

Metallorganische Lewis-Basen, XLII¹⁾

Spaltung von Fe – Co- und Fe – Mn-Bindungen mit Carbonylmetall-dimethylarseniden

Rainer Müller und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 20. Februar 1980

Mit den neuen Carbonylmetall-dimethylarseniden vom Mn – As-, Re – As-, Fe – As- und Co – As-Typ ließen sich die Metall-Metall-Bindungen der arsenverbrückten Zweikernkomplexe $\text{FeMn}(\text{CO})_8(\mu\text{-AsMe}_2)$ und $\text{FeCo}(\text{CO})_7(\mu\text{-AsMe}_2)$ spalten. Es wurden so 26 kettenförmige Dreikernkomplexe mit M – As – M – As – M-Gerüst gewonnen. Wenn diese As – Mn – P- oder As – Mn – As-Einheiten enthielten, traten sie mit *cis*- und/oder *trans*-Konfiguration am Mangan auf. Aus der Fe – Co-Verbindung und $(\text{CO})_5\text{Mn} - \text{AsMe}_2$ entstand in einer Nebenreaktion der Vierkernkomplex $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{AsMe}_2 - \text{Co}(\text{CO})_3 - \text{AsMe}_2 - \text{Mn}(\text{CO})_4 - \text{AsMe}_2 - \text{Mn}(\text{CO})_5$ (**13**).

Organometallic Lewis Bases, XLII¹⁾

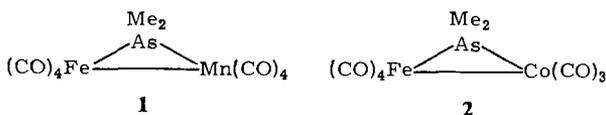
Cleavage of Fe – Co- and Fe – Mn Bonds by Carbonylmetal Dimethylarsenides

With the new carbonylmetal dimethylarsenides of the Mn – As, Re – As, Fe – As, and Co – As type the metal-metal bonds of the arsenic bridged dinuclear complexes $\text{FeMn}(\text{CO})_8(\mu\text{-AsMe}_2)$ and $\text{FeCo}(\text{CO})_7(\mu\text{-AsMe}_2)$ could be cleaved. Thus 26 chain-like trinuclear complexes with M – As – M – As – M frameworks were obtained. If these contained As – Mn – P or As – Mn – As units, they occurred with *cis* and/or *trans* configuration at manganese. From the Fe – Co compound and $(\text{CO})_5\text{Mn} - \text{AsMe}_2$ in a side reaction the tetranuclear complex $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{AsMe}_2 - \text{Co}(\text{CO})_3 - \text{AsMe}_2 - \text{Mn}(\text{CO})_4 - \text{AsMe}_2 - \text{Mn}(\text{CO})_5$ (**13**) was formed.

Beim Aufbau von Metallcarbonyl-Mehrkernkomplexen kann man das Prinzip der Aggregation oder das der Catenation verfolgen. Wenn man dabei Brückenatome als Synthesehilfsmittel benutzt, braucht man im ersten Fall zur Verbrückung mindestens trifunktionelle Einheiten, im zweiten Fall nur bifunktionelle. Aus diesem Grunde ist es leichter, durch gezielte Synthese zu kettenförmigen Mehrkernkomplexen zu kommen, während Carbonylmetall-Käfige oder -Cluster nur in Ausnahmefällen systematisch erschließbar sind.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Umsetzungen entsprechen dieser Erfahrung. Synthesebausteine waren die verbrückten Zweikernkomplexe **1** und **2** mit Fe – Mn- und Fe – Co-Bindung und die neuen Carbonylmetall-dimethylarsenide **3**–**6**. Von ersteren war bekannt, daß sich in ihnen die Metall-Metall-Bindung mit Nucleophilen L unter Bildung von Verbindungen des Typs Fe – As – Mn – L bzw. Fe – As – Co – L öffnen läßt²⁾. Bei letzteren hat sich ihre Nucleophilie schon durch ihre Fixierung an einfache Carbonylmetall-Fragmente gezeigt¹⁾. Durch Kombination der metallorganischen

Lewis-Basen **3** – **6** mit den Zweikernkomplexen **1** und **2** sollten also Dreikernkomplexe mit kettenförmiger Aneinanderreihung von Metall- und Arsenatomen resultieren³⁾.



	L
3a	CO
b	Me ₃ P
c	(MeO) ₃ P

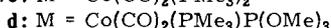
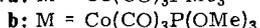
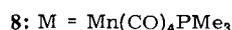
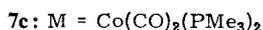
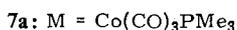
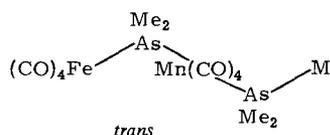
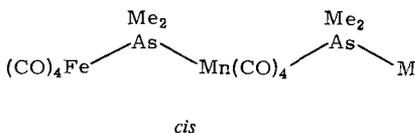
	L
4a	CO
b	Me ₃ P

	L ₂
5a	CO/CO
b	Me ₃ P/CO
c	(MeO) ₃ P/CO
d	[(MeO) ₃ P] ₂

	L ₂
6a	CO/CO
b	Me ₃ P/CO
c	(MeO) ₃ P/CO
d	(Me ₃ P) ₂
e	Me ₃ P/(MeO) ₃ P
f	[(MeO) ₃ P] ₂

Fe – As – Mn – As – M-Dreikernkomplexe

Zur Gewinnung von Dreikernkomplexen aus **1** wurde dieses mit den Carbonylmetall-dimethylarseniden **6b** – **f** sowie **3b** umgesetzt. Die hohe Reaktivität beider Reaktionspartner zeigte sich in dem raschen und praktisch quantitativen Verlauf der Additionsreaktion. Es entstanden bei oder unterhalb Raumtemperatur die *cis*-Isomeren der dreikernigen Verbindungen **7a** – **e** und das *cis,cis*-Isomere von **8** (*cis* und *trans* bezügl. der Liganden am Manganatom, s. u.). Durch Erwärmen in Lösung konnten sie leicht in die *trans*-Verbindungen **7a** – **e** bzw. *trans,trans*-**8** umgewandelt werden. Aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit konnten die thermisch empfindlichen *cis*-Komplexe auch bei Verunreinigung mit den *trans*-Verbindungen gut isoliert werden. Die *trans*-Komplexe haben die höheren Schmelzpunkte. Alle Dreikernkomplexe sind im festen Zustand luftstabil.



Die für *cis*- bzw. *trans*-**7a** – **e** und **8** angenommene Konstitution ist mit den NMR-Spektren (Tab. 1) in Einklang. Diese zeigen die AsMe₂(Fe/Mn)-Signale in einigermaßen konstanter Lage, während die AsMe₂(Mn/M)-Signale in ihrer Lage variieren und eine Kopplung gemäß der Zahl der Phosphanliganden zeigen. Die Veränderungen der Signallagen bei der *cis-trans*-Umwandlung entsprechen den an einfacheren Komplexen gewonnenen Erfahrungen²⁾. Die bandenreichen IR-Spektren (Tab. 2) sind auf den er-

sten Blick für die *trans*-Isomeren etwas einfacher, lassen sich aber auch weitgehend zweifelsfrei zuordnen, da Vergleichsmaterial in Form der freien Carbonylmetall-dimethylarsenide sowie damit gebildeter Zweikernkomplexe¹⁾ und anderer, von **1** abgeleiteter Komplexe mit Fe – As – Mn – L-Struktur^{2,3)} zur Verfügung steht. Von *trans*-**7b** wurde ein FD-Massenspektrum erhalten, das das Molekül-Ion und sehr ligandenarme FeAsMnAsCo-haltige Bruchstücke zeigt.

Tab. 1. NMR-Spektren der Dreikernkomplexe **7** und **8**
(Benzol, int. TMS, ppm, Hz; pt = Pseudotriplett)

Komplex	M	$\delta(\text{AsMe}_2)$ (Fe/Mn)	$\delta(\text{AsMe}_2)$ (Mn/M)	<i>J</i>	δPR_3	<i>J</i> bzw. <i>N</i>
<i>cis</i> - 7a	Co(CO) ₃ PMe ₃	1.78	1.73 d	2.4	0.76 d	11.0
<i>trans</i> - 7a	Co(CO) ₃ PMe ₃	1.87	1.59 d	2.1	0.70 d	11.0
<i>cis</i> - 7b	Co(CO) ₃ P(OMe) ₃	1.78	1.75 d	4.0	3.14 d	12.3
<i>trans</i> - 7b	Co(CO) ₃ P(OMe) ₃	1.87	1.57 d	3.9	3.09 d	13.2
<i>cis</i> - 7c	Co(CO) ₂ (PMe ₃) ₂	1.92	1.75 t	0.9	0.85 pt	8.2
<i>trans</i> - 7c	Co(CO) ₂ (PMe ₃) ₂	1.93	1.63 t	0.9	0.85 pt	8.1
<i>cis</i> - 7d	Co(CO) ₂ (PMe ₃)P(OMe) ₃	1.88	1.85 d	2.4	0.97 d	10.9
					3.00 d	11.8
<i>trans</i> - 7d	Co(CO) ₂ (PMe ₃)P(OMe) ₃	1.90	1.67 d	1.8	0.88 d	10.3
					3.07 d	11.4
<i>cis</i> - 7e	Co(CO) ₂ [P(OMe) ₃] ₂	1.87	1.90 t	2.0	3.20 pt	12.0
<i>trans</i> - 7e	Co(CO) ₂ [P(OMe) ₃] ₂	1.90	1.70 t	1.5	3.20 pt	11.9
<i>cis,cis</i> - 8	Mn(CO) ₄ PMe ₃	1.82	1.46	–	0.74 d	9.2
<i>trans,trans</i> - 8	Mn(CO) ₄ PMe ₃	1.91	1.56	–	0.70 d	9.4

Die primäre Bildung von *cis*-(CO)₄MnL₂-Komplexen bei diesen Dreikernkomplex-Synthesen ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an entsprechenden einfacheren Systemen. Sie entspricht auch den Vorstellungen über den mechanistischen Verlauf der Fe – Mn-Bindungsspaltung⁴⁾, bei der die intermediär gebildete freie Koordinationsstelle in *cis*-Position zur Mn – As-Bindung steht. Die sterische Hinderung zwischen den beiden großvolumigen AsMe₂X-Liganden begünstigt dann die *cis-trans*-Umlagerung, die bei den einfacheren Komplexen ebenfalls auftritt⁵⁾. Vom Dreikernkomplex **8**, der zwei (CO)₄MnL₂-Einheiten enthält, sollten vier Isomere möglich sein. Entsprechend der Stereochemie der Fe – Mn-Bindungsspaltung und der *cis*-Geometrie des eingesetzten Nucleophils **3b** war das erste davon *cis,cis*-**8**. Dieses ging relativ leicht in *trans,trans*-**8** über. Von den dabei denkbaren Zwischenstufen *cis,trans*-**8** oder *trans,cis*-**8** konnte eine bei der NMR-spektroskopischen Verfolgung der Umlagerungsreaktion wahrscheinlich gemacht, aber nicht isoliert werden.

Fe – As – Co – As – M-Dreikernkomplexe

Bei der Spaltung der Fe – Co-Bindung in **2** mit Nucleophilen ist der stereochemische Verlauf einfacher. Es tritt nur ein Produkt auf, in dem die beiden Arsenliganden am Cobalt *trans*-ständig sind²⁾. Dies war auch für die Umsetzung von **2** mit den Carbonylmetall-dimethylarseniden zu erwarten, welche mit allen genannten Vertretern **3** – **6**

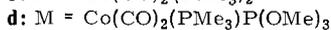
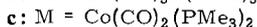
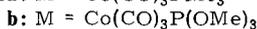
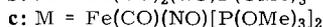
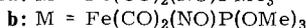
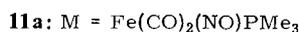
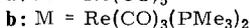
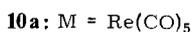
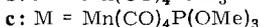
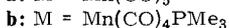
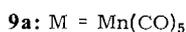
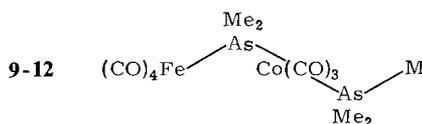
Tab. 2. IR-Spektren der Dreikernkomplexe 7 und 8 (Benzol, cm^{-1})

Komplex	Fe(CO) ₄ -Einheit		CO-Valenzschwingungen Mn(CO) ₄ -Einheit				M-Gruppe	
<i>cis</i> -7a	2022 m	1940 s	1908 sst	2056 m	1993 sst	1976 sst	2040 s	1976 sst
<i>trans</i> -7a	2026 m	1951 Sch	1913 st	2069 ss	2015 s	1987 sst	2042 s	1980 Sch
<i>cis</i> -7b	2030 m	1950 m	1918 st	2075 m	2001 sst	1995 sst	2050 m	1995 sst
<i>trans</i> -7b	2025 st	1949 m	1917 st	2070 ss	2015 m	1969 st	2050 s	1998 sst
<i>cis</i> -7c	2026 st	1955 Sch	1919 sst	2060 m	1992 sst	1967 Sch	1992 sst	1949 st
<i>trans</i> -7c	2027 m		1914 st	2062 ss	2008 ss	1957 st	1979 Sch	1994 Sch
<i>cis</i> -7d	2028 st	1946 m	1913 st	2063 m	1996 sst	1972 m	1989 Sch	1929 st
<i>trans</i> -7d	2025 st	1946 Sch	1914 sst	2062 s	2013 Sch	1959 sst	1989 st	1931 m
<i>cis</i> -7e	2024 st	1959 Sch	1914 st	2066 m	2002 st	1973 m	1997 Sch	1964 sst
<i>trans</i> -7e	2024 st		1908 st	2063 s	2010 s	1960 sst	1995 m	1940 st
<i>cis</i> , <i>cis</i> -8	2028 m	1950 st	1918 st	2078 m	1998 Sch	1990 sst	2058 m	1982 Sch
<i>trans</i> , <i>trans</i> -8	2030 st	1950 Sch	1918 st	2076 ss	2010 Sch	1985 sst	2056 s	1990 Sch

Tab. 3. IR-Spektren der Dreikernkomplexe 9–12 (Cyclohexan, cm^{-1})

Komplex	Fe(CO) ₄ -Einheit		CO- und NO-Valenzschwingungen Co(CO) ₃ -Einheit				M-Gruppe	
9a		1958 st	1924 st	2040 Sch	1973 m	2112 s	2032 sst	2022 sst
<i>cis</i> -9b	2015 Sch	1955 st	1928 st	2040 m	1968 Sch	2075 m	2020 m	1991 st
<i>trans</i> -9b	2022 s	1954 st	1924 st	2048 m	1982 Sch	1982 s	1999 sst	
<i>trans</i> -9c	2024 m	1951 st	1923 st	2042 m	1982 m	2085 s	2000 sst	
10a		1959 Sch	1928 st	2040 Sch	1971 Sch	2140 s	2034 sst	2025 st
10b	2030 m		1925 Sch		1960 Sch	2040 m	1950 sst	1930 sst
11a	2038 m		1928 st	2044 s	1982 Sch	2016 Sch	1958 sst	1755 m
11b	2028 m	1965 Sch	1928 sst	2045 s	1982 sst	2020 Sch	1959 sst	1770 m
11c	2022 m	1962 Sch	1930 st	2040 m	1980 st	1959 sst	1745 m	1740 Sch
12a	2028 s	1965 Sch	1929 st	2040 m	1960 st	2040 m	1999 sst	1985 sst
12b	2029 m	1962 Sch	1928 sst	2040 st	1985 sst	2005 st	1995 sst	
12c	2020 m	1962 Sch	1922 sst	2040 m	1978 m	1990 Sch	1952 st	
12d	2024 m	1962 Sch	1926 st	2052 m	1974 m	1993 m	1939 m	
12e	2028 st	1961 Sch	1928 sst	2045 m	1974 st	2003 m	1953 sst	

durchgeführt wurde. Mit Ausnahme der sehr labilen Stammverbindungen **5a** und **6a**, die sich unterhalb der Reaktionstemperatur zersetzten, bildeten alle diese Lewis-Basen die angestrebten Dreikernkomplexe **9–12**. Für die erneut hohe Reaktionsbereitschaft spricht, daß auch die weit unterhalb Raumtemperatur zersetzlichen Verbindungen **3a**, **4a** und **5b–d** erfolgreich umgesetzt wurden.



Die Dreikernkomplexe **9–12** sind im festen Zustand luftstabil. Ihre thermische Stabilität ist gering. In Lösung zersetzten sie sich langsam, beim Erwärmen beschleunigt. Dies ist damit zu korrelieren, daß sie in der Einheit AsMe₂–Co(CO)₃–AsMe₂ die Bausteine des oligomeren [(CO)₃Co–AsMe₂]_x^{6,7)} enthalten, das sich durch eine hohe Bildungstendenz auszeichnet. Im Gegensatz zum Verhalten ähnlicher Mehrkernkomplexe, aus denen gezielt das Co–As-Bruchstück eliminiert werden konnte^{8,9)}, zerfielen **9–12** aber unübersichtlich und nicht unter Bildung von Komplexen (CO)₄Fe–AsMe₂–M. Von **9b** und **c** sind Isomere mit *cis*- und *trans*-Stellung der Liganden am Mangan möglich. Bei **9b** konnten der primär entstehende *cis*-Komplex und der daraus durch Erwärmen gebildete *trans*-Komplex isoliert werden. Bei **9c** fiel nur ein Isomeres an, dem aufgrund der Spektren die *trans*-Struktur zuzuordnen ist. Die Situation ist vergleichbar derjenigen bei den Komplexen (CO)₄Fe–AsMe₂–Mn(CO)₄–PR₃²⁾, wo mit P(OMe)₃ ebenfalls nur ein Isomeres isolierbar war, dem aber im Gegensatz zu hier die *cis*-Struktur zugeschrieben werden mußte.

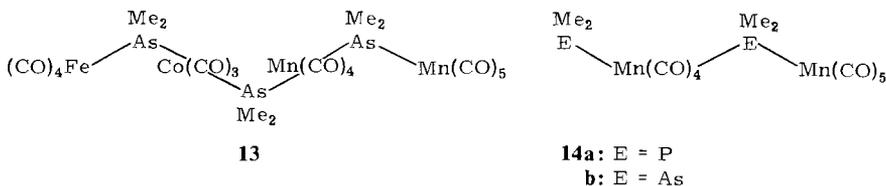
Die Spektren erleichterten wieder die Identifizierung der Dreikernkomplexe **9–12**. In den NMR-Spektren (Tab. 4) ist das AsMe₂(Fe/Co)-Signal sehr lagekonstant, während das AsMe₂(Co/M)-Signal in Lage und Kopplungsmuster auf die Organometall-Gruppierung M anspricht und das PR₃-Signal die Zuordnung ergänzt. Die IR-Spektren (Tab. 3) waren durch ihre Verwandtschaft untereinander und mit Hilfe des erwähnten Vergleichsmaterials zuzuordnen. Sie zeigten als veränderlichen Teil nur die Banden der Einheit M. FD-Massenspektren zeigten für *trans*-**9b** und **c** sowie **10a**, **b**, **12a** und **c** jeweils das Molekül-Ion und einige einfache Bruchstücke.

Tab. 4. NMR-Spektren der Dreikernkomplexe **9** – **12**
(Benzol, int. TMS, ppm, Hz; pt = Pseudotriplett)

Komplex	M	δAsMe_2 (Fe/Co)	δAsMe_2 (Co/M)	<i>J</i>	δPR_3	<i>J</i> bzw. <i>N</i>
9a	Mn(CO) ₅	1.85	1.20			
<i>cis</i> - 9b	Mn(CO) ₄ PMe ₃	1.91	1.38		0.78 d	9.2
<i>trans</i> - 9b	Mn(CO) ₄ PMe ₃	1.94	1.55		0.75 d	9.2
<i>trans</i> - 9c	Mn(CO) ₄ P(OMe) ₃	1.93	1.50		2.95 d	11.1
10a	Re(CO) ₅	1.89	1.36			
10b	Re(CO) ₃ (PMe ₃) ₂	1.96	1.64		1.03 pt	7.9
11a	Fe(CO) ₂ (NO)PMe ₃	1.92	1.69 d	0.9	0.66 d	11.1
11b	Fe(CO) ₂ (NO)P(OMe) ₃	1.92	1.63 d	1.6	3.08 d	12.7
11c	Fe(CO)(NO)[P(OMe) ₃] ₂	1.96	1.84 t	0.8	3.22 pt	11.6
12a	Co(CO) ₃ PMe ₃	1.95	1.63 d	2.1	0.60 d	11.5
12b	Co(CO) ₃ P(OMe) ₃	1.88	1.60 d	3.6	3.05 d	13.2
12c	Co(CO) ₂ (PMe ₃) ₂	1.92	1.65 t	0.5	0.83 pt	9.0
12d	Co(CO) ₂ (PMe ₃)P(OMe) ₃	1.95	1.74 d	1.7	0.89 d	10.7
					3.08 d	11.8
12e	Co(CO) ₂ [P(OMe) ₃] ₂	1.94	1.79 t	1.4	3.21 pt	12.1

Der Vierkernkomplex **13**

Bei der Isolierung von **9a** war stets ein Substanzgemisch aufzutrennen, das neben dem Dreikernkomplex unumgesetzte Ausgangsmaterialien sowie die Zersetzungsprodukte der instabilen Lewis-Base **3a**¹⁾ enthielt. Dabei fiel der später als **13** identifizierte Vierkernkomplex in der letzten Fraktion der Chromatographie an. Es stellte sich dann heraus, daß dieser in größerer Menge zu erhalten war, wenn man zunächst eine teilweise Zersetzung des Carbonylmangan-dimethylarsenids **3a** zuließ. Hierbei ist die intermediäre Bildung der zweikernigen Lewis-Base **14b** zu erwarten¹⁰⁾, die aber im Gegensatz zur entsprechenden Mangan-Phosphor-Verbindung **14a**¹¹⁾ nicht isolierbar ist. Offensichtlich ist aber **14b** reaktiv genug, daß es die Fe – Co-Bindung von **2** nucleophil spalten kann, denn die Umsetzung von **2** mit **14b** stellt den plausibelsten Weg zur Bildung von **13** dar. Der alternative Weg, die Umsetzung von **9a** mit **3a**, war experimentell nicht realisierbar.



Der Vierkernkomplex **13** ist in Benzol noch mäßig gut löslich und thermisch stabiler als die Komplexe **9** – **12**. Seine Zusammensetzung wurde in erster Linie durch das Auftreten des Molekül-Ions im FD-Massenspektrum bewiesen. Sein NMR-Spektrum in Benzol zeigt die erwarteten drei AsMe₂-Signale bei $\delta = 1.96, 1.59$ und 1.27 gegen int. TMS.

Sein IR-Spektrum (in Cyclohexan 2115 m, 2059 s, 2030 sst, 2019 Sch, 1999 s, 1979 st, 1971 st, 1961 Sch, 1955 Sch, 1922 cm^{-1}) ist nur unter der Annahme mehrfacher Bandenüberlagerungen der einzelnen Metallcarbonyl-Bausteine zuzuordnen. Die für **13** gewählte Formulierung mit *trans*-Anordnung der Liganden an den inneren Mangan- bzw. Cobaltatomen resultiert aus der Erfahrung (s. o.), daß diese Anordnung energetisch günstiger ist. **13** konnte bisher nur als feinkristallines Pulver erhalten werden, so daß der Beweis seiner Struktur durch Röntgenanalyse noch aussteht.

13 ist nicht der erste Vierkernkomplex mit kettenförmiger Anordnung von Metall- und Arsenatomen. Ähnliche Vierkernkomplexe haben wir kürzlich auf einem systematischen Wege erhalten und in einem Fall auch kristallographisch gesichert¹²⁾. Vor diesen zeichnet sich **13** dadurch aus, daß es neben den verbrückenden AsMe_2 -Einheiten nur Carbonylliganden trägt und in der *trans*-Anordnung eine sehr einfache und symmetrische Struktur hat.

Anlaß zu der Synthese der hier beschriebenen Mehrkernkomplexe ist der Versuch, einen systematischen Weg zu ligandverbrückten Carbonylmetall-Polymeren zu finden. Von diesen ist vermutet worden^{12,13)}, daß sie interessante anisotrope physikalische Eigenschaften besitzen. Eine *trans*-Anordnung der Brückenliganden an den Metallatomen, wie sie in **13** anzunehmen ist, sollte dafür günstig sein. Der Einsatz der Organometall-dimethylarsenide ist jedoch nicht nur für die Synthese kettenförmiger Mehrkernkomplexe von Nutzen. Ihre Reaktivität gegenüber Metall-Metall-verknüpften Systemen hat auch die Darstellung von auf anderen Wegen nicht zugänglichen Heterometall-Clustern möglich gemacht¹⁴⁾. Es erscheint uns deshalb lohnend, sie trotz ihrer zum Teil großen Zersetzlichkeit weiter zu untersuchen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, dessen massenspektrometrische Messungen das Gelingen der Arbeit ermöglichten.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken und die Darstellung der Ausgangsverbindungen sind beschrieben¹⁾.

Die *Darstellung der Dreikernkomplexe*, deren Details in Tab. 5 zusammengefaßt sind, geschah nach folgenden Varianten:

A: Zu dem in Pentan gelösten Carbonylmetall-dimethylarsenid wurde der Zweikernkomplex **1** bzw. **2** hinzugefügt. Nach Ende der Reaktionszeit wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit 50 ml Pentan zweimal gewaschen. Die noch verbliebenen unlöslichen Anteile wurden in etwa 50 ml heißem Benzol/Hexan (1 : 1) aufgenommen, die Lösung wurde filtriert und das Filtrat chromatographiert. Zur Elution wurde ein Benzol/Hexan-Gemisch mit allmählich steigendem Benzolanteil verwendet. Bei allen vor der Hauptfraktion eluierten Komplexen handelt es sich um **1** bzw. **2** oder einkernige Zersetzungsprodukte, die nach spektroskopischer Identifizierung verworfen wurden. Die den Dreikernkomplex enthaltende Hauptfraktion wurde zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden mit wenig Pentan gewaschen und 3 h i. Hochvak. getrocknet.

B: Das Carbonylmetall-dimethylarsenid wurde in der Hälfte der angegebenen Menge Pentan gelöst. Mit den Zweikernkomplexen **1** bzw. **2** wurde analog verfahren. Die so erhaltenen klaren Lösungen wurden unter Rühren vereinigt und anschließend ruhig stehengelassen. Nach kurzer

Zeit fielen die Dreikernkomplexe als Kristalle oder als Öle aus. Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel dekantiert, und die Kristalle wurden dreimal mit jeweils 10 ml kaltem Pentan gewaschen. Mit den als Öl anfallenden Dreikernkomplexen wurde genauso verfahren. Zweitägiges Stehenlassen der gereinigten Öle unter 10–15 ml Hexan bei –10 bis –20°C führte zu ihrer Kristallisation. Die erhaltenen Dreikernkomplexe wurden 2–3 h i. Hochvak. vom Lösungsmittel befreit.

Tab. 5. Darstellung der Dreikernkomplexe 7–12

Komplex	Organometalldimethylarsenid		Zweikernkomplex 1 bzw. 2		Pentan ml	Reaktionszeit h	Temp. °C	Variante	Ausb.		
	g	mmol	g	mmol					g	%	
<i>cis</i> -7a	6b	0.05	0.15	0.13	0.30	50	1	10	B	0.11	98
<i>cis</i> -7b	6c	0.06	0.15	0.13	0.30	50	0.5	15	B	0.12	95
<i>cis</i> -7c	6d	0.07	0.20	0.18	0.40	75	0.5	20	B	0.14	89
<i>cis</i> -7d	6e	0.17	0.40	0.31	0.70	100	0.25	25	B	0.32	93
<i>cis</i> -7e	6f	0.14	0.30	0.26	0.60	50	0.5	25	B	0.25	90
<i>cis,cis</i> -8	3b	0.10	0.30	0.26	0.60	100	0.25	0	B	0.22	95
9a	3a		2.40	1.00	2.40	75	72	–30	A	0.52	30
<i>cis</i> -9b	3b	0.09	0.25	0.10	0.24	50	1	25	B	0.11	59
<i>trans</i> -9c	3c	0.11	0.27	0.10	0.24	50	2	25	B	0.14	70
10a	4a	0.26	0.60	0.27	0.65	70	8	–35	B	0.20	40
10b	4b	0.09	0.18	0.08	0.20	100	4	25	B	0.14	85
11a	5b		1.63	0.62	1.50	120	16	–30	A	0.22	20
11b	5c		1.31	0.50	1.20	70	12	–25	A	0.19	20
11c	5d		0.80	0.27	0.65	175	24	–30	A	0.13	15
12a	6b	0.10	0.30	0.26	0.63	100	1	–30	B	0.21	95
12b	6c	0.06	0.15	0.10	0.24	50	4	25	B	0.08	71
12c	6d	0.07	0.20	0.20	0.48	50	2	25	B	0.15	92
12d	6e	0.08	0.19	0.10	0.24	50	1	25	B	0.15	95
12e	6f	0.09	0.19	0.10	0.24	50	14	25	B	0.16	95

Tab. 6. *cis-trans*-Umwandlungen

Komplex	Ausgangskomplex		Reaktionszeit h	Reaktionstemp. °C	Ausb.		
	mg	mmol			mg	%	
<i>trans</i> -7a	<i>cis</i> -7a	61	0.08	24	35	58	95
<i>trans</i> -7b	<i>cis</i> -7b	73	0.09	36	30	66	90
<i>trans</i> -7c	<i>cis</i> -7c	41	0.05	24	35	40	98
<i>trans</i> -7d	<i>cis</i> -7d	52	0.06	24	35	46	89
<i>trans</i> -7e	<i>cis</i> -7e	55	0.06	48	25	51	94
<i>trans,trans</i> -8	<i>cis,cis</i> -8	39	0.05	36	35	34	87
<i>trans</i> -9b	<i>cis</i> -9b	40	0.05	24	40	36	90

Die *cis-trans*-Umwandlung einiger Dreikernkomplexe setzte in Lösung und z. T. auch im festen Zustand schon bei Raumtemperatur ein. Alle *cis*-Komplexe wurden deshalb bei –30°C gelagert. Die zur vollständigen Umwandlung gewählten Bedingungen sind in Tab. 6 angegeben. Dazu wurden die *cis*-Verbindungen in etwa 1 ml Benzol gelöst, und die Umlagerung wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach vollständiger Umlagerung wurde filtriert, das Filtrat zur Hälfte eingengt und mit 5 ml Pentan versetzt. Die *trans*-koordinierten Dreikernkomplexe kristallisierten im Verlauf von 1–2 h. Sie wurden 4 h i. Hochvak. vom anhaftenden Lösungsmittel befreit.

Tab. 7. Charakterisierung der Dreikernkomplexe

	Name	Summenformel (Molmasse) Schmp. (°C), Farbe	C	H	Analyse M
<i>cis-7a</i>	Tetracarbonyl-bis(μ -dimethylarsenido)(tetracarbonyl-eisen)[tricarbornyl(trimethylphosphan)cobalt]-mangan	$C_{18}H_{21}As_2CoFeMnO_{11}P$ (763.9) 118–120, gelb	Ber. 28.30 Gef. 28.07 Molmasse 798	2.77 2.53	Co 7.71 Co 7.92
<i>trans-7a</i>					
<i>cis-7b</i>	Tetracarbonyl-bis(μ -dimethylarsenido)(tetracarbonyl-eisen)[tricarbornyl(trimethoxyphosphan)cobalt]-mangan	128–131, orange $C_{18}H_{21}As_2CoFeMnO_{14}P$ (811.9) 100–102, gelb	Gef. 28.21 Ber. 26.63 Gef. 26.23	2.68 2.61 2.34	Co 7.94 Fe 6.88 Fe 7.15
<i>trans-7b</i>		122–123, orange	Gef. 26.26 Molmasse 812 (FD - MS)	2.34	Fe 6.43
<i>cis-7c</i>	Tetracarbonyl[dicarbonyl-bis(trimethylphosphan)cobalt]-bis(μ -dimethylarsenido)(tetracarbonyl-eisen)-mangan	$C_{20}H_{30}As_2CoFeMnO_{10}P_2$ (812.0) 85–87, gelb	Ber. 29.59 Gef. 29.54	3.72 3.64	Co 7.26 Co 7.46
<i>trans-7c</i>		109–110, orange	Gef. 29.48	3.48	Co 7.50
<i>cis-7d</i>	Tetracarbonyl[dicarbonyl(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt]-bis(μ -dimethylarsenido)(tetracarbonyl-eisen)mangan	$C_{20}H_{30}As_2CoFeMnO_{13}P_2$ (860.0) 95–98, gelb	Ber. 27.93 Gef. 27.50	3.52 3.36	Co 6.85 Co 7.10
<i>trans-7d</i>		136–138, orange	Gef. 27.55 Molmasse 825 (osmometr.)	3.50	Co 7.30
<i>cis-7e</i>	Tetracarbonyl[dicarbonyl-bis(trimethoxyphosphan)cobalt]-bis(μ -dimethylarsenido)(tetracarbonyl-eisen)-mangan	$C_{20}H_{30}As_2CoFeMnO_{16}P_2$ (908.0) 110–112, gelb	Ber. 26.46 Gef. 26.56	3.33 3.19	Co 6.49 Co 6.29
<i>trans-7e</i>		97–100, orange	Gef. 26.36	3.08	Co 6.19
<i>cis-8</i>	Tetracarbonyl-bis(μ -dimethylarsenido)(tetracarbonyl-eisen)[tetracarbonyl(trimethylphosphan)mangan]-mangan	$C_{19}H_{21}As_2FeMn_2O_{12}P$ (787.9) 126–129, gelb	Ber. 28.96 Gef. 28.84	2.69 2.46	Mn 13.95 Mn 14.35
<i>trans-8</i>		119–122, orange	Gef. 28.93	2.51	Mn 14.05
9a	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbornylcobalt)eisen]-mangan	$C_{16}H_{12}As_2CoFeMnO_{12}$ (715.8) 105–107, braun	Ber. 26.85 Gef. 27.12 Molmasse 721 (osmometr.)	1.69 1.47	Co 8.23 Co 8.03
<i>cis-9b</i>	Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbornylcobalt)eisen](trimethylphosphan)mangan	$C_{18}H_{21}As_2CoFeMnO_{11}P$ (763.9) 75–78, rotbraun	Ber. 28.30 Gef. 28.16	2.77 2.75	Fe 7.31 Fe 7.52
<i>trans-9b</i>		106–108, rot	Gef. 28.48 Molmasse 764 (FD - MS)	2.77	Fe 7.15

Tab. 7 (Fortsetzung)

	Name	Summenformel (Molmasse) Schmp. (°C), Farbe	C	H	Analyse X
<i>trans</i> -9c	Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbonylcobalt)eisen](trimethoxyphosphan)mangan	$C_{18}H_{21}As_2CoFeMnO_{14}P$ (811.9)	Ber. 26.63 Gef. 26.33	2.61 2.66	Fe 6.88 Fe 7.18
10a	Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbonylcobalt)eisen]-rhenium	$C_{16}H_{12}As_2CoFeO_{12}Re$ (847.1)	Molmasse 812 (FD - MS) Ber. 22.69 Gef. 22.66	1.43 1.41	Co 6.96 Co 7.27
10b	Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbonylcobalt)eisen]-bis(trimethylphosphan)rhennium	$C_{20}H_{30}As_2CoFeO_{10}P_2Re$ (943.2)	Molmasse 847 (FD - MS) Ber. 25.47 Gef. 25.55	3.21 3.11	Co 6.25 Co 6.04
11a	Dicarbonyl- μ -(dimethylarsenido)nitrosyl[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbonylcobalt)eisen](trimethylphosphan)eisen	$C_{16}H_{21}As_2CoFe_2NO_{10}P$ (738.8)	Molmasse 944 (FD - MS) Ber. 26.01 Gef. 26.01	2.86 2.97	N 1.90 N 2.15
11b	Dicarbonyl- μ -(dimethylarsenido)nitrosyl[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbonylcobalt)eisen](trimethoxyphosphan)eisen	$C_{16}H_{21}As_2CoFe_2NO_{13}P$ (786.8)	Molmasse 944 (FD - MS) Ber. 24.43 Gef. 24.60	2.69 2.66	N 1.78 N 1.53
11c	Carbonyl- μ -(dimethylarsenido)nitrosyl[tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbonylcobalt)eisen]-bis(trimethoxyphosphan)eisen	$C_{18}H_{30}As_2CoFe_2NO_{13}P_2$ (882.9)	Molmasse 1007 (osmometr.) Ber. 24.49 Gef. 24.41	3.42 3.32	N 1.59 N 1.42
12a	Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tricarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbonyl(trimethylphosphan)cobalt)cobalt]eisen	$C_{17}H_{21}As_2Co_2FeO_{10}P$ (739.9)	Molmasse 1007 (osmometr.) Ber. 27.60 Gef. 27.73	2.86 2.78	Co 15.93 Co 15.60
12b	Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tricarbonyl- μ -(dimethylarsenido)(tricarbonyl(trimethoxyphosphan)cobalt)cobalt]eisen	$C_{17}H_{21}As_2Co_2FeO_{13}P$ (787.9)	Molmasse 740 (FD - MS) Ber. 25.92 Gef. 25.87	2.69 2.56	Co 14.96 Co 14.65
12c	Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tricarbonyl]dicarbonylbis(trimethylphosphan)cobalt]- μ -(dimethylarsenido)cobalt]eisen	$C_{19}H_{30}As_2Co_2FeO_9P_2$ (787.9)	Molmasse 911 (osmometr.) Ber. 28.96 Gef. 28.82	3.84 3.74	Co 14.96 Co 15.00
12d	Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tricarbonyl]dicarbonyl(trimethoxyphosphan)(trimethylphosphan)cobalt]- μ -(dimethylarsenido)cobalt]eisen	$C_{19}H_{30}As_2Co_2FeO_{12}P_2$ (835.9)	Molmasse 788 (FD - MS) Ber. 27.30 Gef. 27.09	3.62 3.51	Co 14.10 Co 14.35
12e	Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)[tricarbonyl]dicarbonylbis(trimethoxyphosphan)cobalt]- μ -(dimethylarsenido)cobalt]eisen	$C_{19}H_{30}As_2Co_2FeO_{15}P_2$ (883.9)	Molmasse 962 (osmometr.) Ber. 25.82 Gef. 25.79	3.42 3.28	Co 13.33 Co 13.79

Zur *thermischen Zersetzung* wurde die Lösung von je etwa 20 mg der Dreikernkomplexe **9** – **12** in 0.7 ml Benzol im Verlauf von 48 h auf 60 – 70 °C erwärmt. Der Reaktionsverlauf wurde NMR-spektroskopisch verfolgt und nach Verbrauch der Ausgangskomplexe der Zersetzungsversuch abgebrochen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein schwerlöslicher Niederschlag, von dem weder ein IR- noch ein NMR-Spektrum erhalten werden konnte.

Alle isolierten Dreikernkomplexe sind in Tab. 7 charakterisiert.

Tetracarbonyl-bis(μ-dimethylarsenido)-(pentacarbonylmangan)[tetracarbonyl-μ-(dimethylarsenido)-(tricarbonylcobalt)eisen]mangan (13): Zu einer Aufschlämmung von 1.11 g (4.74 mmol) $\text{KMn}(\text{CO})_5$ in 50 ml Pentan wurde bei –65 °C langsam die Lösung von 0.59 g (4.23 mmol) Me_2AsCl in 50 ml Pentan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 4 h heftig gerührt, danach wurde langsam auf –10 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurde langsam die Lösung von 1.29 g (3.10 mmol) des Zweikernkomplexes **2** in 50 ml Pentan zuge tropft und die Temperatur allmählich auf –5 °C gesteigert. Danach wurde noch 12 h gerührt, anschließend verjagte man alle flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches i. Vak., löste den Rückstand in 50 ml Benzol/Pentan (1 : 1), filtrierte und chromatographierte das Filtrat an Kieselgel. Die erste, orangefarbene Fraktion (Benzol/Pentan 1 : 1) enthält eine geringe Menge einer nicht identifizierten Substanz. Mit Benzol/Pentan (2 : 1) wurde **9a** als zweite, rote Fraktion eluiert. Die dritte Fraktion (Benzol/Pentan 3 : 1) bestand aus wenig **9a** neben **13**. Nochmalige Chromatographie der dritten Fraktion mit Benzol/Pentan (3 : 1) ergab nach Eindampfen zur Trockene 0.16 g (7%) **13** als rotbraunes Pulver vom Schmp. 140 – 144 °C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{As}_3\text{CoFeMn}_2\text{O}_{16}$ (987.8) Ber. C 26.75 H 1.84 Co 5.97 Fe 5.65
Gef. C 26.67 H 1.96 Co 6.09 Fe 5.25
Molmasse 988 (FD - MS)

Literatur

- 1) XLI. Mittel.: R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980), vorstehend.
- 2) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 1195, 1206 (1977); **112**, 3390, 3773 (1979).
- 3) Vgl. H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 2189, 2200 (1980).
- 4) R. A. Jackson und A. J. Poë, unveröffentlicht.
- 5) Vgl. E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **111**, 65 (1978).
- 6) Y. L. Baay und A. L. McDiarmid, Inorg. Chem. **8**, 986 (1969).
- 7) E. W. Abel und G. V. Hutson, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 2339 (1968).
- 8) H. Beurich und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **90**, 915 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 863 (1978).
- 9) F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **90**, 916 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 864 (1978).
- 10) Vgl. W. Ehrl, R. Rinck und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **56**, 285 (1973).
- 11) R. G. Hayter, J. Am. Chem. Soc. **86**, 823 (1964).
- 12) H. J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **191**, 95 (1980).
- 13) J. P. Collmann, J. K. Hoyano und D. W. Murphy, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3424 (1973).
- 14) F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).