

Zweifacher Metallaustausch an den Clustern $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ und $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$

Felix Richter, Eckehart Roland und Heinrich Vahrenkamp *

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

Eingegangen am 29. September 1983

Einfacher Metallaustausch hatte aus $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ (**1**) und $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$ (**2**) die Hetero-Cluster $\text{SFeCoMCP}(\text{CO})_8$ (**3**, $M = \text{Cr, Mo, W}$) und $\text{SRuCoMCP}(\text{CO})_8$ (**4**, $M = \text{Mo, W}$) ergeben. Auf die eisenhaltigen Cluster **3** ließ sich der Metallaustausch nach der Co-As-Eliminierungs-Methode erneut anwenden: über die Zwischenstufen $\text{SFeCoMCP}(\text{CO})_7 - \text{AsMe}_2 - \text{M}'\text{L}_n$ (**5–7**, $M' = \text{Cr, Mo, W, Mn, Fe}$) entstanden, allerdings nur für $M, M' = \text{Mo, W}$, die Cluster $\text{SFeMM}'\text{Cp}_2(\text{CO})_7$ (**10**). Die rutheniumhaltigen Cluster **4** reagierten nach der Direktmethode mit $[\text{M}'\text{Cp}(\text{CO})_3]_2$ ($M' = \text{Mo, W}$) zu den Clustern $\text{SRuMM}'\text{Cp}_2(\text{CO})_7$ (**11**, $M, M' = \text{Mo, W}$).

Double Metal Exchange in the Clusters $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ and $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$

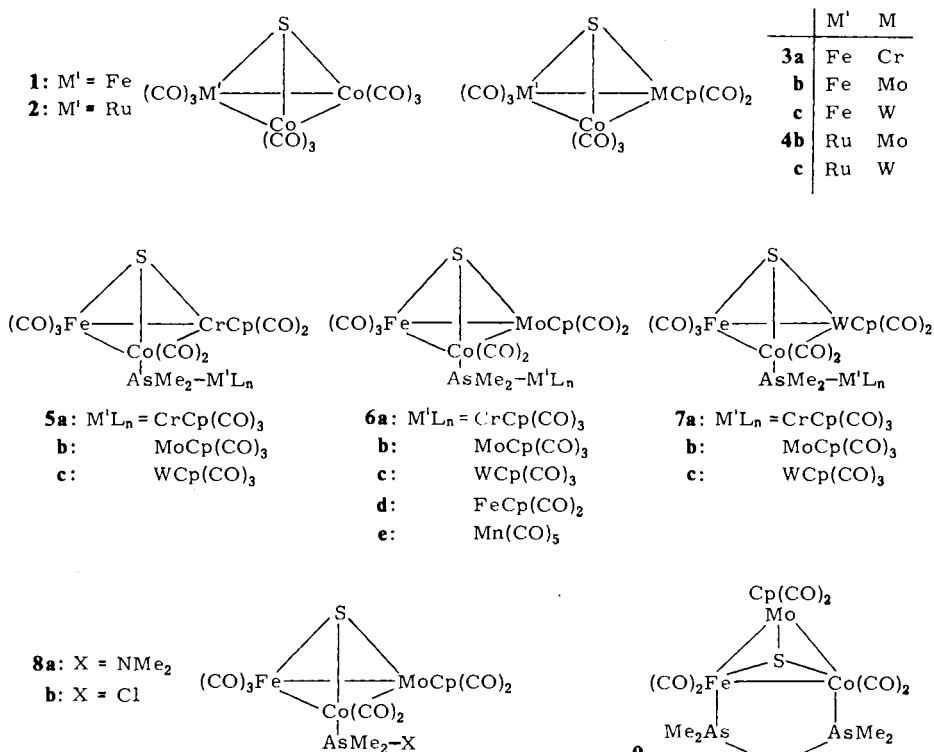
Single metal exchange in $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ (**1**) and $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$ (**2**) had yielded the mixed metal clusters $\text{SFeCoMCP}(\text{CO})_8$ (**3**, $M = \text{Cr, Mo, W}$) and $\text{SRuCoMCP}(\text{CO})_8$ (**4**, $M = \text{Mo, W}$). For the iron containing clusters **3** the metal exchange by the Co-As elimination method could be applied once more: via the intermediates $\text{SFeCoMCP}(\text{CO})_7 - \text{AsMe}_2 - \text{M}'\text{L}_n$ (**5–7**, $M' = \text{Cr, Mo, W, Mn, Fe}$) the clusters $\text{SFeMM}'\text{Cp}_2(\text{CO})_7$ (**10**) were formed, however only for $M, M' = \text{Mo, W}$. The ruthenium containing clusters **4** reacted by the direct method with $[\text{M}'\text{Cp}(\text{CO})_3]_2$ ($M = \text{Mo, W}$) to form the clusters $\text{SRuMM}'\text{Cp}_2(\text{CO})_7$ (**11**, $M, M' = \text{Mo, W}$).

Eine große Zahl von Heterometall-Clustern ist jetzt verfügbar^{1–3}). Falls sie durch gezielte Synthesen erhalten wurden, entstanden sie durch schrittweisen Zusammenbau (Cluster-Konstruktion) oder Umwandlung bestehender Cluster (Expansion, Kontraktion, Metallaustausch). Wir nehmen an, daß analog zur Entwicklung der organischen Chemie die Umwandlung von Clustern an Bedeutung zunehmen wird, sowohl für die Darstellung neuer Cluster als auch für Cluster-Anwendungen. Die Untersuchung der Gerüst-Reaktivität von Clustern erscheint uns deshalb lohnend. Neben spezifischen Aggregationen⁴) und Gerüstumlagerungen^{5,6}) verfolgen wir daher auch die beiden aufgefundenen Metallaustausch-Methoden^{7,8}) weiter. Wegen ihrer guten Zugänglichkeit eigneten sich dafür die beiden schwefelverbrückten Cluster **1**⁹) und **2**¹⁰) besonders. Ausgehend von ihnen hatte einfacher Metallaustausch die Cluster **3**¹¹) und **4**¹⁰) mit chiralem Schweratom-Gerüst ergeben. Es sollte nun untersucht werden, ob an diesen Clustern weiterer Metallaustausch möglich ist, welche der Organometall-Einheiten dabei ersetzt wird und ob Aussagen zum Mechanismus dieser Reaktion zu erhalten sind.

Metallaustausch-Zwischenstufen

Der Metallaustausch nach der Co-As-Eliminierungs-Methode⁷⁾ verlangt die intermediäre Anbindung der einzubringenden Organometall-Einheit an den Ausgangscluster über eine verbrückende Dimethylarsenid-Gruppe. Dies kann durch doppelte Umsetzung an zunächst eingeführten AsMe_2Cl -Liganden mit Carbonylmetallaten¹²⁾ oder durch Verwendung stabiler Organometall-dimethylarsenide¹³⁾ als Liganden geschehen. Beides benutzen wir zur Synthese der Zwischenstufen **5** – **7**, von denen **6b**, **c** und **7b**, **c** schon beschrieben sind⁴⁾.

Die Umsetzung der Cluster **3** mit den Organometall-dimethylarseniden $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{AsMe}_2$ war unproblematisch. Bei Temperaturen oberhalb von 50°C trat glatte Reaktion ein; die Ausbeuten waren in der Regel gut und nur bei den labileren Chromverbindungen mäßig. Schwieriger gestaltete sich die Synthese von **6e**. Da $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{AsMe}_2$ zu zersetzlich ist, wurde der Weg über **8b** eingeschlagen. Dieses war nicht direkt aus **3b** und Me_2AsCl , sondern nur nach vorheriger Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{As}-\text{NMe}_2$ zu **8a**, anschließende Reaktion mit HCl zu **8b** und sofort danach mit $\text{KMn}(\text{CO})_5$ zu **6e** zu erhalten. Die funktionellen Komplexe **8** erwiesen sich als so reaktiv, daß sie nicht isoliert werden konnten. Erstaunlich war erneut^{11,14)} die Hydrolyse- und Umlagerungsneigung von **8a**, an dessen Stelle nur das Kakodyloid-Derivat **9** zu fassen war.



Ausgehend von den Rutheniumclustern **4** war die Darstellung analoger Vierkernkomplex-Zwischenstufen nicht nötig (s. u.). Die zu **6** und **7** analogen Organometalldimethylarsenid-Derivate von **4b** und **c** sind jedoch zugänglich und in vier Beispielen schon von uns beschrieben⁴⁾.

Die Zuordnung der Konstitutionen der Komplexe **5–9** beruht auf der Erfahrung^{10,11,15)}, daß in den SM_3 -Clustern CO-Substitution an den Metallatomen, die nur CO-Liganden tragen, und bei diesen zuerst am Cobalt, eintreten. Die Spektren (Tab. 1) sind damit in Einklang. Die Aufspaltung des AsMe_2 -NMR-Signals bei **5–7** entspricht der Diastereotopie der beiden Methylgruppen durch Verknüpfung des Arsens mit einer chiralen Einheit. Bei **9** befinden sich alle vier Methylgruppen in unterschiedlicher Umgebung, entsprechend ihren vier NMR-Signalen. Die Cyclopentadienyl-NMR-Signale sind in charakteristischen Lagen. Die IR-Spektren der Vierkernkomplexe **5–7** sind einander recht ähnlich.

Tab. 1. ^1H -NMR (Benzol, int. TMS)- und IR-Daten (in Benzol, **6d, e, 9** in Cyclohexan, cm^{-1}) der neuen Komplexe **5–7** und **9**

	$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{HCp})$	$\delta(\text{M}^1\text{Cp})$	$\nu(\text{CO})$				
5a	1.56, 1.58	4.52	4.19	2076s 1954st	2042st 1931m	2007sst 1906s	1995st 1858s	1978m
5b	1.67	4.56	4.69	2076s 1953st	2042st 1931m	2017sst 1907s	1994st 1855s	1975m
5c	1.73	4.56	4.72	2046st 1925st	2017sst 1908Sch	1996st 1859s	1978m	1948st
6a	1.65, 1.70	4.77	4.20	2043m 1925Sch	2009st 1864ss	1985st	1964s	1946s
6d	1.56, 1.62	4.80	4.20	2046m 1945s	2020st 1878ss	1986st	1975m	1961m
6e	1.46, 1.55	4.80	-	2111m 1962m	2047st 1951Sch	2025sst 1937Sch	2013st 1882ss	1990st
7a	1.72, 1.77	4.76	4.23	2074s 1972Sch	2042m 1952m	2033Sch 1936Sch	2009st 1876ss	1989sst
9	1.17, 1.23 1.39, 1.50	4.80	-	2012st 1927m	1979Sch 1918Sch	1973sst 1832ss	1960Sch 1806ss	1953st

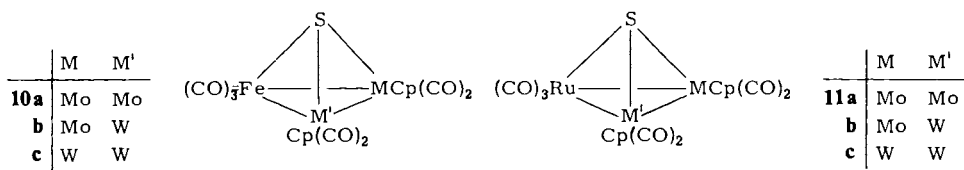
Austauschreaktionen

Die thermolytische Umwandlung der Vierkernkomplexe **5–7** in Hetero-Dreikernkomplexe war nicht annähernd so unproblematisch wie diejenige, die zu den Clustern **3** führte¹¹⁾. Die Substanzen zeigten die erwünschten Umsetzungen erst bei Temperaturen oberhalb von 100°C , was geringe Ausbeuten, weitgehende Zersetzung und unerwünschte Nebenprodukte bewirkte. So führten die Thermolysen aller chromhaltigen Verbindungen (**5a–c**, **6a**, **7a**) hauptsächlich zu unlöslichen Niederschlägen und zu keinerlei Mehrkernkomplexen, was nicht verwundert, da auch **3a** und $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}-\text{AsMe}_2$ sehr empfindlich sind. Gleichermäßen wurde **6d** thermisch vollständig zersetzt, bevor

eine eindeutige Umwandlung eintrat. Und bei **6e** wurde thermolytisch $[(\text{CO})_4\text{Mn} - \text{AsMe}_2]_2$ ¹⁶⁾ anstelle von $[(\text{CO})_3\text{Co} - \text{AsMe}_2]_x$ abgespalten, wobei in glatter Reaktion der Ausgangscluster **3b** entstand. Letztere zwei Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen beim Metallaustausch an den Clustern $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$ ⁷⁾.

Nur bei den Komplexen **6b, c** und **7b, c**, die im Vergleich zum Ausgangscluster **1** nur Molybdän bzw. Wolfram einbringen, gelang der Metallaustausch. Thermolyse in siedendem Toluol in geschlossenen Reaktionsgefäßen und Reaktionszeiten, die so bemessen waren, daß gerade alles **6** bzw. **7** verbraucht wurde, lieferten die besten Ergebnisse. Doch auch dann waren die Ausbeuten gering, und in Nebenreaktionen entstanden $[(\text{CO})_3\text{Fe} - \text{AsMe}_2]_2$ ¹⁷⁾ als Fragmentierungsprodukt bzw. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M} - \text{AsMe}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)¹⁸⁾ und **3b, c** als Rückreaktionsprodukte. Die neuen Hetero-Cluster **10a** und **10c** gehen eindeutig aus **6b** und **7c** hervor. Für **10b** gibt es zwei Entstehungsmöglichkeiten aus **6c** und **7b**, die auch beide durchführbar waren.

Wurden die Komplexe **6b, c** und **7b, c** bei niedrigeren Temperaturen und unter Bedingungen, die die Entfernung von entstehendem CO zulassen, erhitzt, dann trat in besseren Ausbeuten als beim Metallaustausch Aggregation zu Vierkernclustern mit FeCoMM' -Gerüst ein⁴⁾. Dies zusammen mit der Beobachtung des CO-Abbaus jener Vierkerncluster⁶⁾ erlaubt die Formulierung eines Mechanismus auch für den hier durchgeführten Metallaustausch, vgl. Lit.⁶⁾. Danach findet z. B. für **6b** zunächst Aggregation unter CO-Abspaltung zu $\text{FeCoMo}_2\text{SAsMe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7$, statt, das anschließend durch CO zu $[(\text{CO})_3\text{Co} - \text{AsMe}_2]_x$ und **10a** zerlegt wird. Die hier beschriebene Thermolyse von **6b, c** und **7b, c** als Eintopfreaktion ist weder für die CO-Eliminierung noch für die CO-Addition günstig. Werden jedoch zunächst die aggregierten Vierkerncluster hergestellt, isoliert und dann mit CO unter Druck abgebaut, dann ergeben sich unter wesentlich milderen Bedingungen wesentlich höhere Gesamtausbeuten an den neuen Dreikernclustern **10**^{4,6)}.



Ruthenium- und Eisencluster erwiesen sich auch beim zweifachen Metallaustausch als komplementär. Schon beim Austausch einer $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe war für den Cluster **1** die Co-As-Eliminierungsmethode besser als die Direktmethode, während für den Cluster **2** gerade das Umgekehrte galt^{10,11)}. Gleichermäßen unterschiedliches Verhalten zeigten jetzt die Hetero-Cluster **3** und **4**. Während die Direktmethode zur Umwandlung von **3** in **10** unvorteilhaft war, war es die Co-As-Eliminierungsmethode für die Umwandlung von **4** in **11**. Dagegen lieferten die Umsetzungen von **4b** und **c** mit $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ und $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$ die neuen Hetero-Cluster **11a** – **c** bequem, wenn auch nur in mittleren Ausbeuten. Dabei ist nur zur Gewinnung des gemischten Clusters **11b** der Einsatz von **4b** oder **c** nötig, während **11a** und **c** auch direkt aus **2** erhältlich sind. Bei der Synthese von **11b** wurde in geringer Menge **11a** als Nebenprodukt isoliert, während bei den beschriebenen Darstellungen von **10b** keine ähnlichen Dismutierungsprodukte

beobachtet wurden. Dies führt zu der nicht-trivialen Folgerung, daß bei beiden Metallaustauschmethoden hier praktisch keine freien Clusterfragmente auftreten, die dann statistisch (z. B. zu einem 1:2:1-Gemisch von **11a**, **b** und **c**) rekombinieren könnten.

Die Zusammensetzungen der Cluster **10** und **11** wurden massenspektroskopisch belegt. Röntgenstrukturanalysen scheiterten an Fehlordnungsproblemen. Die einfachen NMR-Spektren bestätigten im wesentlichen die Reinheit der Substanzen. Die IR-Spektren (Tab. 2) sind bandenreich. Die einfachste Interpretation dafür ist⁸⁾, daß im Sinne einer behinderten Rotation die drei Liganden jeder $\text{MCp}(\text{CO})_2$ -Einheit abwechselnd axiale und äquatoriale Positionen einnehmen können. Die momentanen Zustände dieser schnellen Isomerisierung werden dann von der IR-, nicht jedoch von der NMR-Messung erfaßt.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, int. TMS)- und IR-Daten (in Cyclohexan, cm^{-1}) der Cluster **10** und **11**

	δ (Cp)	ν (CO)						
10a	4.60	2047s t 1889s s	1993s s t 1850m	1975s	1946m	1918s s		
10b	4.54 4.70	2047s t 1962m	2037s s 1953m	2020s s 1936s s	2002s 1917s s	1989s s t 1892s s	1972m 1846m	
10c ^{a)}	4.60	2024s s t 1893s	1973s t 1882s	1963S ch 1870m	1941s t 1830S ch	1933s t 1826s t	1920m 1821S ch	1904s s
11a	4.67	2068s t	2008s s t	1989m	1978s	1891s	1848s	
11b	4.60 4.79	2064s t	2003s s t	1985m	1971s	1888s	1842s	
11c	4.67	2062s t	2003s s t	1981m	1968s	1890s s	1871s s	1839s

a) IR-Spektren in KBr.

Die hier beschriebenen Metallaustauschreaktionen erweitern das Spektrum der zugänglichen Hetero-Cluster. Sie sind nicht die ersten Mehrfach austauschreaktionen⁸⁾, doch sie bringen erstmals durch Austausch zwei $\text{MCp}(\text{CO})_2$ -Einheiten ein. Vergleichbare Verbindungen wurden bisher nur durch aufwendigere Cluster-Aufbaureaktionen gewonnen¹⁹⁾. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß weitere Metallaustausch-Verfahren, z. B. die $\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$ -Methode²⁰⁾ oder die ETC-Methode²¹⁾, bekannt sind, ergibt sich eine beliebige Vielfalt der Kombination verschiedener Metallatome in Clustern. Fast allen Austauschreaktionen ist bisher gemeinsam, daß Cobaltcarbonyl-Einheiten ersetzt werden³⁾. Es gilt nun, das Augenmerk auf den Austausch anderer Organometall-Einheiten zu lenken, um zu einer richtigen Systematik in Form einer Hierarchie der Abgangsgruppen zu kommen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Fa. Heraeus* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für Massenspektren und Frau D. Wolters für ihre Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben²²⁾. Das verwendete Kieselgel war 12 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet. Die Ausgangskomplexe wurden nach den genannten Literaturvorschriften dargestellt. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 3 charakterisiert. Tab. 4 enthält ihre Benennung.

Tab. 3. Charakterisierung der neuen Komplexe

	Farbe	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	X
<u>5a</u>	schwarz	>150 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₈ AsCoCr ₂ FeO ₁₀ S (766.1)	Ber. 34.49 Gef. 34.61	2.10 2.19	S 4.18 S 4.20
<u>5b</u>	schwarz	>150 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₈ AsCoCrFeMoO ₁₀ S (810.1)	Ber. 32.62 Gef. 32.52	1.99 1.84	S 3.96 S 3.58
<u>5c</u>	schwarz	>150 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₈ AsCoCrFeO ₁₀ SW (898.0)	Ber. 29.43 Gef. 29.91	1.80 1.71	S 3.57 S 3.78
<u>6a</u>	schwarz	>150 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₈ AsCoCrFeMoO ₁₀ S (810.1)	Ber. 32.62 Gef. 32.90	1.99 1.90	S 3.96 S 3.81
<u>6d</u>	schwarz	>150 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₈ AsCoFe ₂ MoO ₉ S (785.9)	Ber. 32.09 Gef. 32.43	2.05 2.00	S 4.08 S 3.82
				Molmasse 785 (osmometr.)		
<u>6e</u>	schwarz	123	C ₁₉ H ₁₃ AsCoFeMnMoO ₁₂ S (803.9)	Ber. 28.39 Gef. 28.36	1.38 1.16	S 3.99 S 3.90
<u>7a</u>	schwarz	>150 (Zers.)	C ₂₂ H ₁₈ AsCoCrFeO ₁₀ SW (798.0)	Ber. 29.43 Gef. 29.47	1.80 1.86	S 3.57 S 3.71
<u>9</u>	schwarz	179	C ₁₃ H ₁₇ As ₂ CoFeMoO ₇ S (701.9)	Ber. 25.67 Gef. 25.56	2.44 2.21	S 4.57 S 4.53
<u>10a</u>	rot	208	C ₁₇ H ₁₀ FeMo ₂ O ₇ S (606.1)	Ber. 33.69 Gef. 33.75	1.65 1.47	S 5.21 S 5.30
				Molmasse 606 (FD-MS)		
<u>10b</u>	rot	222	C ₁₇ H ₁₀ FeMoO ₇ SW (694.0)	Ber. 29.42 Gef. 29.61	1.45 1.49	S 4.62 S 4.62
				Molmasse 694 (FD-MS)		
<u>10c</u>	rot	235	C ₁₇ H ₁₀ FeO ₇ SW ₂ (781.9)	Ber. 26.12 Gef. 26.24	1.29 1.10	S 4.10 S 4.05
				Molmasse 782 (FD-MS)		
<u>11a</u>	dunkel- braun	169	C ₁₇ H ₁₀ Mo ₂ O ₇ RuS (651.3)	Ber. 31.35 Gef. 31.50	1.55 1.39	O 17.20 O 17.11
<u>11b</u>	rot	204	C ₁₇ H ₁₀ O ₇ RuSW ₂ (827.1)	Ber. 24.69 Gef. 25.04	1.22 1.15	W 44.46 W 44.02
				Molmasse 827 (EI-MS)		
<u>11c</u>	rot	176	C ₁₇ H ₁₀ MoO ₇ RuSW (739.2)	Ber. 27.62 Gef. 28.03	1.36 0.98	W 24.87 W 25.20

Darstellung der Zwischenstufen 5 – 7: Die Hetero-Cluster **3** wurden 15 h mit den Organometalldimethylarseniden in 20 ml Benzol bei 55°C umgesetzt, wobei alle Chromverbindungen unter Lichtausschluß gehandhabt wurden. Anschließend wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und durch Extraktion mit 20 ml Cyclohexan von unumgesetzten Ausgangsverbindungen befreit. Nach Chromatographie über eine 1.5 × 20-cm-Säule mit Benzol wurde die erste braune Fraktion abgenommen, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in möglichst wenig Toluol gelöst. Anschließend wurde bis zur beginnenden Fällung *n*-Hexan zugegeben und auf –30°C gekühlt. Die auf diese Weise erhaltenen schwarzen Pulver wurden mit wenig *n*-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Schmelzpunkte konnten nicht bestimmt werden, da bis 300°C trotz Zersetzung keine Veränderung beobachtet wurde.

Tab. 4. Benennung der neuen Komplexe

5a	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){dicarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)chrom]cobalt}- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)chrom(<i>Co - Fe, Co - Cr, Cr - Fe</i>)
5b	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl){ <i>cyclo</i> -dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)chrom- <i>Co</i>]- μ -(dimethylarsenido)-molybdän(<i>Co - Fe, Co - Cr, Cr - Fe</i>)
5c	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl){ <i>cyclo</i> -dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)chrom- <i>Co</i>]- μ -(dimethylarsenido)-wolfram(<i>Co - Fe, Co - Cr, Cr - Fe</i>)
6a	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){dicarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)chrom]cobalt}- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)molybdän(<i>Co - Fe, Co - Mo, Fe - Mo</i>)
6d	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){dicarbonyl[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)eisen]- μ -(dimethylarsenido)-cobalt}- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)molybdän(<i>Co - Fe, Co - Mo, Fe - Mo</i>)
6e	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){dicarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-(pentacarbonylmangan)cobalt]- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)molybdän(<i>Co - Fe, Co - Mo, Fe - Mo</i>)
7a	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){dicarbonyl- μ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)chrom]cobalt}- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)wolfram(<i>Co - Fe, Co - W, Fe - W</i>)
9	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){dicarbonyl(dicarbonylcobalt)- μ -oxybis(dimethylarsan)eisen}- μ_3 -sulfido-molybdän(<i>Co - Fe, Co - Mo, Fe - Mo</i>)
10a	<i>cyclo</i> - μ_3 -Sulfido-(tricarboneisen)bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)molybdän](<i>2Fe - Mo, Mo - Mo</i>)
10b	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)molybdän}- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)wolfram(<i>Fe - Mo, Fe - W, Mo - W</i>)
10c	<i>cyclo</i> - μ_3 -Sulfido-(tricarboneisen)bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)wolfram](<i>2Fe - W, W - W</i>)
11a	<i>cyclo</i> - μ_3 -Sulfido-(tricarboneisen)bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)molybdän](<i>2Ru - Mo, Mo - Mo</i>)
11b	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl){dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)molybdän}- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)wolfram(<i>Mo - Ru, Mo - W, Ru - W</i>)
11c	<i>cyclo</i> - μ_3 -Sulfido-(tricarboneisen)bis[dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)wolfram](<i>2Ru - W, W - W</i>)

5a: Aus 0.12 g (0.25 mmol) **3a** und 0.080 g (0.26 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr} - \text{AsMe}_2$. Ausb. 0.040 g (21%).

5b: Aus 0.15 g (0.31 mmol) **3a** und 0.11 g (0.31 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$. Ausb. 0.12 g (48%).

5c: Aus 0.13 g (0.27 mmol) **3a** und 0.12 g (0.27 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W} - \text{AsMe}_2$. Ausb. 0.080 g (33%).

6a: Aus 0.15 g (0.28 mmol) **3b** und 0.090 g (0.29 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr} - \text{AsMe}_2$. Ausb. 0.14 g (62%).

6d: Aus 0.15 g (0.28 mmol) **3b** und 0.080 g (0.28 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe} - \text{AsMe}_2$. Ausb. 0.13 g (59%).

7a: Aus 0.23 g (0.37 mmol) **3c** und 0.11 g (0.36 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr} - \text{AsMe}_2$. Ausb. 0.050 g (17%).

6e: Die Lösung von 0.32 g (0.60 mmol) **3b** in 30 ml THF wurde mit 0.10 g (0.085 ml, 0.67 mmol) $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ versetzt. Anschließend wurde der Reaktionskolben evakuiert, bis das Lösungsmittel

zu sieden begann. Die Evakuierung wurde in Abständen von 24 h wiederholt, bis die Umsetzung nach 14 d vollständig war. Nach Abkühlen auf -30°C wurden 0.86 ml einer 1.4 M etherischen HCl-Lösung (1.20 mmol) und danach 0.14 g (0.64 mmol) $\text{KMn}(\text{CO})_5$, gelöst in 5 ml THF, zugegeben. Die Lösung wurde auf Raumtemp. gebracht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine $1.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) chromatographiert. Kristallisation der zweiten, braunen Fraktion aus 30 ml Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) erbrachte 0.18 g (37%) **6e**.

9: Die Lösung von 0.12 g (0.23 mmol) **3b** in 10 ml Benzol wurde mit 0.035 g (0.23 mmol, 0.030 ml) $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ versetzt. Anschließend wurde der Reaktionskolben evakuiert, bis das Lösungsmittel zu sieden begann. Die Evakuierung wurde in Abständen von 24 h wiederholt. Nach 14 d wurde die Lösung i. Vak. auf die Hälfte eingeengt, mit 10 ml *n*-Hexan versetzt und auf -30°C gekühlt. Es fielen 0.040 g (25%, bezogen auf **3b**) **9** aus.

Die *Thermolysen* wurden in verschiedenen großen Reaktionsgefäßen, in offenen oder verschlossenen Kolben, mit N_2 - oder CO -Atmosphäre, in Benzol und in Toluol bis zur Siedetemperatur untersucht. Aus **5a** – **c**, **6a**, **d** und **e** sowie **7a** bildeten sich dabei nur die erwähnten Zersetzungsprodukte.

10a: 0.26 g (0.30 mmol) **6b** in 15 ml Toluol wurden im geschlossenen Gefäß 48 h auf 110°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine $1.5 \times 70\text{-cm}$ -Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) chromatographiert.

1. Fraktion (gelb): $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_2$ ¹⁷⁾ (Spuren)
2. Fraktion (rot): **3b** (wenig)
3. Fraktion (rot): $[\text{MoCp}(\text{CO})_2\text{AsMe}_2]_2$ ¹⁸⁾ (wenig)
4. Fraktion (rot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 10 ml Benzol/*n*-Hexan (1 : 4) erbrachten 0.040 g (22%) **10a**.

10b: 0.20 g (0.22 mmol) **6c** in 10 ml Toluol wurden im geschlossenen Gefäß 24 h auf 110°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine $1.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) chromatographiert.

1. Fraktion (gelb): $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_2$ ¹⁷⁾ (Spuren)
2. Fraktion (rot): wenig **3b** neben geringen Mengen einer nicht identifizierten Substanz
3. Fraktion (rot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisieren aus wenig Benzol/*n*-Hexan (1 : 4) erbrachten 0.020 g (13%) **10b**.

0.15 g (0.16 mmol) **7b** in 10 ml Toluol wurden im verschlossenen Gefäß 24 h auf 110°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine $1.5 \times 70\text{-cm}$ -Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) chromatographiert.

1. Fraktion (gelb): $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_2$ ¹⁷⁾ (wenig)
2. Fraktion (rot): **3c** (wenig)
3. Fraktion (braunrot): $[\text{MoCp}(\text{CO})_2\text{AsMe}_2]_2$ ¹⁸⁾ (wenig)
4. Fraktion (rot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisieren aus Benzol/*n*-Hexan erbrachten 0.025 g (23%) **10b**.

10c: 0.24 g (0.23 mmol) **7c** in 15 ml Toluol wurden im verschlossenen Gefäß 30 h auf 110°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine $1.5 \times 70\text{-cm}$ -Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) chromatographiert.

1. Fraktion (gelb): $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_2$ ¹⁷⁾ (Spuren)
2. Fraktion (rot): geringe Mengen eines Gemisches von **3c** und $[\text{WCp}(\text{CO})_2\text{AsMe}_2]_2$ ¹⁸⁾
3. Fraktion (rot): es hinterblieben 40 mg einer nicht ganz reinen Substanz, die laut NMR-Spektrum (in Benzol, $\delta = 0.96, 4.55, 4.63$) ein AsMe_3 -Derivat von **10c** ist.
4. Fraktion (rot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 9 ml Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) erbrachten 0.030 g (16%) **10c**.

11a: Die Lösung von 0.090 g (0.16 mmol) **4b** und 0.080 g (0.16 mmol) $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ in 30 ml Benzol wurde 15 h zu starkem Sieden erhitzt. Dann wurden schwarze Zersetzungsprodukte abfiltriert, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine $2 \times 30\text{-cm}$ -Kieselgel-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (Benzol/Hexan 1:2): **4b** (wenig)

2. Fraktion (Benzol): Einengen i. Vak. zur Trockne und Kristallisieren aus Benzol/Hexan (1:2) ergaben 50 mg (48%) **11a**.

11b: 0.20 g (0.35 mmol) **4b** und 0.15 g (0.23 mmol) $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$ in 30 ml Benzol wurden 3 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und mit Benzol/Hexan (1:2) über eine $2 \times 30\text{-cm}$ -Kieselgel-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (rot): **4b** (wenig)

2. Fraktion (rot): $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$ (wenig)

3. Fraktion (rot): **11a** (wenig)

4. Fraktion (rot): Einengen bis zur beginnenden Kristallisation und Kühlen auf -30°C ergaben 60 mg (23%) **11b**.

11c: Aus 0.13 g (0.20 mmol) **4c** und 0.13 g (0.20 mmol) $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$. Durchführung und Aufarbeitung wie bei **11a**. Ausb. 60 mg (36%) **11c**.

-
- 1) *W. L. Gladfelter* und *G. L. Geoffroy*, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 207 (1980).
 - 2) *F. G. A. Stone*, *Phil. Trans. Roy. Soc. London A* **308**, 87 (1982).
 - 3) *H. Vahrenkamp*, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 169 (1983).
 - 4) *F. Richter*, *H. Beurich*, *M. Müller*, *N. Gärtner* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **116**, 3774 (1983).
 - 5) *E. Roland* und *H. Vahrenkamp*, *Organometallics* **2**, 183 (1983).
 - 6) *F. Richter*, *M. Müller*, *N. Gärtner* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **117**, 2438 (1984), nachstehend.
 - 7) *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **115**, 2385 (1982).
 - 8) *H. Beurich*, *R. Blumhofer* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **115**, 2409 (1982).
 - 9) *S. A. Khattab*, *L. Markó*, *G. Bor* und *B. Markó*, *J. Organomet. Chem.* **1**, 373 (1964).
 - 10) *E. Roland* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **117**, 1039 (1984).
 - 11) *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **115**, 3224, 3243 (1982).
 - 12) *W. Ehrl* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **104**, 3261 (1971); **106**, 2550, 2556 (1973).
 - 13) *W. Malisch* und *M. Kuhn*, *Angew. Chem.* **86**, 51 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 84 (1974).
 - 14) *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **114**, 2542 (1981).
 - 15) *K. Burger*, *L. Korecz* und *G. Bor*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 1527 (1969).
 - 16) *R. G. Hayter*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 823 (1964).
 - 17) *R. G. Hayter*, *Inorg. Chem.* **3**, 711 (1964).
 - 18) *R. G. Hayter*, *Inorg. Chem.* **2**, 1031 (1963).
 - 19) Vgl. *M. Green*, *S. J. Porter* und *F. G. A. Stone*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 513, und darin zitierte Arbeiten.
 - 20) *R. A. Epstein*, *H. W. Withers* und *G. L. Geoffroy*, *Inorg. Chem.* **18**, 942 (1979).
 - 21) ETC = Elektronentransfer-Katalyse, *B. H. Robinson*, Privatmitteilung; *P. Gusbeth*, *U. Honrath* und *H. Vahrenkamp*, unveröffentlicht.
 - 22) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).