

Reaktivität von Metall-Metall-Bindungen

## Wiederholte Schließung und Öffnung einer Fe–Co-Bindung durch Eliminierung und Addition

Hans-Joachim Langenbach und Heinrich Vahrenkamp\*

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

Eingegangen am 25. Januar 1979

In arsenverbrückten Metallcarbonyl-Zweikernkomplexen ist die Sequenz von Bildung und Lösung der Metall-Metall-Bindung durch Eliminierung von CO und Addition eines Phosphanliganden wiederholbar. Ausgehend von  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{AsMe}_2-\text{Co}(\text{CO})_4$  läßt sie sich viermal hintereinander durchführen. Der jeweils am Cobaltatom eingeführte Ligand kann in Komplexen mit und ohne Metall-Metall-Bindung durch Isomerisierung auch auf das Eisenatom übertragen werden. Mit  $\text{PMe}_3$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  als Phosphanen sind so bis zur Einführung von drei Liganden 44 verschiedene Komplexe denkbar, von denen 35 isoliert wurden (Schema 1). Durch Nebenreaktionen bzw. zu Vergleichszwecken wurden weitere Komplexe mit kettenförmiger Anordnung von Metall- und P- bzw. As-Atomen erhalten. Nach der Einführung von vier Liganden findet das Eliminierungs/Additions-Schema eine natürliche Grenze, da dann Phosphan-Eliminierung gegenüber der CO-Eliminierung bevorzugt wird. Die beschriebenen Sequenzen lassen sich als Grundmuster katalytischer Aktivität durch Öffnung von Metall-Metall-Bindungen verstehen.

### Reactivity of Metal-Metal Bonds

#### Repeated Formation and Cleavage of a Fe–Co Bond by Elimination and Addition

In arsenic-bridged dinuclear metal carbonyl complexes the sequence of formation and cleavage of the metal-metal bond by elimination of CO and addition of a phosphine ligand is repeatable. Starting from  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{AsMe}_2-\text{Co}(\text{CO})_4$  it can be performed four times in a row. The ligand which in each case is introduced at the cobalt atom can be transferred to the iron atom by isomerisation in complexes with and without metal-metal bonds. With  $\text{PMe}_3$  and  $\text{P}(\text{OMe})_3$  as phosphines and up to the introduction of three ligands thus 44 different complexes are possible of which 35 were isolated (scheme 1). By side reactions or for the purpose of comparisons further complexes with chain-like arrangements of metal and P or As atoms were obtained. When four ligands are introduced the elimination/addition scheme reaches a natural limit since then phosphine elimination is preferred to CO elimination. The described sequences can be understood as basic patterns of catalytic activity by opening of metal-metal bonds.

Donor-Akzeptor-Metall-Metall-Bindungen, zunächst als ein Kuriosum betrachtet, sind seit einiger Zeit in größerer Zahl bekannt<sup>1,2</sup>. Sie zeigen leicht einsichtig und besonders ausgeprägt eine typische Reaktion der Metall-Metall-Bindung, nämlich ihre Spaltung durch Nucleophile. Normalerweise entstehen bei dieser Reaktion zwei Produkte.



Nur wenn die beiden Metallatome zusätzlich durch einen Brückenliganden miteinander verknüpft sind, verbleibt auch nach der nucleophilen Spaltung der Metall-Metall-Bindung ein Zweikernkomplex<sup>3-7</sup>). Damit ist die Möglichkeit gegeben, durch Eliminierung eines Liganden die Metall-Metall-Bindung neu zu knüpfen und die Bildung und Lösung dieser Bindung zyklisch wiederholbar zu machen.

Die periodische Öffnung und Schließung von Metall-Metall-Bindungen spielt möglicherweise eine Rolle im Rahmen mehrkernkomplex-katalysierter Reaktionen. Zumindest für einen Fall konnten wir nachweisen<sup>8)</sup>, daß der Aktivierungsschritt einer solchen Katalyse die Öffnung einer Metall-Metall-Bindung ist. Es war deshalb von Interesse, ob und wie oft sich in verbrückten Zweikernkomplexen die Metall-Metall-Bindungen durch Eliminierung bzw. Addition von Liganden öffnen und schließen lassen. Die vorliegende Arbeit berichtet dazu über Versuche an einer Komplexreihe, die sich vom Ausgangskomplex  $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{AsMe}_2 - \text{Co}(\text{CO})_4$  (**1**) ableitet.

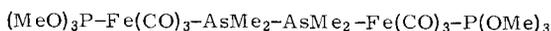
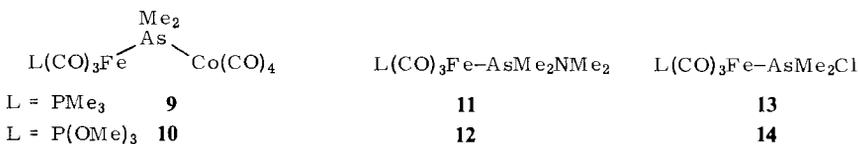
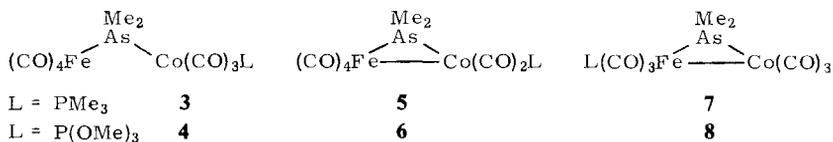
## Reaktionsschema

Es war bereits bekannt, daß die erste Eliminierungs/Additions-Sequenz ausgehend von **1** leicht zu vollziehen ist. **1** verliert spontan CO unter Bildung von **2**<sup>9)</sup>, welches seinerseits rasch Phosphane unter Spaltung der Fe-Co-Bindung addiert<sup>3,4)</sup>. Diese und die neuen sich daran anschließenden Eliminierungs-, Additions- und Umlagerungsreaktionen sind in Schema 1 zusammengefaßt. Als Nucleophile wurden Trimethylphosphan und/oder Trimethylphosphit eingesetzt. Die aufgefundenen Komplexentypen sind durch Großbuchstaben charakterisiert. Im folgenden wird zunächst die Gewinnung der einzelnen Verbindungen und daran anschließend ihre Charakterisierung beschrieben. Mit  $\text{PMe}_3$  und/oder  $\text{P}(\text{OMe})_3$  als Liganden L sind bis zur Einführung von drei L (Komplexentypen A-M) 44 verschiedene Komplexe möglich, von denen 35 isoliert werden konnten.

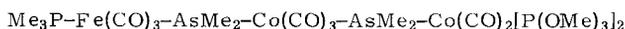
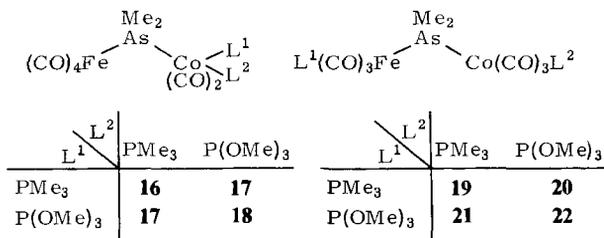
## Umsetzungen

Die hier beschriebenen Umsetzungen begannen mit den bereits bekannten Komplexen **3** und **4**<sup>3,4)</sup> vom Typ A ohne Metall-Metall-Bindung. Diese erlitten bei UV-Bestrahlung in Benzol CO-Abspaltung, wobei sich wunschgemäß die Komplexe **5** und **6** vom Typ C bildeten, die eine Fe-Co-Bindung haben.

**5** und **6** sind im festen Zustand und in gekühlter Lösung einige Tage beständig. Bereits bei geringer thermischer Belastung erfolgt jedoch Isomerisierung zu den Komplexen **7** und **8** vom Typ D, die den Phosphanliganden am Eisen tragen und thermisch stabil sind. Ihre Konstitutionszuordnung erfolgte außer durch spektroskopische Charakterisierung (s. u.) durch unabhängige Synthese. Diese verlief über die Komplexe **9** und **10** vom Typ B. Die photochemische Umwandlung **B** → **D** entspricht derjenigen von **A** nach **C**. Die verschiedene Lage des Donorliganden L macht jedoch in **B** im Vergleich zu **A** das Eisenatom zu einem besseren Donor und das Cobaltatom zu einem besseren Akzeptor. Dementsprechend verlief die CO-Eliminierung, die zu einer Donor-Akzeptor-Metall-Metall-Bindung führt, bei **B** → **D** viel leichter als bei **A** → **C**: **7** und **8** bildeten sich aus **9** und **10** auch schon spontan und bei Lichtausschluß.



**15**



**23**

Die Gewinnung von **9** und **10** erfolgte in Analogie zu der von **1**<sup>9)</sup>. Zunächst wurden durch Bestrahlungsreaktion aus  $\text{LFe}(\text{CO})_4$  und  $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$  die Aminoarsan-Komplexe **11** und **12** hergestellt, die sich mit  $\text{HCl}$  zu den Chlorarsan-Komplexen **13** und **14** spalten ließen. **11** und **12** sind einigermaßen stabil. **13** und **14** sind auch bei Kühlung nur begrenzt lagerfähig und mußten schnell mit  $\text{KCo}(\text{CO})_4$  zu **9** und **10** umgesetzt werden. Wegen ihrer Reaktivität mußte die analytische und spektroskopische Charakterisierung von **9**, **10**, **13** und **14** recht rasch erfolgen. Das Haupt-Zersetzungsprodukt von **14** war unerwarteterweise der Kakodylkomplex **15**, denn dessen Bildung, die bevorzugt im Vakuum erfolgt, ging mit der Freisetzung von Chlorgas einher.

Die Metall-Metall-Bindung im Komplex Typ C ließ sich durch die Phosphane wieder öffnen. Von den dabei entstehenden Verbindungen **16**–**18** (Typ E) war **17** aus **5** mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$  und aus **6** mit  $\text{PMe}_3$  zugänglich. Ausgehend von **1** ist beim Typ E der Eliminierungs/Additions-Zyklus zweimal durchlaufen. Entsprechend einmal durchlaufen ist er beim Typ F ausgehend von **B**. Die zu **F** gehörenden Verbindungen **19**–**22** entstanden eindeutig durch Addition von L an **7** bzw. **8**. **19** und **22**, die jeweils nur eine Art von L enthalten, bildeten sich auch durch Isomerisierung von **16** bzw. **18**. Die Isomerisierung **E** → **F** in Abwesenheit der Metall-Metall-Bindung verlangte jedoch wesentlich drastischere Bedingungen (60–80°C in Lösung) als die Isomerisierung **C** → **D**. Von den zwei

möglichen Isomerisierungsprodukten von **17** wurde nur **21** gebildet, d. h. es wanderte nur der  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Ligand. Diese Umlagerung war aber in Gegenwart eines Überschusses an freiem  $\text{P}(\text{OMe})_3$  inhibiert. Die auf zwei Wegen erfolgende Bildung der Komplexe vom Typ F ist wieder ein wesentliches Argument ihrer Konstitutionszuordnung.

Betrag bei der Synthese von **20** aus **7** der Überschuß an  $\text{P}(\text{OMe})_3$  weniger als 10–15 Moläquivalente, so wurde in vergleichbaren Mengen wie **20** der ungewöhnliche Dreikernkomplex **23** gebildet, wobei gleichzeitig  $(\text{CO})_4\text{FePMe}_3$  entstand. Die Sicherung der Konstitution von **23** gelang durch unabhängige Synthese, nachdem wir die metallorganische Lewis-Base  $\text{Me}_2\text{As}-\text{Co}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  erstmals erhalten hatten<sup>10)</sup>. Sie reagierte praktisch quantitativ mit **7** zu **23** im Sinne der nucleophilen Fe–Co-Bindungsspaltung. Die Entstehung von **23** ist ein Sonderfall bei den hier beschriebenen Reaktionen, die Öffnung der Metall-Metall-Bindung in Komplexen wie **1** oder **7** durch Organometall-Arsane ist jedoch nicht ungewöhnlich. Beim Erhitzen in Lösung unterlag **23** wie viele andere von uns untersuchte Carbonylcobalt-dimethylarsen-Komplexe<sup>11)</sup> der Eliminierung eines Co–As-Bruchstückes, das als Oligomeres ausfiel, und der Bildung von **20** mit verkürzter Co–As-Kette.

Aus den Verbindungen des Typs E läßt sich durch UV-Bestrahlung erneut eine CO-Gruppe eliminieren. Dadurch wurden die Komplexe **24**–**26** des Typs G zugänglich, die sich durch eine zusätzliche CO-Brücke auszeichnen. **24**–**26** sind in Lösung wieder thermolabil; sie lagerten sich bereits bei Raumtemperatur in ihre Isomeren des Typs H um. Dabei hat **25** wieder zwei Isomerisierungs-Möglichkeiten, die diesmal beide verwirklicht wurden. Unter milden Bedingungen bildete sich **29** unter  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Wanderung, während beim Erhitzen zusätzlich unter  $\text{PMe}_3$ -Wanderung der stabilere Komplex **28** entstand. Ein Gleichgewichtsgemisch mit ähnlichen Konzentrationen an **28** und **29** wurde auch ausgehend von reinem **28** oder **29**, allerdings unter viel drastischeren Bedingungen, erhalten. Die Trennprobleme bei **28** und **29** vermied die unabhängige Synthese durch Bestrahlung von **20** bzw. **21**, die auch die anderen Komplexe des Typs H aus den entsprechenden vom Typ F entstehen ließ.

Bei der nucleophilen Öffnung der Fe–Co-Bindung der Verbindungsklasse G zeigten sich erstmals Beschränkungen. Von den vier möglichen Vertretern des Typs I konnte nur einer erhalten werden. Es ist dies **31** mit zwei  $\text{P}(\text{OMe})_3$ - und einer  $\text{PMe}_3$ -Gruppe am Cobaltatom. Dies liegt jedoch wahrscheinlich nicht an der mangelnden Reaktivität der Fe–Co-Bindung in G, sondern daran, daß die Isomerisierungs-Reaktionen  $\text{I} \rightarrow \text{J}$  und  $\text{G} \rightarrow \text{H}$  besonders leicht verlaufen. **31** konnte unter schonenden Bedingungen aus **25** mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$  und aus **26** mit  $\text{PMe}_3$  erhalten werden. Beim Erhitzen lagerte es sich in **36** um.

Von den Komplexen des Typs J, zu denen **36** gehört, konnten alle sechs Vertreter **32**–**37** isoliert werden. Dies war einmal, wie für **36** beobachtet, direkt aus den Komplexen des Typs G möglich. **24** lieferte **32** oder **33**, **25** ergab **35** oder **36**, **26** und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  lieferten **37**. Die Bildung von **35** aus **25** und  $\text{PMe}_3$  zeigt dabei wie die von **36** aus **26** über **31**, daß auch das reaktivere Nucleophil nicht am Eisen angreift, sondern daß Liganden-Wanderung vom Cobalt zum Eisen stattfindet. Ein eindeutigerer Weg zu **32**–**37** ging von den Komplexen des Typs H aus, die ohnehin ausgehend vom Typ G als Zwischenstufen in Betracht gezogen werden müssen. Das hinzukommende Phosphan wurde jeweils am Cobalt addiert, und alle Wege vom Typ H zum Typ J waren bei Einsatz der entsprechenden Nucleophile realisierbar. Dabei gab es für **33** und **36** jeweils zwei Synthesen, die auch



beide durchgeführt wurden. Bei den beiden Isomeren **28** und **29** wurde die Metall-Metall-Bindung in **29**, das den schwächeren Donor  $\text{P}(\text{OMe})_3$  am Eisen trägt, viel schneller geöffnet als in **28**. Mit den Komplexen **31**–**37** ist, ausgehend von **1**, der dritte Eliminierungs-/Additions-Zyklus vollzogen.

Die erneute Schließung der Metall-Metall-Bindung war auch in Gegenwart von drei Donorliganden noch möglich. Sie wurde ausgehend vom Komplex J durch vorsichtige Bestrahlungsreaktion verwirklicht. Die Zahl der realisierbaren Primär- und Isomerisierungsprodukte war jedoch deutlich beschränkt. Die einfache Fe–Co-Verknüpfung fand nur für J mit mindestens einem  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden am Cobalt statt, die Reaktionen waren **33** → **38**, **34** → **39**, **36** → **40** und **37** → **41**, sie führten zum Komplex J. Die Verbindungen K fielen alle als Öle an. Sie zeigten keine Tendenz mehr zur Isomerisierung unter L-Wanderung. Die beiden Komplexe J mit zwei  $\text{PMe}_3$ -Liganden am Cobalt zeigten spezielle Reaktionen. **32** eliminierte bei Bestrahlung nicht CO, sondern  $\text{PMe}_3$ , wodurch **27** zurückgebildet wurde. **35** ergab nach CO-Abspaltung **42**, das der einzige Vertreter des CO-verbrückten Typs L ist. **42** isomerisierte leicht zu **43** und eröffnete damit den Weg zum Typ M, der ein drittes Isomeres zum Typ K und L darstellt. **43** ist im Rahmen dieser Arbeit der einzige mehrfach phosphorsubstituierte Komplex, der mehr P-Liganden am Eisen als am Cobalt trägt.

Den letzten Schritt in den hier beschriebenen Eliminierungs/Additions-Zyklen stellt die nucleophile Öffnung der Fe–Co-Bindung in den Komplexen vom Typ K, L und M dar. Sie erlaubte ausgehend von den vier Vertretern des Typs K noch alle Kombinationen, wodurch die sechs Vertreter **44**–**49** des Typs N zugänglich wurden. Dabei ließen sich für **45** (aus **38** oder **39**) und **48** (aus **40** oder **41**) wieder beide möglichen Synthesen durchführen. **48** war auch aus **42** mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$  zu erhalten. Diese Reaktion, die  $\text{PMe}_3$  freisetzt, kann nicht einer einfachen Addition des Donors am Cobalt entsprechen. Die wahrscheinliche Reaktionssequenz besteht in einer Additions-/Eliminierungs-/Additions-Folge **42** → **47** → **40** → **48**, die NMR-spektroskopisch zu erkennen war.

Auch die Umsetzung von **42** mit  $\text{PMe}_3$  war nicht vorhersagbar. Es bildete sich **50** mit zwei Phosphanliganden am Eisen. Die Reaktion könnte über **43**, das Isomere von **42**, laufen, das aber in der Reaktionslösung nicht nachweisbar war. **50** und **51**, die beiden Vertreter des Komplextyps O, waren aus **43** mit dem betreffenden Phosphan zugänglich.

In den Komplextypen N und O sind 50% der CO-Gruppen von **1** durch Donorliganden ersetzt. Damit scheint eine Grenze der elektronischen Belastbarkeit des Systems erreicht zu sein. Denn diese Komplexe zeigten keine Isomerisierungs- oder Metall-Metall-Verknüpfungsreaktionen mehr. Vielmehr neigten **44**–**51** zur Rückreaktion unter Abspaltung eines Phosphanliganden, wobei bevorzugt der bessere Donor  $\text{PMe}_3$  abgegeben wurde. Diese Eigenschaft, die erstmals bei der Synthese von **48** aus **42** auffiel (s. o.), ist dafür verantwortlich, daß **44**, **47** und **50** in Lösung nur in Gegenwart eines großen Überschusses an  $\text{PMe}_3$  beständig sind und daß sich **49** bei Bestrahlung zu **41** und freiem  $\text{P}(\text{OMe})_3$  umwandelte. **45**, **46**, **47**, **48** und **51** wurden bei Bestrahlung völlig zersetzt.

### Spektroskopische Produktidentifizierung

Für **2** liegt eine Kristallstrukturanalyse vor<sup>12)</sup>, die Zusammensetzungen von **3** und **4** sind massenspektroskopisch gesichert<sup>3,4)</sup>. Die spektroskopischen Daten von **1**–**4** sind zu Vergleichszwecken in den entsprechenden Tabellen mit angegeben.

Das wesentliche chemische Argument zur Konstitutionszuordnung der Komplexe **3–6** und **16–51** ist die Annahme, daß das neu eintretende Phosphan entsprechend der Donator-Akzeptor-Fe → Co-Bindung<sup>3,9)</sup> immer am Cobalt addiert wird. Diese Annahme wird durch die spektroskopischen Daten (s. u.) unterstützt. An repräsentativen Vertretern wurde dazu die Molekülzusammensetzung durch Massenspektren bestätigt. Von **15, 23, 24** und **48** zeigten FD-Massenspektren praktisch nur das Molekül-Ion, die EI-Massenspektren von **17, 22, 26** und **36** ließen darüber hinaus das typische CO-Abspaltungsmuster erkennen.

Bei den NMR-Daten (Tab. 1) sind die einfachen <sup>1</sup>H-rauschentkoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren ausgewählter Vertreter besonders informativ. Sie unterscheiden die FePMe<sub>3</sub>-Liganden (20–47 ppm) deutlich von den CoPMe<sub>3</sub>-Liganden (15–18 ppm) und die FeP(OMe)<sub>3</sub>-Liganden (176–197 ppm) deutlich von den CoP(OMe)<sub>3</sub>-Liganden (151 bis 164 ppm), und das Quadrupolmoment des Cobaltkerns verbreitert die Signale der Co-gebundenen P-Atome z. T. bis hin zur Unauffindbarkeit. Dies half sehr bei der Interpretation der Isomerisierungsreaktionen.

Auch die <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Tab. 1) lassen einige Regelmäßigkeiten erkennen. Deren deutlichste ist, daß das AsMe<sub>2</sub>-Signal für die Komplexe mit Metall-Metall-Bindung immer um 0,3–0,5 ppm bei höherem Feld liegt als das der entsprechenden ohne Metall-Metall-Bindung. Ein umgekehrter Trend gilt für die Signale der CoPMe<sub>3</sub>- und CoP(OMe)<sub>3</sub>-Gruppen, während der Gang für die FeP(OMe)<sub>3</sub>-Einheiten weniger ausgeprägt dem für die AsMe<sub>2</sub>-Gruppen entspricht. Die Frage, ob ein PMe<sub>3</sub>- bzw. P(OMe)<sub>3</sub>-Ligand am Eisen oder Cobalt gebunden ist, ist für die Systeme ohne Metall-Metall-Bindung eindeutig zu entscheiden. Hier liegen die FePMe<sub>3</sub>-Signale bei 1,12–1,51 ppm, die CoPMe<sub>3</sub>-Signale (bei gleichen Verbindungstypen um mindestens 0,3 ppm hochfeldverschoben) bei 0,68–1,22 ppm, die FeP(OMe)<sub>3</sub>-Signale bei 3,40–3,68 ppm, die CoP(OMe)<sub>3</sub>-Signale bei 3,05–3,48 ppm. Für Systeme mit Metall-Metall-Bindung gilt diese einfache Unterscheidung nicht. In Fällen, wo die Zuordnung der Liganden zu den einzelnen Metallatomen zweifelhaft war, lieferte die Verfolgung von Isomerisierungsreaktionen zusätzliche Indizien, da eines von zwei Isomeren normalerweise eindeutig zu identifizieren war. Mit zunehmendem Substitutionsgrad wandern die PMe<sub>3</sub>- und AsMe<sub>2</sub>-Signale um bis zu 0,5 ppm zu tieferem Feld. Zwei PMe<sub>3</sub>- bzw. P(OMe)<sub>3</sub>-Liganden am gleichen Metallatom geben sich immer durch ein Pseudotriplett zu erkennen. Unerwartet ist, daß mit Ausnahme von **43** zwei verschiedene Phosphanliganden am gleichen Metallatom keine zusätzliche wechselseitige Dublettaufspaltung ihrer <sup>1</sup>H-NMR-Signale hervorrufen, dies scheint jedoch an der sehr kleinen Kopplungskonstante <sup>4</sup>J(P-H) zu liegen. Aus dem Kopplungsmuster der AsMe<sub>2</sub>-Signale läßt sich ebenfalls eine Aussage über die Stellung der Liganden machen: Phosphoratome am Cobalt führen zu größeren Signalaufspaltungen als solche am Eisen. Auch hier werden nicht alle Kopplungsmöglichkeiten verwirklicht. Während zwei gleiche P-Liganden an einem Metallatom das Signal der AsMe<sub>2</sub>-Gruppe regelmäßig zum Triplett aufspalten, erzeugt mit Ausnahme von **43** von zwei verschiedenen Phosphorliganden an einem Metall wiederum nur einer eine Dublettaufspaltung. Bei den kompliziertesten Komplexen des Typs N ist die Multipletstruktur des AsMe<sub>2</sub>-Signals nicht mehr eindeutig zu interpretieren. Die Meßdaten (Multipletstruktur, Kopplungskonstanten) sind: **44** (Quintett, 0,5), **45** (Dublett-Dublett-Triplett, 1,7–0,6–0,2), **46** (Quintett, 0,8), **47** (Dublett-Triplett, 0,5–0,2), **48** (Dublett-Dublett-



Tab. 1 (Fortsetzung)

Typ	FeP(OMe) <sub>3</sub>		CoP(OMe) <sub>3</sub>		AsMe <sub>2</sub>		<sup>1</sup> H-NMR		FePMe <sub>3</sub>		CoPMe <sub>3</sub>		<sup>31</sup> P-NMR	
	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J	δ	J
27	H				1.68 DD	2.0	0.7	1.18 D	9.5	1.28 D	9.3			
28	H		3.44 D	12.1	1.69 DD	1.1	1.1	1.27 D	9.4	1.38 D	9.3		164 b/21.1	
29	H	3.38 D			1.71 DD	2.4	1.3							
30	H	3.35 D			1.70 DD	1.9	0.5							
31	I		3.50 D	12.0	1.70 DD	1.6	0.2							
32	J		3.29 PT.	11.1	1.95 DT	0.6	0.8	1.32 D	9.8	1.06 D	9.8			
33	J		3.18 D	11.7	2.14 DT	0.6	0.8	1.32 D	9.6	1.03 PT	8.0			
34	J		3.33 PT	11.9	2.18 DD	1.9	0.6	1.34 D	9.7	1.01 D	9.8			
35	J				2.23 DT	0.6	1.7						158 b/45.0	
36	J	3.61 D			2.09 DT	1.2	0.6	1.06 PT	7.9	1.06 PT	7.9			
37	J	3.64 D			2.15 DD	1.8	1.1	1.02 D	9.9	1.02 D	9.9			
38	K	3.61 D			2.20 DT	1.1	1.7						195.3/158.9 b	
39	K		3.37 D	11.0	1.71 Db	1.0		1.36 D	9.0	1.38 D	8.6			
40	K	3.52 D			1.80 Db	0.8		1.39 D	9.2					
41	K	3.49 D			1.73 Db	2.0								
42	L	3.58 D			1.78 Db	0.4				1.43 D	9.2			
43	M	3.27 D			1.63 DT	0.4	1.2			1.14 PT	7.7			
44	N		3.28 D	10.8	1.64 DT	1.0	0.6	1.33 DD	8.8	0.4	8.8		184.1/20.1/—	
45	N		3.39 PT	10.8	2.08 M			1.37 D	8.8	1.48 D	8.8			
46	N		3.48 PT	11.1	2.16 M			1.37 D	9.6	1.25 PT	7.0			
47	N		3.20 D	10.8	2.25 M			1.40 D	9.6	1.13 D	9.5		151 b/46.6/18.2 b	
48	N	3.68 D			2.03 M									
49	N	3.69 D			2.16 M			1.22 PT	7.5					
50	O	3.67 D			2.22 M			1.13 D	9.6				197.1/152.5 b	
51	O	3.40 D			2.13 DT	0.8	0.7	1.48 D	9.3	1.13 PT	7.7			
		3.44 D			2.20 DT	1.9	0.5	1.51 D	9.4	1.13 D	9.6		188.6/—/46.2/14.9 b	

<sup>a)</sup> δ(NMe<sub>2</sub>) = 2.41. — <sup>b)</sup> δ(NMe<sub>2</sub>) = 2.38.

Tab. 2. CO-Valenzschwingungsbanden von **1** – **51** (Cyclohexan,  $\text{cm}^{-1}$ )

Typ	v(Fe – CO)			v(Co – CO)					
<b>1</b>	–	2038 st	1977 st	1950 Sch	1944 sst	2104 st	2048 m	2045 st	2019 st
<b>2</b>	–	2080 m	2011 s	1998 sst		2025 st	1980 m	1964 m	
<b>3</b>	A	2023 st	1962 st	1929 sst		2044 s	1988 st	1973 st	
<b>4</b>	A	2029 st	1965 m	1931 sst		2054 s	1996 st	1990 st	
<b>5</b>	C	2035 s	1989 Sch	1970 Sch	1965 sst	1982 st	1921 m		
<b>6</b>	C	2054 m	2003 Sch	1984 sst	1975 sst	1995 st	1924 m		
<b>7</b>	D	2035 s	1967 sst	1948 Sch		1984 m	1936 s	1924 Sch	
<b>8</b>	D	2046 s	1983 Sch	1977 Sch	1971 sst	1998 m	1949 s	1931 Sch	
<b>9</b>	B	1965 s	1883 sst			2093 m	2037 m	2021 st	2005 st
<b>10</b>	B	1981 s	1908 st	1899 sst		2100 m	2041 s	2027 st	2011 sst
<b>11</b>	–	1966 ss	1886 Sch	1879 sst					
<b>12</b>	–	1984 ss	1905 sst	1895 sst					
<b>13</b>	–	1974 ss	1884 sst	1879 Sch					
<b>14</b>	–	2001 ss	1914 sst	1906 sst					
<b>15</b>	–	1980 ss	1909 sst	1898 st					
<b>16</b>	E	2029 m	2026 m	1945 sst	1917 st	1980 s	1934 Sch	1930 sst	
<b>17</b>	E	2030 m	1954 m	1927 Sch	1921 st	1990 s	1947 Sch	1942 sst	
<b>18</b>	E	2033 st	1952 sst	1925 Sch	1922 sst	1998 s	1962 Sch	1952 sst	
<b>19</b>	F	1956 s	1873 sst			2036 ss	1980 m	1963 st	
<b>20</b>	F	1953 s	1874 sst	1871 sst		2043 ss	1991 m	1979 m	1970 Sch
<b>21</b>	F	1971 s	1895 m	1884 sst		2036 ss	1980 m	1964 sst	
<b>22</b>	F	1974 Sch	1898 st	1887 sst		2048 ss	2002 Sch	1994 st	1983 st
<b>23</b>	–	1927 Sch	1867 sst			Co(CO) <sub>3</sub> : Co(CO) <sub>2</sub> :	2021 ss 1997 m	1969 st 1952 st	1948 Sch
<b>24</b>	G	2003 m	1945 sst	1938 st		1932 Sch	1743 s <sup>a)</sup>		
<b>25</b>	G	2016 m	1956 sst	1944 st		1932 s	1750 s <sup>a)</sup>		
<b>26</b>	G	2020 st	1965 sst	1952 sst		1939 m	1764 s <sup>a)</sup>		
<b>27</b>	H	1984 s	1931 Sch	1920 sst		1949 sst	1896 m		
<b>28</b>	H	2012 ss	1932 st			1959 sst	1913 s		
<b>29</b>	H	1989 ss	1930 sst			1957 st	1912 s		
<b>30</b>	H	2008 s	1946 st	1939 Sch		1967 sst	1921 m		
<b>31</b>	I	2022 st	1941 m	1922 sst	1916 sst	1936 Sch	(1912 Sch)		
<b>32</b>	J	1946 s	1868 st	1857 st		1977 m	1932 m	1918 sst	
<b>33</b>	J	1943 Sch	1863 sst	1859 sst		1985 m	1933 Sch	1930 st	
<b>34</b>	J	1950 Sch	1866 sst	1863 sst		1996 s	1954 Sch	1946 st	
<b>35</b>	J	1956 s	1884 st	1874 st		1980 s	1933 m	1920 sst	
<b>36</b>	J	1962 s	1886 Sch	1877 sst		1988 m	1939 Sch	1933 st	
<b>37</b>	J	1965 Sch	1888 Sch	1879 sst		1998 s	1955 Sch	1948 st	
<b>38</b>	K	1975 ss	1920 Sch	1914 sst		1958 m	1948 m		
<b>39</b>	K	1986 ss	1930 st	1921 sst		1965 Sch	1958 m		
<b>40</b>	K	1989 ss	1930 sst	1917 st		1967 s	1956 m		
<b>41</b>	K	1999 s	1940 sst	1930 Sch		1975 s	1966 m		
<b>42</b>	L	1962 st	1955 Sch	1905 st	1893 m	1922 sst	1913 st	1730 ss <sup>a)</sup>	1715 s <sup>a)</sup>
<b>43</b>	M	1982 ss	1917 Sch	1908 Sch		1924 sst	1872 m		
<b>44</b>	N	1950 ss	1857 sst	1848 sst		1914 m	1898 m		
<b>45</b>	N	1945 ss	1857 Sch	1854 sst		1925 s	1912 st		
<b>46</b>	N	1950 s	1858 sst	1854 sst		1933 s	1926 Sch		
<b>47</b>	N	1962 ss	1875 sst	1865 sst		1930 s	1913 st		
<b>48</b>	N	1962 ss	1883 sst	1873 sst		1930 s	1913 st		
<b>49</b>	N	1963 s	1881 Sch	1872 sst		1939 m	1927 Sch		
<b>50</b>	O	1882 m	1826 st			1965 s	1924 m	1912 sst	
<b>51</b>	O	1883 m	1827 sst			1975 s	1926 sst		

<sup>a)</sup> Brücken-CO.

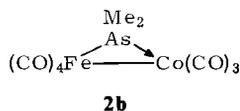
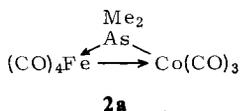
Triplett, 1,7–1,2–0,3), **49** (Triplett, 0,9). Die Gesamtheit der NMR-Informationen erlaubte zusammen mit den unabhängigen Synthesen (s. o.) ein konsistentes System von Konstitutionszuordnungen, wie es den Formeln und Tabellen zugrundeliegt.

Die Einkernkomplexe **11–14** und die unerwartet gebildeten Mehrkernkomplexe **15** und **23** waren ebenfalls NMR-spektroskopisch zu identifizieren. Für **11–15** sind die NMR-Spektren einfach und eindeutig. Bei **23** läßt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wieder erkennen, welche Liganden am Eisen und Cobalt gebunden sind. Dazu deutet das Pseudotriplett der  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden durch seine chemische Verschiebung auf eine  $\text{CoP}_2$ -Einheit ohne Metall-Metall-Bindung hin, ebenso wie das  $\text{PMe}_3$ -Signal typisch zu einer  $\text{PFe}$ -Einheit ohne Metall-Metall-Bindung gehört. Weiterhin zeigen die Signale der beiden  $\text{AsMe}_2$ -Brücken durch ihre chemische Verschiebung das Fehlen von Metall-Metall-Bindungen an, und an ihrer Aufspaltung zum Dublett bzw. Triplett erkennt man ihre Bindung an die  $\text{PFe}$ - bzw.  $\text{CoP}_2$ -Einheit. FD-Massenspektrum und unabhängige Synthese vervollständigten hier den Strukturbeweis.

Die einzigen Informationen, die den IR-Spektren der Komplexe **1–51** im CO-Bereich (Tab. 2) sofort zu entnehmen sind, sind das Auftreten der  $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten in den Typen **B, F, J** und **N** und das Vorliegen der CO-Brücken in den Typen **G** und **L**. Bei den anderen Substanzen erlaubten erst zahlreiche Vergleiche eine einigermaßen widerspruchsfreie Zuordnung der Banden, wie sie in der Tabelle angegeben ist. Im Gegensatz zu den NMR-Spektren, die in der Regel direkt interpretierbar sind, lassen die IR-Spektren erst nach längerer Übung die einzelnen phosphorsubstituierten Carbonylmalleinheiten erkennen. Da Konsistenz das wesentliche Argument der Zuordnung war, wird hier auf eine Diskussionsdiskussion verzichtet. Zwei Phänomene der Metall-Carbonyl-Chemie treten jedoch deutlich zutage. Das ist einmal das Absinken aller CO-Valenzschwingungsbanden mit zunehmender Donorsubstitution, das sich auch auf der Seite des jeweils anderen Metallatoms zeigt. Und zum anderen treten regelmäßig mehr CO-Banden auf als CO-Gruppen im Molekül sind, was mit den zahlreichen Anordnungsmöglichkeiten der Liganden an den einzelnen Metallatomen erklärt werden muß.

## Diskussion

Die hier beobachtete wiederholbare Öffnung der Fe–Co-Bindung durch Addition von Donorliganden am Cobaltatom kann als starkes chemisches Argument dafür gewertet werden, daß von den beiden Formulierungsmöglichkeiten<sup>3,12</sup> für **2** diejenige mit der Donor-Akzeptor Fe → Co-Bindung (**2a**) gegenüber der anderen (**2b**) zu bevorzugen ist. Denn in all diesen Reaktionen wird der schlechte Donor Fe durch einen besseren Donor ersetzt. In dem gleichen Sinne kann erklärt werden, daß die Komplexe der Typen **B, F** und **J** leichter eine neue Fe–Co-Bindung bilden als die dazu isomeren Komplexe der Typen **A, E** und **I**, denn in den ersteren ist das Eisen durch den zusätzlichen Donor elektronenreicher. Ganz analog zeigt die unterschiedliche Reaktivität von **28** und **29**, daß mit dem besseren Donor  $\text{PMe}_3$  am Eisen eine stärkere Metall-Metall-Bindung



resultiert. Und die Isomerisierungsneigung der Komplextypen C, G und L entspricht ebenfalls dem Bedürfnis, für die Fe → Co-Bindung das Eisenatom elektronenreicher und das Cobaltatom elektronenärmer zu machen.

Alle hier beschriebenen Komplexe mit Metall-Metall-Bindung gehören zu neuen Strukturtypen, während sich diejenigen ohne Metall-Metall-Bindung als Analoga der einfachen Verbindungen  $\text{LFe}(\text{CO})_4$ ,  $\text{L}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  und  $\text{L}_3\text{Fe}(\text{CO})_2$  bzw.  $(\text{CO})_4\text{CoX}$ ,  $\text{L}(\text{CO})_3\text{CoX}$ ,  $\text{L}_2(\text{CO})_2\text{CoX}$  und  $\text{L}_3(\text{CO})\text{CoX}$ <sup>13)</sup> klassifizieren lassen. Die Anhäufung von Elektronendichte dürfte der Grund dafür sein, daß neben einer Metall-Metall-Bindung nur maximal drei Donorliganden gebunden werden können (Typen K, L und M) und daß die Komplexe vom Typ N und O nicht mehr unter CO-Abspaltung aggregieren. Dem entspricht, daß auch einfache Verbindungen dieser Art wie  $\text{L}_2(\text{CO})_2\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_2\text{L}_2$  oder  $\text{L}_2(\text{CO})_3\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_3\text{L}_2$ <sup>14)</sup> nicht existieren und daß stark mit Donorliganden beladene Zweikernkomplexe zur radikalischen Spaltung der Metall-Metall-Bindung neigen<sup>15-17)</sup>.

Auch diejenigen Komplexe der Typen I bis O, die im Rahmen dieser Arbeit nicht erhalten werden konnten, würden sehr elektronenreich sein. Es fehlen normalerweise die Vertreter, die besonders viele von den stärkeren Donorliganden  $\text{PMe}_3$  enthalten würden. Zwar gilt, daß das stärkere Nucleophil  $\text{PMe}_3$  schneller die Metall-Metall-Bindung öffnet, eine Reaktion, die mit einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung nach einem assoziativen Mechanismus verläuft<sup>18)</sup>. Doch der Elektronenreichtum der entstehenden Komplexe führt auch dazu, daß aus Typ N und O bevorzugt  $\text{PMe}_3$  wieder abgespalten wird (s. o.). Hier wird wieder ein bekanntes Prinzip der Metallcarbonyl-Chemie deutlich, nämlich daß nur unter besonderen Bedingungen mehr als die Hälfte aller Carbonylliganden durch Donoren zu ersetzen ist. Während bei den hier beschriebenen Verbindungen die IR-Spektren deutlich die Zunahme der Elektronendichte mit zunehmendem Substitutionsgrad anzeigen, gilt für die NMR-Spektren eher das Umgekehrte. Je mehr Donoren vorhanden sind, desto tiefer liegen fast alle NMR-Signale der Verbindungen.

Die Isomerisierung der Komplexe, die jeweils einen Phosphanliganden vom Cobalt zum Eisen wandern läßt, dürfte auch auf dem Bestreben beruhen, ungünstige Elektronendichteverteilungen auszugleichen. Die jeweils am Cobalt addierten neuen Liganden erzeugen auf dessen Seite eine einseitige Ladungsanhäufung. Stattdessen ist aber im Sinne der durch **2a** gegebenen Bindungsbeschreibung eher eine Ladungsanhäufung am Eisen begünstigt. Die leicht verlaufenden Isomerisierungen C → D, G → H und L → M sind normal zu erklären, da Mehrkernkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen allgemein eine hohe Neigung zur Fluktuation haben<sup>19)</sup>. Schwieriger zu verstehen ist der Austausch von CO- und Phosphanliganden zwischen den nicht miteinander verknüpften Metallatomen der Typen E und I. Wie die Umwandlung **42** → **48** lehrt, muß hier jedoch eventuell vor dem Ligandenaustausch eine Phosphanabspaltung angenommen werden. Diese liefert einen Komplex mit Metall-Metall-Bindung, der leicht isomerisieren und anschließend das abgespaltene Phosphan wieder addieren kann. Dafür spricht, daß drastischere Reaktionsbedingungen erforderlich sind. Möglicherweise hängt auch die bei der Isomerisierung **17** → **21** beobachtete Inhibierung durch  $\text{P}(\text{OMe})_3$  damit zusammen, denn in Gegenwart dieses Ligand-Überschusses ist naturgemäß die Existenz eines Metall-Metall-verknüpften Komplexes vom Typ C wenig wahrscheinlich. Ein simples mechanistisches Konzept, das alle Arten der Isomerisierung, z. B. auch die Umwandlungen

zu **28** und **29** und das Ausbleiben der Isomerisierung beim Typ K erfaßt, scheint uns jedoch nicht zu existieren.

Die CO-Brücken in den Komplexen G und L demonstrieren ein besonderes Ladungsungleichgewicht in diesen Fällen. Denn bei G stehen nur auf Seiten des Cobalts zwei Donorliganden und bei **42**, dem einzigen Beispiel für L, stehen zwei  $\text{PMe}_3$ -Liganden am Cobalt einem  $\text{P(OMe)}_3$ -Liganden am Eisen gegenüber. Das Einschwenken einer CO-Gruppe vom Eisen in die Brückenposition gibt dem Cobaltatom Gelegenheit, Elektronendichte abzuleiten<sup>20</sup>). Gleichzeitig und im gleichen Sinne wird dadurch eine Bindungsformulierung ohne Donor-Akzeptor-Fe-Co-Bindung erforderlich. Die CO-Brücke kann auch als der halbe Weg einer Isomerisierung bezeichnet werden. Denn da einer der gängigsten Wege eines Fluktuationsprozesses die paarweise Ligandenbewegung ist<sup>19</sup>), muß jetzt nur noch ein Phosphanligand sich der CO-Gruppe entgegenbewegen.

Bei allen Umwandlungen  $2 \rightarrow C$ ,  $C \rightarrow G$ ,  $D \rightarrow H$  und  $H \rightarrow K$  oder L wird eine CO-Gruppe durch einen Donorliganden ersetzt. Diese Substitution verläuft aber nicht bei intaktem Molekülgerüst, sondern stufenweise unter Öffnung und Schließung einer Metall-Metall-Bindung. Ein Reaktionsverlauf dieser Art konnte bisher nur aus kinetischen Untersuchungen von Substitutionen an Mehrkernkomplexen geschlossen werden<sup>21</sup>). Hier tritt er dagegen stöchiometrisch und wiederholbar auf. Da der Ligandensubstitution als Aktivierungsschritt von katalytischen Prozessen so enorme Bedeutung zukommt, ist hiermit ein neuer Weg der Katalyse durch Mehrkernkomplexe erkennbar geworden. Und da manche als Katalysatoren verwendete Organometall-Cluster sehr leicht durch Nucleophile abgebaut werden<sup>13, 22</sup>), muß bei ihnen auch die Öffnung von Metall-Metall-Bindungen durch ihre Substrate angenommen werden. Öffnung und Schließung von Metall-Metall-Bindungen ist damit ein Grundmuster katalytischer Zyklen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durch Zufall aufgefundenen Komplexe **15** und **23** mit kettenförmiger Anordnung von Metall- und P- bzw. As-Atomen eröffnen neue Perspektiven, da sie auch gezielt zugänglich sind<sup>10</sup>). Einmal zeigen sie, daß sich die Metall-Metall-Bindungen in basenverbrückten Zweikernkomplexen auch durch metallorganische Lewis-Basen öffnen lassen, wodurch zahlreiche neue Synthesen möglich werden. Zum anderen deuten sie an, daß sich auch Mehrkernkomplexe gezielt herstellen lassen, in denen mehr als zwei oder drei Metallatome über Brückenatome aneinandergereiht sind. Solche Verbindungen, die eine Entwicklung auf Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Polymere einleiten, sollten interessante physikalische Eigenschaften haben.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. K. Steinbach, Universität Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Universität Erlangen, für die sorgfältige Aufnahme der Massenspektren. Die *NATO* förderte die Kooperation mit Prof. Dr. A. J. Poë, University of Toronto, durch ein Reisestipendium.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Luftausschluß in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Zu Photolysen diente ein Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150-Z3. Ausgangsmaterialien wurden gekauft bzw. nach den genannten Literaturangaben gewonnen. Die Angaben über die Luftstabilität der Produkte wurden durch IR-spektroskopische Verfolgung ihrer Zersetzung im festen Zustand erhalten.

Die quantitativen Daten zur Darstellung von Komplexen ohne Metall-Metall-Bindung sind in Tab. 3 zusammengestellt, diejenigen der Komplexe mit Metall-Metall-Bindung in Tab. 4. Namen, Eigenschaften und Analysendaten finden sich entsprechend in Tab. 5 und 6. Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung erfolgten nach verschiedenen Methoden, die im folgenden und in den Tabellen durch Großbuchstaben gekennzeichnet sind:

A: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 20 ml Hexan extrahiert, der Extrakt auf 3 ml eingengt und bei  $-30^{\circ}\text{C}$  der Kristallisation überlassen. Nach 12 h wurde rasch filtriert bzw. dekantiert, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

B: Nach beendeter Reaktion (NMR-Kontrolle) wurde die Lösung i. Vak. auf 10% des ursprünglichen Volumens eingengt. Bei Benzol oder Benzol/Hexan-Gemischen als Lösungsmittel wurden danach 1–5 ml Hexan zugesetzt. In allen Fällen wurde nach erfolgter Kristallisation die Mutterlauge verworfen und das Produkt mehrmals mit wenig kaltem Hexan gewaschen.

C: Die Reaktion wurde nur im NMR-Maßstab durchgeführt, auf eine Isolierung des Produktes wurde verzichtet. Ausbeuten sind geschätzt, so daß eine Angabe in g nicht sinnvoll erschien.

D: Der Komplex ist in Lösung nur bei großem Überschuß von  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$  beständig; deshalb wurde eine gesättigte Lösung der Ausgangsverbindung eingesetzt, das ausgefallene Produkt von der Mutterlauge getrennt und mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Lagerung im festen Zustand ist nur unterhalb  $-40^{\circ}\text{C}$  möglich.

E: Die Reaktion verläuft unter CO-Abspaltung, sie wurde deshalb bei einem Druck  $< 100$  Torr durchgeführt, was eine Verkürzung der Reaktionszeit auf  $\frac{1}{3} - \frac{1}{6}$  der bei Normaldruck benötigten Dauer erlaubte. Nach Beendigung der Reaktion (NMR-Kontrolle) wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit wenig Hexan versetzt und bei einer Temperatur  $< 0^{\circ}\text{C}$  der Kristallisation überlassen. Anschließend wurde filtriert bzw. dekantiert, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

F: Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, das Produkt mit wenig Hexan in der Kälte kristallisiert und nach Verwerfen der Mutterlauge mit wenig kaltem Hexan gewaschen.

G: Bei der Reaktion wurde ein Produktgemisch erhalten und mit Benzol als Elutionsmittel über eine  $2 \times 50$  cm Kieselgelsäule chromatographisch getrennt. Nähere Einzelheiten sind nachfolgend beschrieben.

a) Bei der Darstellung von **20** aus **7** wurde NMR-spektroskopisch ein Gemisch mit 80% **20** und 8% **23** gefunden. Die chromatographische Trennung erbrachte folgende Substanzen: Aus der ersten, roten Fraktion eine geringe Menge  $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{CH}_3)_3$ , die verworfen wurde. Aus der zweiten, dunkelroten Fraktion 0.69 g (75%) **20**; aus der dritten, rotbraunen Fraktion (Benzol/THF 1:1) 0.07 g (5%) **23**.

b) Bei der Darstellung von **23** aus **7** fiel ein Gemisch mit 30% **23** und 30% **20** an (NMR-spektroskopisch). Erhalten wurden nach chromatographischer Trennung: Aus der ersten, roten Fraktion 0.08 g (13%)  $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{CH}_3)_3$ ; aus der zweiten, dunkelroten Fraktion 0.34 g (23%) **20**; aus der dritten, orangeroten Fraktion eine minimale Menge eines nicht identifizierbaren Komplexes (NMR-Spektrum ähnlich wie bei **23**); aus der vierten, dunkelbraunen Fraktion (Benzol/THF 1:1) 0.53 g (23%) **23**.

c) Bei der Darstellung von **28** aus **25** zeigte das Produktgemisch eine Zusammensetzung aus 30% **28** und 70% **29** (NMR-spektroskopisch). Die chromatographische Aufarbeitung lieferte: Aus der ersten, roten Fraktion 0.18 g (25%) **28**; aus der zweiten, roten Fraktion 0.43 g (62%) **29**.

Tab. 3. Darstellung der Komplexe ohne Fe – Co-Bindung

Komplex	Ausgangs- verbindung		Reagens	g mmol		Lösungs- mittel <sup>a)</sup>	ml	Reaktions- -Temp. -Dauer		Vari- ante	Ausb.		
	g	mmol		g	mmol			(°C)	(h)		g	%	
<b>9</b>	<b>13</b>	0.46	1.29	KCo(CO) <sub>4</sub>	0.35	1.66	E	50	0	0.5	A	0.38	59
<b>10</b>	<b>14</b>	0.98	2.43	KCo(CO) <sub>4</sub>	0.60	2.86	E	50	0	0.5	A	0.76	58
<b>16</b>	<b>5</b>	1.00	2.16	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.16	2.11	H	25	25	0.5	B	1.03	88
<b>17</b>	<b>5</b>	0.20	0.43	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.21	1.69	H	10	0	0.5	B	0.21	81
<b>17</b>	<b>6</b>	0.25	0.49	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.16	2.11	B	8	25	0.3	B	0.23	80
<b>18</b>	<b>6</b>	1.20	2.34	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.11	0.85	H	35	25	2.0	B	1.30	87
<b>19</b>	<b>7</b>	0.22	0.47	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.08	1.00	H	10	25	1.0	B	0.23	91
<b>19</b>	<b>16</b>	0.30	0.56				B	5	80	3.0	B	0.24	80
<b>20</b>	<b>7</b>	0.73	1.57	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.48	20.00	B	10	65	3.0	G	0.69	75
<b>20</b>	<b>17</b>	0.02	0.03				B	1	80	5.0	C		20
<b>20</b>	<b>23</b>	0.04	0.04				B	1	65	30.0	C		35
<b>21</b>	<b>8</b>	0.18	0.35	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.08	1.00	H	12	25	1.0	B	0.19	92
<b>21</b>	<b>17</b>	0.02	0.03				B	1	80	48.0	C		75
<b>22</b>	<b>8</b>	0.17	0.33	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.53	4.20	B	7	25	16.0	B	0.18	84
<b>22</b>	<b>18</b>	0.34	0.53				B	20	75	12.0	B	0.29	84
<b>23</b>	<b>7</b>	1.15	2.48	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.32	2.54	B	35	25	40.0 <sup>b)</sup>	G	0.35	23
<b>31</b>	<b>25</b>	0.10	0.18	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.21	1.69	B	5	18	2.0	B	0.10	82
<b>31</b>	<b>26</b>	0.15	0.25	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.08	1.00	B/H <sup>d)</sup>	8	4	120.0	B	0.15	86
<b>32</b>	<b>24</b>	0.13	0.25	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.08	1.00	B	10	25	16.0	B	0.13	87
<b>32</b>	<b>27</b>	0.49	0.96	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.16	2.11	B/H <sup>d)</sup>	20	0	2.0	B	0.52	92
<b>33</b>	<b>24</b>	0.15	0.29	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.11	0.85	H	10	25	0.5	B	0.10	53
<b>33</b>	<b>27</b>	0.40	0.78	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.16	9.31	H	25	25	3.0	B	0.44	89
<b>33</b>	<b>28</b>	0.21	0.38	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.16	2.11	H	15	25	12.0	B	0.21	88
<b>34</b>	<b>28</b>	0.14	0.25	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.11	0.85	H	8	25	12.0	B	0.12	70
<b>35</b>	<b>25</b>	0.19	0.34	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.08	1.00	B/H <sup>e)</sup>	5	0	1.0	B	0.16	74
<b>35</b>	<b>29</b>	0.10	0.18	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.08	1.00	B/H <sup>f)</sup>	5	25	<0.1	B	0.11	97
<b>36</b>	<b>29</b>	0.12	0.21	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.11	0.85	B/H <sup>g)</sup>	10	25	<0.1	B	0.11	78
<b>36</b>	<b>30</b>	0.15	0.25	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.08	1.00	H	30	25	0.3	B	0.14	83
<b>36</b>	<b>31</b>	0.32	0.47				B	12	45	24.0	B	0.28	88
<b>37</b>	<b>30</b>	0.19	0.31	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.11	0.85	H	7	25	2.0	B	0.18	79
<b>44</b>	<b>38</b>	0.37	0.61	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.24	3.16	H	10	-10	3.0	D	0.29	70
<b>45</b>	<b>38</b>	0.48	0.79	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.32	2.54	H	10	0	1.0	B	0.45	78
<b>45</b>	<b>39</b>	0.02	0.03	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.05	0.66	B	1	25	5.0	B	0.01	54
<b>46</b>	<b>39</b>	0.31	0.47	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.10	16.90	H	15	4	24.0	B	0.32	87
<b>47</b>	<b>40</b>	0.19	0.29	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.12	1.58	H	5	0	3.0	D	0.13	62
<b>47</b>	<b>42</b>	0.02	0.03	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.02	0.17	B	1	25	<0.2	C D		5 <sup>c)</sup>
<b>48</b>	<b>40</b>	0.02	0.03	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.11	0.85	B	1	25	4.0	B	0.01	55
<b>48</b>	<b>41</b>	0.27	0.38	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.20	2.63	H	8	0	3.0	B	0.26	87
<b>48</b>	<b>42</b>	0.02	0.03	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.02	0.17	B	1	25	1.5	C		75
<b>49</b>	<b>41</b>	0.24	0.34	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.58	12.74	H	8	25	24.0	B	0.24	85
<b>50</b>	<b>42</b>	0.14	0.23	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.16	2.11	B/H <sup>h)</sup>	5	-10	0.3	D	0.08	51
<b>50</b>	<b>43</b>	0.14	0.23	P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.32	4.22	B	1	25	2.0	D	0.11	69
<b>51</b>	<b>43</b>	0.12	0.20	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.80	14.52	H	20	25	4.0	B	0.09	62

<sup>a)</sup> B = Benzol, E = Ether, H = Hexan. – <sup>b)</sup> Reaktion bei 100 Torr. – <sup>c)</sup> Reaktion führt letztlich (über **47** und **40**) zu **48**. – <sup>d)</sup> Benzol/Hexan 3:2. – <sup>e)</sup> 1:1. – <sup>f)</sup> 1:4. – <sup>g)</sup> 1:6. – <sup>h)</sup> 1:3.

Tab. 4. Darstellung der Komplexe mit Fe—Co-Bindung

Komplex	Ausgangs- verbindung		Lösungs- mittel <sup>a)</sup>	Reaktions- -Bed. <sup>b)</sup>		-Zeit (h)	Variante	Ausb.		
	g	mmol		-Temp. (°C)	-Temp. (°C)			g	%	
5	3	3.20	6.50	B 70	+	5	6.0	E	2.10	70
6	4	0.83	1.54	B 70	+	5	6.0	E	0.49	62
7	5	0.20	0.43	B 5	-	60	10.0	F	0.11	55
7	9	0.24	0.50	B 10	-	25	12.0	E	0.12	52
7	9	0.03	0.06	B 1	+	5	1.0	C E		95
8	6	0.03	0.06	B 1	-	52	9.0	C		40
8	10	0.41	0.76	B 10	-	40	14.0	E	0.23	59
8	10	0.03	0.06	B 1	+	5	1.5	C E		95
24	16	0.70	1.30	B 70	+	5	0.5	E	0.35	53
25	17	2.10	3.57	B/H <sup>c)</sup> 70	+	-20	2.0	E	1.60	76
26	18	1.10	1.73	B/H <sup>d)</sup> 70	+	-20	1.0	E	0.80	76
27	19	0.74	1.37	B 70	+	5	1.5	E	0.51	73
27	24	0.30	0.58	B 15	-	45	8.0	F	0.18	60
28	20	0.40	0.68	B 70	+	5	3.0	E	0.22	58
28	25	0.71	1.24	B 10	-	50	3.0	G	0.18	25
28	29	0.03	0.05	B 1	-	80	8.0	C		35
29	21	0.03	0.05	B 1	+	5	1.0	C		95
29	25	0.13	0.23	B 10	-	17	12.0	F	0.11	86
29	28	0.03	0.05	B 1	-	80	15.0	C		45
30	22	0.03	0.04	B 1	+	5	5.0	C E		85
30	26	0.40	0.65	B 10	-	25	20.0	F	0.32	81
38	33	0.62	0.98	B 70	+	5	1.5	E	0.50	84
39	34	0.55	0.80	B/H <sup>c)</sup> 70	+	-20	2.5	E	0.45	85
40	36	0.60	0.88	B 70	+	5	1.0	E	0.40	70
41	37	0.60	0.82	B 70	+	5	1.0	E	0.32	55
42	35	0.47	0.74	B/H <sup>c)</sup> 70	+	-20	0.5	E	0.51	69
43	42	0.56	0.92	B 15	-	40	24.0	F	0.48	86

<sup>a)</sup> B = Benzol, H = Hexan. — <sup>b)</sup> Reaktionsbedingung: + = photochemisch, - = thermisch.

<sup>c)</sup> Benzol/Hexan 1:2. — <sup>d)</sup> 1:1.

Die Darstellung einiger Komplexe, die sich nicht tabellarisch erfassen lassen, wird gesondert beschrieben:

*Tricarbonyl[(dimethylamino)dimethylarsan](trimethylphosphan)eisen (11)*: Die Lösung von 7.00 g (28.7 mmol)  $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{CH}_3)_3$  in 70 ml Benzol wurde mit 10 ml (11.8 g, 79.2 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$  versetzt und 10 h bei 5 °C und 90 Torr bestrahlt. Dann wurde filtriert, i. Vak. zur Trockne eingengt und der ölige Rückstand durch fraktionierte Sublimation gereinigt. Bei  $10^{-3}$  Torr wurden erhalten: 1. Fraktion: gelb, 30–70 °C, 0.70 g (10%) nichtumgesetztes  $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{CH}_3)_3$ . 2. Fraktion: gelborange, 70–90 °C, 8.45 g (81%) luftempfindliches **11** vom Schmp. 93–96 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{AsFeNO}_3\text{P}$  (365.0) Ber. C 32.90 H 5.80 N 3.84 Gef. C 33.04 H 6.00 N 3.60

*Tricarbonyl[(dimethylamino)dimethylarsan](trimethoxyphosphan)eisen (12<sup>5)</sup>)*: Wie **11** aus 5.8 g (19.6 mmol)  $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{OCH}_3)_3$  und 10 ml (11.8 g, 79.2 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{AsN}(\text{CH}_3)_2$ . Fraktionierte Sublimation ( $10^{-3}$  Torr) erbrachte bei 50–120 °C 0.41 g (7%) unverbrauchtes  $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{OCH}_3)_3$  und bei 120–135 °C 6.07 g (74%) gelboranges, luftempfindliches **12** vom Schmp. 59–61 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{AsFeNO}_6\text{P}$  (413.0) Ber. C 29.08 H 5.13 N 3.39 Gef. C 28.68 H 5.35 N 2.97

Tab. 5. Charakterisierung der Komplexe ohne Fe - Co-Bindung

	Name	Farbe	Luftstabilität <sup>a)</sup>	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C	H	Fe
9	Tricarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(tetracarbonyl)cobalt)(trimethylphosphan)eisen	schwarzgrün	-	64-67 (Zers.)	$C_{12}H_{15}AsCoFeO_7P$ (491.9)	Ber. 29.30 Gef. 29.36	3.07 3.21	11.35 11.19
10	Tricarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(tetracarbonyl)cobalt)(trimethoxyphosphan)eisen	schwarzgrün	-	57-59 (Zers.)	$C_{12}H_{15}AsCoFeO_{10}P$ (539.9)	Ber. 26.69 Gef. 26.68	2.80 2.79	10.34 10.50
16	Tetracarbonyl[dicarbonylbis-(trimethylphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)eisen	dunkelrot	$\pm$	112	$C_{14}H_{24}AsCoFeO_9P_2$ (540.0)	Ber. 31.14 Gef. 31.04	4.48 4.61	10.34 10.04
17	Tetracarbonyl[dicarbonyl(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)eisen	gelbbraun	$\pm$	94-97	$C_{14}H_{24}AsCoFeO_9P_2$ (588.0)	Ber. 28.60 Gef. 28.67	4.11 4.30	9.49 9.29
18	Tetracarbonyl[dicarbonylbis-(trimethoxyphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)eisen	rotbraun	$\pm$	72-74	$C_{14}H_{24}AsCoFeO_{12}P_2$ (636.0)	Ber. 26.44 Gef. 26.59	3.80 3.90	8.78 8.60
19	Tricarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(trimethylphosphan)cobalt](trimethylphosphan)eisen	dunkelbraun	-	135-138	$C_{14}H_{24}AsCoFeO_6P_2$ (540.0)	Ber. 31.41 Gef. 31.28	4.48 4.42	10.34 10.56
20	Tricarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(trimethoxyphosphan)cobalt](trimethylphosphan)eisen	dunkelrot	$\pm$	96-99	$C_{14}H_{24}AsCoFeO_9P_2$ (588.0)	Ber. 28.60 Gef. 28.54	4.11 4.26	9.49 9.79
21	Tricarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(trimethylphosphan)cobalt](trimethylphosphan)eisen	orangerot	+	127-129	$C_{14}H_{24}AsCoFeO_9P_2$ (588.0)	Ber. 28.60 Gef. 28.50	4.11 4.11	9.49 9.63
22	Tricarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(trimethoxyphosphan)cobalt](trimethoxyphosphan)eisen	rotbraun	$\pm$	46-47	$C_{14}H_{24}AsCoFeO_{12}P_2$ (636.0)	Ber. 26.44 Gef. 26.80	3.80 3.95	8.78 8.99

Tab. 5 (Fortsetzung)

	Name	Farbe	Luft- stabilität <sup>a)</sup>	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H Fe
23	Tricarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)- {tricarbonyl[dicarbonyl-bis- (trimethoxyphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)cobalt]- (trimethylphosphan)eisen	dunkelrotbraun	+	89–93	$C_{31}H_{39}As_2Co_2FeO_{14}P_3$ (932.0)	Ber. 27.06 4.22 5.99 Gef. 27.36 4.37 5.63
31	Tetracarbonyl{carbonylbis(trimethoxy- phosphan)(trimethylphosphan)- cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)eisen	rot	+	82–84	$C_{16}H_{33}AsCoFeO_{11}P_3$ (684.1)	Ber. 28.09 4.86 8.16 Gef. 28.10 4.97 8.22
32	Tricarbonyl{dicarbonylbis(trimethyl- phosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)- (trimethylphosphan)eisen	braun	–	90–92	$C_{16}H_{33}AsCoFeO_5P_3$ (588.1)	Ber. 32.68 5.66 9.50 Gef. 32.20 5.81 9.91
33	Tricarbonyl{dicarbonyl(trimethoxy- phosphan)(trimethylphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)- (trimethylphosphan)eisen	dunkelrot	–	99–102	$C_{16}H_{33}AsCoFeO_8P_3$ (636.1)	Ber. 30.21 5.23 8.78 Gef. 29.77 5.36 8.91
34	Tricarbonyl{dicarbonylbis(trimethoxy- phosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)- (trimethylphosphan)eisen	rotbraun	–	103–105	$C_{16}H_{33}AsCoFeO_{11}P_3$ (684.1)	Ber. 28.09 4.86 8.16 Gef. 28.08 4.99 8.37
35	Tricarbonyl{dicarbonylbis(trimethyl- phosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)- (trimethoxyphosphan)eisen	hellrot	+	100–102	$C_{16}H_{33}AsCoFeO_8P_3$ (636.1)	Ber. 30.21 5.23 8.78 Gef. 30.35 5.29 8.92
36	Tricarbonyl{dicarbonyl(trimethoxy- phosphan)(trimethylphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)(trimethoxy- phosphan)eisen	orangerot	+	105–108	$C_{16}H_{33}AsCoFeO_{11}P_3$ (684.1)	Ber. 28.09 4.86 8.16 Gef. 28.19 5.04 8.40
37	Tricarbonyl{dicarbonylbis(trimethoxy- phosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)- (trimethoxyphosphan)eisen	orangerot	±	68–70	$C_{16}H_{33}AsCoFeO_{14}P_3$ (732.1)	Ber. 26.25 4.54 7.63 Gef. 26.14 4.60 7.58

Tab. 5 (Fortsetzung)

	Name	Farbe	Luftstabilität <sup>a)</sup>	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C	H	Fe
44	Tricarbonyl[[carbonyl(trimethoxyphosphan)bis(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-(trimethylphosphan)eisen	orangerot	—	84–87	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> AsCoFeO <sub>7</sub> P <sub>4</sub> (684.1)	Ber. 31.60 Gef. 31.37	6.19 6.31	8.15 7.78
45	Tricarbonyl[[carbonylbis(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-(trimethylphosphan)eisen	rotbraun	—	93–96	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> AsCoFeO <sub>10</sub> P <sub>4</sub> (732.1)	Ber. 29.53 Gef. 29.65	5.78 5.84	7.63 7.98
46	Tricarbonyl[[carbonyltris(trimethoxyphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-(trimethylphosphan)eisen	rot	—	79–82	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> AsCoFeO <sub>13</sub> P <sub>4</sub> (780.1)	Ber. 27.71 Gef. 27.57	5.43 5.30	7.16 7.13
47	Tricarbonyl[[carbonyl(trimethoxyphosphan)bis(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-(trimethoxyphosphan)eisen	gelbbraun	—	81–83	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> AsCoFeO <sub>10</sub> P <sub>4</sub> (732.1)	Ber. 29.53 Gef. 29.85	5.78 5.90	7.63 7.33
48	Tricarbonyl[[carbonylbis(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-(trimethoxyphosphan)eisen	dunkelrot	—	100–102	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> AsCoFeO <sub>13</sub> P <sub>4</sub> (780.1)	Ber. 27.71 Gef. 27.80	5.43 5.54	7.16 7.21
49	Tricarbonyl[[carbonyltris(trimethoxyphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-(trimethoxyphosphan)eisen	orangerot	—	96–100	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> AsCoFeO <sub>16</sub> P <sub>4</sub> (828.1)	Ber. 26.11 Gef. 26.34	5.11 5.33	6.74 6.89
50	Dicarbonyl[[dicarbonylbis(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-(trimethoxyphosphan)eisen	rotbraun	—	73–76	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> AsCoFeO <sub>7</sub> P <sub>4</sub> (684.1)	Ber. 31.60 Gef. 31.35	6.19 6.05	8.15 8.66
51	Dicarbonyl[[dicarbonyl(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-(trimethoxyphosphan)eisen	braun	—	84–87	C <sub>18</sub> H <sub>42</sub> AsCoFeO <sub>10</sub> P <sub>4</sub> (732.1)	Ber. 29.53 Gef. 29.38	5.78 5.87	7.63 7.89

<sup>a)</sup> Luftbeständigkeit: + = luftstabil, ± = mäßig, — = nicht luftbeständig.

Tab. 6. Charakterisierung der Komplexe mit Fe—Co-Bindung

	Name	Farbe	Luft- stabilität <sup>a)</sup>	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H Fe
5	Tetracarbonyl[dicarbonyl(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-eisen(Fe—Co)	dunkelrot	—	21—24	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> AsCoFeO <sub>6</sub> P (463.9)	Ber. 28.48 3.26 12.04 Gef. 28.57 3.35 11.93
6	Tetracarbonyl[dicarbonyl(trimethoxyphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)eisen(Fe—Co)	dunkelrot	—	25—27	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> AsCoFeO <sub>9</sub> P (511.9)	Ber. 25.81 2.95 10.91 Gef. 25.82 2.92 11.03
7	Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)-[tricarbonylcobalt](trimethylphosphan)eisen(Fe—Co)	braun	+	37—40	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> AsCoFeO <sub>6</sub> P (463.9)	Ber. 28.48 3.26 12.04 Gef. 28.67 3.31 11.86
8	Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)-[tricarbonylcobalt](trimethoxyphosphan)eisen(Fe—Co)	rot	—	75—76	C <sub>11</sub> H <sub>15</sub> AsCoFeO <sub>9</sub> P (511.9)	Ber. 25.81 2.95 10.91 Gef. 26.00 2.99 11.09
24	μ-Carbonyl-tricarbonyl[carbonylbis-(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)eisen(Fe—Co)	braun	+	79—80	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> AsCoFeO <sub>5</sub> P <sub>2</sub> (512.0)	Ber. 30.49 4.73 10.91 Gef. 30.37 4.86 11.23
25	μ-Carbonyl-tricarbonyl[carbonyl-(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)eisen(Fe—Co)	rotbraun	—	70—72	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> AsCoFeO <sub>8</sub> P <sub>2</sub> (560.0)	Ber. 27.88 4.32 9.97 Gef. 27.81 4.36 9.99
26	μ-Carbonyl-tricarbonyl[carbonylbis-(trimethoxyphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)eisen(Fe—Co)	rot	—	63—65	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> AsCoFeO <sub>11</sub> P <sub>2</sub> (608.0)	Ber. 25.68 3.98 9.19 Gef. 25.62 4.07 9.26
27	Tricarbonyl[dicarbonyl(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-[trimethylphosphan]eisen(Fe—Co)	dunkelbraun	—	73—76	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> AsCoFeO <sub>5</sub> P <sub>2</sub> (512.0)	Ber. 30.49 4.73 10.91 Gef. 30.27 4.87 10.99
28	Tricarbonyl[dicarbonyl(trimethoxyphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-[trimethylphosphan]eisen(Fe—Co)	dunkelrot	—	70—71	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> AsCoFeO <sub>8</sub> P <sub>2</sub> (560.0)	Ber. 27.88 4.32 9.97 Gef. 27.84 4.41 10.06
29	Tricarbonyl[dicarbonyl(trimethylphosphan)cobalt]-μ-(dimethylarsenido)-[trimethoxyphosphan]eisen(Fe—Co)	rot	—	110—112	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> AsCoFeO <sub>8</sub> P <sub>2</sub> (560.0)	Ber. 27.88 4.32 9.97 Gef. 27.95 4.45 10.31

Tab. 6 (Fortsetzung)

Name	Farbe	Luftstabilität <sup>a)</sup>	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C	Analyse H	Analyse Fe
30 Tricarbonyl[dicarbonyl(trimethoxyphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(trimethoxyphosphan)eisen (Fe-Co)	dunkelrot	-	25-29	$C_{11}H_{24}AsCoFeO_{11}P_2$ (608.0)	Ber. 25.68 Gef. 25.60	3.98 4.04	9.19 9.35
38 Tricarbonyl[carbonyl(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(trimethylphosphan)eisen (Fe-Co)	dunkelrot	+	Öl	$C_{15}H_{33}AsCoFeO_7P_3$ (608.1)	Ber. 29.63 Gef. 29.56	5.47 5.53	9.18 9.31
39 Tricarbonyl[carbonylbis(trimethoxyphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(trimethylphosphan)eisen (Fe-Co)	dunkelrot	-	Öl	$C_{15}H_{33}AsCoFeO_{10}P_3$ (656.0)	Ber. 27.46 Gef. 27.83	5.07 4.90	8.51 8.13
40 Tricarbonyl[carbonyl(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)-(trimethoxyphosphan)eisen (Fe-Co)	dunkelrot	-	Öl	$C_{15}H_{33}AsCoFeO_{10}P_3$ (656.0)	Ber. 27.46 Gef. 26.93	5.07 5.06	8.51 8.11
41 Tricarbonyl[carbonylbis(trimethoxyphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)(trimethoxyphosphan)eisen (Fe-Co)	rotbraun	$\pm$	Öl	$C_{15}H_{33}AsCoFeO_{13}P_3$ (704.0)	Ber. 25.59 Gef. 26.28	4.73 4.69	7.93 7.60
42 $\mu$ -Carbonyl-dicarbonyl[carbonylbis(trimethylphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)(trimethoxyphosphan)eisen (Fe-Co)	rot	-	92-94	$C_{15}H_{33}AsCoFeO_7P_3$ (608.1)	Ber. 29.63 Gef. 29.63	5.47 5.41	9.18 9.05
43 Dicarbonyl[dicarbonyl(trimethylphosphan)cobalt]- $\mu$ -(dimethylarsenido)(trimethoxyphosphan)eisen (Fe-Co)	orangerot	-	101-103	$C_{15}H_{33}AsCoFeO_7P_3$ (608.1)	Ber. 29.63 Gef. 29.39	5.47 5.68	9.18 8.47

<sup>a)</sup> Luftstabilität: + = luftstabil,  $\pm$  = mäßig, - = nicht luftbeständig.

*Tricarbonyl(chlordimethylarsan)(trimethylphosphan)eisen (13)*: Zu 0.47 g (1.29 mmol) **11** in 5 ml Ether wurden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  6 ml 0.6 M etherische HCl getropft. Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch innerhalb 1 h auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt, und dann wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde einmal mit 5 und zweimal mit 2.5 ml Hexan extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden zur Trockne eingeengt und das kristalline **13** mit 0.5 ml Hexan gewaschen. Isoliert wurden 0.31 g (67%) gelbe, luftempfindliche Kristalle vom Schmp.  $89-91^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Der Komplex zersetzt sich in Lösung und als Feststoff bei längerer Lagerung.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{AsClFeO}_3\text{P}$  (356.4) Ber. C 26.96 H 4.25 Fe 15.67 Gef. C 26.55 H 4.45 Fe 16.00

*Tricarbonyl(chlordimethylarsan)(trimethoxyphosphan)eisen (14<sup>5</sup>)*: Die Darstellung erfolgte wie vorstehend aus 1.74 g (4.20 mmol) **12** und 20 ml 0.6 M etherischer HCl. Ausb. 1.50 g (88%), rotes luftempfindliches Pulver vom Schmp.  $170^{\circ}\text{C}$  (Zers.), das ebenso empfindlich ist wie **13**.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{AsClFeO}_6\text{P}$  (404.1) Ber. C 23.78 H 3.75 Fe 13.82 Gef. C 23.69 H 3.67 Fe 14.12

$\mu$ -(Tetramethyldiarsan)-bis[tricarbonyl(trimethoxyphosphan)eisen] (**15**): 1.60 g (3.96 mmol) rohes, öliges **14** wurden mit 2 ml Hexan versetzt, 12 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  gehalten, danach 3 h i. Hochvak. getrocknet und weitere 12 h bei  $25^{\circ}\text{C}$  belassen. Beim Öffnen des Kolbens wurde  $\text{Cl}_2$ -Geruch festgestellt; daraufhin wurde aus der kristallinen Masse **14** extrahiert (zweimal 20 ml Hexan) und der Rückstand aus 20 ml Benzol/Hexan (2:1) umkristallisiert. Ausb. 280 mg (20%), orangefarbene, luftbeständige Kristalle vom Schmp.  $132-133^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{Fe}_2\text{O}_{12}\text{P}_2$  (737.9) Ber. C 26.04 H 4.10 Fe 15.13 Gef. C 26.03 H 4.05 Fe 15.02

*Unabhängige Synthese von 23*: 0.10 g (0.22 mmol) **7**, gelöst in 5 ml Hexan, reagierten bei  $0^{\circ}\text{C}$  1/2 h mit 1 ml einer 0.16 M Hexanlösung von  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCo}(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2$ <sup>10</sup>. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Zugabe von 10 ml Hexan kristallisierte das Rohprodukt innerhalb 1 h. Nach Verwerfen der Mutterlauge und zweimaligem Waschen mit 1 ml Hexan wurden 0.12 g (82%) **23** isoliert.

## Literatur

- <sup>1</sup>) Vgl. H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).
- <sup>2</sup>) Vgl. K. Leonhardt und H. Werner, *Angew. Chem.* **89**, 656 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 649 (1977).
- <sup>3</sup>) A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **107**, 3860 (1974).
- <sup>4</sup>) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 1195 (1977).
- <sup>5</sup>) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 1206 (1977).
- <sup>6</sup>) U. Richter und H. Vahrenkamp, *J. Chem. Res.* **1977**, S 156, M 1775.
- <sup>7</sup>) M. Börner und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **111**, 2190 (1978).
- <sup>8</sup>) H. J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **89**, 197 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 188 (1977).
- <sup>9</sup>) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2563 (1973).
- <sup>10</sup>) R. Müller und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- <sup>11</sup>) H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 915 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 863 (1978).
- <sup>12</sup>) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **109**, 229 (1976).
- <sup>13</sup>) T. A. Manuel, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 181 (1965).
- <sup>14</sup>) Vgl. D. R. Kidd, C. P. Cheng und T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4103 (1978).
- <sup>15</sup>) C. F. Putnik, J. J. Welter, G. D. Stucky, M. J. D'Aniello, B. A. Sosinsky, J. F. Kirner und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4107 (1978).
- <sup>16</sup>) R. A. Jackson und A. Poë, *Inorg. Chem.* **17**, 997 (1978).
- <sup>17</sup>) Th. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1301 (1978).
- <sup>18</sup>) R. A. Jackson und A. Poë, Privatmitteilung.
- <sup>19</sup>) R. D. Adams und F. A. Cotton in L. M. Jackman und F. A. Cotton (Herausgeber), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 489, Academic Press, New York 1975.
- <sup>20</sup>) F. A. Cotton und J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1233 (1974).
- <sup>21</sup>) Vgl. A. J. Poë und M. V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 2982.
- <sup>22</sup>) H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding (Berlin)* **32**, 1 (1977).