

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

115. JAHRGANG · HEFT 7 · SEITE 2385 – 2682

Dieses Heft wurde am 5. Juli 1982 ausgegeben.

Hetero-Cluster: Metallaustausch über Organometall-dimethylarsenide

*Harald Beurich und Heinrich Vahrenkamp **

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

Eingegangen am 10. November 1981

Die Umsetzung der Methylidin-tricobalt-Cluster $YCCo_3(CO)_9$ (1, Y = H, Me, Ph, *p*-Tol, F) mit den Organometall-dimethylarseniden $Cp(CO)_3M-AsMe_2$ (2–4, M = Cr, Mo, W) liefert zunächst durch CO-Austausch die Additionsprodukte 5–7. Aus diesen wird beim Erhitzen ein Co–As-Bruchstück eliminiert, wobei sich die neuen Hetero-Cluster $YCCo_2MCp(CO)_8$ (9–11) bilden. Von dem $MeCCo_2Mo$ -Vertreter **10c** wurde die Molekülstruktur bestimmt. In den Hetero-Clustern ist CO-Substitution möglich, wodurch sich auch ihre Prochiralität nachweisen läßt. Versuche, entsprechende Metallaustauschreaktionen auch an anderen tetraedrischen Cobaltclustern ($PhPCo_3(CO)_9$, $Co_4(CO)_{12}$, $HFeCo_3(CO)_{12}$, $CpNiCo_3(CO)_9$) oder mit anderen Organometall-dimethylarseniden $M-AsMe_2$ (M = $Cp(CO)_2Fe$, $(CO)_5Mn$, $Me_3P(CO)_4Mn$) durchzuführen, waren nur zum Teil erfolgreich.

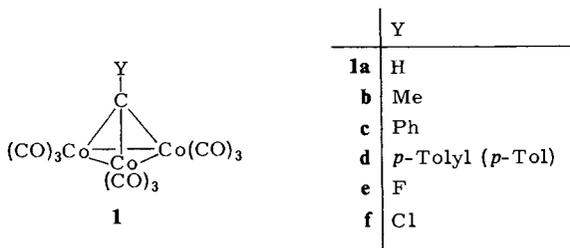
Mixed Metal Clusters: Metal Exchange via Organometal Dimethylarsenides

Reactions of the methylidyne-tricobalt clusters $YCCo_3(CO)_9$ (1, Y = H, Me, Ph, *p*-Tol, F) with the organometal dimethylarsenides $Cp(CO)_3M-AsMe_2$ (2–4, M = Cr, Mo, W) initially yield the addition products 5–7 through CO replacement. From these by heating a Co–As fragment is eliminated, whereby the new mixed metal clusters $YCCo_2MCp(CO)_8$ (9–11) are formed. Of the $MeCCo_2Mo$ compound **10c** the molecular structure was determined. The mixed metal clusters allow for CO substitution by which also their prochirality can be proved. Attempts to perform corresponding metal exchange reactions with other tetrahedral cobalt clusters ($PhPCo_3(CO)_9$, $Co_4(CO)_{12}$, $HFeCo_3(CO)_{12}$, $CpNiCo_3(CO)_9$) or with other organometal dimethylarsenides $M-AsMe_2$ (M = $Cp(CO)_2Fe$, $(CO)_5Mn$, $Me_3P(CO)_4Mn$) were only partially successful.

Die organische Chemie der Methylidin-tricobalt-Cluster ist sehr ausführlich untersucht¹⁾. Ihre Substitutionschemie mit anorganischen Donorliganden ist schon weniger gut bekannt²⁻⁴⁾. Und Beispiele für ihre eigentliche Clusterchemie, d. h. die Reaktivität der Metall-Metall-Bindungen, beschränkten sich bis vor kurzem auf einige Elektronenübertragungen⁵⁾. Da jedoch die Methylidin-tricobalt-Cluster gut zugänglich sind, bieten sie sich zum Studium der aktuellen Cluster-Reaktivität an.

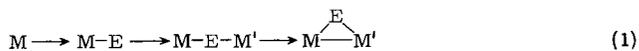
Wir bemühen uns, eine systematische Synthese- und Reaktionschemie von Organometall-Clustern zu entwickeln. Die Motivation und einen Ansatz dazu haben wir kürzlich dargelegt⁴⁾. Hier werden nun erste Ergebnisse, die die Reaktivität der Metall-Metall-Bindungen betreffen, geschildert. Über den dabei von uns erreichten systematischen Metallaustausch in Clustern ist schon kurz berichtet worden⁶⁾.

Wir führten diese Untersuchungen an den Methylidin-tricobalt-Clustern **1** durch, weil wir annahmen, daß der Klammereffekt der Methylidin-Einheit dafür sorgt, daß die Cluster während der Reaktionen nicht auseinanderbrechen, wie es z. B. beim nucleophilen Angriff auf viele einfache Carbonylmetall-Cluster der Fall ist³⁾. Dieser Klammereffekt von verbrückenden Hauptgruppenelementen, der die Identität von Mehrkernkomplexen erhält, ist uns aus der Chemie von Zweikernkomplexen geläufig⁷⁾. Erst nachdem er sich auch hier bewährt hatte, wurden die Untersuchungen auch auf brückenligand-freie Cobalt-Cluster ausgedehnt.



Substitution mit metallorganischen Lewis-Basen

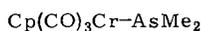
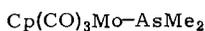
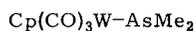
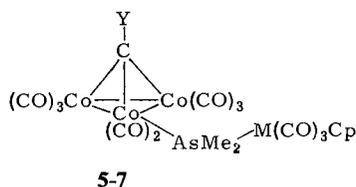
Eine von uns erprobte Reaktionsfolge zum Aufbau von Metall-Metall-Bindungen fügt zunächst zwei Organometall-Einheiten über ein Brückenatom zusammen, die danach zur Eliminierung von Liganden und Ausbildung der Metall-Metall-Bindung veranlaßt werden⁸⁾. In schematischer Form gibt dies Gl. (1) wieder.



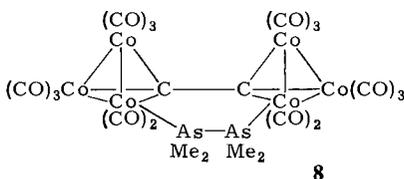
Eine Verkürzung dieser Sequenz besteht darin, die Einheit E-M' nicht schrittweise zu erzeugen, sondern in Form einer metallorganischen Lewis-Base anzuliefern. Solche stabilen Verbindungen des Typs E-M' sind in Form der Organometall-dimethylarsenide erstmals von *Malisch* et al.⁹⁾ und dann von uns¹⁰⁾ gewonnen worden. Angewendet auf die Methylidin-tricobalt-Cluster verlangt die Sequenz die Darstellung vierkerniger Komplexe des Typs $YCo_3(CO)_8 - (\mu-E) - M$ mit externer Organometall-Einheit M. Wir versuchten die Synthese solcher Komplexe mit Hilfe der Organometall-dimethyl-

arsenide **2–4** in der Absicht, danach zu vergrößerten Clustern mit neuen Co–M-Bindungen zu kommen.

Die Cluster **1** reagierten bei Raumtemperatur mit den metallorganischen Lewis-Basen **2–4** unter CO-Substitution. Aus **1a–e** entstanden so mit 30–70% Ausbeute die fünfzehn Derivate **5–7**. Es trat auch mit einem Überschuß der „Liganden“ jeweils nur Monosubstitution ein, was darauf hinweist, daß die Nucleophilie der Arsenide **2–4** deutlich geringer ist als die von PMe_3 oder P(OMe)_3 ⁴⁾. Auch sind die roten bis schwarzen Vierkernkomplexe **5–7** in Lösung labil und zerfallen in der Wärme z. T. unter Rückbildung der Ausgangscluster **1**. Sie ähneln damit den bekannten Organoarsan-Derivaten der Cluster **1**¹¹⁾.

**2****3****4**

Y	M		
	Cr	Mo	W
H	5a	6a	7a
Me	5b	6b	7b
Ph	5c	6c	7c
<i>p</i> -Tol	5d	6d	7d
F	5e	6e	7e



Der Cluster **1f** wurde nur mit den Lewis-Basen **3** und **4** umgesetzt. Im Vergleich zu den Reaktionen der anderen Cluster **1** verliefen diese Umsetzungen wesentlich schneller (2 Stunden statt 3–7 Tage) und unter Zersetzung, die vom apikalen Chlorsubstituenten herrührt⁴⁾. Isoliert wurde dabei neben nicht umgesetztem **1f** jeweils in geringer Menge ein Komplex, dem wir die Konstitution **8** zuordnen.

Die IR- (Tab. 1) und NMR-Spektren (Tab. 2) der Vierkernkomplexe **5–7** sind mit ihrer Eigenschaft als monosubstituierte Abkömmlinge der Cluster **1** vereinbar^{4,11)}. Es treten die erwarteten $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen für die Einheiten $\text{Co}_3(\text{CO})_8$ und M(CO)_3 auf^{4,12)}, und bei den Vertretern **a** und **b** scheinen (nicht unerwartet⁴⁾) auch CO-verbrückte Strukturen vorzuliegen. Auch die Lage der AsMe_2 - und MCp -NMR-Resonanzen entspricht der Erwartung¹²⁾. Die NMR-Signale der apikalen Gruppen **Y** sind gegenüber denen der Cluster **1** in unsystematischer Weise hochfeldverschoben, wie es auch bei anderen Donorligand-Derivaten der Cluster **1** der Fall ist⁴⁾.

Das IR-Spektrum des ungewöhnlichen Clusters **8** (in Hexan 2072 st, 2046 sst, 2029 sst, 2014 s, 2006 ss, 1980 cm^{-1} ss) zeigt das typische Muster der $\text{YCCO}_3(\text{CO})_8\text{L}$ -Komplexe⁴⁾. Sein NMR-Spektrum in Benzol zeigt ein leicht verbreitertes Signal bei 1.46 ppm

Tab. 1. IR-Daten der Vierkernkomplexe 5–7 (Cyclohexan, cm^{-1})

Komplex	ν_{CO}										
	(Co-CO)				(M-CO)				(M-CO)		
<u>5a</u>	2083m	2040st	2026st		1900ss	1874s	1842ss		2018st	1956m	1935st
<u>5b</u>	2071s	2039st	2018Sch	1990m	1898ss	1877s	1847s	1839s	2013st	1958m	1937st
<u>5c</u>	2079m	2036sst	2026sst	1990s					2014st	1952s	1937m
<u>5d</u>	2078m	2037sst	2028st	1977ss					2016st	1952m	1934m
<u>5e</u>	2082m	2040sst	2027sst	1980ss					2017st	1954m	1935m
<u>6a</u>	2079m	2036sst	2027sst		1896ss	1874s	1842s		2015Sch	1961m	1937st
<u>6b</u>	2065s	2034sst	2025st	1992m	1897ss	1876s	1847s	1838s	2009st	1965m	1943st
<u>6c</u>	2075m	2032sst	2023sst	1984ss					2006m	1958m	1936m
<u>6d</u>	2070m	2030sst	2022st	1991s					2004m	1962m	1937m
<u>6e</u>	2082m	2041sst	2029sst	1980s					2015Sch	1959m	1938m
<u>7a</u>	2078s	2039st	2023sst		1880ss	1847ss	1840ss		2015Sch	1948m	1929m
<u>7b</u>	2065s	2033st	2020st	1993m	1878s	1847s	1838s		2006st	1956m	1935st
<u>7c</u>	2078m	2037st	2025st						2009s	1947m	1928m
<u>7d</u>	2079m	2038st	2027st	1988s					2012s	1947m	1929m
<u>7e</u>	2079m	2036st	2022sst	1981s					2009Sch	1948m	1927m

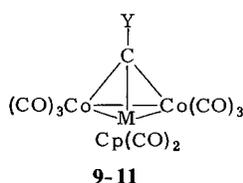
Tab. 2. NMR-Daten der Vierkernkomplexe 5–7 (Benzol, int. TMS, ppm)

Komplex	$\delta(\text{AsMe})$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{Y})$
<u>5a</u>	1.44	4.13	9.97
<u>5b</u>	1.38	4.19	2.23
<u>5c</u>	1.31	4.11	
<u>5d</u>	1.34	4.12	1.97
<u>5e</u>	1.54	4.13	
<u>6a</u>	1.40	4.70	9.32
<u>6b</u>	1.36	4.63	2.23
<u>6c</u>	1.39	4.63	
<u>6d</u>	1.37	4.61	1.98
<u>6e</u>	1.57	4.62	
<u>7a</u>	1.54	4.69	9.86
<u>7b</u>	1.44	4.71	2.26
<u>7c</u>	1.41	4.62	
<u>7d</u>	1.44	4.65	1.99
<u>7e</u>	1.64	4.63	

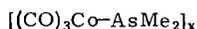
gegen int. TMS. Das Fehlen einer Signalaufspaltung weist auf Umklappvorgänge am vermutlich nicht ebenen $C_2Co_2As_2$ -Sechsring hin¹³. Der wesentliche Konstitutionsbeweis von **8** ist sein FD-Massenspektrum, das das Molekül-Ion zeigt.

Metallaustauschreaktionen

Die Vierkernkomplexe **5–7** sollten ursprünglich durch CO-Eliminierung in neue Derivate der Cluster **1** übergeführt werden, bei denen neben den drei Co–Co-Bindungen mindestens eine zusätzliche Co–M-Bindung vorliegt. Beim Erhitzen der Substanzen in Lösung ergaben sich jedoch keine Anzeichen für eine derartige Umwandlung. Stattdessen trat bevorzugt Fragmentierung unter Verlust einer Co–As-Einheit ein. Die dabei mit 20–80% Ausbeute gebildeten neuen Verbindungen wurden als die Hetero-Cluster **9–11** identifiziert. Sie sind das Ergebnis eines schrittweise vollzogenen Metallaustauschs an den Clustern **1**. Mit ihrer Bildung ist erstmalig der gezielte Umbau von Clustern unter Erhalt des Gerüsts und unter Austausch ganzer Organometall-Einheiten möglich geworden. Alle fünfzehn neuen Cluster **9–11** sind tief gefärbt, kristallin, mäßig gut löslich und weitgehend luftstabil.



Y	M		
	Cr	Mo	W
H	9a	10a	11a
Me	9b	10b	11b
Ph	9c	10c	11c
<i>p</i> -Tol	9d	10d	11d
F	9e	10e	11e



12



13: M = Cr

14: M = Mo

15: M = W

Über den Mechanismus dieser Metallaustauschreaktion kann bisher nur spekuliert werden. Ein wesentlicher Teil ihrer Triebkraft scheint in der Schwerlöslichkeit der oligomeren Co–As-Verbindung der angenommenen Zusammensetzung **12**¹⁴ zu liegen, durch die die Co–As-Fragmente aus dem Reaktionsgeschehen entfernt werden. Wann im Reaktionsverlauf und in welcher Form die Co- und As-Einheiten aus dem Molekülverband herausbrechen, konnten wir noch nicht feststellen. Spektroskopisch ergaben sich keine Hinweise auf Reaktions-Zwischenstufen. Neben den Clustern **9–11** und dem Beiprodukt **12** konnten in geringer Menge die Ausgangscluster **1** und die Zweikernkomplexe **13–15** isoliert werden, die beide Zerfallsprodukte der Reaktanden sind^{4,9}. Wir vermuten, daß aus den Vierkernkomplexen **5–7** zunächst durch Bruch der As–M-Bindung radikalische Fragmente entstehen. Die As–M-Bindung ist wahrscheinlich die schwächste Bindung in vergleichbaren Zweikernkomplexen des Typs M–As–M'^{12,15}, und die Fragmente $Cp(CO)_3M$ mit M = Cr, Mo, W haben eine nicht zu kurze Lebensdauer¹⁶. Sie könnten die zurückbleibenden Cluster an deren schwachen Metall-Metall-Bindungen angreifen und damit die Fragmentierung einleiten. Die

Ergebnisse der nachfolgenden Publikation¹⁷⁾ unterstützen diese Annahme. Gezielte Untersuchungen zu dieser Frage stehen jedoch noch aus.

Die Konstitution der Hetero-Cluster ist durch EI-Massenspektren von **9b** und **10c**, die beide das Molekül-Ion und das CO-Abspaltungsschema mit dem richtigen Isotopenmuster zeigen, sowie durch die Kristallstrukturanalyse von **10c** (s. u.) gesichert. Die IR-Spektren (Tab. 3) sind bandenreich und nur teilweise mit denen der Ausgangscluster **1** bzw. **5–7** zu vergleichen. Sie zeigen allerdings die CO-Banden der MCp(CO)₂-Einheiten typisch abesondert im Bereich kleinerer Wellenzahlen¹⁸⁾. Die NMR-Spektren der Hetero-Cluster (einschließlich ¹⁹F-NMR, Tab. 4) sind denen der Ausgangs-Cluster **1** ähnlicher als denen der Vierkernkomplexe **5–7**, was der Ähnlichkeit im Aufbau entspricht. Ihre Einfachheit steht in gewissem Kontrast zum Bandenreichtum der IR-Spektren, was auf Fluktuationsvorgänge in der Ligandensphäre hindeutet. Das Vorhandensein des Wolframs macht sich bei **11a** durch Satelliten ($J = 22.3$ Hz) neben dem CH-Signal, nicht jedoch im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **11e** bemerkbar.

Tab. 3. IR-Daten der Hetero-Cluster **9–11** (Cyclohexan, cm⁻¹)

Komplex	(Co-CO)					ν_{CO}	(M-CO)			
<u>9a</u>	2090st	2050sst	2038sst	2020m	2000ss		1919m(b)	1882s(b)		
<u>9b</u>	2088st	2047sst	2031sst	2012m	1994m		1916m(b)	1875s(b)		
<u>9c</u>	2089st	2049sst	2039sst	2018m	2000ss		1914m(b)	1875s(b)		
<u>9d</u>	2079st	2039sst	2027sst	2018s	23004m		1914m(b)	1872s(b)		
<u>9e</u>	2092st	2052sst	2040sst	2020m	2008ss		1926m(b)	1887s(b)		
<u>10a</u>	2090s	2078m	2048m	2038sst	2021st	2005sst	1957m	1938s(b)	1894s(b)	
<u>10b</u>	2086ss	2072m	2043Sch	2032sst	2016m	2003sst	1990m	1948m	1890s(b)	
<u>10c</u>	2086m	2075m	2047st	2033st	2021m	2008st	1994m	1935m(b)	1890s(b)	
<u>10d</u>	2081st	2070m	2042st	2032sst	2019st	2005st	1997m	1935m(b)	1889s(b)	
<u>10e</u>	2090st	2082s	2050sst	2040sst	2021st	2013st	1965s	1945m(b)	1900m(b)	
<u>11a</u>	2089s	2079m	2048st	2039sst	2022st	2004sst	1952m	1934ss(b)	1889s(b)	
<u>11b</u>	2075ss	2066m	2035Sch	2029sst	2010st	2000sst	1991m	1944m		
<u>11c</u>	2085m	2076m	2044st	2035sst	2021st	2007sst	1994m	1949m	1929m(b)	1883s(b)
<u>11d</u>	2080m	2070m	2038st	2030sst	2015st	2002sst	1995m	1950s	1930s(b)	1878s(b)
<u>11e</u>	2089st	2080s	2049sst	2034sst	2021m	2009st	1956s	1939m(b)	1892s(b)	

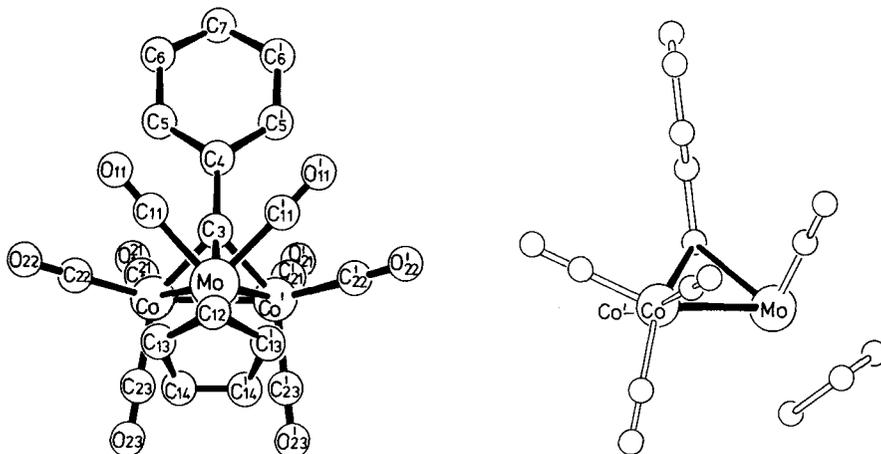
Molekülstruktur von **10c**

Die Neuartigkeit der Hetero-Cluster gab Anlaß zur Kristallstrukturanalyse der Co₂Mo-Verbindung **10c** (Details im exp. Teil). Abb. 1 gibt die vollständige Molekülform, Abb. 2 eine schematische Seitenansicht wieder. Tab. 5 faßt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zusammen.

Das Molekül besitzt eine kristallographische Spiegelebene zwischen den Cobaltatomen, in der das Mo-Atom und das apikale C-Atom liegen. Es erhält dadurch eine

Tab. 4. ^1H - und ^{19}F -NMR-Daten der Hetero-Cluster **9**–**11** (C_6H_6 bzw. C_6D_6 , int. TMS bzw. ext. CFCl_3 , ppm, Hz)

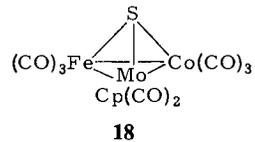
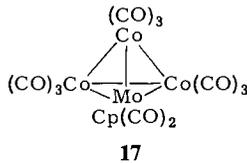
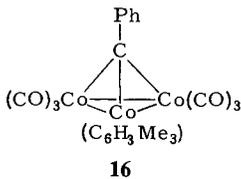
Komplex	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{Y})$	J
<u>9a</u>	4.23	12.20	–
<u>9b</u>	4.24	3.43	–
<u>9c</u>	4.18	–	–
<u>9d</u>	4.22	2.04	–
<u>9e</u>	4.33	63.61	–
<u>10a</u>	4.53	10.83	–
<u>10b</u>	4.50	3.56	–
<u>10c</u>	4.48	–	–
<u>10d</u>	4.50	2.04	–
		6.86 (d)	8.0
		7.36 (d)	8.0
<u>10e</u>	4.60	38.35	–
<u>11a</u>	4.53	11.42	22.3 ^{a)}
<u>11b</u>	4.45	3.68	–
<u>11c</u>	4.47	–	–
<u>11d</u>	4.50	2.09	–
		6.90 (d)	8.4
		7.32 (d)	8.4
<u>11e</u>	4.63	14.39	–

a) 2J (^{183}W – ^1H).Abb. 1 (links). Molekülstruktur von **10c**
Abb. 2 (rechts). Seitenansicht eines Moleküls von **10c**

Tab. 5. Wichtigste Bindungslängen (pm) und Winkel (Grad) in **10c**

Bindung		Winkel	
Mo-Co	267.7 (1)	Co-Mo-Co'	55.28 (3)
Co-Co'	248.3 (1)	Mo-Co-Co'	62.36 (2)
Mo-C3	210 (1)	C11-Mo-C11'	84.4 (2)
Co-C3	193 (1)	C21-Co-C22	98.4 (3)
Mo-C11	199.1 (5)	C21-Co-C23	97.4 (3)
Mo-C12	229 (1)	C22-Co-C23	104.2 (3)
Mo-C13	231 (1)	Mo-C3-Co	83.0 (2)
Mo-C14	236 (1)	Co-C3-Co'	79.9 (2)
Co-C21	178 (1)	Mo-C3-C4	135.9 (4)
Co-C22	178 (1)	Co-C3-C4	127.9 (4)
Co-C23	180 (1)		
C3-C4	149 (1)		

recht symmetrische Form. Intramolekulare Abstände und Winkel bewegen sich im Erwartungsrahmen, wie der Vergleich mit den verwandten Strukturen von **16**¹⁹⁾, **17**²⁰⁾ und **18**²¹⁾ zeigt. So liegen die Co-Co-Bindungslängen in Methylidin-tricobalt-Clustern stets bei etwa 248 pm^{2,19)}, während die Mo-Co-Abstände in **17** (274 pm) und **18** (275 pm) etwas länger sind als hier. Auch die Bindungen zum apikalen C-Atom zeigen die erwartete Länge für entsprechende Co-C²⁾ bzw. Mo-C-Bindungen²²⁾.

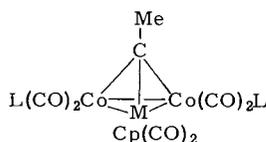
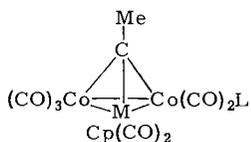


Der Vergleich mit den Clustern **16**–**18** macht auch auf einige molekulare Besonderheiten von **10c** aufmerksam. Eine davon ist die schiefe Lage der Phenylgruppe, die in Abb. 2 deutlich wird. Sie ist vermutlich sowohl auf die Ligandenhäufung am Molybdän als auch auf die schiefe Anordnung des apikalen C-Atoms (wegen der verschiedenen M-C3-Bindungen) zurückzuführen. Die Phenylgruppe in **16** ist gerade umgekehrt auf das CO-freie Cobaltatom zu geneigt. Für eine Ligandenhäufung am Molybdänatom spricht auch die schiefe Lage des Cyclopentadienylliganden (ungleiche Mo-C-Abstände). Schließlich ist die Anordnung der drei terminalen Liganden des Molybdäns in **10c** gerade umgekehrt wie in **18**, wo die Cyclopentadienylgruppe auf der Seite des apikalen Schwefelatoms und die zwei CO-Gruppen auf der gegenüberliegenden Seite des Metalldreiecks stehen. Letzteres wird wohl in **10c** durch die raumerfüllende Phenylgruppe unmöglich gemacht, die die insgesamt recht dichte Ligandenpackung vervollständigt.

Substitutionsreaktionen der Hetero-Cluster

Für die Cluster **9**–**11** erwartet man eine herabgesetzte Reaktivität gegenüber Donorliganden. Denn durch den Cyclopentadienylliganden am Molybdän ist die Elektronendichte im Cluster erhöht, und für CO-Substitutionen stehen erfahrungsgemäß nur noch die zwei Cobaltatome zur Verfügung. Es zeigte sich, daß mit einfachen Phosphanliganden jedoch noch an beiden Cobaltatomen je eine CO-Gruppe ersetzt werden kann. Der normalerweise maximale Substitutionsgrad mit je einem Donorliganden pro Metallatom der Methylidin-trimetall-Cluster⁴⁾ wird also auch hier erreicht. Die Substitutionsreaktionen wurden mit den am leichtesten zugänglichen Methylmethylidin-Clustern **9b**, **10b** und **11b** durchgeführt.

Mit Trimethylphosphan und Trimethylphosphit reagierte **10b** glatt und unter den üblichen Bedingungen zu den Mono- und Disubstitutionsprodukten **19a,b** und **21a,b**. Gleichermäßen gut zugänglich waren durch Umsetzung der Cluster **10b** und **11b** mit Dimethylphenylphosphan die ein- und zweifach substituierten Cluster **19c,d** und **21c,d**. Der Versuch, **11b** mit dem Organomolybdän-dimethylarsenid **3** zu substituieren und auf diesem Wege einen nochmaligen Metallaustausch einzuleiten, scheiterte dagegen. **3** zersetzte sich schneller, als es mit **11b** reagierte. Das stärker basische Organoeisen-dimethylarsenid Cp(CO)₂Fe – AsMe₂ (**31**, s. u.) erlaubte jedoch Umsetzungen mit **9b**–**11b** bei Raumtemperatur unter Monosubstitution zu den drei neuen Vierkernkomplexen **20**. Die Substitutionsprodukte **19** und **21** sind dunkelgrün und mäßig gut löslich, die Vierkernkomplexe **20** dunkelbraun und schwerlöslich in organischen Lösungsmitteln.



	M	L
19a	Mo	P(OMe) ₃
b	Mo	PMe ₃
c	Mo	PMe ₂ Ph
d	W	PMe ₂ Ph
20a	Cr	AsMe ₂ -FeCp(CO) ₂
b	Mo	AsMe ₂ -FeCp(CO) ₂
c	W	AsMe ₂ -FeCp(CO) ₂

	M	L
21a	Mo	P(OMe) ₃
b	Mo	PMe ₃
c	Mo	PMe ₂ Ph
d	W	PMe ₂ Ph

Die CO-Valenzschwingungen (Tab. 6) und ¹H-NMR-Signale (Tab. 7) der Substitutionsprodukte liegen weitgehend normal. Durch den Elektronenreichtum der Cluster rutschen die zwei CO-Absorptionen der MCp(CO)₂-Einheiten bis in den Bereich verbrückender CO-Gruppen ab. Die Tatsache, daß die Cyclopentadienyl-NMR-Signale keine Aufspaltung durch Kopplung zu den P-Atomen zeigen, entspricht der angenommenen Bindung der Phosphanliganden an die Cobaltatome.

Tab. 6. IR-Daten der Substitutionsprodukte **19** – **21** (KBr, cm^{-1})

Komplex	ν_{CO}								
<u>19a</u>	2047m	1994Sch	1983sst	1970Sch	1935ss	1923s	1855ss		
<u>21a</u>	2023st	1974sst	1961st	1938s	1882s	1867m	1824Sch	1814s	
<u>19b</u>	2048st	1994sst	1981Sch	1966m	1959m	1905s	1895Sch	1829s	1821Sch
<u>21b</u>		2010st	1968Sch	1962sst	1944m	1849s	1798S		
<u>19c</u>	2039st	1996sst	1977st	1952m	1903m	1833m			
<u>21c</u>		2013st	2008st	1955sst	1847m	1777m			
<u>19d</u>	2038st	1992sst	1975st	1948m	1898m	1829m			
<u>21d</u>		2011st	2005st	1954sst	1842m	1770m			
<u>20a</u>	2047m	2025m	1988sst		1963st	1959st	1950s	1861m	1790m
<u>20b</u>	2041m	2022m	1988sst	1979Sch	1963Sch	1956st	1945s	1883m	1806m
<u>20c</u>	2038m	2019st	1987sst	1974sst	1963s	1955s	1940m	1881m	1822m

Tab. 7. NMR-Daten der Substitutionsprodukte **19** – **21** (Benzol, int. TMS, ppm, Hz)

Komplex	$\delta(\text{R-P})^{\text{a}}$	J bzw. N	$\delta(\text{Me-C})^{\text{a}}$	$^4J_{\text{P-H}}$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{As-Me})$	$\delta(\text{Cp-Fe})$
<u>19a</u>	3.25(d)	11.2	3.85	–	4.81	–	–
<u>21a</u>	3.33(pt)	11.0	4.07	–	5.09	–	–
<u>19b</u>	0.85(d)	9.2	3.44(d)	1.3	4.75	–	–
<u>21b</u>	0.99(pt)	8.0	3.63(t)	1.7	4.90	–	–
<u>19c</u>	1.24(d)	8.7	3.47(d)	1.0	4.66	–	–
<u>21c</u>	1.30(pt)	7.3	3.52		4.58	–	–
	1.37(pt)	7.3					
<u>19d</u>	1.25(d)	8.7	3.59(d)	0.9	4.61	–	–
<u>21d</u>	1.32(pt)	7.9	3.59		4.52	–	–
	1.39(pt)	7.9				–	–
<u>20a</u>	–	–	3.64	–	4.44	1.02	4.23
	–	–		–		1.37	
<u>20b</u>	–	–	3.56	–	4.86	1.18	4.29
						1.43	
<u>20c</u>	–	–	3.58	–	4.76	1.20	4.24
						1.45	

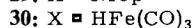
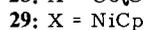
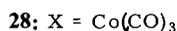
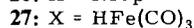
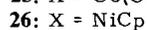
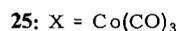
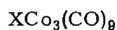
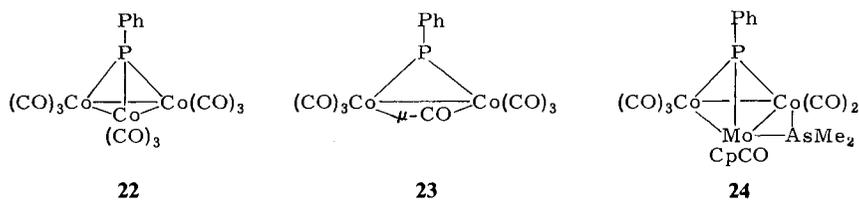
a) d = Dublett, t = Triplett, pt = Pseudotriplett.

Auffallendstes Merkmal in den NMR-Spektren der Komplexe **21c, d** und **20a – c** ist die Verdoppelung der PCH_3 - und AsCH_3 -Signale. Sie beweist die Chiralität dieser Verbindungen und damit indirekt aller Komplexe **19 – 21**, von denen die Vertreter **21** eine *meso*-Form darstellen. Die zugrundeliegenden Cluster **9 – 11** sind prochiral. Durch Substitution an mindestens einem Cobaltatom werden sie chiral. Um die Chiralität

sichtbar zu machen, bedarf es dann diastereotoper Gruppen in den Liganden. Diese liegen in den AsMe_2 -Einheiten von **20a–c** und in den PMe_2 -Einheiten von **19c,d** und **21c,d** vor. Unerwarteterweise zeigen die monosubstituierten Derivate **19c** und **d** die Signalaufspaltung nicht. Es liegt nahe, die chiralen Verbindungen wie **19** mit Hilfe geeigneter Liganden in Form von Diastereomeren zu gewinnen und so in die optischen Antipoden zu zerlegen. Nach unseren bisherigen Erfahrungen wird dies jedoch durch die Labilität der Donorliganden und dadurch bedingte Umwandlungsreaktionen⁴⁾ erschwert.

Versuche zum Metallaustausch an anderen Clustern

Die erfolgreich verlaufenen Metallaustauschreaktionen an den Clustern **1** gaben Anlaß zu dem Versuch, diesen Austausch mit Hilfe der Organometall-dimethylarsenide **2–4** auch an anderen tetraedrischen Clustern mit XCo_3 -Gerüsten durchzuführen. Als erster derartiger Cluster kam **22** zum Einsatz, dessen Vorteil es ist, daß er mit der PPh-Einheit auch über einen verbrückenden Hauptgruppenelement-Baustein verfügt, dessen Nachteil es ist, daß er ein ungepaartes Elektron besitzt und deshalb sehr reaktiv ist. Seine unter Erwärmen durchgeführte Umsetzung mit dem Molybdän-arsenid **3** führte dementsprechend zu einem Substanzgemisch. Dessen wichtigste Bestandteile waren der Zweikernkomplex **23**²³⁾, ein Zersetzungsprodukt von **22**, und der neue Cluster **24**. Die Bildung von **24** verlangt den Verbrauch von zwei Äquivalenten **3**. Das dabei übrigbleibende zweite Molybdänfragment fand sich in Form von **14** wieder. Triebkraft für den zusätzlichen Einbau der Dimethylarsenido-Brücke in **24** wird wohl das Bestreben des Moleküls sein, eine geradzahlige Elektronenbilanz zu erhalten.



War so bei dem Trimetall-Cluster **22** der Metallaustausch, wenn auch in modifizierter Form, erfolgreich, so gelang bei den Tetrametall-Clustern **25**, **26** und **27** nur noch die Addition des Organometall-dimethylarsenids **3**. Stöchiometrische Umsetzungen dieser Cluster mit **3** bei Raumtemperatur lieferten die Vierkernkomplexe **28**, **29** und **30** mit 48–62% Ausbeute. Bei der Thermolyse dieser Verbindungen zeigte sich ihre geringe Stabilität darin, daß in allen drei Fällen Zersetzung unter Niederschlagsbildung zu beobachten war. Bei der chromatographischen Auftrennung der Reaktionsgemische wurden stets mehrere Fraktionen erhalten, deren Substanzgehalt zumeist jedoch so ge-

ring war, daß er nur für eine spektroskopische Analyse ausreichte. Die banden- bzw. signalreichen Spektren lieferten keine Hinweise auf das Entstehen der gewünschten Metallaustausch-Produkte.

Die IR- und NMR-Daten (Tab. 8) der neuen Drei- und Vierkernkomplexe sind in Einklang mit den angegebenen Konstitutionen. Für **24** bevorzugen wir jetzt²⁴⁾ die angegebene Molekülstruktur mit der AsMe_2 -Brücke über der Mo – Co-Bindung, weil dies der Struktur des entsprechenden $\mu_3\text{-S-CO}_2\text{Mo}$ -Clusters entspricht, die kristallographisch gesichert ist²¹⁾. Die zwei AsMe_2 -NMR-Signale von **24** entsprechen der verschiedenen chemischen Umgebung beider Methylgruppen. Die sehr bandenreichen IR-Spektren von **28** – **30** ähneln nur entfernt denen der zugrundeliegenden Cluster **25** – **27**. Die drei bis vier jeweils sehr niedrig liegenden CO-Banden deuten jedoch an, daß die CO-verbrückte Struktur der Ausgangscluster in ihren Derivaten erhalten bleibt.

Tab. 8. IR- (Cyclohexan) und NMR-Daten (Benzol, int. TMS) von **24** und **28** – **30**

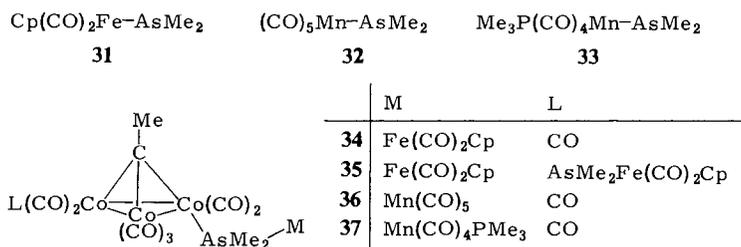
Komplex	$\nu(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{Cp})$
<u>24</u>	2051 st 2043 Sch 1998 sst 1977 m 1966 s	1.28	4.44
	1952 Sch 1920 m	1.52	
<u>28</u>	2082 st 2039 sst 2025 Sch 2002 s 1971 m	1.28	4.68
	1948 st 1878 ss 1855 m 1847 m 1820 m		
<u>29</u>	2055 m 2027 sst 2000 m 1980 s 1969 st	1.28	4.54
	1947 st 1866 ss 1839 m(b) 1813 m(b)		4.75
<u>30</u>	2080 m 2037 sst 2000 st 1964 m 1939 m	1.15	4.59
	1883 ss 1859 s 1837 s		

Falls bei der Thermolyse der Vierkernkomplexe **28** – **30** Metallaustausch eintritt, wird dieser durch Neben- bzw. Folgereaktionen bedeutungslos. Die Ursache dafür könnte einerseits in der größeren Labilität der Cluster **25** – **27** liegen, denen der stabilisierende μ_3 -Ligand fehlt. Andererseits könnten aber auch die Metallaustausch-Reagenzien, die Organometall-dimethylarsenide, an der zu brechenden As – M-Bindung für diese Fälle zu inert sein. Falls der Einsatz anderer Reagenzien hier erfolgreich wäre, wäre indirekt mit Erkenntnissen über den Metallaustausch zu rechnen. Dies war einer der Gründe für die in der nachstehenden Publikation beschriebenen Untersuchungen¹⁷⁾.

Versuche zum Metallaustausch mit anderen Organometall-dimethylarseniden

Gegenüber den Organometall-dimethylarseniden **2** – **4** sind die analogen Verbindungen **31** – **33** umständlicher zu gewinnen und im Falle von **32** und **33** auch thermisch empfindlicher^{9,10)}. In der Hoffnung, weitere Hetero-Cluster zu erhalten, wurden auch

sie mit dem Ethylidin-tricobalt-Cluster **1b** umgesetzt. Mit **31** trat bei Raumtemperatur Monosubstitution zu **34** ein, und beim Erwärmen konnte auch eine zweite Einheit zu **35** eingeführt werden. Beide Reaktionen verliefen in guten Ausbeuten zu recht stabilen Produkten. Im Gegensatz dazu ließ sich mit **32**, das sich bereits bei tiefen Temperaturen zersetzt, bei -30°C nur ganz geringfügige Umwandlung zu **36** erzielen. **33** dagegen, das thermisch viel stabiler ist als **32**, setzte sich wieder in guter Ausbeute zu **37** um. **37** fiel zunächst als *cis*-Isomeres (bezügl. der Stellung von P und As am Manganatom) an, welches sich beim Erwärmen in das *trans*-Isomere umwandelte, wie es auch bei anderen Derivaten von **33** beobachtet wurde²⁵⁾. Die beiden Isomeren konnten chromatographisch getrennt werden. Die Komplexe **34**–**37** sind rot, mäßig gut löslich und luftstabil.



Die rote Farbe der Verbindungen läßt auf CO-verbrückte Strukturen schließen^{11,26)}. Dies wird durch die IR-Spektren (Tab. 9) bestätigt. Da CO-Verbrückung in Methylidin-tricobalt-Clustern durch hohe Elektronendichte hervorgerufen wird, bestätigt sich hier die Beobachtung, daß die Organometall-dimethylarsenide **31**–**33** stärker basisch sind als ihre Analoga **2**–**4**. Die relativ hohe Lage der CCH_3 -Resonanz in den NMR-Spektren von **34**–**37** (Tab. 9) ist damit in Übereinstimmung.

Tab. 9. IR- (Cyclohexan, cm^{-1}) und NMR-Daten (Benzol, int. TMS, ppm) der Komplexe **34**–**37**

Komplex	ν_{CO}				$\delta(\text{PMe})$	$\delta(\text{AsMe})$	$\delta(\text{Me})$	$\delta(\text{Cp})$
<u>34</u>	2060m	2030sst	2021st	2002sst		1.34	2.38	4.14
	1968m	1978st	1892s	1869m				
	1846m							
<u>35</u>	2032m	2016st	1980st	1972st		1.53	2.39	4.33
	1963Sch	1865ss(b)	1830s(b)	1810s(b)				
<u>36</u>	2105s	2062m	2051ss	2032sst		1.24	2.35	
	2021sst	2010st	2003st	1994m				
	1972ss(b)	1894ss(b)	1868s(b)	1840ss				
<i>cis</i> - <u>37</u>	2075s	2061m	2033sst	2011sst	0.86	1.11	2.25	
	2007Sch	1997m	1984st	1973st	(d, 9.0Hz)			
	1896ss(b)	1872s(b)	1848s					
<i>trans</i> - <u>37</u>	2072ss	2059m	2030st	2015m	0.56	1.55	2.60	
	2003sst	1996Sch	1973st	1966st	(d, 9.0 Hz)			
	1891ss(b)	1869s(b)	1845s(b)					

Die Thermolyse der Vierkernkomplexe **34**–**37** ergab aber wieder keine Hinweise auf einen Metallaustausch. **34** und **35** waren bei 60°C stabil, bei 80°C trat vollständige Zersetzung ein. Aus **36** wurde beim Erhitzen nicht **12**, sondern das vergleichbar stabile $[(\text{CO})_4\text{Mn} - \text{AsMe}_2]_x$ ²⁷⁾ herausgebrochen, wobei sich der Ausgangscluster **1b** zurückbildete. Und aus **37** bildete sich in analoger Weise durch PMe_3 -Übertragung der Komplex $\text{MeCCo}_3(\text{CO})_8\text{PMe}_3$ ⁴⁾ als Derivat von **1b**. Die negativen Ergebnisse dieser Metallaustausch-Versuche sind mit der oben erwähnten Hypothese zum Austausch-Mechanismus im Einklang, die verlangt, daß die As–M-Bindung in den Vierkernkomplexen leichter brechen muß als die Co–As-Bindung. Nun ist aus elektrochemischen Untersuchungen bekannt¹⁵⁾, daß die As–Fe-Bindung in Derivaten von **31** schwerer bricht als die As–M-Bindung (M = Cr, Mo, W) von **2**–**4**. Und die leichte Bildung von $[(\text{CO})_4\text{Mn} - \text{AsMe}_2]_x$ ²⁷⁾ ist auch die Ursache der Instabilität von **32** und **33**. Aus diesem Grunde zerfallen die Vierkernkomplexe **34**–**37** unter Abspaltung der „Liganden“ **31**–**33**, bevor aus letzteren die radikalischen Organometall-Bruchstücke zum Metallaustausch bereitstehen.

Die Kombination der Tricobalt-Cluster **1** mit den Organometall-dimethylarseniden **2**–**4** stellt somit eine besonders günstige Situation für den Metallaustausch dar. Wie wir inzwischen wissen, ist diese Situation auf andere XM_3 -Cluster übertragbar (X = S, Se, PR, AsR; M = Mo, W, Fe, Ru, Co, Ni)²⁸⁾. Andere Organometall-dimethylarsenide mit der Fähigkeit zum Metallaustausch kennen wir noch nicht. An ihrer Stelle fanden sich andere Reagenzien für diesen Zweck, über die in der folgenden Arbeit¹⁷⁾ berichtet wird.

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, Herrn Prof. Dr. H. Nöth, München, für die ¹⁹F-NMR-Spektren und dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* für Rechenzeit. Herr B. Wilenberg half bei den präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die experimentellen Techniken waren wie beschrieben²⁵⁾. Alle Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Darstellung der Vierkernkomplexe 5–7

Die quantitativen Daten dieser Synthesen sind in Tab. 10 zusammengefaßt. Die systematischen Namen und die Analysendaten sind in den Tabellen 11 (**5**), 12 (**6**) und 13 (**7**) angegeben. Zu den Umsetzungen wurden jeweils gesättigte Lösungen (Hexan) des entsprechenden Clusters **1** und des Organometall-dimethylarsenids vereinigt. Nach Ablauf der Reaktion (IR-Kontrolle) wurde filtriert, der Rückstand mit wenig Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Filtrat wurde i. Vak. auf die Hälfte eingeeengt und auf –30°C abgekühlt. Hierbei fiel weiteres Substitutionsprodukt an. Zu den Thermolyse-Versuchen (s. u.) wurden die so erhaltenen Cluster **5**–**7** ohne weitere Reinigung eingesetzt; zur analytischen Charakterisierung wurde aus Hexan/Benzol (1 : 1) umkristallisiert.

Tab. 10. Darstellung der Vierkernkomplexe 5–7

Komplex	Ausgangscluster		Reaktand		Reaktionszeit [d]	Temp. [°C]	Ausbeute	
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]			[g]	[%]
<u>5a</u>	<u>1a</u>	0.45 1.02	<u>2</u>	0.25 1.12	7	25	0.46	63
<u>5b</u>	<u>1b</u>	1.45 3.19	<u>2</u>	0.96 3.19	7	25	1.57	67
<u>5c</u>	<u>1c</u>	0.55 1.06	<u>2</u>	0.42 1.88	5	40	0.43	51
<u>5d</u>	<u>1d</u>	0.61 1.15	<u>2</u>	0.35 1.16	7	25	0.78	84
<u>5e</u>	<u>1e</u>	1.35 2.94	<u>2</u>	0.90 2.94	3	25	1.49	69
<u>6a</u>	<u>1a</u>	0.47 1.10	<u>3</u>	0.38 1.10	7	25	0.55	65
<u>6b</u>	<u>1b</u>	1.60 3.60	<u>3</u>	1.30 3.70	7	25	2.01	71
<u>6c</u>	<u>1c</u>	2.75 5.30	<u>3</u>	1.91 5.50	7	25	2.35	53
<u>6d</u>	<u>1d</u>	0.73 1.37	<u>3</u>	0.48 1.37	7	25	0.63	54
<u>6e</u>	<u>1e</u>	1.01 2.17	<u>3</u>	0.86 2.29	4	25	1.24	73
<u>7a</u>	<u>1a</u>	1.41 3.20	<u>4</u>	1.20 3.30	7	25	1.55	57
<u>7b</u>	<u>1b</u>	2.28 5.00	<u>4</u>	2.54 5.80	7	25	3.20	74
<u>7c</u>	<u>1c</u>	3.00 5.80	<u>4</u>	2.82 6.44	6	25	4.22	78
<u>7d</u>	<u>1d</u>	0.86 1.62	<u>4</u>	0.71 1.62	5	25	0.57	37
<u>7e</u>	<u>1e</u>	1.09 2.37	<u>4</u>	1.04 2.37	3	25	1.71	67

Tab. 11. Charakterisierung der Vierkernkomplexe 5

	Name ^{a)} -μ ₃ -...	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	Co
5a	-methylidin-	rot- braun	105	C ₁₉ H ₁₂ AsCo ₃ CrO ₁₁ (720.0)	Ber. 31.70 Gef. 32.06	1.68 1.79	24.56 24.87
5b	-ethylidin-	rot	114	C ₂₀ H ₁₄ AsCo ₃ CrO ₁₁ (734.0)	Ber. 32.73 Gef. 32.32	1.92 1.78	24.09 23.64
5c	-(phenylmethylidin)-	braun	117 (Zers.)	C ₂₅ H ₁₆ AsCo ₃ CrO ₁₁ (796.1)	Ber. 37.72 Gef. 37.59	2.03 2.05	22.21 22.45
5d	-(4-methylphenyl- methylidin)-	braun	115 (Zers.)	C ₂₆ H ₁₈ AsCo ₃ CrO ₁₁ (810.1)	Ber. 38.55 Gef. 38.41	2.24 2.35	21.82 21.94
5e	-(fluormethylidin)-	schwarz	82	C ₁₉ H ₁₁ AsCo ₃ CrFO ₁₁ (738.0)	Ber. 30.92 Gef. 30.77	1.50 1.36	23.96 23.61

a) Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-[octacarbonyl-μ₃-...-triangulo-tricobalt-(3Co-Co)]chrom.

*μ*₆-Ethanhexayl-μ-(tetramethyldiarsan)-bis[octacarbonyl-triangulo-tricobalt(3Co-Co)] (**8**)

a) Durch Umsetzung von **1f** mit **3**: 1.1 g (2.3 mmol) **1f** und 0.80 g (2.3 mmol) **3** in 50 ml Hexan wurden 2 h bei 30°C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung filtriert und der Rückstand mit 3 × 2 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde über eine 2 × 60-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Dies lieferte nach einer violetten Fraktion (**1f**, Hexan) mit Hexan/Benzol (1:2) als zweite Fraktion **8** (braungrün). Umkristallisation der 1. Fraktion aus Hexan ergab 0.52 g (47%) **1f**, Umkristallisation der 2. Fraktion aus Hexan 0.11 g (10%) **8** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 139°C (Zers.).

C₂₂H₁₂As₂Co₆O₁₆ (1035.7) Ber. C 25.48 H 1.16 Co 34.17
Gef. C 25.51 H 1.09 Co 34.05 Molmasse 1036 (FD-MS)

Tab. 12. Charakterisierung der Vierkernkomplexe 6

	Name ^{a)} -μ ₃ -...	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	Co
6a	-methylidin-	braun- rot	112	C ₁₉ H ₁₂ AsCo ₃ MoO ₁₁ (764.0)	Ber. 29.87 Gef. 30.18	1.58 1.65	23.14 22.83
6b	-ethylidin-	braun- rot	120	C ₂₀ H ₁₄ AsCo ₃ MoO ₁₁ (778.0)	Ber. 30.88 Gef. 31.14	1.81 1.73	22.73 22.95
6c	-(phenylmethylidin)-	braun	123 (Zers.)	C ₂₅ H ₁₆ AsCo ₃ MoO ₁₁ (840.1)	Ber. 35.74 Gef. 35.99	1.92 1.80	21.05 20.53
6d	-(4-methylphenyl- methylidin)-	braun	125 (Zers.)	C ₂₆ H ₁₈ AsCo ₃ MoO ₁₁ (854.1)	Ber. 36.56 Gef. 36.67	2.12 2.48	20.70 20.74
6e	-(fluormethylidin)-	schwarz	93	C ₁₉ H ₁₁ AsCo ₃ FMoO ₁₁ (782.0)	Ber. 29.18 Gef. 29.59	1.42 1.63	22.61 22.27

a) Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-[octacarbonyl-μ₃-...-triangulo-tricobalt-(3Co-Co)]molybdän.

Tab. 13. Charakterisierung der Vierkernkomplexe 7

	Name ^{a)} -μ ₃ -...	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	Co
7a	-methylidin-	rot	118	C ₁₉ H ₁₂ AsCo ₃ O ₁₁ W (851.9)	Ber. 26.79 Gef. 27.08	1.42 1.39	20.75 20.17
7b	-ethylidin-	braun- rot	127	C ₂₀ H ₁₄ AsCo ₃ O ₁₁ W (865.9)	Ber. 27.74 Gef. 27.58	1.63 1.57	20.42 20.23
7c	-(phenylmethylidin)-	schwarz- braun	131 (Zers.)	C ₂₅ H ₁₆ AsCo ₃ O ₁₁ W (928.0)	Ber. 32.36 Gef. 31.82	1.74 1.56	19.05 19.42
7d	-(4-methylphenyl- methylidin)-	dunkel- braun	129 (Zers.)	C ₂₆ H ₁₈ AsCo ₃ O ₁₁ W (942.0)	Ber. 33.15 Gef. 33.63	1.93 1.90	18.77 18.83
7e	-(fluormethylidin)-	schwarz	104	C ₁₉ H ₁₁ AsCo ₃ FO ₁₁ W (869.9)	Ber. 26.24 Gef. 26.54	1.27 1.14	20.33 20.11

a) Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-[octacarbonyl-μ₃-...-triangulo-tricobalt-(3Co-Co)]wolfram.

b) Durch Umsetzung von **1f** mit **4**: 0.69 g (1.44 mmol) **1f** und 0.63 g (1.44 mmol) **4** in 30 ml Cyclohexan wurden 2 h bei 45 °C gerührt. Nach Filtrieren und Waschen des Rückstandes mit 3 × 2 ml Benzol wurde das Filtrat i. Vak. auf ca. 4 ml eingeeengt, mit 4 ml Hexan versetzt und dann auf -30 °C abgekühlt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, mit 4 × 2 ml CS₂ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Dies ergab 0.21 g (28%) **8**.

Darstellung der Cluster 9, 10 und 11: Die quantitativen Daten der Thermolyse-Reaktionen sind in Tab. 14 aufgeführt. Namen, Schmelzpunkte und analytische Daten sind in den Tabellen 15 (9), 16 (10) und 17 (11) enthalten. Zu den Reaktionen wurde der entsprechende Cluster 5, 6 bzw. 7 mit der angegebenen Menge Cyclohexan versetzt und bei der angegebenen Temperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde jeweils IR-spektroskopisch verfolgt. Nach Reaktionsende wurde filtriert und der Rückstand (**12**) mit 5 × 2 ml Cyclohexan gewaschen. Anschließend wurde das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Hexan aufgenommen und über eine 2 × 60 cm Kieselgelsäule chromatographiert. Mit Hexan als Laufmittel fiel hierbei als 1. Fraktion der jeweilige unsubstituierte Cluster **1** an (5 – 25%). Mit Hexan/Benzol (4:1) wurde als zweite Fraktion (grün-braungrün) der entsprechende Hetero-Cluster **9, 10** bzw. **11** erhalten, der aus wenig Hexan umkristallisiert wurde.

Tab. 14. Darstellung der Hetero-Cluster 9–11

Komplex	Ausgangscluster		Cyclohexan [ml]	Reaktions-		Bemerkung	Ausbeute		
	[g]	[mmol]		zeit, [d]	Temp., [°C]		[g]	[%]	
<u>9a</u>	<u>5a</u>	2,88	4,00	50	6	40	A	0,85	45
<u>9b</u>	<u>5b</u>	0,95	1,29	40	5	45	A	0,13	21
<u>9c</u>	<u>5c</u>	0,86	1,08	50	7	40	A	0,10	17
<u>9d</u>	<u>5d</u>	0,76	0,94	30	8	40		0,09	17
<u>9e</u>	<u>5e</u>	1,73	2,34	40	2	40		0,30	26
<u>10a</u>	<u>6a</u>	4,74	6,20	60	6	50	B	1,52	48
<u>10b</u>	<u>6b</u>	2,34	3,10	50	8	40		1,24	75
<u>10c</u>	<u>6c</u>	0,62	0,74	60	6	60	B	0,14	32
<u>10d</u>	<u>6d</u>	0,62	0,73	30	8	55	B	0,12	27
<u>10e</u>	<u>6e</u>	0,80	1,02	40	2	50		0,45	83
<u>11a</u>	<u>7a</u>	5,45	6,40	60	6	50		2,33	60
<u>11b</u>	<u>7b</u>	2,49	2,69	50	6	60	C	1,16	70
<u>11c</u>	<u>7c</u>	1,17	1,26	30	5	60	C	0,24	28
<u>11d</u>	<u>7d</u>	0,90	0,96	30	7	60		0,17	26
<u>11e</u>	<u>7e</u>	1,44	1,66	40	2	60		0,47	46

Tab. 15. Charakterisierung der grünen Hetero-Cluster 9

	Name ^{a)} -μ ₃ -...	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	Co
9a	-methylidin-	129	C ₁₄ H ₆ Co ₂ CrO ₈ (472.1)	Ber. 35.62 Gef. 35.99	1.28 1.24	24.97 24.48
9b	-ethylidin-	155 (Zers.)	C ₁₅ H ₈ Co ₂ CrO ₈ (486.1)	Ber. 37.06 Gef. 37.15	1.66 1.48	24.25 24.71
9c	-(phenylmethylidin)-	137 (Zers.)	C ₂₀ H ₁₀ Co ₂ CrO ₈ (548.2)	Ber. 43.82 Gef. 43.90	1.84 1.63	21.50 21.34
9d	-(4-methylphenyl- methylidin)-	135	C ₂₁ H ₁₂ Co ₂ CrO ₈ (562.2)	Ber. 44.87 Gef. 44.84	2.15 1.89	20.97 20.23
9e	-(fluormethylidin)-	142	C ₁₄ H ₅ Co ₂ CrFO ₈ (490.1)	Ber. 34.31 Gef. 34.58	1.03 0.95	24.05 23.72

a) Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-μ₃-...-triangulo-bis(tricarbonylcobalt)chrom(Co-Co, 2Co-Cr).

Bemerkungen

A: Mit Hexan/Benzol (1:1) konnte als 3. Fraktion der Komplex **13** erhalten werden (10–30 mg).

B: Mit Hexan/Benzol (3:1) wurde als 3. Fraktion wenig **14** erhalten (20–30 mg).

C: Mit Hexan/Benzol (3:1) wurde als 3. Fraktion wenig **15** erhalten (20–30 mg).

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-[dicarbonyl(trimethylphosphit)cobalt]-μ₃-ethylidin-(tricarbonylcobalt)molybdän(Co-Co, 2Co-Mo) (**19a**): 0.50 g (0.94 mmol) **10b** wurden in 50 ml Hexan gelöst und mit 0.18 g (1.41 mmol) P(OMe)₃ versetzt. Nach 2 d wurde filtriert, der auf der

Tab. 16. Charakterisierung der schwarzgrünen Hetero-Cluster **10**

	Name ^{a)} - μ_3 -...	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	Co
10a	-methylidin-	143	C ₁₄ H ₆ Co ₂ MoO ₈ (516.0)	Ber. 32.59 Gef. 32.88	1.17 1.08	22.84 23.15
10b	-ethylidin-	200 (Zers.)	C ₁₅ H ₈ Co ₂ MoO ₈ (530.0)	Ber. 33.99 Gef. 33.93	1.52 1.23	22.24 22.67
10c	-(phenylmethylidin)-	165 (Zers.)	C ₂₀ H ₁₀ Co ₂ MoO ₈ (592.1)	Ber. 40.57 Gef. 40.62	1.70 1.48	19.91 19.90
10d	-(4-methylphenyl- methylidin)-	151	C ₂₁ H ₁₂ Co ₂ MoO ₈ (606.1)	Ber. 41.61 Gef. 40.91	2.00 1.71	19.45 20.57
10e	-(fluormethylidin)-	163 (Zers.)	C ₁₄ H ₅ Co ₂ FMoO ₈ (534.0)	Ber. 31.49 Gef. 31.55	0.94 0.68	22.07 21.84

^{a)} Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- μ_3 -...-*triangulo*-bis(tricarbonylcobalt)molybdän(Co-Co, 2Co-Mo).

Tab. 17. Charakterisierung der Hetero-Cluster **11**

	Name ^{a)} - μ_3 -...	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	Co
11a	-methylidin-	schwarz- grün	147	C ₁₄ H ₆ Co ₂ O ₈ W (603.9)	Ber. 27.84 Gef. 27.97	1.00 0.80	19.52 19.67
11b	-ethylidin-	schwarz- grün	205 (Zers.)	C ₁₅ H ₈ Co ₂ O ₈ W (617.9)	Ber. 29.16 Gef. 29.21	1.30 1.18	19.07 20.10
11c	-(phenylmethylidin)-	schwarz- grün	173	C ₂₀ H ₁₀ Co ₂ O ₈ W (680.0)	Ber. 35.33 Gef. 35.54	1.48 1.39	17.33 16.84
11d	-(4-methylphenyl- methylidin)-	schwarz- grün	169	C ₂₁ H ₁₂ Co ₂ O ₈ W (694.0)	Ber. 36.34 Gef. 36.24	1.74 1.45	16.98 17.34
11e	-(fluormethylidin)-	schwarz	172 (Zers.)	C ₁₄ H ₅ Co ₂ FO ₈ W (621.9)	Ber. 27.04 Gef. 27.39	0.81 0.70	18.95 19.21

^{a)} Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- μ_3 -...-*triangulo*-bis(tricarbonylcobalt)wolfram(Co-Co, 2Co-W).

Fritte verbliebene schwarze Rückstand mit 5 × 2 ml Hexan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 8 ml Hexan/Benzol (4:1) gelöst und über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule mit dem gleichen Gemisch chromatographiert. Dies lieferte nach einer grünen Fraktion (**10b**) als zweite Fraktion (mit Hexan/Benzol 1:1, grün) **19a**. Beide Fraktionen wurden aus wenig Hexan umkristallisiert. Dies ergab 90 mg (18%) **10b** bzw. 0.24 g (41%) **19a** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 86 °C. C₁₇H₁₇Co₂MoO₁₀P (626.1) Ber. C 32.61 H 2.74 Co 18.83 Gef. C 32.40 H 2.60 Co 18.27

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-bis[dicarbonyl(trimethylphosphit)cobalt]- μ_3 -ethylidin-molybdän(Co-Co, 2Co-Mo) (**21a**): Der bei der Darstellung von **19a** auf der Fritte verbliebene Rückstand wurde aus 10 ml Hexan/Toluol (1:1) umkristallisiert. Dies ergab 0.15 g (22%) **21a** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 79 °C.

C₁₉H₂₆Co₂MoO₁₂P₂ (722.2) Ber. C 31.60 H 3.63 Co 16.32 Gef. C 31.76 H 3.54 Co 16.85

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-[dicarbonyl(trimethylphosphan)cobalt]- μ_3 -ethylidin-tricarbonylcobalt)molybdän(Co-Co, 2Co-Mo) (**19b**): 0.40 g (0.75 mmol) **10b** wurden in 40 ml

Hexan gelöst und mit 10 ml einer 0.1 M PMe_3 -Lösung versetzt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der schwarze Rückstand in 15 ml Hexan/Benzol (7:3) gelöst und über eine $2 \times 60\text{-cm}$ -Kieselgelsäule mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch chromatographiert. Dies lieferte nach einer grünen Fraktion (**10b**) als zweite Fraktion (grün) **19b**. Umkristallisation der 1. Fraktion aus 5 ml Hexan ergab 50 mg (13%) **10b**; Umkristallisation der zweiten Fraktion aus Hexan/Benzol (4:1.5 ml) ergab 0.16 g (37%) **19b** in Form schwarzgrüner Kristalle vom Schmp. 159°C .

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{Co}_2\text{MoO}_7\text{P}$ (578.1) Ber. C 35.32 H 2.96 Co 20.39 Gef. C 35.19 H 2.90 Co 19.93

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-bis[dicarbonyl(trimethylphosphan)cobalt]- μ_3 -ethylidindimolybdän(Co-Co, 2Co-Mo) (21b): Bei der Darstellung von **19b** wurde bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung mit Hexan/Benzol (1:2) als 3. Fraktion (dunkelgrün) **21b** erhalten. Nach Umkristallisieren aus 8 ml Hexan/Benzol (1:1) Ausb. 0.13 g (28%), dunkelgrüne Nadeln vom Schmp. 126°C .

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{MoO}_6\text{P}_2$ (626.2) Ber. C 36.45 H 4.19 Co 18.82 Gef. C 36.20 H 4.10 Co 19.21

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]- μ_3 -ethylidin-(tricarbonylcobalt)molybdän(Co-Co, 2Co-Mo) (19c): 0.25 g (0.47 mmol) **10b** wurden in 30 ml Hexan gelöst und mit 4.7 ml einer 0.1 M PMe_2Ph -Lösung (Hexan) versetzt. Nach 12 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung filtriert und der grüne Rückstand auf der Fritte mit 5×2 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde über eine $2 \times 50\text{-cm}$ -Kieselgelsäule chromatographiert. Dies lieferte mit Hexan/Benzol (4:1) als 1. Fraktion **10b** (grün, 50 mg, 20%), mit Hexan/Benzol (1:1) als 2. Fraktion (grün) **19c**. Umkristallisation aus wenig Hexan ergab 30 mg (10%) **19c** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 130°C .

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Co}_2\text{MoO}_7\text{P}$ (640.2) Ber. C 41.28 H 2.99 Co 18.41 Gef. C 41.18 H 2.84 Co 18.73

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-bis[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]- μ_3 -ethylidinmolybdän(Co-Co, 2Co-Mo) (21c): Der bei der Darstellung von **19c** in Form eines grünen Pulvers angefallene Rückstand wurde aus 10 ml Hexan/Benzol (1:1) umkristallisiert: Ausb. 0.10 g (28%), kleine schwarzgrüne Kristalle, Schmp. 187°C .

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{MoO}_6\text{P}_2$ (750.3) Ber. C 46.42 H 4.03 Co 15.71 Gef. C 46.28 H 3.90 Co 15.61

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]- μ_3 -ethylidin-(tricarbonylcobalt)wolfram(Co-Co, 2Co-W) (19d): 0.12 g (0.19 mmol) **11b** wurden in 20 ml Hexan gelöst und mit 2 ml einer 0.1 M PMe_2Ph -Lösung (Hexan) versetzt. Nach 12 h wurde die Lösung filtriert, der Rückstand auf der Fritte mit 5×2 ml Hexan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Das Filtrat wurde über eine $2 \times 60\text{-cm}$ -Kieselgelsäule chromatographiert. Dies lieferte mit Hexan/Benzol (4:1) als 1. Fraktion **11b** (40 mg, 33%) und mit Benzol als zweite Fraktion (grün) **19d**, das aus 5 ml Hexan bei -30°C 15 mg (11%) schwarze Kristalle vom Schmp. 144°C ergab.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Co}_2\text{O}_7\text{PW}$ (728.1) Ber. C 36.29 H 2.63 Co 16.19 Gef. C 36.59 H 2.63 Co 15.84

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-bis[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]- μ_3 -ethylidin-wolfram(Co-Co, 2Co-W) (21d): Der bei der Darstellung von **19d** angefallene Rückstand wurde in 4 ml Benzol gelöst, die Lösung mit 4 ml Hexan versetzt und dann auf -30°C abgekühlt. Hierbei fielen 30 mg (19%) **21d** in Form schwarzgrüner Kristalle vom Schmp. 192°C an.

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{W}$ (838.2) Ber. C 41.55 H 3.61 Co 14.06 Gef. C 41.56 H 3.50 Co 14.23

Umsetzung von 11b mit 3: 0.20 g (0.36 mmol) **11b** und 0.16 g (0.46 mmol) **3** wurden in 20 ml Cyclohexan 5 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der rote Rückstand auf der Fritte mit 3×2 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. vom

Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit 15 ml Hexan gelöst und die Lösung auf -30°C abgekühlt. Es wurden so 0.16 g (80%) **11b** zurückerhalten. Der auf der Fritte verbliebene Rückstand konnte als **14** identifiziert werden (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum).

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-[dicarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]- μ -(dimethylarsenido)-cobalt]- μ_3 -ethylidin-(tricarbonscobalt)chrom(Co-Co, 2Co-Cr) (20a): 0.10 g (0.21 mmol) **9b** in 20 ml Hexan wurden mit 2 ml einer 0.1 M Hexan-Lösung von **31** versetzt und 12 h bei Raumtemp. belassen. Anschließend wurde filtriert und der dunkelbraune Rückstand mit 5×2 ml Hexan gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. Ausb. 70 mg (45%), feinkristallines Pulver, Schmp. 138°C (Zers.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{AsCo}_2\text{CrFeO}_9$ (740.0) Ber. C 37.33 H 2.59 Co 15.93 Gef. C 37.30 H 2.49 Co 15.68

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-[dicarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]- μ -(dimethylarsenido)-cobalt]- μ_3 -ethylidin-(tricarbonscobalt)molybdän(Co-Co, 2Co-Mo) (20b): Die Darstellung erfolgte wie die von **20a** mit 0.15 g (0.28 mmol) **10b** in 30 ml Hexan und 3 ml der 0.1 M Hexan-Lösung von **31**. Der auf der Fritte verbliebene Rückstand wurde aus 6 ml Hexan/Benzol (1:1) umkristallisiert. Ausb. 0.12 g (55%), schwarze glänzende Kristalle, Schmp. 147°C .

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{AsCo}_2\text{FeMoO}_9$ (784.0) Ber. C 35.24 H 2.44 Co 15.03 Gef. C 35.51 H 2.43 Co 14.96

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-[dicarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]- μ -(dimethylarsenido)-cobalt]- μ_3 -ethylidin-(tricarbonscobalt)wolfram(Co-Co, 2Co-W) (20c): Die Darstellung erfolgte analog zu **20a** mit 0.13 g (0.21 mmol) **11b** in 30 ml Hexan und 2 ml der 0.1 M Hexan-Lösung von **31**. Ausb. 0.13 g (71%), dunkelbraunes Pulver vom Schmp. 148°C (Zers.).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{AsCo}_2\text{FeO}_9\text{W}$ (871.9) Ber. C 31.68 H 2.20 Co 13.52 Gef. C 31.49 H 2.21 Co 13.87

Carbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-(dicarbonylcobalt)- μ -(dimethylarsenido)- μ_3 -(phenylphosphiniden)-(tricarbonscobalt)molybdän(Co-Co, 2Co-Mo) (24): 0.62 g (1.15 mmol) **22** und 0.56 g (1.60 mmol) **3** wurden in 50 ml Cyclohexan 7 d bei 50°C gerührt. Anschließend wurde filtriert und der braunrote Rückstand (**12** und **14**) mit 5×2 ml Hexan gewaschen. Das Filtrat wurde über eine 2.5×45 -cm-Kieselgelsäule mit Cyclohexan/Benzol (1:1) chromatographiert. Dies lieferte als erste Fraktion (rot) **23** (ca. 40 mg) und als zweite Fraktion (braun) **24**. Drei weitere Fraktionen konnten auf Grund der geringen Menge nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden:

3. Fraktion: braun, IR: 2055 m, 2019 sst, 1983 m, 1930 m, 1872 s, 1814 s cm^{-1} .

4. Fraktion: braun, IR: 2061 m, 2015 sst, 1993 sst, 1962 s, 1950 ss cm^{-1} .

5. Fraktion: braun, IR: 2058 m, 2024 st, 2020 sst, 2010 st, 1991 s, 1981 s, 1976 s, 1968 s, 1842 s, 1798 ss cm^{-1} .

Die zweite Fraktion wurde aus 20 ml Hexan umkristallisiert. Ausb. 50 mg (7%) **24**, dunkelbraunes Pulver vom Schmp. 138°C (Zers.).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{AsCo}_2\text{MoO}_6\text{P}$ (660.0) Ber. C 34.58 H 2.44 Co 17.86 O 14.54

Gef. C 34.60 H 2.32 Co 18.04 O 14.36 Molmasse 660 (EI-MS)

Tricarbons(cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-fundecacarbonyl-tetrahydro-tetracobalt-(6Co-Co)molybdän (28): 0.90 g (1.57 mmol) **25** und 0.70 g (2.00 mmol) **3** wurden in 80 ml Benzol 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wurde das Filtrat i. Vak. auf 20 ml eingengt und mit 20 ml Hexan versetzt. Nach 12 h bei -30°C wurde von den ausfallenden Kristallen abfiltriert. Die Kristalle wurden mit 3×2 ml Hexan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.68 g (48%), schwarze Kristalle, Schmp. 127°C .

$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{AsCo}_4\text{MoO}_{14}$ (893.9) Ber. C 28.22 H 1.24 Co 26.37 Gef. C 28.97 H 1.17 Co 25.98

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-[octacarbonyl-tetrahydro-(cyclopentadienyl)nickel]tricobalt(3 Co – Co, 3 Co – Ni)-Co }molybdän (**29**): 0.50 g (0.90 mmol) **26** und 0.40 g (1.14 mmol) **3** wurden in 50 ml Cyclohexan 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand zweimal aus 20 ml Hexan/Benzol (2:1) umkristallisiert. Ausb. 0.38 g (48%), schwarze Kristalle, Schmp. 122 °C.

$C_{23}H_{16}AsCo_3MoNiO_{11}$ (874.7) Ber. C 31.58 H 1.84 Co 20.21 Gef. C 31.51 H 1.57 Co 19.74

Tricarbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-[tricarbonylhydrido-tetrahydro-(octacarbonyl)tricobalt]eisen(3 Co – Co, 3 Co – Fe)-Co }molybdän (**30**): 1.92 g (3.37 mmol) **27** und 1.18 g (3.37 mmol) **3** wurden in 50 ml Benzol 4 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren wurde der auf der Fritte verbliebene Rückstand mit 3 × 2 ml Benzol gewaschen und anschließend aus 200 ml Toluol bei –50 °C umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert, mit 5 × 2 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.86 g (62%), schwarze Kristalle, Schmp. 155 °C.

$C_{21}H_{12}AsCo_3FeMoO_{14}$ (891.8) Ber. C 28.28 H 1.36 Co 19.82 Fe 6.26
Gef. C 28.02 H 1.15 Co 18.91 Fe 7.02

Thermolyse von 28: Die Lösung von 0.50 g (0.56 mmol) **28** in 50 ml Benzol wurde 5 h bei 60 °C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 40 ml Hexan/Benzol (1:1) aufgeschlämmt. Es wurde von dem dunkelbraunen Niederschlag von **28** und **12** (IR-Spektrum) abfiltriert und das Filtrat über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule mit Hexan/Benzol (1:1) chromatographiert. Es wurden in geringer Menge nacheinander eine dunkelbraune Fraktion von **28** und eine braune Fraktion mit IR-Banden bei 2073 m, 2029 sst, 2023 Sch, 2017 Sch, 1970 st (b), 1945 m, 1860 ss, 1845 m und 1820 cm⁻¹ s erhalten.

Thermolyse von 29: Die Lösung von 0.30 g (0.34 mmol) **29** in 30 ml Benzol wurde 2 h auf 60 °C erhitzt. Nach Filtrieren wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 30 ml Hexan aufgeschlämmt und filtriert, wobei ein Gemisch von **14** und [Cp(CO)₂Mo – AsMe₂]₂ (IR-Spektrum) als rotes Pulver hinterblieb. Die Hexan-Lösung wurde über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule chromatographiert, wobei folgende Fraktionen (jeweils maximal 10 mg) aufgefangen wurden: 1. (mit Hexan/Benzol 4:1) braun, IR-Banden bei 2058 s, 2009 sst, 1980 m, 1975 m, 1962 s, 1938 st, 1878 m, 1849 ss und 1827 cm⁻¹ m. 2. (mit Hexan/Benzol 4:1) grün, IR-Banden bei 2057 m, 2044 m, 2022 sst, 1998 st, 1990 s, 1973 s, 1944 ss, 1882 ss, 1839 m (b) und 1822 cm⁻¹ m (b). 3. (mit Hexan/Benzol 1:1) braun, **29**. 4. (mit Benzol) grün, IR-Banden bei 2057 s, 2042 st, 2026 sst, 2002 st, 1986 m, 1973 m, 1964 st, 1955 m, 1942 m, 1833 m (b) und 1810 cm⁻¹ m (b).

Thermolyse von 30: Die Lösung von 0.63 g (0.71 mmol) **30** in 50 ml Benzol wurde 12 h bei 60 °C gerührt. Es wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 20 ml Hexan/Benzol (9:1) gelöst und über eine 2 × 60-cm-Kieselgelsäule chromatographiert, wobei folgende Fraktionen erhalten wurden: 1. (mit Hexan/Benzol 9:1) braun, etwa 10 mg **25**; 2. (mit Hexan/Benzol 9:1) gelbrot, 0.13 g FeCo(CO)₇(μ-AsMe₂)⁸; 3. (mit Hexan/Benzol 3:1) braun, 0.12 g **17**.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-μ-(dimethylarsenido)-[octacarbonyl-μ₃-ethylidin-triangulo-tricobalt(3 Co – Co)]eisen (**34**): 1.14 g (2.50 mmol) **1b** wurden in 50 ml Cyclohexan gelöst und mit 0.71 g (2.50 mmol) **31** versetzt. Nach 4 h wurde die braunrote Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der dunkelrote Rückstand wurde in 20 ml Hexan/Benzol (1:1) gelöst und die Lösung auf –30 °C abgekühlt. Nach 2 d wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, mit 3 × 2 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet (1.14 g). Die Mutterlauge wurde i. Vak. auf die Hälfte eingengt und kaltgestellt. Dies ergab nochmals 0.19 g **34**. Gesamtausbe. 1.33 g (75%), dunkelrote Kristalle vom Zers.-P. 120 °C.

$C_{19}H_{14}AsCo_3FeO_{10}$ (709.9) Ber. C 32.15 H 1.99 Co 24.91 Gef. C 32.29 H 1.91 Co 24.14

Bis(μ -dimethylarsenido)-[heptacarbonyl- μ_3 -ethylidin-triangulo-tricobalt(3 Co – Co)]bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen] (**35**): 1.07 g (2.35 mmol) **1b** in 30 ml Cyclohexan wurden mit 1.40 g (4.96 mmol) **31** versetzt und 2 d bei 40°C belassen. Nach Abkühlen der Lösung wurde von den entstandenen Kristallen abfiltriert. Die auf der Fritte verbliebenen Kristalle wurden aus 40 ml Hexan/Benzol (1:1) umkristallisiert. Das Filtrat der Reaktionslösung wurde i. Vak. auf die Hälfte eingengt, mit der gleichen Menge Hexan versetzt und auf –30°C abgekühlt. Hierbei kristallisierte weiteres **35** aus. Gesamtausbe. 1.74 g (77%), kupferfarbene Kristalle vom Schmp. 140°C. $C_{27}H_{25}As_2Co_3Fe_2O_{11}$ (963.8) Ber. C 33.65 H 2.61 Co 18.34 Gef. C 33.94 H 2.55 Co 18.68

Pentacarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[octacarbonyl- μ_3 -ethylidin-triangulo-tricobalt(3 Co – Co)]mangan (**36**): 0.71 g (2.37 mmol) **32** in 65 ml Hexan wurden bei –50°C langsam mit 1.10 g (2.41 mmol) **1b** in 25 ml Hexan versetzt. Anschließend wurde 5 d bei –30°C gerührt, danach 3 d bei 0°C. Nach Filtrieren wurde das Filtrat über eine 2 × 60-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Mit Hexan wurden als erste violette Fraktion 0.67 g (61%) **1b** zurückgewonnen, danach als gelbe Fraktion etwa 0.01 g $Mn_2(CO)_{10}$. Hexan/Benzol (4:1) eluierte als dritte Fraktion (braun) 8 mg (0.5%) **36**. Zur Reingewinnung wurden die Ausbeuten von drei Ansätzen vereinigt und aus Hexan umkristallisiert, wobei **36** in Form roter Kristalle vom Schmp. 96°C anfiel.

$C_{17}H_9AsCo_3MnO_{13}$ (727.9) Ber. C 28.05 H 1.25 Co 24.29 Gef. C 27.94 H 1.03 Co 23.78

cis-Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[octacarbonyl- μ_3 -ethylidin-triangulo-tricobalt(3 Co – Co)](trimethylphosphan)mangan (*cis-37*): 0.96 g (2.11 mmol) **1b** in 40 ml Hexan wurden zu 0.73 g (2.10 mmol) **33** gegeben. Nach 20 h bei Raumtemp. wurden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert, mit 3 × 2 ml Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das rotbraune Filtrat wurde i. Vak. auf die Hälfte eingengt und bei –30°C der Kristallisation überlassen. Insgesamt wurden so 1.25 g (77%) *cis-37* in Form roter Kristalle vom Schmp. 102°C (Zers.) erhalten.

$C_{19}H_{18}AsCo_3MnO_{12}P$ (776.0) Ber. C 29.41 H 2.34 Co 22.78

cis: Gef. C 29.55 H 2.15 Co 22.43

trans: Gef. C 29.43 H 2.21 Co 23.10

trans-Tetracarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[octacarbonyl- μ_3 -ethylidin-triangulo-tricobalt(3 Co – Co)](trimethylphosphan)mangan (*trans-37*): 60 mg (0.080 mmol) *cis-37* in 0.5 ml Benzol wurden im NMR-Röhrchen 1 h auf 40°C erwärmt. Die Lösung wurde dann über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule mit Hexan/Benzol (2:1) chromatographiert. Dies lieferte nach einer braunen Fraktion (*cis-37*, 0.010 g, 17%) als zweite Fraktion (braun) *trans-37*, aus 10 ml Hexan 0.030 g (50%) rote Nadeln vom Schmp. 107°C (Zers.).

Thermolyse von 34 und 35: Jeweils 30 mg (0.04 mmol) **34** bzw. (0.03 mmol) **35** in 5 ml Cyclohexan wurden im geschlossenen Kolben 11 d auf 60°C erwärmt. Während dieser Zeit war in den IR-Spektren der Lösungen keine Veränderung feststellbar. Eintägiges Erhitzen i. Vak. auf 80°C führte dagegen zur Zersetzung der Komplexe.

Thermolyse von 36: 40 mg (0.05 mmol) **36** wurden in Benzol im NMR-Röhrchen auf 60°C erhitzt. Nach 7 h zeigte das 1H -NMR-Spektrum, daß sich **36** unter Bildung von **1b** und $[(CO)_4Mn - AsMe_2]_x$ zersetzt hatte.

Thermolyse von 37: 0.10 g (0.13 mmol) *cis-37* in 0.7 ml Benzol wurden im NMR-Röhrchen 4 h auf 80°C erwärmt. Nach der Isomerisierung zu *trans-37* konnte die Bildung von $MeCCO_3(CO)_8$ - PMe_3 beobachtet werden, wobei gleichzeitig leichte Zersetzungserscheinungen festzustellen waren. Die Lösung wurde anschließend über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule mit Hexan/Benzol (2:1) chromatographiert. Dies lieferte nach einer Spur von **1b** (violett) 40 mg (61%) $MeCCO_3(CO)_8$ - PMe_3 . Weitere Fraktionen wurden nicht erhalten.

Strukturbestimmung *): Kristalle von **10c** wurden aus Hexan erhalten: Größe des vermessenen Kristalls $0.15 \times 0.20 \times 0.45$ mm, Raumgruppe *Pnma*, $a = 1888.0$ (5), $b = 1246.2$ (4), $c = 905.6$ (2) pm, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.85$, $d_{\text{gef.}} = 1.81$ g/cm³. Auf einem Nonius-Cad 4-Diffraktometer wurden 1703 Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$ vermessen. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und bis zu einem *R*-Wert von 0.036 verfeinert. Die Restelektronendichte-Maxima waren $\pm 0.7 \cdot 10^6$ e/pm³. Es wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt, da der Absorptionskoeffizient μ nur 22.1 cm⁻¹ beträgt. Bei den Berechnungen wurden keine H-Atomlagen berücksichtigt. Tab. 18 enthält die Atompositionen.

Tab. 18. Atomparameter von **10c**

Atom	X	Y	Z
Mo1	0.2279(1)	0.2500	0.2009(1)
Co2	0.1160(1)	0.1504(1)	0.0819(1)
Co2'	0.1160(1)	0.3496(1)	0.0819(1)
C11	0.2246(3)	0.1427(4)	0.3637(6)
O11	0.2248(3)	0.0840(4)	0.4591(5)
C11'	0.2246(3)	0.3573(4)	0.3637(6)
O11'	0.2248(3)	0.4160(4)	0.4591(5)
C21	0.0228(3)	0.1309(5)	0.0701(8)
O21	-0.0365(2)	0.1157(4)	0.0656(7)
C21'	0.0228(3)	0.3691(5)	0.0701(8)
O21'	-0.0365(2)	0.3843(4)	0.0656(7)
C22	0.1396(3)	0.0215(5)	0.1522(6)
O22	0.1525(3)	-0.0610(3)	0.1962(5)
C22'	0.1396(3)	0.4784(5)	0.1522(6)
O22'	0.1525(3)	0.5610(3)	0.1962(5)
C23	0.1469(3)	0.1301(5)	-0.1043(7)
O23	0.1651(3)	0.1157(5)	-0.2206(5)
C23'	0.1469(3)	0.3699(5)	-0.1043(7)
O23'	0.1651(3)	0.3843(5)	-0.2206(5)
C3	0.1185(4)	0.2500	0.2454(8)
C12	0.3489(5)	0.2500	0.2172(15)
C13	0.3302(4)	0.1603(6)	0.1345(12)
C13'	0.3302(4)	0.3397(6)	0.1345(12)
C14	0.3020(3)	0.1957(6)	0.0041(9)
C14'	0.3020(3)	0.3043(6)	0.0041(9)
C4	0.0733(4)	0.2500	0.3806(8)
C5	0.0514(3)	0.1550(5)	0.4470(7)
C5'	0.0514(3)	0.3450(5)	0.4470(7)
C6	0.0100(4)	0.1558(7)	0.5726(8)
C6'	0.0100(4)	0.3442(7)	0.5726(8)
C7	-0.0128(5)	0.2500	0.5336(11)

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50158, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 1) *D. Seyferth*, Adv. Organomet. Chem. **14**, 97 (1976).
- 2) *B. R. Penfold* und *B. H. Robinson*, Acc. Chem. Res. **6**, 73 (1973).
- 3) *H. Vahrenkamp*, Struct. Bonding (Berlin) **32**, 1 (1977).
- 4) *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **114**, 2542 (1981).
- 5) Vgl. *B. M. Peake*, *P. H. Rieger*, *B. H. Robinson* und *J. Simpson*, Inorg. Chem. **18**, 1000 (1979), sowie darin zitierte Arbeiten.
- 6) *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, Angew. Chem. **90**, 915 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 863 (1978).
- 7) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **112**, 3390, 3773 (1979).
- 8) *W. Ehrl* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **106**, 2550, 2556, 2563 (1973).
- 9) *W. Malisch* und *M. Kuhn*, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).
- 10) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, J. Organomet. Chem. **150**, C 11 (1978); **170**, C 25 (1979).
- 11) *T. W. Matheson*, *B. H. Robinson* und *W. S. Tham*, J. Chem. Soc. A **1971**, 1457.
- 12) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **110**, 3910 (1977).
- 13) Vgl. *F. A. Cotton* und *T. R. Webb*, Inorg. Chim. Acta **10**, 127 (1974).
- 14) *E. W. Abel* und *G. V. Hutson*, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 2339 (1968); *Y. L. Baay* und *A. G. MacDiarmid*, Inorg. Chem. **8**, 986 (1969).
- 15) *T. Madach* und *H. Vahrenkamp*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 1195 (1979).
- 16) *T. Madach* und *H. Vahrenkamp*, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 573 (1979).
- 17) *H. Beurich*, *R. Blumhofer* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **115**, 2409 (1982), nachstehend.
- 18) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **110**, 1206 (1977).
- 19) *R. J. Dellaca* und *B. R. Penfold*, Inorg. Chem. **11**, 1855 (1972).
- 20) *G. Schmid*, *K. Bartl* und *R. Boese*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1277 (1977).
- 21) *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, unveröffentlicht.
- 22) *W. I. Bailey*, *M. H. Chisholm*, *F. A. Cotton* und *L. A. Rankel*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5764 (1978).
- 23) *J. C. Burt* und *G. Schmid*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 1385.
- 24) Vgl. *F. Richter*, *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, J. Organomet. Chem. **166**, C 5 (1979).
- 25) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).
- 26) *J. Newmann* und *A. R. Manning*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 2549.
- 27) *R. G. Hayter*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3120 (1964).
- 28) *F. Richter*, *M. Müller*, *U. Honrath*, *E. Roland*, *Liu Shutang*, *R. Blumhofer* und *H. Vahrenkamp*, unveröffentlicht.

[396/81]