

Anorganische Polycyclen: Kakodyloxid-Derivate der Methylidin-Tricobalt-Cluster

Harald Beurich und Heinrich Vahrenkamp *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 22. Dezember 1980

In den Clustern $RCCo_3(CO)_9$ ($R = CO - N(CH_3)_2, Cl, H, CH_3, C_6H_5$) (**1a–e**) und deren Derivaten mit Phosphanliganden ($PMe_3, P(OMe)_3$) (**2–5**) lassen sich CO-Gruppen durch $Me_2As - NMe_2$ substituieren. Die zu erwartenden Aminoarsan-Derivate vom Typ 7 sind jedoch so hydrolyseempfindlich, daß an ihrer Stelle normalerweise Derivate **9–11** des zweizähligen Liganden $Me_2As - O - AsMe_2$ isoliert werden. Diese sind auch durch direkte Substitution an den Clustern $RCCo_3(CO)_9$ mit Kakodyloxid zu erhalten, wobei sich ein, zwei und drei $As - O - As$ -Einheiten an die Cluster anheften lassen (**9–13**). Durch Disproportionierung des Kakodyloxids entstehen auch Derivate **14, 15** des dreizähligen Liganden $Me_2As - O - AsMe - O - AsMe_2$. Alle diese Komplexe enthalten das hoch substituierte $RCCo_3$ -Gerüst anelliert mit $Co - Co - As - O - As$ -Ringen. Es sind anorganische Polycyclen mit ungewöhnlicher Geometrie, die für $MeCCo_3(CO)_3 - [(AsMe_2)_2O]_3$ (**13d**) und $MeCCo_3(CO)_4[(AsMe_2)_2O][(AsMe_2O)_2AsMe]$ (**15**) durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde.

Inorganic Polycycles: Cacodyl Oxide Derivatives of the Methylidyne Tricobalt Clusters

In the clusters $RCCo_3(CO)_9$ ($R = CO - N(CH_3)_2, Cl, H, CH_3, C_6H_5$) (**1a–e**) and in their derivatives with phosphane ligands ($PMe_3, P(OMe)_3$) (**2–5**) CO groups can be substituted by $Me_2As - NMe_2$. However, the expected aminoarsane derivatives of type 7 are so susceptible towards hydrolysis that in their place normally derivatives **9–11** of the bidentate ligand $Me_2As - O - AsMe_2$ are isolated. These are also obtained by direct substitution of the clusters $RCCo_3(CO)_9$ with cacodyl oxide, whereby one, two, and three $As - O - As$ units are attached to the clusters (**9–13**). By redistribution of the cacodyl oxide also derivatives **14, 15** of the tridentate ligand $Me_2As - O - AsMe - O - AsMe_2$ are formed. All these complexes contain the highly substituted $RCCo_3$ framework anellated with $Co - Co - As - O - As$ rings. They are inorganic polycycles with unusual geometries which were elucidated for $MeCCo_3(CO)_3[(AsMe_2)_2O]_3$ (**13d**) and $MeCCo_3(CO)_4[(AsMe_2)_2O][(AsMe_2O)_2AsMe]$ (**15**) by crystal structure analyses.

Organo-Übergangsmetall-Cluster gewinnen zunehmend an Bedeutung. Anlaß dazu ist ihr Charakter als Modellsubstanzen für metallische Partikel¹⁾, für Metall-Oberflächen²⁾ und für metallreiche katalytisch aktive Komplex-Bruchstücke³⁾. Der damit verbundene Wunsch nach Clustern mit bestimmten Geometrien und Metall-Zusammensetzungen kann nur selten durch gezielte Synthesen befriedigt werden. Wir haben es uns deshalb zum Ziel gesetzt, neue und verallgemeinerungsfähige Cluster-Synthesen zu entwickeln.

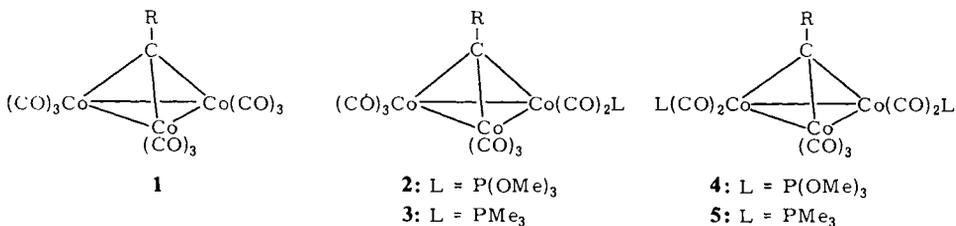
Eine dazu anwendbare Strategie ist die schrittweise Verknüpfung monometallischer Bausteine über verbrückende Liganden, die wir zur Gewinnung zwei- und dreikerniger Komplexe ausführlich untersucht haben^{4,5}). Ausgehend von einfachen Clustern als Synthesebausteinen sollten so höhernucleare Cluster zugänglich sein. Wie bei den ein-kernigen Vorstufen galt es dazu, zunächst funktionelle Derivate der Cluster für Aufbaureaktionen zu erhalten. Die Funktionalität sollte dabei in entsprechend substituier-ten Liganden mit Donoratomen aus der fünften und sechsten Hauptgruppe liegen.

Mit der Synthese solcher Verbindungen mußte Neuland betreten werden, denn selbst die einfache Donorligand-Chemie vieler Cluster ist nur spärlich untersucht⁶). Dabei war wegen der Reaktivität der funktionellen Liganden mit unerwarteten Reaktionen zu rechnen, die vom angestrebten Ziel wegführten. Dies wurde bei der Gewinnung von funktionellen Derivaten von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁷) und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ⁸) beobachtet und gilt auch für die vorliegende Arbeit, die die erste einer Serie über anorganische Derivate der Methylidin-Tricobalt-Cluster ist.

Ausgangspunkt dieser Arbeit war der Versuch, eine bewährte Aufbausequenz für $\text{M}-(\mu\text{-L})-\text{M}'$ -Komplexe⁹) auf die Cluster $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$ anzuwenden. Dazu wird zunächst im Ausgangskomplex ein CO-Ligand durch $\text{Me}_2\text{As}-\text{NMe}_2$ ersetzt, dann durch HCl-Spaltung ein Me_2AsCl -Komplex erzeugt und dieser darauf mit einem Carbonylmetallat zu einem $\text{M}-\text{AsMe}_2-\text{M}'$ -Komplex umgesetzt. Angewendet auf die RCCo_3 -Cluster bedeutete dies zunächst die Darstellung $\text{Me}_2\text{As}-\text{NMe}_2$ -substituierter Derivate davon. Beim Versuch zu deren Gewinnung wurden anstelle der Aminoarsan-Komplexe die Kakodyloxid-Derivate der Cluster erhalten.

Ausgangskomplexe

Methylidin-Tricobalt-Cluster haben den Vorteil, daß ihr Elektronenhaushalt und damit ihre Reaktivität von zwei Seiten zu steuern ist. Zum einen läßt sich in den Grundkörpern **1** der apicale Substituent R variieren¹⁰), zum anderen lassen sich CO-Gruppen durch anorganische und organische Donorliganden ersetzen¹¹). Dementsprechend waren die hier verwendeten Ausgangskomplexe **1a–e** bekannt. Als ihre donorsubstituierten Derivate sollten die Typen **2–5** eingesetzt werden, die die einfachsten Organophosphan-Liganden enthalten und in denen jeweils noch ein oder zwei Donorligand-freie



	a	b	c	d	e
R	CO-NMe ₂	Cl	H	Me	Ph

Cobaltatome vorliegen. Von diesen waren trotz zahlreicher Untersuchungen von *Robinson*¹²⁻¹⁶⁾ zur PR₃-Substitution an den Clustern **1** nur die Vertreter **2d** und **3d** bekannt.

Die Synthese der anderen Komplexe **2-5** gelang durch Umsetzung der Ausgangscluster **1** mit den Liganden PMe₃ bzw. P(OMe)₃ im entsprechenden molaren Verhältnis. Die Reaktionen verliefen mit einer Ausnahme unproblematisch. Nur die Mehrfachsubstitution an **1b** mit PMe₃ zum gewünschten **5b** fand nicht statt. An dessen Stelle wurden neben **3b** geringe Mengen des bekannten Clusters [CCo₃(CO)₉]₂¹²⁾ isoliert. Es ist anzunehmen¹²⁾, daß hierbei Trimethylphosphan als Enthalo-genierungsmittel wirkt. In allen Fällen war das Hauptprodukt vom unsubstituierten und mono- bzw. disubstituierten Cluster begleitet.

Alle P(OMe)₃-substituierten Cluster **2** und **4** sind schwarz und mit Ausnahme von **2c** kristallin. Von den PMe₃-Clustern bilden die monosubstituierten Derivate **3** schwarze und die disubstituierten **5** rote Kristalle. Löslichkeit und Luftstabilität der Derivate **2-5** sinken mit steigendem Substitutionsgrad.

Die IR- (Tab. 1) und NMR- (Tab. 2) Daten der Cluster **2-5** entsprechen der Erwartung. Die CO-Valenzschwingungen weisen den schwarzen Verbindungen **2, 3** und **4** (mit der möglichen Ausnahme von **3d**) nur terminale CO-Gruppen und den elektronenreicheren roten Verbindungen **5** auch Brücken-CO-Gruppen zu. Die NMR-Spektren sind angesichts der zahlreichen Isomeriemöglichkeiten dieser Komplexe¹²⁻¹⁵⁾ unerwartet einfach. Die durch sie angezeigte Äquivalenz und geringe gegenseitige Wechselwirkung der Phosphanliganden muß wohl z. T. durch Fluktuationsvorgänge¹³⁾ erklärt werden.

Tab. 1. IR-Daten der Cluster **2-5** (Cyclohexan, cm⁻¹)

Komplex	ν(CO)					
2a	2088 m	2049 st	2034 sst	2027 st	1997 m	1981 s
2b	2091 m	2052 sst	2038 sst	2028 st	2006 s	1985 s
2c	2083 m	2038 sst	2025 sst	2017 st	1993 s	1978 s
2d	2085 m	2042 sst	2028 sst	2019 st	1989 s	1973 s
2e	2087 m	2043 sst	2032 sst	2019 st	2004 s	1985 s
3a	2078 m		2033 sst	2025 sst	2012 st	a)
3b	2083 m	2042 Sch	2035 st	2028 sst	2016 st	2001 s ^{b)}
3c	2081 m	2035 Sch	2032 sst		2016 st	c)
3d	2078 m	2039 Sch	2030 st	2021 sst	2010 st	1981 m ^{d)}
3e	2078 m		2032 st	2023 sst	2008 m	e)
4a	2061 m	2022 sst	2008 Sch	1984 ss	1975 s	
4b	2070 m	2027 sst	2017 sst	2009 st	1978 m	
4c	2068 m	2018 sst	2008 sst	1979 s	1979 s	
4d	2062 m	2011 sst	1998 st	1992 st	1964 s	
4e	2059 m	2026 sst	2007 st	1975 s		
5a	2046 st	1999 sst	1986 st	1880 s	1856 m	1824 m
5c	2047 st	1998 sst	1993 Sch	1881 ss	1861 m	1830 m
5d	2041 st	1992 sst		1872 s	1845 m	1824 m
5e	2043 st	1997 sst	1985 st	1877 s	1854 m	1823 m

Weitere Banden:

a) 1982 s. — b) 1993 m. — c) 1992 m. — d) 1971 s, 1880 ss, 1856 ss. — e) 1987 s, 1975 ss.

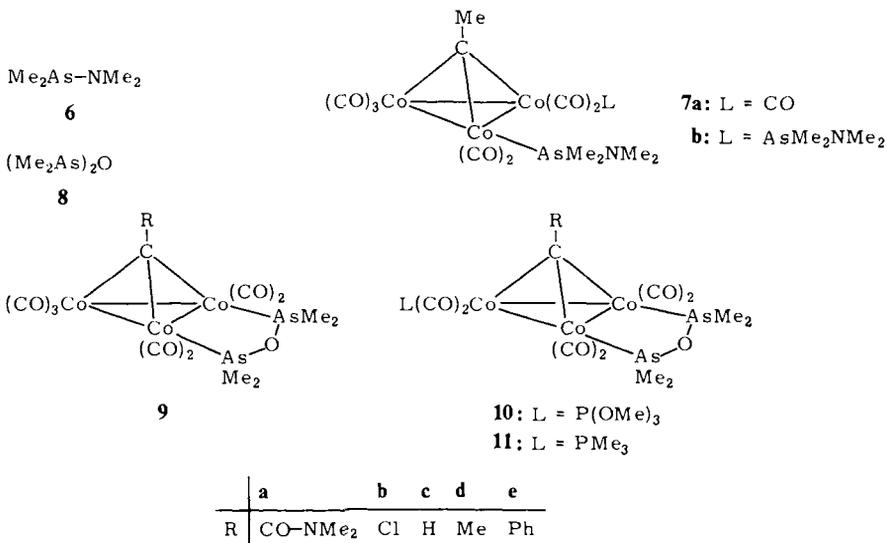
Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Cluster **2**–**5** (C_6H_6 bzw. C_6D_6 , int. TMS, ppm, Hz)

Komplex	$\delta(\text{L})$	$J_{\text{H-31P}}$	$\delta(\text{R})$	$J_{\text{H-31P}}$
2a	3.21	11.5	2.92	–
2b	3.19	11.7	–	–
2c	3.13	11.9	11.69	1.0 (d)
2d	3.10	11.4	3.47	–
2e	3.00	11.6	7.38	(m)
3a	0.94	10.2	2.87	–
3b	0.83	9.9	–	–
3c	0.74	9.7	10.92	1.1 (d)
3d	0.77	9.5	3.05	1.4 (d)
3e	0.70	9.6	7.33	(m)
4a	3.37	11.5	3.08	–
4b	3.36	11.7	–	–
4c	3.30	11.8	11.67	1.9 (t)
4d	3.29	11.4	3.75	0.6 (t)
4e	3.17	11.5	7.59	(m)
5a	1.11	9.3	2.78	–
5c	0.91	9.0	6.08	6.4 (t)
5d	0.95	8.6	2.47	5.3 (t)
5e	0.88	8.8	7.12	(m)

Reaktionen mit dem Aminoarsan

Bei den Umsetzungen von (Dimethylamino)dimethylarsan (**6**) mit den Clustern **1b**–**d** und **2**–**5** trat zwar stets relativ leicht Substitution ein, doch konnten in keinem Fall reine Komplexe mit dem Aminoarsan-Liganden isoliert werden. Der Grund dafür war die extreme Hydrolyseempfindlichkeit dieses Liganden in Cluster-gebundener Form. Selbst in sorgfältig gereinigten Gefäßen und Lösungsmitteln und bei großen Reaktionsansätzen waren die aus **1d** erhältlichen gewünschten Verbindungen **7a** und **b** nicht frei von Hydrolyseprodukten.

Wurden nur einfache Maßregeln zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit getroffen, dann wurden vorwiegend die unveränderten Ausgangscluster und die neuen Derivate davon mit dem Chelatliganden Kakodyloxid (**8**) isoliert. Ausgehend von **1b**–**d** waren dies die Verbindungen **9b**–**d**. Zusätzlich entstand aus **1b** und **c** jeweils das Derivat **9a**. Die spektroskopische Verfolgung der Reaktionen zeigte an, daß am Cluster schrittweise zwei CO-Liganden ersetzt werden und daß bei **1b** und **c** unabhängig davon und etwa gleichzeitig die Umwandlung des apicalen Substituenten in die Dimethylamido-Funktion erfolgt. Letzteres ist nicht ungewöhnlich und wurde auch schon bei Reaktionen der Halo- und Hydromethylidin-Tricobalt-Cluster in Gegenwart anderer Aminoverbindungen beobachtet^{10,17}; es war der Anlaß zur Einbeziehung des Ausgangsclusters **1a** in die Untersuchungen. In jedem Fall war der Verbrauch von mehr als einem Moläquivalent **6** die Ursache für die Zurückgewinnung von unverbrauchtem **1**. Zur Bildung der Kakodyloxid-Derivate muß angenommen werden, daß der Aminoarsan-Ligand in den zunächst gebildeten Komplexen wie **7a** durch Wasser sehr leicht in den Hydroxyarsan-Liganden umgewandelt wird, der seinerseits mit freiem **6** zum Kakodyloxid-Liganden reagiert, welcher schließlich, begünstigt durch den Chelat-effekt, am benachbarten Cobaltatom eine CO-Gruppe substituiert.



In der Hoffnung, eine gesenkte Empfindlichkeit des Aminoarsan-Liganden vorzufinden, wurden die donorststituierten Cluster **2–5** mit **6** umgesetzt. Doch auch hier wurden bevorzugt die Kakodyloxid-Derivate erhalten. Aus allen fünf Clustern **2** bildeten sich die Cluster **10** und zusätzlich unter Verdrängung des Phosphit-Liganden die Cluster **9**. Bei den fünf Clustern **4** wurde stets ein Phosphit-Ligand ersetzt, und es entstanden die Cluster **10**. Neben **9** und **10** wurden aus **2** auch durch P(OMe)₃-Übertragung die Cluster **4** gebildet. Von den PMe₃-substituierten Ausgangsverbindungen wurden sowohl aus **3** als auch aus **5** die Vertreter **11** erhalten. Daneben enthielten alle Reaktionsgemische wechselnde Mengen von **3** und **5**.

Die Cluster **2b–5b** und **2c–5c** mit apicalem Cl- bzw. H-Atom gingen auch bei diesen Umsetzungen eine zusätzliche Reaktion am apicalen Substituenten unter Bildung von **10a** und **11a** ein. Daher konnte **11b** auf diesem Wege als einziger Vertreter von **10** und **11** nicht erhalten werden. **11b** war jedoch aus **9b** durch Reaktion mit Trimethylphosphan zugänglich. Die entsprechende Umsetzung der leicht (s. u.) erhältlichen Komplexe **9** mit den Phosphanliganden war der bequemste Weg zu allen Vertretern **10** und **11**.

Die unreinen Substanzen **7** sind braun bis rot gefärbt. Die Kakodyloxid-Derivate **9–11** sind in reiner Form schwarz und bis auf **10c** kristallin. Die Cluster **9** lösen sich mit tiefvioletter, **10** und **11** mit grüner bis grünbrauner Farbe. Die Löslichkeit in Alkanen ist mäßig, in Aromaten gut, die Luftempfindlichkeit ist durchweg gering.

Die Konstitution der Cluster **9** wurde auf mehreren Wegen sichergestellt, so durch unabhängige Synthese (s. u.), die auch **9e** ergab, und durch Weiterreaktion mit Kakodyloxid zu Folgeprodukten (s. u.), an denen Kristallstrukturbestimmungen vorgenommen wurden. Kristallographisch wurde auch die Molmasse von **9d** ermittelt. Ein EIMassenspektrum von **9a** zeigte bei einer Proben temperatur von 220°C als schwerstes Bruchstück die durch den Verlust einer CO-Gruppe entstandene Spezies, ein FD-

Massenspektrum von **9b** zeigt das Molekül-Ion. Nach Identifizierung der Verbindungen **9** erfolgte die Konstitutionszuordnung von **10** und **11** durch die erwähnte unabhängige Synthese aus **9** und mit Hilfe der Spektren.

Tab. 3. IR-Daten von **7**, **9**, **10** und **11** (Cyclohexan, cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{CO})$					
7a	2080 m	2038 st	2024 sst	2015 sst	1900 ss	1878 s ^{a)}
7b	2047 st	1997 sst	1990 Sch	1875 s	1849 m	1830 m
9a	2068 st	2019 sst	2004 m	1994 s	1978 m	1969 ss
9b	2072 st	2022 sst	2006 m	1997 m	1987 m	1973 ss
9c	2067 st	2014 sst	2000 m	1989 s	1978 m	1967 ss
9d	2066 st	2014 sst		1995 s	1987 s	1977 m
9e	2072 st	2019 sst	2002 s	1993 s	1981 s	1967 ss
10a	2042 m	1997 st	1982 m (b)	1957 ss		
10b	2043 m	2001 st	1984 m (b)	1963 ss	1957 ss	
10c	2040 m	1995 st	1975 m (b)	1956 s		
10d	2038 m	1989 st	1974 m (b)	1967 Sch	1946 ss	
10e	2037 m	1993 st	1974 m (b)	1956 ss	1946 ss	
11a	2031 st	1982 sst	1976 m	1970 m	1952 s	
11b	2035 st	1996 sst	1984 st	1972 m	1948 s	
11c	2034 m	1993 st	1982 m	1969 m	1944 s	
11d	2027 m	1984 sst	1973 m	1962 m	1934 s	
11e	2030 st	1983 sst	1971 m	1958 m	1936 s	

a) Weitere Bande bei 1859 s.

Tab. 4. NMR-Daten von **7**, **9**, **10** und **11** (Benzol, int. TMS, ppm, Hz)

Komplex	$\delta(\text{R})$	$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{L})/J_{\text{H-31P}}$
7a ^{a)}	3.03	1.04	
7b ^{b)}	2.53	1.16	
9a	2.96	1.10, 1.48	
9b	–	1.00, 1.27	
9c	12.21	1.05, 1.15	
9d	3.60	1.09, 1.17	
9e	–	1.03, 0.97	
10a	3.14	1.25, 1.55	3.37/11.4
10b	–	1.17, 1.43	3.45/11.8
10c	12.30	1.23, 1.30	3.41/11.9
10d	3.92	1.23, 1.30	3.41/11.4
10e	–	1.21, 1.04	3.22/11.7
11a	3.07	1.25, 1.54	1.09/9.0
11b	–	1.21, 1.43	1.13/9.2
11c	11.90 ^{c)}	1.28, 1.30	1.06/9.3
11d	3.73	1.26, 1.30	1.10/9.0
11e	–	1.25, 1.07	0.94/9.2

a) $\delta(\text{NMe}_2) = 2.17$. – b) $\delta(\text{NMe}_2) = 2.30$. – c) Dublett, $J_{\text{H-31P}} = 2.3$.

Tab. 3 enthält die IR-Daten aller Cluster **7**, **9**, **10** und **11**, Tab. 4 gibt die NMR-Daten wieder. Die IR-Spektren von **7a** und **b** ähneln teilweise denen der entsprechenden Derivate **2d**–**5d**, doch tauchen auch sehr niedrig liegende $\nu(\text{CO})$ -Banden auf, so daß wahr-

scheinlich Gemische terminaler und CO-verbrückter Isomere vorliegen¹³). Die NMR-Spektren von **7a** und **b** sind jedoch normal. Die IR-Absorptionen von **9a–e** zeigen ähnliche Lage und Intensität wie diejenigen von **4a–e**. In den NMR-Spektren von **9a–e** treten stets zwei gleich intensive Signale für die AsCH₃-Gruppen auf. Dies entspricht der Tatsache, daß die Methylsubstituenten oberhalb und unterhalb der Co–Co–As–O–As-Ringebenen in verschiedener chemischer Umgebung sind. Die IR-Spektren von **10** und **11** sind untereinander recht ähnlich und grob mit denen der trisubstituierten Komplexe RCo₃(CO)₆(PR₃)₃¹² vergleichbar; Brücken-CO-Absorptionen treten allerdings nicht auf. Die NMR-Spektren von **10** und **11** zeigen die erwarteten Signale für die apicalen Substituenten und die Phosphanliganden und wiederum zwei Resonanzen für die AsCH₃-Einheiten.

Zur Struktur der Cluster **9–11** nehmen wir an, daß jeweils äquatoriale Carbonylgruppen substituiert sind, d. h. die As- bzw. P-Donoratome angenähert in der Ebene der drei Cobaltatome liegen. Dies entspricht den bei Strukturanalysen von MeCCo₃(CO)₆[P(OMe)₃]₃¹⁵ und SFeCo₂(CO)₇[CH₂(PPh₂)₂]₂¹⁸ gemachten Beobachtungen. Das stärkste Indiz für diese Annahme ist die Tatsache, daß von den zwei AsCH₃-NMR-Resonanzen bei **9–11** jeweils eine recht lagekonstant ist, während die andere deutlich auf die Variation des apicalen Substituenten anspricht. Dies läßt auf räumliche Nähe der beteiligten Gruppen schließen, die nur bei äquatorialer Position der Arsenatome gegeben ist.

Die Reaktionen mit dem Aminoarsan waren wenig nützlich zur Erreichung des eingangs erwähnten Ziels, der Synthese von Hetero-Mehrkernkomplexen. Sie führten stets zu Produktgemischen, die eigentlichen Aminoarsan-Derivate waren nur schlecht zugänglich und ihre beabsichtigten Weiterreaktionen zu Co–As–Cl- und Co–As–M'-Baueinheiten stießen auf Schwierigkeiten¹⁹. Da wir etwa gleichzeitig einen besseren Weg zur Heterometall-Einführung in die Methylidin-Tricobalt-Cluster fanden²⁰, verfolgten wir hier nur die Chemie der neuartigen Polycyclen mit Kakodyloxid-Bausteinen weiter.

Reaktionen mit Kakodyloxid

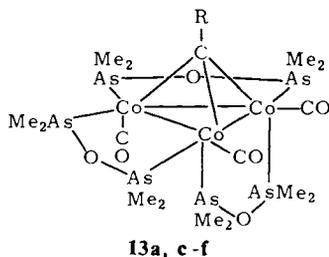
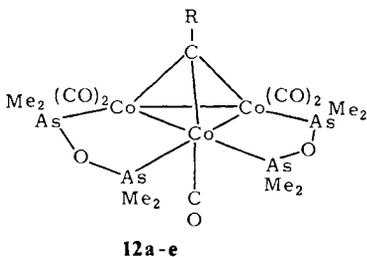
Kakodyloxid (**8**) ist leichter herzustellen als die üblichen Chelatliganden vom „Diphos“- und „Diars“-Typ. Trotzdem ist es in der metallorganischen Chemie bisher praktisch unbenutzt geblieben. Seine Eignung zur Bildung fünfgliedriger anorganischer Ringe durch Bindung an zwei benachbarte Metallatome wird in dieser Arbeit unter Beweis gestellt.

Die zuvor unbeabsichtigt erhaltenen Kakodyloxid-Derivate **9** ließen sich durch Umsetzung der Ausgangscluster **1** mit **8** gezielt und in guten Ausbeuten gewinnen. Aus dieser unabhängigen Synthese resultierte die vollständige Reihe der Cluster **9**. Damit war wiederum die unabhängige Synthese aller Cluster **10** und **11** in guten Ausbeuten möglich. Denn alle Komplexe **9** setzten sich leicht mit Trimethylphosphit und Trimethylphosphan um. Die dabei beobachtete teilweise Bildung der reinen Phosphanderivate **2–5** als Nebenprodukte zeigt an, daß der Kakodyloxid-Ligand sich durch bessere Donoren verdrängen läßt.

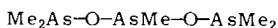
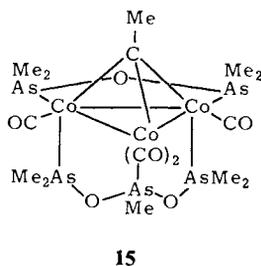
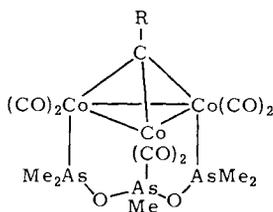
Neuartig waren die Weiterreaktionen der Kakodyloxid-Derivate. Mit etwa zehnfachem Überschuß an **8** setzten sich **1** oder **9** zu den Bis-Kakodyloxid-Komplexen **12** um.

In diesen ist bereits die ungewöhnlich hohe Zahl^{11,15)} von vier Carbonylliganden der Ausgangscluster substituiert. Trotzdem gelang, ausgehend von **1**, **9** oder **12** mit einem etwa vierzigfachen Überschuß an **8** und unter schärferen Bedingungen, auch die Einführung eines dritten Kakodyloxid-Liganden unter Bildung der Cluster **13**. Hierbei wurde nur **13b** nicht erhalten, dessen C–Cl-Funktion offensichtlich unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. An seiner Stelle entstand als Produkt einer Me₂As-Übertragung der Cluster **13f**, der den neuartigen apicalen Me₂As–CO-Substituenten trägt, dessen Entstehung analog zu der des Me₂N–CO-Substituenten (s. o.) verlaufen dürfte. Mit den Clustern **13** liegen die bis jetzt höchst substituierten Derivate der Methylidin-Tricobalt-Cluster vor.

Bei Verwendung von länger gelagertem Kakodyloxid wurden in drei Fällen neben den Clustern **12** und **13** unerwartete Produkte erhalten. Es waren dies neben **12d** und **e** die Komplexe **14d** und **e** und neben **13d** der Komplex **15**. Wie auf dem Umweg über die Kristallstrukturanalyse von **15** (s. u.) bewiesen werden konnte, enthalten sie den Triarsan-Liganden **16**, der sich aus Kakodyloxid durch Disproportionierung bilden kann^{21–23)}. Ein NMR-Spektrum des verwendeten Kakodyloxids zeigte das Vorhandensein von **16**, und durch Umsetzung von **1d** mit einer Lösung, die **16** angereichert enthält, konnte daraufhin die Bildung von **14d** direkt erreicht werden. Die Komplexchemie von **16** wurde hier nicht weiter untersucht. Die Beispiele **14d**, **e** und **15** deuten jedoch die Vielseitigkeit auch dieser Verbindung als Chelatligand für Mehrkernkomplexe an.



	a	b	c	d	e	f
R	CO–NMe ₂	Cl	H	Me	Ph	CO–AsMe ₂



16

Die Komplexe **12**–**15** sind sehr tief (grau, braun oder grün) gefärbt, in aromatischen Kohlenwasserstoffen gut löslich und auch in Lösung luftstabil. Für **12c**, **12d** und **15** zeigten die Spektren das Vorliegen von jeweils zwei Isomeren an (Mengenverhältnisse **12c**:**12c'** \approx 5:1, **12d**:**12d'** \approx 1:3, **15**:**15'** \approx 1:2). Diese waren bei **12c** und **12d** nicht zu trennen. Bei kristallisiertem **15** konnten sie mechanisch ausgelesen werden, setzten sich aber in Lösung bei Raumtemperatur in etwa einer Stunde wieder ins Gleichgewicht.

Für die Komplexe **12**–**15** sind stets mindestens zwei Isomere denkbar. Wir nehmen an, daß die durch die Formelbilder angezeigten Konfigurationen vorliegen. Sie sind mit den Spektren in Einklang und für **13d** und **15** durch Kristallstrukturanalysen (s. u.) gesichert. Die IR-Daten (Tab. 5) belegen in allen Fällen das Vorliegen von nur terminalen CO-Gruppen. Wegen des Fehlens anderer ähnlich hoch substituierter Methyldin-Tricobalt-Cluster können kaum Spektrenvergleiche angestellt werden. Eine Verwandtschaft besteht zwischen den IR-Spektren der jeweils trisubstituierten Cluster **10** und **14**.

Tab. 5. IR-Daten der Komplexe **12**–**15** (Cyclohexan, cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{CO})$				
12a	2025 st	1972 sst	1940 ss		
12b	2024 st	1983 sst	1944 s		
12c^{a)}	2025 st	1978 sst	1940 s		
12c'^{a)}	2019 Sch	1991 m	1966 s	1947 s	
12d	2018 st	1979 sst	1938 s		
12d'^{a)}	2027 m	1971 m	1954 m	1932 m	
12e	2027 sst	1977 st (b)	1942 ss		
13a	1978 s	1958 sst	1914 sst		
13c	1962 sst	1921 m	1909 st		
13d	1957 sst	1915 Sch	1908 st		
13e	1982 s	1957 sst	1913 sst		
13f	1963 sst	1924 s	1911 st		
14d	2038 m	2005 m	1975 ss	1964 s	1947 ss
14e	2040 m	2002 sst	1972 m (b)		
15	2008 st	1964 sst	1943 ss	1937 ss	
15'	1996 st	1959 sst	1935 s	1926 ss	

^{a)} Im Isomerengemisch.

Informativer für Strukturaussagen sind die NMR-Spektren (Tab. 6). Für die Komplexe **12** erwartet man bei bis-äquatorialer Anordnung der Chelatliganden die beobachteten vier AsCH_3 -Signale gleicher Intensität. Eine bis-axiale Anordnung ist wegen des Vorhandenseins von nur drei axialen CO-Gruppen im Ausgangscluster unmöglich, und eine axial-äquatoriale Anordnung sollte zu acht NMR-Signalen führen. Schwierig ist hierbei die Deutung der Geometrie der beobachteten Isomeren **12c'** und **12d'**, die ebenfalls je vier gleich intensive AsCH_3 -NMR-Signale zeigen. Möglicherweise enthalten sie je einen axialen und äquatorialen Kakodyloxid-Liganden, die dann durch rasche Fluktuation im Mittel symmetrieäquivalent werden. Für die Komplexe **13** kommen Isomere mit drei äquatorialen oder mit zwei äquatorialen und einem axialen Chelatliganden in Frage. Das Auftreten von sechs gleich intensiven AsCH_3 -NMR-Signalen führt zur Festlegung auf letztere Möglichkeit. Für **14** und **15** erlauben die Abstandsverhältnisse des Triarsans **16** nur die Besetzung der drei axialen Positionen durch diesen Li-

ganden. Dem entspricht das 2:2:1-Signalmuster für die AsCH_3 -Einheiten. Für das kristallographisch (s. u.) untersuchte erste Isomere von **15** kommen dazu im 2:2-Intensitätsverhältnis die Signale des äquatorialen Kakodyloxid-Liganden. Das häufigere Isomere **15'** trägt wahrscheinlich den Kakodyloxid-Liganden über einer der beiden anderen Co-Co-Bindungen. Damit ist es chiral und sollte für jede seiner neun AsCH_3 -Gruppen ein NMR-Signal zeigen, was bis auf eine Koinzidenz der Beobachtung entspricht. Die Umwandlung von **15** in **15'** sollte, wie beobachtet, leicht verlaufen, denn sie verlangt eine Fluktuation derart, daß der As_3 -Ligand um die Achse der Co_3 -Einheit um 120° verdreht wird. Ebendies wurde für den Komplex $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_6(\text{COT})$ nachgewiesen²⁴⁾, in dem der fluktuierende Cyclooctatetraen-Ligand ebenfalls die drei axialen Positionen besetzt.

Tab. 6. NMR-Daten der Komplexe **12**–**15** (Benzol, int. TMS, ppm),
in Klammern relative Signalintensitäten

Komplex	$\delta(\text{R})$		$\delta(\text{AsCH}_3)$				
12a	3.13	1.27 (2) ^{a)}	1.35 (1)	1.49 (1)			
12b	–	1.21 (1)	1.24 (1)	1.25 (1)	1.48 (1)		
12c	12.68	1.19 (1)	1.26 (1)	1.29 (1)	1.38 (1)		
12c'	13.03	1.31 (1)	1.41 (2) ^{a)}	1.45 (1)			
12d	4.07	1.15 (1)	1.28 (1)	1.29 (1)	1.37 (1)		
12d'	3.84	1.31 (1)	1.39 (1)	1.43 (2) ^{a)}			
12e	–	1.01 (1)	1.17 (1)	1.22 (1)	1.31 (1)		
13a	3.36	1.20 (1)	1.38 (1)	1.54 (1)	1.67 (1)	1.69 (1)	1.88 (1)
13c	13.54	1.23 (1)	1.34 (1)	1.35 (1)	1.52 (1)	1.69 (1)	1.79 (1)
13d	4.15	1.23 (1)	1.30 (1)	1.37 (1)	1.55 (1)	1.66 (1)	1.78 (1)
13e	–	1.15 (1)	1.21 (1)	1.34 (1)	1.41 (1)	1.68 (1)	1.83 (1)
13f	1.46	1.19 (1)	1.38 (1)	1.57 (1)	1.61 (1)	1.72 (1)	1.79 (1)
14d	3.62	1.30 (2)	1.34 (2)	1.49 (1)			
14e	–	1.29 (2)	1.37 (2)	1.54 (1)			
15	4.00	1.10 (2)	1.32 (2)	1.43 (2)	1.53 (2)	1.76 (1)	
15'	3.88	1.10 (1)	1.13 (1)	1.32 (1)	1.46 (1)		
		1.51 (1)	1.61 (2) ^{a)}	1.67 (1)	1.71 (1)		

^{a)} Koinzidenz zweier Signale.

Die Komplexe **12**–**15** sind anorganische Polycyclen von beachtlicher Komplexität. Ihre im Vergleich zu entsprechenden organischen Verbindungen relativ einfache Synthese entspricht der Tatsache, daß man die Ringsysteme von Chelatkomplexen zumeist in einem Schritt herstellt. Alle hier beschriebenen Kakodyloxid-Derivate belegen, daß die Bildung von fünfgliedrigen Ringen mit einer Metall-Metall-Bindung und einem dreigliedrigen Chelatliganden anscheinend besonders begünstigt ist.

Kristallstrukturanalysen

Es wurden die Strukturen der Komplexe **13d** und **15** bestimmt. Beim Tris-Kakodyloxid-Derivat **13d**, dessen Aufbau im Prinzip dem NMR-Spektrum zu entnehmen war, geschah dies zur Absicherung der Substanzklasse. Bei **15** wurde der Triarsan-Ligand erst durch die Strukturanalyse erkannt. Die Details der Bestimmungen finden sich im experimentellen Teil, Tab. 7 und 8 enthalten die wichtigsten Abstände und Winkel, Abb. 1 und 2 geben die Molekülstrukturen wieder.

Tab. 7. Wichtigste Atomabstände [pm] und Winkel [Grad] in **13d**

Abstand		Abstand		Winkel		Winkel	
Co1-Co2	241.2(3)	Co1-C1	170(2)	Co-Co-Co	57.9-61.5(1)	Co2-Co1-As1	99.3(1)
Co1-Co3	250.1(3)	Co2-C2	170(2)	Co-Co-C4	48.8-51.4(6)	Co1-Co2-As2	95.9(1)
Co2-Co3	248.1(3)	Co3-C3	176(2)	Co-C4-Co	78.4-80.8(7)	Co1-As1-O4	113.1(4)
Co1-As1	229.0(3)	C1-O1	119(3)	Co-C4-C5	129-135(2)	Co2-As2-O4	114.0(4)
Co1-As6	224.4(3)	C2-O2	119(3)	Co-C-O	172-178(2)	As1-O4-As2	114.9(7)
Co2-As2	231.9(3)	C3-O3	116(3)	As1-Co1-As6	103.2(1)	Co2-Co3-As4	98.4(1)
Co2-As3	224.9(3)	C4-C5	150(3)	As1-Co1-C1	98.8(7)	Co3-Co2-As3	94.6(1)
Co3-As4	226.2(3)	As-C	198	As6-Co1-C1	97.5(7)	Co2-As3-O5	113.8(5)
Co3-As5	227.2(3)		± 3(2)	As2-Co2-As3	105.3(1)	Co3-As4-O5	111.8(4)
Co1-C4	192(2)	As-O	179	As2-Co2-C2	101.9(8)	As3-O5-As4	115.8(7)
Co2-C4	189(2)			As3-Co2-C2	93.6(8)	Co1-Co3-As5	94.5(1)
Co3-C4	194(2)		± 1(2)	As4-Co3-As5	100.4(1)	Co3-Co1-As6	98.2(1)
				As4-Co3-C3	97.9(6)	Co1-As6-O6	113.0(4)
				As5-Co3-C3	99.2(6)	Co3-As5-O6	115.9(4)
						As5-O6-As6	115.1(7)

Tab. 8. Wichtigste Atomabstände [pm] und Winkel [Grad] in **15**

Abstand		Abstand		Winkel		Winkel	
Co1-Co2	246.2(2)	Co1-C1	175(1)	Co-Co-Co	58.5-62.8(1)	Co2-Co1-As1	98.3(1)
Co2-Co3	246.0(2)	Co2-C2	176(1)	Co-Co-C5	46.3-51.0(3)	Co1-Co2-As2	92.8(1)
Co1-Co3	256.6(2)	Co2-C3	175(1)	Co-C5-Co	80.3-86.8(3)	Co1-As1-O5	111.2(2)
Co1-As1	231.9(1)	Co3-C4	173(1)	Co-C5-C6	127-132(1)	Co2-As2-O5	115.1(2)
Co1-As5	226.3(2)	C1-O1	114(1)	Co-C-O	172-178(1)	As-O5-As2	112.2(3)
Co2-As2	226.7(1)	C2-O2	114(1)	As1-Co1-As5	102.8(1)	Co3-Co2-As2	95.9(1)
Co3-As3	230.1(1)	C3-O3	114(2)	As1-Co1-C1	99.8(3)	Co2-Co3-As3	95.6(1)
Co3-As4	227.0(2)	C4-O4	116(1)	As5-Co1-C1	93.3(4)	Co2-As2-O6	114.9(2)
Co1-C5	185.9(9)	As-C	195	As2-Co2-C2	102.0(3)	Co3-As3-O6	113.5(2)
Co2-C5	193.7(8)		± 1(1)	As2-Co2-C3	105.1(3)	As2-O6-As3	114.9(3)
Co3-C5	187.7(7)	As-O	179	C2-Co2-C3	101.3(5)	Co1-Co3-As4	96.4(1)
C5-C6	150(1)		± 2(1)	As3-Co3-As4	106.1(1)	Co3-Co1-As5	94.5(1)
				As3-Co3-C4	102.8(3)	Co1-As5-O7	115.1(3)
				As4-Co3-C4	91.4(4)	Co3-As4-O7	114.0(2)
						As4-O7-As5	113.4(4)

Beide Komplexe lassen sich als normale Abkömmlinge des Methylidin-nonacarbonyltricobalts klassifizieren, das neben dem apicalen RC-Liganden für jedes Cobaltatom zwei äquatoriale und einen axialen Liganden besitzt¹¹⁾. Dementsprechend kann nicht mehr als ein Kakodyloxid-Ligand axiale Positionen besetzen, während der Triarsan-Ligand **16**, wenn nicht zwei seiner Arsenatome an das gleiche Cobaltatom gebunden werden, wegen seiner geometrischen Gegebenheiten nur die drei axialen Positionen ausfüllen kann. Mit diesen Vorgaben sind dennoch für beide Komplexe Isomere möglich (s. o.). Bei **13d** wird nur dieses Isomere beobachtet. Bei **15** (Kristallstruktur) und **15'** (häufigeres Isomeres) entspricht die Isomerenverteilung dem 1:2-Verhältnis der Mög-

lichkeiten für den Kakodyloxid-Liganden, die symmetrievier verschiedenen äquatorialen Plätze einzunehmen. An beiden Strukturen ist eine Bevorzugung für eines der Isomeren nicht eindeutig abzulesen.

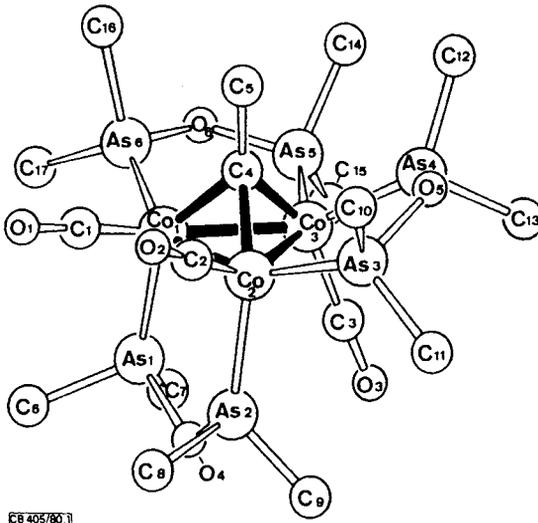


Abb. 1. Molekülstruktur von 13d

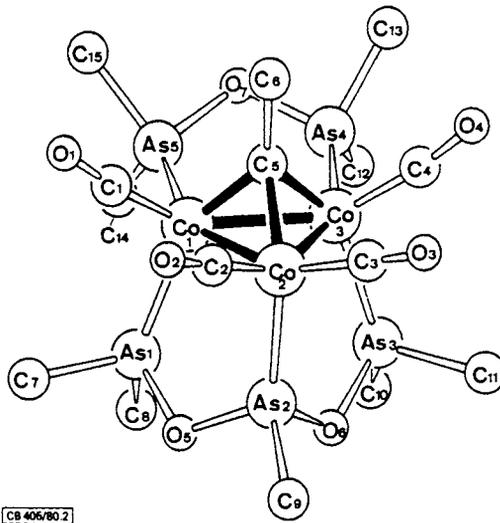


Abb. 2. Molekülstruktur von 15

Beide Moleküle besitzen angenähert eine nichtkristallographische Spiegelebene, in der das Co3-Atom von **13d** und das Co2-Atom von **15** liegen. In beiden Fällen bewirken jedoch konformative Spannungen das Abweichen einzelner Atompaares von der so

gegebenen Symmetriebeziehung. Die einzelnen Bindungslängen und -Winkel sind normal und gut mit denen im Grundkörper **1d** zu vergleichen^{11,15}). Die Schwankung der insgesamt elf Co – As-Abstände um 7 pm zeigt den Einflußbereich von konformativen und Packungseffekten.

Eine recht große Schwankung zeigen die Metall-Metall-Bindungslängen um den Erwartungswert von etwa 248 pm^{11,15}). Und zwar sind die von den axialen Arsenliganden überbrückten Bindungen stets kürzer als die anderen. Wir führen dies jedoch nicht auf einen geometrischen Einfluß der axialen Fünfringgebilde, sondern auf intramolekulare sterische Hinderungen zurück. So sind die Abstände zwischen benachbarten Methylgruppen bei **13d** zwischen C 12 und C 14 (354 pm) und bei **15** zwischen C 8 und C 10 (408 pm) am kürzesten. Das bedeutet, daß bei **13d** die beiden äquatorialen Kakodyloxid-Liganden auseinandergedrückt werden, wodurch letztlich die Co1 – Co2-Bindung auf den kurzen Abstand von 241 pm zusammengedrückt wird. Bei **15** dagegen zieht das Auseinanderdrängen der Ligandeneinheiten an As1 und As3 die Co1 – Co3-Bindung auf den langen Abstand von 257 pm auseinander. Daß die Metall-Metall-Bindungen so am stärksten auf konformative Einflüsse ansprechen, entspricht der bekannt leichten Deformierbarkeit dieser Bindungen²⁵).

Neuartige Strukturmerkmale der Cluster **13d** und **15** sind die an den Cluster-Kern ankondensierten Fünfringe aus einem Sauerstoff-, zwei Arsen- und zwei Cobaltatomen. Deren Geometrie gibt zu erkennen, daß trotz der Anhäufung von schweren Atomen die anellierten Polycyclen weitgehend spannungsfrei sind. In den Fünfringen kommen die Valenzwinkel an den Cobaltatomen den Normalwerten^{11,15}) recht nahe, und die Co – As – O-Winkel liegen mit 111 – 116° knapp über dem Tetraederwinkel. Die Valenzwinkel an den Sauerstoffatomen, die bei As – O – As-Verbindungen offensichtlich sehr stark schwanken können^{26,27}), fügen sich mit 112 – 116° diesen Gegebenheiten. Dabei besteht kaum ein Unterschied zwischen den isolierten Fünfringen der Kakodyloxid-Liganden und den kondensierten Fünfringen des Triarsan-Liganden **16**.

Alle Fünfringe sind leicht gewellt, was sich wie bei anderen anorganischen Fünfringen mit Metallcarbonyl-Bausteinen²⁸) mit der Optimierung ihrer Konformationen erklären läßt. Die Methyl- und Carbonylgruppen der Komplexe verteilen sich so im

Tab. 9. Abweichungen der Atome (in pm) aus den Kleinste-Quadrate-Ebenen der Fünfringe in **13d** und **15**

Atom	Abstand	Atom	Abstand	Atom	Abstand
13d ,	Ring 1	13d ,	Ring 2	13d ,	Ring 3
Co2	10	Co2	15	Co1	13
Co1	-6	Co3	-9	Co3	-8
As2	-14	As3	-20	As6	-16
As1	-1	As4	0	As5	2
O4	11	O5	14	O6	10
15 ,	Ring 1	15 ,	Ring 2	15 ,	Ring 3
Co2	19	Co2	19	Co3	-2
Co3	-19	Co1	-10	Co1	-6
As2	-15	As2	-27	As4	12
As3	15	As1	-1	As5	16
O6	0	O5	20	O7	-20

Raum, daß Ring-Wellungen resultieren, die deutlich geringer als z. B. bei Cyclopentan^{29,30} sind. Tab. 9 gibt die quantitativen Daten dazu und macht deutlich, daß sich die Konformation von Ring 3 in **15** mit der Briefumschlag-Konformation des Cyclopentans vergleichen läßt, während sich alle anderen Ringe an der Halbsessel-Konformation des Cyclopentans orientieren. Der Triarsan-Ligand in **15** bildet einen Bicyclus, dessen Konformation sehr derjenigen des Bicyclo[3.3.0]octans^{30,31} ähnelt.

Neben dem hier beschriebenen Kakodyloxid ist nur der vergleichbare Chelatligand *N,N*-Bis(difluorphosphino)methylamin als anorganischer Fünfringbildner ausführlich untersucht worden³². Die dort erzielten Ergebnisse deuten wie unsere an, daß die Entwicklung dieses Gebietes anorganischer Heterocyclen erst am Anfang steht.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für die Massenspektren und dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* für Rechenzeit.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben³³. Alle Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180 °C i. Hochvak. getrocknet.

Darstellung der Phosphan-substituierten Cluster 2–5: Der entsprechende Ausgangscluster **1** wurde in der angegebenen Menge Cyclohexan gelöst und dann der Ligand zugegeben. Nach beendeter Reaktion erfolgte die Aufarbeitung nach folgenden Methoden:

Tab. 10. Darstellung der Komplexe **2–5**

Komplex	Ausgangscluster		P(OMe) ₃ bzw. PMe ₃ ^{a)} [mmol]	Cyclohexan [ml]	Reaktionszeit, Temp.		Variante	Ausb.		
	[g]	[mmol]			[h]	[°C]		[g]	[%]	
2a	1a	0.21	0.41	40	5	25	U	0.19	76	
2b	1b	2.00	4.21	4.50	65	4	40	SC	2.11	88
2c	1c	0.31	0.68	0.68	40	1.5	60	SC	0.27	74
2d	1d	2.30	5.00	5.00	70	5	40	SC	2.00	72
2e	1e	0.23	0.45	0.45	30	2	60	SC	0.12	43
4a	1a	0.60	1.20	2.40	40	12	25	U	0.63	74
4b	1b	2.00	4.21	8.80	110	6	40	SC	0.55	20
4c	1c	0.31	0.68	1.36	34	16	60	SC	0.14	32
4d	1d	1.13	2.04	8.16	50	48	40	SC	0.70	53
4e	1e	0.30	0.58	0.90	30	14	60	U	0.29	70
3a	1a	0.46	0.90	0.91	30	12	25	U	0.38	75
3b	1b	1.00	2.10	2.10	35	42	25	SC	0.21	19
3c	1c	0.31	0.68	0.70	20	2	25	SC	0.12	36
3d	1d	1.00	2.19	2.20	35	2	60	SC	0.28	25
3e	1e	0.30	0.58	0.80	20	2	50	SC	0.08	24
5a	1a	0.26	0.51	1.12	30	6	25	SC	0.12	38
5c	1c	0.30	0.68	1.41	20	6	25	SC	0.08	22
5d	1d	0.92	2.01	4.22	46	3	50	SC	0.55	50
5e	1e	0.10	0.19	0.60	10	12	50	SC	0.02	17

^{a)} Der Ligand wurde in Form einer 0.1 M Lösung in Cyclohexan zugegeben.

Tab. 11. Charakterisierung der Komplexe 2 und 4

	Octacarbonyl- [μ_3 -(Y)-methylidim]- (trimethoxyphosphan)- <i>triangulo-tricobalt</i> (3 Co-Co)	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse X
2a	Y = Dimethyl- carbonyl	schwarz	123	$C_{15}H_{15}Co_3NO_{12}P$ (609.1)	Ber. 29.58 Gef. 29.06	2.48 2.80	N 2.30 N 2.11
2b	Y = Chlor	schwarz- violett	62	$C_{12}H_9ClCo_3O_{11}P$ (572.4)	Ber. 25.18 Gef. 25.22	1.58 1.44	Cl 6.19 Cl 6.34
2c	Y = Hydrogen	schwarz- violett	-15	$C_{12}H_{10}Co_3O_{11}P$ (538.0)	Ber. 26.79 Gef. 27.83	1.87 1.90	Co 32.86 Co 32.07
2d	Y = Methyl	schwarz- violett	39	$C_{17}H_{12}Co_3O_{11}P$ (552.0)	Ber. 28.29 Gef. 28.91	2.19 2.20	Co 32.03 Co 31.78
2e	Y = Phenyl	schwarz	137	$C_{18}H_{14}Co_3O_{11}P$ (614.1)	Ber. 35.21 Gef. 35.47	2.30 2.02	Co 28.79 Co 28.63
	Heptacarbonyl- [μ_3 -(Y)-methylidim]- bis(trimethoxyphosphan)- <i>triangulo-tricobalt</i> (3 Co-Co)						
4a	Y = Dimethyl- carbonyl	schwarz	134	$C_{17}H_{24}Co_3NO_{14}P_2$ (705.1)	Ber. 28.96 Gef. 28.48	3.43 3.40	N 1.99 N 1.72
4b	Y = Chlor	schwarz	94 (Zers.)	$C_{14}H_{18}ClCo_3O_{13}P_2$ (668.5)	Ber. 25.15 Gef. 24.71	2.71 2.86	Cl 5.30 Cl 5.06
4c	Y = Hydrogen	schwarz- violett	34	$C_{14}H_{19}Co_3O_{13}P_2$ (634.0)	Ber. 26.52 Gef. 26.86	3.02 2.84	Co 27.88 Co 27.64
4d	Y = Methyl	schwarz- violett	54	$C_{15}H_{21}Co_3O_{13}P_2$ (648.1)	Ber. 27.80 Gef. 27.86	3.27 3.26	Co 27.28 Co 26.97
4e	Y = Phenyl	schwarz- braun	176	$C_{20}H_{23}Co_3O_{13}P_2$ (710.1)	Ber. 31.83 Gef. 33.85	3.26 3.23	Co 24.90 Co 24.83

Tab. 12. Charakterisierung der Komplexe 3 und 5

	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H X
Octacarbonyl- [μ_3 -(Y)-methylidin]- (trimethylphosphan)- <i>triangulo-tricobalt</i> (3 Co-Co)				
3a	schwarz- braun	151 (Zers.)	$C_{15}H_{15}Co_3NO_3P$ (561.1)	Ber. 32.11 2.69 N 2.50 Gef. 32.43 2.78 N 2.37
3b	schwarz- violett	91	$C_{12}H_9ClCo_3O_8P$ (524.4)	Ber. 27.48 1.73 Cl 6.76 Gef. 27.71 1.48 Cl 6.48
3c	schwarz- violett	45	$C_{12}H_{10}Co_3O_8P$ (490.0)	Ber. 29.42 2.06 Co 36.08 Gef. 29.61 2.01 Co 36.44
3d	schwarz- violett	103	$C_{12}H_{12}Co_3O_8P$ (504.0)	Ber. 30.98 2.40 Co 35.05 Gef. 31.05 2.23 Co 34.67
3e	schwarz- braun	156	$C_{18}H_{14}Co_3O_8P$ (566.1)	Ber. 38.19 2.49 Co 31.23 Gef. 38.18 2.38 Co 30.98
Heptacarbonyl- [μ_3 -(Y)-methylidin]- bis(trimethylphosphan)- <i>triangulo-tricobalt</i> (3 Co-Co)				
5a	dunkel- rot	137	$C_{17}H_{24}Co_3NO_8P_2$ (609.1)	Ber. 33.52 3.97 N 2.30 Gef. 33.39 4.14 N 2.24
5c	rot	34	$C_{14}H_{19}Co_3O_7P_2$ (538.1)	Ber. 31.25 3.56 Co 32.86 Gef. 31.59 3.55 Co 32.46
5d	karmin- rot	63	$C_{15}H_{21}Co_3O_7P_2$ (552.1)	Ber. 32.63 3.83 Co 32.02 Gef. 32.80 3.73 Co 31.78
5e	karmin- rot	142	$C_{20}H_{23}Co_3O_7P_2$ (614.1)	Ber. 39.11 3.77 Co 28.79 Gef. 39.39 3.70 Co 29.12

SC: Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Hexan aufgenommen und die Lösung auf eine 2×60 cm-Kieselgelsäule aufgetragen. Bei der chromatographischen Entwicklung wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion (Hexan): nicht umgesetzter Ausgangscluster 1
2. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1): Komplexe 2 bzw. 3
3. Fraktion [für $P(OMe)_3$ -Komplexe Benzol, für PMe_3 -Komplexe Hexan/Benzol 1:1]: Komplexe 4 bzw. 5

Die jeweilige Hauptfraktion (2. oder 3. Fraktion) wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus wenig Hexan bei -30°C umkristallisiert. Hierbei konnten 2c und 3d nicht kristallisiert erhalten werden. 3d kristallisierte lösungsmittelfrei nach 5 d bei 4°C . Die Ausbeuten der jeweiligen Nebenprodukte betragen: neben 2 3 – 11% 1 und 2 – 10% 4, neben 4 maximal 1% 1 und 1 – 25% 2, neben 3 8 – 20% 1 und 5 – 14% 5, neben 5 maximal 1% 1 und 5 – 10% 3.

U: Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in wenig Hexan unter Erwärmen auf 40°C gelöst und die Lösung anschließend auf -30°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Die quantitativen Daten zu den Synthesen von 2 – 5 sind in Tab. 10 zusammengestellt, Tab. 11 und 12 enthalten die Charakterisierung der Komplexe.

Darstellungsversuch von 5b: 0.5 g (1.0 mmol) 1b wurden in 20 ml Cyclohexan gelöst und unter Rühren mit 2 mmol PMe_3 in Form einer 0.2 M Lösung (Cyclohexan) versetzt. Nach 2 d wurde die Reaktionslösung filtriert, wobei ein brauner Niederschlag auf der Fritte verblieb. Das Filtrat wurde über eine 2×50 cm-Kieselgelsäule mit Hexan/Benzol (2:1) chromatographiert. Hierbei wurden als 1. Fraktion 0.01 g 1b, als 2. Fraktion 0.02 g $[CCO_3(CO)_2]_2$ und als 3. Fraktion 0.07 g 3b erhalten.

Aminoarsan-Komplexe

7a: 0.50 g (1.1 mmol) 1d wurden in 15 ml Hexan gelöst und mit 0.30 g (2.0 mmol) 6 versetzt. Nach 1 h bei 60°C wurde die dunkelbraune Lösung mit Methanol/Trockeneis auf -78°C abgekühlt, anschließend filtriert. Der im Kolben verbliebene ölige Rückstand wurde 6 h i. Vak. getrocknet. Dies ergab 0.45 g (78%) 7a, das noch mit 1d und 7b verunreinigt war. Sämtliche Reinigungsversuche von 7a (Säulenchromatographie über Kieselgel; Umkristallisation aus Hexan) führten zur Bildung von 9d. Auf eine weitergehende Aufarbeitung wurde daher verzichtet.

7b: 0.45 g (1.0 mmol) 1d wurden in 15 ml Hexan gelöst und mit 0.75 g (5.0 mmol) 6 versetzt. Nach 1 h bei 60°C wurde die rotbraune Lösung mit Methanol/Trockeneis auf -78°C abgekühlt. Nach Filtrieren wurde der Rückstand auf der Fritte mit 3×2 ml kaltem Hexan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Dies ergab 0.34 g (50%) 7b, das mit wenig 7a und 9d verunreinigt war. Umkristallisationsversuche aus Hexan führten wiederum zur Bildung von 9d.

Reaktionen mit Aminoarsan zu Kakodyloxid-Komplexen

a) *Umsetzungen der Cluster 1:* 2.13 g (4.47 mmol) 1b in 200 ml Cyclohexan wurden mit 0.67 g (4.47 mmol) 6 versetzt und 96 h bei 25°C gerührt. Es wurde filtriert, das Filtrat zur Trockne eingengt und der Rückstand dann über eine 2×60 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Hexan/Benzol (2:1) eluierten 0.60 g (28%) 1b, mit Benzol folgten 0.82 g (28%) 9b und mit Benzol/THF (1:1) 0.36 g (12%) 9a. Die einzelnen Fraktionen wurden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und die Rückstände aus wenig Hexan bei -30°C umkristallisiert.

Analog entstanden aus 0.50 g (1.10 mmol) 1c und 0.17 g (1.10 mmol) 6 in 20 ml Cyclohexan in 1 h bei 60°C 0.16 g (33%) 1c, 0.090 g (13%) 9c und 0.030 g (4%) 9a.

0.45 g (1.00 mmol) 1d und 0.15 g (1.00 mmol) 6 lieferten entsprechend in 20 ml Cyclohexan in 1 h bei 60°C 0.21 g (47%) 1d und 0.18 g (29%) 9d.

Die Charakterisierung von 9a – d erfolgt zusammen mit 9e in Tab. 15.

b) *Umsetzungen der Cluster 2 – 5*: Die entsprechenden Ausgangscluster wurden in 20 ml Cyclohexan mit der äquimolaren Menge **6** als 0.2 M Lösung in Cyclohexan versetzt und dann bei 60°C gerührt. Die Produktgemische wurden über eine 2 × 60 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Laufmittel waren für alle Komplexe **a** Benzol/THF-Mischungen mit sinkendem Benzolgehalt (19:1 bis 9:1), sonst Hexan/Benzol-Mischungen mit steigendem Benzolgehalt (von reinem Hexan bis zu reinem Benzol). Die erhaltenen Fraktionen wurden nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus Hexan bei –30°C umkristallisiert. Tab. 13 gibt die Details der Umsetzungen und nennt die erhaltenen Komplexe in der Reihenfolge ihrer Elution. Die Charakterisierung der neuen Komplexe **9**, **10** und **11** erfolgt in Tab. 15, 19 und 20.

Tab. 13. Reaktionen der Komplexe 2 – 5 mit dem Aminoarsan **6**

	Ausgangscluster		6 [mmol]	Reakt.- Zeit [h]	erhaltene Komplexe (mg/%)
	[g]	[mmol]			
2a	0.63	1.0	1.0	8	2a (190/31), 4a (20/3), 9a (10/2), 10a (40/5)
2b	0.50	0.9	0.9	1	2b (220/39), 4b (20/3), 2a (20/4), 10b (10/2), 10a (10/2)
2c	0.55	1.0	1.0	2	2c (240/45), 4c (30/5), 10c (20/3), 2a (10/2), 10a (10/1)
2d	0.68	1.2	1.2	12	2d (180/27), 4d (10/2), 9d (20/3), 10d (50/6)
2e	0.50	0.8	0.8	12	2e (210/43), 4e (10/2), 9e (10/2), 10e (30/5)
4a	0.50	0.8	0.8	8	4a (90/18), X (10 mg) ^{a)} , 9a (10/2), 10a (20/3)
4b	0.55	0.8	0.8	1	4b (110/21), X (10 mg) ^{a)} , 4a (60/11), 10b (30/5), 10a (80/13)
4c	0.62	1.0	1.0	2	4c (160/25), X (10 mg) ^{a)} , 10c (10/2), 4a (20/3), 10a (20/3)
4d	0.50	0.8	0.8	12	4d (100/19), X (30 mg) ^{a)} , 10d (60/11)
4e	0.48	0.7	0.7	12	4e (130/26), X (20 mg) ^{a)} , 10e (50/9)
3a	0.42	0.8	0.8	6	3a (170/38), 5a (40/8), 9a (10/2), 11a (20/3)
3b	0.38	0.8	0.8	3	3b (120/29), 3a (50/11), 5a (20/4), 9a (10/2), 11a (10/2)
3c	0.63	1.3	1.3	3	3c (180/28), 5c (30/4), 9c (20/2), 11c (10/1), 3a (30/4), 11a (10/1)
3d	0.58	1.2	1.2	14	3d (220/36), 5d (40/6), 9d (10/1), 11d (30/4)
3e	0.47	0.8	0.8	10	3e (180/4), 5e (30/6), 9e (10/2), 11e (20/3)
5a	0.30	0.5	0.5	16	5a (150/49), X (50 mg) ^{a)} , 11a (30/8)
5c	0.30	0.6	0.6	14	5c (110/34), X (20 mg) ^{a)} , X (30 mg) ^{a)} , 11c (10/3), 11a (30/7)
5d	0.72	1.3	1.3	20	5d (230/32), X (70 mg) ^{a)} , 11d (90/10)
5e	0.50	0.8	0.8	20	5e (140/28), X (40 mg) ^{a)} , 11e (60/10)

^{a)} Nicht identifizierte Substanz, vermutlich Derivat von **1** mit drei PR₃-Liganden.

Reaktionen mit Kakodyloxid

Die quantitativen Daten zur Darstellung der Komplexe **9**, **12** und **13** sind in Tab. 14 zusammengefaßt. Namen, Eigenschaften und Analysendaten sind in den Tab. 15 (**9**), 16 (**12**) und 17 (**13**) aufgeführt. Der jeweilige Ausgangscluster wurde in der angegebenen Menge Cyclohexan gelöst und anschließend Kakodyloxid zugegeben. Unter Rühren wurde das Reaktionsgemisch bei der angegebenen Temperatur solange belassen, bis die IR-Spektren der Reaktionslösung keine Veränderung

mehr anzeigten. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand nach zwei Varianten aufgearbeitet:

SC: Im Fall der monosubstituierten Komplexe **9** wurde der Rückstand, in Hexan gelöst, über eine 2×60 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Elution mit Hexan ergab als 1. Fraktion wenig Ausgangscluster **1**. Mit Benzol als Laufmittel wurden die Komplexe **9** als zweite Fraktion erhalten, die durch Umkristallisieren aus wenig Hexan bei -30°C gereinigt wurde. Nur bei **9a** erfolgte die chromatographische Aufarbeitung mit Benzol (1. Fraktion, **1a**) bzw. Benzol/THF (9:1, 2. Fraktion, **9a**).

U: Die Reaktionslösung wurde heiß filtriert, und anschließend wurden das Lösungsmittel und nicht verbrauchtes Kakodyloxid i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in wenig heißem Hexan gelöst, die Lösung filtriert und dann langsam auf -30°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, mit wenig kaltem Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Tab. 14. Darstellung der Komplexe **9**, **12** und **13**

Komplex	Ausgangscluster		[Me ₂ As] ₂ O		Cyclohexan [ml]	Reaktionszeit, Temp.		Variante	Ausb.		
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]		[h]	[°C]		[g]	[%]	
9a	1a	0.30	0.58	0.13	0.58	30	1	60	SC	0.27	68
9b	1b	0.45	0.94	0.22	0.95	30	1	60	SC	0.41	67
9c	1c	0.30	0.68	0.15	0.68	30	1	60	SC	0.22	53
9d	1d	0.59	1.29	0.59	2.59	50	1	65	SC	0.40	50
9e	1e	0.30	0.58	0.14	0.62	50	12	60	SC	0.26	65
12a	1a	0.44	0.86	1.38	3.04	30	12	60	U	0.61	83
12b	1b	0.34	0.71	0.72	1.53	50	12	60	U	0.27	47
12c	1c	0.30	0.68	2.83	12.5	30	12	60	U	0.23	43
12d	1d	0.30	0.66	1.48	6.56	50	12	65	U	0.45	86
12e	1e	0.30	0.58	1.48	6.56	30	20	70	U	0.32	64
13a	1a	0.27	0.53	8.14	24.0	30	48	80	U	0.44	81
13c	1c	0.30	0.68	6.33	27.9	20	48	80	U	0.22	34
13d	1d	0.10	0.22	4.52	13.2	50	28	80	U	0.14	66
13e	1e	0.30	0.58	4.07	18.0	20	24	80	U	0.49	82

Umsetzung von **9a** mit Kakodyloxid: 0.50 g (0.76 mmol) **9a** wurden in 30 ml Cyclohexan gelöst und mit 0.68 g (3.04 mmol) **8** versetzt. Nach 13 h bei 70°C wurde die heiße Lösung filtriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der schwarze Rückstand wurde in 30 ml heißem Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und langsam auf -30°C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, mit 2×2 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.49 g (75%) **12a**.

Umsetzung von **9b** mit Kakodyloxid: 1.0 g (1.6 mmol) **9b** in 50 ml Cyclohexan wurden mit 0.70 g (3.2 mmol) **8** 14 h bei 60°C gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung heiß filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der schwarze Rückstand wurde aus 50 ml Hexan umkristallisiert. Dies ergab 0.55 g (42%) **12b**.

Umsetzung von **12d** mit Kakodyloxid: 0.10 g (0.13 mmol) **12d** wurden in 40 ml Cyclohexan gelöst und mit 3.0 g (13 mmol) **8** versetzt. Nach 20 h bei 80°C wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die Lösung des Rückstands in Benzol wurde über eine 2×50 cm-Kieselgelsäule mit Benzol/THF (9:1) chromatographiert. Die erste Fraktion (grün) ergab nach Umkristallisieren aus 10 ml Hexan 0.050 g (40%) **13d**.

Tricarbonyl- $[\mu_3\text{-}(\text{dimethylarsinocarbonyl)methylidin}]\text{-tris[oxylbis(dimethylarsan)]\text{-triangulotricobalt (3 Co-Co)}$ (**13f**): 0.48 g (1.0 mmol) **1b** wurden in 30 ml Cyclohexan gelöst und mit 6.8 g

Tab. 15. Charakterisierung der Komplexe 9

Heptacarbonyl- $[\mu_3\text{-}(Y)\text{-methylidin}]$ - bis[oxybis(dimethylarsan)]- triangulo-tricobalt(3 Co - Co)		Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse X
9a	Y = Dimethyl- carbamoyl	schwarz- grün	150	$C_{17}H_{16}As_2Co_3NO_9$ (682.9)	Ber. 26.38	2.66	N 2.05
9b	Y = Chlor	schwarz- violett	120	$C_{12}H_{12}As_2ClCo_3O_8$ (646.3)	Gef. 26.59	2.71	N 1.97
9c	Y = Hydrogen	schwarz- violett	85	$C_{12}H_{13}As_2Co_3O_8$ (611.9)	Molmasse 655 (EI-MS)		
9d	Y = Methyl	schwarz- violett	135	$C_{13}H_{15}As_2Co_3O_8$ (625.9)	Ber. 22.30	1.87	Cl 5.49
9e	Y = Phenyl	schwarz- braun	99	$C_{18}H_{17}As_2Co_3O_8$ (688.0)	Gef. 22.16	1.85	Cl 5.39
					Molmasse 646 (FD-MS)		
					Ber. 23.56	2.14	Co 28.89
					Gef. 23.64	1.99	Co 29.32
					Ber. 24.95	2.42	Co 28.25
					Gef. 24.90	2.69	Co 28.67
					Molmasse 615 (kristallographisch)		
					Ber. 31.43	2.49	Co 25.70
					Gef. 31.72	2.47	Co 26.15

Tab. 16. Charakterisierung der Komplexe 12

Pentacarbonyl- $[\mu_3\text{-}(Y)\text{-methylidin}]$ - bis[oxybis(dimethylarsan)]- triangulo-tricobalt(3 Co - Co)		Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse X
12a	Y = Dimethyl- carbamoyl	schwarz- grün	195	$C_{17}H_{30}As_4Co_3NO_8$ (852.9)	Ber. 23.94	3.55	N 1.64
12b	Y = Chlor	schwarz	140	$C_{14}H_{24}As_4ClCo_3O_7$ (816.3)	Gef. 23.68	3.55	N 1.45
12c	Y = Hydrogen	schwarz	157	$C_{14}H_{25}As_4Co_3O_7$ (781.8)	Ber. 20.60	2.96	Cl 4.34
12d	Y = Methyl	schwarz- oliv	219	$C_{15}H_{27}As_4Co_3O_7$ (795.9)	Gef. 21.26	2.96	Cl 4.36
12e	Y = Phenyl	schwarz- braun	261	$C_{20}H_{29}As_4Co_3O_7$ (857.9)	Ber. 21.51	3.22	Co 22.61
					Gef. 21.48	3.14	Co 22.24
					Ber. 22.64	3.42	Co 22.21
					Gef. 22.74	3.40	Co 21.87
					Ber. 28.00	3.41	Co 20.61
					Gef. 28.20	3.43	Co 20.54

Tab. 17. Charakterisierung der Komplexe 13

Tricarbonyl- [μ_3 -(Y)-methylidini]- tris[oxybis(dimethylarsan)]- triangulo-tricobalt (3 Co - Co)	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H X
13a Y = Dimethyl- carbonyl	schwarz- grün	257 (Zers.)	$C_{19}H_{42}As_6Co_3NO_7$ (1022.9)	Ber. 22.31 4.14 N 1.37 Gef. 22.32 4.34 N 1.67
13c Y = Hydrogen	schwarz- grün	232	$C_{16}H_{37}As_6Co_3O_6$ (951.8)	Ber. 20.19 3.92 Cl 18.58 Gef. 20.30 3.92 Cl 18.73
13d Y = Methyl	schwarz- grün	245	$C_{17}H_{39}As_6Co_3O_6$ (965.8)	Ber. 21.14 4.07 Co 18.31 Gef. 21.33 4.17 Co 18.73
13e Y = Phenyl	schwarz- oliv	276	$C_{22}H_{44}As_6Co_3O_6$ (1027.9)	Ber. 25.71 4.02 Co 17.20 Gef. 25.80 4.03 Co 16.84

Tab. 18. Reaktionen der Komplexe 9 mit P(OMe)₃ bzw. PMe₃

Pro- dukt	Ausgangscluster [g]	R ₃ P [mmol]	Cyclo- hexan [ml]	Reaktions- zeit, Temp. [h] [°C]	Vari- ante	Ausb. [g]	[%]
10a	9a 0.49	0.80	40	72 25	SC	0.21	36
10b	9b 0.46	0.80	40	72 25	SC	0.02	4
10c	9c 0.20	0.55	30	72 25	U	0.04	17
10d	9d 0.13	0.42	30	20 60	SC	0.02	13
10e	9e 0.21	0.51	30	72 40	U	0.09	40
11a	9a 0.54	1.26	50	72 25	SC	0.15	25
11b	9b 0.38	1.10	30	72 25	SC	0.10	20
11c	9c 0.20	0.81	30	240 20	U	0.09	43
11d	9d 0.50	1.62	50	17 50	SC	0.04	8
11e	9e 0.20	0.50	30	160 20	U	0.12	56

Tab. 19. Charakterisierung der Komplexe 10

	Hexacarbonyl- [μ_3 (Y)-methylidin]- [oxybis(dimethylarsan)](trimethoxy- phosphan)-triangulo-tricobalt (3 Co - Co)	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse X
10a	Y = Dimethyl- carbamoxy	schwarz- grün	185	$C_{17}H_{27}As_2Co_3NO_{11}P$ (779.0)	Ber. 26.21 Gef. 25.93	3.49 3.31	N 1.80 N 1.68
10b	Y = Chlor	schwarz- violett	95.5	$C_{14}H_{21}As_2ClCo_3O_{10}P$ (742.4)	Ber. 22.65 Gef. 22.72	2.85 2.70	Cl 4.78 Cl 5.18
10c	Y = Hydrogen	schwarz- violett	ölt	$C_{14}H_{22}As_2Co_3O_{10}P$ (707.9)	Ber. 23.75 Gef. 22.72	3.13 3.55	Co 24.97 Co 24.11
10d	Y = Methyl	schwarz- violett	98	$C_{15}H_{24}As_2Co_3O_{10}P$ (722.0)	Ber. 24.95 Gef. 25.25	3.35 3.20	Co 24.49 Co 24.63
10e	Y = Phenyl	schwarz- oliv	216	$C_{20}H_{26}As_2Co_3O_{10}P$ (784.0)	Ber. 30.64 Gef. 30.53	3.34 3.11	Co 22.55 Co 22.43

Tab. 20. Charakterisierung der Komplexe 11

	Hexacarbonyl- [μ_3 (Y)-methylidin]- [oxybis(dimethylarsan)](trimethyl- phosphan)-triangulo-tricobalt (3 Co - Co)	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse X
11a	Y = Dimethyl- carbamoxy	schwarz- grün	196	$C_{17}H_{27}As_2Co_3NO_8P$ (731.0)	Ber. 27.93 Gef. 27.91	3.72 3.73	N 1.92 N 1.91
11b	Y = Chlor	schwarz- violett	89	$C_{14}H_{21}As_2ClCo_3O_7P$ (694.4)	Ber. 24.22 Gef. 24.40	3.05 2.79	Cl 5.11 Cl 5.30
11c	Y = Hydrogen	schwarz- violett	87	$C_{14}H_{22}As_2Co_3O_7P$ (659.9)	Ber. 25.48 Gef. 24.98	3.36 3.29	Co 26.79 Co 26.53
11d	Y = Methyl	schwarz- braun	85	$C_{15}H_{24}As_2Co_3O_7P$ (674.0)	Ber. 26.73 Gef. 26.85	3.59 3.50	Co 26.23 Co 25.92
11e	Y = Phenyl	schwarz- braun	210	$C_{20}H_{26}As_2Co_3O_7P$ (736.0)	Ber. 32.64 Gef. 32.40	3.56 3.35	Co 24.02 Co 24.18

(30 mmol) **8** 48 h bei 60 °C gerührt. Nach Filtrieren der heißen Reaktionslösung verblieb auf der Fritte ein schwarzer Rückstand, der mit 2 × 5 ml Hexan ausgewaschen und anschließend verworfen wurde. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der braune Rückstand in wenig heißem Hexan gelöst und die Lösung filtriert. Nach Abkühlen auf – 30 °C fielen 0.24 g (22%) **13f** in Form eines dunkelbraunen feinkristallinen Pulvers vom Schmp. 189 °C aus.

$C_{19}H_{42}As_7Co_3O_7$ (1083.8) Ber. C 21.05 H 3.91 Co 16.31 Gef. C 21.42 H 3.95 Co 16.63

Reaktionen der Kakodyloid-Komplexe 9 mit Phosphanen: Die quantitativen Daten zu diesen Reaktionen sind in Tab. 18 zusammengefaßt, die Charakterisierung der Komplexe **10** und **11** enthalten die Tabellen 19 und 20. Es wurde jeweils der Ausgangskomplex **9** in Cyclohexan mit einer 0.1 M Lösung des entsprechenden Phosphans versetzt. Nach Reaktionsende wurde nach zwei Arten aufgearbeitet:

SC: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über eine 2 × 60 cm Kieselgelsäule chromatographiert. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten:

Darstellung von **10a**: 1. Fraktion (Benzol/THF 19: 1): **9a**
2. Fraktion (Benzol/THF 9: 1): **10a**

Darstellung von **10b**: 1. Fraktion (Hexan/Benzol 1: 1): **2b**
2. Fraktion (Benzol): **9b**
3. Fraktion (Benzol): **10b**

Darstellung von **10d**: 1. Fraktion (Benzol): **9d**
2. Fraktion (Benzol): **10d**

Darstellung von **11a**: 1. Fraktion (Benzol): geringfügiger Vorlauf
2. Fraktion (Benzol/THF 19: 1): **9a**
3. Fraktion (Benzol/THF 9: 1): **11a**
4. Fraktion (Benzol/THF 3: 1): **12a**

Darstellung von **11b**: 1. Fraktion (Benzol): **9b**
2. Fraktion (Benzol): **11b**

Darstellung von **11d**: 1. Fraktion (Hexan/Benzol 1: 1): **5d**
2. Fraktion (Benzol): **9d**
3. Fraktion (Benzol): **11d**

Die weitere Reinigung der auf diese Art abgetrennten Komplexe **10** und **11** erfolgte durch Umkristallisation aus wenig Hexan.

U: Nach Abzug des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand aus wenig Hexan bei – 30 °C umkristallisiert.

*Hexacarbonyl-(μ_3 -ethylidin)- bzw. -(μ_3 -phenylmethylidin)-[methylarsinidenbis(oxy)bis(dimethylarsan)]-triangulo-tricobalt (3 Co – Co) (**14d** bzw. **e**):* Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Darstellung von **9d** bzw. **9e** (s. o.) konnte bei der Verwendung von mehrere Monate altem Kakodyloid (**8**) in jeweils einem Fall mit Benzol/THF (19: 1) eine weitere Fraktion eluiert werden. Bei **9d** wurden hieraus nach Umkristallisieren aus 5 ml Hexan 20 mg (2%) **14d** in Form schwarzer Nadeln, die sich ab 210 °C zersetzen, erhalten.

$C_{13}H_{18}As_3Co_3O_8$ (703.8) Ber. C 22.18 H 2.58 Co 25.12 Gef. C 23.00 H 2.61 Co 24.73

Bei **9e** wurden so nach Umkristallisieren aus 3 ml Hexan 15 mg (3%) **14e** in Form dunkelbrauner Kristalle vom Schmp. 203 °C (Zers.) erhalten.

$C_{18}H_{20}As_3Co_3O_8$ (765.9) Ber. C 28.23 H 2.63 Co 23.08 Gef. C 28.81 H 2.93 Co 22.54

*Gezielte Darstellung von **14d**:* 50 mg (0.11 mmol) **1d** wurden mit 5 ml einer ca. 0.1 M benzolischen Lösung von **16**²³) versetzt und 1 h bei 60 °C belassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels

i. Vak. wurde der Rückstand mit 10 ml Hexan aufgeschlämmt, abfiltriert und das Filtrat i. Vak. getrocknet. Die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des hierbei erhaltenen schwarzvioletten Öls (40 mg) zeigten das Vorliegen von **14d** neben wenig **9d** an.

Tetracarbonyl-(μ_3 -ethylidin)-[methylarsinidenbis(oxy)bis(dimethylarsan)](oxybis(dimethylarsan))-triangulo-tricobalt (3 Co-Co) (15): Bei der mit mehrere Monate altem Kakodyloxid (**8**) durchgeführten Synthese von **13d** aus **12d** (s. o.) wurde bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Benzol/THF (9:1) nach **13d** eine zweite Fraktion (grün) aufgefangen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren des Rückstandes aus 10 ml Hexan wurden 30 mg (26%) **15/15'** isoliert. Durch mechanische Auslese wurden die Isomeren zum Teil getrennt. Die Kristalle von **15** schmelzen bei 213°C (Zers.), der Schmp. von **15'** liegt bei 209°C (Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{As}_5\text{Co}_3\text{O}_7$ (873.8) Ber. C 20.61 H 3.46 Co 20.23 Gef. C 20.91 H 3.53 Co 19.87

Kristallstrukturanalysen: Kristalle von **13d** und dem in geringerer Menge vorliegenden Isomeren von **15** wurden aus Hexan erhalten. Die kristallographischen Messungen erfolgten mit einem Nonius CAD4-Diffraktometer. Zu den Berechnungen dienten die absorptionskorrigierten Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und für alle Atome anisotrop verfeinert. Die Restelektronendichten liegen unter $\pm 1 e/10^6 \text{ pm}^3$. Die atomaren Parameter stehen in Tab. 21 und 22.

Tab. 21. Atomparameter von **13d**

Atom	X	Y	Z	B11	B22	B33	B12	B13	B23
Co1	0.2287(1)	0.6517(0)	0.5262(1)	2.2(1)	3.8(1)	3.1(1)	0.3(1)	0.1(1)	-0.6(1)
Co2	0.3969(1)	0.6713(0)	0.4615(1)	2.8(1)	2.8(1)	2.7(1)	-0.0(1)	0.1(1)	-0.3(1)
Co3	0.3302(1)	0.5927(0)	0.4546(1)	2.5(1)	2.9(1)	2.8(1)	0.2(1)	0.1(1)	-0.0(1)
As1	0.3015(1)	0.6354(0)	0.6408(1)	3.9(1)	5.4(1)	2.7(1)	0.2(1)	0.5(1)	0.3(1)
As2	0.5092(1)	0.6706(0)	0.5656(1)	3.3(1)	4.8(1)	3.0(1)	-0.6(1)	-0.2(1)	-0.6(1)
As3	0.5128(1)	0.6646(0)	0.3641(1)	4.1(1)	3.7(1)	2.9(1)	-0.1(1)	0.7(1)	0.2(1)
As4	0.3990(1)	0.5750(0)	0.3412(1)	4.1(1)	3.4(1)	3.0(1)	0.3(1)	0.3(1)	-0.2(1)
As5	0.1927(1)	0.5411(0)	0.4646(1)	2.9(1)	3.5(1)	4.6(1)	-0.4(1)	0.2(1)	-0.3(1)
As6	0.0621(1)	0.6185(0)	0.5294(1)	2.5(1)	4.9(1)	6.0(1)	-0.2(1)	0.8(1)	-0.9(1)
C1	0.1853(17)	0.7050(6)	0.5435(11)	5.3(11)	4.2(10)	4.6(10)	-1.8(9)	-0.1(9)	-1.4(8)
C2	0.1579(15)	0.7426(5)	0.5563(10)	10.3(12)	4.2(8)	8.7(11)	1.8(8)	0.6(10)	-1.6(7)
O1	0.3770(18)	0.7272(7)	0.4479(12)	4.7(11)	4.9(12)	5.8(13)	0.4(9)	0.6(9)	0.7(9)
O2	0.3627(15)	0.7660(5)	0.4367(11)	8.1(11)	3.7(8)	12.4(15)	1.5(7)	0.7(10)	0.8(8)
C3	0.4318(16)	0.5662(6)	0.5087(10)	4.0(10)	4.1(9)	3.0(8)	1.6(8)	0.1(7)	0.3(7)
O3	0.5081(13)	0.5517(5)	0.5398(9)	5.5(8)	7.7(10)	7.0(9)	1.3(7)	-2.0(8)	1.9(8)
C4	0.2633(16)	0.6483(7)	0.4219(10)	3.8(9)	6.7(12)	2.6(8)	0.4(9)	-0.5(7)	-0.4(8)
C5	0.2007(17)	0.6630(6)	0.3538(11)	5.4(11)	3.9(9)	4.9(10)	1.7(8)	-2.8(9)	0.3(8)
C6	0.2601(22)	0.6762(8)	0.7261(10)	9.1(16)	7.2(14)	3.1(9)	1.4(13)	1.0(11)	-0.4(9)
C7	0.2980(19)	0.5754(8)	0.6920(13)	5.0(12)	8.0(15)	6.6(13)	-0.8(11)	0.7(11)	4.1(12)
C8	0.5360(22)	0.7289(6)	0.6146(12)	9.6(17)	3.8(10)	5.3(12)	-1.6(11)	-0.3(12)	-1.2(9)
C9	0.6560(18)	0.6448(10)	0.5777(13)	3.2(10)	13.4(22)	5.1(12)	0.7(12)	-0.9(10)	-0.1(13)
C10	0.5098(23)	0.7132(6)	0.2895(11)	10.6(18)	3.8(10)	4.5(11)	0.8(11)	2.1(12)	2.8(8)
C11	0.6741(17)	0.6558(9)	0.3711(13)	3.6(11)	10.0(18)	6.3(13)	1.0(11)	1.5(10)	-1.7(13)
C12	0.3131(21)	0.5616(8)	0.2508(12)	7.5(15)	8.2(14)	3.5(9)	-0.7(13)	-1.9(11)	-0.9(10)
C13	0.5072(22)	0.5245(8)	0.3308(15)	7.5(16)	7.6(15)	7.9(16)	5.2(13)	2.2(13)	0.3(12)
C14	0.1150(21)	0.5134(9)	0.3788(12)	6.9(15)	10.2(18)	4.8(12)	-0.9(13)	-2.3(12)	-3.7(12)
C15	0.2118(19)	0.4854(6)	0.5222(15)	6.1(13)	3.1(9)	10.0(17)	0.5(9)	1.4(13)	1.9(10)
C16	-0.0545(17)	0.6371(7)	0.4563(16)	3.8(10)	4.2(10)	11.4(19)	0.2(8)	-2.6(12)	-0.8(12)
C17	-0.0251(18)	0.6180(10)	0.6221(15)	3.5(11)	12.1(21)	7.9(17)	-1.7(13)	1.7(11)	-1.8(15)
O4	0.4494(10)	0.6423(4)	0.6448(6)	3.9(6)	5.2(7)	3.4(6)	-0.5(5)	-0.4(5)	0.4(5)
O5	0.4765(12)	0.6206(4)	0.3015(7)	6.7(9)	5.5(7)	3.7(6)	-1.4(7)	1.3(6)	-0.3(5)
O6	0.0683(9)	0.5997(4)	0.5102(8)	2.2(5)	4.8(7)	8.9(10)	-0.3(5)	1.2(6)	-0.9(7)

13d: Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$, $a = 1210.1$ (4), $b = 2989.2$ (3), $c = 1798.1$ (3) pm, $d_{\text{ber.}} = 1.97$, $d_{\text{gef.}} = 1.99$ g/cm³, $\mu = 79.9$, 2946 Reflexe, $R = 0.048$.

15: Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 994.9$ (3), $b = 1707.0$ (4), $c = 946.5$ (2) pm, $\alpha = 98.20$ (2)°, $\beta = 114.64$ (2)°, $\gamma = 85.67$ (2)°, $d_{\text{ber.}} = 2.01$, $d_{\text{gef.}} = 1.98$ g/cm³, 4700 Reflexe, $R = 0.038$.

Tab. 22. Atomparameter von 15

Atom	X	Y	Z	B11	B22	E33	B12	B13	B23
Co1	-0.0804(1)	0.2392(0)	0.6433(1)	3.79(4)	3.12(4)	3.16(4)	-0.35(3)	1.11(3)	0.74(3)
Co2	0.1226(1)	0.2796(0)	0.5865(1)	4.87(4)	3.19(4)	2.97(4)	-0.46(3)	1.91(4)	0.53(3)
Co3	0.1906(1)	0.2068(0)	0.8139(1)	3.63(4)	3.08(4)	3.48(4)	-0.18(3)	1.38(3)	0.94(3)
As1	-0.1530(0)	0.3637(0)	0.7234(1)	4.42(4)	3.34(3)	4.87(4)	0.22(3)	1.97(3)	0.98(3)
As2	0.1323(0)	0.4019(0)	0.7199(0)	4.58(4)	3.01(3)	3.21(3)	-0.66(3)	1.32(3)	0.59(2)
As3	0.2935(1)	0.3131(0)	0.9993(0)	4.84(4)	4.05(4)	3.16(3)	-0.63(3)	0.54(3)	0.84(3)
As4	0.1434(0)	0.1163(0)	0.9406(1)	4.26(4)	3.88(3)	4.47(4)	0.17(3)	1.83(3)	1.79(3)
As5	-0.1730(0)	0.1578(0)	0.7485(1)	3.79(3)	3.69(3)	5.21(4)	-0.28(3)	1.84(3)	1.28(3)
C1	-0.2242(11)	0.2210(5)	0.4565(11)	6.0(5)	6.7(5)	5.1(5)	-0.9(4)	0.5(4)	1.8(4)
O1	-0.3138(10)	0.2020(6)	0.3250(9)	10.4(6)	13.5(7)	5.7(4)	-4.0(5)	-2.1(4)	2.4(4)
C2	0.0060(10)	0.2949(4)	0.3925(10)	7.2(5)	4.4(4)	3.9(4)	0.0(3)	2.2(4)	0.7(3)
O2	-0.0696(9)	0.3025(4)	0.2659(7)	11.3(6)	8.3(4)	3.5(3)	0.4(4)	1.3(3)	1.5(3)
C3	0.2939(10)	0.2650(5)	0.5756(10)	6.0(5)	6.0(5)	5.3(5)	-0.0(5)	2.9(4)	2.3(4)
C2	0.4042(8)	0.2538(5)	0.5663(10)	7.2(4)	11.8(6)	10.3(6)	1.1(4)	5.7(4)	4.1(5)
C4	0.3444(10)	0.1529(5)	0.8109(11)	5.5(5)	4.6(4)	7.4(6)	-0.1(3)	3.3(4)	2.0(4)
O4	0.4352(8)	0.1101(4)	0.7971(11)	7.1(4)	8.1(5)	15.7(8)	2.2(4)	7.3(5)	3.8(5)
C5	0.0644(8)	0.1768(4)	0.6037(8)	5.2(4)	3.6(3)	3.6(3)	-0.8(3)	2.0(3)	0.3(2)
C6	0.0562(12)	0.1015(5)	0.4973(11)	9.7(7)	3.6(4)	5.9(5)	-1.5(4)	3.7(5)	-1.3(3)
C7	-0.3417(10)	0.4068(5)	0.5862(14)	4.4(4)	5.7(5)	0.6(8)	1.2(4)	1.6(5)	2.9(5)
C8	-0.1960(14)	0.4042(6)	0.9257(13)	12.2(9)	5.9(5)	7.6(7)	0.2(5)	7.0(7)	-0.2(5)
C9	0.2015(10)	0.5001(4)	0.6948(10)	7.8(6)	3.6(3)	6.2(5)	-2.0(3)	2.9(4)	1.1(3)
C10	0.2734(15)	0.3444(6)	1.1969(11)	14.3(9)	7.6(7)	3.8(5)	-0.2(6)	3.8(6)	0.5(4)
C11	0.5059(10)	0.3294(7)	1.0663(14)	4.2(5)	9.3(7)	9.6(8)	-1.2(5)	0.0(5)	1.9(6)
C12	0.1778(15)	0.1317(7)	1.1618(12)	12.4(5)	9.8(8)	4.6(5)	-1.0(7)	3.9(6)	2.8(5)
C13	0.2299(11)	0.0109(5)	0.9307(13)	6.9(5)	4.2(4)	9.7(7)	1.5(4)	3.9(5)	3.1(4)
C14	-0.2551(11)	0.1987(5)	0.8995(12)	6.9(5)	6.2(5)	7.2(6)	-0.2(4)	4.6(5)	0.8(4)
C15	-0.3237(10)	0.0823(5)	0.6094(12)	5.9(5)	5.0(4)	8.0(6)	-2.0(4)	1.9(4)	1.1(4)
O5	-0.0383(6)	0.4401(2)	0.7180(6)	5.2(3)	3.2(2)	6.3(3)	-0.2(2)	2.0(2)	0.7(2)
O6	0.2362(6)	0.4073(2)	0.9260(5)	6.7(5)	3.8(2)	3.3(2)	-0.7(2)	0.5(2)	0.3(2)
O7	-0.0439(6)	0.0852(3)	0.8551(7)	4.8(2)	5.0(3)	8.7(4)	-0.1(2)	2.7(3)	3.4(3)

1) P. Chini, G. Longoni und V. G. Albano, Adv. Organomet. Chem. **14**, 285 (1976).

2) E. L. Muetterties, Angew. Chem. **90**, 577 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 545 (1978).

3) A. P. Humphries und H. D. Kaesz, Prog. Inorg. Chem. **25**, 145 (1979).

4) Vgl. H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 1195 (1977).

5) Vgl. M. Börner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **114**, 1382 (1981).

6) H. Vahrenkamp, Struct. Bonding (Berlin) **32**, 1 (1977).

7) M. Börner und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

8) E. Roland und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 1799 (1980).

9) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2550, 2556, 2563 (1973).

10) D. Seyferth, Adv. Organomet. Chem. **14**, 97 (1976).

11) B. R. Penfold und B. H. Robinson, Acc. Chem. Res. **6**, 73 (1973).

12) T. W. Matheson, B. H. Robinson und W. S. Tham, J. Chem. Soc. A **1971**, 1457.

13) T. W. Matheson und B. H. Robinson, J. Organomet. Chem. **88**, 367 (1975).

14) A. Cartner, R. G. Cunningham und B. H. Robinson, J. Organomet. Chem. **92**, 49 (1975).

15) P. A. Dawson, B. H. Robinson und J. Simpson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1979**, 1762.

- ¹⁶) *A. M. Bond, P. A. Dawson, B. M. Peake, P. H. Rieger, B. H. Robinson und J. Simpson*, Inorg. Chem. **18**, 1413 (1979).
- ¹⁷) Vgl. *D. Seyferth und C. N. Rudie*, J. Organomet. Chem. **184**, 365 (1980).
- ¹⁸) *S. Aime, L. Milone, R. Rosetti und P. L. Stanghellini*, Inorg. Chim. Acta **25**, 103 (1977).
- ¹⁹) *H. Beurich und H. Vahrenkamp*, unveröffentlicht.
- ²⁰) *H. Beurich und H. Vahrenkamp*, Angew. Chem. **90**, 915 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 863 (1978).
- ²¹) *A. Valeur und P. Gaillot*, C. R. Acad. Sci. **185**, 70 (1927).
- ²²) *A. Valeur und P. Gaillot*, Bull. Soc. Chim. Fr. **41**, 1482 (1927).
- ²³) *H. C. Marsmann und J. R. Van Wazer*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 3969 (1970).
- ²⁴) *B. H. Robinson und J. Spencer*, J. Organomet. Chem. **33**, 97 (1971).
- ²⁵) Vgl. *E. Keller und H. Vahrenkamp*, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 537 (1978), und darin zitierte Arbeiten.
- ²⁶) *W. R. Cullen und J. Trotter*, Can. J. Chem. **41**, 2983 (1963).
- ²⁷) *W. R. Cullen und J. Trotter*, Can. J. Chem. **40**, 1113 (1962).
- ²⁸) *E. Röttinger, A. Trenkle, R. Müller und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **113**, 1280 (1980).
- ²⁹) *K. S. Pitzer und W. E. Donath*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 3213 (1959).
- ³⁰) *B. Fuchs*, Conformations of Five-Membered Rings in *E. L. Eliel und N. L. Allinger* (Herausgeber), Top. Stereochem. **10**, 1 (1978).
- ³¹) *J. W. Barrett und R. P. Linstead*, J. Chem. Soc. **1935**, 436.
- ³²) *R. B. King, J. Gimeno und T. J. Lotz*, Inorg. Chem. **17**, 2401 (1978), und darin zit. Arbeiten.
- ³³) *R. Müller und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[405/80]