

Metallorganische Lewis-Basen, XXXII¹⁾

Darstellung von Zweikernkomplexen über Organometall-Arsine

Rainer Müller und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 16. Februar 1977

Die Organometall-Arsine $M - As(CH_3)_2$ [$M = C_5H_5(CO)_3Mo, C_5H_5(CO)_3W$ und $C_5H_5(CO)_2Fe$] reagieren mit Metallcarbonylen $M' - CO$ [$M' = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, Mn(CO)_2C_5H_5, Fe(CO)_4, Fe(CO)(NO)_2, Co(CO)_2NO$ und $Ni(CO)_3$] nach den üblichen Verfahren unter Bildung der Zweikernkomplexe $M - As(CH_3)_2 - M'$ (2–4). Bei Umsetzung mit $Co(CO)_2C_5H_5$ bilden sich unter weiterer CO-Abspaltung direkt arsenverbrückte Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen (5a, b). Versuche zur photochemischen Umwandlung der Zweikernkomplexe $M - As(CH_3)_2 - M'$ in Komplexe mit Metall-Metall-Bindung waren nur für die bereits bekannten Fälle erfolgreich.

Organometallic Lewis Bases, XXXII¹⁾

Preparation of Dinuclear Complexes via Organometal Arsines

The organometal arsines $M - As(CH_3)_2$ [$M = C_5H_5(CO)_3Mo, C_5H_5(CO)_3W, C_5H_5(CO)_2Fe$] react with metal carbonyls $M' - CO$ [$M' = Cr(CO)_5, Mo(CO)_5, W(CO)_5, Mn(CO)_2C_5H_5, Fe(CO)_4, Fe(CO)(NO)_2, Co(CO)_2NO$, and $Ni(CO)_3$] in the usual manner to form the dinuclear complexes $M - As(CH_3)_2 - M'$ (2–4). Upon reaction with $Co(CO)_2C_5H_5$ further CO elimination occurs with direct formation of arsenic-bridged complexes with metal-metal bonds (5a, b). Attempts to convert the dinuclear complexes $M - As(CH_3)_2 - M'$ photochemically into complexes with metal-metal bonds were successful only in the cases already known.

Einfach arsenverbrückte Metall-Carbonyl-Zweikernkomplexe sind wertvolle Ausgangsmaterialien zur Synthese von Komplexen mit Metall-Metall-Bindung^{2–4)}. Solche Komplexe mit Dimethylarsen-Liganden ließen sich bisher nur indirekt nach Gl. (1) synthetisieren. Die für eine direkte Darstellung nach Gl. (2) benötigten freien Organometall-Arsine $M - As(CH_3)_2$ waren bis vor kurzem unbekannt, da sie beim Versuch ihrer Darstellung mit sich selbst unter CO-Abspaltung und Dimerisation reagierten^{5–8)}. Erst die Auffindung eines neuen Darstellungsverfahrens durch Malisch machte die

¹⁾ XXXI. Mitteil.: V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 3810 (1977).

²⁾ W. Ehrh und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2563 (1973).

³⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 107, 3867 (1974).

⁴⁾ H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 1195 (1977).

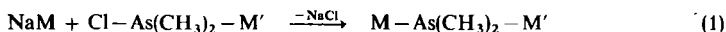
⁵⁾ R. G. Hayter, J. Am. Chem. Soc. 85, 3120 (1963).

⁶⁾ R. G. Hayter, J. Am. Chem. Soc. 86, 823 (1964).

⁷⁾ E. W. Abel und G. V. Hutson, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2339 (1968).

⁸⁾ Y. L. Baay und A. G. McDiarmid, Inorg. Chem. 8, 986 (1969).

Dimethylarsenido-Metall-Carbonylkomplexe **1** als durchaus stabile Verbindungen zugänglich⁹⁾. Und mit den entsprechenden Antimonverbindungen $M-Sb(CH_3)_2$ ^{10, 11)} konnte auch demonstriert werden, daß sie gute Liganden in Metall-Carbonyl-Komplexen darstellen, d. h. für Reaktionen nach Gl. (2) geeignet sind¹¹⁻¹³⁾. Es lag deshalb auf der Hand, die von uns erschlossene Serie der Zweikernkomplexe $M-As(CH_3)_2-M'$ durch Verwendung der neuen Organometall-Arsine zu erweitern und die neuen Komplexe auf ihre Verwendbarkeit zur Synthese Metall-Metall-verknüpfter Systeme zu überprüfen.



M, M' = Carbonylmetall-Einheiten

Zweikernkomplexe $M-As(CH_3)_2-M'$

Die mit den drei Komplexen **1** durchgeführten Umsetzungen nach Gl. (2) verliefen alle erfolgreich. Um die Reaktionstemperaturen möglichst niedrig zu halten, wurde für die Metallcarbonyle $Cr(CO)_6$, $W(CO)_6$ und $Mn(CO)_5C_5H_5$ das indirekte photochemische Verfahren¹⁴⁾ angewendet, bei $Mo(CO)_6$ zunächst der Piperidin- $Mo(CO)_5$ -Komplex¹⁵⁾ hergestellt und als Eisencarbonyl $Fe_2(CO)_9$ eingesetzt, während $Fe(CO)_2(NO)_2$, $Co(CO)_3NO$ und $Ni(CO)_4$ als solche umgesetzt wurden. Erhalten wurden die 24 Zweikernkomplexe **2-4**.

$M - As(CH_3)_2$		$C_5H_5(CO)_3Mo - As(CH_3)_2 - M'$	M'
1		2	a $Cr(CO)_5$
a	$C_5H_5(CO)_3Mo$		b $Mo(CO)_5$
b	$C_5H_5(CO)_3W$	$C_5H_5(CO)_3W - As(CH_3)_2 - M'$	c $W(CO)_5$
c	$C_5H_5(CO)_2Fe$	3	d $Mn(CO)_5C_5H_5$
		$C_5H_5(CO)_2Fe - As(CH_3)_2 - M'$	e $Fe(CO)_4$
		4	f $Fe(CO)(NO)_2$
			g $Co(CO)_2NO$
			h $Ni(CO)_3$

Die Komplexe **2-4** sind kräftig gefärbt, kristallin und im festen Zustand luftstabil. Von ihnen haben wir die Vertreter **a**¹⁶⁾, **d**¹⁷⁾ und **e**¹⁸⁾ schon nach Gl. (1) gewonnen. Diese unabhängigen Synthesen und die Verwandtschaft der IR-Spektren (s. u.) mit denen einiger entsprechender antimonverbrückter Zweikernkomplexe belegen die Strukturen aller Komplexe **2-4**. Die Oxidationsempfindlichkeit und Zersetzlichkeit der Eisenkomplexe **4** ist größer als die der Molybdän- und Wolframkomplexe **2** und **3**, was sich auch auf Grund

⁹⁾ W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).

¹⁰⁾ W. Malisch und P. Panster, Angew. Chem. **86**, 708 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 670 (1974).

¹¹⁾ W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem. **76**, C 7 (1974).

¹²⁾ W. Malisch und P. Panster, J. Organomet. Chem. **99**, 421 (1975).

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

¹⁴⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

¹⁵⁾ D. J. Darensbourg und T. L. Brown, Inorg. Chem. **7**, 1679 (1968).

¹⁶⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2550 (1973).

¹⁷⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2556 (1973).

¹⁸⁾ U. Richter und H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. **1977**, (S), 156, (M), 1775.

der Stabilitäten der entsprechenden freien Organometall-Arsine $1^{9)}$ erwarten ließ. Mit Ausnahme der Nickelkomplexe **h** sind die Verbindungen auch in Lösung beständig. **2h**, **3h** und **4h** blieben in Lösung bei Raumtemperatur nur in Gegenwart eines $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -Überschusses unzersetzt, sonst zerfielen sie im Sinne einer Gleichgewichtsreaktion zu Ni, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und freiem Organometall-Arsin. Da beim Abpumpen des Lösungsmittels auch das $\text{Ni}(\text{CO})_4$ entfernt wurde, waren auf Grund der Zerfallsreaktion die Ausbeuten dieser Komplexe relativ gering, und **4h** konnte nicht analysenrein erhalten werden. Die Verbindungen **h** teilen darin die Empfindlichkeit anderer arsinsubstituierter Tricarbonylnickel-Komplexe $1^{9)}$.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe **2–4** (vgl. Tab. 1) entsprechen der Erwartung. Durch die Positivierung des Arsenatoms bei der Koordination an die Einheit M' tritt eine Tieffeldverschiebung der $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Signale im Vergleich zu den freien Arsinen **1** ein, die 0.03 bis 0.31 ppm beträgt. Auf die $M-\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale wirkt dieser induktive Effekt nur wenig, so daß ihre Lage meistens der der freien Arsine sehr ähnlich ist.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Zweikernkomplexe **2–4** (Benzol, int. TMS)

M'		Komplex 2		Komplex 3		Komplex 4	
		$\delta(\text{AsCH}_3)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{AsCH}_3)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{AsCH}_3)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$
$\text{Cr}(\text{CO})_5$	a	1.51	4.52	1.52	4.53	1.38	4.03
$\text{Mo}(\text{CO})_5$	b	1.47	4.50	1.52	4.50	1.38	4.00
$\text{W}(\text{CO})_5$	c	1.59	4.46	1.65	4.52	1.53	4.03
$\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ $^{a)}$	d	1.66	4.68	1.67	4.70	1.55	4.13
$\text{Fe}(\text{CO})_4$	e	1.59	4.58	1.67	4.61	1.50	4.05
$\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2$	f	1.43	4.52	1.48	4.51	1.33	3.98
$\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$	g	1.40	4.52	1.47	4.50	1.33	4.00
$\text{Ni}(\text{CO})_3$	h	1.38	4.49	1.45	4.50	1.31	4.00
freies Organometall-Arsin		1.35	4.48	1.38	4.46	1.28	4.00

$^{a)}$ $\delta(\text{MnC}_5\text{H}_5) = 4.25$ (**2d**), 4.20 (**3d**), 4.20 (**4d**).

Die Zuordnung der Banden in den IR-Spektren (vgl. Tab. 2) wurde erleichtert durch die Lagekonstanz der zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden der $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}$ -Einheit in allen Komplexen **4**. Davon ausgehend ließen sich zunächst für **4** die CO- und NO-Schwingungen der Gruppen M' festlegen und mit dieser Information dann die Spektren der Komplexe **2** und **3** zuordnen. Weiterhin fand sich für die Komplexe **2c**, **d**, **h**, **3c**, **e**, **h**, **4a**, zu denen schon ein $\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ -Analoges bekannt ist $^{12, 13)}$, Übereinstimmung mit den IR-Daten dieser Analogen. Die gute Einordnung von **4h** in die Reihe der anderen Komplexe sicherte auch die Identifizierung dieser Verbindung, die nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Wesentliches Merkmal der IR-Spektren aller Komplexe **2–4** ist die Verschiebung um 20–30 Wellenzahlen nach oben, die die Banden der „Liganden“ **1** bei der Bildung der Zweikernkomplexe erfahren. Dies entspricht dem Elektronentransport von der M -Einheit auf die M' -Einheit über die Donorfunktion des Arsens. Die IR-Spektren zeigen damit deutlicher als die NMR-Spektren diesen induktiven Effekt an. Die Banden der M' -Gruppen

$^{19)}$ P. Umland und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 2809 (1977).

Tab. 2. CO- und NO-Valenzschwingungen der Komplexe **2**–**4** (Cyclohexan, 0,1-mm-Flüssigkeitsküvetten, cm^{-1})

Komplex	M-Gruppe	M'-Gruppe
<u>2a</u>	2024 sst 1968 st 1950 sst	2059 m 1977 m 1943 sst 1938 sst 1926 sst
<u>2b</u>	2023 sst 1963 m 1943 sst	2066 s 1982 s 1934 st 1928 st 1921 st
<u>2c</u>	2024 sst 1964 m 1946 sst	2066 s 1976 s 1938 sst 1926 sst 1921 sst
<u>2d</u>	2014 st 1950 m 1927 sst	1921 sst 1865 m
	2022 Sch 1960 Sch 1935 Sch	
<u>2e</u>	2024 sst 1965 st 1950 sst	2041 m 1973 m 1931 st 1919 m
<u>2f</u>	2027 sst 1965 st 1924 sst	2002 st 1753 m 1711 st
<u>2g</u>	2017 sst 1959 st 1939 sst	2037 m 1975 st 1965 Sch 1756 Sch 1740 m
<u>2h</u>	2017 sst 1957 st 1937 sst	2062 m 1996 st 1985 st
freies <u>1a</u>	2000 sst 1935 st 1916 sst	
<u>3a</u>	2020 sst 1953 st 1929 sst	2058 m 1978 m 1940 sst 1918 st
<u>3b</u>	2020 sst 1955 st 1933 sst	2068 m 1984 m 1951 sst 1923 st
<u>3c</u>	2022 sst 1955 st 1925 sst	2068 m 1975 m 1938 sst 1918 st
<u>3d</u>	2013 st 1944 st 1928 sst	1919 st 1865 st 1858 Sch
	2017 Sch 1949 Sch	
<u>3e</u>	2024 sst 1958 st 1930 sst	2045 m 1971 m 1946 sst 1920 st
<u>3f</u>	2026 sst 1951 st 1931 sst	2001 m 1749 m 1709 st
<u>3g</u>	2015 sst 1950 st 1930 sst	2035 m 1976 m 1964 Sch 1758 Sch 1738 m
<u>3h</u>	2015 sst 1946 st 1926 sst	2064 m 1994 st 1983 st
freies <u>1b</u>	1998 sst 1927 st 1911 sst	
<u>4a</u>	2022 st 1980 st	2054 m 1976 Sch 1938 sst 1925 sst
<u>4b</u>	2021 st 1980 st	2064 m 1943 sst 1933 sst
<u>4c</u>	2024 st 1981 st	2065 m 1971 Sch 1936 sst 1924 sst
<u>4d</u>	2010 st 1961 st	1924 sst 1863 sst
	2020 Sch 1971 Sch	
<u>4e</u>	2024 sst 1984 st	2043 m 1964 m 1927 st 1916 st
<u>4f</u>	2026 st 1978 sst	2000 st 1752 m 1709 st
<u>4g</u>	2015 st 1976 sst	2034 st 1966 st 1793 st 1753 Sch
<u>4h</u>	2016 st 1974 sst	2062 m 1994 st 1985 st
freies <u>1c</u>	1997 sst 1950 sst	

[C 61/77 Tab. 2]

liegen im Erwartungsbereich für die entsprechenden arsin-substituierten Metallcarbonyle. Eine Ungewißheit über die Molekülgeometrie läßt sich nur bei den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexen **2e**, **3e** und **4e** konstatieren. Während $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ -Komplexe den Liganden L normalerweise in der axialen Position der trigonalen Bipyramide tragen, deuten die Intensitäten der $\nu(\text{CO})$ -Banden hier auf eine äquatoriale Position der Liganden $\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ hin^{20, 21}. Dies könnte mit der Raumbeanspruchung der Liganden erklärt werden. Kürzlich zeigte jedoch die Kristallstrukturanalyse des Komplexes $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{t}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ²², dem ebenfalls auf Grund der IR-Daten die äquatoriale Stellung des Liganden zugeschrieben worden war, daß er doch in der axial substituierten Form vorliegt. Wir nehmen deshalb an, daß dies auch für **2e**, **3e** und **4e** gilt und daß nur die Symmetriestörung durch die sperrigen Liganden **1** die von der Norm abweichenden IR-Spektren erzeugt. Dem entspricht, daß die

²⁰) J. D. P. Tripathi und M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.* **9**, 307 (1967).

²¹) H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, *Chem. Ber.* **103**, 2350 (1970).

²²) J. Pickardt, L. Rösch und H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **107**, 241 (1976).

meisten Komplexe **2–4** für die Gruppen M' nicht die bandenarmen IR-Spektren zeigen, die man für Komplexe LM' mit einfachen Liganden kennt, sondern daß zumeist ebenso-viele $\nu(\text{CO})$ -Banden auftauchen, wie die Einheit M' CO-Gruppen trägt. Alle Komplexe **d** zeigen darüber hinaus für die Einheit M und alle Komplexe **g** für die Einheit $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ mehr CO- und NO-Valenzschwingungsbanden als CO- und NO-Gruppen an M bzw. $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ vorhanden sind. Diese Erscheinung wurde auch bei den verwandten Komplexen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{SbBr}_2-\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ ¹³⁾, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{CF}_3)_2-\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ ²³⁾, $M-\text{SCH}_3-\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ ²⁴⁾ und auch bei einfachen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-X$ -Komplexen^{25, 26)} beobachtet. Als Erklärung dafür wird hier wie dort eine behinderte Drehbarkeit um die Metall-Brückenatom-Bindungen angenommen. Dadurch erhalten verschiedene Konformere dieser Moleküle eine so lange Lebensdauer, daß sie mit Hilfe der IR-Spektren, aber nicht der NMR-Spektren, unterscheidbar werden.

Kobalt-Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung

CO-Substitution an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ läßt sich nur durch Erhitzen erzielen^{27, 28)}. Die dazu erforderlichen Temperaturen liegen bereits in dem Bereich, in dem sich die Organometall-Arsine **1** zersetzen⁹⁾. Dementsprechend wurden bei den Umsetzungen von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ mit den Komplexen **1a–c** in mehreren Tagen oberhalb von 80°C hauptsächlich Zerfallsprodukte ($[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$, $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{W}]_2$, $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$) isoliert. Einfach arsenverbrückte Zweikernkomplexe wie **2–4** entstanden nicht. In allen drei Fällen bildeten sich aber in geringer Menge neue Hetero-Mehrkernkomplexe des Kobalts, für die wir Metall-Metall-Bindungen annehmen. Aus **1a** und **b** waren dies **5a** und **b**. Aus **1c** entstand vermutlich ein CoFe_2 -Dreikernkomplex, über den eine Kristallstrukturanalyse Klarheit geben soll[†]



Die Strukturzuordnung der schwarzen Komplexe **5** basiert auf den Massenspektren der Verbindungen. Ein EI-Massenspektrum von **5a** zeigt das Molekül-Ion mit dem richtigen Isotopenmuster und alle Fragmente, die durch CO- bzw. CH_3 -Abspaltung entstehen. Ein FI-Massenspektrum von **5b** besteht im wesentlichen aus dem Molekül-Ion. Die NMR-Daten (vgl. Tab. 3) sind mit der angenommenen Struktur in Einklang, eine Verbreiterung der Arsen-Methyl-Signale deutet dabei die Nichtäquivalenz der beiden AsCH_3 -Gruppen an. In den IR-Spektren weisen die zwei typischen starken Banden bei 1920 und 1850 cm^{-1} auf die $\text{MC}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$ -Gruppen ($M = \text{Mo}, \text{W}$) im Metall-Arsen-Metall-Dreieck hin³⁰⁾. Das Auftauchen von zwei Banden für die $\text{Co}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5$ -Gruppen kann dann nur so interpretiert werden, daß von den Komplexen **5** mehr als eine Molekülform in Lösung existiert.

²³⁾ R. C. Dobbie und P. R. Mason, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 189.

²⁴⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1471 (1972).

²⁵⁾ W. Jetz und W. A. G. Graham, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2773 (1967).

²⁶⁾ C. S. Cundy und M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. **57**, C 72 (1973).

²⁷⁾ E. Schädel und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3850 (1974).

²⁸⁾ R. B. King, Inorg. Chem. **5**, 82 (1966).

²⁹⁾ E. Röttinger, R. Müller und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **89**, 341 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 332 (1977).

³⁰⁾ H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 1206 (1977).

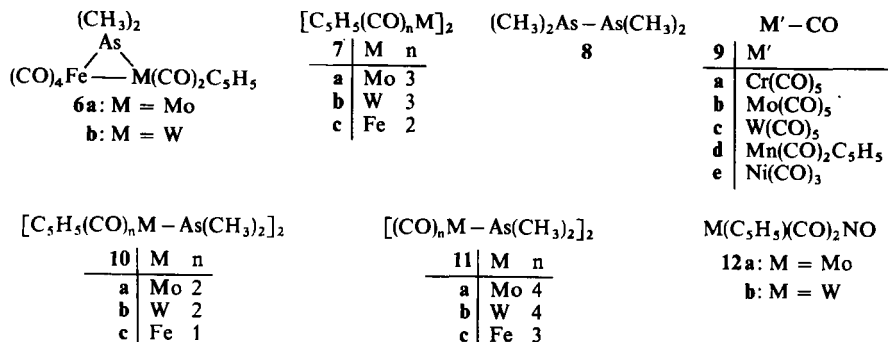
Tab. 3. IR- und NMR-Daten der Komplexe 5 (Bedingungen wie in Tab. 1 und 2)

Komplex	$\nu(\text{Mo}-\text{CO})$ $\nu(\text{W}-\text{CO})$	$\nu(\text{Co}-\text{CO})$	$\delta(\text{As}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$
5a	1920 st	1991 s	1.47	4.50
	1851 st	1959 m		4.86
5b	1917 sst	1994 s	1.47	4.57
	1845 st	1957 m		4.89

5a und b sind die ersten arsenverbrückten Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung, die an beiden Metallatomen Cyclopentadienylliganden tragen. Dies dürfte im Hinblick auf ihre Reaktivität^{4, 30)} und katalytische Aktivität³¹⁾ von Interesse sein.

Photochemische Umwandlungen der Zweikernkomplexe

Die Photolysen aller Komplexe 2–4 in Benzollösung wurden untersucht in der Hoffnung, weitere arsenverbrückte Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung zu erhalten. Solche Komplexe waren photochemisch aus den hier beschriebenen 2e und 3e und ähnlichen Ausgangsverbindungen^{2–4, 18)} entstanden. Es war aber auch bekannt, daß die Komplexe 2a und 3a bei unkontrollierter UV-Bestrahlung durch Spaltung der As–M'-Bindung zersetzt werden. Deshalb wurden die Komplexe 2–4 mit der Lampe Hanau-TQ 150-Z3 bestrahlt, deren modifizierte spektrale Verteilung nach unserer Erfahrung weniger Abbaureaktionen der Verbindungen hervorruft. Nichtsdestoweniger gelangen die gewünschten Umwandlungen nur für die bereits bekannten Fälle 2e und 3e unter Bildung von 6a und b. Als stabil gegen Bestrahlung erwiesen sich 4g und h. In allen anderen Fällen wurden die Komplexe 2–4 von der Strahlung zu großen Teilen unter Bildung von Niederschlägen zerstört, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich waren. Die IR- und NMR-spektroskopische Verfolgung der Zersetzung zeigte, daß die Dimethylarsgruppen sehr oft mit den Niederschlägen aus den Lösungen verschwanden und daß kein einheitliches Zerfallsschema existierte. Am häufigsten war das völlige Auseinanderbrechen der Moleküle in eine M-Komponente (7), eine As-Komponente (8 oder Niederschlag) und eine M'-Komponente (9). Nur selten fand die früher^{16, 32)} beobachtete Bildung doppelt



³¹⁾ H. J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **89**, 197 (1977); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **16**, 188 (1977).

³²⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **104**, 3261 (1971).

arsenverbrückter Zweikernkomplexe (10, 11) statt, während die Nitrosylgruppenübertragung unter Bildung der Komplexe 12 neu ist. Außer bei 2f, 3f–h und 4e–h wurde bis zum völligen Verbrauch der Zweikernkomplexe bestrahlt. Tab. 4 faßt die Ergebnisse der Photolysereaktionen zusammen. In den meisten Fällen verblieben in Lösung auch geringe Mengen unidentifizierter Produkte, die in der Tabelle mit X bezeichnet sind.

Tab. 4. Photolysen der Zweikernkomplexe 2–4

Komplex	Bestrahlungsdauer (h)	Niederschlag (%)	Zusammensetzung der löslichen Bestrahlungsprodukte (%)
2a	3	60	7a (40), 8 (20), 9a (10), X (20)
b	4	50	7a (50), 9b (30), X (20)
c	4	60	7a (45), 9c (30), X (25)
d	8	70	7a (10), 9d (30), 10a (30), X (30)
e	2	10	6a (100)
f	14	20	2f (60), 12a (30), X (10)
g	7	70	12a (60), X (40)
h	8	30	7a (40), 8 (25), 9e (20), X (15)
3a	6	50	7b (20), 8 (30), 9a (30), X (20)
b	4	30	7b (20), 8 (10), 9b (40), X (20)
c	4	10	7b (30), 9c (50), X (20)
d	4	70	7b (30), 9d (10), 10b (30), X (30)
e	2	10	6b (100)
f	20	70	3f (70), 12b (30)
g	14	60	3g (70), 12b (30)
h	8	40	3h (20), 7b (25), 9e (10), 10b (20), X (25)
4a	6	70	7c (60), 9a (30), X (10)
b	8	50	7c (30), 9b (10), 11a (20), X (40)
c	6	30	7c (50), 9c (30), 11b (10), X (10)
d	8	80	7c (40), 9d (40), 10c (10), X (10)
e	14	10	4e (70), 7c (20), 11c (10)
f	14	80	4f (100)
g	20	5	4g (100)
h	24	—	4h (100)

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß diese experimentellen Befunde zusammen mit den bereits vorliegenden Erfahrungen^{2-4, 16-18)} immer noch keine Schlüsse darüber erlauben, welche Metallatome und Ligandanordnungen die angestrebte Bildung von Metall-Metall-Bindungen ermöglichen. Obwohl mit 5a und b zwei neue Metall-Metall-verknüpfte Hetero-Zweikernkomplexe gewonnen wurden, sind wir zu deren Synthese nach wie vor mehr auf den Zufall als auf die gezielte Synthese angewiesen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Den Herren Dr. P. Merbach, Erlangen, und Dr. K. Steinbach, Marburg, schulden wir Dank für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Luftausschluß in Wasser- und Sauerstoff-freien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Chromatographie diente eine 2 cm × 80 cm-Säule mit Kieselgel, das 6 h bei 150°C i. Hochvak. getrocknet wurde. Alle Ausgangsmaterialien und reaktiven Zwischenstufen wurden nach Literaturvorschriften gewonnen.

Darstellung der Zweikernkomplexe 2–4: Die Details der Umsetzungen sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Die Reaktionspartner wurden in dem angegebenen Lösungsmittel umgesetzt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abgezogen und alle flüchtigen Ausgangsmaterialien in 6 h i. Hochvak. entfernt. Der Rückstand wurde in dem unter „Umkristallisation“ angegebenen Lösungsmittel bei der höheren angegebenen Temp. gelöst. Nach Filtrieren und Abkühlen auf die tiefere angegebene Temp. wurde über Nacht zur Kristallisation stehengelassen. Die abfiltrierten Komplexe 2–4 wurden mit wenig Hexan gewaschen und kurz i. Hochvak. getrocknet. Tab. 6 gibt Namen, Eigenschaften und Analysen der neuen Komplexe.

Dicarbonyl[carbonyl(cyclopentadienyl)cobalt](cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-molybdän(Co–Mo) (5a): 4.4 g (12.5 mmol) **1a** wurden mit 2.5 g (14.0 mmol) Co(CO)₂C₅H₅ in 100 ml Cyclohexan 3 Tage bei 80°C gerührt. Dann wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt und unumgesetztes Co(CO)₂C₅H₅ i. Hochvak. entfernt. Chromatographie des Rückstandes mit Benzol lieferte aus der ersten, roten Fraktion 1.30 g (32%) **10a**³³, das spektroskopisch identifiziert wurde. Die zweite, in der Aufsicht grüne, in der Durchsicht rote Fraktion wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert, wobei 0.42 g (7%) **5a** als schwarze Nadeln vom Schmp. 167°C anfielen.

C₁₅H₁₆AsCoMoO₃ (474.1) Ber. C 38.00 H 3.40 Co 12.43 O 10.12

Gef. C 37.95 H 3.57 Co 11.81 O 10.20

Molmasse (bezügl. ⁹⁸Mo) 476 (MS)

Dicarbonyl[carbonyl(cyclopentadienyl)cobalt](cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-wolfram(Co–W) (5b): 1.93 g (4.4 mmol) **1b** und 0.81 g (4.5 mmol) Co(CO)₂C₅H₅ wurden in 50 ml Cyclohexan 100 h bei 82°C gerührt. Aufarbeitung wie bei **5a** lieferte als erste, hellrote Fraktion der Chromatographie ein Gemisch von Co(CO)₂C₅H₅, **7b** und **10b**³⁴, die spektroskopisch identifiziert wurden. Eine zweite, in sehr geringer Menge anfallende dunkelrote Fraktion wurde verworfen. Einengen der dritten, braungrünen Fraktion und Umkristallisation aus Benzol/Hexan (1:2) lieferten 0.13 g (5%) **5b** in Form schwarzer Nadeln vom Schmp. 187°C (Zers.).

C₁₅H₁₆AsCoO₃W (562.0) Ber. C 32.06 H 2.87 O 8.54

Gef. C 31.97 H 2.97 O 8.34 Molmasse 562 (MS)

Bestrahlung der Komplexe 2, 3 und 4: Jeweils 50 mg Komplex wurden, gelöst in 0.7 ml Benzol, in NMR-Röhrchen aus Pyrex-Glas aus 10 cm Entfernung mit einem Hanau-TQ 150-Z3-Hg-Hochdruckbrenner bei 20°C bestrahlt. Die Komplexe **h** lagen dabei entsprechend ihrer Zersetzlichkeit von Anfang an in Lösung als Gleichgewichtsgemische aus dem Zweikernkomplex, Ni(CO)₄ und **1** vor. Die Photolysereaktionen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt und nach Verbrauch der Ausgangskomplexe, spätestens jedoch nach einem Tag, abgebrochen. Die Bestrahlungsprodukte wurden dann NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert. Danach wurden i. Hochvak. alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Die anschließend erneut aufgenommenen IR- und NMR-Spektren bestätigten deren Verschwinden und erlaubten dann eine sichere Identifizierung der übrigen Produkte. Die Prozentangaben der Niederschläge und die relativen Ausbeuten der löslichen Komponenten wurden geschätzt (Tab. 4).

³³) R. G. Hayter, Inorg. Chem. **2**, 1031 (1963).

³⁴) P. Panster und W. Malisch, Chem. Ber. **109**, 3842 (1976).

Tab. 5. Darstellung der Komplexe 2-4

Komplex	1 a bzw. b bzw. c g (mmol)	Umsetzung mit	g (mmol)	Lösungsmittel	ml	Reaktions-Temp. (°C)	Zeit (h)	Umkristallisation aus	ml	Temp. (°C)	Ausb. g (%)
2a	0.88 (2.5)	Cr(CO) ₅ · THF	— (2.7)	THF	100	20	12	Benzol/Hexan (2:1)	15	70/20	0.81 (60)
b	0.70 (2.0)	Mo(CO) ₅ · HNC ₃ H ₁₀	0.71 (2.2)	Cyclohexan	50	30	48	Benzol	10	70/20	0.80 (70)
c	0.73 (2.1)	W(CO) ₅ · THF	— (5.0)	THF	80	20	12	Benzol	20	70/20	0.30 (21)
d	0.53 (1.5)	Mn(CO) ₂ · C ₃ H ₅ · THF	— (3.5)	THF	80	20	12	Cyclohexan	20	70/20	0.32 (40)
e	0.53 (1.5)	Fe ₂ (CO) ₉	0.60 (1.65)	Benzol	50	20	12	Benzol/Hexan (1:1)	20	50/0	0.56 (72)
f	0.81 (2.3)	Fe(CO) ₅ (NO) ₂	0.60 (3.5)	Cyclohexan	20	20	12	Benzol	10	30/5	0.57 (39)
g	0.42 (1.2)	Co(CO) ₃ NO	0.25 (1.45)	Cyclohexan	15	40	96	Hexan	15	30/—30	0.10 (18)
h	1.47 (4.2)	Ni(CO) ₄	0.94 (5.5)	Cyclohexan	50	20	2	Hexan	50	20/—50	0.40 (19)
3a	1.09 (2.5)	Cr(CO) ₅ · THF	— (2.7)	THF	100	20	24	Benzol	40	70/20	0.95 (60)
b	1.15 (2.6)	Mo(CO) ₅ · HNC ₃ H ₁₀	0.90 (2.8)	Cyclohexan	50	20	60	Benzol	20	70/20	0.87 (50)
c	0.92 (2.1)	W(CO) ₅ · THF	— (5.0)	THF	80	20	24	Benzol	75	70/20	0.34 (21)
d	0.79 (1.8)	Mn(CO) ₂ · C ₃ H ₅ · THF	— (3.5)	THF	150	20	12	Cyclohexan	20	70/20	0.39 (35)
e	0.66 (1.5)	Fe ₂ (CO) ₉	0.65 (1.8)	Benzol	50	20	12	Benzol/Hexan (1:1)	20	50/0	0.80 (88)
f	1.00 (2.3)	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	0.52 (3.0)	Benzol	40	20	12	Cyclohexan	30	70/20	0.80 (60)
g	1.32 (3.0)	Co(CO) ₃ NO	0.60 (3.5)	Cyclohexan	50	40	87	Cyclohexan	40	70/20	0.90 (51)
h	0.66 (1.5)	Ni(CO) ₄	0.34 (2.0)	Cyclohexan	50	20	3	Hexan	20	20/—50	0.26 (31)
4a	0.18 (0.65)	Cr(CO) ₅ · THF	— (1.3)	THF	100	20	24	Hexan	5	20/—30	0.16 (57)
b	0.50 (1.75)	Mo(CO) ₅ · HNC ₃ H ₁₀	0.64 (2.0)	Hexan	20	30	72	Hexan ^{a)}	15	20/—30	0.21 (23)
c	0.37 (1.3)	W(CO) ₅ · THF	— (5.0)	THF	80	20	24	Cyclohexan	10	70/20	0.16 (21)
d	0.51 (1.8)	Mn(CO) ₂ · C ₃ H ₅ · THF	— (3.0)	THF	150	20	12	Cyclohexan	15	70/20	0.21 (24)
e	0.19 (0.7)	Fe ₂ (CO) ₉	0.36 (1.0)	Cyclohexan	20	20	12	Hexan	10	20/—30	0.25 (80)
f	0.43 (1.5)	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	0.34 (2.0)	Cyclohexan	10	20	24	Hexan	10	20/—30	0.35 (55)
g	0.43 (1.5)	Co(CO) ₃ NO	0.52 (3.0)	Hexan	25	20	6	Hexan	15	20/—30	0.43 (67)
h	0.38 (1.35)	Ni(CO) ₄	0.26 (1.5)	Cyclohexan	20	20	2	Hexan	10	0/—20	0.20 (35 ^{b)})

a) Umkristallisation wurde zweimal wiederholt.

b) Rohausbeute, Produkt nicht analysieren.

Tab. 6. Charakterisierung der neuen Komplexe 2-4

Komplex	Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	X
2b	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tricarbonyl(cyclopentadieny)molybdän]molybdän	hellgelb	127	$C_{15}H_{11}AsMo_2O_8$ (586.1)	Ber. 30.74	1.89	O 21.84
c	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tricarbonyl(cyclopentadieny)molybdän]wolfram	gelb	145	$C_{15}H_{11}AsMoO_8W$ (674.0)	Ber. 26.73	1.65	O 18.99
f	Tricarbonyl(carbonyldinitrosyleisen)(cyclopentadieny)- μ -(dimethylarsenido)molybdän	dunkelbraun	106 (Zers.)	$C_{11}H_{11}AsFeMoN_2O_6$ (493.9)	Ber. 26.75	2.24	Fe 11.31
g	Tricarbonyl(cyclopentadieny)(dicarbonylnitrosycobalt)- μ -(dimethylarsenido)molybdän	rotbraun	85	$C_{13}H_{11}AsCoMoNO_6$ (495.0)	Ber. 29.12	2.24	Co 11.91
h	Tricarbonyl(cyclopentadieny)- μ -(dimethylarsenido)-(tricarbonylnickel)molybdän	orange	64 (Zers.)	$C_{13}H_{11}AsMoNiO_6$ (492.8)	Ber. 31.69	2.25	Ni 11.91
3b	Tricarbonyl(cyclopentadieny)- μ -(dimethylarsenido)-(pentacarbonylmolybdän)wolfram	hellgelb	145	$C_{15}H_{11}AsMoO_8W$ (674.0)	Ber. 26.73	1.65	O 18.99
c	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(cyclopentadieny)wolfram]wolfram	hellgelb	158	$C_{15}H_{11}AsO_8W_2$ (761.9)	Ber. 23.65	1.46	O 16.80
f	Tricarbonyl(carbonyldinitrosyleisen)(cyclopentadieny)- μ -(dimethylarsenido)-wolfram	rotbraun	104 (Zers.)	$C_{11}H_{11}AsFeN_2O_6W$ (581.8)	Ber. 22.71	1.91	Fe 9.60
g	Tricarbonyl(cyclopentadieny)(dicarbonylnitrosycobalt)- μ -(dimethylarsenido)-wolfram	rotbraun	91-93	$C_{12}H_{11}AsCoNO_6W$ (582.9)	Ber. 24.76	1.90	O 16.47
h	Tricarbonyl(cyclopentadieny)- μ -(dimethylarsenido)-(tricarbonylnickel)-wolfram	orange	71 (Zers.)	$C_{13}H_{11}AsNiO_6W$ (580.7)	Ber. 26.89	1.91	Ni 10.11
4b	Pentacarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadieny)eisen]- μ -(dimethylarsenido)-molybdän	gelbbraun	58	$C_{14}H_{11}AsFeMoO_7$ (518.0)	Ber. 32.47	2.14	Fe 10.78
c	Pentacarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadieny)eisen]- μ -(dimethylarsenido)wolfram	ocker	68	$C_{14}H_{11}AsFeO_7W$ (605.9)	Ber. 27.50	2.33	Fe 10.40
f	Carbonyl[dicarbonyl(cyclopentadieny)eisen]- μ -(dimethylarsenido)-dinitrosyleisen	schwarzbraun	50	$C_{10}H_{11}AsFe_2N_2O_5$ (425.8)	Ber. 28.21	2.60	Fe 26.23
g	Dicarbonyl(cyclopentadieny)(dicarbonylnitrosycobalt)- μ -(dimethylarsenido)-eisen	rot	32	$C_{11}H_{11}AsCoFeNO_5$ (426.9)	Ber. 30.95	2.60	Co 13.80

[61/77]