

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

## Darstellung und Reaktionen der Metall-Metall-verknüpften Zweikernkomplexe $(\text{CO})_5\text{M}[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]\text{M}'(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ (M, M' = Cr, Mo, W)

Michael Börner und Heinrich Vahrenkamp\*

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

Eingegangen am 18. Oktober 1977

Die kontrollierte Zersetzung der arsenverbrückten Dreikernkomplexe  $(\text{CO})_4\text{M}[\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{-M}'(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$  (**1**) (M, M' = Cr, Mo, W) führt zu den Zweikernkomplexen  $(\text{CO})_5\text{M}[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]\text{-M}'(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  (**2**) und/oder  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{-M}'(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  (**3**) mit und ohne Metall-Metall-Bindung. Die Reaktivität der Metall-Metall-Bindungen in **2** zeigt sich in ihrer Spaltung mit Nucleophilen und in einer katalytischen Polymerisation des Norbornadiens.

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

Preparation and Reactions of the Metal-Metal Bonded Dinuclear Complexes

$(\text{CO})_5\text{M}[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]\text{M}'(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  (M, M' = Cr, Mo, W)

The controlled decomposition of the arsenic bridged trinuclear complexes  $(\text{CO})_4\text{M}[\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{-M}'(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$  (**1**) (M, M' = Cr, Mo, W) leads to the dinuclear complexes  $(\text{CO})_5\text{M}[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2]\text{-M}'(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  (**2**) and/or  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{-M}'(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  (**3**) with and without metal-metal bonds. The reactivity of the metal-metal bonds in **2** is shown by their cleavage with nucleophiles and by a catalytic polymerization of norbornadiene.

In der Chemie der Metall-Metall-Bindungen tritt neben der Darstellung neuer Verbindungen die Untersuchung ihrer Reaktivität immer mehr in den Vordergrund. Neben nucleophilen<sup>2)</sup> und elektrophilen<sup>3)</sup> Additionen werden dabei vorwiegend Spaltungsreaktionen durch Lewis-Säuren<sup>4)</sup> und -Basen<sup>5)</sup> beobachtet. Solche Reaktionen sind von Bedeutung für stöchiometrische<sup>4)</sup> und katalytische<sup>6)</sup> Anwendungen.

Wir beschäftigen uns in diesem Zusammenhang mit der Steuerung der Metall-Metall-Bindungslängen, um damit Einfluß auf ihre Reaktivität zu gewinnen<sup>1, 7-10)</sup>. Das syn-

<sup>1)</sup> XXXVI. Mitteil.: U. Richter und H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. 1977, (S) 156; (M) 1775.

<sup>2)</sup> Vgl. K. Fauvel, R. Mathieu und R. Poilblanc, Inorg. Chem. 15, 976 (1976).

<sup>3)</sup> Vgl. R. J. Klingler, W. Butler und M. D. Curtis, J. Am. Chem. Soc. 97, 3535 (1975).

<sup>4)</sup> Vgl. T. J. Meyer, Progr. Inorg. Chem. 19, 1 (1975).

<sup>5)</sup> Vgl. T. A. Manuel, Adv. Organomet. Chem. 3, 181 (1965).

<sup>6)</sup> R. C. Ryan, C. U. Pittman und J. P. O'Connor, J. Am. Chem. Soc. 99, 1986 (1977).

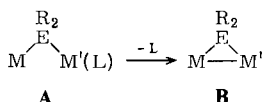
<sup>7)</sup> A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 107, 3860 (1974).

<sup>8)</sup> H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 1195 (1977).

<sup>9)</sup> H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 1206 (1977).

<sup>10)</sup> R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 3910 (1977).

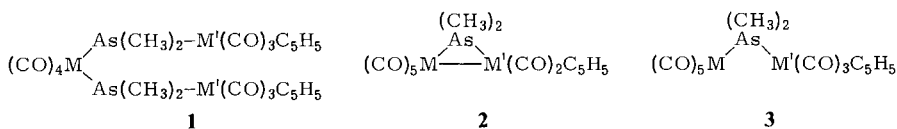
thetische Verfahren besteht dabei stets in einer Umwandlung der phosphor- bzw. arsenverbrückten Komplexe des Typs **A** in solche des Typs **B**. Diese Umwandlung verläuft leicht nur bei Ausgangsverbindungen mit mittleren Ligandenzahlen<sup>1, 8, 11, 12</sup>. Nach einigen Mißerfolgen<sup>10, 13, 14</sup> gelang uns nun, ausgehend von den Dreikernkomplexen **1**, auch die Synthese der Titel-Verbindungen **2** mit relativ großer Ligandenzahl, über die im folgenden berichtet wird.



E = P, As; M, M' = Carbonylmetall-Einheiten

### Darstellung der Komplexe

Bei der Gewinnung der arsenverbrückten Dreikernkomplexe **1**<sup>15</sup> wurde festgestellt, daß diese in polaren Lösungsmitteln (Ether, Halogenkohlenwasserstoffe) z. T. sehr zersetzlich sind. Neben löslichen Niederschlägen wurden vornehmlich zwei Zersetzungsprodukte in den NMR-Spektren beobachtet. Eines von diesen war ein Zweikernkomplex **3** ohne Metall-Metall-Bindung. Das andere, das sich später als **2** erwies, ging in Lösung seinerseits unter Zersetzung hauptsächlich in **3** über. Bei der Optimierung der **1**-Zersetzung ergab sich, daß die Metall-Metall-verknüpften Zweikernkomplexe **2** am besten gewonnen werden, indem man eine Lösung von **1** in Chloroform auf eine Chromatographiesäule mit Kieselgel aufbringt, dort je nach Zersetzlichkeit von **1** eine Weile beläßt und dann eluiert. Tab. 1 faßt die so erhaltenen Ergebnisse zusammen.



	M	M'		M	M'		M	M'
<b>a</b>	Cr	Cr	<b>d</b>	Cr	Mo	<b>g</b>	Cr	W
<b>b</b>	Mo	Cr	<b>e</b>	Mo	Mo	<b>h</b>	Mo	W
<b>c</b>	W	Cr	<b>f</b>	W	Mo	<b>i</b>	W	W

Eine Stöchiometrie für die Umsetzungen läßt sich nicht angeben, da ein wesentlicher Teil der Reaktionsprodukte als Niederschlag oder Rückstand auf der Chromatographiesäule unidentifiziert blieb. Es kann jedoch ausgeschlossen werden, daß die Komplexe **3** Vorstufen der Komplexe **2** sind, da erstere thermisch recht stabil sind und sich photochemisch nicht in die Komplexe **2** umwandeln ließen<sup>10, 13</sup>. Umgekehrt ist aus der Reaktivität der Komplexe **2** (s. u.) abzuleiten, daß das bei ihrer Zersetzung freiwerdende

<sup>11</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **63**, 389 (1973).

<sup>12</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2563 (1973).

<sup>13</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2550 (1973).

<sup>14</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).

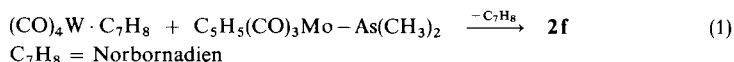
CO sie unter Spaltung der Metall-Metall-Bindung zum Teil in **3** überführte. Die Photolyse der Ausgangskomplexe **1**<sup>15)</sup> ergab ebenfalls nicht die neuen Verbindungen **2**. Von den gebildeten Komplexen **3** waren **3d, e, g** und **h** bekannt<sup>10)</sup> und wurden nur spektroskopisch identifiziert, **3a–c** wurden zur Sicherstellung auch noch nach bewährter Methode<sup>10)</sup> aus  $M(\text{CO})_6$  und  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  (**6a**) dargestellt.

Tab. 1. Ergebnisse der Zersetzung der Dreikernkomplexe **1**

Ausgangs-komplex <b>1</b>	lösliches Hauptprodukt	entsprechendes Nebenprodukt	weitere spektroskopisch identifizierte Produkte
<b>a</b> <sup>a)</sup>	<b>2a</b>	<b>3a</b>	—
<b>b</b>	<b>3b</b>	<b>2b</b>	—
<b>c</b>	<b>2c</b>	—	—
<b>d</b>	<b>2d</b>	<b>3d</b>	$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$
<b>e</b>	<b>3e</b>	—	$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{MoCl}$
<b>f</b>	<b>2f</b>	—	—
<b>g</b>	<b>3g</b>	—	$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WCl}$
<b>h</b>	<b>3h</b>	—	$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WCl}$
<b>i</b>	—	—	$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{WCl}$

<sup>a)</sup> Ergebnis bei Einsatz des Ausgangskomplexes **7a** (s. u.).

Eine zweite Darstellungsmethode fand sich nur für **2f**. Hier funktioniert die 1:1-Umsetzung der Komponenten gemäß Gl. (1), die im Molverhältnis 1:2 zu **1f** führt<sup>15)</sup>. Bei den anderen versuchten Umsetzungen dieser Art fanden sich keine Indizien für **2**, das offenbar, falls es intermediär gebildet wird, von den vorhandenen metallorganischen Lewis-Basen  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'-\text{As}(\text{CH}_3)_2$  wieder gespalten wird (s. u.).



Die thermische und oxidative Stabilität der Komplexe **2** ist gering. Dies dürfte der Grund sein, warum nicht alle möglichen Vertreter erhältlich waren, und es verhinderte die Reinsolierung von **2b**. Eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur brachte hier keine Verbesserung, denn sie verlangsamte bzw. unterband nur die Zersetzung der Komplexe **1**. Die größte Stabilität, die sich auch in der leichten Gewinnung zeigte, hat **2f**. Die Erklärung dafür liegt wahrscheinlich in der Zunahme der Metall-Metall-Bindungsstärken von den leichten zu den schweren Metallen<sup>16)</sup>.

Die Konstitution der Komplexe **3** geht aus dem Spektrenvergleich mit den bekannten Homologen<sup>10, 13)</sup> und aus den unabhängigen Synthesen hervor. Für die neuen Verbindungen **2** belegt im wesentlichen die Kristallstrukturanalyse von **2a**<sup>17)</sup> die angenommene Molekülform, die auch die erwartet lange Metall-Metall-Bindung beweist. Zusätzliche Indizien sind die Tatsache, daß **2a** und **f** isostrukturell sind<sup>17)</sup>, sowie das EI-Massenspektrum von **2f**, das neben dem Molekül-Ion hauptsächlich alle CO-ärmeren Fragmente zeigt. Die Verwandtschaft der Komplexe **2** bzw. **3** untereinander geht aus den

<sup>15)</sup> M. Börner und H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. 1977, (S) 74; (M) 0801.

<sup>16)</sup> F. A. Cotton, Acc. Chem. Res. 2, 240 (1969).

<sup>17)</sup> E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 111, 2199 (1978), nachstehend.

Tab. 2. Spektren der neuen Zweikernkomplexe **2** und **3** (NMR: Benzol, int. TMS; IR: Cyclohexan)

Komplex	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{AsCH}_3)$	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$												
<b>2a</b>	4.03	1.71	2053 m	1980 s	1971 m	1958 sst	1945 st	1931 m	1889 m						
<b>2b<sup>a)</sup></b>	4.79	2.26	2070 s	1977 m	1965 st	1956 sst	1944 m	1934 st	1885 m						
<b>2c</b>	4.29	1.76/1.96	2070 m	1989 s	1971 st	1962 sst	1950 sst	1933 m	1887 m						
<b>2d</b>	4.62	1.50/1.70	2055 m	1980 st	1972 s	1960 sst	1944 st	1924 m	1889 m						
<b>2f</b>	4.68	1.63/1.86	2064 m	1987 s	1974 st	1961 sst	1949 st	1937 m	1883 m						
<b>3a</b>	4.06	1.45	2059 m	2013 st	1979 s	1964 m	1943 sst	1933 st	1922 m						
<b>3b</b>	4.06	1.47	2065 m	2010 st	1965 Sch	1958 m	1944 sst	1937 st	1929 m						
<b>3c</b>	3.97	1.57	2065 m	2011 st	1975 s	1961 m	1943 sst	1939 st	1929 st	1922 st					

<sup>a)</sup> NMR-Daten aus der eluierten Lösung in  $\text{CHCl}_3$ .

Tab. 3. NMR- und IR-Spektren der Komplexe **4**, **7** und **8**

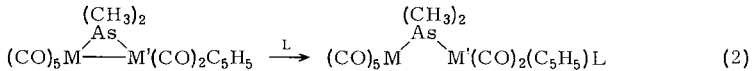
Komplex	Solvens (NMR)	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{AsCH}_3)$	$\delta(\text{PCH}_3)$	Solvens (IR)	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$									
<b>4a</b>	$\text{C}_6\text{H}_6$	4.04 <sup>a)</sup>	1.60	0.73 <sup>b)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	2050s	1968 s	1948 Sch	1937sst	1928 st	1922sst	1920 Sch	1860 m		
<b>4b</b>	$\text{C}_6\text{H}_6$	4.57 <sup>e)</sup>	1.83	0.81 <sup>d)</sup>	$\text{C}_6\text{H}_{12}$	2055s	1967s	1948 Sch	1943 st	1928sst	1922sst	1865 m			
<b>7a</b>	$\text{CHCl}_3$	4.72/5.10	1.59/1.86	—	THF	2047 m	2008 st	1950 Sch	1927 Sch	1923sst	1910 Sch	1841 m			
<b>7b</b>	$\text{CHCl}_3$	4.72/5.60	1.58/1.82	—	THF	2045 s	2022 m	1950 Sch	1927sst	1923 Sch	1908 st	1836 m			
<b>8</b>	$\text{CHCl}_3$	5.03/5.06	1.73/1.76	—	THF	2055 s	2014 m	1965 m	1927 Sch	1918sst	1901 Sch	1838 m			

<sup>a)</sup>  $J = 3.9$  Hz. — <sup>b)</sup>  $J = 8.4$  Hz. — <sup>c)</sup>  $J = 1.6$  Hz. — <sup>d)</sup>  $J = 9.6$  Hz.

IR- und NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) eindeutig hervor. Eine Besonderheit bietet in den NMR-Spektren die Aufspaltung der  $\text{AsCH}_3$ -Signale bei **2**, die zwar durch die unterschiedliche Umgebung der beiden Methylgruppen erklärbar ist, aber bei vergleichbaren Komplexen<sup>1, 11)</sup> nicht auftritt. In den IR-Spektren sind bei **3** die CO-Valenzschwingungen den M- bzw. M'-Einheiten zuzuordnen, vgl. Lit.<sup>10)</sup> Bei **2** ist das nicht mehr möglich, es bestätigt sich nur die Erfahrung, daß bei arsenverbrückten Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindung die Banden sich fast symmetrisch um die intensivsten Absorptionen scharen<sup>1, 8, 12)</sup>.

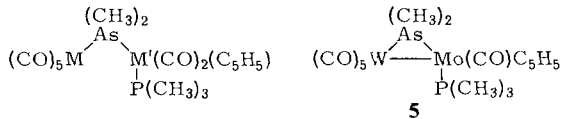
## Reaktionen

Die einfachste stöchiometrische Reaktion von mit **2** verwandten arsenverbrückten Zweikernkomplexen ist die Öffnung der Metall-Metall-Bindung mit Nucleophilen<sup>1, 8, 9)</sup>. Sie gelang auch hier in einigen Fällen gemäß Gl. (2).



**4a**: M = M' = Cr

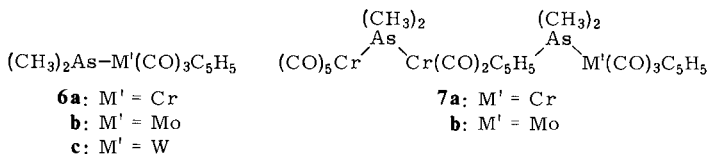
**b**: M = W, M' = Mo



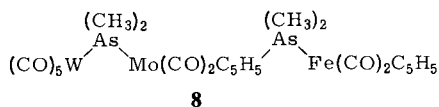
Mit dem Nucleophil CO sollte Reaktion (2) zu den Komplexen **3** führen. Dies ließ sich mit **2a** bei Normaldruck leicht verifizieren. Daraus resultiert die erwähnte Annahme, daß auch die Zersetzung der thermisch empfindlichen Komplexe **2** (besonders **2a, b, d**) über Gl. (2) verläuft, wobei aus teilweisem Zerfall freies CO resultiert. In Übereinstimmung damit reagiert nur der stabilste Komplex **2f**, der als einziger selbst in siedendem Benzol unzersetzt bleibt, nicht bei Normaldruck mit CO.

Die Umsetzung mit dem starken Nucleophil Trimethylphosphin löste auch in **2f** die Metall-Metall-Bindung unter Bildung von **4b**. Diese Reaktion war allerdings wesentlich langsamer als die entsprechende von **2a** zu **4a**. Bei einem Versuch, aus **4b** durch Photolyse unter CO-Abspaltung zu dem neuen Komplex **5** mit Metall-Metall-Bindung zu kommen, trat weitgehende Zersetzung ein. Die Spektren der Reaktionslösung zeigten aber an, daß sich unter Entfernung von  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  ein Teil von **4b** in **2f** zurückverwandelt hatte.

Die Nutzung der Komplexe **2** zur Mehrkernkomplexsynthese wurde an Hand einiger Umsetzungen mit Organometall-Arsinen untersucht. Auch hier reagierte **2a** wesentlich leichter als **2f**. **2a** lieferte mit den Arsinen **6a** und **b** die unsymmetrischen Dreikernkomplexe **7a** und **b**. Von diesen ist **7a** ein Isomeres von **1a**, das nur in unsauberer Form erhalten werden konnte<sup>15)</sup>. Die Bildungstendenz von **7a** scheint deutlich größer als die von **1a** zu sein, denn bei der Modifizierung der Darstellungsbedingungen ließ sich **7a** auch auf dem Syntheseweg für **1a** bequem gewinnen. Da weiterhin die Zersetzung von **7a** in Chloroform auch zu **2a** führt, wurde in der Folge **2a** auf diesem Wege dargestellt (vgl. Tab. 1).



Aus den Umsetzungen von **2f** mit **6a–c** resultierten keine zu **7** analogen Komplexe. Mit **6a** und **c** wurde nur thermische Zersetzung der Organometall-Arsine beobachtet, mit **6b** entstand der symmetrische Dreikernkomplex **1f**. Eine Erklärung für die unterschiedlichen Isomerenumwandlungen, die hier zu **1f**, bei **1a** aber zu **7a** führen, kann noch nicht gegeben werden. Eine Spaltung der Mo–W-Bindung im erwarteten Sinne von Gl. (2) fand nur mit dem reaktivsten Organometall-Arsin  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  statt. Sie lieferte den Komplex **8** mit drei verschiedenen Metallatomen. Seine Struktur wurde, wie die der anderen neuen nach (2) erhaltenen Komplexe, hauptsächlich auf Grund seines NMR-Spektrums zugeordnet (vgl. Tab. 3).



Die katalytische Aktivität von **2f**, die wahrscheinlich auch auf der Öffnung der Metall-Metall-Bindung beruht<sup>18)</sup>, wurde in einem Vorversuch festgestellt: Norbornadien, das von anderen arsenverbrückten Zweikernkomplexen spezifisch dimerisiert wird<sup>18)</sup>, wird von **2f** polymerisiert. Es wird erwartet, daß sich die Komplexe **2** mit ihren langen und damit zumeist schwachen Metall-Metall-Bindungen für weitere Katalysen einsetzen lassen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Das Massenspektrum verdanken wir Prof. *A. J. Poë* von der University of Toronto.

## Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Reinst-Stickstoff in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangskomplexe **1**<sup>15)</sup> und die Organometallarsine<sup>19)</sup> wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet. Zur Bestrahlung diente ein Hanau-TQ 150-Hg-Hochdruckbrenner.

*Zersetzung der Dreikernkomplexe 1:* Die Komplexe **1** wurden (außer **1a**, an dessen Stelle **7a** verwendet wurde) in Chloroform gelöst und auf eine 4 cm × 40 cm-Chromatographiesäule mit Kieselgel aufgebracht. Die Verweilzeit auf der Säule war vorher an der Zersetzungsdauer einer NMR-Probe ermittelt worden. Nach dieser Zeit (s. Tab. 4) wurde mit Chloroform eluiert. Trat die Bildung von **2** oder **3** ein, dann wurden diese Produkte in den ersten zwei Fraktionen aufgefangen. **2** wanderte schneller als **3**, war aber infolge Zersetzung bei **2a, b** und **d** von **3** be-

<sup>18)</sup> *H. J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp*, *Angew. Chem.* **89**, 197 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 188 (1977).

<sup>19)</sup> *W. Malisch und M. Kuhn*, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 84 (1974).

gleitet. Die Komplexe **3** und die eluierten Nebenprodukte wurden spektroskopisch identifiziert. Die Komplexe **2** wurden aus Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Für **2b** lieferte auch mehrmaliges Umkristallisieren kein analysenreines Produkt. Zur Ausbeuteberechnung wurde die Entstehung von einem Molekül **2** pro Molekül **1** angenommen. Tab. 1 gibt die Haupt- und Nebenprodukte an, Tab. 4 die Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der neuen Komplexe, Tab. 5 enthält Namen und Analysen.

Tab. 4. Darstellungsbedingungen und Eigenschaften der Komplexe **2**

Ausgangskomplex	g/mmol	Verweilzeit (h)	geschätzte Menge <b>3</b> (mg)	mg/%	neuer Komplex Farbe	Schmp. ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>7a</b>	1.00/1.29	0.5	100	<b>2a</b> 210/37	dunkelgrün	102–104 (Zers.)
<b>1b</b>	1.84/2.24	1	100	<b>2b</b> 60/9	dunkelgrün	–
<b>1c</b>	1.00/1.10	1	–	<b>2c</b> 90/13	grün	137 (Zers.)
<b>1d</b>	1.00/1.16	1	50	<b>2d</b> 75/13	rotbraun	105–106 (Zers.)
<b>1e</b>	1.80/1.98	2	200			
<b>1f</b>	0.50/0.50	3	–	<b>2f</b> 20/6	rotviolett	123 (Zers.)
<b>1g</b>	0.40/0.38	1	50			
<b>1h</b>	0.50/0.46	5	50			
<b>1i</b>	0.50/0.43	2	–			

Tab. 5. Namen und Analysen der Komplexe **2** und der neuen Komplexe **3**

	Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	X
<b>2a</b>	Pentacarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)chrom]- $\mu$ -(dimethylarsenido)-chrom( <i>Cr</i> – <i>Cr</i> )	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AsCr}_2\text{O}_7$ (470.2)	Ber. 35.76 Gef. 35.30	2.36 2.34	Cr 22.12 Cr 21.79
<b>2c</b>	Pentacarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)chrom]- $\mu$ -(dimethylarsenido)-wolfram( <i>Cr</i> – <i>W</i> )	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AsCrO}_7\text{W}$ (602.0)	Ber. 27.93 Gef. 27.43	1.84 1.86	Cr 8.64 Cr 8.52
<b>2d</b>	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(pentacarbonylchrom)-molybdän( <i>Cr</i> – <i>Mo</i> )	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AsCrMoO}_7$ (514.1)	Ber. 32.71 Gef. 32.51	2.16 2.22	Cr 10.11 Cr 10.20
<b>2f</b>	Pentacarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän]- $\mu$ -(dimethylarsenido)-wolfram( <i>Mo</i> – <i>W</i> )	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AsMoO}_7\text{W}$ (645.8) <sup>a)</sup>	Ber. 26.03 Gef. 26.45	1.72 2.08	O 17.34 O 17.03
<b>3a</b>	Pentacarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom]chrom	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{AsCr}_2\text{O}_8$ (498.2)	Ber. 36.17 Gef. 36.25	2.23 2.44	Cr 20.88 Cr 19.85
<b>3b</b>	Pentacarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom]molybdän	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{AsCrMoO}_8$ (542.1)	Ber. 33.23 Gef. 33.40	2.05 2.11	Cr 9.59 Cr 9.41
<b>3c</b>	Pentacarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom]wolfram	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{AsCrO}_8\text{W}$ (630.0)	Ber. 28.60 Gef. 28.69	1.76 1.67	Cr 8.25 Cr 8.02

<sup>a)</sup> Molmasse 646 (MS, bezügl.  $^{94}\text{Mo}$  und  $^{186}\text{W}$ ).

Alternative Darstellung von **2f**: 1.00 g (2.60 mmol)  $(\text{CO})_4\text{W}$  · Norbornadien und 1.39 g (3.98 mmol) **6b** wurden in 50 ml Cyclohexan 16 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und einmal aus warmem Benzol umkristallisiert, wobei 1.28 g (76%) rotviolett **2f** in analysenreiner Form anfielen.

*Unabhängige Darstellung der neuen Komplexe 3* (Namen und Analysen siehe Tab. 5). **3a**: Zu einer durch Bestrahlung erzeugten<sup>20)</sup> Lösung von 2.0 mmol  $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$  wurden 0.61 g (2.0 mmol) **6a** in 20 ml THF gegeben. Nach 12 h wurde zur Trockne eingengt, mit 50 ml heißem Hexan aufgenommen und heiß filtriert. Nach Einengen auf 20 ml und Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  kristallisierten 0.65 g **3a**. Nach erneuter Umkristallisation verblieben 520 mg (52%) zitronengelbes **3a** vom Schmp.  $138^\circ\text{C}$  (Zers.).

**3b**: Wie **3a** aus 2.0 mmol  $(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{THF}$  und 0.61 g (2.0 mmol) **6a**. Ausbeute 360 mg (33%) olivgrünes **3b** vom Schmp.  $136^\circ\text{C}$  (Zers.).

**3c**: Wie **3a** aus 2.0 mmol  $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}$  und 0.61 g (2.0 mmol) **6a**. Extraktion und Umkristallisation mit Toluol ergaben 0.60 g (48%) goldgelbes **3c** vom Schmp.  $163-165^\circ\text{C}$  (Zers.).

*Reaktionen von 2a und 2f mit CO*: Durch eine Lösung von 0.1 g (0.2 mmol) **2a** in 20 ml Benzol wurde langsam CO geleitet. Nach 2 h hatte sich die klare Lösung von grün nach gelb verfärbt. IR- und NMR-Spektrum zeigten quantitative Umwandlung in **3a** an. Ähnlich verhielten sich **2b** und **d**, jedoch trat gleichzeitig teilweise Zersetzung ein.

Beim Einleiten von CO in eine Lösung von 65 mg (0.1 mmol) **2f** in 20 ml Cyclohexan war auch nach einem Tag keine Umwandlung zu beobachten. Erhöhung der Temp. bewirkte außer der beginnenden Zersetzung von **2f** keine Reaktion.

*Pentacarbonyl-[dicarbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphin)molybdän]- $\mu$ -(dimethylarsenido)-wolfram (4b)*: 210 mg (0.32 mmol) **2f** und 0.5 ml  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  wurden in 20 ml Toluol/Hexan (1:1) 2 h gerührt, wobei sich die Lösung von rotviolett nach gelb verfärbte. Nach Einengen auf 10 ml und Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  fiel **4b** aus. Erneute Umkristallisation aus Toluol/Hexan ergab 150 mg (64%) gelbes **4b** vom Schmp.  $130-132^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{AsMoO}_7\text{PW}$  (722.0) Ber. C 28.27 H 2.79 O 15.51 Gef. C 28.92 H 2.89 O 15.71

Die entsprechende Umsetzung von **2a** mit  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  in Benzol verlief momentan und quantitativ zu **4a**, das NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

*Photolyse von 4b*: Eine Lösung von 50 mg (0.07 mmol) **4b** in 5 ml Benzol wurde 3 h bestrahlt, bis ein NMR-Spektrum kein Ausgangsmaterial mehr zeigte. Dabei schied sich ein dunkelbraunes Öl ab. Neben Zersetzungsprodukten in kleineren Mengen zeigten das NMR-Spektrum **2f** und das IR-Spektrum  $\text{W}(\text{CO})_6$  und **2f** als Hauptkomponenten an.

*Pentacarbonyl{dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom]chrom}- $\mu$ -(dimethylarsenido)-chrom (7a)*

a) 0.43 g (1.97 mmol)  $(\text{CO})_4\text{Cr} \cdot \text{Norbornadien}$  und 1.21 g (3.95 mmol) **6a** in 50 ml Benzol wurden 4 d gerührt. Der blaugrüne Niederschlag wurde abfiltriert, in wenig Chloroform aufgenommen und bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert, wobei 600 mg (40%) dunkelblaugrünes **7a** vom Schmp.  $137-138^\circ\text{C}$  (Zers.) anfielen.

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{As}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  (776.3) Ber. C 37.13 H 2.86 Cr 20.09 Gef. C 36.93 H 2.91 Cr 19.81

b) Aus **2a**: 0.1 g (0.2 mmol) **2a** wurden in 20 ml Hexan mit 0.06 g (0.2 mmol) **6a** versetzt. Aus der Lösung kristallisierten in 3 h 0.14 g (90%) rohes **7a**, das spektroskopisch identifiziert wurde.

*Tricarbonyl(cyclopentadienyl)dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(pentacarbonylchrom)chrom}- $\mu$ -(dimethylarsenido)-molybdän (7b)*: 0.33 g (0.7 mmol) **2a** und 0.35 g (1 mmol) **6b** reagierten in 10 ml Benzol in 16 h zu einem dunkelgrünen Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert, in einem Minimum von THF gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Hexan versetzt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisierten 330 mg (57%) dunkelgrünes **7b** vom Schmp.  $148^\circ\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{As}_2\text{Cr}_2\text{MoO}_{10}$  (820.2) Ber. C 35.14 H 2.70 Cr 12.68 Gef. C 35.28 H 2.66 Cr 12.49

<sup>20)</sup> W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).



Umsetzung von **2f** mit **6a** und **c**: Äquimolare Mengen von **2f** und **6a** bzw. **6c** in Benzol oder Cyclohexan reagierten bei Raumtemp. nicht miteinander. Auch beim Erhitzen zeigte sich mit **6c** keine Reaktion, während mit **6a** langsame Zersetzung des Organometall-Arsins eintrat.

Umsetzung von **2f** mit **6b**: 65 mg (0.1 mmol) **2f** und 35 mg (0.1 mmol) **6b** in 10 ml Cyclohexan reagierten 2 d miteinander. Dabei fielen 75 mg (75%) eines braunen Niederschlages aus, der sich IR- und NMR-spektroskopisch als rohes **1f** erwies.

Pentacarbonyl{dicarbonyl(cyclopentadienyl)[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]- $\mu$ -(dimethylarsenido)-molybdän}- $\mu$ -(dimethylarsenido)-wolfram (**8**): 150 mg (0.23 mmol) **2f** wurden mit einer Lösung von 0.4 mmol  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  in 40 ml Cyclohexan versetzt. Im Verlauf von 4 d reagierten die Komponenten unter Bildung eines gelbbraunen Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert und in der Kälte aus THF/Hexan umkristallisiert, wobei 60 mg (28%) braunes **8** vom Schmp. 169–170°C (Zers.) hinterblieben.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{As}_2\text{FeMoO}_9\text{W}$  (927.9) Ber. C 29.77 H 2.39 Fe 6.02 Gef. C 30.05 H 2.37 Fe 6.37

Einwirkung von **2f** auf Norbornadien: In einem NMR-Röhrchen wurden 10 mg **2f**, 0.5 ml Norbornadien, 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und etwa 1 mg  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  zusammengegeben. Nach 5 h hatte die Lösung eine gallertartige Konsistenz angenommen. Ein NMR-Spektrum zeigte den weitgehenden Verbrauch des Norbornadiens an. Aus dem in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  schwerlöslichen Polymeren ließ sich mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ein Teil des eingesetzten **2f** herauswaschen und in stark verunreinigter Form zurückgewinnen.

[355/77]