

Metallorganische Lewis-Basen, XLI¹⁾

Neue Carbonylmetall-dimethylarsenide: Darstellung und Umsetzung zu Zweikernkomplexen

Rainer Müller und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 20. Februar 1980

Die bei tiefer Temperatur zersetzlichen Carbonylmetall-dimethylarsenide $M-\text{AsMe}_2$ ($M = (\text{CO})_5\text{Mn}$ 1, $(\text{CO})_5\text{Re}$ 2, $(\text{CO})_3\text{NOFe}$ 3 und $(\text{CO})_4\text{Co}$ 4) wurden aus dem betreffenden Carbonylmetallat und Me_2AsCl dargestellt und bis auf 3 durch Folgereaktionen charakterisiert. Thermisch stabilere Derivate davon, in denen eine oder zwei CO-Gruppen durch PR_3 -Liganden ersetzt sind, ließen sich durch Einsatz der phosphorsubstituierten Carbonylmetallate oder ausgehend von 1–4 durch Substitution gewinnen. Mit Ausnahme von 3 und 4 ließen sich alle diese metallorganischen Lewis-Basen an Carbonylmetall-Fragmente fixieren. Dadurch wurden zahlreiche z. T. bekannte Zweikernkomplexe des Typs $M-\text{AsMe}_2-M'$ mit $M' = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2$ und $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ zugänglich.

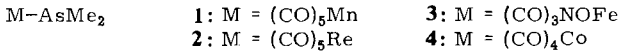
Organometallic Lewis Bases, XLI¹⁾

New Carbonylmetal Dimethylarsenides: Preparation and Formation of Dinuclear Complexes

The carbonylmetal dimethylarsenides $M-\text{AsMe}_2$ ($M = (\text{CO})_5\text{Mn}$ 1, $(\text{CO})_5\text{Re}$ 2, $(\text{CO})_3\text{NOFe}$ 3, and $(\text{CO})_4\text{Co}$ 4), which decompose at low temperatures, were prepared from the corresponding carbonyl metalates and Me_2AsCl and except for 3 characterized by subsequent reactions. Thermally more stable derivatives thereof in which one or two CO groups are replaced by PR_3 ligands could be obtained by using the phosphane-substituted carbonyl metalates or starting from 1–4 by substitution. With the exception of 3 and 4, all these organometallic Lewis bases could be fixed to carbonylmetal fragments. Thus numerous dinuclear complexes of the type $M-\text{AsMe}_2-M'$ with $M' = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})(\text{NO})_2$, and $\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$, some of which were known, were accessible.

Carbonylmetall-dimethylarsenide sind wertvolle Bausteine zur Synthese von Mehrkernkomplexen^{2–4)}. Die mit ihrer Reaktivität verbundene Zersetzlichkeit erschwert jedoch ihre Handhabung, so daß es oft sinnvoller ist, sie von vornherein als Liganden von Komplexen, d. h. als Bestandteile von Mehrkernkomplexen, zu synthetisieren^{4–6)}. Erst der Austausch mehrerer Carbonylgruppen durch Donorliganden senkt die Bereitschaft solcher Lewis-Basen zur Reaktion mit sich selbst. Dies wurde von *Malisch* für die Cyclopentadienyl-derivate demonstriert, der die Verbindungen $\text{Cp}(\text{CO})_n\text{M}-\text{AsMe}_2$ für präparative Zwecke nutzbar machte^{7–9)}. Dies konnten wir auch für einige Phosphanderivate belegen^{10,11)}. Im Rahmen dieser Untersuchungen wird nun über die Grundkör-

per **1–4**, über sich davon durch Phosphansubstitution ableitende Derivate und über die aus all diesen Organometall-dimethylarseniden erhältlichen Zweikernkomplexe berichtet.



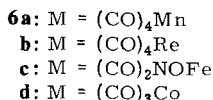
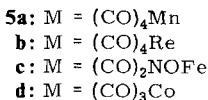
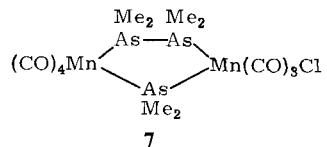
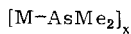
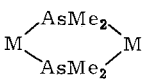
Die Stammverbindungen **1–4**

Die Darstellung von **1**^{12,13} und **4**^{13,14} ist mehrfach versucht worden, ohne daß die Existenz der Verbindungen spektroskopisch oder chemisch sichergestellt werden konnte. Bei Raumtemperatur isolierbar waren nur oligomere Folgeprodukte. Erst die entsprechenden $\text{As}(\text{CF}_3)_2$ -Verbindungen, die weniger basisch sind, sind bei Raumtemperatur existenzfähig^{15,16}. **2** und **3** sind bisher nicht beschrieben worden.

Wir untersuchten nun (erneut) die Darstellung der Komplexe **1–4**, wobei wir die entsprechenden Carbonylmetallate in Pentan mit Me_2AsCl unterhalb von -60°C umsetzten. Diese heterogene Reaktionsführung hatte bei anderen Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-Kombinationen eindeutige Reaktionsverläufe und saubere Produkte erbracht¹⁷.

In allen vier Fällen fand die gewünschte Umsetzung statt. Daß die Reaktionslösungen die angestrebten Carbonylmetall-dimethylarsenide enthielten, wurde für **1**, **2** und **4** durch chemische Reaktion (s. u.) bewiesen. Lediglich von **3** konnte kein Derivat erhalten werden. Keiner der Komplexe **1–4** ist bei Raumtemperatur stabil. In Hexan beginnt die Zersetzung für **1** bei -30°C , für **2** bei -10°C , für **3** bei -60°C und für **4** bei -50°C . Für **1**, **3** und **4** gelang es uns dementsprechend nicht, Spektren zu erhalten. **2** dagegen konnte in Form farbloser Nadeln isoliert und bei raschem Arbeiten bei Raumtemperatur chemisch und spektroskopisch analysiert werden. Es zeigt in Benzol ein NMR-Signal bei 1.46 ppm gegen int. TMS und in Cyclohexan CO-Valenzschwingungsbanden bei 2119 s, 2015 sst und 1990 cm^{-1} st. Dem Vorteil der Stabilität von **2** steht als Nachteil gegenüber, daß seine Ausbeute, wohl als Folge einer nicht kontrollierbaren Bereitschaft von $\text{KRe}(\text{CO})_5$ zur heterogenen Reaktion, stark schwankte.

Die einfachsten Produkte einer thermischen Zersetzung von **1–4** sollten die doppelt arsenverbrückten Zweikernkomplexe **5** sein. Dies wurde auch für **1** berichtet^{12,13}. In größerer Menge bildeten sich jedoch aus **1** und **4** oligomere oder polymere Verbindungen, denen die Zusammensetzung **6** zugeschrieben wurde^{12–14}. Wir fanden als Folgeprodukte von **1–4** wenig **5a**, aber kein **5b**, **c** oder **d**. In allen vier Fällen fielen schwerlösliche Produkte an, deren Analysen und Spektren nicht auf Einheitlichkeit hinwiesen und nur näherungsweise dem Formeltyp **6** entsprachen. Falls die Verbindungen **6** exi-



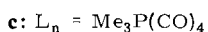
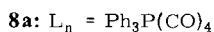
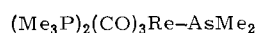
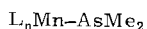
7

stieren, sollten sie als eindimensionale Polymere mit einer Hauptkette aus Schweratomen anisotrope physikalische Eigenschaften haben. Unsere Bemühungen, speziell **6d**, das mäßig löslich ist, kristallin zu erhalten, waren aber bis jetzt erfolglos. Die mit ähnlicher Fragestellung vorgenommene Untersuchung des Reaktionsgemisches von **1a** erbrachte stattdessen in mittlerer Ausbeute den an anderer Stelle beschriebenen Fünfringkomplex **7**¹⁸⁾. Die Bildung von **7** deutet an, daß die Verbindungen **5** und **6** nur zwei von vielen möglichen Folgeprodukten der einfachen Carbonylmetall-dimethylarsenide sind.

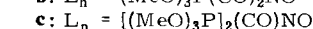
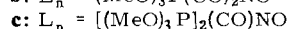
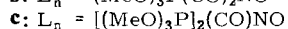
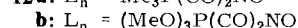
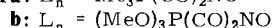
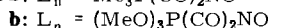
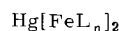
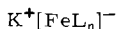
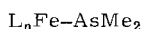
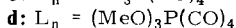
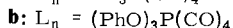
Phosphansubstituierte Carbonylmetall-dimethylarsenide

Zur Gewinnung von Phosphanderivaten der Stammverbindungen **1–4** sind zwei Wege denkbar: direkte PR₃-Substitution oder Umsetzung phosphansubstituierter Carbonylmetallate mit Me₂AsCl. Den ersten Weg haben wir für die Abkömmlinge **13** des Cobaltarsenids¹¹⁾, den zweiten für die Abkömmlinge **8** des Manganarsenids¹⁰⁾ beschrieben.

Die Organometall-dimethylarsenide **8** sind ebenfalls bei tiefen Temperaturen aus **1** und dem entsprechenden Phosphan zugänglich. Dies wurde mit Me₃P und (MeO)₃P durchgeführt und kann als Bestätigung der angenommenen Konstitution von **8c** und **d** gewertet werden. Auf beiden Darstellungswegen fielen **8c** und **d** als *cis*-L₂Mn(CO)₄-Komplexe an. Wegen der Zersetzlichkeit von **1** ist die Darstellung der Lewis-Basen **8** über die entsprechenden Carbonylmanganate vorzuziehen. Die drastische Senkung der Thermolabilität im Vergleich zu **1** erlaubt die Handhabung von **8a–d** bei Raumtemperatur. Die thermische Zersetzung dieser Verbindungen beginnt in Lösung ab etwa 30–40°C. Ihre NMR-spektroskopische Verfolgung zeigte mehrere nicht identifizierte Zwischenstufen an. In jedem Falle wurde der Phosphanligand abgespalten, doch neben unlöslichen Produkten trat nur bei **8a** und **b** das erwartete Dimere **5a** auf. Die Labilität der Phosphanliganden von **8a** und **b** zeigte sich auch darin, daß mit überschüssigem PMe₃ bzw. P(OMe)₃ keine weiteren CO-Gruppen, sondern die PR₃-Einheiten unter Bildung von **8c** und **d** substituiert wurden.



9



Vom Rhenium-dimethylarsenid **2** wurde nur ein PMe₃-Derivat dargestellt. Direkte Substitution an **2** ergab die Verbindung **9**. Im Gegensatz zum Verhalten der Manganverbindung trat nur Disubstitution ein, auch mit einem Unterschub des Liganden, **9**, das in Lösung bis 80°C stabil ist, ist durch seine Spektren leicht zu identifizieren: NMR (Benzol, int. TMS) $\delta = 1.10$ (Pseudotriplett für PMe₃) und 1.72 (Singulett für AsMe₂);

IR (Cyclohexan) $\nu(\text{CO}) = 2039 \text{ st}, 1951 \text{ st}, 1899 \text{ cm}^{-1} \text{ st}$. Im EI-Massenspektrum tauchen das Molekül-Ion und die Bruchstücke für Abspaltung aller CO- und PMe_3 -Gruppen auf.

Das vermutete Eisen-dimethylarsenid **3** ließ sich nicht in gezielter Weise mit Phosphanen substituieren. Seine Phosphanderivate **10** mußten durch Umsetzung der Carbonylmetallate **11** mit Me_2AsCl gewonnen werden. Diese wiederum wurden aus den kovalenten Quecksilber-carbonylmetallaten **12** mit Na/K-Legierung erhalten. Die Substitution an $\text{Hg}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}]_2$ zur Bildung der Komplexe **12** nach beschriebenen Verfahren¹⁹⁾ verlief problemlos. Diese sind im festen Zustand luftstabil, in Lösung zerfallen sie auch unter Inertgas im Verlauf einiger Tage unter Abscheidung von Quecksilber. Ihre Spektren enthält Tab. 1. Die aus ihnen durch Na/K-Reduktion²⁰⁾ zugänglichen Salze **11** sind extrem luftempfindlich, unter Kühlung aber lagerfähig. Ihre Umwandlung zu den Lewis-Basen **10** wurde wieder heterogen und bei tiefer Temperatur durchgeführt, wodurch einigermaßen saubere Lösungen von **10a–c** in Paraffinkohlenwasserstoffen erhalten wurden. Eine Isolierung von **10a–c** gelang nicht. Ab -25°C trat CO-Entwicklung der Lösungen unter Bildung von verunreinigtem **6c** ein. Bei schneller Messung konnten die in Tab. 1 angegebenen IR-Daten erhalten werden, die mit den angenommenen Konstitutionen in Einklang sind. Während sich die Organometall-dimethylarsenide **10** so wie ihre Stammverbindung **3** der direkten Identifizierung entzogen, sichern die aus ihnen zugänglichen Zweikernkomplexe (s. u.) doch ihre Existenz.

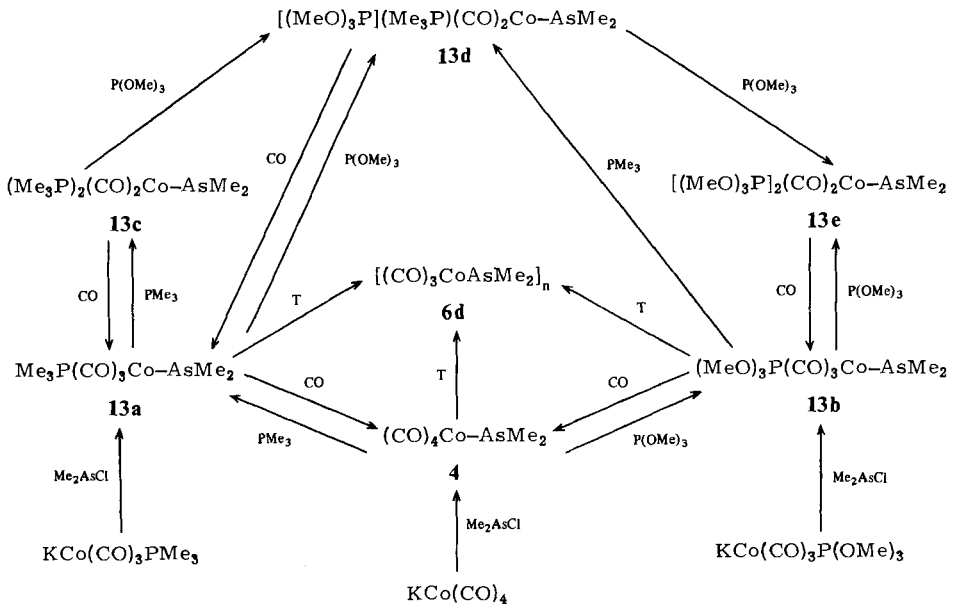
Tab. 1. IR- und NMR-Daten der Komplexe **12** sowie IR-Daten der Komplexe **10**

Komplex	IR (Cyclohexan, cm^{-1})					NMR (Benzol, int. TMS, ppm/Hz)
12a	2002 m	1922 m	1880 sst	1762 m	1720 st	0.97/10.0
b	2000 m	1977 st	1945 sst	1740 Sch	1728 st	3.27/12.4
c	1928 Sch	1910 st	1709 Sch	1690 sst		3.50/12.1 ^{a)}
10a	1950 m	1913 sst	1765 m			–
b	2002 m	1952 sst	1740 m			–
c	1931 st	1710 sst				–

a) Pseudotriplett.

Im Gegensatz zur Eisenverbindung **3** ist das Carbonylcobalt-dimethylarsenid **4** bei sehr tiefen Temperaturen reaktiv genug, um mit PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ wie beschrieben¹¹⁾ die Phosphanderivate **13a–e** (vgl. Schema 1) zu ergeben. Wir fanden jetzt, daß die Monophosphankomplexe **13a** und **b** besser aus den entsprechenden Carbonylcobaltaten und Me_2AsCl zu erhalten sind, mithin zwei unabhängige Synthesewege für diese und ihre Folgekomplexe **13c–e** vorliegen. **13a** und **b**, deren Zersetzung bei -10°C beginnt, sind deutlich instabiler als die entsprechenden Manganverbindungen **8c** und **d**, aber zum Unterschied von den Eisenverbindungen **10a** und **b** isolier- und analysierbar. Die disubstituierten Vertreter, deren Zersetzung bei etwa 40°C einsetzt, erreichen in ihrer Stabilität ebenfalls nicht den entsprechenden Rheniumkomplex **9**. Während die thermische Zersetzung von **13c–e** unübersichtlich verlief, zerfielen **13a** und **b** wieder unter Phosphanabspaltung und Bildung von unreinem **6d**.

Alle Komplexe **13** zeichnen sich durch hohe Phosphan- und CO-Labilität aus. Dies wurde bei der Darstellung des gemischten Derivats **13d** entdeckt. Von den zwei Synthesemöglichkeiten dieser Verbindung, nämlich aus **13a** oder **b**, war nur die Reaktion von **13b** mit PMe_3 bequem. Die Reaktion von **13a** mit P(OMe)_3 lieferte stets nicht nur **13d**, sondern daraus durch Ersatz des PMe_3 -Liganden auch **13e**. Schema 1 faßt die daraufhin gefundenen Umwandlungen der Cobalt-Arsen-Verbindungen zusammen. Es war in allen Fällen die Rückumwandlung der Phosphanderivate mit CO in den Ausgangskomplex **4** möglich, wobei die disubstituierten Vertreter **13c** – **e** sehr leicht zu **13a** und **b** reagierten. Gegenseitiger Ersatz von Phosphanliganden war nur so möglich, daß der bessere π -Akzeptor P(OMe)_3 an die Stelle von PMe_3 trat. Und mehr als zwei CO-Gruppen ließen sich nicht durch Phosphanliganden ersetzen.



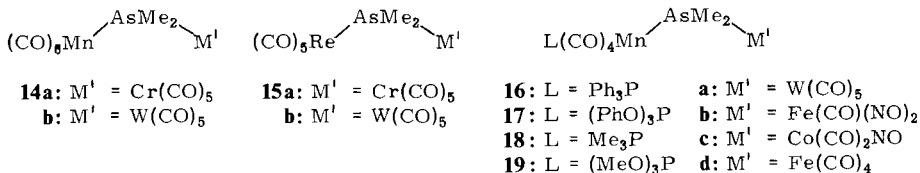
Schema 1. Substitutionsreaktionen an Carbonylcobalt-dimethylarseniden

Zweikernkomplexe

Die Basizität der Organometall-dimethylarsenide prädestiniert sie als Liganden in Metallcarbonylkomplexen. Da diese Liganden selber Metallkomplexe sind, sind mit ihrer Hilfe also arsenverbrückte Zweikernkomplexe zu synthetisieren. In dieser Arbeit wurden als Carbonylmetall-Bausteine $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$, $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ eingesetzt. Deren Vereinigung mit den 17 Lewis-Basen **1** – **4**, **8** – **10** und **13** erlaubt 75 Kombinationen, die jedoch nicht alle ausprobiert wurden.

Von den Stammverbindungen **1** – **4** waren nur **1** und **2** reaktiv genug, um bei tiefen Temperaturen als Donorliganden wirksam werden zu können. Sie lieferten die reinen

Carbonylmetall-Zweikernkomplexe **14a, b** und **15a, b**, die wir schon auf anderen Wegen gewonnen hatten²¹). Bei Umsetzung von **1** und **2** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ trat wie bei allen derartigen Umsetzungen von **3** und **4** unterhalb der Zersetzungstemperatur keine Reaktion ein.



Mit den phosphorsubstituierten Carbonylmangan-dimethylarseniden **8** waren alle untersuchten Zweikernkomplexsynthesen erfolgreich. Sie lieferten die sechzehn Verbindungen **16–19**, von denen **16d**, **18d** und **19d** auch schon von uns auf andere Weise dargestellt worden waren^{22,23}). Die Komplexe **16**, **18** und **19** sind kristallin, **17a–d** sind Öle. Wie die meisten derartigen Zweikernkomplexe sind sie als Reinsubstanzen einigermaßen luftstabil. Ihre thermische Zersetzung in Lösung beginnt bei 70–80°C, also etwa 100°C höher als die der freien Carbonylmetall-dimethylarsenide.

Bezüglich der *cis-trans*-Isomerie am Manganatom herrschen bei den Zweikernkomplexen **16–19** andere Verhältnisse als bei den freien „Liganden“ **8**. Während letztere nur als *cis*-Isomere stabil sind (**8b** bildet ein *cis-trans*-Isomerengemisch), fielen die Zweikernkomplexe **16** und **17** nur als *trans*-Isomere an. Die Vertreter **18** und **19** entstanden unter den angewandten Reaktionsbedingungen zwar als *cis*-Isomere, ließen sich durch Erwärmen aber mit Ausnahme von **18b** und **c** in *cis-trans*-Isomerengemische umwandeln, wobei im Falle von **18d**, wie bekannt²³), auch die Isolierung des *trans*-Isomeren gelang. Für die zunehmende Begünstigung der *trans*-Anordnungen ist sicher die Größe der Mangan-gebundenen $\text{AsMe}_2\text{–M}'$ -Einheiten verantwortlich.

Zur Identifizierung dieser Zweikernkomplexe und ihrer Stereochemie dienten die Spektren (Tab. 2 und 3) unter Zuhilfenahme der bekannten Strukturen von *cis*- und *trans*-**18d**²⁴). Die Koordination an der AsMe_2 -Gruppe verschiebt die CO-Valenzschwingungsbanden der „Liganden“ **8** um 20–30 cm^{-1} nach oben und die NMR-Signale dieser Gruppen um 0.1–0.5 ppm zu tieferem Feld. Alle anderen Banden bzw. Signale liegen im Erwartungsbereich, wobei insbesondere die IR-Banden der Baueinheiten M' wenig auf die Elektronendichte oder Stereochemie am Manganatom ansprechen.

Von den Organometall-dimethylarseniden **9** und **10** wurden weniger Zweikernkomplexe dargestellt. **9** reagierte langsam mit $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ und $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ zu **20a** und **b**. Die zersetzlichen Lewis-Basen **10** konnten nur bei tiefer Temperatur umgesetzt werden. Mit $\text{W}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ lieferten sie **21a–c** in mäßiger Ausbeute, da zusätzlich Zerfalls- und Ligandenübertragungsreaktionen auftraten. Die IR-Spektren weisen **20a** und **b** wie der Ausgangsverbindung **9** *fac*-Isomerie am Rheniumatom zu; in Übereinstimmung damit zeigen die NMR-Spektren keine Kopplung von den Phosphoratomen zur AsMe_2 -Gruppe (Tab. 4). Bei den Komplexen **21** sind die IR-Daten mit einer *trans*-Stellung von PR_3 - und AsR_2 -Liganden am trigonal-bipyramidal konfigurierten Eisen in Einklang, und die NMR-Spektren zeigen dementsprechend durch Kopplung aufgespaltene AsMe_2 -Signale. Ein EI-Massenspektrum von **21a** bestätigte dessen Konstitution durch

Tab. 2. IR-Spektren der Zweikernkomplexe 16–19 (Cyclohexan, cm^{-1})

Komplex	Konfiguration	M'	Mn(CO) ₄ -Gruppe		CO- und NO-Valenzschwingungen		M'-Gruppe		
			2072 ss	2016 ss	1978 sst	2055 ss	1970 Sch	1929 sst	
16a	<i>trans</i>	W(CO) ₅	2072 ss	2016 ss	1978 sst	2055 ss	1970 Sch	1929 sst	1919 Sch
17a	<i>trans</i>	W(CO) ₅	2076 ss	2020 ss	1998 sst	2057 m	1968 s	1928 sst	1926 Sch
18a	<i>cis</i>	W(CO) ₅	2072 m	2003 m	1982 st	1965 st	1965 Sch	1927 sst	1922 Sch
18a	<i>trans</i>	W(CO) ₅	1972 sst				1965 Sch	1927 sst	1922 Sch
19a	<i>cis</i>	W(CO) ₅	2059 m	2012 m	1993 st	1982 m	1965 Sch	1930 sst	1922 Sch
19a	<i>trans</i>	W(CO) ₅	2080 ss	2025 Sch	1989 sst		1965 Sch	1930 sst	1922 Sch
16b	<i>trans</i>	Fe(CO)(NO) ₂	2066 s	2017 ss	1973 sst		1749 st	1710 st	1705 Sch
17b	<i>trans</i>	Fe(CO)(NO) ₂	2080 ss	2017 s	1994 sst		2001 Sch	1713 st	1704 Sch
18b	<i>cis</i>	Fe(CO)(NO) ₂	2068 m	1996 st	1983 sst	1969 st	1990 Sch	1704 st	1697 Sch
19b	<i>cis</i>	Fe(CO)(NO) ₂	2076 m	2012 Sch	1997 sst	1978 st	2000 Sch	1748 st	1704 Sch
19b	<i>trans</i>	Fe(CO)(NO) ₂	1997 sst				2000 Sch	1748 st	1704 Sch
16c	<i>trans</i>	Co(CO) ₂ NO	2064 ss	2000 ss	1975 sst		2018 st	1747 st	1739 Sch
17c	<i>trans</i>	Co(CO) ₂ NO	2079 s	2030 Sch	1996 sst		2024 st	1749 st	1737 Sch
18c	<i>cis</i>	Co(CO) ₂ NO	2065 m	1996 m	1981 sst	1966 sst	2023 st	1731 m	1733 Sch
19c	<i>cis</i>	Co(CO) ₂ NO	2073 m	2011 Sch	1992 sst	1974 st	2017 st	1740 st	1735 Sch
19c	<i>trans</i>	Co(CO) ₂ NO	1986 sst				2017 st	1740 st	1735 Sch
16d	<i>trans</i>	Fe(CO) ₄	2076 s	2027 Sch	1981 sst		2043 m	1921 st	1918 Sch
17d	<i>trans</i>	Fe(CO) ₄	2076 s	2029 Sch	2001 sst		2036 st	1961 st	1924 Sch
18d	<i>cis</i>	Fe(CO) ₄	2069 m	2006 m	1986 st	1968 st	2026 st	1957 st	1924 st
18d	<i>trans</i>	Fe(CO) ₄	2065 Sch	2014 m	1980 sst		2024 m	1955 m	1914 Sch
19d	<i>cis</i>	Fe(CO) ₄	2073 m	2021 st	2000 st	1982 st	2033 st	1961 st	1920 st
19d	<i>trans</i>	Fe(CO) ₄	2084 s	2032 s	1999 sst		2033 st	1961 st	1920 st

das Auftreten des Molekül-Ions und aller durch Abspaltung von CO, NO und PMe₃ möglichen Bruchstücke.

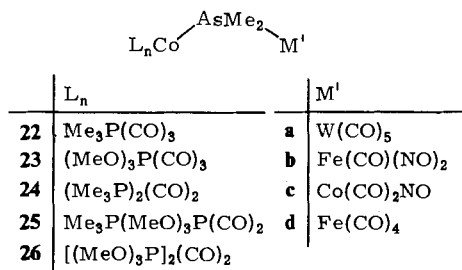
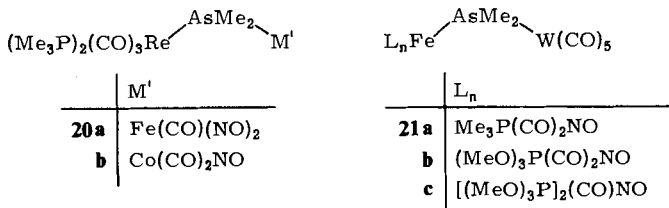
Tab. 3. NMR-Spektren der Zweikernkomplexe 16–19 (Benzol, int. TMS, ppm, Hz)

Komplex	Konfiguration	PR ₃	M'	δ(AsMe ₂) (J)	δ(PR ₃)	J
16a	<i>trans</i>	PPh ₃	W(CO) ₅	1.83	7.3 m	
17a	<i>trans</i>	P(OPh) ₃	W(CO) ₅	1.70 (0.6)	7.2 m	
18a	<i>cis</i>	PMe ₃	W(CO) ₅	1.58	0.71 d	8.8
18a	<i>trans</i>	PMe ₃	W(CO) ₅	1.82	0.57 d	8.8
19a	<i>cis</i>	P(OMe) ₃	W(CO) ₅	1.71	3.00 d	11.2
19a	<i>trans</i>	P(OMe) ₃	W(CO) ₅	1.78	2.95 d	11.8
16b	<i>trans</i>	PPh ₃	Fe(CO)(NO) ₂	1.63	7.3 m	
17b	<i>trans</i>	P(OPh) ₃	Fe(CO)(NO) ₂	1.48 (0.8)	7.1 m	
18b	<i>cis</i>	PMe ₃	Fe(CO)(NO) ₂	1.44	0.87 d	9.2
19b	<i>cis</i>	P(OMe) ₃	Fe(CO)(NO) ₂	1.54	3.05 d	11.4
19b	<i>trans</i>	P(OMe) ₃	Fe(CO)(NO) ₂	1.62 b	2.98 d	11.8
16c	<i>trans</i>	PPh ₃	Co(CO) ₂ NO	1.64	7.3 m	
17c	<i>trans</i>	P(OPh) ₃	Co(CO) ₂ NO	1.45 (0.8)	7.1 m	
18c	<i>cis</i>	PMe ₃	Co(CO) ₂ NO	1.39	0.90 d	9.2
19c	<i>cis</i>	P(OMe) ₃	Co(CO) ₂ NO	1.51	3.08 d	11.1
19c	<i>trans</i>	P(OMe) ₃	Co(CO) ₂ NO	1.60	3.03 d	11.6
16d	<i>trans</i>	PPh ₃	Fe(CO) ₄	1.78	7.3 m	
17d	<i>trans</i>	P(OPh) ₃	Fe(CO) ₄	1.61 (0.7)	7.2 m	
18d	<i>cis</i>	PMe ₃	Fe(CO) ₄	1.54	0.83 d	8.8
18d	<i>trans</i>	PMe ₃	Fe(CO) ₄	1.76	0.60 d	9.0
19d	<i>cis</i>	P(OMe) ₃	Fe(CO) ₄	1.70	2.95 d	11.1
19d	<i>trans</i>	P(OMe) ₃	Fe(CO) ₄	1.75	2.98 d	11.4

Tab. 4. IR- und NMR-Daten der Zweikernkomplexe 20 und 21

Komplex	IR (Cyclohexan, cm ⁻¹)	NMR ^{a)}			
		AsMe ₂ (ppm/Hz)	PR ₃ (ppm/Hz)		
20a	Re(CO) ₃	2030 st	1945 st 1920 sst	1.70	1.05/8.0 ^{b)}
	Fe(CO)(NO) ₂	1989 st	1732 m 1692 st		
20b	Re(CO) ₃	2030 st	1948 st 1922 sst	1.64	1.10/7.9 ^{b)}
	Co(CO) ₂ NO	2015 st	1958 st 1720 m		
21a	Fe(CO) ₂ NO	2006 s	1954 st 1750 Sch 1745 s	1.93/1.0	0.71/10.6
	W(CO) ₅	2060 s	1964 m 1936 Sch 1930 sst		
21b	Fe(CO) ₂ NO	2022 s	1976 st 1767 Sch 1760 s	1.92/1.9	3.14/12.9
	W(CO) ₅	2064 m	1970 Sch 1950 Sch 1932 sst		
21c	Fe(CO)NO	1950 Sch	1735 s	2.03/0.7 ^{c)}	3.20/11.3 ^{b)}
	W(CO) ₅	2060 s	1960 Sch 1930 sst 1920 Sch		

a) Benzol, int. TMS. – b) Pseudotriplett. – c) Triplett.



Die gut zugänglichen Carbonylcobalt-dimethylarsenide **13 a – e** wurden mit $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}$, $\text{Fe(CO)}_2(\text{NO})_2$, $\text{Co(CO)}_3\text{NO}$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt, und 16 der 20 möglichen Zweikernkomplexe **22 – 26** wurden isoliert. Die Reaktionen verliefen zumeist glatt, auch bei den thermisch empfindlichen Lewis-Basen **13 a** und **b**. Wegen Ausweichreaktionen unterblieb die Bildung von **22 d** und **24 b, c** und **d**. Dies waren stets Ligandenübertragungsreaktionen. So entstand an Stelle von **22 d** und **24 d** als Hauptprodukt $[(\text{CO})_3\text{Fe} - \text{AsMe}_2]_2^{25)}$. Und das substitutionslabile **13 c** lieferte mit überschüssigem $\text{Fe(CO)}_2(\text{NO})_2$ und $\text{Co(CO)}_3\text{NO}$ nicht, wie erwartet, **24 b** und **c**, sondern die um eine PMe_3 -Einheit ärmeren Zweikernkomplexe **22 b** und **c**. Spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß dieser Reaktion ein CO/PMe_3 -Austausch zwischen **13 c** und seinen Reaktionspartnern vorausging, als dessen Ergebnis $\text{Me}_3\text{PFe(CO)(NO)}_2$ und $\text{Me}_3\text{PCo(CO)}_2\text{NO}$ entstanden. Ein derartiger CO/PR_3 -Austausch führte auch bei den erfolgreichen Zweikernkomplex-Synthesen mehrfach zur Bildung von Nebenprodukten des Typs $\text{R}_3\text{P} \cdot \text{M}'$. Und bei der Umsetzung von **13 b** mit $\text{Co(CO)}_3\text{NO}$ zu **23 c** bildete durch thermische Zersetzung von **13 b** freigesetztes P(OMe)_3 die Lewis-Base **13 e**, aus welcher dann als Nebenprodukt der Zweikernkomplex **26 c** entstand.

Neben der Tatsache, daß die bekannten Zweikernkomplexe **22 d**²³⁾, **25 d**²⁶⁾ und **26 d**²⁶⁾ hiermit durch unabhängige Synthese dargestellt wurden, sichern die Spektren die Konstitution der neuen Verbindungen (vgl. Tab. 5 und 6). Wie bei den entsprechenden Mangankomplexen **16 – 19** sind die CO -Valenzschwingungen der Carbonylcobalt-dimethylarsenid-Baugruppe zu höheren Wellenzahlen und die AsMe_2 -NMR-Signale zu tiefem Feld verschoben. IR- und NMR-Daten entsprechen trigonal-bipyramidaler Koordination am Cobalt mit *trans*-Stellung von PR_3 - und AsMe_2 -Liganden. Massenspektren von **22 b** und **25 b** zeigen jeweils das Molekül-Ion und die erwarteten Molekülbruchstücke.

Die metallorganischen Lewis-Basen **1 – 4**, **8 – 10** und **13** haben sich trotz ihrer teilweisen Thermolabilität als potente Synthesebausteine erwiesen. Ihre Fixierung in den

Tab. 5. IR-Spektren der Zweikernkomplexe **22** – **26** (Cyclohexan, cm^{-1})

Komplex	CO- und NO-Valenzschwingungen					
	Co(CO) ₃ - bzw. Co(CO) ₂ -Gruppe			M'-Gruppe		
22a ^{a)}	2035 ss	1985 st	1977 st	2070 s	1953 m	1934 sst
23a ^{a)}	2050 s	1995 st	1990 st	2072 s	1953 m	1937 sst
24a ^{a)}	1982 m	1931 sst		1931 Sch	2056 m	1943 Sch
25a ^{a)}	1988 m	1942 st		1924 Sch	1913 m	1936 st
26a ^{a)}	1995 m	1946 st		2062 m	1952 m	1931 sst
22b ^{b)}	2046 ss	1982 sst	1971 sst	1921 sst	2063 m	1925 sst
23b ^{b)}	2050 s	1995 sst	1986 sst	2000 sst	1755 st	1717 st
25b ^{b)}	1984 m	1936 sst		2000 sst	1755 st	1716 sst
26b ^{b)}	2000 st	1947 sst		1995 m	1742 st	1738 Sch
22c ^{c)}	2046 ss	1982 sst	1917 sst	1706 st	1702 Sch	
23c ^{c)}	2045 s	1991 sst	1948 sst	1987 st	1744 st	1708 sst
25c ^{c)}	1983 m	1935 sst		1700 Sch		
26c ^{c)}	1992 m	1943 st		2022 st	1968 Sch	1717 st
23d ^{d)}	2054 s	1996 st	1990 st	2020 sst	1969 st	1758 st
25d ^{d)}	1990 s	1942 sst		2023 st	1946 sst	1737 st (b)
26d ^{d)}	2000 m	1953 sst		2022 st	1975 sst	1738 st (b)
				2029 st	1965 m	1931 sst
				2030 m	1954 m	1947 Sch
				1927 Sch	1921 st	
				2035 st	1961 Sch	1927 Sch
				1923 st		

a) M' = W(CO)₅. – b) M' = Fe(CO)(NO)₂. – c) M' = Co(CO)₂NO. – d) M' = Fe(CO)₄.

 Tab. 6. NMR-Spektren der Zweikernkomplexe **22** – **26** (Benzol, int. TMS, ppm, Hz)

Komplex	PR ₃ bzw. PR ₃ /PR ₃ '	M'	$\delta(\text{AsMe}_2)$ J		$\delta(\text{PR}_3)^{\text{a)}}$	J bzw. N
22a	PMe ₃	W(CO) ₅	1.90 d	2.3	0.67 d	11.0
23a	P(OMe) ₃	W(CO) ₅	1.83 d	4.1	3.08 d	13.0
24a	PMe ₃ /PMe ₃	W(CO) ₅	1.90 t	0.9	0.86 pt	8.3
25a	PMe ₃ /P(OMe) ₃	W(CO) ₅	1.98 d	2.2	0.96 d	10.3
					3.13 d	11.8
26a	P(OMe) ₃ /P(OMe) ₃	W(CO) ₅	1.97 t	1.8	3.25 pt	12.1
22b	PMe ₃	Fe(CO)(NO) ₂	1.68 d	2.4	0.64 d	10.5
23b	P(OMe) ₃	Fe(CO)(NO) ₂	1.66 d	4.1	3.14 d	12.8
25b	PMe ₃ /P(OMe) ₃	Fe(CO)(NO) ₂	1.81 d	2.0	0.89 d	10.4
					3.20 d	12.1
26b	P(OMe) ₃ /P(OMe) ₃	Fe(CO)(NO) ₂	1.79 t	1.8	3.25 pt	11.9
22c	PMe ₃	Co(CO) ₂ NO	1.71 d	2.6	0.64 d	10.5
23c	P(OMe) ₃	Co(CO) ₂ NO	1.66 d	4.3	3.11 d	12.6
25c	PMe ₃ /P(OMe) ₃	Co(CO) ₂ NO	1.81 d	2.1	0.95 d	10.2
					3.20 d	12.2
26c	P(OMe) ₃ /P(OMe) ₃	Co(CO) ₂ NO	1.79 t	1.8	3.25 pt	11.9
23d	P(OMe) ₃	Fe(CO) ₄	1.78 d	2.9	3.05 d	10.5
25d	PMe ₃ /P(OMe) ₃	Fe(CO) ₄	1.94 d	1.8	0.99 d	10.2
					3.08 d	11.4
26d	P(OMe) ₃ /P(OMe) ₃	Fe(CO) ₄	2.00 t	1.5	3.23 pt	11.9

a) pt = Pseudotriplett.

Zweikernkomplexen stellt nur einen Weg ihrer Nutzung und Stabilisierung dar. Die Tatsache, daß sie ebenso bereitwillig Dreikernkomplexe bilden²⁷⁾, bestärkt uns in der Erwartung, daß sie das Feld der Hetero-Mehrkernkomplex-Synthese entscheidend bereichern.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Dr. K. Steinbach, Marburg, und Dr. P. Merbach, Erlangen, danken wir für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Reinst-Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden mit Na/K-Legierung getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und nur in frisch destilliertem Zustand verwendet. Chromatographische Trennungen erfolgten an Kieselgel (Merck 0.2–0.3 mm), das 6 h bei 180 °C im Hochvakuum getrocknet worden war, auf einer 2 × 60 cm-Säule. – Photochemische Reaktionen: Quecksilber-Hochdruckbrenner vom Typ Hanau TQ 150-Z3. – Osmometrische Molmassebestimmungen: Knauer-Dampfdruck-Osmometer bei 45 °C, in Benzol. – IR: Perkin-Elmer 177. – NMR: Varian T 60 A. – Alle Ausgangsmaterialien wurden käuflich erworben oder nach gängigen Literaturvorschriften dargestellt. Um Wiederholungen zu vermeiden, werden im folgenden die untersuchten Komplexe in einer anderen Reihenfolge als im beschreibenden Teil behandelt.

Vorstufen Hg[FeL_n]₂ (12): Die quantitativen Daten zur Darstellung der Komplexe **12** sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Eigenschaften und Analysendaten finden sich in Tab. 8. Die als Ausgangsverbindungen genannten Quecksilberkomplexe wurden in $\frac{3}{4}$ der angegebenen Menge des entsprechenden Lösungsmittels vorgelegt. Bei der angegebenen Temperatur wurde das im restlichen Viertel des Lösungsmittels gelöste Organophosphan langsam zugetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels sowie sämtlicher flüchtiger Anteile im Ölpumpenvak. wurde der Rückstand in dem zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel bei der höheren angegebenen Temperatur gelöst. Nach Filtrieren und Abkühlen auf die tiefere Temperatur wurde über Nacht zur Kristallisation stehengelassen. Die abfiltrierten Komplexe wurden mit wenig Cyclohexan gewaschen und kurz im Hochvakuum getrocknet.

Carbonylmetallate wurden durch Reduktion von Mn₂(CO)₁₀, Re₂(CO)₁₀, Hg[Fe(CO)₃NO]₂, Co₂(CO)₈, BrMn(CO)₄PR₃, **12a–c** und [Co(CO)₃PR₃]₂ dargestellt. Der entsprechende Carbonylkomplex wurde jeweils in THF mit überschüssiger NaK₄-Legierung heftig gerührt. Anschließend wurde von feindispersen Niederschlägen dekantiert, filtriert, und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Man suspendierte den Rückstand in 100 ml Benzol durch Ultraschall, filtrierte, wusch mit Benzol und befreite anschließend i. Hochvak. von anhaftenden Lösungsmittelresten.

Organometall-dimethylarsenide aus Carbonylmetallaten: Mit Ausnahme der bereits beschriebenen Verbindungen **8**¹⁰⁾ sind die experimentellen Details für diese Darstellungen in Tab. 9 enthalten. Tab. 11 gibt die Charakterisierung.

Zu einer feinen Suspension der Carbonylmetallate in der angegebenen Menge Pentan wurde bei –78 °C langsam die Lösung von Me₂AsCl in 50 ml Pentan getropft. Danach wurde die Reaktionslösung unter den angegebenen Bedingungen heftig gerührt. Die bei tiefer Temp. zersetzlichen Lewis-Basen **1**, **3**, **4** und **10** wurden als Pentanlösungen direkt weiter umgesetzt. Zur Isolierung der Verbindungen **2**, **8**, **13a** und **b** wurde bei der sich anschließenden Aufarbeitung die Reaktionstemperatur um höchstens 20 °C überschritten. Vom Ungelösten wurde rasch abfiltriert, das Filtrat i. Vak. auf $\frac{1}{4}$ seines Volumens eingengt und die metallorganische Lewis-Base über Nacht bei –78 °C kristallisiert. Das Lösungsmittel wurde dekantiert, die erhaltenen Kristalle wurden mit

Tab. 7. Darstellung der Quecksilberverbindungen 12

Komplex	Ausgangs- verbindung g (mmol)	Organophosphan g (mmol)	Lösungs- mittel ^{b)} ml	Reaktions- Zeit h	Temp. °C	Kristallisation			Ausb. g (%)	
						Lösungs- mittel ^{b)} ml	Temp. °C			
12a	27 ^{a)} 2.86 (5.30)	PMe ₃ 0.81 (10.60)	B	200	4	25	B/P	50/50	30/-20	1.59 (47)
12b	27 ^{a)} 14.27 (26.40)	P(OMe) ₃ 6.55 (52.80)	B	40	6	25	B/H	90/90	70/20	9.09 (47)
12c	12b 2.71 (3.70)	P(OMe) ₃ 0.92 (7.40)	C	100	2	75	C/P	50/50	70/-20	2.50 (73)

a) 27 = Hg[Fe(CO)₃NO]₂. - b) B = Benzol, C = Cyclohexan, H = Hexan, P = Pentan.

Tab. 8. Charakterisierung der Quecksilberverbindungen 12

-quecksilber	Schmp. [°C] Farbe	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse			
				H	N	Fe	
12a	Bis[dicarbonylnitrosyl(trimethylphosphan)eisen]- 135 (Zers.) orange	C ₁₀ H ₁₈ Fe ₂ HgN ₂ O ₆ P ₂ (636.5)	Ber. Gef.	18.87 18.30	2.85 2.61	4.40 4.12	17.55 17.73
12b	Bis[dicarbonylnitrosyl(trimethoxyphosphan)eisen]- 112-115 orangerot	C ₁₀ H ₁₈ Fe ₂ HgN ₂ O ₁₂ P ₂ (732.5)	Ber. Gef. Molmasse 700 (osmometr.)	16.40 16.62	2.48 2.62	3.82 3.47	15.25 15.38
12c	Bis[carbonylnitrosyl-bis(trimethoxyphosphan)eisen]- 84-86 rot	C ₁₄ H ₃₆ Fe ₂ HgN ₂ O ₁₆ P ₄ (924.6)	Ber. Gef. Molmasse 860 (osmometr.)	18.19 18.17	3.92 3.98	3.03 2.84	12.08 11.87

wenig kaltem Pentan gewaschen und bei -35 °C aufbewahrt. Die so gewonnenen rohen Organometall-dimethylarsenide konnten zu weiteren Reaktionen verwendet werden. Zur analytischen Charakterisierung wurden sie zweimal bei -78 °C aus Pentan umkristallisiert und die ausgefallenen Kristalle bei -30 °C 1 h i. Hochvak. getrocknet. Die Zersetzlichkeit der Organometall-dimethylarsenide ließ nicht in allen Fällen optimale Analysenergebnisse zu.

Organometall-dimethylarsenide durch Phosphansubstitution: Hier haben wir die Komplexe 13 schon beschrieben¹¹⁾. Die quantitativen Daten zu den anderen Verbindungen finden sich in Tab. 10 und 11.

Die hierzu als Ausgangsverbindungen benötigten Organometall-dimethylarsenide wurden gemäß vorstehender Vorschrift gewonnen. Sie wurden ohne weitere Reinigung in Pentan direkt mit der angegebenen Menge Organophosphan umgesetzt. Nach Ende der Reaktionszeit wurden das Lösungsmittel sowie alle anderen flüchtigen Anteile bei -10 °C im Ölpumpenvak. verjagt, der Rückstand wurde bei -30 °C in Pentan aufgenommen und rasch abfiltriert. Das Filtrat wurde bei -20 °C auf die Hälfte eingengt. Man ließ bei -78 °C auskristallisieren, dekantierte das Lösungsmittel und befreite das Organometall-dimethylarsenid von anhaftenden Lösungsmittelresten bei -30 °C i. Hochvak.

Tab. 9. Darstellung der Organometall-dimethylarsenide **1–4** und **10, 13** aus Carbonylmetallaten

	Carbonylmetallat	g		mmol		Me ₂ AsCl		Pentan ml	Reaktionszeit h	Temp. °C
		g	mmol	g	mmol					
1 ^{a)}	KMn(CO) ₅	1.52	6.50	0.84	6.00	50	2	–60		
2 ^{b)}	KRe(CO) ₅	0.23	0.71	0.09	0.64	75	12	–70		
3 ^{a)}	KFe(CO) ₃ (NO)	0.40	1.90	0.24	1.70	40	2	–78		
10a ^{a)}	KFe(CO) ₂ (NO)PMe ₃	0.37	1.44	0.18	1.30	70	5	–78		
10b ^{a)}	KFe(CO) ₂ (NO)P(OMe) ₃	0.40	1.30	0.15	1.10	70	5	–78		
10c ^{a)}	KFe(CO)(NO)[P(OMe) ₃] ₂	0.44	1.10	0.14	1.00	100	4	–78		
4 ^{a)}	KCo(CO) ₄	1.05	5.00	0.63	4.50	100	3	–70		
13a ^{c)}	KCo(CO) ₃ PMe ₃	1.29	5.00	0.63	4.50	100	12	–40		
13b ^{d)}	KCo(CO) ₃ P(OMe) ₃	1.53	5.00	0.63	4.50	100	12	–40		

a) Nicht in Substanz isolierbar. – b) Ausb. 0.14 g (49%). – c) Ausb. 0.80 g (55%). – d) Ausb. 0.89 g (53%).

Tab. 10. Darstellung der Organometall-dimethylarsenide **8c, d** und **9** durch Phosphansubstitution

aus		Carbonylmetallat		PMe ₃ bzw. P(OMe) ₃		Pentan ml	Reaktionszeit h	Temp. °C	Ausb.	
		g	mmol	g	mmol				g	%
8c	1	0.94	4.00	0.30	4.00	150	14	–50	0.56	40
8d	1	1.40	6.00	0.74	6.00	150	16	–50	1.07	45
9	2	0.44	1.20	0.18	2.40	100	44	–30	0.13	20

Tab. 11. Charakterisierung der neuen Organometall-dimethylarsenide

	Name	Schmp. [°C] Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	M
2	Pentacarbonylrhenium-dimethylarsenid	–15 (Zers.) farblos	C ₇ H ₆ AsO ₅ Re (431.2)	Ber. 19.50 Gef. 18.42	1.40 1.49	43.18 43.90
9	Tricarbonylbis(trimethylphosphan)rhenium-dimethylarsenid	90 (Zers.) gelb	C ₁₁ H ₂₄ AsO ₃ P ₂ Re (527.4)	Ber. 25.05 Gef. 25.14	4.59 4.65	35.31 34.92

*Umsetzung der Organomangan-dimethylarsenide **8** mit R₃P-Liganden:* Die Lösung von etwa 40 mg Organomangan-dimethylarsenid in 50 ml Pentan wurde bei Raumtemp. mit der 5–10fachen Menge Organophosphan versetzt. Nach 2 h wurde das Reaktionsgemisch von flüchtigen Anteilen i. Vak. befreit. Im verbleibenden Rückstand wurden die neu gebildeten metallorganischen Lewis-Basen IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Dabei ergab sich, daß **8a** und **b** mit PMe₃ bzw. P(OMe)₃ quantitativ **8c** und **d** bildeten. Die Umwandlung von **8c** und **d** in **8a** und **b** durch Zugabe von PPh₃ bzw. P(OPh)₃ gelang nicht.

Thermische Zersetzung der Organometall-dimethylarsenide: Bei **1** und **2** bildeten sich oberhalb der Zersetzungstemperaturen in Lösung braun bis grau gefärbte Niederschläge, deren IR-Spektren für Uneinheitlichkeit und das mögliche Vorliegen von **6a** und **b**^{12,13)} sprachen. In Lö-

sung wurden neben nichtidentifizierten Verbindungen IR- und NMR-spektroskopisch **5a**¹²⁾ und **7**¹⁸⁾ erkannt.

In Pentanlösungen von **3** setzte ab etwa -60°C heftige CO-Entwicklung ein. Gleichzeitig schied sich ein rotes schwerlösliches Öl ab. Es wurde mit 100 ml Cyclohexan gewaschen und bis zu 48 h im Hochvakuum getrocknet. Seine Analysenwerte lieferten aufgrund hoher C- und H-Werte (Lösungsmiteinschluß?) keinen eindeutigen Beweis für die angenommene Zersetzung zu **6c** und wiesen überdies, je nach Fällungsbedingungen des Niederschlags, eine gewisse Schwankungsbreite auf. – IR (Film): 2000 st, 1950 sst, 1765 Sch, 1745 st, 1725 cm^{-1} Sch. – NMR (Benzol, int. TMS): $\delta = 1.76$.

$(\text{C}_4\text{H}_6\text{AsFeNO}_3)_n$ (246.9) _n	Ber.	C 19.46	H 2.45	N 5.67
	Gef.	C 21.44	H 2.80	N 5.11
		C 21.49	H 2.57	N 5.40
		C 23.45	H 2.71	N 5.00

Auch bei **4** entwickelte sich ab etwa -50°C CO, und die Lösung färbte sich tiefrot. Nach 10–15 min schied sich ein feines rotes Pulver ab. Nach Ende der CO-Entwicklung wurde auf Raumtemp. erwärmt, das Lösungsmittel dekantiert, das Pulver mit Pentan gewaschen und 48 h i. Hochvak. getrocknet. Seine Analysenwerte weichen stark von der angenommenen^{13,14)} Zusammensetzung **6d** ab. Umkristallisation aus Benzol, Toluol oder THF führte weder zu einer Verbesserung der Analysenwerte noch zu für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen.

$(\text{C}_5\text{H}_6\text{AsCoO}_3)_n$ (248.0) _n	Ber.	C 24.22	H 2.44	Co 23.77
	Gef.	C 17.60	H 1.71	Co 26.55
		C 14.46	H 1.30	Co 30.78

Von den Organomangan-Dimethylarseniden **8a–d** wurden jeweils 40 mg in 0.7 ml Benzol in NMR-Röhrchen mehrere Stunden auf $40–60^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die NMR-Spektren zeigten zahlreiche Zwischenstufen bzw. Produkte an, von denen nur das entsprechende freie Phosphan und **5a** spektroskopisch identifiziert wurden.

Die Organoeisen-dimethylarsenide **10a–c** entwickelten in Lösung ab etwa -25°C CO, und gleichzeitig fiel ein rotes Öl an, dessen IR- und NMR-Daten denen des oben beschriebenen rohen **6c** glichen. In Lösung verblieben PMe_3 bzw. P(OMe)_3 neben anderen Produkten.

Die Organocobalt-dimethylarsenide **13a** und **b** entwickelten in Petrolether ab -10°C , **13c–e** ab 40°C CO. Es bildeten sich jeweils schwarze Niederschläge und mehrkomponentige Lösungen, in denen die entsprechenden Phosphane nachweisbar waren. Bei **13a** und **b** bestanden die Niederschläge vorwiegend (IR, NMR) aus unreinem **6d**.

Ligandenaustausch der Organocobalt-dimethylarsenide: Substitution von CO durch PR_3 diente schon zur Synthese von **13a** und **b** aus **4** und von **13c–e** aus **13a** und **b**¹¹⁾. Zum PR_3/PR'_3 -Austausch wurden je etwa 50 mg **13c–e** in 50 ml Pentan mit der dreifachen Menge Organophosphan 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Danach wurden alle flüchtigen Anteile i. Vak. entfernt und im Rückstand die entstandenen Organocobalt-dimethylarsenide IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Dabei ergab die Umsetzung von **13c** mit P(OMe)_3 ein Gemisch bestehend aus **13e** und wenig **13d**. Reines **13d** wurde durch P(OMe)_3 quantitativ in **13e** übergeführt. Bei den Umsetzungen von **13d** und **e** mit PMe_3 konnten die Ausgangskomplexe in unveränderter Form wiedergewonnen werden.

Zum PR_3/CO -Austausch wurden je 20 mg **13a–e** in 30 ml Pentan gelöst. Über die klare Lösung wurde bei Raumtemp. 2–10 min CO geleitet. Der Reaktionsverlauf wurde IR-spektroskopisch verfolgt und die Umsetzung nach größtmöglicher Anreicherung einer Komponente abgebrochen. Alle flüchtigen Anteile wurden i. Vak. verjagt und der Rückstand IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Durch 5 min Überleiten von CO über Pentanlösungen von **13d** und **e** ent-

standen **13a** bzw. **b**. **13c** war schon nach 2 min quantitativ in **13a** umgewandelt. Wurden **13a** und **b** weitere 10 min einer CO-Atmosphäre ausgesetzt, so entstand das unreine **6d**.

Zweikernkomplexe

Die quantitativen Daten zu den Umsetzungen enthält Tab. 12, die Charakterisierung der Verbindungen Tab. 13.

Die Organometall-dimethylarsenide wurden in der angegebenen Menge des jeweiligen Lösungsmittels vorgelegt und die als Reagenz bezeichneten Metallcarbonylkomplexe hinzugefügt. Die unter den angegebenen Bedingungen durchgeführten Reaktionen wurden IR-spektroskopisch auf Vollständigkeit geprüft. Je nach Art der Reaktion waren folgende Aufarbeitungsvarianten erforderlich.

A: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in wenig heißem Benzol aufgenommen. Vom Unlöslichen wurde abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde i. Hochvak. von überschüssigem Übergangsmetallhexacarbonyl befreit, in wenig heißem Benzol gelöst und die Lösung heiß filtriert. Zum heißen Filtrat wurden langsam 5–10 ml Pentan hinzugefügt. Beim Erkalten kristallisierten die arsenverbrückten Zweikernkomplexe aus. Nach etwa 12–16 h wurde das überstehende Lösungsmittel dekantiert, die erhaltenen Kristalle wurden mit wenig kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. vom anhaftenden Lösungsmittel befreit.

B: Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. von allen flüchtigen Anteilen befreit. Der Rückstand wurde in etwa 100 ml heißem Hexan gelöst, vom Unlöslichen wurde abfiltriert und das Filtrat chromatographiert. Als Elutionsmittel diente Benzol/Pentan (1:1), dessen Benzolanteil allmählich gesteigert wurde. Es wurde jeweils nur eine Hauptfraktion erhalten. Diese wurde i. Vak. zur Trockne eingengt. Man löste den Rückstand in möglichst wenig heißem Hexan und ließ bei -30°C auskristallisieren. Die Kristalle wurden mit wenig Pentan gewaschen und kurz i. Hochvak. getrocknet. Vor der Hauptfraktion eluierte Komplexe wurden aufgrund zu geringer Substanzmenge verworfen.

C: Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Hochvak. wurde der Rückstand in wenig heißem Hexan gelöst. Nach Filtrieren kristallisierten beim Abkühlen auf -30°C die arsenverbrückten Zweikernkomplexe aus. Diese wurden rasch abfiltriert und 1–2 h i. Hochvak. getrocknet. Nicht analysenreine Komplexe wurden nochmals aus Pentan umkristallisiert.

D: Die arsenverbrückten Zweikernkomplexe fielen während der Reaktion aus dem Lösungsmittel aus. Um die Fällung zu vervollständigen, wurde nach Ende der Reaktion 3 h bei -20°C stehengelassen und das Lösungsmittel dekantiert. Die erhaltenen Kristalle wurden mehrmals mit je 2 ml Pentan gewaschen und 10–15 min im Hochvakuum getrocknet. Waren die so erhaltenen Komplexe nicht analysenrein, wurde aus Pentan umkristallisiert.

E: Die aus mehreren Komponenten bestehenden Produktgemische machten eine chromatographische Trennung notwendig, die wie unter B beschrieben durchgeführt wurde. Die erhaltenen Produkte wurden jeweils aus Hexan umkristallisiert. Der Verlauf dieser Trennungen war wie folgt:

E₁: Als erste Fraktion wurden mit Benzol/Pentan (2:1) 0.22 g (22%) gelborangefarbenes $(\text{CO})_5\text{W}-\text{AsMe}_2-\text{AsMe}_2-\text{W}(\text{CO})_5^{28}$ erhalten. Durch weitere Steigerung des Benzolanteils im Elutionsmittel bis zu einem Verhältnis Benzol/Pentan (4:1) konnte orangefarbenes **21a** eluiert werden.

E₂: Nach einer unidentifizierten orangefarbenen Fraktion (0.04 g) folgte **21b**.

E₃: Erste Fraktion (0.10 g) gelbes $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{OMe})_3^{29}$ mit Benzol/Pentan (1:1). Zweite Fraktion (0.11 g) gelborangefarbenes $(\text{CO})_5\text{W}-\text{AsMe}_2-\text{AsMe}_2-\text{W}(\text{CO})_5^{28}$ mit Benzol/Pentan (3:1). Dritte Fraktion (orangerot, unidentifiziert, geringe Menge) mit Benzol/Pentan (3:1). Vierte Fraktion **21c** mit Benzol/Pentan (4:1).

Tab. 12. Darstellung arsenverbrückter Zweikernkomplexe

Komplex	Organometal- dimethylarsenid g	Reagenz	Lösungs- mittel ^{a)}	Reaktions- Zeit h	Reaktions- Temp. °C	Variante	Ausb. g	%
14a	1	Cr(CO) ₅ THF	THF/P (1:1)	14	-30	A	0.06	4
14b	1	W(CO) ₅ THF	THF/P (1:1)	14	-30	A	0.84	32
16a	8a	W(CO) ₅ THF	THF/P (1:1)	2	-5	A	0.29	52
17a	8b	W(CO) ₅ THF	THF/C (1:1)	2	-5	B	1.25	62
18a	8c	W(CO) ₅ THF	THF/C (1:1)	3	-10	B	0.44	65
19a	8d	W(CO) ₅ THF	THF/C (1:1)	2	-5	A	1.01	70
16b	8a	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	H	96	7	C	1.10	49
17b	8b	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	H	16	6	B	1.43	62
18b	8c	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	H	20	1	D	0.29	66
19b	8d	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	H	40	16	D	0.66	64
16c	8a	Co(CO) ₃ NO	H	60	72	C	0.25	28
17c	8b	Co(CO) ₃ NO	H	50	120	B	0.65	40
18c	8c	Co(CO) ₃ NO	H	10	24	D	0.13	60
19c	8d	Co(CO) ₃ NO	H	50	12	C	1.23	69
16d	8a	Fe ₂ (CO) ₉	B	100	24	C	0.11	43
17d	8b	Fe ₂ (CO) ₉	B	100	25	B	0.39	51
18d	8c	Fe ₂ (CO) ₉	B/P (1:1)	100	48	C	0.21	40 ^{b)}
19d	8d	Fe ₂ (CO) ₉	B	50	24	C	0.37	60
15a	2	Cr(CO) ₅ THF	THF/P (1:2)	16	-25	A	0.12	45
15b	2	W(CO) ₅ THF	THF/P (1:1)	16	-25	A	0.10	75
20a	9	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	P	30	48	D	0.10	90
20b	9	Co(CO) ₃ NO	P	35	48	D	0.17	85
21a	10a	W(CO) ₅ THF	THF/P (1:3)	200	-30	E ₁	0.45	30
21b	10b	W(CO) ₅ THF	THF/P (1:3)	200	-30	E ₂	0.38	32

Tab. 12 (Fortsetzung)

Komplex	Organometal- dimethylarsenid g	Reagenz g	mmol	Lösungs- mittel ^{a)} ml	Reaktions- Zeit h	Temp. °C	Variante	Ausb. g	%
21c		W(CO) ₅ THF	3.8	THF/P (1:3)	24	-30	E ₃	0.38	25
22a	1.9 ^{b)}	W(CO) ₅ THF	1.8	THF/P (1:1)	24	0	A	0.49	80
23a	0.29	W(CO) ₅ THF	3.5	THF/P (1:1)	24	-35	A	0.33	63
24a	0.30	W(CO) ₅ THF	1.5	THF/P (1:1)	3	15	A	0.38	55
25a	0.37	W(CO) ₅ THF	2.0	THF/P (1:1)	16	25	A	0.26	70
26a	0.21	W(CO) ₅ THF	4.38	THF/P (1:1)	24	25	A	0.92	42
22b	1.30	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	0.34	P	24	0	C	0.14	60
23b	0.16	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	0.34	P	24	6	B	0.20	65
25b	0.22	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	0.34	P	4	25	D	0.19	70
26b	0.48	Fe(CO) ₂ (NO) ₂	0.17	P	50	25	C	0.14	45
22c	0.24	Co(CO) ₃ NO	0.52	H	24	10	C	0.13	44
23c	0.20	Co(CO) ₃ NO	0.35	P	50	17	E ₄	0.15	28
25c	0.38	Co(CO) ₃ NO	0.52	P	4	25	C	0.12	43
26c	0.20	Co(CO) ₃ NO	0.35	P/B (1:1)	24	25	C	0.08	23
23d	0.26	Fe ₂ (CO) ₉	1.10	THF	24	-10	C	0.01	1
25d	0.56	Fe ₂ (CO) ₉	0.36	THF/B (1:1)	3	25	C	0.03	45
26d	0.05	Fe ₂ (CO) ₉	1.10	THF/B (1:1)	2	25	C	0.22	59
26d	0.30	Fe ₂ (CO) ₉	0.64						

a) B = Benzol, C = Cyclohexan, H = Hexan, P = Pentan, THF = Tetrahydrofuran. — b) Nicht isolierte Organometall-dimethylarsenide, die mmol-An-gabe bezieht sich auf zur Synthese des Organometall-dimethylarsenids eingesetztes Me₂AsCl. — c) *cis*-Isomeres.

Tab. 13. Charakterisierung der neu dargestellten arsenverbrückten Zweikernkomplexe

	Name	Schmp. [°C] Farbe	Summenformel (Molmasse)	C	H	X
16 a	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tetracarbonyl-(triphenylphosphan)mangan]wolfram	150 – 152 hellgelb	$C_{29}H_{21}AsMnO_9PW$ (858.2)	Ber. 40.59 Gef. 40.74 Molmasse 932 (osmometr.)	2.47 Mn 6.40 2.43 Mn 6.15	
17 a	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tetracarbonyl-(triphenoxyphosphan)mangan]wolfram	Öl gelb- braun	$C_{29}H_{21}AsMnO_{12}PW$ (906.2)	Ber. 38.44 Gef. 38.81	2.34 Mn 6.06 2.27 Mn 5.72	
18 a	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tetracarbonyl-(trimethylphosphan)mangan]wolfram	100 – 103 gelb	$C_{14}H_{15}AsMnO_9PW$ (672.0)	Ber. 25.02 Gef. 25.21	2.25 Mn 8.18 2.28 Mn 8.35	
19 a	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tetracarbonyl-(trimethoxyphosphan)mangan]wolfram	74 – 76 gelb	$C_{14}H_{15}AsMnO_{12}PW$ (720.0)	Ber. 23.36 Gef. 23.17	2.10 Mn 7.63 1.98 Mn 7.99	
16 b	Tetracarbonyl(carbonyldinitrosyleisen)- μ -(dimethylarsenido)-(triphenylphosphan)mangan	100 – 103 (Zers.) rotbraun	$C_{25}H_{21}AsFeMnN_2O_7P$ (678.1)	Ber. 44.28 Gef. 44.67	3.12 N 4.13 3.30 N 3.82	
17 b	Tetracarbonyl(carbonyldinitrosyleisen)- μ -(dimethylarsenido)-(triphenoxyphosphan)mangan	Öl rotbraun	$C_{25}H_{21}AsFeMnN_2O_{10}P$ (726.1)	Ber. 41.35 Gef. 41.69	2.92 N 3.86 2.91 N 3.73	
18 b	Tetracarbonyl(carbonyldinitrosyleisen)- μ -(dimethylarsenido)-(trimethylphosphan)mangan	85 – 87 rotbraun	$C_{10}H_{15}AsFeMnN_2O_7P$ (491.9)	Ber. 24.42 Gef. 24.51	3.07 N 5.69 3.07 N 5.64	
19 b	Tetracarbonyl(carbonyldinitrosyleisen)- μ -(dimethylarsenido)-(trimethoxyphosphan)mangan	73 – 76 dunkel- braun	$C_{10}H_{15}AsFeMnN_2O_{10}P$ (539.9)	Ber. 22.25 Gef. 22.45	2.80 N 5.19 2.86 N 4.78	
16 c	Tetracarbonyl(dicarbonylnitrosylcobalt)- μ -(dimethylarsenido)-(triphenylphosphan)mangan	93 – 95 (Zers.) braunrot	$C_{26}H_{21}AsCoMnNO_7P$ (679.2)	Ber. 45.98 Gef. 46.24	3.12 N 2.06 3.00 N 1.94	
17 c	Tetracarbonyl(dicarbonylnitrosylcobalt)- μ -(dimethylarsenido)-(triphenoxyphosphan)mangan	Öl rotbraun	$C_{26}H_{21}AsCoMnNO_{10}P$ (727.2)	Ber. 42.94 Gef. 43.33	2.91 N 1.93 2.92 N 1.77	
18 c	Tetracarbonyl(dicarbonylnitrosylcobalt)- μ -(dimethylarsenido)-(trimethylphosphan)mangan	84 – 88 karmin- rot	$C_{11}H_{15}AsCoMnNO_7P$ (493.0)	Ber. 26.80 Gef. 26.72	3.07 N 2.84 3.05 N 2.83	
19 c	Tetracarbonyl(dicarbonylnitrosylcobalt)- μ -(dimethylarsenido)-(trimethoxyphosphan)mangan	68 – 70 rot	$C_{11}H_{15}AsCoMnNO_{10}P$ (541.0)	Ber. 24.42 Gef. 24.51	2.79 N 2.59 2.69 N 2.51	

Tab. 13 (Fortsetzung)

	Name	Schmp. [°C] Farbe	Summenformel (Molmasse)	C	H	X
17d	Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-(tetracarbonyleisen)-(triphenoxyphosphan)mangan	Öl gelbbraun	$C_{28}H_{21}AsFeMnO_{11}P$ (750.2)	Ber. 44.83 Gef. 45.24	2.82 2.71	Mn 7.32 Mn 7.53 Molmasse 723 (osmometr.)
20a	Tricarbonyl(carbonyldinitrosyleisen)- μ -(dimethylarsenido)-bis-(trimethylphosphan)rhentium	95–99 rot	$C_{12}H_{24}AsFeN_2O_6P_2Re$ (671.3)	Ber. 21.47 Gef. 21.40	3.60 3.55	N 4.17 N 4.21
20b	Tricarbonyl(dicarbonylnitrosylcobalt)- μ -(dimethylarsenido)-bis(trimethylphosphan)rhentium	117–120 (Zers.) rot	$C_{13}H_{24}AsCoNO_6P_2Re$ (672.3)	Ber. 23.22 Gef. 23.48	3.60 3.62	N 2.08 N 2.10
21a	Pentacarbonyl(dicarbonylnitrosyl(trimethylphosphan)eisen)- μ -(dimethylarsenido)-wolfram	109–111 orange	$C_{12}H_{15}AsFeNO_8PW$ (646.8)	Ber. 22.28 Gef. 22.36	2.34 2.29	N 2.17 N 2.22 Molmasse 697 (osmometr.)
21b	Pentacarbonyl(dicarbonylnitrosyl(trimethoxyphosphan)eisen)- μ -(dimethylarsenido)-wolfram	84–87 orange	$C_{12}H_{15}AsFeNO_{11}PW$ (694.8)	Ber. 20.74 Gef. 20.73	2.18 2.08	N 2.02 N 1.87 Molmasse 715 (osmometr.)
21c	Pentacarbonyl(carbonylnitrosylbis(trimethoxyphosphan)eisen)- μ -(dimethylarsenido)-wolfram	64–66 hellbraun	$C_{14}H_{24}AsFeNO_{13}P_2W$ (790.9)	Ber. 21.26 Gef. 21.44	3.06 2.98	N 1.77 N 1.67
22a	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(trimethylphosphan)cobalt]wolfram	92–95 gelb	$C_{13}H_{15}AsCoO_8PW$ (674.9)	Ber. 24.21 Gef. 24.20	2.33 2.20	Co 9.10 Co 9.41 Molmasse 677 (osmometr.)
23a	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(trimethoxyphosphan)cobalt]wolfram	91–93 gelb	$C_{13}H_{15}AsCoO_{11}PW$ (695.9)	Ber. 22.44 Gef. 22.48	2.17 2.13	Co 8.47 Co 8.76 Molmasse 663 (osmometr.)
24a	Pentacarbonyl(dicarbonylbis(trimethylphosphan)cobalt)- μ -(dimethylarsenido)-wolfram	100–103 gelb	$C_{15}H_{24}AsCoO_7P_2W$ (696.0)	Ber. 25.89 Gef. 25.76	3.48 3.38	Co 8.47 Co 8.56 Molmasse 716 (osmometr.)
25a	Pentacarbonyl(dicarbonyl(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt)- μ -(dimethylarsenido)-wolfram	118–120 gelb- orange	$C_{15}H_{24}AsCoO_{10}P_2W$ (744.0)	Ber. 24.22 Gef. 24.29	3.25 3.19	Co 7.92 Co 8.33

Tab. 13 (Fortsetzung)

	Name	Schmp. [°C] Farbe	Summenformel (Molmasse)	C	H	X
26a	Pentacarbonyl[dicarbonyl-bis(trimethoxyphosphan)cobalt]- μ -(dimethylarsenido)-wolfram	52 - 55 orange- gelb	$C_{15}H_{24}AsCoO_{13}P_2W$ (792.0)	Ber. 22.75 Gef. 22.82 Molmasse 805	3.05 3.00	Co 7.44 Co 7.21
22b	Carbonyl- μ -(dimethylarsenido)-dinitrosyl[tricarboxyl(trimethylphosphan)cobalt]eisen	65 - 67 rot	$C_9H_{15}AsCoFeN_2O_6P$ (467.9)	Ber. 23.10 Gef. 23.54 Molmasse 504	3.23 3.04	N 5.99 N 5.75
23b	Carbonyl- μ -(dimethylarsenido)-dinitrosyl[tricarboxyl(trimethoxyphosphan)cobalt]eisen	26 - 28 dunkel- rot	$C_9H_{15}AsCoFeN_2O_6P$ (515.9)	Ber. 20.95 Gef. 21.45 Molmasse 517	2.93 3.00	N 5.43 N 5.14
25b	Carbonyl[dicarbonyl(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)-cobalt]- μ -(dimethylarsenido)-dinitrosyleisen	84 - 86 dunkel- rot	$C_{11}H_{24}AsCoFeN_2O_8P_2$ (564.0)	Ber. 23.42 Gef. 23.20 Molmasse 564 (FD-MS)	4.29 4.26	N 4.97 N 4.97
26b	Carbonyl[dicarbonylbis(trimethoxyphosphan)cobalt]- μ -(dimethylarsenido)-dinitrosyleisen	87 - 90 braun- schwarz	$C_{11}H_{24}AsCoFeN_2O_{11}P_2$ (612.0)	Ber. 21.59 Gef. 21.59 Molmasse 656	3.95 4.03	N 4.58 N 4.48
22c	Tricarbonyl[dicarbonylnitrosylcobalt]- μ -(dimethylarsenido)- (trimethylphosphan)cobalt	45 - 47 dunkel- rot	$C_{10}H_{15}AsCo_2NO_6P$ (469.0)	Ber. 25.61 Gef. 25.50 Molmasse 478	3.22 3.11	N 2.99 N 2.66
23c	Tricarbonyl[dicarbonylnitrosylcobalt]- μ -(dimethylarsenido)- (trimethoxyphosphan)cobalt	- 10 braunrot	$C_{10}H_{15}AsCo_2NO_9P$ (517.0)	Ber. 23.23 Gef. 24.08 Molmasse 517	2.92 3.07	N 2.71 N 2.13 ^{a)}
25c	Dicarbonyl[dicarbonylnitrosylcobalt]- μ -(dimethylarsenido)- (trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt	75 - 78 dunkel- rot	$C_{12}H_{24}AsCo_2NO_8P_2$ (565.1)	Ber. 25.51 Gef. 25.39 Molmasse 625	4.28 4.18	N 2.48 N 2.52
26c	Dicarbonyl[dicarbonylnitrosylcobalt]- μ -(dimethylarsenido)- bis(trimethoxyphosphan)cobalt	82 - 84 tiefrot	$C_{12}H_{24}AsCo_2NO_{11}P_2$ (613.1)	Ber. 23.51 Gef. 23.76 Molmasse 625	3.95 4.05	N 2.28 N 2.16

a) Wegen Zersetzlichkeit waren keine besseren Analysenergebnisse zu erhalten.

E₄: Die erste Fraktion (Benzol/Pentan 2:1) enthielt den Komplex **23c**, die zweite (Benzol/Pentan 3:1) 90 mg (15%) braunrotes **26c**.

Umsetzung von 13a und 13c mit Fe₂(CO)₉: Die Lösung von 0.26 g (0.80 mmol) **13a** bzw. 0.30 g (0.80 mmol) **13c** in 50 ml THF wurde mit 0.91 g (2.50 mmol) Fe₂(CO)₉ versetzt und 48 h bei -10 °C gerührt. Danach wurde auf Raumtemp. erwärmt. Man ließ weitere 24 h reagieren, engte anschließend i. Vak. zur Trockne ein, löste den Rückstand in wenig Benzol und untersuchte das Filtrat IR- und NMR-spektroskopisch. Es enthielt viel [(CO)₃FeAsMe₂]₂²⁵) neben einer Spur Fe(CO)₅. Die gewünschten arsenverbrückten Zweikernkomplexe **22d** und **24d** konnten spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Umsetzung von 13c mit Fe(CO)₂(NO)₂: Die Lösung von 0.15 g (0.40 mmol) **13c** und 0.34 g (2.00 mmol) Fe(CO)₂(NO)₂ in 75 ml Hexan wurde 8 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile i. Vak. verblieb ein Rückstand, der chromatographisch aufgetrennt wurde. Die erste Fraktion (Benzol/Pentan 1:1) enthielt 30 mg (36%) nicht ganz analysenreines Me₃PFe(CO)(NO)₂ vom Schmp. 15 °C. – IR (Cyclohexan): 2005 sst, 1765 st, 1725 sst cm⁻¹. – NMR (Benzol, int. TMS): δ = 0.83, J = 9.8 Hz.

C₄H₉FeN₂O₃P (220.0) Ber. C 21.48 H 4.12 Fe 25.39 N 12.74
Gef. C 20.47 H 3.97 Fe 24.50 N 11.35

Als zweite Fraktion (Benzol/Pentan 3:1) konnten 80 mg (41%) **22b** eluiert werden.

Umsetzung von 13c mit Co(CO)₃NO: 0.26 g (0.70 mmol) **13c** wurden mit 0.36 g (2.10 mmol) Co(CO)₃NO wie oben umgesetzt. Als erste Fraktion (Benzol/Pentan 1:1) wurden 50 mg (31%) Co(CO)₂(NO)PMe₃ als rotes Öl erhalten. – IR (Cyclohexan): 2035 st, 1980 sst, 1762 st cm⁻¹. – NMR (Benzol, int. TMS): δ = 0.82, J = 9.8 Hz.

C₅H₉CoNO₃P (221.0) Ber. C 27.17 H 4.10 N 6.34 Gef. C 26.96 H 4.10 N 6.46

Die zweite Fraktion (Benzol/Pentan 2:1) bestand aus 0.12 g (38%) **22c**.

Literatur

- 1) XL. Mittel.: H. Werner, K. Leonhard, O. Kolb, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 1654 (1980).
- 2) F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).
- 3) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 3910 (1977).
- 4) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2550, 2556, 2563 (1973).
- 5) M. Börner und H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. **1977**, S 74, M 0801.
- 6) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 3390, 3773 (1979).
- 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).
- 9) W. Malisch, R. Janta und G. Künzel, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 599 (1979).
- 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) R. G. Hayter, J. Am. Chem. Soc. **86**, 823 (1964).
- 13) E. W. Abel und G. V. Hutson, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 2339 (1968).
- 14) Y. L. Baay und A. G. McDiarmid, Inorg. Chem. **8**, 986 (1968).
- 15) J. Grobe und R. Rau, Z. Anorg. Allg. Chem. **414**, 19 (1975).
- 16) J. Grobe und W. Mohr, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 121 (1975).
- 17) W. Malisch und M. Kuhn, Chem. Ber. **107**, 979 (1974).

- 18) E. Röttinger, A. Trenkle, R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 1280 (1980).
- 19) R. B. King, Inorg. Chem. **2**, 1275 (1963).
- 20) M. Casey und A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1971**, 256.
- 21) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).
- 22) A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3860 (1974).
- 23) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 1195 (1977).
- 24) E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **111**, 65 (1978).
- 25) R. G. Hayter, Inorg. Chem. **3**, 711 (1964).
- 26) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 3390 (1979).
- 27) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3539 (1980), nachstehend.
- 28) J. Chatt und D. A. Thornton, J. Chem. Soc. **1964**, 1005.
- 29) W. Hieber und H. Beutner, Z. Anorg. Allg. Chem. **320**, 101 (1963).

[51/80]