

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

## Phosphinreaktionen von Hetero-Zweikernkomplexen mit Fe–Mo- und Fe–W-Bindungen

Hans-Joachim Langenbach und Heinrich Vahrenkamp\*

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

Eingegangen am 24. Juni 1976

Die Komplexe  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]\text{M}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) reagieren mit Phosphinen zu drei verschiedenen Produkttypen. Diese resultieren aus einer CO-Substitution am Eisenatom, aus einer Öffnung der Metall-Metall-Bindung oder aus einer Kombination beider Reaktionen. Untersuchungen zum Reaktionsverlauf und unabhängige Synthesen der Produkte werden beschrieben.

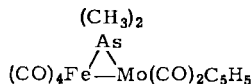
Organometallic Lewis Bases, XXV<sup>1)</sup>

Phosphine Reactions of Heterodinuclear Complexes with Fe–Mo and Fe–W Bonds

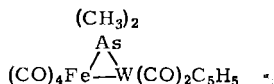
The complexes  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]\text{M}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) react with phosphines to form three different product types. These result from CO substitution on the iron atom, from cleavage of the metal-metal bond, or from a combination of both reactions. Investigations on the course of the reactions and independent syntheses of the products are reported.

Wie in der vorstehenden Publikation<sup>1)</sup> dargelegt wird, bestehen für die Addition von Phosphinmolekülen an arsenverbrückte Hetero-Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung prinzipiell drei Reaktionsmöglichkeiten: Dabei wird entweder die Metall-Metall-Bindung oder eine der beiden Arsen-Metall-Bindungen geöffnet. Wir haben bisher solche Zweikernkomplexe mit Fe–Mn-, Fe–Re-, Fe–Co- und Fe–Fe-Bindungen mit Phosphinen umgesetzt und zwei Typen der Phosphin-Addition beobachtet<sup>1,2)</sup>.

Für die Komplexe mit Bindungen zwischen Metallatomen der ersten Übergangsreihe ist die nucleophile Spaltung der Metall-Metall-Bindung dabei die bevorzugte Reaktion. Die Fe–Re-Bindung scheint dagegen in einigen Fällen nicht angegriffen zu werden<sup>1)</sup>. Es war daher von Interesse, andere Komplexe mit Bindungen zwischen dem Eisen und schwereren Übergangsmetallen unter diesem Aspekt zu untersuchen. Als solche boten sich die leicht zugänglichen Hetero-Zweikernkomplexe 1 und 2 mit Fe–Mo- und Fe–W-Bindung<sup>3)</sup> an.



1



2

<sup>1)</sup> XXIV. Mittel.: H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 1195 (1977), vorstehend.

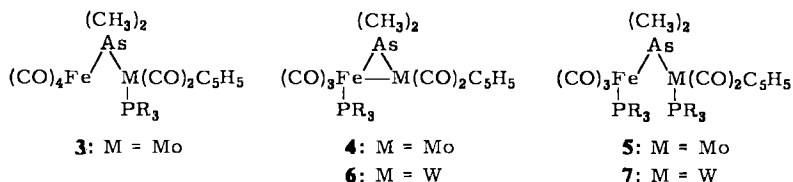
<sup>2)</sup> A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 107, 3860 (1974).

<sup>3)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2563 (1973).

## Reaktionen

Die Komplexe **1** und **2** scheinen wesentlich stärkere Metall-Metall-Bindungen zu haben als die vier anderen bisher untersuchten Komplexe<sup>1,2)</sup>. Denn während bei jenen die Reaktion mit CO unter Druck die Metall-Metall-Bindung öffnet, blieb **1** nach einer Woche unter einem CO-Druck von 250 atü unverändert, und bei **2** zeigten sich unter gleichen Bedingungen nur ganz geringe Mengen des CO-Anlagerungsproduktes<sup>3,4)</sup>. Diese Eigenschaft kann nicht daher rühren, daß **1** und **2** etwa besonders kurze und aus diesem Grund starke Metall-Metall-Bindungen enthalten. Denn auf Grund der Zusammensetzung dieser Komplexe läßt sich schließen, daß die Fe—Mo- und Fe—W-Bindungen wegen der Abstoßung vicinaler Carbonylliganden relativ lang sein sollten<sup>5)</sup>. Es wird also auch bei **1** und **2** deutlich, daß schwerere Übergangsmetallatome im allgemeinen stabilere Metall-Metall-Bindungen ausbilden<sup>6)</sup>.

Die Phosphinreaktionen der Komplexe **1** und **2** bestätigen dies. Sie verlangten meist Temperaturen zwischen 50 und 100°C, und sie führten teilweise auch zu Produkten, in denen die Metall-Metall-Bindung noch erhalten ist. Weiterhin lieferten sie in der Regel Produktgemische, die bis zu drei Komponenten enthielten. Isoliert wurden bisher drei Verbindungstypen **3**, **4** und **5** aus dem Molybdänkomplex **1** und zwei dazu analoge Verbindungstypen **6** und **7** aus dem Wolframkomplex **2**. Die neuen Wolframverbindungen bildeten sich jeweils bei mildereren Reaktionsbedingungen als die entsprechenden Molybdänverbindungen.



	PR <sub>3</sub>
<b>a</b>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>b</b>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
<b>c</b>	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
<b>d</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PN(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Während bei den bisher untersuchten Phosphinreaktionen<sup>1,2)</sup> vorwiegend die nucleophile Öffnung der Metall-Metall-Bindung beobachtet wurde, ließ sie sich hier nur für die Fälle **3c** und **d** verwirklichen. Die erforderlichen höheren Phosphinkonzentrationen oder höheren Reaktionstemperaturen begünstigten als Konkurrenzreaktion die Substitution einer CO-Gruppe am Eisenatom. Diese lief ausschließlich ab beim Einsatz von P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zur Bildung der Komplexe **4b** und **6b**. Beim Einsatz von P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> wurden stets Gemische aus **4a** und **5a** bzw. **6a** und **7a** gebildet. Die Verwendung von P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> führte für den Molybdänkomplex **1** bei Raumtemperatur zu **3c** und bei höherer Temperatur zu **3c**, **5c** und einer weiteren unidentifizierten Verbindung, während sie beim Wolfram-

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

<sup>5)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3867 (1974).

<sup>6)</sup> F. A. Cotton, Acc. Chem. Res. **2**, 240 (1969).

komplex **2** schon bei Raumtemperatur nur **7c** ergab. Der Einsatz von  $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$  ergab mit **1** ein Gemisch aller drei Produkte **3d**, **4d** und **5d**, während aus **2** die beiden Produkte **6d** und **7d** gebildet wurden.

Die Auftrennung der Produktgemische erfolgte durch Säulenchromatographie an Kieselgel. Die erhaltenen Verbindungen sind kristallin, kräftig gelb bis dunkelrot gefärbt und in festem Zustand luftstabil.

Die Bildung der Komplexe **3** und **4** bzw. **6** läßt sich leicht durch einen Additions- bzw. Substitutionsschritt erklären. Beide Produkttypen sind als Vorläufer der Komplexe **5** bzw. **7** denkbar. Um den Bildungsweg dieser Komplexe mit zwei Phosphinliganden sicherzustellen, wurde deshalb der eine Fall, der alle drei Produkttypen lieferte (**3d**, **4d**, **5d**), genauer untersucht. Dazu wurden die angenommenen Zwischenstufen **3d** und **4d** nach ihrer Isolierung mit weiterem  $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$  umgesetzt. Unter den Bedingungen der Bildung von **5d** aus **1** reagierte dabei **3d** überhaupt nicht, während **4d** nur sehr langsam geringe Mengen an **5d** ergab. Ebenso langsam und unergiebig verlief die versuchte Bildung von **5a** aus **4a** mit überschüssigem  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ . Es muß also angenommen werden, daß weder **3** noch **4** Vorläufer der Komplexe **5** sind, sondern daß ein weiterer Reaktionsweg aus **1** zu diesen Komplexen mit zwei Phosphinliganden führt. Eine kinetische Studie zur Aufklärung des komplexen Reaktionsgeschehens ist in Arbeit <sup>7)</sup>.

### Identifizierung der Produkte

Neben den Analysen waren die in Tab. 1 und 2 wiedergegebenen NMR- und IR-Spektren die wesentlichen Hilfsmittel bei der Zuordnung der für die neuen Komplexe **3–7** angenommenen Strukturen.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **3–7** (Benzol, int. TMS)

Komplex	$\text{C}_5\text{H}_5$		$\text{As}(\text{CH}_3)_2$		Phosphinligand	
	$\delta$ (ppm)	<i>J</i> (Hz)	$\delta$ (ppm)	<i>J</i> (Hz)	$\delta$ (ppm)	<i>J</i> (Hz)
<b>3c</b>	4.69	1.6	1.89	—	0.95	9.5
<b>3d</b>	4.79	1.5	1.92	—	1.04/1.98	7.9/11.2
<b>4a</b>	4.78	—	1.58	—	3.18	11.7
<b>6a</b>	4.89	—	1.69	—	3.27	11.0
<b>4b</b>	4.87	—	1.47	—	—	—
<b>6b</b>	4.92	—	1.47	—	—	—
<b>4d</b>	4.88	—	1.64	—	1.36/2.18	7.6/12.6
<b>6d</b>	4.91	—	1.66	—	1.37/2.20	7.6/12.4
<b>5a</b>	5.05	1.1	2.08	1.0	3.12/3.59	9.8/9.8
<b>7a</b>	5.13	1.1	2.19	1.1	3.13/3.62	10.0/10.4
<b>5c</b>	4.91	1.6	2.15	0.7	0.83/1.34	9.2/9.6
<b>7c</b>	4.93	2.0	2.23	0.6	0.96/1.33	9.5/9.5
<b>5d</b>	5.02	1.3	2.17	0.7	1.57/2.53	6.2/10.8
					1.12/2.04	5.8/10.8
<b>7d</b>	5.04	1.4	2.25	0.5	1.57/2.54	8.2/11.0
					1.26/2.01	8.0/10.8

<sup>7)</sup> R. Jackson und A. J. Pož, unveröffentlicht.

Tab. 2. CO-Valenzschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe 3–7 (in Cyclohexan)

Komplex	Fe–CO-Gruppen				Mo (bzw. W)–CO-Gruppen		
3c	2026 m	1957 m	1926 sst	1913 st	1945 m	1867 st	
3d	2027 st	1957 st	1926 sst	1915 sst	1944 m	1867 st	
4a	2016 m	2005 Sch	1976 Sch	1960/1950 sst	1927 sst	1859 sst	
6a	2018 m	2008 Sch	1971 Sch	1960/1949 st	1916 sst	1850 sst	
4b	2008 m	1997 m	1958 Sch	1945 sst	1921 sst	1858 sst	
6b	2007 m	1996 Sch	1958 Sch	1941 st	1915 sst	1849 sst	
4d	2008 Sch	1997 m	1947 sst	1937 Sch	1918/1913 sst	1857 Sch	1851 sst
6d	2011 Sch	1997 m	1949 sst	1935 st	1913/1907 sst	1847 Sch	1841 sst
5a	1947 s		1896 sst	1881 st	1951 m	1870 Sch	
7a	1971 s		1892 sst	1876 st	1945 m	1865 m	
5c	1952 s	1946 Sch	1873 sst	1860 st	1931 s	1848 Sch	
7c	1951 s		1871 sst	1858 st	1926 m	1844 m	
5d	1955 s	1951 Sch	1875 sst	1851 st	1931 m	1851 m	
7d	1954 s	1951 Sch	1873 sst	1859 st	1927 m	1845 m	

Die beiden Komplexe 3 zeigen im IR-Spektrum für den  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Teil das bekannte Bandenmuster<sup>1)</sup>, während im  $\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Teil die zwei Banden eines phosphinsubstituierten Komplexes der Art  $\text{X}-\text{Mo}(\text{PR}_3)(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  auftauchen<sup>8,9)</sup>. Die Aufspaltung des  $\text{C}_5\text{H}_5$ -NMR-Signals durch Kopplung zum Phosphor bestätigt die Bindung des Phosphinliganden an das Molybdänatom und läßt darauf schließen, daß Phosphor und Arsen am Molybdän *trans*-ständig sind<sup>8,9)</sup>.

Für die Zuordnung der Strukturen von 4 und 6 sprechen im IR-Spektrum die zwei typischen sehr starken Banden der  $\text{Mo}(\text{CO})_2$ - bzw.  $\text{W}(\text{CO})_2$ -Gruppe.  $(\text{CO})_3\text{Fe}$ -Gruppen in vergleichbarer Ligandenumgebung wie in 4 und 6 sind nur für eine ähnliche Substanzklasse bekannt<sup>10)</sup>. Ihre IR-Daten sind daher wenig informativ. Im NMR-Spektrum spricht das Fehlen einer Kopplung zwischen dem Phosphoratom und den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen gegen eine  $\text{Mo}-\text{P}$ - bzw.  $\text{W}-\text{P}$ -Bindung, und die relativ hohe Lage des  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Signals läßt darauf schließen, daß das  $\text{Fe}-\text{As}-\text{M}$ -Dreieck noch intakt ist<sup>3)</sup>.

Bei den Komplexen 5 und 7 belegen die NMR-Spektren das Vorhandensein zweier verschieden gebundener Phosphinliganden im Molekül. Daß einer davon an Mo bzw. W gebunden ist, geht wieder aus der Kopplung des Phosphors mit den  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Protonen hervor. Die gleichzeitige Aufspaltung des  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Signals, die bei 3 nicht auftritt, spricht für die Bindung des zweiten Phosphinliganden an das Eisen in axial-*trans*-disubstituierter trigonal-bipyramidaler Koordination. Vergleichbare NMR-Kopplungen wurden auch in *trans*-disubstituierten  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}_2$ -Komplexen beobachtet<sup>11)</sup>. Die IR-Spektren von 5 und 7 sind für den  $\text{Mo}(\text{CO})_2$ - bzw.  $\text{W}(\text{CO})_2$ -Teil ähnlich denen der Komplexe 3. Für den  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Teil bestätigen sie durch die niedrige Lage der Banden zwar die Disubstitution am Eisen, geben aber durch das Auftreten von drei Schwingungsbanden die völlige Aufhebung der lokalen dreizähligen Symmetrie zu erkennen. Ähnliches ist bei dem unten

<sup>8)</sup> T. A. George und C. D. Turnipseed, *Inorg. Chem.* **12**, 394 (1973).

<sup>9)</sup> J. W. Faller und A. S. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5852 (1970).

<sup>10)</sup> R. J. Haines und C. R. Nolte, *J. Organomet. Chem.* **36**, 163 (1972).

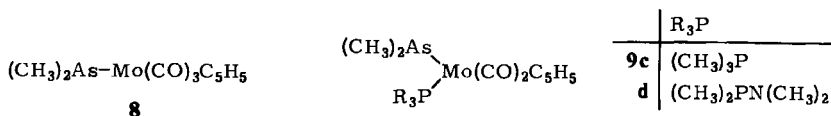
beschriebenen Komplex **12** der Fall und tritt gelegentlich bei  $(\text{CO})_3\text{FeL}_2$ -Komplexen mit zwei gleichen, aber sehr wenig symmetrischen Liganden auf<sup>11)</sup>.

Von den Komplexen **3c**, **4a** und **6a** wurden Massenspektren erhalten. Sie sichern die angenommenen Zusammensetzungen, indem sie jeweils den Molekülpeak, den sukzessiven Verlust aller CO-Gruppen und sehr stark das CO-freie Molekülfragment zeigen.

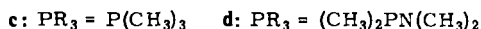
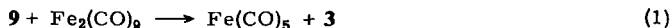
### Unabhängige Synthesen

Zur weiteren Sicherung der angenommenen Produktstrukturen wurden für jeden der drei Typen unabhängige Synthesen der Molybdänkomplexe versucht. Sie waren für **3** und **4** erfolgreich, scheiterten jedoch für **5**.

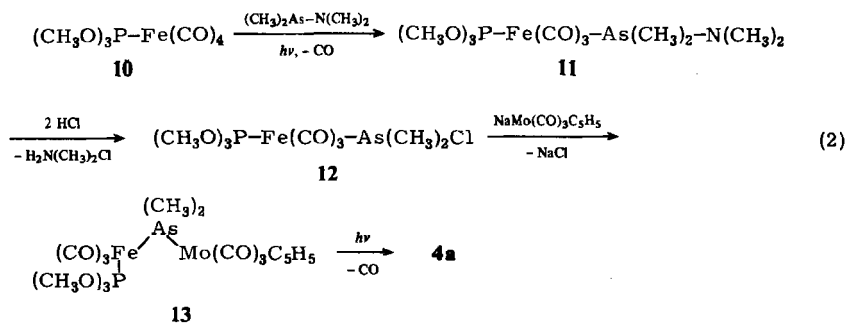
Für die Komplexe **3** bot sich ein Weg an, der die Reaktivität des kürzlich synthetisierten metallorganischen Arsins **8**<sup>12)</sup> ausnutzt. **8** und verwandte metallorganische Lewis-Basen sind in der Lage, CO-Substitutionen in Metallcarbonylen zu bewirken<sup>13)</sup>, aber auch in ihnen selbst lassen sich CO-Gruppen durch Phosphine substituieren. Mit  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{PN}(\text{CH}_3)_2$  entstehen so die Lewis-Basen **9**<sup>14)</sup>.



Beide Komplexe **9c** und **d** ließen sich nun in der üblichen Weise mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  umsetzen. Sie wirkten dabei als Donatoren gegenüber dem  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragment und bildeten gemäß Gl. (1) die Komplexe **3c** und **d**, deren Identität spektroskopisch nachgewiesen wurde. Die Synthese weiterer mit **9c** und **d** verwandter Komplexe und ihre Verwendung zur Darstellung von Mehrkernkomplexen wird gesondert beschrieben<sup>14)</sup>.



Zur unabhängigen Synthese des Komplexes **4a** bedurfte es einer mehrstufigen Reaktionsfolge, die durch Gl. (2) wiedergegeben wird.



<sup>11)</sup> R. L. Bennett, M. I. Bruce und F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **38**, 325 (1972).

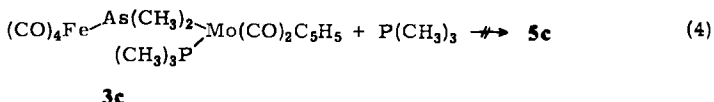
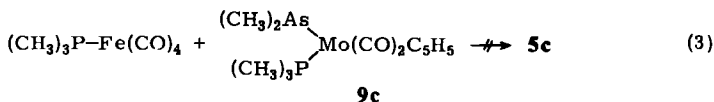
<sup>12)</sup> W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 84 (1974).

<sup>13)</sup> P. Panster und W. Malisch, *Chem. Ber.* **109**, 692 (1976).

<sup>14)</sup> H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

Die Komplexe **12** und **4a** wurden kristallin isoliert und charakterisiert, während **11** und **13** in Lösung durch ihre NMR- und IR-Spektren identifiziert wurden. Bis zur Stufe **12** verliefen die Reaktionen eindeutig, während die Isolierung von **13** durch das Auftreten einer weiteren Substanz erschwert wurde. Diese ließ sich aber nach der Bestrahlung von **13** zur Bildung von **4a** chromatographisch abtrennen, so daß die Reinisolierung von **4a** in geringer Ausbeute möglich war. In dieser Folge stellen **11** und **12** zwei seltene Beispiele verschieden disubstituierter  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe dar.

Die Synthese des Komplexes **5c** wurde auf den durch (3) und (4) wiedergegebenen Wegen versucht. Beide laufen auf eine Zweitsubstitution an der  $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{Ligand})$ -Einheit hinaus, wie sie im Falle von **11** gelungen ist. In beiden Fällen war jedoch beim Erhitzen oder Bestrahlen die Zersetzung der Komponenten schneller als die Substitutionsreaktion am Eisen. Reaktion (4) bestätigt erneut, daß die Komplexe **3** nicht Vorläufer der Komplexe **5** sind. Ein Strukturbeweis der Komplexe **5** und **7** steht somit noch aus.



Die in dieser und der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> beschriebenen neuen Zweikernkomplexe demonstrieren eine vielfältige Reaktivität ihrer Vorläuferkomplexe von der Art wie **1** und **2**. Die milden Reaktionsbedingungen und das Auftreten von Reaktionen ohne CO-Abspaltung zeigen an, daß die arsenverbrückten Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung eben diese Bindung recht leicht unter Bildung ungesättigter Spezies öffnen. Wir haben Versuche begonnen, die Aktivität dieser Spezies auch gegenüber rein organischen Substraten auszunutzen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und von der *NATO* unterstützt. Herrn Dr. D. Prittel von der University of Toronto und Herrn Dr. P. Merbach von der Universität Erlangen danken wir für die Aufnahme von Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechniken siehe vorstehende Publikation<sup>1)</sup>. Die Ausgangskomplexe **1** und **2** sowie die Phosphine wurden nach Literaturvorschriften gewonnen.

**CO-Druckreaktionen:** Je 20 mg der Komplexe **1** und **2** in 10 ml Cyclohexan wurden im Autoklaven eine Woche unter einem Druck von 250 at CO belassen. Dann wurde rasch Druckausgleich vorgenommen, und von den Lösungen wurden sofort IR-Spektren aufgenommen. **1** zeigte sich dabei vollkommen unverändert, und **2** hatte nur zu etwa 5% mit CO reagiert.

**Phosphinreaktionen, Allgemeines:** **1** und **2** wurden stets in 10 ml Benzol vorgelegt und dann das entsprechende Phosphin zugegeben. Die Reaktionen wurden unter Rühren bei den angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Bei Verwendung von Trimethylphosphin oberhalb Raumtemp. wurde im zugeschmolzenen Glasrohr gearbeitet. Das Abreagieren der Ausgangskomponenten wurde NMR-spektroskopisch überprüft. Chromatographische Trennungen erfolgten auf

einer 2 cm × 30 cm-Kieselgel-Säule mit Benzol. Die Namen und Analysendaten der neuen Komplexe sind in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben.

Tab. 3. Analysen der Molybdänkomplexe 3, 4 und 5

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-	Nr.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
			C	H	Fe
-[μ-(dimethylarsenido)](tetracarbonyleisen)(trimethylphosphin)molybdän	3c	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> AsFeMoO <sub>6</sub> P <sup>a)</sup> (566.0)	Ber. 33.93 Gef. 34.08	3.57 3.59	9.87 9.82
-[(dimethylamino)dimethylphosphin][μ-(dimethylarsenido)]-(tetracarbonyleisen)molybdän	3d	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> AsFeMoNO <sub>6</sub> P (595.1)	Ber. 34.30 Gef. 34.57	3.90 3.81	9.39 9.44
-[μ-(dimethylarsenido)][tricarbonyl-(trimethoxyphosphin)eisen]-molybdän(Fe-Mo)	4a	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> AsFeMoO <sub>8</sub> P <sup>b)</sup> (586.0)	Ber. 30.74 Gef. 30.68	3.45 3.75	9.53 9.22
-[μ-(dimethylarsenido)][tricarbonyl-(triphenylphosphin)eisen]-molybdän(Fe-Mo)	4b	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> AsFeMoO <sub>5</sub> P (724.2)	Ber. 49.75 Gef. 49.27	3.63 3.68	7.71 7.30
-[μ-(dimethylarsenido)][tricarbonyl-(dimethylamino)dimethylphosphin]eisen}molybdän(Fe-Mo)	4d	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> AsFeMoNO <sub>5</sub> P (567.1)	Ber. 33.89 Gef. 34.13	4.10 4.05	9.85 9.39
-[μ-(dimethylarsenido)][tricarbonyl-(trimethoxyphosphin)eisen](trimethoxyphosphin)molybdän-	5a	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> AsFeMoO <sub>11</sub> P <sub>2</sub> (710.1)	Ber. 30.43 Gef. 30.17	4.12 4.15	7.87 7.81
-[μ-(dimethylarsenido)][tricarbonyl-(trimethylphosphin)eisen](trimethylphosphin)molybdän-	5c	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> AsFeMoO <sub>5</sub> P <sub>2</sub> (614.1)	Ber. 35.19 Gef. 34.99	4.77 4.97	9.10 9.13
-[(dimethylamino)dimethylphosphin][μ-(dimethylarsenido)]{tricarbonyl[(dimethylamino)dimethylphosphin]eisen}molybdän-	5d	C <sub>20</sub> H <sub>35</sub> AsFeMoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> P <sub>2</sub> (672.2)	Ber. 35.73 Gef. 36.17	5.26 5.34	8.30 8.12

<sup>a)</sup> O ber. 16.96, O gef. 17.10; Mol.-Masse gef. 566 (MS).

<sup>b)</sup> Mol.-Masse gef. 586 (MS).

**1** und  $P(OCH_3)_3$ : 650 mg (1.33 mmol) **1** und 330 mg (2.66 mmol)  $P(OCH_3)_3$  wurden 60 h bei 90°C umgesetzt. Chromatographie der Lösung ergab fünf gelb- bis orange-gefärbte Fraktionen, von denen die erste, zweite und vierte nur sehr wenig Material hinterließen und nicht identifiziert wurden. Die beiden anderen Fraktionen wurden i. Vak. zur Trockne eingeeengt und die Rückstände aus Hexan umkristallisiert. Fraktion 3 ergab 130 mg (17%) dunkelrotes **4a** vom Schmp. 78°C, Fraktion 5 lieferte 290 mg (31%) gelbes **5a** vom Schmp. 126°C.

**1** und  $P(C_6H_5)_3$ : 270 mg (0.55 mmol) **1** und 144 mg (0.55 mmol)  $P(C_6H_5)_3$  wurden 6 h bei 65°C umgesetzt. Nach Eindampfen und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan fielen 300 mg (75%) orangerotes **4b** vom Schmp. 197°C (Zers.) an.

**1** und  $P(CH_3)_3$ : 410 mg (0.84 mmol) **1** und 205 mg (2.70 mmol)  $P(CH_3)_3$  wurden 96 h bei Raumtemp. umgesetzt. Das NMR-Spektrum der Reaktionslösung ließ als einziges Produkt **3c** erkennen. Beim Einengen der Lösung auf 3 ml fielen 300 mg (63%) gelbes **3c** vom Schmp. 184°C (Zers.) an.

In einem zweiten Versuch wurden 380 mg (0.78 mmol) **1** und 470 mg (6.20 mmol)  $P(CH_3)_3$  bei 95–100°C umgesetzt. Nach 35 h war die Verteilung der entstandenen Produkte bei noch nicht vollständiger Umsetzung 60% **3c**, 30% **5c** und 10% einer unbekanntenen Substanz. Nach 60 h war alles **1** verbraucht, und im Produktgemisch lagen 15% **3c**, 50% **5c** und 35% der unbekanntenen

Substanz vor (NMR-spektroskopisch). Die Lösung wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 15 ml Hexan ausgezogen. Dieser Auszug wurde zur Trockne eingengt und dann mit Benzol chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt 10 mg **3c**, die zweite Fraktion lieferte beim Einengen der Benzollösung auf 3 ml 80 mg (17%) dunkelorange farbenes **5c** vom Schmp. 163°C (Zers.).

**1** und  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$ : 510 mg (1.04 mmol) **1** und 220 mg (2.10 mmol)  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$  reagierten 25 h bei 50°C. Bei der anschließenden Chromatographie wurde die zweite (Haupt-) Fraktion aufgefangen, zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert, wobei 220 mg (36%) orangefarbenes **3d** vom Schmp. 134°C anfielen.

In einem weiteren Versuch wurden 450 mg (0.92 mmol) **1** und 250 mg (2.38 mmol)  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$  90 h bei 75°C umgesetzt. Bei der anschließenden Chromatographie wurde die erste, gelbe Fraktion verworfen. Die zweite, gelbe Fraktion enthielt 80 mg **3d**. Die dritte, orangefarbene Fraktion ergab nach Einengen und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan 90 mg (17%) dunkelrotes **4d** vom Schmp. 140°C (Zers.). Auswaschen der Säule mit Aceton ergab eine vierte Fraktion, die zur Trockne eingengt und aus Benzol umkristallisiert wurde. Dabei fielen 120 mg (20%) orangefarbenes **5d** vom Schmp. 141°C (Zers.) an.

Tab. 4. Analysen der Wolframkomplexe **6** und **7**

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-	Nr.	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse		
			C	H	Fe
-[ $\mu$ -(dimethylarsenido)][tricar-bonyl(trimethoxyphosphin)eisen]-wolfram(Fe - W)	<b>6a</b>	$C_{15}H_{20}AsFeO_8PW^a)$ (673.9)	Ber. 26.72 Gef. 27.16	2.97 3.08	8.29 7.98
-[ $\mu$ -(dimethylarsenido)][tricar-bonyl(triphenylphosphin)eisen]-wolfram(Fe - W)	<b>6b</b>	$C_{30}H_{26}AsFeO_5PW$ (812.1)	Ber. 44.35 Gef. 44.14	3.23 3.24	6.88 6.65
-[ $\mu$ -(dimethylarsenido)][tricar-bonyl[(dimethylamino)dimethylphosphin]eisen}wolfram(Fe - W)	<b>6d</b>	$C_{16}H_{23}AsFeNO_5PW$ (555.0)	Ber. 29.33 Gef. 31.91	3.51 4.17	8.53 7.93
-[ $\mu$ -(dimethylarsenido)][tricar-bonyl(trimethoxyphosphin)eisen](trimethoxyphosphin)wolfram	<b>7a</b>	$C_{18}H_{29}AsFeO_{11}P_2W$ (798.0)	Ber. 27.07 Gef. 26.81	3.63 3.44	7.00 6.91
-[ $\mu$ -(dimethylarsenido)][tricar-bonyl(trimethylphosphin)eisen](trimethylphosphin)wolfram	<b>7c</b>	$C_{18}H_{29}AsFeO_5P_2W^b)$ (702.1)	Ber. 30.78 Gef. 30.40	4.17 4.10	7.96 8.00
-[(dimethylamino)dimethylphosphin][ $\mu$ -(dimethylarsenido)]-{tricarbonyl[(dimethylamino)dimethylphosphin]eisen}-wolfram	<b>7d</b>	$C_{20}H_{35}AsFeN_2O_5P_2W$ (760.1)	Ber. 31.60 Gef. 30.71	4.65 4.53	7.35 7.12

<sup>a)</sup> Mol.-Masse gef. 674 (MS).

<sup>b)</sup> O ber. 11.39, O gef. 11.70.

**2** und  $P(OCH_3)_3$ : 530 mg (0.92 mmol) **2** und 230 mg (1.85 mmol)  $P(OCH_3)_3$  wurden 16 h bei 65°C umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde chromatographiert, wobei die ersten beiden gelben Fraktionen nur sehr wenig Substanz hinterließen. Die dritte, orangefarbene Fraktion wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Dabei fielen 140 mg (23%) dunkelrotes **6a** vom Schmp. 90°C an. Beim Einengen der vierten, orangefarbenen Fraktion auf 5 ml kristallisierten 180 mg (25%) orangefarbenes **7a** vom Schmp. 136°C aus.

**2** und  $P(C_6H_5)_3$ : 370 mg (0.64 mmol) **2** und 167 mg (0.64 mmol)  $P(C_6H_5)_3$  wurden in Lösung 7 h auf 60°C erhitzt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert, wobei 290 mg (56%) ockerfarbenes **6b** vom Schmp. 188°C (Zers.) anfielen.



**2** und  $P(CH_3)_3$ : 330 mg (0.57 mmol) **2** und 148 mg (1.95 mmol)  $P(CH_3)_3$  reagierten bei Raumtemp. in 6 Tagen vollständig. Nach Einengen und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan hinterblieben 280 mg (70%) hellbraunes **7c** vom Schmp. 165°C (Zers.). Bei Verringerung der Menge von  $P(CH_3)_3$  unter das molare 1:1-Verhältnis wurde NMR-spektroskopisch ebenfalls nur die Bildung von **7c** beobachtet.

**2** und  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$ : 350 mg (0.61 mmol) **2** und 126 mg (1.20 mmol)  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$  reagierten in 9 Tagen bei Raumtemp. vollständig. NMR-spektroskopisch ließ sich erkennen, daß **6d** neben wenig **7d** entstanden war. Bei der Chromatographie wurde die zweite (Haupt-) Fraktion zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Man erhielt 60 mg (15%) dunkelrotes **6d** vom Schmp. 141°C (Zers.).

In einem zweiten Versuch wurden 600 mg (1.04 mmol) **2** und 110 mg (1.05 mmol)  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$  20 h auf 50°C erhitzt. Chromatographie der Reaktionslösung lieferte drei Fraktionen. Die erste, gelbe und die dritte, orangefarbene Fraktion enthielten nur Spuren unidentifizierter Stoffe. Die zweite, gelborange Fraktion hinterließ 75 mg **6d**. Durch Auswaschen der Säule mit Aceton wurde eine vierte, orangefarbene Fraktion eluiert, die nach Einengen zur Trockne und Umkristallisieren aus Benzol/Hexan 230 mg (29%) orangegelbes **7d** vom Schmp. 135°C (Zers.) ergab.

*Versuche zum Reaktionsverlauf:* Diese Umsetzungen wurden jeweils im NMR-Maßstab durchgeführt. 18 mg (0.03 mmol) **3d** und etwa 10 mg  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$  in 1 ml Benzol zeigten in 5 Tagen bei 75°C keine Reaktion. 20 mg (0.03 mmol) **4d** und 0.5 ml einer 0.5 M Lösung von  $(CH_3)_2PN(CH_3)_2$  in Benzol zeigten nach einer Woche bei 90°C etwa gleiche Mengen von **4d** und **5d**. 20 mg (0.03 mmol) **4a** und etwa 20 mg  $P(OCH_3)_3$  lieferten in 4 Tagen bei 90°C ein Gemisch, das **4a** und **5a** im Verhältnis 2.5:1 enthielt. Alle diese Umsetzungen sind langsamer als die direkte Bildung der Komplexe **5** aus **1**.

*Darstellung von 3 aus 9:* 20 mg (0.05 mmol) **9c**<sup>14)</sup> und 25 mg (0.07 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  wurden in 5 ml Benzol 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wurde zur Trockne eingengt. Umkristallisation aus Hexan ergab 9 mg (25%) gelbes **3c** vom Schmp. 181–183°C (Zers.), das IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

**3d** ließ sich analog aus 17 mg (0.04 mmol) **9d** und 20 mg (0.06 mmol)  $Fe_2(CO)_9$  gewinnen. 12 mg (50%) fielen als grünlichgelbes Pulver vom Schmp. 132–133°C an.

#### Unabhängige Synthese von **4a**

a) 290 mg (1.00 mmol) **10**<sup>15)</sup> und 225 mg (1.50 mmol)  $(CH_3)_2AsN(CH_3)_2$  in 10 ml Benzol wurden in einem Durangefäß 4 h mit einem Hanau-TQ-150 Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Nach Einengen i. Vak. wurden durch Sublimation bei 60°C/10<sup>-3</sup> Torr 230 mg (55%) hellgelbes öliges **11** gewonnen. <sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $OCH_3$   $\delta$  = 3.48 ( $J$  = 12.1 Hz);  $NCH_3$  2.38;  $AsCH_3$  1.33 ppm; das  $AsCH_3$ -Signal ist verbreitert, aber nicht zu einem Dublett aufgespalten. IR:  $\nu(CO)$  = 1984 ss, 1905/1895 cm<sup>-1</sup> sst.

b) In eine Lösung von 200 mg (0.48 mmol) **11** in 5 ml Benzol wurde 10 min ein 1:1-Gemisch aus HCl- und N<sub>2</sub>-Gas eingeleitet. Vom Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Das verbliebene rote Öl kristallisierte nach mehrtägigem Stehen bei -18°C. Aufschlännen mit wenig kaltem Pentan und Filtrieren ergab 170 mg (88%) rotes *Tricarbonyl(chlor-dimethylarsin)(trimethoxyphosphin)eisen* (**12**) vom Schmp. 170°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR (Benzol):  $OCH_3$   $\delta$  = 3.37 ( $J$  = 11.8 Hz);  $AsCH_3$  1.73 ppm, breit. – IR:  $\nu(CO)$  = 2001 s, 1914/1906 cm<sup>-1</sup> sst.

$C_8H_{15}AsClFeO_6P$  (401.1) Ber. C 23.78 H 3.74 Fe 13.82 Gef. C 23.69 H 3.67 Fe 13.65

c) 122 mg (0.30 mmol) **12** wurden mit 4 ml einer 0.1 M Lösung von  $NaMo(CO)_3C_5H_5$  in 1,2-Dimethoxyethan versetzt und 14 h bei -18°C belassen. Dann wurde zur Trockne eingengt,

<sup>15)</sup> A. Reckziegel und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. 3, 341 (1965).

mit 4 ml Benzol versetzt und filtriert. Das NMR-Spektrum des Filtrats zeigte Signale für die  $C_5H_5$ -Gruppe bei  $\delta = 4.78$ , den  $P(OCH_3)_3$ -Liganden bei 3.51 ( $J = 12.0$  Hz) und die  $As(CH_3)_2$ -Gruppe bei 1.88 ppm ( $J = 1.1$  Hz) im richtigen Intensitätsverhältnis, die wir dem Komplex **13** zuschreiben. Daneben war in vergleichbarer Menge eine Verunreinigung vorhanden, die ein NMR-Signal bei 3.45 ppm ( $J = 6$  Hz, Pseudotriplett) hatte. Diese Verunreinigung ließ sich durch Chromatographie über eine 1 cm  $\times$  15 cm-Kieselgelsäule nicht abtrennen.

d) Die nach der Chromatographie angefallene Benzol-Lösung wurde auf 1 ml eingengt und im NMR-Röhrchen 2 h bestrahlt, wobei Gasentwicklung beobachtet wurde. Dann wurde wieder über eine 1 cm  $\times$  15 cm-Kieselgelsäule mit Benzol chromatographiert. Nach Einengen der zweiten, roten (Haupt-)Fraktion und Umkristallisieren aus n-Hexan fielen 17 mg (10%) rotes **4 a** vom Schmp. 75 – 77°C an, das IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert wurde.

*Versuche zur unabhängigen Synthese von 5c*

a) Aus **9c**: 24 mg (0.06 mmol) **9c**<sup>14)</sup> und 15 mg (0.06 mmol)  $(CH_3)_3PFe(CO)_4$ <sup>15, 16)</sup> in 1 ml Benzol im NMR-Röhrchen reagierten in 10 h bei 70°C nicht miteinander. Längeres und höheres Erhitzen führte zu langsamer Zersetzung der Komponenten. Beim Bestrahlen traten unübersichtliche Zersetzungsreaktionen ein, die mit Niederschlagsbildung und dem Verschwinden des  $C_5H_5$ -NMR-Signals in der Lösung einhergingen.

b) Aus **3c**: 20 mg (0.035 mmol) **3c** und 0.5 ml einer 0.5 M Lösung von  $P(CH_3)_3$  in Benzol wurden im NMR-Röhrchen 15 h auf 80°C erhitzt, ohne daß eine Umsetzung beobachtet wurde. Bei der Bestrahlung trat, in der gleichen Weise wie zuvor geschildert, Zersetzung ein.

<sup>14)</sup> W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3613 (1969).