

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

## Neue Bildungen und Spaltungen von Hetero-Metall-Metall-Bindungen

Hans-Joachim Langenbach und Heinrich Vahrenkamp\*

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

Eingegangen am 24. Juni 1976

Aus den Zweikernkomplexen  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Re}(\text{CO})_5, \text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ ) entstehen spontan oder durch Photolyse die Komplexe  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\mu-\text{As}(\text{CH}_3)_2]\text{M}'$  ( $\text{M}' = \text{Re}(\text{CO})_4, \text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ ) mit Fe-As-M'-Dreieck. In diesen und verwandten Komplexen mit  $\text{M}' = \text{Mn}(\text{CO})_4$  und  $\text{Co}(\text{CO})_3$  läßt sich die Hetero-Metall-Metall-Bindung mit Phosphinen spalten, wobei die neuen Zweikernkomplexe  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'-\text{PR}_3$  entstehen. Für  $\text{M}' = \text{Mn}(\text{CO})_4$  und  $\text{Re}(\text{CO})_4$  lassen sich dazu isomere Komplexe isolieren.

Organometallic Lewis Bases, XXIV<sup>1)</sup>

New Formations and Cleavages of Hetero Metal-Metal Bonds

From the dinuclear complexes  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Re}(\text{CO})_5, \text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}$ ) spontaneously or by irradiation the complexes  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\mu-\text{As}(\text{CH}_3)_2]\text{M}'$  ( $\text{M}' = \text{Re}(\text{CO})_4, \text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ ) with a Fe-As-M' triangle are formed. In these and the related complexes with  $\text{M}' = \text{Mn}(\text{CO})_4$  and  $\text{Co}(\text{CO})_3$  the hetero metal-metal bond can be cleaved by phosphines with formation of the new dinuclear complexes  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'-\text{PR}_3$ . For  $\text{M}' = \text{Mn}(\text{CO})_4$  and  $\text{Re}(\text{CO})_4$  isomeric complexes can be isolated.

Bei der Synthese von Übergangsmetall-Clustern sind prinzipiell zwei Wege gangbar. Der eine Weg besteht in der Aggregation von einfachen Molekülfragmenten unter Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen und ist in vielen Fällen realisiert worden<sup>2)</sup>. Der andere geht von bereits gebildeten Clustern aus, die unter Spaltung und Neubildung von Metall-Metall-Bindungen umgewandelt werden<sup>3)</sup>. Bei beiden Wegen hat es sich als schwierig erwiesen, sie in systematischer Weise auszunutzen.

Den Anfang einer Aufbau-Systematik für Cluster könnte die Reaktionsfolge  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  darstellen, aus der wir schon verschiedene Komplextypen  $1^{4)}$  und  $2^{5,6)}$  und eine Klasse von Verbindungen  $3^{7)}$  synthetisiert haben. Denn eine cyclische Wiederholung dieser Folge nach Einführung weiterer Metallatome über funktionelle Liganden  $\text{PR}_3$  erscheint möglich.

<sup>1)</sup> XXIII. Mitteil.: E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 109, 229 (1976).

<sup>2)</sup> R. B. King, Progr. Inorg. Chem. 15, 287 (1972).

<sup>3)</sup> Vgl. J. Knight und M. J. Mays, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1972, 1022.

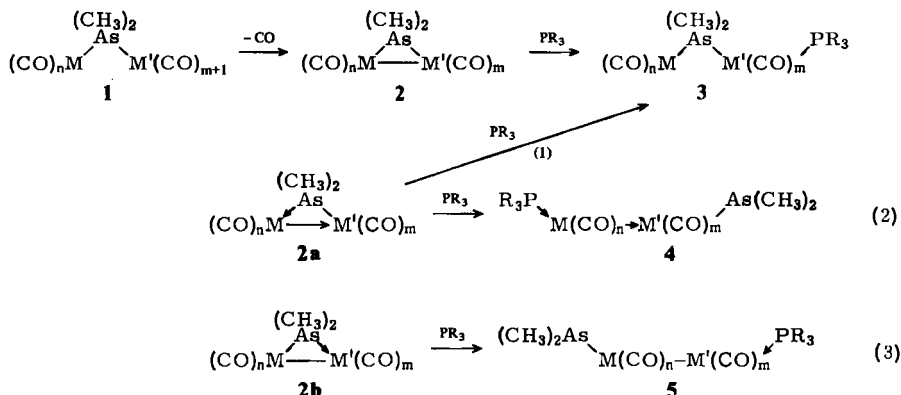
<sup>4)</sup> Vgl. W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2556 (1973).

<sup>5)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2563 (1973).

<sup>6)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. 63, 389 (1973).

<sup>7)</sup> A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 107, 3860 (1974).

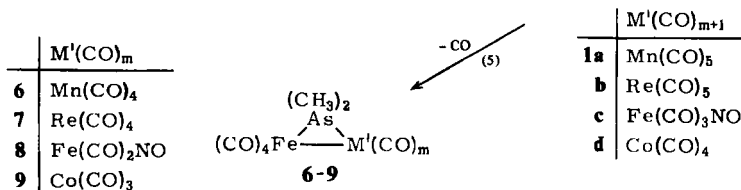
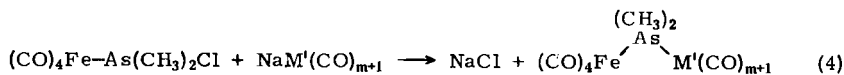
Die Bildung der Komplexe **3** ist nun nicht die einzige denkbare Reaktion der Komplexe **2** mit Phosphinen. Denn die auf Grund der 18-Elektronenregel in Valenzbindungsschreibweise möglichen Formulierungen **2a** und **b** erlauben neben CO-Substitution durch Phosphine auch noch die Bildung der Komplexe **4** und **5**.



Ob **3**, **4** oder **5** gebildet werden, sollte von der Elektronenverteilung in den Komplexen **2** und vom Mechanismus der Umsetzung abhängen. Erstere ließ sich aus Kristallstrukturanalysen nicht eindeutig entnehmen<sup>1,8)</sup>, letzterer ist Gegenstand einer unabhängigen Untersuchung<sup>9)</sup>. In dieser und der folgenden Arbeit<sup>10)</sup> wird über Versuche berichtet, durch weitere Synthesen und Umsetzungen experimentelles Material zur Diskussion der Alternativen beizusteuern.

### Neue Zweikernkomplexe des Typs 2

Um weitere Reaktionen zu ermöglichen, wurde die Serie der arsenverbrückten Zweikernkomplexe mit  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Einheiten vervollständigt. Dazu dienten die bewährten Umsetzungen gemäß Gl. (4) und (5)<sup>4,5)</sup>.



Neben den schon beschriebenen Komplexen **6** und **9** wurden die neuen Komplexe **7** und **8** gewonnen. Für **7** mußte dabei die Abspaltung von CO aus dem Vorläufer **1b** photochemisch vorgenommen werden, während sie für **8** spontan verlief und eine Isolierung von **1c**

<sup>8)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2570 (1973).

<sup>9)</sup> R. Jackson und A. J. Poë unveröffentlicht.

<sup>10)</sup> H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 1206 (1977), nachstehend.

verhinderte. Die Entstehungsbedingungen ordnen so die Komplexe **6** und **7** sowie **8** und **9** zusammen, und diese Gruppierung wird durch die Eigenschaften, Spektren und Reaktionen der Komplexe bestätigt.

**7** und **8** sind auch im festen Zustand luftempfindlich. Die Verwandtschaft von **7** mit dem kristallographisch charakterisierten **6**<sup>8)</sup> wird durch die große Ähnlichkeit der IR-Spektren bestätigt. Für die Identität von **8** spricht das Massenspektrum (10°C, 20 eV), das den Molekülpeak und den schrittweisen Verlust von sechs CO-Gruppen und einer NO-Gruppe zeigt. Tab. 1 faßt die spektroskopischen Daten der neuen Zweikernkomplexe zusammen.

Tab. 1. IR- (Cyclohexan) und NMR-Daten (Benzol, TMS intern) der neuen Zweikernkomplexe

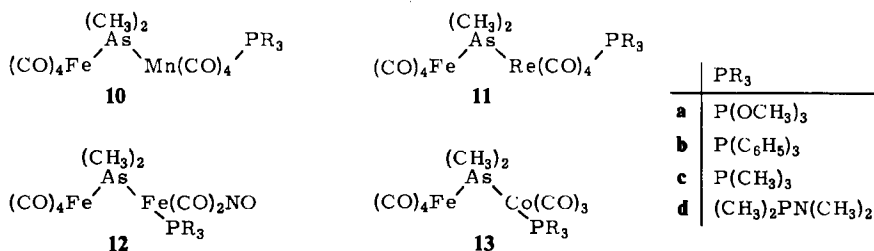
Komplex	M'(CO) <sub>m</sub>	ν(Fe–CO) (cm <sup>-1</sup> )		ν(M'–CO) (cm <sup>-1</sup> )		ν(M'–NO) (cm <sup>-1</sup> )	δ(As–CH <sub>3</sub> ) (ppm)
<b>1b</b>	Re(CO) <sub>4</sub>	2036 sch 1925 st	1963 m 1913 st	2133 s 2029 sst	2059 sch 2009 st		1.55
<b>1c</b>	Fe(CO) <sub>2</sub> NO	2038, 1975, 1945		2078, 2032, 2016		1801, 1790	1.58
<b>7</b>	Re(CO) <sub>4</sub>	2087 s 1952 st	2007 sch	2043 st 1994 sch	1998 sst 1969 s		1.19
<b>8</b>	Fe(CO) <sub>2</sub> NO	2073 m 1954 m	1997 st	2008 sst	1994 sch	1747 st 1741 sch	1.37

Die Spektren von **1c** konnten nicht von einem gemäß Gl. (4) hergestellten Produkt erhalten werden, sondern nur nach Umsetzung von **8** mit CO unter Druck. Diese Druckreaktion stellt für die Komplexe **6–9** die Umkehrung ihrer Bildungsreaktion (5) dar. Sie verlief für **6** und **7** schneller und sauberer als für **8** und **9**. Aus **9** wurde dabei nur sehr wenig **1d** neben viel Fe(CO)<sub>5</sub> und einem unlöslichen Niederschlag gebildet. Und aus **8** entstanden neben unlöslichem Fe(CO)<sub>5</sub>, Fe(CO)<sub>2</sub>(NO)<sub>2</sub> und die Verbindung, die wir als **1c** bezeichnen, da ihre IR- und NMR-Signale in Lösung zugunsten derer von **8** schnell wieder verschwanden. Eine Isolierung von **1c** war auch auf diesem Wege nicht möglich. Da anzunehmen ist, daß die Molekülstrukturen von **6**<sup>8)</sup> und **7** bzw. **8** und **9**<sup>1)</sup> sehr ähnlich sind, läßt sich ein Zusammenhang zwischen der Bildungstendenz (und Abneigung gegen CO-Spaltung) dieser Komplexe und der Metall-Metall-Bindungslänge feststellen: **8** und **9** mit kürzerer und damit stärkerer Metall-Metall-Bindung bilden sich leichter und öffnen sich schwerer als **6** und **7**. Mit dieser qualitativen Beobachtung in Übereinstimmung sind die Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten für die unten beschriebenen Phosphinreaktionen<sup>9)</sup>.

### Öffnung der Metall-Metall-Bindungen durch Phosphine

Alle vier Komplexe **6–9** ließen sich gemäß Gl. (1) in benzolischer Lösung mit Phosphinen spalten. Dazu war bei Raumtemperatur eine Reaktionszeit von maximal einem Tag erforderlich. Bei leichtem Erwärmen der Lösungen waren die Reaktionen in weniger als einer Stunde beendet. Um einen möglichst großen Basizitätsbereich der Phosphine zu überstreichen, wurden P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und als funktionelles Phosphin (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>P–N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> eingesetzt. Mit Ausnahme der im nächsten Kapitel geschilderten Sonderfälle waren die Reaktionen eindeutig und quantitativ und die Ausbeuten der kristallisierten Produkte hoch. Wegen des hohen Rheniumpreises und der geringen Ausbeute von **7** wurden dessen Umsetzungen mit P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und

$(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  nur im NMR-Maßstab durchgeführt. Von den entstandenen Komplexen **10**–**13** haben wir **10a**, **b**, **13a** und **b** schon beschrieben<sup>7)</sup>, die übrigen Verbindungen sind neu. **11c** und **d** wurden nicht erhalten (s. u.).



Alle diese Verbindungen sind im festen Zustand luftstabil. Die Ähnlichkeit der Komplexe **10** und **11** bzw. **12** und **13** wird durch die ähnlichen Spektren belegt. Die Molekülzusammensetzung wird für **10c** und **13c** durch deren Massenspektren gesichert, die beide den Molekülpeak und die sukzessive Abspaltung der entsprechenden Anzahl von CO-Gruppen zeigen.

Die angegebene geometrische Anordnung der Liganden um die Metallatome M' in **10**–**13** entspricht der chemischen Erfahrung und wird durch die Spektren bestätigt. Das stärkste Indiz<sup>7)</sup> für die *trans*-Anordnung der Phosphor- und Arsenatome in der As–Fe(CO)<sub>2</sub>NO–P-Einheit von **12** und der As–Co(CO)<sub>3</sub>–P-Einheit von **13** sind die durch Kopplung mit dem Phosphor aufgespaltenen AsCH<sub>3</sub>-NMR-Signale dieser Komplexe. Diese Kopplung tritt bei den *cis*-Mn(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>- und *cis*-Re(CO)<sub>4</sub>L<sub>2</sub>-Komplexen **10** und **11** nicht auf. Dementsprechend sind alle vergleichbaren Komplexe des Typs XCo(CO)<sub>3</sub>L<sup>11, 12)</sup> und XFe(CO)<sub>2</sub>(NO)L<sup>13)</sup> trigonal bipyramidal mit *trans*-Anordnung der Liganden L und X, während bei den einfachen Mangan- und Rheniumverbindungen XM(CO)<sub>4</sub>L mit Oktaedergeometrie die *cis*-Stellung von L und X bevorzugt wird<sup>14, 15)</sup>.

Aus den IR-Spektren der Komplexe **10**–**13** gehen ihre Geometrien weniger deutlich hervor. Zwar erlaubte die Fülle der Daten eine eindeutige Zuordnung der CO-Valenzschwingungen der Fe(CO)<sub>4</sub>-Gruppen und damit ein Aussortieren der zu den anderen Metallcarbonyl-Einheiten gehörenden Schwingungsbanden. Doch ist die Zahl der ν(CO)-Banden meist höher als man es auf Grund der lokalen Symmetrien erwarten würde. Besonders deutlich wird das bei den Komplexen **12**, die bis zu vier ν(CO)-Banden und stets zwei ν(NO)-Banden der Fe(CO)<sub>2</sub>NO-Gruppen zeigen. Die naheliegende Erklärung hierfür<sup>13)</sup> ist das Auftreten von Konformeren, die durch Rotation um die Metall-Arsenbindungen ineinander übergeführt werden, deren Umwandlung aber so schnell ist, daß die NMR-Spektren sie nicht anzeigen. Während so die Zahl der CO-Valenzschwingungen keine Aussagekraft hat, ist ihre Lage jedoch besser mit der *trans*-Geometrie in **12**<sup>13)</sup>

<sup>11)</sup> M. D. Curtis, Inorg. Chem. **11**, 802 (1972).

<sup>12)</sup> J. K. Stalick und J. A. Ibers, J. Organomet. Chem. **22**, 213 (1970).

<sup>13)</sup> M. Casey und A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1971**, 256.

<sup>14)</sup> R. J. Angelici und F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2495 (1962).

<sup>15)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 449 (1971).

und 13<sup>11)</sup> und der *cis*-Geometrie in 10<sup>16,17)</sup> und 11 zu vereinbaren. Die Tab. 2 und 3 fassen die spektroskopischen Daten der Komplexe 10–13 zusammen.

Tab. 2. NMR-Daten der Komplexe 10–13 (Benzol, int. TMS)

Komplex	Arsenbrücke		Phosphinligand	
	$\delta(\text{AsCH}_3)$ (ppm)	$J$ (Hz)	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	$J$ (Hz)
10 a	1.69	—	2.94	11.9
b	1.77	—	—	—
c	1.77	—	0.59	9.0
d	1.78	—	0.93/1.84	7.4/12.6
11 a	1.82	—	2.88	11.0
b	1.48	—	—	—
12 a	1.88	0.9	3.06	10.3
b	1.85	1.3	—	—
c	1.89	0.7	0.80	10.8
d	1.84	0.8	1.00/1.95	9.2/12.3
13 a	1.78	2.9	3.05	10.5
b	1.85	1.8	—	—
c	1.89	1.9	0.68	10.4
d	1.89	0.7	0.94/1.93	8.7/10.2

Tab. 3. CO- und NO-Valenzschwingungen der Komplexe 10–13 (in Cyclohexan)

Kom- plex	$M(\text{CO})_n$	$\nu(\text{FeCO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				$\nu(M'\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				$\nu(\text{NO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	
		2025 st	1956 st	1920 sst	1915 sch	2074 m	2014 st	1997 st	1977 st		
10 a	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	2025 st	1956 st	1920 sst	1915 sch	2074 m	2014 st	1997 st	1977 st		
b		2022 m	1955 m	1920 st	1914 m	2066 s	2014 sch	1980 ast	1973 sch		
c		2024 m	1955 m	1920 st	1914 m	2065 s	2014 m	1980 ast	1974 st		
d		2023 m	1955 m	1920 st	1914 m	2060 ss	2014 s	1976 ast	1971 st		
11 a	$\text{Re}(\text{CO})_4$	(2022)	1954 m	1920 st	1915 sch	2095 s	2022 sst	1999 st	1977 st		
b		2021 st	1953 m	1919 sst	1911 sst	2085 s	2008 st	1995 st	1966 m		
12 a	$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$	2038 m	1964 st	1932 sst	1911 sst	2019 m	2004 sch	1977 st		1774 sch	1767 m
b		2035 st	1961 sst	1932 sst	1911 sst	2012 m	1997 ss	1974 m		1763 m	1752 m
c		2036 st	1962 sch	1930 sst	1911 sst	2008 m	1971 m	1957 sst		1759 m	1748 m
d		2031 st	1961 sch	1931 sst	1911 sst	2005 m	1970 sch	1957 sst	1952 sch	1759 m	1750 m
13 a	$\text{Co}(\text{CO})_3$	2029 st	1965 m	1931 sst	1911 sst	2054 s	1996 st	1990 st			
b		2027 st	1962 st	1931 sst	1911 sst	2048 s	1992 st	1978 st			
c		2023 st	1962 st	1929 sst	1911 sst	2044 s	1988 st	1973 st			
d		2023 m	1961 st	1928 sst	1911 sst	2040 s	1987 st	1974 st			

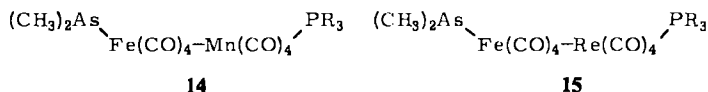
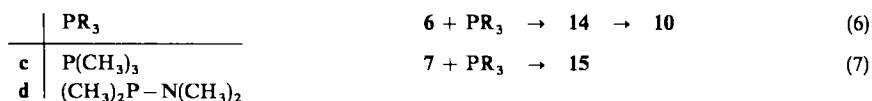
### Zwischenstufen der Phosphinreaktion von 6 und 7

Komplikationen bei der kinetischen Untersuchung der Umsetzungen von 6 mit Trialkylphosphinen<sup>9)</sup> veranlaßten uns, das Verhalten der Komponenten unmittelbar nach Beginn der Reaktion zu ermitteln. Dabei stellte sich heraus, daß für diesen Fall Zwischenstufen auftreten, die sich in Lösung rasch in die Endprodukte 10 umwandeln. Die genauere Untersuchung aller beschriebenen Umsetzungen ergab dann, daß solche Zwischenstufen

<sup>16)</sup> C. S. Kraihanzel und P. K. Maples, *Inorg. Chem.* **7**, 1806 (1968).

<sup>17)</sup> S. Onaka und H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45**, 1271 (1972).

14 bei den Reaktionen von 6 mit  $P(CH_3)_3$  und  $(CH_3)_2P-N(CH_3)_2$  auftauchen und daß bei den entsprechenden Reaktionen von 7 die zu 14 analogen Verbindungen 15 sogar die Endprodukte der Umsetzung sind. Bei entsprechend vorsichtiger Reaktionsführung ließen sich die Komplexe 14 isolieren. Beim längeren Aufbewahren oder Erhitzen der Lösungen von 14 trat Umwandlung in die Komplexe 10 ein. Die Umsetzungen von 6 und 7 mit  $P(OCH_3)_3$  und  $P(C_6H_5)_3$  sowie alle Umsetzungen von 8 und 9 ließen keine Zwischenstufen erkennen. Für die hier beschriebenen Sonderfälle sind daher die Gleichungen (6) und (7) zu formulieren.



Die in Tab. 6 und 7 (exp. Teil) wiedergegebenen Spektren der Komplexe 14 und 15 sind zwar untereinander vergleichbar, lassen aber keine Schlüsse auf die Struktur der Verbindungen zu. Das Massenspektrum von 14c bestätigt jedoch die Zusammensetzung dieses Komplexes und weist ihn damit als ein Isomeres von 10c aus.

Die leichte Bildung der Komplexe 14 und 15 läßt darauf schließen, daß sie ohne Übertragung von CO-Gruppen geschieht. Unter der Annahme, daß die Endprodukte 10 und 11 richtig formuliert sind und zum Typ 3 gehören, bleibt dann für diese Zwischenstufen bei Beachtung der 18-Elektronen-Regel nur noch eine Formulierung nach Typ 4 oder 5 möglich. Nimmt man weiterhin an, daß bei der Umwandlung von 14 in 10 der Phosphinligand am Mangan gebunden bleibt, dann ist als Strukturvorschlag nur noch der Typ 5 sinnvoll, und wir nehmen für 14 und 15 die dementsprechenden Strukturen an. Sollte sich dieser Strukturvorschlag durch die geplante Kristallstrukturanalyse bestätigen, dann wäre daraus zu schließen, daß von den eingangs erwähnten Alternativen 2a oder b keine auf Grund der Reaktivität der Komplexe zu bevorzugen ist.

Die Komplexe 14 und 15 haben bei dieser Formulierung eine freie Arsingruppe, die über ihr freies Elektronenpaar noch zur Koordination befähigt ist. Es wurden deshalb Versuche unternommen, auf diese Weise die angenommenen Strukturen zu bestätigen. Ähnliches ist durch Umsetzung von Dimethylphosphido-Mangankomplexen mit  $CH_3I$  und  $HgBr_2$  gelungen<sup>18)</sup>. Im Falle des Komplexes 14c konnte jedoch weder mit  $CH_3I$  noch mit einer Lösung von  $Cr(CO)_5$  in Tetrahydrofuran eine Umsetzung beobachtet werden. Beim Einengen bei Raumtemperatur konnte unverändertes 14c zurückgewonnen werden, beim Erwärmen der Lösungen trat Umwandlung in 10c ein. Wegen des erforderlichen Erhitzens verbot sich auch die Umsetzung von 14c mit  $HgBr_2$ . Obwohl diese Versuche keine Aussagen zugunsten der angenommenen Formulierungen von 14 und 15 erbrachten, waren ihre Ergebnisse doch nicht unerwartet, denn ein Versuch, durch Umsetzung mit  $Cr(CO)_5$  den Komplex  $(CH_3)_2As-Mn(CO)_4-As(CH_3)_2-Mn(CO)_5$ <sup>18)</sup> nachzuweisen<sup>19)</sup>, schlug ebenfalls fehl. Unerwartet war dagegen, daß sich die Rhenium-

<sup>18)</sup> R. G. Hayter, J. Am. Chem. Soc. **86**, 823 (1964).

<sup>19)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **56**, 285 (1973).

komplexe **15** auch durch längeres Erhitzen in Lösung nicht in die entsprechenden Komplexe **11** überführen ließen. Die angenommenen Strukturen für **14** und **15** sind deshalb noch mit Vorbehalt zu diskutieren, und erst weitere Synthesen und Kristallstrukturanalysen können das Reaktionsgeschehen aufzuklären helfen\*).

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch eine Sachbeihilfe und von der *NATO* durch ein Reisestipendium unterstützt. Herrn Dr. *M. Schiebel* von der Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung in Stöckheim und Herrn Dr. *P. Merbach* von der Universität Erlangen danken wir für die massenspektroskopischen Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Reinst-Stickstoff in wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Photolyse diente ein Hg-Hochdruckbrenner vom Typ Hanau TQ 150. — NMR-Spektren: Varian T 60-A. — IR-Spektren: 0.1-mm-Flüssigkeitsküvetten, Perkin-Elmer 177. — Alle Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturangaben gewonnen.

*Pentacarbonyl[μ-(dimethylarsenido)](tetracarbonyleisen)rhenium (1b)*: Zu einer Lösung von 5.55 g (18.0 mmol)  $(\text{CO})_4\text{FeAs}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^{(4)}$  in 80 ml Ether wurden unter Rühren 17.6 mmol einer 0.1 M Lösung von  $\text{NaRe}(\text{CO})_5$  in THF getropft und dann noch 2 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 100 ml Benzol aufgenommen. Nach Filtrieren wurden zu der auf 30 ml eingeeengten Lösung tropfenweise 50 ml Hexan gegeben, wobei 4.13 g (39%) ockerfarbenedes **1b** vom Schmp. 108 °C auskristallisierten, die abfiltriert, mit wenig Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wurden.

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{AsFeO}_9\text{Re}$  (599.1) Ber. C 22.04 H 1.00 Fe 9.32 Gef. C 22.12 H 1.27 Fe 9.13

*Tetracarbonyl[μ-(dimethylarsenido)](tetracarbonyleisen)rhenium(Fe-Re) (7)*: Eine Lösung von 4.10 g (6.65 mmol) **1b** in 250 ml Benzol wurde 4 h bestrahlt. Nach dieser Zeit waren etwa 6.6 mmol CO abgespalten worden. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte zwar noch keine vollständige Umsetzung an, dafür aber Nebenprodukte, deren Menge bei längerer Bestrahlungszeit eine Reinsolierung von **7** verhinderten. Es wurde deshalb die Bestrahlung abgebrochen, die Lösung auf 50 ml eingeeengt und filtriert. Fraktionierte Kristallisation aus Benzol/Hexan erlaubte zunächst die Rückgewinnung von 0.9 g **1b**. Dann wurde die Lösung i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Sublimation des Rückstandes bei 40 °C/10<sup>-3</sup> Torr lieferte 510 mg (13%) gelbes, kristallines **7** vom Schmp. 131 °C. Bei Erhöhung der Sublimationstemp. fiel weiteres **7**, verunreinigt mit  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ , an.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{AsFeO}_8\text{Re}$  (571.1) Ber. C 21.07 H 1.05 Fe 9.78 Gef. C 21.29 H 1.25 Fe 9.94

*Hexacarbonyl[μ-(dimethylarsenido)]nitrosyldieisen(Fe-Fe) (8)*: Zu einer Lösung von 19.2 g (62.2 mmol)  $(\text{CO})_4\text{FeAs}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^{(4)}$  in 150 ml Ether wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 12.0 g (62.2 mmol)  $\text{NaFe}(\text{CO})_5\text{NO}$  in THF getropft, wobei eine deutliche Gasentwicklung zu beobachten war. Anschließend wurde noch 3 h gerührt und dann zur Trockne eingeeengt. Die Lösung des in 200 ml Benzol aufgenommenen Rückstands wurde filtriert und dann das Filtrat auf 50 ml eingeeengt. Das dabei ausgefallene rote **8** wurde noch einmal aus Benzol umkristallisiert, wobei 19.8 g (77%) schwarze bis dunkelrote sehr luftempfindliche Kristalle vom Schmp. 95 °C ausfielen.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{AsFe}_2\text{NO}_7$  (414.8) Ber. C 23.15 H 1.45 Fe 26.94 O 27.00

Gef. C 23.34 H 1.61 Fe 27.15 O 27.00 Mol.-Masse 415 (MS)

\**Anmerkung bei der Korrektur (28. 1. 1977)*: Inzwischen hat die Kristallstrukturanalyse ergeben, daß **14c** für **10c** angenommene Struktur hat (P und As cis-ständig an Mn), und daß in **10c** P und As am Manganatom trans-ständig sind.

Tab. 4. Darstellung der neuen Komplexe 10–13

Pro- Ausgangs- dukt Komplex	mg	mmol	Phosphin	mg	mmol	Ausb. mg	%	Schmp. (°C)	Farbe
<b>10c</b>	770	1.75	$P(CH_3)_3$	145	1.90	350	35	118	gelb
<b>d</b>	510	1.16	$(CH_3)_2PN(CH_3)_2$	126	1.20	530	84	109	gelb
<b>11a</b>	35	0.06	$P(OCH_3)_3$	10	0.10	7	16	111	orange gelb
<b>b</b>	30	0.05	$P(C_6H_5)_3$	16	0.06	5	12	144	orange gelb
<b>12a</b>	590	1.43	$P(OCH_3)_3$	187	1.50	560	73	46–47	rotviolett
<b>b</b>	510	1.23	$P(C_6H_5)_3$	328	1.25	720	87	127–129	rotbraun
<b>c</b>	510	1.23	$P(CH_3)_3$	95	1.25	530	88	99–102 (Zers.)	dk.-violett
<b>d</b>	470	1.07	$(CH_3)_2PN(CH_3)_2$	116	1.10	520	93	75–76	dunkelrot
<b>13c</b>	400	0.96	$P(CH_3)_3$	76	1.00	310	64	113–114 (Zers.)	dk.-violett
<b>d</b>	440	1.06	$(CH_3)_2PN(CH_3)_2$	116	1.10	380	69	69	rotbraun



*Reaktionen der Komplexe 6–9 mit CO unter Druck:* Es wurden jeweils 20–40 mg der Komplexe in 5 ml Cyclohexan 5 Tage bei einem Druck von 250 at CO belassen. Dann wurde rasch Druckausgleich herbeigeführt, und IR-spektroskopisch wurden die Produkte identifiziert. Bei den Komplexen **6**, **7** und **9** veränderten sich die Spektren nicht mit der Zeit. Bei **8** verschwanden schwache CO-Valenzschwingungsbanden, die wir dem Komplex **1c** zuordnen, rasch. Die Durchführung der CO-Druckreaktion von **8** in 3 Tagen bei 200 at lieferte ein Produkt, das in seinem IR-Spektrum stärker die Banden von **1c** zeigte. Schnelles Einengen dieser Reaktionslösungen i. Vak. entfernte zwar die Verunreinigungen  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ , hinterließ aber als lösliche Verbindung nur **8**.

Tab. 5. Analysen der neuen Komplexe 10–13

Verbindung	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
		C	H	Fe
Tetracarbonyl[ $\mu$ -(dimethylarsenido)](tetracarbonyleisen)-(trimethylphosphin)mangan <b>10c</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{AsFeMnO}_8\text{P}^{\text{a)}$ (515.8)	Ber. 30.24 Gef. 30.07	2.90 3.14	10.83 10.66
Tetracarbonyl[(dimethylamino)dimethylphosphin][ $\mu$ -(dimethylarsenido)](tetracarbonyleisen)mangan <b>10d</b>	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{AsFeMnNO}_8\text{P}$ (544.8)	Ber. 30.84 Gef. 30.62	3.30 3.48	10.25 10.38
Dicarbonyl[ $\mu$ -(dimethylarsenido)]nitrosyl(tetracarbonyleisen)-(trimethoxyphosphin)eisen <b>12a</b>	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{AsFe}_2\text{NO}_{10}\text{P}$ (538.9)	Ber. 24.51 Gef. 24.37	2.79 2.72	20.73 20.91
Dicarbonyl[ $\mu$ -(dimethylarsenido)]nitrosyl(tetracarbonyleisen)-(triphenylphosphin)eisen <b>12b</b>	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{AsFe}_2\text{NO}_7\text{P}$ (677.1)	Ber. 46.11 Gef. 45.93	3.10 3.26	16.51 16.69
Dicarbonyl[ $\mu$ -(dimethylarsenido)]nitrosyl(tetracarbonyleisen)-(trimethylphosphin)eisen <b>12c</b>	$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{AsFe}_2\text{NO}_7\text{P}$ (490.9)	Ber. 26.91 Gef. 27.07	3.06 3.20	22.77 22.75
Dicarbonyl[(dimethylamino)dimethylphosphin][ $\mu$ -(dimethylarsenido)]nitrosyl(tetracarbonyleisen)eisen <b>12d</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{AsFe}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$ (519.9)	Ber. 27.71 Gef. 27.45	3.46 3.44	21.49 21.58
Tetracarbonyl[ $\mu$ -(dimethylarsenido)][tricarbonyl(trimethylphosphin)cobalt]eisen <b>13c</b>	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{AsCoFeO}_7\text{P}^{\text{b)}$ (491.9)	Ber. 29.28 Gef. 29.15	3.05 3.24	11.36 11.12
Tetracarbonyl[ $\mu$ -(dimethylarsenido)]{tricarbonyl[(dimethylamino)dimethylphosphin]cobalt}eisen <b>13d</b>	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{AsCoFeO}_7\text{P}$ (521.0)	Ber. 29.95 Gef. 29.74	3.46 3.62	10.72 10.68

<sup>a)</sup> Mol.-Masse gef. 516 (MS).

<sup>b)</sup> Mol.-Masse gef. 492 (MS).

*Phosphinreaktionen zur Bildung der Komplexe 10–13:* Alle diese Komplexe wurden auf die gleiche Weise dargestellt. Dazu wurde jeweils der betreffende Ausgangskomplex **6–9** in 10 ml Benzol mit der äquimolaren Menge des entsprechenden Phosphins versetzt. Die NMR-spektroskop. Verfolgung zeigte, daß die Umsetzungen nach spätestens 20 h vollständig waren. Dann wurden die Lösungen filtriert und i. Vak. zur Trockene eingengt. Die so erhaltenen Produkte wurden aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Die Bildung der Rheniumkomplexe **11a** und **b** wurde in so kleinem Maßstab durchgeführt, daß nur die Spektren und Schmelzpunkte der Produkte

bestimmt werden konnten. Für die neu dargestellten Komplexe gibt Tab. 4 die quantitativen Angaben zu den Umsetzungen und Tab. 5 die analytischen Daten.

**Darstellung der Komplexe 14 und 15:** Die Durchführung dieser Reaktionen entsprach genau der bei der Darstellung der Komplexe 10–13. Nur wurden die Umsetzungen bei Wasserkühlung durchgeführt und nach spätestens 10 min (NMR-Kontrolle zur Vollständigkeit) mit der Aufarbeitung begonnen.

**Tetracarbonyl[tetracarbonyl(dimethylarsenido)eisen](trimethylphosphin)mangan(Fe–Mn) (14c):** Aus 420 mg (0.96 mmol) **6** und 76 mg (1.00 mmol)  $P(CH_3)_3$ . Ausb. 170 mg (34%) gelbe Kristalle vom Schmp. 105°C.

$C_{13}H_{15}AsFeMnO_8P$  (515.8) Ber. C 30.24 H 2.90 Fe 10.83  
Gef. C 30.49 H 3.18 Fe 11.00 Mol.-Masse 516 (MS)

**Tetracarbonyl[(dimethylamino)dimethylphosphin][tetracarbonyl(dimethylarsenido)eisen]mangan(Fe–Mn) (14d):** Aus 320 mg (0.73 mmol) **6** und 79 mg (0.75 mmol)  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$ . Ausb. 140 mg (35%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 112°C.

$C_{14}H_{18}AsFeMnNO_8P$  (544.8) Ber. C 30.84 H 3.30 Fe 10.25 Gef. C 30.72 H 3.55 Fe 10.47

**Tetracarbonyl[tetracarbonyl(dimethylarsenido)eisen](trimethylphosphin)rhenium(Fe–Re) (15c):** Aus 160 mg (0.28 mmol) **7** und 38 mg (0.50 mmol)  $P(CH_3)_3$ . Ausb. 100 mg (55%) gelbe Kristalle vom Schmp. 146–147°C (Zers.).

$C_{13}H_{15}AsFeO_8PRE$  (647.1) Ber. C 24.14 H 2.33 Fe 8.63 Gef. C 24.12 H 2.58 Fe 8.91

**Tetracarbonyl[(dimethylamino)dimethylphosphin][tetracarbonyl(dimethylarsenido)eisen]rhenium(Fe–Re) (15d):** Aus 40 mg (0.07 mmol) **7** und 20 mg (0.19 mmol)  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$ . Ausb. 11 mg (23%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 88–90°C (Zers.), die spektroskopisch identifiziert wurden.

Die Mangankomplexe **14** ließen sich im NMR-Röhrchen in benzolischer Lösung bei 50°C innerhalb einiger h in die Komplexe **10** umwandeln. Die Rheniumkomplexe **15** überstanden dagegen auch längeres Erhitzen bei höheren Temperaturen unverändert.

Tab. 6. NMR-Daten der Komplexe **14** und **15** (Benzol, int. TMS)

Komplex	$\delta(AsCH_3)$ (ppm)	$PCH_3$		$NCH_3$	
		$\delta$ (ppm)	J (Hz)	$\delta$ (ppm)	J (Hz)
<b>14c</b>	1.57	0.84	9.0		
<b>d</b>	1.62	1.13	8.0	1.88	11.4
<b>15c</b>	1.69	0.92	9.0		
<b>d</b>	1.74	1.20	7.4	1.85	12.9

Tab. 7. CO-Valenzschwingungen der Komplexe **14** und **15** (in Cyclohexan)

Komplex	$\nu(CO)$ ( $cm^{-1}$ )									
<b>14c</b>	2069 s	2026 sst	2006 m	1990 sch	1986 sst	1968 st	1957 m	1924 st	1905 m	
<b>d</b>	2065 s	2025 sst	2005 m		1986 sst	1966 m	1959 st	1925 st	1915 m	
<b>15c</b>	2088 s	2026 st	2017 st	2000 sch	1994 st	1960 st	1955 m	1922 st	1900 m	
<b>d</b>	2086 s	2025 st	2013 st	1994 sch	1991 sst	1965 m	1955 m	1921 st	1902 m	

*Umsetzungen von 14c mit Elektrophilen*

a) Zu 20 mg **14c** in 2 ml Benzol wurden 0.5 ml  $\text{CH}_3\text{I}$  gegeben. NMR-Spektren dieser Lösung zeigten auch nach 12 h bei Raumtemp. keine Signale außer denen von  $\text{CH}_3\text{I}$ , **14c** und sich bildendem **10c**. Es bildete sich kein Niederschlag, und Erhitzen der Lösung bewirkte nur die Bildung von **10c**.

b) 30 mg (0.06 mmol) **14c** und 0.1 mmol einer THF-Lösung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5$  wurden 90 min bei Raumtemp. gerührt. IR-Spektren zeigten keine Veränderung der Reaktionslösung. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Die filtrierte Benzollösung enthielt (NMR) nur **14c** verunreinigt mit **10c**.

[285/76]