

Tricarbonyleisen-Komplexe mit zwei funktionellen Arsenliganden

Michael Börner und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 28. Juli 1980

Zur Bildung der reaktiven Komplexe $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{AsMe}_2\text{X})_2$ (**1**) mit $\text{X} = \text{NMe}_2$ (**1a**) und SiMe_3 (**1b**) eignete sich am besten die Bestrahlung der Verbindungen $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{AsMe}_2\text{X}$ in Gegenwart des entsprechenden Liganden. **1a** und HCl ergaben den instabilen Komplex **1c** mit $\text{X} = \text{Cl}$; aus **1b** und CH_3OH , Me_2PCl bzw. Me_2AsCl entstanden die reaktiven Vertreter **1d** ($\text{X} = \text{H}$), **1e** ($\text{X} = \text{PMe}_2$) bzw. **1f** ($\text{X} = \text{AsMe}_2$). Mehrkernkomplexsynthesen waren nicht von **1c**, **e** und **f** aus möglich, doch über **1b** konnten zwei Organometall-Kakodyl-Sechsringe **5** und über **1d** ein kettenförmiger Dreikernkomplex **4a** erhalten werden. Beim Versuch der Synthese von **1c** aus (Benzylidenaceton)tricarbonyleisen (**6**) und Me_2AsCl wurden statt dessen zwei neue arsenverbrückte Carbonyleisen-Zweikernkomplexe (**7**) gebildet. **6** reagierte mit Organometall-dimethylarseniden in erster Stufe zu arsenverbrückten Zweikernkomplexen (**9**, **10** bzw. **11**) mit und ohne Metall-Metall-Bindung. Daraus konnten in zweiter Stufe kettenförmige arsenverbrückte Dreikernkomplexe **4** bzw. **12** entstehen.

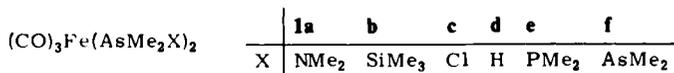
Tricarbonyl Iron Complexes with Two Functional Arsenic Ligands

The formation of the reactive complexes $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{AsMe}_2\text{X})_2$ (**1**) with $\text{X} = \text{NMe}_2$ (**1a**) and SiMe_3 (**1b**) was best achieved by irradiation of the compounds $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{AsMe}_2\text{X}$ in the presence of the corresponding ligand. **1a** and HCl yielded the unstable complex **1c** with $\text{X} = \text{Cl}$; from **1b** and CH_3OH , Me_2PCl or Me_2AsCl resulted the reactive species **1d** ($\text{X} = \text{H}$), **1e** ($\text{X} = \text{PMe}_2$), and **1f** ($\text{X} = \text{AsMe}_2$). Syntheses of polynuclear complexes were not possible from **1c**, **e**, and **f**, but two organometal cacodyl six-membered rings **5** were accessible via **1b**, and a chain-like trinuclear complex **4a** via **1d**. Upon attempted synthesis of **1c** from (benzylideneacetone)tricarbonyliron (**6**) and Me_2AsCl instead two new arsenic-bridged dinuclear iron carbonyl complexes (**7**) were formed. **6** reacted with organometal dimethylarsenides in the first stage to arsenic-bridged dinuclear complexes (**9**, **10**, **11**) with and without metal-metal bonds. From these in the second stage chain-like arsenic bridged trinuclear complexes **4** and **12** were formed.

Die Reaktivität organischer Liganden in Tricarbonyleisen-Komplexen wurde schon sehr ausführlich untersucht¹⁾. Dagegen sind anorganische Reaktionen an den Liganden der Komplexe $(\text{CO})_3\text{FeL}_2$ noch kaum bekannt^{2,3)}, was in deutlichem Kontrast zur Chemie der Komplexe $(\text{CO})_4\text{ML}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)⁴⁾ steht. Dies liegt im wesentlichen daran, daß die beschriebenen Synthesen der Verbindungen $(\text{CO})_3\text{FeL}_2$ zumeist drastische Reaktionsbedingungen verlangen⁵⁻⁷⁾, mithin zur Einführung funktioneller Liganden nur bedingt geeignet sind. Demgegenüber lassen aber die Vielseitigkeit der Eisen-carbonyl-Chemie und die Inertheit der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe^{1,4-6)} eine umfangreiche Derivatchemie solcher Verbindungen erwarten. Das betrifft sowohl die Umsetzungen von

Chem. Ber. 114 (1981)

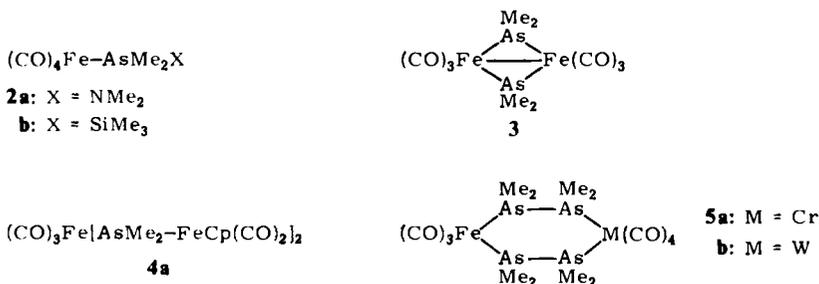
Hauptgruppenelementen in der Ligandensphäre als auch die Einbringung weiterer Übergangsmetall-Baueinheiten zu ligandverbrückten Mehrkernkomplexen. Wir bemühten uns deshalb, die funktionellen Arsenliganden AsMe_2X durch geeignete Synthesen in die einkernigen Komplexe **1** einzubringen und die Reaktivität dieser bifunktionellen Komplexe gezielt auszunutzen.



Darstellung und Reaktivität der Komplexe 1

Die Umsetzungen von Donorliganden mit den binären Eisencarbonylen oder Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen verlangen zur Disubstitution hohe Temperaturen^{5,6,8,9}, während die Aminoxid-Methode^{7,10} nicht oxidierbare Liganden voraussetzt. Beide sind deshalb zur Einbringung der empfindlichen Liganden der Komplexe **1** wenig brauchbar, was sich auch in Vorversuchen bestätigte. Dagegen sind diese Liganden unempfindlich gegen Bestrahlung. Es schien deshalb lohnend, die photochemische Disubstitution am Pentacarbonylisen, die bisher nur in mäßigen Ausbeuten gelang^{9,11,12}, zu optimieren. Weiter bot sich die leichte Substitution des organischen Liganden in (Benzyliden-aceton)tricarbonylisen¹³⁻¹⁵ als neue Synthesemethode für die Komplexe **1** an.

Es zeigte sich, daß nur **1a** und **b** durch direkte Substitution zugänglich sind. Der beste Syntheseweg war die Bestrahlung der Zwischenstufen **2a** und **b**, die aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ leicht zu erhalten sind, in Gegenwart der Liganden AsMe_2X bei tiefer Temperatur. Die die Komplexe **1** und **2** enthaltenden Produktgemische konnten gut getrennt und unumgesetztes **2a** bzw. **b** verlustarm zurückgewonnen werden. **1a** und **b** sind gelb und auch im kristallisierten Zustand luftempfindlich.



Die Zersetzlichkeit der Komplexe **1c** und **d** verhinderte ihre Darstellung durch direkte Substitution. Doch konnten **1c** durch HCl-Spaltung von **1a** und **1d** durch Methanolyse von **1b** erhalten werden. Bei beiden Verbindungen setzte der Zerfall schon beim Einengen der Reaktionslösungen ein. Sie mußten deshalb für Reaktionen (s. u.) sofort weiterverwendet werden und konnten nur spektroskopisch charakterisiert werden.

Die Liganden der Komplexe **1e** und **f** sind zur direkten Substitution weniger geeignet, da sie durch Verbrückung zu Oligomerenbildung Anlaß geben können; dazu ist $\text{Me}_2\text{P}-\text{AsMe}_2$ in freier Form unbekannt. **1e** und **f** wurden deshalb aus **1b** und Me_2PCl

bzw. Me_2AsCl dargestellt. Die kristallisierten und luftempfindlichen Verbindungen sind als freie metallorganische Lewis-Basen thermisch erstaunlich stabil und kaum zur Reaktion mit sich selbst bereit.

Die Konstitution der Komplexe **1** wurde am Beispiel von **1b** durch ein EI-Massenspektrum abgesichert, das das Molekül-Ion und den üblichen Zerfall zeigte. Daneben zeigte es das Zerfallsmuster des Zweikernkomplexes **3**, der auch das bevorzugte Produkt der thermischen Zersetzung aller Verbindungen **1** ist. Die IR-Spektren (Tab. 1) weisen **1a**–**f** als *trans*-Isomere aus, die NMR-Daten (Tab. 1) sind normal.

Neben obigen gegenseitigen Umwandlungen der Komplexe **1** wurden mit ihnen einige Mehrkernkomplexsynthesen versucht. Erfolglos waren dabei Ansätze zu Fe–As–M-Verknüpfungen durch Reaktion von **1c** mit Carbonylmetallaten. Umgekehrt konnte jedoch aus **1d** und einigen Carbonylmetallhalogeniden mit Triethylamin gezielt HCl eliminiert werden. Mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ entstand so in reiner Form der Dreikernkomplex **4a** als Vertreter der unten beschriebenen Verbindungsklasse **4**. Die metallorganischen Lewis-Basen **1e** und **f** waren wegen der *trans*-Stellung ihrer AsMe_2X -Gruppen nicht als Chelatliganden geeignet. So entstand z. B. anstelle des gewünschten Sechsrings **5b** aus **1f** und Norbornadien- $\text{W}(\text{CO})_4$ nur ein uneinheitliches polymeres Produkt. Durch Zusammenfügung der beiden Hälften der Sechsringe waren **5a** und **b** jedoch durch Me_3SiCl -Eliminierung aus **1b** und *cis*- $(\text{CO})_4\text{M}(\text{AsMe}_2\text{Cl})_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$)¹⁶⁾ zugänglich. **5a** und **b** ergänzen die nunmehr große Zahl derartiger Heterometall-Sechsringkomplexe¹⁷⁾ um solche mit fünffach koordinierten Metallatomen. Bei ihrer Bildung muß eine *trans* → *cis*-Umlagerung der AsMe_2X -Liganden an den Eisenatomen stattgefunden haben, was dadurch bestätigt wird, daß in den IR-Spektren (Tab. 1) den $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen zwei CO-Banden zugeordnet werden müssen^{12,18)}.

Tab. 1. IR (Cyclohexan, cm^{-1})- und NMR (Benzol, int. TMS, ppm)-Daten der Komplexe **1** und **5**

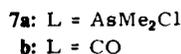
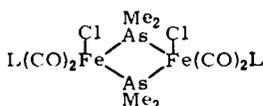
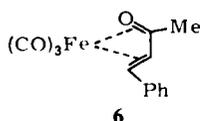
	X bzw. M	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{X})$
1a	NMe_2	1882	1.37	2.43
b	SiMe_3	1865	1.21	0.23
c	Cl	1895	1.63	
d	H	1894	1.06 ^{a)}	3.50 ^{a)}
e	PMe_2	1874	1.26 ^{b)}	1.23 ^{b)}
f	AsMe_2	1875	1.35	1.10
5a	Cr	$\text{Fe}(\text{CO})_3$: 1989 st	1922 st	1.03
		$\text{Cr}(\text{CO})_4$: 2016 m	1901 sst 1885 m	
b	W	$\text{Fe}(\text{CO})_3$: 1990 st	1925 st	1.06
		$\text{W}(\text{CO})_4$: 2022 m	1905 sst 1885 m	1.23

^{a)} Dublett/Septett, $J = 5.4$ Hz. – ^{b)} Multiplett-Struktur.

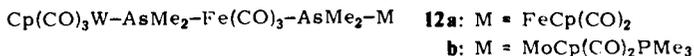
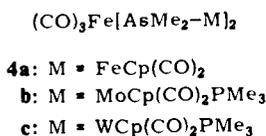
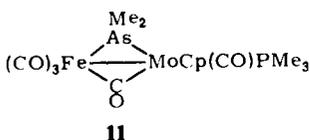
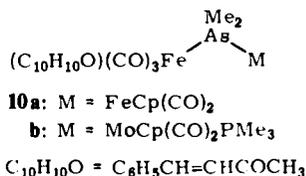
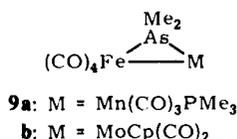
Synthesen über (Benzylidenaceton)tricarbonylisen

Die unter milden Bedingungen in zwei Stufen verlaufende Substitution des Benzylidenacetons aus seinem $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex **6** durch Donorliganden^{14,15)} gab Anlaß, die Synthese weiterer Bis(arsan)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe über diese Verbindung zu versuchen.

Es konnte jedoch keiner der Komplexe **1** günstiger auf diesem Wege erhalten werden. Bei **1a** und **b** resultierten Trennprobleme vom freigesetzten Benzylidenaceton. Und bei der Reaktion von **6** mit Me_2AsCl entstand anstelle von **1c** die neue Verbindung **7a**. Die Konstitutionszuordnung von **7a** beruht im wesentlichen auf seiner leichten Umwandlung in **7b**, zu dem die entsprechenden Brom- und Iod-Analogen bekannt sind¹⁹. Schon bei partieller Zersetzung und leicht beim Durchleiten von CO ging **7a** in **7b** über, das seinerseits mit einem Überschuß an Me_2AsCl wieder in **7a** zu überführen war. Die IR- und NMR-Spektren von **7a** und **b** (exp. Teil) sind ähnlich, das Auftreten jeweils nur eines NMR-Signals für die verbrückenden AsMe_2 -Gruppen deutet auf *anti*-Stellung der Chloridliganden am ebenen Fe_2As_2 -Gerüst hin. Die Konstitution von **7b** wurde zusätzlich durch ein EI-Massenspektrum bestätigt.



$\text{Me}_2\text{As-M}$	
	M
8a	$\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PMe}_3^{20}$
b	$\text{FeCp}(\text{CO})_2^{21}$
c	$\text{MoCp}(\text{CO})_3^{22}$
d	$\text{MoCp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3^{23}$
e	$\text{WCp}(\text{CO})_3^{22}$
f	$\text{WCp}(\text{CO})_2\text{PMe}_3^{23}$



Als Ausgangsverbindung zur Reaktion mit metallorganischen Lewis-Basen war **6** dagegen sehr gut geeignet. Es wurde mit den Organometall-dimethylarseniden **8a-f** umgesetzt, wobei durchweg in guten Ausbeuten bekannte und neue Mehrkernkomplexe resultierten. Mit **8a-d** ließ sich die Reaktion in einer 1:1-Stöchiometrie führen. Dabei resultierten mit **8a** und **c**, die relativ leicht CO abgeben, unter Abspaltung des Benzylidenacetons und CO-Übertragung die Metall-Metall-verknüpften Zweikernkomplexe **9a**²⁴) und **b**²⁵). Mit **8b** und **d** ist die CO-Abspaltung weniger wahrscheinlich; dementsprechend blieb das Benzylidenaceton als einzähniger Ligand am Eisen gebunden, und es resultierten die Zweikernkomplexe **10a** und **b**.

9a und **b** waren in den Reaktionslösungen stabil und gegen überschüssiges **8** nur wenig reaktiv²⁶⁾. **10a** und **b** dagegen mußten rasch isoliert werden, denn **10b** neigte zur Abspaltung von Benzylidenacetone unter Bildung von **11**, während **10a** langsam zu **6** und **4a** disproportionierte. **11** ist eine neue Verbindung, die durch Substitution aus dem entsprechenden PMe_3 -freien Komplex nicht zugänglich war²⁷⁾. Die Bildung von **4a** demonstrierte die hohe Bildungstendenz dieses kettenförmigen Dreikernkomplexes.

Ein weiterer Weg zu **4a** und ebenfalls ein Grund für die Empfindlichkeit von **10a** ist dessen Reaktion mit weiterem **8b**. Ganz analog reagierten auch **10b** oder **11** leicht mit weiterem **8d** zu **4b**. Die beiden Dreikernkomplexe **4a** und **b** wurden ebenso wie **4c** auch direkt aus **6** und der doppelt-molaren Menge der entsprechenden Lewis-Base **8b**, **d** bzw. **f** erhalten. Die Stabilität dieser Dreikernkomplexe scheint jedoch auf diejenigen mit den sehr basischen „Liganden“ **8b**, **d** und **f** beschränkt zu sein. Allerdings konnte durch die Reaktionen von **10a** und **b** mit dem Wolfram-Arsenid **8e**, die die Hetero-Dreikernkomplexe **12a** und **b**²⁶⁾ ergaben, gezeigt werden, daß schon die Gegenwart einer sehr basischen Organometall-dimethylarsenid-Einheit genügt, um solche Dreikernkomplexe unter diesen Bedingungen zu stabilisieren.

Tab. 2. IR (cm^{-1})- und NMR (Benzol, int. TMS, ppm, Hz)-Daten der neuen Mehrkernkomplexe

	CO-Valenzschwingungen (CO) ₃ Fe-Gruppe		M-Gruppe	Cp δ/J	AsMe ₂ δ/J	PMe ₃ δ/J
10a ^{a,d)}	2035 m 1955 st 1936 m	1969 s 1944 m	2018 st 1978 sst	4.08	1.61, 1.09	
10b ^{a,e)}	2021 m 1945 st	1954 Sch 1931 m	1958 sst 1866 sst	4.71/1.6	1.90, 1.40	1.00/9.4
11 ^{a)}	2020 st 1944 st	1952 sst	1866 m 1770 s	4.32/1.7	1.44/0.5	1.06/8.5
4a ^{b)}	1924 s 1840 Sch	1849 st	2015 st 1968 sst	4.33	1.83	
4b ^{c)}	1950 st	1837 Sch	1935 st 1867 sst	5.03/1.6	2.25	0.84/9.2
4c ^{c)}	1939 m	1845 Sch	1924 m 1853 sst	5.07/2.0	2.34	0.96/9.6

^{a)} IR in Cyclohexan. – ^{b)} IR in CS_2 . – ^{c)} IR in CHCl_3 . – ^{d)} $\delta(\text{COCH}_3) = 2.23$. – ^{e)} $\delta(\text{COCH}_3) = 2.30$.

Die angenommenen Strukturen der neuen Mehrkernkomplexe werden durch ihre Spektren (Tab. 2) bestätigt. So ist in **10a** und **b** das übliche¹³⁾ NMR-Muster des Benzylidenacetone-Liganden zu sehen und die NMR- und IR-Resonanzen der „Liganden“ **8b** und **d**. Eine Besonderheit bieten hier die vielen IR-Banden der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe, die anzeigen, daß die zwei Donorliganden am Eisen nicht beide axial stehen. Dazu treten zwei AsCH_3 -NMR-Signale auf, was damit zu korrelieren ist, daß die Anbindung des Eisens an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ein Chiralitätszentrum erzeugt, wodurch die beiden AsCH_3 -Gruppen diastereotop werden. EI-Massenspektren zeigten von **10a** als massenhöchstes Fragment dasjenige, das dem Verlust des Benzylidenacetone-Liganden ent-

spricht, und bei **11** das Molekül-Ion und seinen Zerfall. Dadurch ist zusammen mit den Spektren die Konstitution von **11** gesichert. Bei den Dreikernkomplexen **4** ist die spektroskopische Verwandtschaft zu den bekannten Analogon **12**²⁶⁾ und ähnlichen Verbindungen¹⁶⁾ ausgeprägt. In ihren einfachen Spektren sind die einzelnen Baugruppen auszumachen, und nur bei den $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten deutet das Auftreten mehrerer IR-Banden auf eine Störung der lokalen C_{3v} -Symmetrie hin.

Die zahlreichen erhaltenen neuen $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ -Komplexe bestätigen, daß die bisher kaum untersuchte Reaktionschemie dieser Verbindungen ohne allzu großen Aufwand ausbaufähig ist. Wir beabsichtigen, dies im wesentlichen zur Synthese neuer Mehrkernkomplexe und Cluster zu nutzen.

Diese Untersuchungen wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Für die Massenspektren danken wir Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, und Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken sowie die Meßgeräte waren beschrieben²⁸⁾. Die Darstellung der Ausgangskomplexe erfolgte nach gängigen Literaturvorschriften. Zu Bestrahlungen diente ein Hanau-TQ 150-Z3-Hochdruckbrenner.

Tricarbonylbis(dimethylamino)dimethylarsan Eisen (1a): 0.99 g (3.5 mmol) **2a** und 2.2 g (15 mmol) $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ wurden in 50 ml Pentan bei -20°C und 100 Torr etwa 40 min bestrahlt. Dann wurde i. Vak. auf 10 ml eingengt und filtriert. Bei -30°C kristallisierten 0.61 g (40%) gelbes **1a** vom Schmp. $46-48^\circ\text{C}$. Die Mutterlauge enthält hauptsächlich $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ und **1a**, die gesammelt und destillativ²⁹⁾ wieder getrennt wurden.

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{As}_2\text{FeN}_2\text{O}_3$ (438.0) Ber. C 30.16 H 5.52 N 6.39 Gef. C 30.24 H 5.67 N 6.16

Tricarbonylbis(dimethyl(trimethylsilyl)arsan Eisen (1b): Wie **1a** aus 1.36 g (3.3 mmol) **2b** und 2.7 g (15 mmol) $\text{Me}_3\text{SiAsMe}_2$. Ausb. 0.89 g (60%) gelbbraunes Produkt, Schmp. 96°C (Zers.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{FeO}_3\text{Si}_2$ (496.2) Ber. C 31.46 H 6.09 Fe 11.25

Gef. C 31.31 H 6.17 Fe 11.13 Molmasse 496 (EI-MS)

Darstellung von 1c: 0.16 g (0.36 mmol) **1a** in 5 ml Ether wurden bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 1.44 mmol HCl in Ether versetzt. NMR-Kontrolle zeigte praktisch quantitative Umwandlung zu **1c** an. Die Reaktionslösung wurde rasch filtriert und nicht länger als 3 Tage bei -30°C aufbewahrt, bevor sie unter der Annahme quantitativer Bildung von **1c** weiterverarbeitet wurde. Beim Stehenlassen der Lösung bei Raumtemp. oder beim Einengen trat Zersetzung unter Bildung flockiger Niederschläge ein.

Darstellung von 1d: 0.10 g (0.20 mmol) **1b** in 10 ml Pentan wurden mit einem Überschuß Methanol (etwa 0.05 ml) versetzt. Nach kurzem Rühren wurde rasch i. Vak. alles Flüchtige entfernt. Das verbleibende gelbe Öl (70 mg, 95%) bestand vorwiegend aus **1d**, das sich bei weiteren Reinigungsoperationen (Kristallisation, Destillation, Chromatographie) zunehmend zersetzte. Es konnte bei -30°C aufbewahrt werden.

Tricarbonylbis(dimethylarsino)dimethylphosphan Eisen (1e): 86 mg (0.17 mmol) **1b** und 32 mg (0.34 mmol) Me_2PCl wurden in 5 ml Pentan kurz gerührt. Dann wurde i. Vak. auf 2 ml eingengt. Bei -30°C schied sich ein gelbes Öl ab, das von der überstehenden Mutterlauge getrennt, erneut in 2 ml Pentan aufgenommen und auf -30°C gekühlt wurde. Dabei kristallisierten 30 mg (36%) gelbes **1e** vom Schmp. 112°C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{As}_2\text{FeO}_3\text{P}_2$ (471.9) Ber. C 27.99 H 5.12 Fe 11.83 Gef. C 27.74 H 5.33 Fe 11.53

Tricarbonylbis(tetramethyldiarsan)eisen (1f): Wie **1e** aus 52 mg (0.10 mmol) **1b** und 29 mg (0.21 mmol) Me_2AsCl . Ausb. 33 mg (58%) gelbes Produkt vom Schmp. 65 °C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{As}_4\text{FeO}_3$ (559.8) Ber. C 23.60 H 4.32 Fe 9.97 Gef. C 23.80 H 4.00 Fe 9.83

Darstellung von 4a aus 1d: Zu einer Lösung von 0.21 g (1.0 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$ in 10 ml Benzol wurden eine frisch bereitete Lösung von 0.17 g (0.50 mmol) **1d** in 5 ml Pentan und 0.5 ml Triethylamin gegeben. Nach 1 stdg. Rühren wurde filtriert und dann mit Cyclohexan/Aceton (10:1) über eine wassergekühlte 2 cm \times 40 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Nach geringen Mengen von **3** wurde **4a** eluiert (0.090 g, 25%), das in Tab. 4 charakterisiert ist.

Tetracarbonyl-bis(μ -tetramethyldiarsan)-(tricarbonyleisen)chrom (5a): 0.12 g (0.24 mmol) **1b** und 0.10 g (0.24 mmol) $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{AsMe}_2\text{Cl})_2^{16)}$ in 10 ml Benzol wurden 16 h gerührt. Dabei fiel das schwerlösliche **5a** zusammen mit etwas **3** aus. Es wurde filtriert und zur Entfernung von **3** fünfmal mit je 10 ml Pentan gewaschen. Auf der Fritte verblieben 40 mg (23%) orangegelbes **5a** vom Schmp. 140 °C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{As}_4\text{CrFeO}_7$ (723.9) Ber. C 24.89 H 3.34 Fe 7.71

Gef. C 24.72 H 3.67 Fe 7.85

Molmasse 758 (dampfdruckosmetr.)

Tetracarbonyl-bis(μ -tetramethyldiarsan)-(tricarbonyleisen)wolfram (5b): 0.10 g (0.20 mmol) **1b** und 0.14 g (0.25 mmol) $(\text{CO})_4\text{W}(\text{AsMe}_2\text{Cl})_2^{16)}$ wurden in 10 ml Benzol 3 h gerührt. Die Reaktionsprodukte wurden mit Benzol/Hexan (1:1) über eine 2 cm \times 40 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Als zweite Fraktion wurde **5b** eluiert, das nach Einengen auf 10 ml und Kühlen auf -30 °C auskristallisierte. Ausb. 70 mg (45%) gelbes **5b** vom Schmp. 160 °C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{As}_4\text{FeO}_7\text{W}$ (855.7) Ber. C 21.05 H 2.83 Fe 6.53

Gef. C 21.37 H 2.82 Fe 6.45

Molmasse 855 (dampfdruckosmetr.)

Darstellung und Umwandlung der Komplexe 4, 7 und 9–12: Die Reaktionen sind in Tab. 3 quantitativ erfaßt, die Charakterisierung der neuen Komplexe einschließlich der spektroskopischen Daten von **7a** und **b** enthält Tab. 4. Die Reaktionsmischungen wurden nach folgenden, in Tab. 3 mit Großbuchstaben bezeichneten Varianten aufgearbeitet:

A: Der abfiltrierte Niederschlag wurde mehrmals mit je 10 ml Aceton extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden bis zur beginnenden Niederschlagsbildung i. Vak. eingengt. Dann wurde etwas Pentan zugegeben und bei -30 °C kristallisiert.

B: Die Umsetzung wurde im NMR-Maßstab durchgeführt. Die Produkte wurden nicht isoliert. Ausbeuten sind geschätzt.

C: Der abfiltrierte Niederschlag wurde mit fünfmal 10 ml CHCl_3 extrahiert. Die Extrakte wurden 2 h stehengelassen, filtriert, auf 10 ml eingengt, mit 10 ml Pentan versetzt und bei -30 °C kristallisiert.

D: Die Reaktionslösung wurde über eine 2 cm \times 40 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Die isolierten Fraktionen wurden nach Einengen durch Abkühlen kristallisiert. Die Laufmittel und aufeinanderfolgenden Fraktionen waren:

bei **9a** Cyclohexan/Aceton (10:1), nur eine Fraktion;

bei **10a** Toluol/THF (3:1) bei -20 °C, **6**, dann **10a**;

bei **4a** Cyclohexan/Aceton (10:1), **4a**, dann **10a**;

bei **12a** Cyclohexan/Benzol (3:2), **4a**, dann **12a**.

E: Nach Entfernen des Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand zweimal mit wenig Pentan gewaschen und dann in möglichst wenig Benzol gelöst. Es wurde bis zur beginnenden Niederschlagsbildung Pentan zugesetzt und dann durch Kühlung kristallisiert. Nach Einengen der Mutterlauge i. Vak. wurde auf die gleiche Weise weiteres Produkt erhalten.

Tab. 3. Darstellung der Komplexe 4, 7 und 9–12

Komplex	Ausgangsverbindung mg	mmol	Reagens mg	mmol	Lösungsmittel ml	Reaktions- Zeit (h)	Temp. (°C)	Var.	Ausb. mg	%
7a	280	1.00	Me ₂ AsCl	720	5.0	20	80	A	207	37
7b	50	0.06	CO ^{a)}	—	—	5	3	B	—	80
7b	280	1.00	Me ₂ AsCl	720	5.0	20	80	C	353	45
7a	56	0.10	Me ₂ AsCl	145	1.0	3	48	B	—	100
9a ²⁴⁾	130	0.45	8a	316	0.9	10	4	D	138	63
9b ²⁵⁾	140	0.50	8c	350	1.0	20	16	E	390	80
10a	280	1.00	8b	280	1.0	10	1	D	210	37
10b	215	0.77	8d	306	0.77	5	1	E	300	57
11	100	0.35	—	—	—	5	16	E	139	74
4a	169	0.60	8b	367	1.3	20	1	D	290	68
10a	20	0.03	8b	10	0.03	3	1	B	—	100
10a	20	0.03	—	—	—	3	20	B	—	50
4b	140	0.50	8d	398	1.0	20	16	E	368	79
10b	20	0.03	8d	13	0.03	3	16	B	—	100
11	20	0.04	8d	15	0.04	3	16	B	—	100
4c	70	0.25	8f	218	0.50	10	16	E	250	86
12a ²⁶⁾	108	0.24	8c	107	0.24	80	0.5	E	63	31
12b ²⁶⁾	100	0.15	8e	64	0.15	15	16	E	120	84

a) Durch die Lösung wurde langsam CO-Gas geleitet.

Tab. 4. Charakterisierung der neuen Komplexe 4, 7, 10 und 11

	Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse X
7b ^{a)}	Bis(μ-dimethylarsenido)-bis(tricarbonylchloro-eisen)	braun	139 (Zers.)	C ₁₀ H ₁₂ As ₂ Cl ₂ Fe ₂ O ₆ (560.6)	Ber. 21.42 Gef. 21.23	2.16 1.96	Cl 12.65 Cl 12.24
7a ^{a)}	Bis(μ-dimethylarsenido)-bis(dicarbonyl(chlordimethylarsan)chloro-eisen)	orangerot	118 (Zers.)	C ₁₂ H ₂₄ As ₂ Cl ₄ Fe ₂ O ₄ (785.5) ^{b)}	Ber. 18.35 Gef. 18.36	3.08 3.06	Cl 18.05 Cl 18.16
10a	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(4-phenyl-3-buten-2-on)eisen]	rotbraun	84–85 (Zers.)	C ₂₂ H ₃₁ AsFe ₂ O ₆ (568.0)	Ber. 46.52 Gef. 46.29	3.73 3.58	Fe 19.66 Fe 19.51
10b	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(4-phenyl-3-buten-2-on)eisen](trimethylphosphan)molybdän	orangerot	52 (Zers.)	C ₂₅ H ₃₀ AsFeMoO ₆ P (684.2)	Ber. 43.88 Gef. 44.60	4.42 4.43	Fe 8.16 Fe 8.32
11	μ-Carbonyl-carbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-[tricarbonyl-eisen](trimethylphosphan)molybdän (Fe–Mo)	orangerot	114 (Zers.)	C ₁₅ H ₃₀ AsFeMoO ₃ P (538.0) ^{c)}	Ber. 33.49 Gef. 33.44	3.75 3.51	Fe 10.38 Fe 10.28
4a	<i>trans</i> -Bis(μ-dimethylarsenido)-[tricarbonyl-eisen]bis(dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen)	braun	110 (Zers.)	C ₂₁ H ₃₂ As ₂ Fe ₃ O ₇ (703.8) ^{d)}	Ber. 35.84 Gef. 35.83	3.15 3.14	Fe 23.80 Fe 23.66
4b	Bis(μ-dimethylarsenido)-[tricarbonyl-eisen]-bis(dicarbonyl(cyclopentadienyl)-[trimethylphosphan]molybdän)	rotbraun	118 (Zers.)	C ₂₇ H ₄₀ As ₂ FeMo ₂ O ₇ P ₂ (936.1)	Ber. 34.64 Gef. 34.24	4.31 4.23	Fe 5.96 Fe 5.89
4c	Bis(μ-dimethylarsenido)-[tricarbonyl-eisen]-bis(dicarbonyl(cyclopentadienyl)-[trimethylphosphan]wolfram)	rotbraun	125 (Zers.)	C ₂₇ H ₄₀ As ₂ FeO ₇ P ₂ W ₂ (1111.9)	Ber. 29.16 Gef. 29.15	3.62 3.72	Fe 5.07 Fe 5.18

a) ¹H-NMR (Benzol, int. TMS): 7a δ = 1.43, 7b 1.46, 1.77. – IR (Cyclohexan, cm⁻¹): 7a 2074 sst, 2047 st, 2010 st, 7b 2018 sst, 1980 st, 1970 m. –
b) Gef. Molmasse 785 (EI-MS). – c) Gef. Molmasse 538 (EI-MS). – d) Gef. Molmasse 727 (dampfdruckosmometr.).

- 1) E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grewels und I. Fischer, *The Organic Chemistry of Iron*, Academic Press, New York 1978.
- 2) K. Yasufuku und H. Yamazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 1502 (1973).
- 3) Vgl. H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 3390 (1979).
- 4) C. S. Kraihanzel, *J. Organomet. Chem.* **73**, 137 (1974).
- 5) T. A. Manuel, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 181 (1965).
- 6) H. Alper, *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1976.
- 7) Y. Shvo und E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 829.
- 8) J. G. Smith und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1694.
- 9) W. R. Cullen, D. A. Harbourne, B. V. Liengme und J. R. Sams, *Inorg. Chem.* **9**, 702 (1970).
- 10) U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **133**, 829 (1977).
- 11) W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.* **102**, 3613 (1969).
- 12) W. R. Cullen, D. A. Harbourne, B. V. Liengme und J. R. Sams, *Inorg. Chem.* **8**, 1464 (1969).
- 13) A. M. Brodie, B. F. G. Johnson, P. L. Josty und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2031.
- 14) G. Cardaci und S. Sorriso, *Inorg. Chem.* **15**, 1242 (1976).
- 15) J. A. S. Howell und P. M. Burkinshaw, *J. Organomet. Chem.* **152**, C 5 (1978).
- 16) J. Hirt, M. Börner und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 1187 (1977).
- 17) A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **114**, 1343 (1981).
- 18) H. Haas und R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **47**, 2996 (1966).
- 19) R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **3**, 711 (1964).
- 20) R. Müller und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **150**, C 11 (1978).
- 21) W. Malisch, H. Blau, H. Rößner und G. Jäth, *Chem. Ber.* **113**, 1180 (1980).
- 22) W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 84 (1974).
- 23) W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, *J. Organomet. Chem.* **133**, C 21 (1977).
- 24) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 3773 (1979).
- 25) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2563 (1973).
- 26) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 2200 (1980).
- 27) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 1206 (1977).
- 28) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 2347 (1979).
- 29) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2556 (1973).

[253/80]