

## Reaktivität von Metall-Metall-Bindungen

**Mehrkernkomplexe durch Spaltung von Metall-Metall-Bindungen mit funktionellen Liganden***Hans-Joachim Langenbach, Erika Röttinger und Heinrich Vahrenkamp\**

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

Eingegangen am 15. März 1979

In arsenverbrückten Zweikernkomplexen 1–3 ließen sich Fe–Co-, Fe–Fe- und Fe–Mn-Bindungen durch Addition von  $\text{Me}_2\text{E–NMe}_2$  ( $\text{E} = \text{P, As}$ ) öffnen. Aus den entstandenen  $\text{Me}_2\text{E–NMe}_2$  enthaltenden Zweikernkomplexen 4–6 konnten mit HCl in einigen Fällen die entsprechenden  $\text{Me}_2\text{ECl}$ -Komplexe 7 hergestellt werden. Während  $\text{FeMn}(\text{CO})_8(\mu\text{-AsMe}_2)$  (1) mit  $\text{Me}_2\text{Pcl}$  normal unter Addition reagierte, bildete sich mit  $\text{Me}_2\text{AsCl}$  durch Addition und Umlagerung die Verbindung  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-AsMe}_2)_2\text{Mn}(\text{CO})_4]^+ [(\text{CO})_4\text{Fe–AsMe}_2\text{–Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$  (8) mit Zweikern-Kationen und -Anionen, die kristallographisch charakterisiert wurde. Mit  $\text{Me}_2\text{P–PMe}_2$  wurden die Metall-Metall-Bindungen unter Bildung von Komplexen mit  $\text{M–As–M–P–P}$ -Gerüst geöffnet (14–16). Diese reagierten als metallorganische Lewis-Basen erneut im gleichen Sinne, wodurch sich gezielt Vierkernkomplexe 17–22 mit  $\text{M–As–M–P–P–M–As–M}$ -Baueinheiten darstellen ließen.

**Reactivity of Metal-Metal Bonds****Polynuclear Complexes via Cleavage of Metal-Metal Bonds by Functional Ligands**

In arsenic-bridged dinuclear complexes 1–3 Fe–Co, Fe–Fe, and Fe–Mn bonds could be opened by addition of  $\text{Me}_2\text{E–NMe}_2$  ( $\text{E} = \text{P, As}$ ). From the resulting  $\text{Me}_2\text{E–NMe}_2$  containing dinuclear complexes 4–6 with HCl in a few cases the corresponding  $\text{Me}_2\text{ECl}$  complexes 7 were prepared. While  $\text{FeMn}(\text{CO})_8(\mu\text{-AsMe}_2)$  (1) reacted with  $\text{Me}_2\text{Pcl}$  normally under addition, with  $\text{Me}_2\text{AsCl}$  by addition and rearrangement the compound  $[(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-AsMe}_2)_2\text{Mn}(\text{CO})_4]^+ [(\text{CO})_4\text{Fe–AsMe}_2\text{–Mn}(\text{CO})_4\text{Cl}]^-$  (8) with dinuclear cations and anions was formed which was characterized crystallographically. With  $\text{Me}_2\text{P–PMe}_2$  the metal-metal bonds were opened with formation of complexes with a  $\text{M–As–M–P–P}$  framework (14–16). These reacted as organo-metallic Lewis bases once more in the same way whereby in a planned fashion tetranuclear complexes 17–22 with  $\text{M–As–M–P–P–M–As–M}$  backbones were prepared.

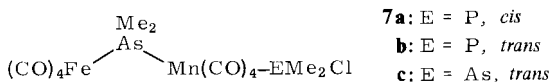
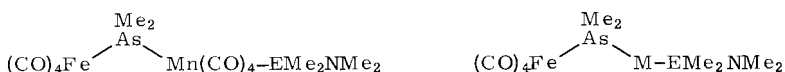
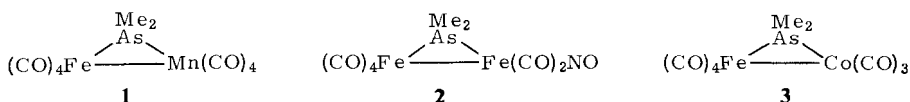
Funktionelle Liganden sind wertvolle Bausteine der Komplexchemie, denn sie erlauben es in vielen Fällen, die Konstruktionsprinzipien der Hauptgruppenelement-Verbindungen in die Organometall-Chemie zu übertragen. Insbesondere funktionelle Phosphane und Arsane haben sich in dieser Hinsicht bewährt, wie zahlreiche Umsetzungen mit komplexgebundenem  $\text{R}_2\text{EH}$ ,  $\text{R}_2\text{ECl}$ ,  $\text{R}_2\text{ELi}$  und  $\text{R}_2\text{E–NR}_2$  ( $\text{E} = \text{P, As}$ ) beweisen<sup>1–4</sup>.

Wir sind bemüht, solche Liganden gezielt zur Mehrkernkomplex-Synthese einzusetzen<sup>5–10</sup>. In diesem Zusammenhang ist auch an Aufbaureaktionen zu denken, die von Mehrkernkomplexen ausgehen. Dabei könnten einmal die funktionellen Liganden als

Donoren durch Substitution angeheftet werden. Ihre Reaktivität verbietet aber z. T. die dazu nötigen drastischen Bedingungen. Deshalb bietet sich zu ihrer Einbringung die besonders milde verlaufende nucleophile Öffnung verbrückter Metall-Metall-Bindungen<sup>11-13</sup> an. Über erste Versuche, auf diesem Wege zu einer funktionellen Mehrkernkomplex-Chemie zu kommen, wird in der vorliegenden Arbeit berichtet. Als Ausgangsverbindungen dienten dazu die Fe-Mn-, Fe-Fe- und Fe-Co-verknüpften **1-3**<sup>7,12</sup>.

### Reaktionen mit Me<sub>2</sub>E-NMe<sub>2</sub> und Me<sub>2</sub>ECl (E = P, As)

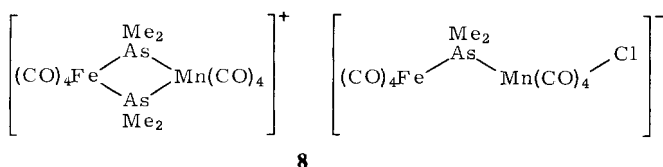
An der Umsetzung von **1** und **3** mit Aminophosphanen<sup>11,12</sup> hatten wir schon beobachtet, daß sich die Metall-Metall-Bindungen solcher Komplexe mit funktionellen Liganden öffnen lassen, und dabei die Verbindungen **4a, b, 5a** und **6a** erhalten. Jetzt gelang unschwer auf gleiche Weise die Darstellung der Aminoarsan-Komplexe **4c, d, 5b, 6b**. Alle Komplexe **4-6** sind thermisch recht stabil und sehr hydrolyseempfindlich.



Da Chlorarsankomplexe für Aufbaureaktionen besser geeignet sind als Chlorphosphankomplexe<sup>7,14</sup>, wurde bevorzugt bei den neuen Aminoarsan-Verbindungen ihre Umwandlung mit HCl in die entsprechenden Chlorarsanverbindungen angestrebt. Diese verlief jedoch für **4c, 5b** und **6b** nicht in der von Einkernkomplexen her bekannten eindeutigen Weise<sup>7,15</sup>. Stattdessen wurden unidentifizierbare Produktgemische erhalten. Lediglich **4d** lieferte das gewünschte Produkt **7c**. Auch das zu **4c** analoge Aminophosphan-Derivat **4a** reagierte mit HCl nicht zum gewünschten **7a**. Doch an seiner Stelle konnte als Ergebnis einer *cis-trans*-Isomerisierung **7b** isoliert werden, das sich auch aus **4b** mit HCl bildete. Ob funktionelle Zweikernkomplexe wie **7c** für Aufbaureaktionen brauchbar sind, scheint ungewiß, da orientierende Umsetzungen mit Carboxylmetallaten keine eindeutigen Ergebnisse zeigten.

Ausgehend vom Fe-Mn-verknüpften **1** wurde auch der direkte Weg zu den Komplexen **7** versucht. Dieser war mit PMe<sub>2</sub>Cl als Nucleophil auch gangbar. Durch Öffnung der Fe-Mn-Bindung entstand zunächst das *cis*-konfigurierte **7a**, das durch Erhitzen in das *trans*-konfigurierte **7b** umgewandelt werden konnte. Aus **1** und Me<sub>2</sub>AsCl bildete sich jedoch eine sehr schwerlösliche Verbindung, deren Eigenschaften und Spektren

nicht mit einem Komplex **7** zu vereinbaren waren (NMR in  $[D_6]$ Aceton: 2.18, 1.66 ppm, Int. 2:1; IR in KBr: 2121 s, 2076 m, 2067 m, 2045 st, 2005 sst, 1988 sst, 1977 sst, 1936 s, 1919 st, 1903 st, 1888  $\text{cm}^{-1}$  st). Diese konnte erst durch eine Kristallstrukturanalyse (s. u.) als die Ionenverbindung **8** identifiziert werden. Zu ihrer Entstehung muß angenommen werden, daß zunächst die Metall-Metall-Bindung geöffnet wird, wobei sich ein Komplex bildet, in dem am Mangan die Einheiten  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{AsMe}_2$  und  $\text{AsMe}_2\text{Cl}$  *cis*-ständig sind. Aus dieser Zwischenstufe muß  $\text{Cl}^-$  eliminiert werden, wodurch sich der kationische  $\text{FeAs}_2\text{Mn}$ -Vierring bildet. Das  $\text{Cl}^-$  seinerseits muß in einem zweiten Molekül von **1** die Fe-Mn-Bindung zur Bildung des Fe-As-Mn-Cl-Anions öffnen. Auf unerwartete Weise ist damit ein weiterer funktioneller Ligand, das Chlorid-Ion, zur Öffnung einer Metall-Metall-Bindung verwendet worden.



Tab. 1. Spektren der neuen Komplexe **4–7**  
(NMR: Benzol, int. TMS, ppm; IR: Cyclohexan,  $\text{cm}^{-1}$ )

Komplex	NMR-Signale		$\nu(\text{CO})$ bzw. $\nu(\text{NO})$				
	$\mu\text{-AsMe}_2$	funkt. Ligand	1. Zeile: $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , 2. Zeile: $\text{M}'(\text{CO})_n$				
<b>4c</b>	1.58	1.98/1.07	2023 st 2063 s	1958 st 2002 st	1924 m 1990 sst	1914 m 1984 sst	1906 m 1969 st
<b>4d</b>	1.78	1.99/0.94	2024 m 2062 ss	1956 m 2011 s	1920 st 1977 sst	1914 m 1972 st	
<b>5b</b>	1.87	1.99/0.93	2034 m 2005 s	1963 m 1955 st	1931 sst, b 1757 s	1747 s	
<b>6b</b>	1.84	1.99/0.90	2026 m 2043 s	1963 st 1986 st, b	1930 sst 1973 st		
<b>7a</b>	1.58	1.35 <sup>a)</sup>	2032 st 2077 s	1962 m 2017 m	1927 st 1998 sst	1916 Sch 1990 st	1974 s
<b>7b</b>	1.69	1.13 <sup>b)</sup>	2029 m 2077 s	1958 m 2029 m	1923 st 1995 sst	1916 m 1985 Sch	
<b>7c</b>	1.66	1.13	2027 m 2075 ss	1960 m 2020 Sch	1924 st 1993 sst	1917 m 1985 Sch	

a)  $J = 6.1$  Hz. – b)  $J = 6.3$  Hz.

Die Spektren der funktionellen Zweikernkomplexe (Tab. 1) entsprechen den angegebenen Konstitutionen. Die Tieffeldverschiebung des  $\mu\text{-AsMe}_2$ -Signals im Vergleich zu den Ausgangskomplexen **1–3** zeigt wie immer<sup>12,13)</sup> die Öffnung der Metall-Metall-Bindung an. In den IR-Spektren sind die Baueinheiten  $(\text{CO})_4\text{Fe}$  und  $\text{M}'(\text{CO})_n$  [ $\text{Mn}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ ,  $\text{Co}(\text{CO})_3$ ] gut auszumachen, und die *cis*- bzw. *trans*-Anordnung der Liganden an der  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Gruppe<sup>12,13,16)</sup> zeigt sich an den  $\nu(\text{CO})$ -Banden der  $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Einheit und der relativen Lage der  $\text{AsMe}_2$ - bzw.  $\text{PMe}_2$ -NMR-Signale.

## Kristallstrukturanalyse von 8

Die Strukturbestimmung von **8** wurde zunächst in Angriff genommen, weil dessen Schwerlöslichkeit einen mehrkernigen Komplex erwarten ließ. Die aufgefundene ungewöhnliche Ionenverbindung rechtfertigte jedoch auch die Bemühungen. Da die erhaltenen Kristalle nur von mittlerer Qualität waren, sind die Standardabweichungen in den Atomparametern, Atomabständen und Bindungswinkeln relativ hoch (Tab. 2, 3).

Tab. 2. Atomparameter von **8**

Atom	X	Y	Z	B	Atom	X	Y	Z	B
<u>Im Anion</u>					<u>Im Kation</u>				
As1	-0.0804(7)	0.7954(5)	0.1425(4)	a)	As2	0.4692(8)	0.2570(6)	0.3914(5)	a)
Mn1	0.1274(11)	0.8956(7)	0.0961(6)	a)	As3	0.6238(9)	0.3322(6)	0.2340(5)	a)
Fe1	-0.0898(9)	0.7593(7)	0.2980(5)	a)	Mn2	0.7131(13)	0.2151(8)	0.3543(7)	a)
C1	0.0077(20)	0.8735(14)	-0.0567(11)	a)	Fe2	0.3767(12)	0.3750(8)	0.2718(7)	a)
C1	0.223(8)	0.907(6)	0.211(5)	3.4(1.3)	C9	0.889(9)	0.201(6)	0.312(6)	3.0(1.2)
C2	-0.001(7)	0.998(5)	0.103(4)	1.9(1.0)	C10	0.626(8)	0.117(6)	0.285(5)	6.4(1.9)
C3	0.279(9)	0.963(6)	0.054(5)	3.5(1.2)	C11	0.748(8)	0.126(5)	0.447(5)	6.6(1.9)
C4	0.236(8)	0.778(6)	0.087(4)	5.3(1.5)	C12	0.784(9)	0.320(5)	0.426(4)	11.7(3.3)
C5	-0.088(8)	0.736(5)	0.413(4)	3.2(1.2)	C13	0.207(7)	0.397(6)	0.318(5)	5.4(1.6)
C6	0.074(8)	0.688(6)	0.291(5)	5.7(1.7)	C14	0.474(8)	0.470(5)	0.345(6)	10.5(3.1)
C7	-0.064(9)	0.887(6)	0.321(4)	6.0(1.7)	C15	0.357(8)	0.454(6)	0.173(5)	4.0(1.4)
C8	-0.273(7)	0.712(5)	0.263(5)	3.6(1.3)	C16	0.303(8)	0.264(6)	0.207(5)	4.8(1.4)
C17	-0.268(7)	0.858(5)	0.091(4)	5.0(1.5)	C19	0.458(6)	0.314(5)	0.507(4)	4.7(1.5)
C18	-0.095(7)	0.665(4)	0.064(4)	4.1(1.4)	C20	0.335(6)	0.141(4)	0.396(3)	3.4(1.3)
O1	0.284(5)	0.914(3)	0.286(3)	6.1(1.1)	C21	0.753(6)	0.451(4)	0.220(3)	3.4(1.3)
O2	-0.081(5)	1.067(4)	0.109(3)	7.1(1.3)	C22	0.601(7)	0.279(5)	0.104(4)	5.1(1.5)
O3	0.376(5)	1.007(3)	0.031(3)	5.9(1.1)	O9	0.999(5)	0.191(3)	0.287(3)	5.8(1.1)
O4	0.301(5)	0.703(4)	0.084(3)	7.1(1.3)	O10	0.572(6)	0.056(4)	0.242(3)	7.6(1.4)
O5	-0.088(6)	0.723(4)	0.484(3)	7.8(1.4)	O11	0.770(5)	0.070(4)	0.505(3)	6.8(1.2)
O6	0.187(5)	0.639(3)	0.209(3)	6.6(1.2)	O12	0.828(6)	0.385(4)	0.472(3)	7.7(1.3)
O7	-0.046(6)	0.971(4)	0.337(3)	8.1(1.4)	O13	0.099(6)	0.410(4)	0.346(3)	8.3(1.5)
O8	-0.398(5)	0.681(4)	0.239(3)	7.3(1.3)	O14	0.539(6)	0.533(4)	0.393(3)	8.2(1.5)
					O15	0.343(6)	0.506(4)	0.111(3)	8.5(1.5)
					O16	0.255(5)	0.191(3)	0.165(3)	6.4(1.2)

a) unisotrope Temperaturfaktoren

Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>	Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
As1	4.1(3)	1.7(2)	2.9(3)	-0.3(2)	0.1(2)	0.3(2)	As2	4.6(4)	3.8(3)	5.0(3)	0.4(3)	1.1(3)	-0.5(3)
Mn1	4.1(5)	1.2(4)	3.5(4)	-0.3(4)	0.5(4)	0.2(3)	As3	5.3(4)	3.7(4)	4.7(4)	-0.7(3)	1.0(3)	-0.1(3)
Fe1	3.5(4)	2.3(4)	3.0(4)	-0.1(4)	0.9(3)	0.4(3)	Mn2	6.2(6)	4.0(5)	4.2(5)	2.1(5)	-0.1(5)	0.0(4)
C1	6.2(9)	5.0(9)	3.3(8)	-1.3(8)	0.2(7)	0.2(7)	Fe2	4.5(5)	2.8(5)	6.0(6)	0.4(4)	0.1(5)	-0.1(4)

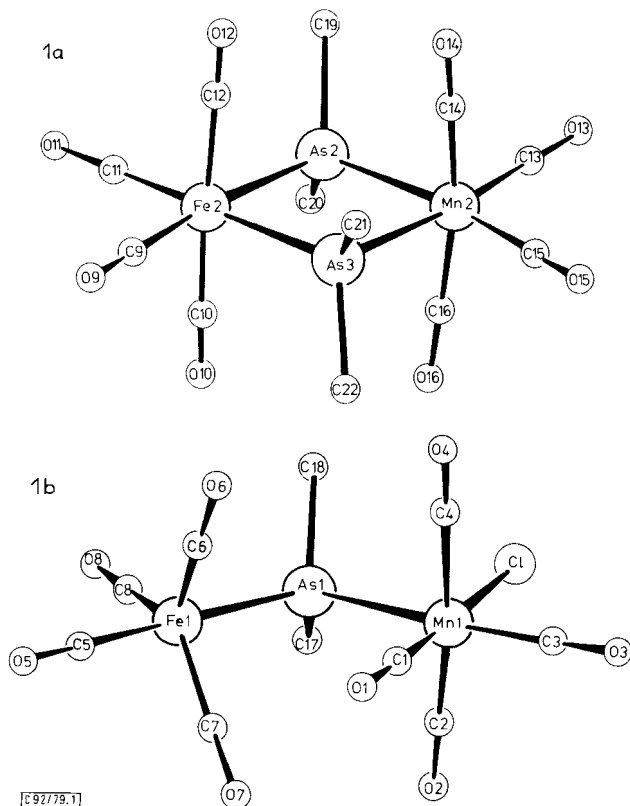
[C92/79, Tab.2]

Während die geringe Genauigkeit der Strukturbestimmung von **8** eine detaillierte Bindungsdiskussion verbietet, bringen doch einige Vergleiche Licht in die Bildungstendenz und Stabilität der Verbindung. So ist das Kation (Abb. 1a), in dem Fe und Mn ununterscheidbar sind und willkürlich zugeordnet wurden, isoelektronisch und strukturverwandt mit den Neutralkomplexen **9**<sup>17)</sup>, **10**<sup>18)</sup> und **11**<sup>19)</sup>. In all diesen Verbindungen liegt ein planarer M<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Rhombus vor, wobei der M-M-Abstand von 374–412 pm, der X-X-Abstand von 310–339 pm, der M-X-M-Winkel von 96–103° und der X-M-X-Winkel von 77–84° variiert. Die äquatorialen CO-Gruppen der M(CO)<sub>4</sub>-Gruppen dieser Moleküle liegen jeweils in der M<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Ebene und die axialen CO-Gruppen sind leicht zur Molekülmitte geneigt. Der Bildungstendenz des Kations

Tab. 3. Wichtigste Atomabstände und Bindungswinkel in 8

Bindung	Länge (pm)	Winkel Grad	Winkel Grad
<u>Im Anion</u>		<u>Im Kation</u>	
As1-Mn1	248(1)	Mn1-As1-Fe1	121.3(4)
As1-Fe1	240(1)	Mn1-As1-C	106-108 (2)
Mn1-C $\equiv$ N	241(2)	Fe1-As1-C	108-112 (2)
Mn-C	178-187(3)	C17-As1-C18	100 (2)
Fe-C	176-177(3)	As1-Mn1-C $\equiv$ N	87.5(6)
(Mn)C-O	115-119(5)	As1-Mn1-C(cis)	83.5-93.3(5)
{Fe}C-O	108-122(5)	As1-Mn1-C3	174.6(5)
		C $\equiv$ Mn1-C(cis)	87.2-88.5(6)
		C $\equiv$ Mn1-C1	176.8(7)
<u>Im Kation</u>		Mn1-C-O	177-179 (2)
As-M	241-244(2)	As1-Fe1-C(äq.)	83.9-88.6(3)
As-C	193-205(6)	As1-Fe1-C5	177.0(5)
M-C	177-184(3)	C5-Fe1-C(äq.)	89.4-95.1(4)
C-O	112-120(6)	C(äq.)-Fe1-C(äq.)	117.0-122.5(5)
		Fe1-C-O	178-180 (2)

[ 92/79, Tab. 3 ]

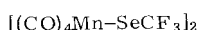
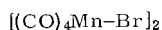
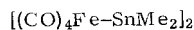
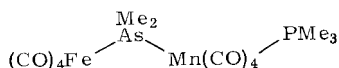
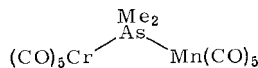


[ 92/79, 1 ]

Abb. 1a Kation, 1b Anion der Verbindung 8

entspricht also eine günstige Struktur. Die Ladung des Kations macht sich in seiner Struktur kaum bemerkbar. Insbesondere liegen die Fe–As- und Mn–As-Bindungslängen im Bereich der für ähnliche ringförmige Systeme gefundenen Werte<sup>20–26)</sup> und schwanken so wenig, daß sich auch keine Indizien für eine Lokalisation der Ladung ergeben.

Das Anion läßt sich mit einigen einfach arsenverbrückten Zweikernkomplexen vergleichen. Auch dabei zeigt sich, daß zwischen dem geladenen **8** und den ungeladenen Komplexen kaum ein Unterschied besteht. Insbesondere mit dem isoelektronischen Komplex *cis*-**12**<sup>16)</sup> ist das Anion von **8** fast deckungsgleich. Doch auch **13**<sup>27)</sup> zeigt praktisch denselben Winkel am Arsenatom, einen vergleichbaren Metall-Arsen-Abstand und eine ähnliche Verzahnung der Carbonylliganden. Auch der Mn–Cl-Abstand liegt im Rahmen der von einkernigen Komplexen her bekannten Werte<sup>20,28,29)</sup>. Die oktaedrische Koordination des Mangans und die trigonal-bipyramidale Koordination des Eisens sind recht gut verwirklicht. Je nach Verteilung der Valenzelektronen läßt sich die negative Ladung auf dem Eisen-, dem Mangan- oder dem Chloratom plazieren. Die Molekülstruktur liefert jedoch keine Indizien zur Bevorzugung einer dieser Alternativen.

**9****10****11****12****13**

Auf diese Weise wird die Entstehung der ungewöhnlichen Verbindung **8** dadurch verständlich, daß ihre kationischen und anionischen Bausteine „normale“ Komplexe sind.

### Reaktionen mit Me<sub>2</sub>P – PMe<sub>2</sub>

Tetramethyldiphosphan ist gut für Aufbaureaktionen geeignet, da es sich nacheinander an zwei verschiedene Metallcarbonyl-Einheiten koordinieren läßt<sup>9,10)</sup>. Es lag deshalb nahe, diese Fähigkeit auch über die Öffnung von Metall-Metall-Bindungen zu realisieren. Dazu wurden **1–3** in stöchiometrischem Verhältnis mit Me<sub>2</sub>P – PMe<sub>2</sub> umgesetzt, wobei in guter Ausbeute die Komplexe **14–16** resultierten. Entsprechend seinen guten Donoreigenschaften öffnete das Diphosphan sehr leicht die Metall-Metall-Bindungen; der Fe-Mn-Komplex **16** fiel dabei in der *trans*-Konfiguration an (vgl. Tab. 4). **14–16** sind thermisch und gegen Oxidation recht empfindlich. Neben ihren Analysen und Spektren dienten ihre weiteren Umsetzungen (s. u.) zu ihrer Identifizierung<sup>30)</sup>.

Dadurch, daß sie noch eine unkoordinierte PMe<sub>2</sub>-Gruppe enthalten, sind **14–16** metallorganische Lewis-Basen. Diese Eigenschaft nutzten wir in der erneuten Umsetzung mit **1–3** aus. Die dabei stattfindende Öffnung der Metall-Metall-Bindungen lieferte erstmals in gezielter Reaktion basenverbrückte Vierkernkomplexe mit kettenförmigem Molekülgerüst. Alle Kombinationen waren realisierbar, und es wurden die Vierkernkomplexe **17–22** erhalten. Jeder davon war auf zwei Wegen zugänglich, je nach-

Tab. 4. IR-Spektren der Tetramethyldiphosphan-Komplexe 14–22 (14–16 in Cyclohexan, 17–22 in KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )

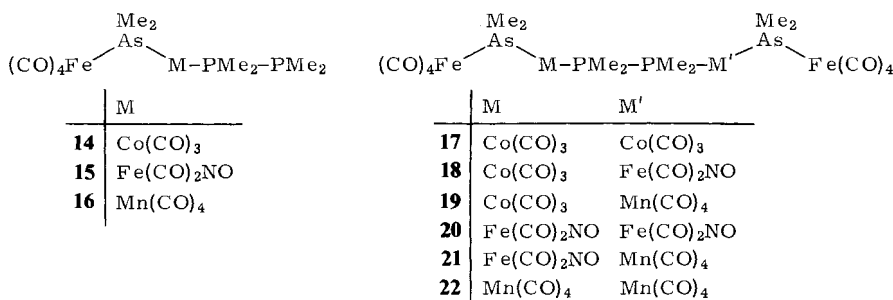
	(CO) <sub>4</sub> Fe-Gruppen		M, M'	M bzw. M'-Gruppen			
14	2029 s	1965 st	1932 sst	Co(CO) <sub>3</sub>	2046 ss	1981 m	1973 m
15	2037 st	1964 st	1932 sst, b	Fe(CO) <sub>2</sub> NO	2003 s	1956 sst	1748 s, b
16	2026 m	1956 m	1922 st	Mn(CO) <sub>4</sub>	2060 ss	2012 s	1980 sst
17	2031 m	1948 st	1930 st	Co(CO) <sub>3</sub>	2051 ss	1989 st	1970 sst, b
18	2027 m	1947 sst	1934 Sch	Co(CO) <sub>3</sub>	2048 Sch	1991 m	1972 st, b
19	2036 m	1959 sst	1927 sst	Fe(CO) <sub>2</sub> NO	2016 s	1947 sst	1762 s
	2027 m	1953 st, b	1929 m, b	Co(CO) <sub>3</sub>	2048 ss	1979 sst	1953 st, b
20	2027 m	1953 st, b	1926 m, b	Mn(CO) <sub>4</sub>	2066 ss	1991 Sch	1979 sst
21	2038 m	1958 st, b	1926 st	Fe(CO) <sub>2</sub> NO	2017 s	1946 sst	1761 s
	2035 m	1951 sst, b	1927 st	Fe(CO) <sub>2</sub> NO	2015 m	1951 sst, b	1757 m
	2022 Sch	1951 sst, b	1927 st	Mn(CO) <sub>4</sub>	2067 ss	1984 sst, b	1969 m
22	2025 m	1950 sst	1922 st	Mn(CO) <sub>4</sub>	2063 ss	1991 st, b	1977 sst

Tab. 5. NMR-Daten der Tetramethyldiphosphan-Komplexe 14–22 (14–16 in Benzol, 17–22 in [D<sub>6</sub>]THF, int. TMS,  $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz, D Dublett, T Triplet, DD Doppeldublett, b breites Signal, M Multiplett mit unzureichend aufgelöster Feinstruktur)

Komplex	AsMe <sub>2</sub> -Signale $\delta/J$	PMe <sub>2</sub> -Signale $\delta/J$
14	1.85 D/2.0	0.82 DD/9.2, 6.2
15	1.87 D/0.9	0.85 DD/9.3, 6.5
16	1.76 b	0.74 DD/11.5, 4.5
17	1.97 b	1.98 T/1.0
18	2.05 M	2.05 M
19	1.97 b	1.99 b
20	2.07 D/0.5	2.03 T/0.4
21	2.03 D/1.2	2.02 M
22	1.84 b	1.96 T/1.5

dem von welcher der Basen **14**–**16** man ausging oder ob man **1**–**3** mit den ihnen entsprechenden Basen **14**–**16** im Molverhältnis 1:1 oder mit  $\text{Me}_2\text{P}-\text{PMe}_2$  im Molverhältnis 2:1 umsetzte. **17**–**22** waren sehr leicht zu erhalten, da sie aus den Reaktionsmischungen analysenrein ausfielen und im festen Zustand luftstabil sind. Von **17** als repräsentativem Vertreter (Molmasse 954) bestätigte ein FD-Massenspektrum die Zusammensetzung.

Die Tetramethyldiphosphan-Komplexe **14**–**22** waren an Hand ihrer IR-Spektren (Tab. 4) zu identifizieren. Die durch zahlreiche vorhandene Analogbeispiele erleichterte Zuordnung der Gruppen  $(\text{CO})_4\text{Fe}$  und M bei **14**–**16** ließ sich für die bandenreichen Spektren von **17**–**22** übernehmen, so daß auch hier die einzelnen Metallcarbonyl-Einheiten aussortiert werden konnten. Dabei zeigte sich auch, daß in **19**, **21** und **22** an den Manganatomen wie in **16** die As- und P-Liganden *trans*-ständig sind.



Die NMR-Spektren von **17**–**22** (Tab. 5) waren nur beschränkt für Konstitutionszuordnungen zu verwenden. Zum einen traten Linienverbreiterungen und -verluste durch die Quadrupolkerne Mn und Co ein<sup>31)</sup>, zum anderen konnten die schwerlöslichen Vierkernkomplexe nur in THF vermessen werden, in dem alle Resonanzen sehr nahe beieinander liegen und relativ schlecht aufgelöst sind. Eindeutig sind jedoch die für die Komplexe ohne Metall-Metall-Bindung typische tiefe Lage des  $\text{AsMe}_2$ -Signals<sup>12,13)</sup>, der deutliche Signalabstand für die freie und koordinierte  $\text{PMe}_2$ -Gruppe des Tetramethyldiphosphans in **14**–**16** und die einfachen Spektren der symmetrischen Vierkernkomplexe **17**, **20** und **22**.

Die hier beschriebenen Reaktionen bestätigen das synthetische Potential, das der nucleophilen Öffnung von Metall-Metall-Bindungen zukommt. Es zeigt sich jedoch auch, daß die Chemie der funktionellen Mehrkernkomplexe nicht ohne weiteres aus der entsprechender einfacher Verbindungen abgeleitet werden kann. Die metallorganischen Lewis-Basen **14**–**16** versprechen einen neuen Einstieg in die Mehrkernkomplex-Chemie. Die Schwerlöslichkeit von **17**–**22** deutet aber auch an, daß dem Aufbau größerer oligomerer Gebilde eventuell präparative Grenzen gesetzt sind.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. K. Steinbach, Universität Marburg, danken wir herzlich für Massenspektren.



Tab. 6. Darstellung der neuen Komplexe 4-8 und 14-22

Komplex	Ausgangsverbindung g	Reagens <sup>a)</sup> mmol	Lösungsmittel <sup>b)</sup> ml	Reaktions- Temp. (°C)	Zeit (h)	Variante	Ausbeute g	Ausbeute %
4c	0.39	Me <sub>2</sub> AsNMe <sub>2</sub>	B/H 1:2	15	3	A	0.32	61
4d	0.30		Benzol	60	4	B	0.21	70
5b	0.23	Me <sub>2</sub> AsNMe <sub>2</sub>	B/H 1:9	10	5	B	0.23	74
6b	0.28	Me <sub>2</sub> AsNMe <sub>2</sub>	B/H 1:9	15	7	B	0.26	68
7a	0.30	Me <sub>2</sub> PCl	B/H 1:3	0	1	B	0.31	85
7b	0.16		Benzol	60	3	B	0.11	69
7b	0.25	HCl	Ether	0	1	C	0.19	77
7b	0.17	HCl	Ether	0	1	C	0.12	72
7c	0.30	HCl	Ether	0	1	C	0.25	85
8	0.35	Me <sub>2</sub> AsCl	Benzol	10	1	A	0.38	92
14	0.21	Me <sub>2</sub> PPMe <sub>2</sub>	B/H 1:2	0	5	C	0.22	80
15	0.25	Me <sub>2</sub> PPMe <sub>2</sub>	Benzol	25	2	C	0.19	59
16	0.24	Me <sub>2</sub> PPMe <sub>2</sub>	Benzol	25	1	C	0.28	91
17	0.12	3	Benzol	25	1	A	0.18	85
17	0.30	Me <sub>2</sub> PPMe <sub>2</sub>	Benzol	25	1	A	0.33	97
18	0.10	2	Benzol	25	8	A	0.15	84
18	0.22	3	Benzol	25	12	A	0.43	95
19	0.23	1	Benzol	25	72	A	0.37	88
19	0.08	3	Benzol	25	40	A	0.10	72
20	0.28	2	Benzol	25	12	A	0.42	85
20	0.13	Me <sub>2</sub> PPMe <sub>2</sub>	Benzol	25	12	A	0.12	84
21	0.21	1	Benzol	25	48	A	0.34	89
21	0.10	2	Benzol	25	36	A	0.14	81
22	0.19	1	Benzol	25	24	A	0.28	83
22	0.30	Me <sub>2</sub> PPMe <sub>2</sub>	Benzol	25	14	A	0.30	88

a) Stets als 1.0 M Lösung im angegebenen Lösungsmittel. - b) B/H = Benzol/Hexan-Gemisch im angegebenen Mengenverhältnis.

Tab. 7. Charakterisierung der neuen Komplexe 4 – 8 und 14 – 22

Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	Fe	
Tetracarbonyl[(dimethylamino)dimethyl- arsan]- $\mu$ -(dimethylarsenido)- (tetracarbonyleisen)mangan	orangerot	97 – 98	$C_{14}H_{18}As_2FeMnNO_8$ (588.9)	Ber. Gef.	28.55 28.38	3.08 3.20	9.48 9.14
4c ( <i>cis</i> )							
Dicarbonyl[(dimethylamino)dimethyl- arsan]- $\mu$ -(dimethylarsenido)nitrosyl- (tetracarbonyleisen)eisen	orangerot	85 – 87	$C_{14}H_{18}As_2FeMnNO_8$ (588.9)	Ber. Gef.	28.55 28.38	3.08 3.25	9.48 9.73
4d ( <i>trans</i> )							
Dicarbonyl[(dimethylamino)dimethyl- arsan]- $\mu$ -(dimethylarsenido)nitrosyl- (tetracarbonyleisen)eisen	orangerot	78 – 79	$C_{12}H_{18}As_2Fe_2N_2O_7$ (563.8)	Ber. Gef.	25.56 25.59	3.22 3.02	19.81 20.19
5b							
Tetracarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)- arsan]cobalt'eisen	dunkelrot	66 – 68 (Zers.)	$C_{13}H_{18}As_2CoFeNO_7$ (564.9)	Ber. Gef.	27.64 27.44	3.21 3.14	9.89 9.95
6b							
Tetracarbonyl(chlordimethylphosphan)- $\mu$ -(dimethylarsenido)(tetracarbonyl- eisen)mangan	goldgelb	89 – 92 (Zers.)	$C_{12}H_{12}AsClFeMnO_8P$ (536.4)	Ber. Gef.	26.87 26.83	2.24 2.09	10.41 10.34
7a ( <i>cis</i> )							
Tetracarbonyl(chloridimethylarsan)- $\mu$ -(dimethylarsenido)(tetracarbonyl- eisen)mangan	orangerot	91 – 93 (Zers.)	$C_{12}H_{12}AsClFeMnO_8P$ (536.4)	Ber. Gef.	26.87 26.86	2.24 2.21	10.41 10.82
7b ( <i>trans</i> )							
Tetracarbonyl(chloridimethylarsan)- $\mu$ -(dimethylarsenido)(tetracarbonyl- eisen)mangan	orangerot	63 – 65 (Zers.)	$C_{12}H_{12}As_2ClFeMnO_8$ (580.4)	Ber. Gef.	24.81 25.00	2.08 2.03	9.62 9.36
7c							
{Tetracarbonylbis[ $\mu$ -(dimethylarsenido)]- (tetracarbonyleisen)mangan}-tetracar- bonylchloro- $\mu$ -(dimethylarsenido)- (tetracarbonyleisen)manganat	gelborange	229 (Zers.)	$C_{22}H_{18}As_3ClFe_2Mn_2O_{16}$ (1020.2)	Ber. Gef.	25.90 25.96	1.78 1.75	10.95 10.60
8							
Tetracarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)- cobalt'eisen	rot	53 – 56	$C_{13}H_{18}AsCoFeO_7P_2$ (537.9)	Ber. Gef.	29.03 29.17	3.37 3.47	10.38 10.69
14							
Dicarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)nitrosyl- (tetracarbonyleisen)(tetramethyl- diphosphan)eisen	rot	60 – 63	$C_{12}H_{18}AsFe_2NO_7P_2$ (536.8)	Ber. Gef.	26.85 26.82	3.38 3.51	20.81 21.05
15							

Tab. 7 (Fortsetzung)

Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	Fe
16 Tetracarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)- (tetracarbonyl-eisen)(tetramethyl- diphosphan)mangan	goldgelb	101 – 104 (Zers.)	$C_{14}H_{18}As_3FeMnO_8P_2$ (561.9)	Ber. 29.92 Gef. 30.09	3.23 3.27	9.94 10.26
17 $\mu$ -(Tetramethyldiphosphan)-bis[tetracar- bonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)]-(tricar- bonylcobalt)eisen-Co]	rotbraun	153 – 155	$C_{22}H_{24}As_5Co_2Fe_2O_{14}P_2$ (953.8) <sup>a)</sup>	Ber. 27.70 Gef. 28.00	2.54 2.54	11.71 12.08
18 $\mu$ -[Dicarbonylnitrosyl- $\mu$ -(tetramethyl- diphosphan)-(tricarbonylcobalt)eisen- arsenido]eisen]	rotbraun	156 – 158	$C_{21}H_{24}As_5CoFe_3NO_{14}P_2$ (952.7)	Ber. 26.48 Gef. 26.98	2.54 2.55	17.59 17.88
19 $\mu$ -[Tetracarbonyl- $\mu$ -(tetramethyldiphos- phan)-(tricarbonylcobalt)mangan- Co, Mn]-bis[tetracarbonyl- $\mu$ -(dimethyl- arsenido]eisen]	braun	150 – 153 (Zers.)	$C_{23}H_{24}As_5CoFe_2MnO_{15}P_2$ (977.8)	Ber. 28.25 Gef. 28.46	2.47 2.53	11.42 11.89
20 $\mu$ -(Tetramethyldiphosphan)-bis[dicar- bonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)]-nitrosyl- (tetracarbonyl-eisen)]	rotbraun	157 (Zers.)	$C_{20}H_{24}As_5Fe_4N_2O_{14}P_2$ (951.6)	Ber. 25.24 Gef. 25.67	2.54 2.57	23.48 23.00
21 $\mu$ -[Tetracarbonyl(dicarbonylnitrosyl-eisen)- $\mu$ -(tetramethyldiphosphan)]-mangan- Fe, Mn]-bis[tetracarbonyl- $\mu$ -(dimethyl- arsenido]eisen]	rotbraun	148 – 151 (Zers.)	$C_{22}H_{24}As_5Fe_3MnNO_{15}P_2$ (976.7)	Ber. 27.05 Gef. 27.09	2.48 2.38	17.15 17.23
22 $\mu$ -(Tetramethyldiphosphan)-bis[tetracar- bonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)]-(tetracar- bonyl-eisen)mangan-Mn]	gelb	180 – 182 (Zers.)	$C_{24}H_{24}As_5Fe_2Mn_2O_{16}P_2$ (1001.8)	Ber. 28.77 Gef. 28.82	2.41 2.51	11.15 11.04

a) Gef. 954 (FD-MS).

## Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter Luftausschluß in frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die benötigten Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Die quantitativen Daten zur Synthese von **4**–**8** und **14**–**22** sind in Tab. 6 zusammengefaßt, die nähere Charakterisierung der einzelnen Komplexe enthält Tab. 7. Zur Darstellung der Verbindungen wurde stets die Ausgangsverbindung in der angegebenen Menge des genannten Lösungsmittels vorgelegt und die als Reagens bezeichnete Komponente als 1.0 M Lösung im gleichen Lösungsmittel hinzugegeben. Nach Ablauf der Reaktionszeit erfolgte die Aufarbeitung nach verschiedenen, in Tab. 6 durch Großbuchstaben gekennzeichneten Varianten:

A: Das im Reaktionsverlauf größtenteils auskristallisierte Produkt wurde abfiltriert, mehrmals mit wenig Benzol (**4c** mit Hexan) gewaschen und i. Vak. getrocknet. Die Mutterlauge wurde verworfen.

B: Die Reaktionslösung wurde auf 10–20% ihres Volumens eingengt, mit 5 Volumen-äquivalenten Hexan versetzt und der Kristallisation überlassen. Nach Filtrieren wurde das kristalline Produkt mit wenig kaltem Hexan gewaschen.

C: Die Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand zweimal mit 5 ml Benzol extrahiert und die vereinigten Extrakte auf 2 ml eingengt. Nach Zugabe von 5 ml Hexan kristallisierte das Produkt bei  $-20^{\circ}\text{C}$ , es wurde abfiltriert und mit wenig kaltem Hexan gewaschen.

Zur *Kristallstrukturbestimmung* von **8** geeignete Kristalle wurden aus Nitromethan erhalten: Kristallgröße  $0.15 \times 0.15 \times 0.20$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 896.4(5)$ ,  $b = 1343.9(2)$ ,  $c = 1501.5(4)$  pm,  $\beta = 99.40(4)^{\circ}$ ;  $d_{\text{ber.}} = 1.90$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.91$  g/cm<sup>3</sup>;  $\mu = 45.98$  cm<sup>-1</sup>. Die geringe Qualität der erhaltenen Kristalle erlaubte nur die Vermessung von 1124 Reflexen mit  $I > 3\sigma(I)$ , sie verursachte relativ hohe Standardabweichungen und den ungünstigen  $R$ -Wert von 0.105. Die Struktur wurde mit Direktmethoden gelöst und nach dem Blockmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert. Die Extrema in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese waren  $+3$  und  $-1 e/10^6$  pm<sup>3</sup>.

## Literatur

- 1) C. S. Kraihanzel, J. Organomet. Chem. **73**, 137 (1974).
- 2) G. Johannsen, O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. **108**, 1259 (1975).
- 3) M. Höfler und M. Schnitzler, Chem. Ber. **107**, 194 (1974).
- 4) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, J. Organomet. Chem. **42**, 145 (1972).
- 5) F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **166**, C 5 (1979).
- 6) E. Keller und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **155**, C 41 (1978).
- 7) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2556, 2563 (1973).
- 8) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **63**, 389 (1973).
- 9) L. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 218 (1976).
- 10) M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 3716 (1972).
- 11) A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3860 (1974).
- 12) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 1195, 1206 (1977).
- 13) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 3390, 3773 (1979).
- 14) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).
- 15) E. Schädel und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3850 (1974).
- 16) E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **111**, 65 (1978).
- 17) C. J. Marsden und G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem. **40**, 175 (1972).
- 18) L. F. Dahl und C. H. Wei, Acta Crystallogr. **16**, 611 (1963).
- 19) C. J. Gilmore und P. Woodward, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 1387.
- 20) C. A. Bear und J. Trotter, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 673.

- 21) *F. W. B. Einstein, A. M. Pilotti und R. Restivo*, Inorg. Chem. **10**, 1947 (1971).
- 22) *F. W. B. Einstein und R. D. G. Jones*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1972**, 2563.
- 23) *E. Keller und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **110**, 430 (1977).
- 24) *E. Röttinger und H. Vahrenkamp*, Angew. Chem. **90**, 294 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 273 (1978).
- 25) *L. Y. Y. Chan und F. W. B. Einstein*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 111.
- 26) *F. W. B. Einstein und A. C. MacGregor*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 783.
- 27) *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **105**, 1486 (1972).
- 28) *P. T. Greene und R. F. Bryan*, J. Chem. Soc. A **1971**, 1559.
- 29) *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **104**, 449 (1971).
- 30) Von dem zu **16** analogen Rheniumkomplex, über den in anderem Zusammenhang berichtet werden soll, konnte ein MS erhalten werden, das die Molekülzusammensetzung bestätigt.
- 31) Vgl. *H. Beurich und H. Vahrenkamp*, J. Chem. Res. **1977**, S 98, M 1069.

[92/79]