt. Dann wurde sofort i. Vak. das Lösungsmittel unter Eiskühlung entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan und 10 ml Chloroform aufgenommen und fil-

Tab. 6. Schmelzpunkte, Farben und Analysenwerte der Zweikernkomplexe 3–5

Nr.	Summenformel Schmp. (°C), Farbe	Mol.- Masse	Analyse			
			C	H	Cr	Cl
3 a	C ₁₆ H ₁₇ As ₂ ClCrMoO ₇ 89, rot	654.2	Ber. 29.35	2.60	7.88	
			Gef. 29.57	2.89	8.31	
b	C ₁₆ H ₁₇ As ₂ ClCrO ₇ W 95, rot	742.1	Ber. 25.87	2.29	6.98	
			Gef. 26.08	2.51	6.15	
c	C ₁₃ H ₁₂ As ₂ ClCrMnO ₉ 95, orange	604.2	Ber. 25.82	1.99	8.61	
			Gef. 25.36	1.97	9.15	
d	C ₁₃ H ₁₂ As ₂ ClCrO ₉ Re 100, rot	735.5	Ber. 21.21	1.63	7.05	
			Gef. 21.07	1.79	7.13	
e	C ₁₂ H ₁₂ As ₂ ClCoCrO ₈ 86, schwarzviolett	580.2	Ber. 24.83	2.06	8.97	
			Gef. 25.02	2.22	8.71	
4 a	C ₁₆ H ₁₇ As ₂ ClMo ₂ O ₇ 85 (Zers.), gelb	698.5	Ber. 27.51	2.45		5.07
			Gef. 27.43	2.31		5.37
b	C ₁₆ H ₁₇ As ₂ ClMoO ₇ W 93 (Zers.), gelb	786.4	Ber. 24.44	2.18		4.51
			Gef. 24.78	2.29		4.34
c	C ₁₃ H ₁₂ As ₂ ClMnMoO ₉ 68 (Zers.), gelb	648.4	Ber. 24.08	1.86		5.47
			Gef. 24.10	2.05		5.43
d	C ₁₃ H ₁₂ As ₂ ClMoO ₉ Re 80 (Zers.), gelb	779.6	Ber. 20.03	1.55		4.55
			Gef. 20.23	1.81		4.81
e	C ₁₂ H ₁₂ As ₂ ClCoMoO ₈ 61 (Zers.), rotbraun	624.4	Ber. 23.08	1.94		5.68
			Gef. 22.83	2.01		5.97
5 a	C ₁₆ H ₁₇ As ₂ ClMoO ₇ W 105, gelb	786.4	Ber. 24.44	2.18		4.51
			Gef. 25.00	2.36		4.59
b	C ₁₆ H ₁₇ As ₂ ClO ₇ W ₂ 110, gelb	874.0	Ber. 21.97	1.95		4.06
			Gef. 22.23	1.80		4.44
c	C ₁₃ H ₁₂ As ₂ ClMnO ₉ W 89, gelb	736.1	Ber. 21.19	1.63		4.82
			Gef. 21.47	1.71		5.10
d	C ₁₃ H ₁₂ As ₂ ClO ₉ ReW 99, gelb	867.3	Ber. 17.99	1.38		4.08
			Gef. 17.93	1.41		4.52
e	C ₁₂ H ₁₂ As ₂ ClCoO ₈ W 92, rotbraun	712.1	Ber. 20.22	1.68		4.98
			Gef. 19.93	1.90		5.23

triert. Das Filtrat wurde i. Vak. auf 5 ml eingengt und bei –30°C kristallisiert, wobei 120 mg (27%) rotes Pulver vom Schmp. 72°C ausfielen, die i. Hochvak. getrocknet wurden.

NMR (Benzol, int. TMS): $\delta(\text{AsCH}_3) = 1.55$ und 1.66 ppm. – IR (Cyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 2110 s, 2105 Sch, 2045 s, 2025 sst, 2017 sst, 2005 st, 1900 m, 1878 m, 1869 m cm^{-1} .

C₁₈H₁₂As₂CrMnO₁₄Re (895.2) Ber. C 24.15 H 1.35 Cr 5.81 Gef. C 24.26 H 1.64 Cr 5.48

[284/76]