

Reaktivität von Metall-Metall-Bindungen

Dreikernkomplexe durch Spaltung von Fe – Mo- und Fe – W-Bindungen*Hans-Joachim Langenbach und Heinrich Vahrenkamp**Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 16. Oktober 1979

Bei arsenverbrückten Organometall-Zweikernkomplexen (**1**) mit Fe – Mo- und Fe – W-Bindungen läßt sich mit Organometall-dimethylarseniden (**2**) nur in einigen Fällen die einfache nucleophile Öffnung der Metall-Metall-Bindung erzielen. Dazu werden Umlagerungs- und Substitutionsreaktionen beobachtet, und die in jedem Fall entstehenden Dreikernkomplexe mit und ohne Metall-Metall-Bindung stehen z. T. mit den Ausgangskomplexen im Gleichgewicht. In einem Falle führt Umlagerung zu einer Ionenverbindung mit einem Fe – W-verknüpften Kation und dem Cp(CO)₃Cr-Anion.

Reactivity of Metal-Metal Bonds**Trinuclear Complexes by Cleavage of Fe – Mo and Fe – W Bonds**

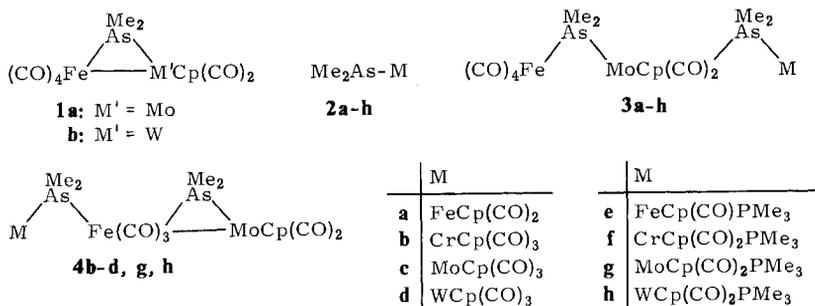
In arsenic-bridged dinuclear organometallic complexes (**1**) with Fe – Mo and Fe – W bonds only in a few cases the simple nucleophilic cleavage of the metal-metal bonds by organometal dimethylarsenides (**2**) can be achieved. In addition rearrangement and substitution reactions are observed, and the always resulting trinuclear complexes with and without metal-metal bonds are partly in equilibrium with the starting complexes. In one case rearrangement leads to an ionic compound with a Fe – W bonded cation and the Cp(CO)₃Cr anion.

In der vorstehenden Arbeit¹⁾ haben wir beschrieben, daß sich arsenverbrückte Bindungen zwischen Metallen der ersten Übergangsreihe mit Organometall-dimethylarseniden gezielt nucleophil öffnen lassen, wobei Dreikernkomplexe mit kettenförmiger Anordnung von Metall- und Brückenatomen entstehen. Da sich die Organometall-dimethylarsenide nicht nur zur Extension^{2,3)}, sondern auch zur Aggregation von Mehrkernkomplexen unter Clusterbildung^{4,5)} eignen, waren wir bemüht, auch für letztere Reaktion Beispiele zu finden, die von Zweikernkomplexen ausgehen. Wir wählten als Ausgangsverbindungen dazu die Komplexe **1a** und **b**. Von diesen ist bekannt⁶⁾, daß ihre Metall-Metall-Bindungen weniger leicht gespalten werden, da die schweren Übergangsmetalle Molybdän und Wolfram daran beteiligt sind, und daß neben der Fe – M'-Bindungsspaltung mit einfachen Nucleophilen auch Substitutions- und Umlagerungsreaktionen eintreten. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, entsprechende Reaktionen beim Einsatz der metallorganischen Nucleophile **2^{7,8)}** aufzufinden und deren Verlauf und synthetische Nutzbarkeit zu überprüfen.

Umsetzungen

Im Gegensatz zu den vorstehend¹⁾ beschriebenen Zweikernkomplexen waren **1a** und **b** gegenüber den Organometall-Dimethylarseniden **2** wesentlich reaktionsträger. Und wie erwartet lieferten sie nicht einen, sondern vier verschiedene Produkttypen. Drei davon resultierten aus Reaktionsverläufen, die ähnlich schon mit den einfachen Nucleophilen beobachtet worden waren. Und in einem Fall trat in unerwarteter Form eine Aggregationsreaktion ein.

Ausgehend vom Fe–Mo-Komplex **1a** waren alle acht Produkte **3a–h** zu erhalten, die aus der „normalen“ Addition der Nucleophile **2** unter Öffnung der Metall-Metall-Bindung resultieren. Deren Konstitution ohne Fe–Mo-Bindung geht außer aus ihren Spektren (s. u.) auch daraus hervor, daß sie unter milden Bedingungen inert gegen das starke Nucleophil PMe_3 sind, das sonst relativ leicht die Fe–Mo-Bindung öffnet⁶⁾. Neben den Komplexen **3** und z. T. aus ihnen entstanden aber auch die Verbindungen **4b**, **c**, **d**, **g** und **h**. Drei der acht denkbaren Komplexe **4** wurden nicht erhalten, und zwar diejenigen, die mit den stärksten metallorganischen Lewis-Basen **2a**, **e** und **f** entstehen würden. Bei der Bildung von **4** haben die Nucleophile **2** nicht die Metall-Metall-Bindung geöffnet, sondern am Eisenatom einen CO-Liganden substituiert.



Ausgehend vom Fe–W-Komplex **1b** war keine zu **3** analoge Verbindung zu erhalten. Aber die zu **4** analogen Dreikernkomplexe **5** waren mit einer Ausnahme zugänglich. Zusätzlich entstanden aus **1b** und den Lewis-Basen **2** sechs Verbindungen des neuen Typs **6**, der bei den Fe–Mo-Verbindungen nicht beobachtet wurde. Zur Bildung der Komplexe **6** muß zunächst Öffnung der Fe–W-Bindung und dann Umlagerung unter Wanderung des „Liganden“ **2** vom Wolfram- zum Eisenatom eingetreten sein. Das Fehlen der Metall-Metall-Bindung in **6** wurde chemisch wieder durch die Inertheit gegen PMe_3 belegt. Die Fe–Mo-Bindung in **4** und die Fe–W-Bindung in **5** wurden dagegen durch Trimethylphosphan geöffnet, wobei gleichzeitig die am Eisen gebundenen „Liganden“ **2** durch PMe_3 ersetzt wurden. Aus **4b**, **c** und **d** resultierte so **7a**, und aus **5c**, **d**, **g** und **h** entstand **7b**. Beide Verbindungen **7** waren schon bei den Reaktionen von **1a** und **b** mit einfachen Nucleophilen erhalten worden⁶⁾.

Einen Sonderfall stellte die Umsetzung des Fe–W-Komplexes **1b** mit dem Chromarsenid **2b** dar. Sie führte nur ohne Lösungsmittel zu **6b**. Beim Versuch, in Lösung einen der Komplexe **5** oder **6** zu erhalten, bildete sich stattdessen die neuartige Ionenverbindung **8**, deren Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln sie deutlich von den

Konstitutionszuordnungen

Die charakteristischen Gemeinsamkeiten bzw. Unterschiede in den Spektren legten fest, daß die neuen Dreikernkomplexe (außer **8**) zu drei Strukturtypen gehören, wobei **4** und **5** vom gleichen Typ sind. FD-Massenspektren, die bei **3d**, **4d**, **6b** und **6c** jeweils das Molekül-Ion zeigten, bestätigten die Bruttozusammensetzungen. Damit war nach der 18-Elektronen-Regel zu fordern, daß bei **3** und **6** keine und bei **4** und **5** eine Metall-Metall-Bindung vorliegt. Daß dies eine Fe–Mo- bzw. Fe–W-Bindung ist, war naheliegend, da die Bindungen zu diesen Schweratomen besonders stabil sind⁹⁾. Es entspricht auch der bekannten Chemie von **1a** und **b**⁶⁾ und ist mit den Spektren (s. u.) in Einklang. Damit war nur noch festzulegen, an welcher Stelle die „Liganden“ **2** an die Fe–As–M' (M' = Mo bzw. W)-Gerüste von **3–6** angebunden sind.

Dies geschah im wesentlichen mit Hilfe der NMR-Spektren (Tab. 1). Darin sind die C₅H₅-Resonanzen durch ihre typische Lage gut zuzuordnen, was durch die jeweilige Aufspaltung bei Nachbarschaft von PMe₃-Liganden noch erleichtert wird. Von den

Tab. 1. NMR-Daten der neuen Dreikernkomplexe (Benzol, int. TMS, δ-Werte, J in Hz)

Komplex	M'-C ₅ H ₅ δ	M-C ₅ H ₅ δ/J	Fe-AsMe ₂ -M' δ	AsMe ₂ -M δ/J	PMe ₃ δ/J
<u>3a</u>	4.90	4.40	1.97	1.40	-
<u>b</u>	4.93	4.07	1.92	1.50	-
<u>c</u>	4.91	4.55	1.92	1.51	-
<u>d</u>	4.91	4.57	1.91	1.58	-
<u>e</u>	4.95	4.04/1.7	2.03	1.35	0.75/9.2
			2.02	1.30	
<u>f</u>	5.20	4.14/2.5	2.03	1.76	0.73/9.4
<u>g</u>	5.16	4.62/1.6	2.04	1.80	0.78/9.5
<u>h</u>	5.15	4.63/1.5	2.03	1.91	0.87/9.4
<u>4a</u>	4.91	4.22	1.63	1.71	-
<u>b</u>	4.94	4.73	1.64	1.74	-
<u>c</u>	4.94	4.73	1.64	1.77	-
<u>d</u>	5.07	4.79/1.7	1.76	1.95	0.81/9.5
<u>e</u>	5.05	4.80/1.6	1.76	2.02	0.96/9.6
<u>5a</u>	5.01	4.25	1.66	1.70	-
<u>b</u>	4.97	4.75	1.67	1.73	-
<u>d</u>	4.95	4.74	1.67	1.80	-
<u>e</u>	5.06	4.28/1.8	1.76	1.64/0.4	1.01/9.6
			1.74	1.59/0.4	
<u>f</u>	5.11	4.37/2.4	1.80	1.88	0.84/9.4
<u>g</u>	5.05	4.77/1.5	1.77	1.92	0.85/9.6
<u>h</u>	5.07	4.80/1.7	1.79	2.03	0.96/9.7
<u>6a</u>	4.98	4.42	2.04	1.85	-
<u>b</u>	5.00	4.46	2.02	1.96	-
<u>c</u>	4.91	4.88	2.00	1.94	-
<u>d</u>	5.06	4.50/2.4	2.10	2.11/0.3	0.81/9.0
<u>e</u>	5.05	4.97/1.6	2.10	2.17	0.82/9.3
<u>h</u>	5.03	4.99/1.6	2.11	2.27	0.94/9.5
<u>g</u> ^{a)}	6.15	4.35	2.21		
			2.04		

a) \int_{N} Aceton-d₆.

AsMe₂-Resonanzen ist für jeden Komplextyp diejenige für die Fe – As – M'-Einheit relativ lagekonstant, während diejenige für die Me₂As – M-Einheit (**2a – h**) variiert. Dabei spricht die Hochfeldlage des Fe – AsMe₂ – M'-Signals bei **4** und **5** für und ihre Tiefeldlage bei **3** und **6** gegen die Fe – M'-Bindung.

Tab. 2. CO-Valenzschwingungen der neuen Dreikernkomplexe (in KBr, cm⁻¹)

Komplex	M	Fe(CO) _n - Gruppe			M'(CO) _n - Gruppe			M - Gruppe	
3a	FeCo(CO) ₃	2027Sch	1934m	1908sst	1896sst	1923st	1829st	2019st	1976st
	CrCo(CO) ₃	2024m	1927m	1915Sch	1906sstb	19215sch	1839m	2007m	1952m 1906ssto
	MoCo(CO) ₃	2019m	19275sch	1908sst	19015sch	1920sst	1829m	2033m	1963m 1920sst
3b	WCo(CO) ₃	2020st	1928m	1902sstb		1921m	1830m	2020st	1949m 1916m
	FeCoCoPMe ₃	2017m	19375sch	1905sst	1893sst	19235sch	1822m	19455sch	
	CrCo(CO) ₂ PMe ₃	2014m	19455sch	1907st	1893/1887st	1923mb	1831st	1942m	1848sst
3c	MoCo(CO) ₂ PMe ₃	2019m	19425sch	1907sstb	1895sstb	1925st	1836sstb	1936st	1848stb
	WCo(CO) ₂ PMe ₃	2017s	19355sch	1903st	1892m	1922m	1832sst	19255sch	18395sch
	CrCo(CO) ₂	1998st	1940m	1931sst		1898sst	1819st	2014m	19365sch 1908sst
3d	MoCo(CO) ₂	1999m	1952m	1932sst		1898sst	1829st	2033st	19405sch 1910sst
	WCo(CO) ₂	1999m	1946sst	1930sst		1896sst	1818st	2021st	1930sst 19035sch
	MoCo(CO) ₂ PMe ₃	1997s	19425sch	1920sst		1882m	1875m 1806m	1933st	1851st
3e	WCo(CO) ₂ PMe ₃	1999s	19375sch	1921sst		1869m	1797st	1931sst	1838sstb
	FeCo(CO) ₂	1995m	1938m	1916sst		1892stb	1815st	2026st	1976m
	MoCo(CO) ₂	2000s	1948m	1930sstb		1889st	1806m	2022m	19355sch 1906st
3f	WCo(CO) ₂	1999s	1944m	1927sst		1890sst	1807st	2017m	19305sch 18995sch
	FeCoCoPMe ₃	2016ss	1935st	1913sst		1882sst	1807st	1969s	
	CrCo(CO) ₂ PMe ₃	1996s	19335sch	1922sst		1877m	1870m 1797m	1922sst	1847st
3g	MoCo(CO) ₂ PMe ₃	2001s	1940st	1925sst		1864st	1790m	1929sst	1852sst
	WCo(CO) ₂ PMe ₃	1999s	1938st	1929sst		1862m	1789m	1921sst	1837sstb
	FeCo(CO) ₂	1933st	1849mb	1827st		2002sst	1925st 1910stb	2014sst	1968stb
3h	CrCo(CO) ₂	1938mb	1842mb	1836mb		2002st	1927mb 1910sstb	2011st	1947mb 1910sst
	MoCo(CO) ₂	19395sch	1850m	1828sst		2005sst	19305sch 19155sch	2027m	1953st 1922sstb
	CrCo(CO) ₂ PMe ₃	19385sch	1836st	1827m		2008m	1925m 1913st	1933st	1852sstb
4	MoCo(CO) ₂ PMe ₃	19385sch	1836sst	1823st		2005m	1923m 1907st	1933stb	1851sstb
	WCo(CO) ₂ PMe ₃	19365sch	1836sst	1817m		2003s	1926st 1912st	1917st	1836sst
	CrCo(CO) ₂	2045sst	2008st	1978sst	19605sch	2045sst	1982st	1898m	17655sch 1758sstb

Die Festlegung auf die Strukturtypen **3 – 6** geschah hauptsächlich aufgrund der Erfahrungen an den einfachen Derivaten von **1a** und **b**⁶⁾ und den aus **2a – h** zugänglichen Zweikernkomplexen¹⁰⁾. So ist noch kein Derivat von **1a** und **b** bekannt, in dem nur am Mo- bzw. W-Atom eine CO-Gruppe substituiert ist. **4** und **5** entsprechen aber den bekannten Derivaten, die durch Substitution am Fe-Atom entstehen, und auch ihre NMR-Parameter (Lage des Fe – AsMe₂ – M'-Signals, Verschiebung des AsMe₂ – M-Signals gegenüber dem der freien AsMe₂ – M-Einheit) sind mit dieser Zuordnung zu vereinbaren. Die Unterscheidung zwischen **3** und **6** beruht darauf, daß bei Komplexen mit einem L – Fe – As – M'-Gerüst das Fe – AsMe₂ – M'-Signal und das L (hier = AsMe₂ – M)-Signal tiefer liegen als bei Komplexen mit einem Fe – As – M' – L-Gerüst. Demnach gehören die Komplexe **3** zur Fe – As – Mo – L- und die Komplexe **6** zur L – Fe – As – W-Struktur. Eine Besonderheit stellen die NMR-Spektren von **3e** und **5e** dar, die die Chiralität am äußeren Eisenatom durch jeweils zwei Signale für beide AsMe₂-Gruppen anzeigen.

Das NMR-Spektrum von **8** zeigt das durch die positive Ladung sehr tiefliegende Signal der C₃H₅W-Einheit und relativ hoch das Signal des C₃H₅Cr(CO)₃-Anions. Zwei Signale für die AsMe₂-Brücken deuten darauf hin, daß das FeAs₂W-Viereck entlang der Fe – W-Bindung gefaltet ist, wie es auch bei (CO)₄Cr(μ-AsMe₂)₂Fe(CO)₃¹¹⁾ und

$\text{CpCo}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ ¹²) der Fall ist. Das Anion von **8** war durch Vergleich leicht spektroskopisch zu identifizieren. Das stärkste Indiz für die Formulierung von **8** ist sein FD-Massenspektrum, das die Molmassen des Kations und des Anions registrierte.

Die IR-Spektren der Dreikernkomplexe (Tab. 2) sind bandenreich und hätten allein keine Konstitutionszuordnungen gestattet. Sie lassen aber die Verwandtschaft innerhalb der Verbindungstypen erkennen. Bestimmte typische Atomgruppierungen ($\text{M}'(\text{CO})_2$ in **4** und **5**, $\text{M}(\text{CO})_2$ in den Verbindungen **f**–**h**, $\text{Fe}(\text{CO})_3$ in **6**) treten durch ihre Absorptionsmuster hervor. Nach der Festlegung der Konstitutionen konnten die beobachteten Banden weitgehend den einzelnen Metallcarbonyl-Bausteinen zugeordnet werden, wobei auf Konsistenz geachtet wurde und Vergleiche mit geeigneten Analogsystemen^{6,10,13}) zu Hilfe genommen wurden. Bei **8** waren nur die Banden des Anions sicher zuzuordnen, während beim Kation kaum geeignetes Vergleichsmaterial vorliegt.

Diskussion

Die 26 neuen Dreikernkomplexe **3**–**6** ergänzen die Serie der vorstehend¹⁾ behandelten Komplexe um neue Element-Kombinationen, wobei mit **4** bzw. **5** sowie **6** auch zwei neue Strukturtypen dazukommen. Aus den Umsetzungen von **1a** und **b** mit einfachen Nucleophilen waren allerdings die hier aufgefundenen ($\text{Fe}-\text{As}-\text{M}'$)-L-Verknüpfungen ($\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$) schon bekannt⁶⁾. Die Begünstigung von **4** bzw. **5** belegt, daß die $\text{Fe}-\text{Mo}$ - und $\text{Fe}-\text{W}$ -Bindungen gegenüber Nucleophilen inerte sind als die $\text{Fe}-\text{M}$ -Bindungen mit M aus der ersten Übergangsreihe.

Die Bildung bzw. Nichtbildung einzelner Komplexe **3**–**6** entspricht einem komplizierten Wechselspiel von Gleichgewichts- und Folgereaktionen, das zudem durch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten und Löslichkeiten beeinflusst wird. So sind in den Reaktionssystemen **1a/3/4** und **1b/5/6** durch Wahl der Reaktionsbedingungen die Produkte **3** bzw. **6** oder **4** bzw. **5** zu begünstigen, und die Umwandlungen $\text{3} \rightleftharpoons \text{4}$ und $\text{5} \rightleftharpoons \text{6}$ sind in beiden Richtungen zu verwirklichen. Es gibt jedoch kein einzelnes Argument, das die Bildungsbedingungen aller dieser Dreikernkomplexe erfaßt.

Von Bedeutung scheint zu sein, daß in den Ausgangskomplexen **1** eine Donor-Akzeptor- $\text{Fe} \rightarrow \text{Mo}$ - bzw. $\text{Fe} \rightarrow \text{W}$ -Bindung formuliert werden kann¹⁴⁾. Ihre hier beschriebene Spaltung entspricht dann der nucleophilen Substitution des Eisens vom Molybdän bzw. Wolfram. Die Stärke der $\text{Fe}-\text{Mo}$ - bzw. $\text{Fe}-\text{W}$ -Bindung läßt sich so formal mit der Donorkraft der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit umschreiben. Im Falle der von **1a** abgeleiteten Dreikernkomplexe ist nun die nucleophile Substitution der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit, d. h. die Addition der metallorganischen Lewis-Base am Molybdän, noch möglich (Komplexe **3**). Sie konkurriert aber mit der nucleophilen Substitution einer CO-Gruppe vom Eisen (Komplexe **4**). Mit den stärksten Nucleophilen **2a**, **e** und **f** dominiert eindeutig die erstere Reaktion, mit den schwächeren Nucleophilen gewinnt die letztere an Bedeutung. Bei der noch stabileren $\text{Fe}-\text{W}$ -Bindung in **1b** ist die ausschließliche nucleophile Öffnung (zu **3** analoge Komplexe) unmöglich, während die CO-Substitution (Komplexe **5**) mit einer Ausnahme realisiert ist. Die Bildung der Komplexe **6** ist mit dieser Argumentation nicht zu erfassen, wohl aber die zusätzliche Stabilisierung, die **4** und **5** dadurch erfahren, daß in ihnen die Donorkraft des Eisens durch dessen Basensubstitution noch verstärkt ist.

Bei der Bildung der Ionenverbindung **8** liegt die günstigste Elementkombination für eben diese Reaktion vor. Denn es kann sich bei der Aggregation des FeAs_2W -Gebildes die hier stärkste Metall-Metall-Bindung (Fe – W) bilden, während die Organo-Chrom-Baueinheit, die am wenigsten zu der Stöchiometrie CpML_4 neigt¹⁵⁾, in der Form CpML_3 aus dem Molekülverband entlassen wird. Während **8** hier ein Sonderfall ist, sollte es durch gezielte Reaktionen möglich sein, vergleichbare Hetero-Zweikernkomplexe zu gewinnen¹⁶⁾.

Die Komplexe **6** lassen sich als Derivate von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auffassen, bei dem beide axialen CO-Gruppen durch Organometall-dimethylarsenide substituiert sind. Solche Dreikernkomplexe mit zwei gleichen „Liganden“ $\text{Me}_2\text{As}-\text{M}$ sind aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zugänglich¹⁷⁾. Erstaunlicherweise wird aus **1b** der einzige hier mögliche symmetrische Vertreter **6d** nicht gebildet. Und umgekehrt fällt auf, daß die Isomeren **3d** und **6c** jeweils nur auf einem Wege zugänglich und nicht ineinander umwandelbar sind. Das Gleiche gilt für die Isomeren **4d** und **5c**. Und schließlich haben **4c** und **5d** die Möglichkeit, fluktuierende Moleküle zu sein. Denn bei diesen beiden Verbindungen könnten unter Erhalt von Stöchiometrie und Struktur CO-Gruppen und Metall-Metall-Bindungen die Plätze tauschen. Bei Raumtemperatur ist ihren NMR-Spektren diese Eigenschaft jedoch nicht zu entnehmen.

Die Dreikernkomplexe **4** und **5** enthalten noch die Metall-Metall-Bindung, deren Vorhandensein Anlaß zu dieser Untersuchung war. Mit geeigneten Nucleophilen sollten sie deshalb weitere Aufbaureaktionen ermöglichen. Die Fortführung der beschriebenen Spaltungsreaktionen zur Bildung von Vierkernkomplexen und höheren Oligomeren liegt auf der Hand.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Die sorgfältig aufgenommenen Massenspektren von Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, ermöglichten die Identifizierung der Substanzen.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitsmethoden waren dieselben wie in der vorstehenden Arbeit¹⁾.

Zur Darstellung der Dreikernkomplexe werden soweit wie möglich Ansätze beschrieben, die die Isolierung beider zusammengehörender Komplexe **3** und **4** bzw. **5** und **6** gestatteten. Normalerweise wurde in geschlossenen Kolben oder NMR-Röhrchen umgesetzt, nur die Umwandlungen **3** → **4** und **6** → **5** wurden unter strömendem Stickstoff ausgeführt. Zur Aufarbeitung der in Tab. 3 quantitativ beschriebenen Reaktionsansätze wurden folgende Varianten (= Var.) angewendet:

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 Bedarfsfalle 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. 3. Darstellung und Reaktionen der Dreikernkomplexe

Komplex	Ausgangs- Nr.	Verbindung g	mmol	Reagens ^{a)} Nr.	mmol	Lösungsmittel ^{b)} ml	Reaktions- Temp. °C	Zeit	Var.	Ausbeute g	%	
<u>3a</u>	<u>1a</u>	0.23	0.48	<u>2a</u>	0.55	B/H 5:1	10	25	6d	B	0.14	38
<u>b</u>	"	0.36	0.73	<u>b</u>	0.80	B/H 1:2	15	50	5d	D	0.06	10
<u>c</u>	"	0.23	0.48	<u>c</u>	0.50	B/H 1:1	10	25	30d	E	0.06	15
<u>d</u>	"	0.35	0.72	<u>d</u>	1.00	B/H 1:2	20	25	2d	D	0.07	10
<u>e</u>	"	0.23	0.48	<u>e</u>	0.50	B/H 5:1	10	25	6d	B	0.33	84
<u>f</u>	"	0.23	0.48	<u>f</u>	0.75	B/H 1:5	12	25	17h	C	0.15	37
<u>g</u>	"	0.13	0.27	<u>g</u>	0.35	B/H 1:1	7	25	14d	B	0.14	58
<u>h</u>	"	0.27	0.56	<u>h</u>	0.60	Benzol	7	25	7d	A	0.14	26
<u>4b</u>	"	0.36	0.73	<u>b</u>	0.80	B/H 1:2	15	50	5d	D	0.19	23
<u>c</u>	"	0.23	0.48	<u>c</u>	0.55	B/H 1:1	10	25	30d	B	0.14	37
<u>d</u>	<u>3c</u>	0.03	0.04	-	-	Benzol	1	60	4d	F	-	80
<u>e</u>	<u>1a</u>	0.35	0.72	<u>d</u>	1.00	B/H 1:2	20	25	2d	D	0.15	22
<u>f</u>	<u>3d</u>	0.03	0.03	-	-	Benzol	1	30	1h	F	-	80
<u>g</u>	<u>3g</u>	0.15	0.17	-	-	B/H 1:1	15	25	10d	G	0.06	41
<u>h</u>	<u>1a</u>	0.27	0.56	<u>h</u>	0.65	Benzol	7	25	7d	E	0.10	18
<u>5a</u>	<u>1b</u>	0.29	0.50	<u>a</u>	0.60	Benzol	10	25	3d	H	0.13	31
<u>b</u>	"	0.10	0.17	<u>a</u>	0.30	Hexan	40	25	5d	B	0.09	64
<u>c</u>	"	0.34	0.59	<u>d</u>	1.40	B/H 1:2	17	25	12h	A	0.12	23
<u>d</u>	"	0.19	0.33	<u>d</u>	0.45	B/H 1:1	11	25	7d	B	0.22	67
<u>e</u>	"	0.58	1.00	<u>e</u>	1.05	B/H 2:1	30	25	2d	A	0.39	43
<u>f</u>	"	0.43	0.74	<u>f</u>	1.00	B/H 1:2	25	50	4h	B	0.17	25
<u>g</u>	"	0.33	0.57	<u>g</u>	0.70	B/H 1:4	15	25	1d	B	0.20	37
<u>h</u>	"	0.29	0.50	<u>h</u>	0.55	Benzol	5	25	5d	A	0.29	56
<u>6h</u>	<u>6h</u>	0.02	0.02	-	-	Benzol	1	30	36h	F	-	70
<u>7a</u>	<u>4b</u>	0.03	0.04	P(CH ₃) ₃	0.15	Benzol	1	30	2h	F	-	80
<u>b</u>	<u>4c</u>	0.03	0.04	P(CH ₃) ₃	0.25	Benzol	1	30	2h	F	-	80
<u>7a</u>	<u>4d</u>	0.08	0.09	P(CH ₃) ₃	0.40	Benzol	2	30	3h	A	0.03	55
<u>7b</u>	<u>5c</u>	0.03	0.03	P(CH ₃) ₃	0.25	Benzol	1	30	2h	F	-	70
<u>7b</u>	<u>5d</u>	0.03	0.03	P(CH ₃) ₃	0.10	Benzol	1	30	3h	F	-	80
<u>7b</u>	<u>5g</u>	0.03	0.03	P(CH ₃) ₃	0.15	Benzol	1	30	7d	F	-	80
<u>7b</u>	<u>5h</u>	0.03	0.03	P(CH ₃) ₃	0.15	Benzol	1	30	10d	F	-	90
<u>6g</u>	<u>1b</u>	0.29	0.50	<u>2a</u>	0.60	Benzol	10	25	3d	H	0.08	19
<u>b</u>	"	0.58	1.00	<u>b</u>	1.10	-	-	25	40h	C	0.59	67
<u>c</u>	"	0.34	0.59	<u>c</u>	1.40	B/H 1:2	17	25	12h	E	0.16	29
<u>f</u>	"	0.58	1.00	<u>f</u>	1.25	B/H 1:2	27	25	3d	A	0.49	53
<u>g</u>	"	0.33	0.57	<u>g</u>	0.70	B/H 1:4	15	25	8d	E	0.11	20
<u>h</u>	"	0.29	0.50	<u>h</u>	0.55	Benzol	5	25	14d	E	0.06	11
<u>8</u>	"	0.29	0.50	<u>b</u>	0.55	B/H 2:1	15	25	2d	B	0.32	75

a) eingesetzt in Form einer 1.0 M-Lösung in Benzol (außer bei 6b).

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

D: Im Verlauf der Reaktion kristallisierten zwei Verbindungen nebeneinander aus (3b und 4b bzw. 3d und 4d). Nach Dekantieren der Mutterlauge und Waschen mit kaltem Hexan erfolgte deren Trennung durch mechanische Auslese.

E: Die nach der Aufarbeitung des jeweils korrespondierenden Komplexes (der zuerst genannte bei 4c/3c, 3h/4h, 5c/6c, 5g/6g, 5h/6h) verbleibenden Reaktions- und Waschlösungen wurden vereinigt und i. Vak. zur Trockne eingengt. Nach Extraktion mit möglichst wenig Benzol und Zugabe der vierfachen Menge Hexan wurde mehrere Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Dabei

Tab. 4. Charakterisierung der Komplexe 3

Komplex	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)bis- μ - (dimethylarsenido)bis- μ -[tetra- carbonyl-eisen]molybdän	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H Fe
3a	dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen	orangerot	160 (Zers)	$C_{22}H_{22}As_2Fe_2MoO_6$ (771.9)	Ber. 14.47 Gef. 34.23 2.87 34.46 2.83
3b	tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom	rot	152-154 (Zers)	$C_{22}H_{22}As_2CrFeMo_6$ (736.1)	Ber. 34.70 7.02 Gef. 34.31 2.72 7.34
3c	tricarbonyl(cyclopentadienyl) molybdän	orange- gelb	177-178 (Zers)	$C_{22}H_{22}As_2FeMo_2O_6$ (840.0)	Ber. 32.89 2.64 6.65 Gef. 33.09 2.74 7.05
3d	tricarbonyl(cyclopentadienyl) wolfram	weinrot	170-173 (Zers)	$C_{22}H_{22}As_2FeMo_6W$ (927.9)	Ber. 29.77 2.39 6.01 Gef. 29.70 2.26 6.48
3e	carbonyl(cyclopentadienyl)(tri- methylphosphan)eisen	rot	129-131	$C_{22}H_{21}As_2Fe_2Mo_6P$ (820.0)	Ber. 35.16 3.81 13.62 Gef. 34.68 3.83 13.17
3f	dicarbonyl(cyclopentadienyl) (trimethylphosphan)chrom	rot	178-179 (Zers)	$C_{22}H_{21}As_2CrFeMo_6P$ (844.1)	Ber. 35.58 3.70 6.62 Gef. 35.73 3.77 6.34
3g	dicarbonyl(cyclopentadienyl) (trimethylphosphan)molybdän	orangerot	185-188	$C_{22}H_{21}As_2FeMo_2O_6P$ (888.1)	Ber. 33.81 3.52 6.29 Gef. 33.55 3.53 6.41
3h	dicarbonyl(cyclopentadienyl) (trimethylphosphan)wolfram	orangerot	189-192 (Zers)	$C_{22}H_{21}As_2FeMo_6PW$ (976.0)	Ber. 30.77 3.20 5.72 Gef. 30.62 3.24 5.93

Tab. 5. Charakterisierung der Komplexe 4

Komplex	Tricarbonyl(dicarbonylcyclopenta- dienylmolybdän)bis- μ -(dimethylar- senido)bis- μ -eisen(Fe-Mo)	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H Fe
4b	tricarbonyl(cyclopentadienyl) chrom	schwarz- braun	160-162 (Zers)	$C_{22}H_{22}As_2CrFeMo_6$ (768.0)	Ber. 34.40 2.89 7.27 Gef. 34.10 3.02 7.56
4c	tricarbonyl(cyclopentadienyl) molybdän	dunkelrot	168-171 (Zers)	$C_{22}H_{22}As_2FeMo_2O_6$ (812.0)	Ber. 32.54 2.73 6.87 Gef. 32.83 2.75 6.83
4d	tricarbonyl(cyclopentadienyl) wolfram	schwarz- braun	195	$C_{22}H_{22}As_2FeMo_6W$ (899.9)	Ber. 29.36 2.46 6.21 Gef. 29.86 2.31 6.34
4g	dicarbonyl(cyclopentadienyl) (trimethylphosphan)molybdän	gelb- braun	174-176	$C_{22}H_{21}As_2FeMo_2O_6P$ (860.1)	Ber. 33.52 3.63 6.49 Gef. 33.26 3.54 6.24
4h	dicarbonyl(cyclopentadienyl) (trimethylphosphan)wolfram	rotbraun	175-178 (Zers)	$C_{22}H_{21}As_2FeMo_6PW$ (948.0)	Ber. 30.41 3.30 5.89 Gef. 30.89 3.32 5.50

kristallisierten die oben als zweite Komponenten Verbindungen aus. Sie wurden noch einmal aus Benzol/Hexan umkristallisiert.

F: Die Reaktion wurde nur NMR-spektroskopisch verfolgt, die Ausbeute ist geschätzt.

G: Die nach Abtrennung vom ausgefallenen **3g** verbleibende Lösung wurde zur Trockne eingengt und der verbleibende Rückstand aus wenig Benzol/Hexan umkristallisiert.

H: Bei der Aufarbeitung nach A wurde ein Produktgemisch erhalten. Dieses wurde über eine 2 cm \times 50 cm-Kieselgel-Säule mit Benzol chromatographiert. Die erste, rote Fraktion ergab

Tab. 6. Charakterisierung der Komplexe 5

Komplex	Tricarbornyl(dicarbonyl)cyclopentadienylwolframbis- μ -(dimethylarsenido)tricarbornyleisen(Fe-W)	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	Fe
5a	dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen	rotbraun	132-133 (831.8)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ Fe ₂ O ₄ W	Ber. 30.32 Gef. 29.89	2.67 2.51	13.43 13.29
5b	tricarbornyl(cyclopentadienyl)molybdän	rotbraun	170-173 (899.9)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ FeHfO ₆ W	Ber. 29.36 Gef. 29.57	2.46 2.52	6.21 6.40
5c	tricarbornyl(cyclopentadienyl)wolfram	schwarzbraun	193-197 (987.8)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ FeO ₆ W ₂	Ber. 26.75 Gef. 26.73	2.24 2.14	5.65 5.79
5d	carbonyl(cyclopentadienyl)trimethylphosphaneisen	rot	157-161 (Zers)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ Fe ₂ O ₆ PW	Ber. 31.40 Gef. 32.16	3.55 3.52	12.69 13.09
5e	dicarbonyl(cyclopentadienyl)trimethylphosphanchrom	rotbraun	152-153 (904.0)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ CrFeO ₆ PW	Ber. 31.89 Gef. 32.27	3.46 3.52	6.18 6.46
5f	dicarbonyl(cyclopentadienyl)trimethylphosphanwolframbis-(dimethylarsenido)tricarbornyleisen	rotbraun	166-169 (Zers)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ FeHfO ₆ PW	Ber. 30.41 Gef. 30.51	3.30 3.26	5.89 6.22
5g	dicarbonyl(cyclopentadienyl)trimethylphosphanwolframbis-(dimethylarsenido)tricarbornyleisen	rotbraun	190-192 (1035.9)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ FeO ₆ PW ₂	Ber. 27.82 Gef. 27.63	3.02 3.01	5.39 5.27

Tab. 7. Charakterisierung der Komplexe 6 und 8

Komplex	Tricarbornylbis- μ -(dimethylarsenido)tricarbornyl(cyclopentadienyl)wolframbis-eisen	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H	Fe
6a	dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen	rotbraun	139-141 (Zers)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ Fe ₂ O ₄ W	Ber. 30.73 Gef. 31.00	2.56 2.47	12.99 12.78
6b	tricarbornyl(cyclopentadienyl)chrom	brombeer	133 (Zers)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ CrFeO ₆ W	Ber. 31.25 Gef. 31.62	2.51 2.42	6.32 5.98
6c	tricarbornyl(cyclopentadienyl)molybdän	schwarz	138-141 (Zers)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ FeHfO ₆ W	Ber. 29.77 Gef. 30.26	2.39 2.22	6.01 6.35
6f	dicarbonyl(cyclopentadienyl)trimethylphosphanchrom	schwarzbraun	142-143 (932.0)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ CrFeO ₆ PW	Ber. 32.22 Gef. 32.48	3.35 3.50	5.95 6.17
6g	dicarbonyl(cyclopentadienyl)trimethylphosphanwolframbis-(dimethylarsenido)tricarbornyleisen	schwarzrot	153-155 (Zers)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ FeHfO ₆ PW	Ber. 30.77 Gef. 30.37	3.20 3.12	5.72 5.80
6h	dicarbonyl(cyclopentadienyl)trimethylphosphanwolframbis-(dimethylarsenido)tricarbornyleisen	schwarzbraun	155-156 (Zers)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ CrO ₆ PW ₂	Ber. 28.22 Gef. 28.26	2.94 2.97	5.25 5.59
8	[D]icarbonyl(cyclopentadienyl)bis- μ -(dimethylarsenido)tricarbornylwolframbis-(dimethylarsenido)tricarbornyl(cyclopentadienyl)chromat	gelbbraun	188-189 (Zers)	C ₂₄ H ₂₂ As ₂ CrFeO ₆ W	Ber. 30.87 Gef. 31.00	2.59 2.40	6.52 6.89

80 mg (19%) **6a**, die zweite, hellrote Fraktion enthielt geringe Mengen von [FeCp(CO)₂]₂, die dritte, rote Fraktion lieferte 0.13 g (31%) **5a**.

Bei der Charakterisierung der neuen Komplexe (Tab. 4-7) werden die Namen 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 (außer bei **8**).

Literatur

- 1) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **113**, 2189 (1980), vorstehend.
- 2) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, J. Organomet. Chem. **170**, C 25 (1979).
- 3) *M. Börner* und *H. Vahrenkamp*, J. Chem. Res. **1977**, S. 74, M 0801.
- 4) *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, Angew. Chem. **90**, 915 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 863 (1978).
- 5) *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).
- 6) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **110**, 1206 (1977).
- 7) *W. Malisch* und *M. Kuhn*, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).
- 8) *W. Malisch*, *H. Rössner*, *K. Keller* und *R. Janta*, J. Organomet. Chem. **133**, C 21 (1977); *W. Malisch*, Privatmitteilung.
- 9) *F. A. Cotton*, Acc. Chem. Res. **2**, 240 (1969).
- 10) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **110**, 3910 (1977).
- 11) *H. Vahrenkamp* und *E. Keller*, Chem. Ber. **112**, 1991 (1979).
- 12) *K. Yasufuku* und *H. Yamazaki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 1502 (1973).
- 13) *M. Börner* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **111**, 2190 (1978).
- 14) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **112**, 3390, 3773 (1979).
- 15) Vgl. *E. O. Fischer*, *W. Hafner* und *H. O. Stahl*, Z. Anorg. Allg. Chem. **282**, 47 (1955).
- 16) Vgl. *A. Trenkle* und *H. Vahrenkamp*, J. Organomet. Chem. **155**, C 51 (1978).
- 17) *M. Börner* und *H. Vahrenkamp*, unveröffentlicht.

[349/79]