

Reaktivität von Metall-Metall-Bindungen

Dreikernkomplexe durch Spaltung von Fe–Co-, Mn–Co-, Fe–Fe- und Fe–Mn-Bindungen

*Hans-Joachim Langenbach und Heinrich Vahrenkamp**

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

Eingegangen am 16. Oktober 1979

Aus einfach arsen- bzw. phosphorverbrückten Zweikernkomplexen (1–6) mit Fe–Co-, Mn–Co-, Fe–Fe- und Fe–Mn-Bindungen entstehen durch nucleophile Öffnung der Metall-Metall-Bindungen mit Organometall-dimethylarseniden $M-AsMe_2$ ($M = \text{Organo-Fe, Cr, Mo}$ bzw. W -Einheiten) in gezielter Synthese neue Dreikernkomplexe. Diese enthalten drei verschieden koordinierte Metallatome und zwei verbrückende $AsMe_2$ - bzw. PMe_2 -Gruppen in kettenförmiger Anordnung.

Reactivity of Metal-Metal Bonds

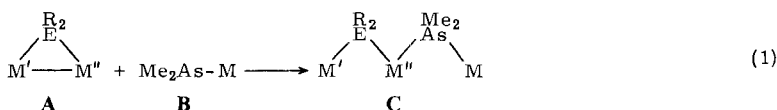
Trinuclear Complexes by Cleavage of Fe–Co, Mn–Co, Fe–Fe, and Fe–Mn Bonds

From singly arsenic- or phosphorus-bridged dinuclear complexes (1–6) with Fe–Co, Mn–Co, Fe–Fe, and Fe–Mn bonds by nucleophilic opening of the metal-metal bonds with organometal dimethylarsenides $M-AsMe_2$ ($M = \text{organo-Fe, Cr, Mo or W units}$) new trinuclear complexes are formed in a designed synthesis. These contain three differently coordinated metal atoms and two bridging $AsMe_2$ or PMe_2 groups in a chain-like arrangement.

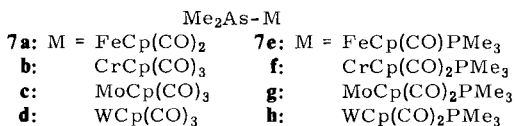
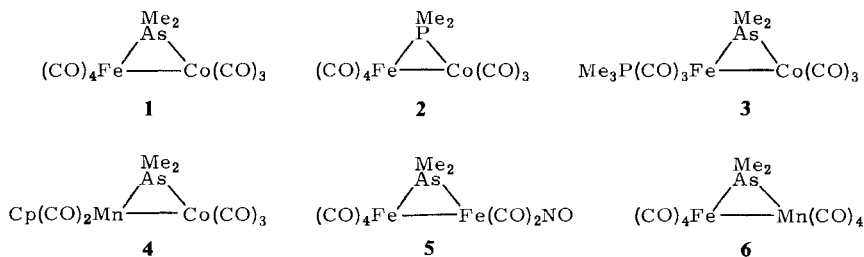
Von den verschiedenen Möglichkeiten zur Lösung von Metall-Metall-Bindungen¹⁾ (radikalisch, reduktiv, durch Heterolyse und durch nucleophile Substitution) wird die nucleophile Spaltung zwar sehr häufig präparativ genutzt. Außer zur Gewinnung einfacher Metallcarbonyl-Derivate²⁾ (z. B. durch nucleophilen Abbau von $Fe_2(CO)_9$ oder $Ru_3(CO)_{12}$) ist sie aber bisher nicht systematisch untersucht worden. Wir haben die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Reaktion für einfach verbrückte Organometall-Zweikernkomplexe beobachtet^{3,4)} und die zyklische Wiederholbarkeit der Sequenzen von nucleophilen Öffnungen und Schließungen an zwei Beispielen erprobt^{5,6)}. Nach diesen allgemeinen Untersuchungen bot es sich an, das Reaktionsprinzip auch zur Synthese neuartiger Mehrkernkomplexe zu nutzen, indem als Nucleophile funktionelle Liganden eingesetzt wurden⁷⁾. Als funktionelle Liganden lassen sich auch die seit kurzer Zeit bekannten Organometall-dimethylarsenide^{8–11)} bezeichnen, die bei ihrer Verwendung als Liganden ein weiteres Metallatom in einen Komplex einbringen. Durch nucleophile Spaltung von ligandenverbrückten Metall-Metall-Bindungen mit Hilfe der Organometall-dimethylarsenide werden so Dreikernkomplexe zugänglich, über die in dieser Arbeit berichtet wird.

Darstellungen

Es wurden Umsetzungen gemäß Gl. (1) angestrebt. Als Zweikern-Ausgangskomplexe **A** wurden zunächst die Verbindungen **1–6** eingesetzt, von denen die einfache Öffnung der Metall-Metall-Bindungen ohne Neben- bzw. Folgereaktion erwartet wurde. Als metallorganische Lewis-Basen **B** dienten hier die erstmals von Malisch^{8,9)} beschriebenen Komplexe **7a–h**. Über die Umsetzungen mit anderen Zweikernkomplexen¹²⁾ und anderen Organometall-dimethylarseniden^{10,11,13)} wird gesondert berichtet. Die Dreikernkomplexe des schon bekannten Typs **C**¹¹⁾ werden hiermit um 44 neue Vertreter vermehrt.



M, M', M'' = Organometall-Einheiten

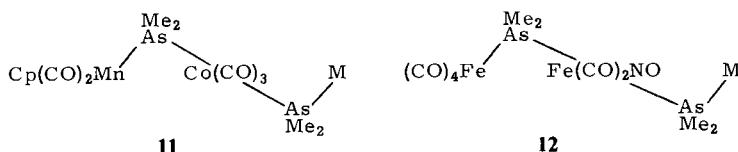


Der einfachste für nucleophile Spaltungen geeignete Zweikernkomplex ist **1**, denn seine Fe–Co-Bindung wird durch Donorliganden in eindeutiger Weise zu stereochemisch einheitlichen Produkten geöffnet⁵⁾. Dies galt auch für die Umsetzungen mit den „Liganden“ **7**. Sie lieferten leicht und in guten Ausbeuten die Dreikernkomplexe **8a–h**. Daß diese Reaktionen auch unter deutlich veränderten stereochemischen und elektronischen Bedingungen ablaufen, zeigte der Einsatz von **2** und **3** als Zweikernkomplexe. **2** (kürzere Metall-Metall-Bindung durch PMe_2 -Brücke¹⁴⁾) reagierte wie erwartet zu **9a** und **b**. **3** (stärkere Metall-Metall-Bindung durch Erhöhung der Donorkraft des Eisens⁵⁾) lieferte analog **10a** und **b**. Die erhöhte Basizität des Eisenatoms aus **3** zeigte sich aber darin, daß **10a** im Gegensatz zu allen anderen hier beschriebenen Dreikernkomplexen sich in Lösung unter Rückreaktion mit den Ausgangskomplexen **3** und **7c** ins Gleichgewicht setzte. Dies bedeutet, daß die Nucleophile $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PMe}_3$ (aus **3**) und AsMe_2 (aus **7c**) um das Elektrophil $\text{Co}(\text{CO})_3$ (aus **3**) konkurrieren. Der durch PMe_3 -Substitution stärker basische „Ligand“ **7g** im Dreikernkomplex **10b** erlaubt diese Konkurrenzreaktion nicht.



	M	M		L	E	M
8a	FeCp(CO) ₂	8c : FeCp(CO)PMe ₃	9a	CO	P	FeCp(CO) ₂
b	CrCp(CO) ₃	f : CrCp(CO) ₂ PMe ₃	b	CO	P	WCp(CO) ₃
c	MoCp(CO) ₃	g : MoCp(CO) ₂ PMe ₃	10a	PMe ₃	As	MoCp(CO) ₃
d	WCp(CO) ₃	h : WCp(CO) ₂ PMe ₃	b	PMe ₃	As	MoCp(CO) ₂ PMe ₃

Im Vergleich zu **1** und seinen Derivaten **2** und **3** ist in **4** und **5** jeweils eines der Metallatome durch ein anderes ersetzt. Dieser isoelektronische Ersatz hat praktisch keine Veränderung der Reaktivität zur Folge, denn **4** und **5** reagierten mit allen acht Organometall-dimethylarseniden in der erwarteten Weise zu **11a–h** und **12a–h**, die sich auch in bezug auf Stabilität und Löslichkeit nicht wesentlich von den Komplexen **9,10** unterscheiden.



	M
a	FeCp(CO) ₂
b	CrCp(CO) ₃
c	MoCp(CO) ₃
d	WCp(CO) ₃
e	FeCp(CO)PMe ₃
f	CrCp(CO) ₂ PMe ₃
g	MoCp(CO) ₂ PMe ₃
h	WCp(CO) ₂ PMe ₃

Von **6** hingegen ist bekannt, daß Mechanismus¹⁵⁾ und Stereochemie¹⁶⁾ der Metall-Metall-Bindungsspaltung anders sind als in den bisher eingesetzten Zweikernkomplexen. Hier kann der neu eintretende Ligand am Mangan die *cis*- bzw. *trans*-Stellung zur verbrückenden AsMe₂-Gruppe einnehmen. Entsprechendes wurde auch bei den Umsetzungen von **6** mit **7** beobachtet: Bei vorsichtiger Reaktionsführung resultierten die am Mangan *cis*-konfigurierten Dreikernkomplexe **13a–h**. Bei thermischer Belastung wandelten diese sich in die wesentlich leichter löslichen *trans*-Verbindungen **14a–h** um. Die Thermolabilität der Komplexe **13** ist recht verschieden. Am stabilsten sind **13b–d**, die zur Umlagerung mehrere Stunden in Lösung erhitzt werden mußten, während das empfindlichste **13e** sich auch im kristallinen Zustand bei Raumtemperatur langsam in **14e** umwandelte.

Spektren und Strukturzuordnung

Das umfangreiche vorliegende Untersuchungsmaterial über die Spaltung der Metall-Metall-Bindungen in **1–6** mit einfachen Nucleophilen^{3–6)} ließ den Strukturtyp **C** für die neugebildeten Dreikernkomplexe erwarten. Die Leichtigkeit der Umsetzungen und die Einheitlichkeit der Produkte unterstützte diese Annahme. Für **8c** wurde die Brutto-

Tab. 1. NMR-Spektren der Dreikernkomplexe (Benzol, int. TMS, *J* in Hz, b = breites Signal)

Komplex	Cp		ER ₂		AsMe ₂		PMe ₃	
	δ	<i>J</i>	δ	<i>J</i>	δ	<i>J</i>	δ	<i>J</i>
8a	4,08		1,87		1,32			
b	4,11		1,87		1,39			
c	4,61		1,85		1,43			
d	4,72		1,86		1,58			
e	3,91	1,9	1,90		1,38	0,4	0,83	9,6
			1,89		1,31	0,4		
f	4,18	2,3	1,93		1,63		0,76	9,3
g	4,64	1,7	1,93		1,69		0,77	9,2
h	4,73	1,2	1,90		1,82b		1,01	9,5b
9a	4,07		1,97	8,8	1,29	0,9		
b	4,62		1,94	8,7	1,48	0,9		
10a	4,64		2,12	0,5	1,40		1,25	9,8 ^{a)}
b	4,72	1,6	2,20	0,6	1,74		1,30	9,6 ^{a)}
							0,77	9,5
11a ^{b)}	4,09		1,93		1,36			
b ^{b)}	4,12		1,93		1,43			
c ^{b)}	4,61		1,93		1,47			
d ^{b)}	4,67		1,93		1,56			
e ^{b)}	4,03	1,8	1,97		1,42	0,5	0,85	9,5
					1,36	0,5		
f ^{b)}	4,29	2,3	2,01		1,67	0,3	0,76	9,3
g ^{b)}	4,64	1,7	1,99		1,72		0,76	9,5
h ^{b)}	4,70	1,8	2,01		1,86		0,89	9,7
12a	4,05		1,92		1,36			
b	4,18		1,92		1,47			
c	4,61		1,92		1,48			
d	4,62		1,90		1,56			
e	4,02	1,8	1,97		1,45b		0,86	9,3
			1,98		1,37b			
f	4,20	2,3	1,97		1,67		0,84	9,4
g	4,70	1,6	1,99		1,77		0,90	9,7
h	4,71	1,8	1,98		1,88		0,98	9,7
13a	3,95		1,72		1,37			
b	3,83		1,71		1,52			
c	4,38		1,71		1,52			
d	4,42		1,70		1,59			
e	4,03	1,7	1,81		1,35		0,76	9,4
			1,83		1,43			
f	4,11	2,5	1,83		1,67		0,67	9,4
g	4,63	1,7	1,84		1,73		0,73	9,6
h	4,59	1,5	1,87		1,85		0,86	9,6
14a	3,88		1,80		1,22			
b	3,87		1,80		1,29			
c	4,40		1,82		1,33			
d	4,37		1,80		1,37			
e	3,98	1,8	1,87		1,25		0,77	9,3
					1,34			
f	4,06	2,3	1,89		1,51b		0,76	9,4
g	4,52	1,5	1,91		1,58		0,80	9,5
h	4,57	1,6	1,91		1,66		0,90	9,7

a) Fe-gebundener PMe₃-Ligand. — b) Mn–Cp-Signale der Komplexe **11**: a δ = 4,44, b 4,43, c 4,42, d 4,44, e 4,52, f 4,52, g 4,52, h 4,55.

zusammensetzung durch ein FD-Massenspektrum bestätigt. Auf den kristallographischen Nachweis der kettenförmigen Molekülstrukturen wurde verzichtet, da uns dieser inzwischen für einen analog erhaltenen kettenförmigen Vierkernkomplex gelungen ist¹⁷⁾.

Die NMR-Daten der Dreikernkomplexe (Tab. 1) sind mit den für **8**–**14** angegebenen Konstitutionen in Übereinstimmung. In allen Fällen treten die ER₂-Signale (entsprechend der Formulierung **C**) in der für Komplexe ohne Metall-Metall-Bindung typischen Tieffeldlage auf. Die Signale der von den Organometall-dimethylarseniden herrührenden AsMe₂-Gruppen liegen bei höherem Feld, wie es ebenfalls für die Einheiten M typisch ist. Beide Signale werden, wie erwartet, durch PMe₃-Substitution an den betreffenden Metallatomen zu tiefem Feld verschoben^{5,6)}. Die durch vier verschiedene Ligan-

Tab. 2. IR-Spektren der Dreikernkomplexe (cm⁻¹, **10a**, **11e**–**h**, **13** und **14** in Benzol, sonst in Cyclohexan, Bezeichnung der Baugruppen wie in **C**)

Komplex	ν(M'-CO)				ν(M''-CO)				ν(M-CO)	
8a	2014s	1958sst	1929st	1917m	2039s	1965st	1958sst	2024sst	1988st	
8b	2011st	1962sst	1932st	1923m	2042s	1978st	1965sst	2025st	1962sst	1943m
8c	2016s	1960sst	1932st	1919m	2042s	1978st	1967sst	2027sst	1960sst	1945m
8d	2017m	1959sst	1933st	1918m	2041s	1975st	19675ch	2023sst	1959sst	19355ch
8e	2012sst	1954sst	1927m	19205ch	2032s	19615ch	1954sst	1946st		
8f	2014s	1955sst	1927st	19205ch	2031s	1972st	19615ch	1936m	1866st	
8g	2014s	1953sst	1926m	19195ch	2032s	1970st	19595ch	1945m	1872st	
8h	2014s	1953sst	1926st	19165ch	2032sst	1969st	19605ch	1938m	1861st	
9a	2017m	1961sst	1929st	1916m	2041s	1968st	19555ch	2026sst	1989sst	
9b	2018s	1962sst	1932m	1916s	2046sst	1978m	19665ch	2027st	1962sst	19365ch
10a	19375ch	1862sstb			2030m	19665ch	1950sst	2012m	1950sst	19375ch
10b	1946m	1869sst	18615ch		2016sst	1962m	1950m	1946m	1869sst	
11a	1928st	1872m			2008s	1956st	1942mb	2025m	1985sst	
11b	1931st	1876m			2004m	1959sst	19465ch	2022s	19675ch	19535ch
11c	1929m	1874m			2011s	1960sst	19475ch	2030m	1972m	19555ch
11d	1929st	1873m			2008s	1954sst	1941st	2025m	1962st	1949sst
11e	1915m	1854m			2001sst	1943sst	1935sst	1935sst		
11f	1915m	1857sst			2006sst	1948stb	1935stb	19285ch	1857sst	
11g	1914m	1858sstb			2000sst	1948stb	1940st	19335ch	1858sstb	
11h	1917m	1853sst			2011sst	1951st	1936st	19305ch	1853sst	
12a	2036s	1960s	1932m	19245ch	1998s	1948st	1739s	17315ch	2026sst	1988m
12b	2032m	1962m	1932st	19255ch	1998s	1953sst	1742s	17355ch	2016sst	1969m
12c	2037s	19615ch	1932st	19245ch	1997s	1950sst	1743s	17365ch	2027sst	1975m
12d	2034s	1962m	1934st	19235ch	1998s	1952sst	1743s	17335ch	2024sst	1962m
12e	2029s	1954s	1925mb	19215ch	1988sb	1936st	17185sb	1944sst		
12f	2033s	1957m	1928sst	19255ch	1999sst	1945sst	17245sb	1936st	1868m	
12g	2029m	19545ch	1927st	19245ch	1991s	1942st	17325sb	1950st	1874sst	
12h	2029sst	19515ch	1928st	19225ch	1995sb	1945sst	17185sb	1938st	1863st	
13a	20185ch	1945mb	1912stb		2054s	19965ch	19895ch	1980stb	1960mb	
13b	2021sst	1946m	1913st	19075ch	2056s	1996mb	1980st	1960mb	2009st	1954sb
13c	2026sst	1940m	1915stb		2058sst	19985ch	19895ch	1979m	1965mb	2026sst
13d	2033sst	1947st	19155ch	19075ch	2056s	19975ch	19885ch	1978m	1964mb	2023sst
13e	2021m	1943sstb	1913stb		2047sst	1982sb	1968sb	19515ch	1943sstb	
13f	2008s	1948sst	1898sst		2050m	1992st	1974st	19605ch	1910sst	1843sst
13g	2017st	1942st	19125ch	1910sst	2049s	1983mb	1971mb	1955mb	19395ch	1860st
13h	2018m	1942stb	1910sst	19055ch	2049s	1989m	1965stb	1942stb	19325ch	1848st
14a	2022sst	1947st	1913st	19085ch	2053s	20035ch	19605ch	19555ch	2022sst	1980st
14b	2024m	1952sstb	1915st	19105ch	2057sst	2012st	1971sstb	1943sstb	2012st	1952sstb
14c	2025sst	1952stb	1915m	19105ch	2059sst	20125ch	1970stb	2027sst	1960stb	19355ch
14d	2023sst	1948st	1914m	19075ch	2056sst	20115ch	1967stb	20205ch	1948st	19235ch
14e	2018m	1944sst	1911st	19075ch	2046sst	1996s	1949sst	1944sst		
14f	2019sst	1946sst	1911st	19075ch	2050sst	2000s	19625ch	1953sst	1928m	1858st
14g	2020m	1946sst	1912stb		2053sst	2001sst	19615ch	1953sst	1946sst	1863st
14h	2020m	1946sst	1911sst	19075ch	2052sst	2000sst	19625ch	1952sst	19325ch	1850st

den am äußeren Eisenatom chiralen Komplexe **8e**, **11e**, **12e**, **13e** und **14e** enthalten diastereotop As – CH₃-Gruppen, die sich in fast allen Fällen durch jeweils zwei getrennte Signale für beide AsMe₂-Brücken zu erkennen geben. Die übliche *trans*-Anordnung der As- bzw. P-Atome an den Baueinheiten Fe(CO)₃, Co(CO)₃ und Fe(CO)₂NO wird durch die Dublettaufspaltung des AsMe₂-Signals bei **9a**, **b** bzw. **10a**, **b** belegt, in denen ein As- und ein P-Ligand einander gegenüberstehen. Bei den *cis*-Komplexen **13** liegt die AsMe₂(Fe/Mn)-Resonanz stets höher und die AsMe₂(Mn/M)-Resonanz stets etwas tiefer als in den korrespondierenden *trans*-Komplexen **14**, vgl. Lit.⁶⁾. Neben diesen mit Hilfe einfacher Vergleichsverbindungen interpretierbaren Trends sind die Ähnlichkeit aller NMR-Spektren und die typischen Signallagen und Kopplungsmuster aller beteiligten Baugruppen die wesentlichen Argumente zur Annahme der Konstitution **C** für alle hier beschriebenen Komplexe.

Die IR-Spektren im CO-Valenzschwingungsbereich (Tab. 2) ließen sich nach Festlegung auf den Strukturtyp **C** damit in Übereinstimmung bringen. Aus den zahlreichen Banden sind die für die Organometall-Einheiten M relativ leicht auszusortieren. Bei den anderen unterstützt der Vergleich mit denen einfacherer Komplexe³⁻⁶⁾ die Zuordnungen. Der Unterschied der *cis*- und *trans*-Komplexe **13** und **14** wird deutlich, ebenso wie die axiale *trans*-Anordnung der beiden Arsenatome an der Fe(CO)₂NO-Einheit¹⁸⁾. Infolge mangelnder Löslichkeit in Cyclohexan mußten einige Substanzen in Benzol vermessen werden, in dem die Auflösung und damit die Interpretierbarkeit der Spektren geringer ist.

Diskussion

Mit den Verbindungen **8** – **14** liegt eine Serie von Dreikernkomplexen vor, deren Umfang und gute Zugänglichkeit es verbieten, diese Komplexe noch als ungewöhnlich zu bezeichnen. Sie demonstrieren erneut, daß es mit Hilfe der verbrückenden Hauptgruppenelemente möglich wird, Aufbau- und Strukturprinzipien, die denen der organischen Chemie vergleichbar sind (Ketten, Ringe, Käfige), in die Übergangsmetallchemie zu übertragen. Und zum Unterschied von der klassischen Komplexchemie, die ebenfalls durch Aggregation kettenförmig verknüpfte Mehrkernkomplexe kennt, sind hier durch gezielte Einzelschritte die Kettenglieder nach Wahl aneinanderzufügen.

Die einfachsten hier beschriebenen Dreikernkomplexe haben fünf Kettenglieder, d. h. drei Metall- und zwei Brückenatome. Durch PR₃-Substitution werden die Ketten auf sechs und im Falle von **10b** auch auf sieben Glieder verlängert. Während die Variation bei den Brückengliedern nicht weit getrieben wurde, scheint sie bei den Metallatomen der ersten Übergangsreihe und ihren Liganden fast beliebig zu sein. Die meisten Komplexe **8** – **14** enthalten drei verschiedene Metallatome. Kommen gleiche Metallatome vor (z. B. enthalten **12a** und **e** drei Eisenatome), so sind sie immer verschieden koordiniert.

Die Stereochemie der Dreikernkomplexe ist zumeist einfach. An den trigonalbipyramidal koordinierten Zentren Fe(CO)₃L₂, Co(CO)₃L₂ und Fe(CO)₂(NO)L₂ (L bedeutet hier die Brückenatome) herrscht jeweils *trans*-Disubstitution. Diese wird auch an den oktaedrischen Mn(CO)₄L₂-Zentren bevorzugt, wie die *cis-trans*-Umlagerungen beweisen. Da auch in der Basis der drei tetragonal-pyramidal koordinierten Organo-

metall-Einheiten M die AsMe_2 - und PMe_3 -Liganden bevorzugt *trans* zueinander stehen^{19,20}, herrscht entlang der Ketten zumeist gestreckte Koordination und Abwinkelung jeweils an den Brückenatomen. Dies sollte sich in einer gestreckten Molekülform äußern, die für einen entsprechenden Vierkernkomplex auch beobachtet wurde¹⁷. Es sollte aber auch für eine Elektronendelokalisation entlang der Ketten und damit für anisotrope physikalische Eigenschaften entsprechender oligomerer Komplexe von Bedeutung sein.

Bindungen zwischen leichten Übergangsmetallatomen sind besonders schwach. Daher dürfte die leichte Spaltbarkeit der Metall-Metall-Bindungen in 1–6 einer der Gründe für die leichte und eindeutige Bildung der Dreikernkomplexe sein. Inzwischen sind zahlreiche einfach verbrückte Zweikernkomplexe mit Metallen aus der ersten Übergangsreihe bekannt, und dementsprechend viele Dreikernkomplexe sollten sich herstellen lassen. Bei den nicht so leicht spaltbaren Zweikernkomplexen mit schweren Übergangsmetallen wurden mit einfachen Nucleophilen alternativ oder zusätzlich auch Substitutionsreaktionen festgestellt³. Wir haben inzwischen beobachtet, daß auch mit den metallorganischen Lewis-Basen wie 7 das Reaktionsgeschehen dort komplizierter als bei den hier beschriebenen Verbindungen ist¹².

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, danken wir für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Luftausschluß in gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ausgangskomplexe wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. – NMR: Varian T-60. – IR: Perkin-Elmer 177.

Alle Dreikernkomplexe wurden durch Umsetzung eines der Zweikernkomplexe mit einem der Organometall-dimethylarsenide gewonnen. Tab. 3 faßt die quantitativen Daten dazu zusammen. Die darin unter Var. angegebenen Aufarbeitungsvarianten waren wie folgt:

- A: Die Reaktionslösung wurde i. Vak. auf 10% ihres Volumens eingengt und nach Zugabe von 5–9 Teilen Hexan der Kristallisation überlassen. Nach Filtrieren wurde der Niederschlag mit wenig kaltem Hexan gewaschen und getrocknet. Im Bedarfsfall wurde erneut aus Benzol/Hexan umkristallisiert.
- B: Das Produkt fiel im Reaktionsverlauf teilweise aus. Nach Einengen i. Vak. auf ein Viertel des Volumens wurde filtriert und mehrmals mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Bei Bedarf wurde aus Benzol/Hexan umkristallisiert.
- C: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit möglichst wenig Benzol extrahiert, der Extrakt mit dem drei- bis fünffachen Volumen Hexan versetzt und der Kristallisation überlassen. Das abfiltrierte Produkt wurde mit wenig Hexan gewaschen.

Tab. 4–8 geben die Charakterisierung der Dreikernkomplexe wieder. Die komplizierten Namen der Verbindungen werden dabei so angegeben, daß im Kopf der Tabelle jeweils der unveränderliche Namensteil steht und der dort durch eckige Klammern freigehaltene Platz mit dem in der Tabelle genannten veränderlichen Namensteil gefüllt werden muß.

Tab. 3. Darstellung der Dreikernkomplexe

Produkt	Ausgangs- Nr.	Verbindung g	mmol	Reagens ^{a)} Nr.	mmol	Lösungsmittel ^{b)} ml	Reaktions- Temp. (°C)	Zeit (h)	Var.	Ausbeute g	%	
8a	1	0.13	0.31	7a	0.32	Benzol	5	25	0.2	A	0.17	78
b	1	0.12	0.29	b	0.25	Benzol	5	25	0.5	A	0.16	86
c	1	0.17	0.41	c	0.50	Benzol	5	25	0.5	A	0.21	70
d	1	0.13	0.31	d	0.30	Benzol	5	25	0.3	A	0.22	87
e	1	0.10	0.24	e	0.25	Benzol	5	25	0.2	A	0.16	86
f	1	0.12	0.29	f	0.30	Benzol	5	25	0.2	A	0.18	79
g	1	0.10	0.24	g	0.30	Benzol	4	25	0.5	A	0.16	83
h	1	0.09	0.20	h	0.20	Benzol	3	25	0.3	A	0.15	81
9a	2	0.12	0.38	7a	0.40	Hexan	12	25	2.0	B	0.20	80
b	2	0.12	0.38	7d	0.40	Hexan	12	25	2.0	B	0.19	65
10a	3	0.22	0.47	7c	0.50	B/H 1:1	3	25	2.0	A	0.23	60
b	3	0.09	0.20	7a	0.22	B/H 1:1	2	25	2.0	B	0.13	73
11a	4	0.11	0.26	7a	0.3	Hexan	7	25	1.0	B	0.13	71
b	4	0.14	0.33	b	0.4	Hexan	10	25	1.0	B	0.20	83
c	4	0.08	0.19	e	0.2	Hexan	5	25	0.7	B	0.11	75
d	4	0.10	0.24	d	0.3	Hexan	7	25	0.3	B	0.18	87
e	4	0.12	0.28	g	0.3	Hexan	5	25	0.7	B	0.20	93
f	4	0.16	0.38	f	0.4	Hexan	8	25	0.6	B	0.23	78
g	4	0.11	0.26	g	0.3	B/H 1:5	4	25	0.5	B	0.18	85
h	4	0.25	0.59	h	0.6	Hexan	10	25	0.4	B	0.52	96
12a	5	0.10	0.24	7a	0.3	Hexan	10	25	0.5	B	0.15	87
b	5	0.11	0.27	b	0.3	Hexan	12	15	0.7	B	0.16	84
c	5	0.10	0.24	c	0.4	Hexan	10	25	1.0	B	0.14	76
d	5	0.09	0.20	d	0.2	Hexan	9	25	1.5	B	0.14	80
e	5	0.42	1.01	e	1.5	B/H 1:5	25	15	2.0	B	0.63	84
f	5	0.25	0.60	f	0.7	B/H 1:5	12	25	0.8	B	0.30	79
g	5	0.24	0.58	g	0.6	B/H 1:5	7	25	3.0	B	0.40	85
h	5	0.28	0.68	h	0.7	B/H 1:5	22	25	1.0	B	0.55	90
13a	6	0.20	0.45	7a	0.50	Hexan	30	5	2.0	B	0.30	91
b	6	0.19	0.42	b	0.50	B/H 1:10	25	5	2.0	B	0.29	91
c	6	0.20	0.45	c	0.50	Hexan	30	0	1.5	B	0.34	94
d	6	0.14	0.31	d	0.60	Benzol	3	8	1.5	A	0.19	71
e	6	0.15	0.34	e	0.40	B/H 1:10	15	0	0.3	B	0.21	80
f	6	0.14	0.32	f	0.31	B/H 1:10	25	20	0.2	B	0.23	93
g	6	0.15	0.34	g	0.33	B/H 1:10	10	20	0.3	B	0.26	95
h	6	0.21	0.48	h	0.40	Benzol	4	8	3.0	B	0.26	70
13a	13a	0.10	0.14	-	-	Benzol	5	55	5.0	C	0.08	77
b	13b	0.17	0.22	-	-	Benzol	10	80	8.0	C	0.13	76
c	13c	0.13	0.16	-	-	Benzol	5	75	8.0	C	0.11	85
d	13d	0.15	0.17	-	-	Benzol	9	80	10.0	C	0.13	86
e	13e	0.21	0.27	-	-	Aceton	8	25	8.0	C	0.19	91
f	13f	0.15	0.19	-	-	Aceton	10	40	15.0	C	0.13	87
g	13g	0.23	0.27	-	-	Aceton	10	40	19.0	C	0.21	94
h	13h	0.15	0.16	-	-	Aceton	7	40	8.0	C	0.12	90

a) stets als 1.0 M Lösung in Benzol

b) B/H = Benzol/Hexan im angegebenen Mengenverhältnis.

Tab. 4. Charakterisierung der Komplexe 8

Komplex	Tricarbonylbis- μ -(dimethylarsenido) [dicarbonyl(cyclopentadienyl)]cobalt	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	Fe
a	dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen	rotbraun	122-124	C ₁₈ H ₁₇ As ₂ CoFe ₂ O ₉ (697.8)	Ber. 30.98 Gef. 31.03	2.46 2.41	16.01 15.86
	tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom	dunkelbraun	101-102 (Zers)	C ₁₉ H ₁₇ As ₂ CoCrFeO ₁₀ (722.1)	Ber. 31.60 Gef. 31.52	2.37 2.65	7.73 7.84
	tricarbonyl(cyclopentadienyl)- molybdän	schwarzbraun	96-97	C ₁₉ H ₁₇ As ₂ CoFeMoO ₁₀ (766.1)	Ber. 29.79 Gef. 30.17	2.24 2.53	7.29 7.09
	tricarbonyl(cyclopentadienyl)- wolfram	rotbraun	105-107	C ₁₉ H ₁₇ As ₂ CoFeW ₁₀ (850.9)	Ber. 26.82 Gef. 26.98	2.01 2.22	6.56 6.96
f	carbonyl(cyclopentadienyl)(tri- methylphosphan)eisen	dunkelrot	96-99	C ₂₀ H ₂₆ As ₂ CoFe ₂ O ₆ P (745.9)	Ber. 32.20 Gef. 32.62	3.51 3.58	14.98 15.12
	dicarbonyl(cyclopentadienyl)- (trimethylphosphan)chrom	dunkelrot	118-120 (Zers)	C ₂₁ H ₂₆ As ₂ CoCrFeO ₆ P (770.0)	Ber. 32.76 Gef. 32.97	3.40 3.47	7.25 7.37
g	dicarbonyl(cyclopentadienyl)- (trimethylphosphan)molybdän	orangerot	122-123	C ₂₁ H ₂₆ As ₂ CoFeMoO ₆ P (814.0)	Ber. 30.99 Gef. 31.38	3.22 3.20	6.86 6.66
	dicarbonyl(cyclopentadienyl)- (trimethylphosphan)wolfram	rot	124-128	C ₂₁ H ₂₆ As ₂ CoFeO ₆ PW (901.9)	Ber. 27.97 Gef. 28.18	2.91 3.07	6.19 6.02

Tab. 5. Charakterisierung der Komplexe 9 und 10

Komplex	Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	Fe
	Tricarbonyl- μ -(dimethylarsenido) [dicarbonyl(cyclopentadienyl)ei- sen]- μ -(dimethylphosphido)[tetra- carbonyl(eisen)cobalt	rotbraun	103 (Zers)	C ₁₈ H ₁₇ As ₂ CoFe ₂ O ₆ P (653.9)	Ber. 33.06 Gef. 33.29	2.62 2.73	17.08 17.39
	Tricarbonyl- μ -(dimethylarsenido) [tricarbonyl(cyclopentadienyl) wolfram]- μ -(dimethylphosphido) [tetra-carbonyl(eisen)cobalt	braunrot	97-98 (Zers)	C ₁₉ H ₁₇ As ₂ CoFeO ₁₀ PW (809.9)	Ber. 28.18 Gef. 28.37	2.12 2.11	6.70 6.79
	Tricarbonylbis- μ -(dimethylarsenido) [tricarbonyl(cyclopentadienyl) molybdän][tricarbonyl(trimethyl- phosphan)eisen]cobalt	schwarzbraun	91-94	C ₂₁ H ₂₆ As ₂ CoFeMoO ₆ P (814.0)	Ber. 30.99 Gef. 30.49	3.22 3.05	6.86 7.04
	Tricarbonylbis- μ -(dimethylarsenido) [dicarbonyl(cyclopentadienyl)(tri- methylphosphan)molybdän][tricarbonyl (trimethylphosphan)eisen]cobalt	dunkelbraun	124-127	C ₂₃ H ₃₆ As ₂ CoFeMoO ₆ P ₂ (862.0)	Ber. 32.05 Gef. 31.79	4.09 4.13	6.48 6.77

Tab. 6. Charakterisierung der Komplexe 11

Komplex	Tricarbonylbis- μ -(dimethylarsenido) [dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] cobalt	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	Co
1a	dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen	schwarzgrün	116-118	C ₂₁ H ₂₂ As ₂ CoFeMnO ₇ (706.0)	Ber. 35.73 Gef. 35.51	3.14 3.05	8.35 7.99
	tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom	schwarz	143	C ₂₂ H ₂₂ As ₂ CoCrMnO ₈ (730.1)	Ber. 36.19 Gef. 35.98	3.04 3.01	8.07 8.00
1c	tricarbonyl(cyclopentadienyl) molybdän	schwarz	152-155 (Zers)	C ₂₂ H ₂₂ As ₂ CoMnMoO ₈ (774.1)	Ber. 34.14 Gef. 33.88	2.86 2.88	7.61 7.26
	tricarbonyl(cyclopentadienyl) wolfram	schwarzblau	162-164 (Zers)	C ₂₃ H ₂₂ As ₂ CoMnO ₈ W (862.0)	Ber. 30.66 Gef. 30.50	2.57 2.58	6.84 6.49
1e	carbonyl(cyclopentadienyl)(tri- methylphosphan)eisen	schwarz- violett	90-93	C ₂₃ H ₃₁ As ₂ CoFeMnO ₆ P (754.0)	Ber. 36.64 Gef. 37.08	4.14 3.98	7.82 8.13
	dicarbonyl(cyclopentadienyl)(tri- methylphosphan)chrom	dunkel- violett	152-154	C ₂₄ H ₃₁ As ₂ CoCrMnO ₇ P (778.2)	Ber. 37.04 Gef. 37.29	4.02 4.17	7.57 7.39
1j	dicarbonyl(cyclopentadienyl)(tri- methylphosphan)molybdän	rotviolett	168-171 (Zers)	C ₂₄ H ₃₁ As ₂ CoMnMoO ₇ P (822.1)	Ber. 35.06 Gef. 35.10	3.80 3.68	7.17 7.00
	dicarbonyl(cyclopentadienyl)(tri- methylphosphan)wolfram	brombeer	185-187	C ₂₄ H ₃₁ As ₂ CoMnO ₇ PW (910.0)	Ber. 31.66 Gef. 31.97	3.43 3.51	6.48 6.78

Tab. 7. Charakterisierung der Komplexe 12

Komplex	Dicarbonylbis- μ -(dimethylarsenido) [] [tetracarbonyleisen]nitrosylselen	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
					C	H	N	Fe	
<u>12a</u>	dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen	hellrot	130-132	$C_{17}H_{17}As_2Fe_3NO_9$ (696.7)	Ber. Gef.	29.30 29.56	2.46 2.46	2.01 2.08	24.4 23.
<u>b</u>	tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom	rot	97	$C_{18}H_{17}As_2CrFe_2NO_{10}$ (720.9)	Ber. Gef.	29.99 30.17	2.38 2.53	- -	17
<u>c</u>	tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän	rot	107-109 (Zers)	$C_{18}H_{17}As_2Fe_2MoNO_{10}$ (764.8)	Ber. Gef.	28.27 28.34	2.24 2.19	1.83 1.85	
<u>d</u>	tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolfram	dunkelrot	118-119	$C_{18}H_{17}As_2Fe_2NO_{10}W$ (852.7)	Ber. Gef.	25.35 25.47	2.01 1.97	1.64 1.75	
<u>e</u>	carbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen	rotviolett	97-99	$C_{19}H_{26}As_2Fe_3NO_9P$ (744.8)	Ber. Gef.	30.64 30.37	3.52 3.43	1.88 1.95	22.5 22.17
<u>f</u>	dicarbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdän	dunkelrot	143-144 (Zers)	$C_{20}H_{26}As_2CrFe_2NO_9P$ (768.9)	Ber. Gef.	31.24 31.39	3.41 3.39	1.83 1.81	14.5 14.2t
<u>g</u>	dicarbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdän	dunkelrot	127-129	$C_{20}H_{26}As_2Fe_2MoNO_9P$ (812.9)	Ber. Gef.	29.55 29.59	3.22 3.30	1.72 1.74	13.7 13.
<u>h</u>	dicarbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolfram	orange-rot	133-135 (Zers)	$C_{20}H_{26}As_2Fe_2NO_9PW$ (900.8)	Ber. Gef.	26.67 26.90	2.91 2.91	1.55 1.59	12.4 12.03

Tab. 8. Charakterisierung der Komplexe 13 und 14

Tetracarbonylbis- μ -(dimethylarsenido) [] [tetracarbonyleisen]mangan	Komplex	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
					C	H	Fe	
dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen	<u>13a</u> (cis)	ockergelb	151-152 (Zers)	$C_{19}H_{17}As_2Fe_2MnO_{10}$ (721.8)	Ber. Gef.	31.62 31.91	2.37 2.44	15.4 15.13
	<u>14a</u> (trans)	gelbbraun	154-156 (Zers)		Ber. Gef.	31.62 31.69	2.37 2.33	15.47 15.66
tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom	<u>13b</u> (cis)	hellgelb	118-121 (Zers)	$C_{20}H_{17}As_2CrFeMnO_{11}$ (748.0)	Ber. Gef.	32.20 32.38	2.30 2.10	7.49 7.7
	<u>14b</u> (trans)	gelbbraun	155-157 (Zers)		Ber. Gef.	32.20 32.18	2.30 2.05	7. 7.
tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän	<u>13c</u> (cis)	gelborange	123-126 (Zers)	$C_{20}H_{17}As_2FeMnMoO_{11}$ (789.9)	Ber. Gef.	30.41 30.57	2.17 2.09	7. 6.1
	<u>14c</u> (trans)	gelborange	160-163 (Zers)		Ber. Gef.	30.41 30.61	2.17 2.04	7. 6.5
tricarbonyl(cyclopentadienyl)wolfram	<u>13d</u> (cis)	gelborange	175 (Zers)	$C_{20}H_{17}As_2FeMnO_{11}W$ (877.8)	Ber. Gef.	27.37 27.74	1.95 1.91	
	<u>14d</u> (trans)	orange-gelb	168-171 (Zers)		Ber. Gef.	27.37 27.46	1.95 1.82	
carbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)eisen	<u>13e</u> (cis)	karminrot	137-140	$C_{21}H_{26}As_2Fe_2MnO_9P$ (769.9)	Ber. Gef.	32.76 32.73	3.40 3.49	1 14
	<u>14e</u> (trans)	rotbraun	139-142		Ber. Gef.	32.76 32.72	3.40 3.34	14. 14.6
dicarbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)chrom	<u>13f</u> (cis)	orangerot	161-163 (Zers)	$C_{22}H_{26}As_2CrFeMnO_{10}P$ (794.0)	Ber. Gef.	33.28 33.35	3.30 3.19	7.03 6.86
	<u>14f</u> (trans)	gelbbraun	175-177 (Zers)		Ber. Gef.	33.28 33.41	3.30 3.24	7.03 7.15
dicarbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)molybdän	<u>13g</u> (cis)	hellgelb	180-183 (Zers)	$C_{22}H_{26}As_2FeMnMoO_{10}P$ (838.0)	Ber. Gef.	31.53 31.81	3.13 3.09	6.66 7.03
	<u>14g</u> (trans)	gelb	186-189 (Zers)		Ber. Gef.	31.53 31.95	3.13 3.13	6.66 6.50
dicarbonyl(cyclopentadienyl)(trimethylphosphan)wolfram	<u>13h</u> (cis)	gelb	119-122	$C_{22}H_{26}As_2FeMnO_{10}PW$ (925.9)	Ber. Gef.	28.54 28.48	2.83 2.92	6.0 5.6
	<u>14h</u> (trans)	gelb	190-193 (Zers)		Ber. Gef.	28.54 28.80	2.83 2.78	6.03 5.86

Literatur

- 1) *H. Vahrenkamp*, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).
- 2) *T. A. Manuel*, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 181 (1965).
- 3) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **110**, 1195, 1206 (1977).
- 4) *U. Richter* und *H. Vahrenkamp*, *J. Chem. Res.* **1977**, S 156, M 1775.
- 5) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **112**, 3390 (1979).
- 6) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **112**, 3773 (1979).
- 7) *H. J. Langenbach*, *E. Röttinger* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **113**, 42 (1980).
- 8) *W. Malisch* und *M. Kuhn*, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 84 (1974).
- 9) *W. Malisch*, *H. Rössner*, *K. Keller* und *R. Janta*, *J. Organomet. Chem.* **133**, C 21 (1977); *W. Malisch*, Privatmitteilung.
- 10) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **150**, C 11 (1978).
- 11) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **170**, C 25 (1979).
- 12) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **113**, 2200 (1980), nachstehend.
- 13) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 14) *E. Keller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **110**, 430 (1977).
- 15) *R. A. Jackson* und *A. J. Poë*, Privatmitteilung.
- 16) *E. Keller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **111**, 65 (1978).
- 17) *H. J. Langenbach*, *E. Keller* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 18) *M. Casey* und *A. R. Manning*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 256.
- 19) *T. A. George* und *C. T. Turnipseed*, *Inorg. Chem.* **12**, 394 (1973).
- 20) *J. W. Faller* und *A. S. Anderson*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5852 (1970).

[348/79]