

Darstellung und Charakterisierung von Tetrahedranen des Typs $Cp_3M_3As(CO)_6$ und $Cp_2M_2As_2(CO)_4$ ($Cp = C_5H_5$, $M = Mo, W$) sowie von Derivaten dieser Tetrahedrane

Manfred L. Ziegler*, Klaus Blechschmitt, Bernd Nuber und Thomas Zahn

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 30. Juni 1987

Die Clusterverbindungen $(C_5H_5)_2M_2(CO)_4As_2$ (**2a**: $M = Mo$, **2b**: $M = W$) und $(C_5H_5)_3M_3(CO)_6As$ (**3a, b**) wurden aus den Zweikernkomplexen $(C_5H_5)_2M_2(CO)_6$ (**1**) und elementarem Arsen in einer erstaunlich einfachen Reaktion und in guten Ausbeuten hergestellt. Die neuen Spezies **3a** und **3b** waren die einzigen fehlenden Glieder in der Reihe As_nM_{4-n} ($n = 1-4$). In **3** betätigt Arsen nur drei seiner fünf Valenzelektronen; entsprechend wurde die elektrophile Addition von $(C_5H_5)Mn(CO)_2THF$ und $M(CO)_5THF$ ($M = Cr, Mo, W$) unter Bildung von $(C_5H_5)_3Mo_3(CO)_6AsMn(C_5H_5)(CO)_2$ (**9a**) und $(C_5H_5)_3Mo_3(CO)_6AsM(CO)_5$ (**7a-c**) beobachtet. Die Verbindungen **3** erweisen sich als ideale Ausgangsmaterialien für die Synthese anderer Arsen-haltiger Metalltetrahedran-Spezies. So können Clusterbausteine mit $Fe(CO)_5$ unter Bildung von $[(C_5H_5)_3Mo(CO)_2Fe_2(CO)_6(\mu-H)]As[Mo(C_5H_5)(CO)_2]$ (**10**) und mit $Fe_2(CO)_9$ unter Bildung von $[CpMo(CO)]_2(\mu-CO)_3[Fe(CO)_2][\mu_3-AsMoCp(CO)_3]$ (**11**) ausgetauscht werden; **2a** reagiert überraschenderweise auch mit dem Phosphorylid $H_2C=P(C_6H_5)_3$ unter Öffnung des Gerüsts, man erhält den chiralen Spirocluster $[(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_4(\mu-H)]As[(C_5H_5)Mo(CO)_2(CHP)(C_6H_5)_3]$ (**12**). Die Verbindungen werden unter anderem auch durch Röntgenstrukturanalyse an **3a**, **10**, **11** und **12** abgesichert. Zusätzlich wurde das Additionsprodukt von $(C_5H_5)_3Mn(CO)_2THF$ an **2a**, $[(C_5H_5)Mo(CO)_2]_2As_2[(C_5H_5)Mn(CO)_2]_2$ (**8a**), hergestellt und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Synthesis and Characterization of $(C_5H_5)_3M_3(CO)_6As$ and $(C_5H_5)_2M_2(CO)_4As_2$ and Derivatives of the Arsanetriyl Tetrahedrane

The cluster compounds $(C_5H_5)_2M_2(CO)_4As_2$ (**2a**: $M = Mo$, **2b**: $M = W$) and $(C_5H_5)_3M_3(CO)_6As$ (**3a, b**) have been prepared from the dinuclear complexes $(C_5H_5)_2M_2(CO)_6$ (**1**) and metallic arsenic in a surprisingly simple reaction. The new compounds **3a** and **3b** were the only missing members in the homologous series As_nM_{4-n} ($n = 1-4$). In the species **3** arsenic utilizes only three of its five valence electrons; therefore, electrophilic reactions at the arsenic atom have been found with $(C_5H_5)Mn(CO)_2THF$ and $M(CO)_5THF$ ($M = Cr, Mo, W$) yielding $(C_5H_5)_3Mo_3(CO)_6AsMn(C_5H_5)(CO)_2$ (**9a**) and $(C_5H_5)_3Mo_3(CO)_6AsM(CO)_5$ (**7a-c**). Compounds **3** are ideal starting materials for the synthesis of other tetrahedrane species with arsenic. So cluster building blocks can be exchanged for $Fe(CO)_5$, with formation of $[(C_5H_5)_3Mo(CO)_2Fe_2(CO)_6(\mu-H)]As[Mo(C_5H_5)(CO)_2]$ (**10**) and for $Fe_2(CO)_9$ yielding $[(C_5H_5)Mo(CO)]_2(\mu-CO)_3[Fe(CO)_2][\mu_3-AsMo(C_5H_5)(CO)_3]$ (**11**). Compound **2a** surprisingly reacts with the phosphorus ylide $H_2C=P(C_6H_5)_3$ with opening of the tetrahedrane framework and affording the chiral spirocluster $[(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_4(\mu-H)]As[(C_5H_5)Mo(CO)_2(CHP)(C_6H_5)_3]$ (**12**). The compounds are confirmed inter alia by X-ray structure analyses of **3a**, **10**, **11**, and **12**. In addition $[(C_5H_5)Mo(CO)_2]_2As_2[(C_5H_5)Mn(CO)_2]_2$ (**8a**), the addition product of **2a** and $(C_5H_5)Mn(CO)_2THF$, has been prepared and characterized by means of X-ray structure analysis.

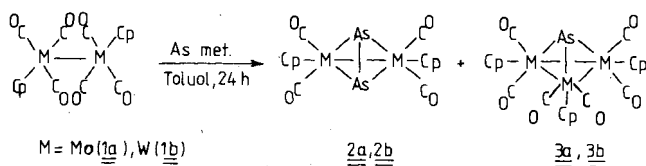
Die Verknüpfung von substituentenfreien Hauptgruppenelementen mit Übergangsmetallen hat in der Organometalchemie in den letzten Jahren besonderes Interesse gefunden. Bis vor einigen Jahren verstand man darunter den Aufbau von Clustern mit interstitiellen Kohlenstoffatomen. Heute kennt man zahlreiche Beispiele, in denen Elemente der 4.-6. Hauptgruppe mit Übergangsmetallen verknüpft sind. Ein Bindeglied zwischen der anorganischen Festkörperchemie und der Organometalchemie ist somit gefunden. Als erfolgreiche Startverbindungen zum Aufbau von Clustern mit „nackten“ Hauptgruppenelementen haben sich Metall-Metall-Mehrfachbindungssysteme erwiesen¹⁾. Wir zeigen nun, daß auch das intermediär erzeugte 15e-Fragment $CpM(CO)_2$ ($M = Mo, W$; $Cp = \eta^5-C_5H_5$) in der Lage ist, elementares Arsen zu komplexieren. Während Arsen-Komplexe bislang nur über Reaktionen arsenhaltiger Verbindungen mit metallorganischen Spezies zugänglich waren, berichten wir nun über die direkte Umsetzung von metallischen Arsen mit Organometallverbindungen.

Die neben den bereits beschriebenen Arsanidylkomplexen $Cp_2M_2(CO)_4As_2$ (**2a, b**)²⁾ erhaltenen Arsantriylkomplexe $Cp_3M_3(CO)_6As$ (**3a, b**)³⁾, erweisen sich als Schlüsselverbindungen zur Synthese weiterer arsenhaltiger Cluster⁴⁾. Der von uns gefundene einfache Syntheseweg zu **2a, b** bzw. **3a, b** schließt sich gut dem von Scherer beschriebenen an, in welchem der arsenhomologe weiße Phosphor für die Synthese entsprechender Phosphorkomplexe eingesetzt wird^{5,6)}.

A. Darstellung und Charakterisierung der Spezies **2** und **3**

Kocht man den Molybdän- bzw. Wolframkomplex **1a, b** mit grauem Arsen in Toluol, so erhält man nach 24 h aus der anfangs roten Suspension eine dunkelgrüne Lösung. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung kann man daraus die orangefarbenen Arsanidylkomplexe **2a, b** sowie die grünen Arsantriylcluster **3a, b** isolieren³⁾.

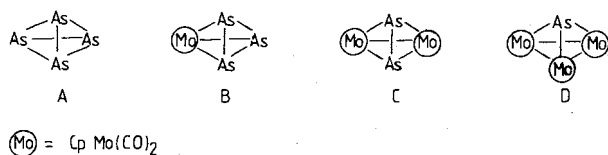
Schema 1



Die Bildungstendenz von **2a** ist so ausgeprägt, daß in den letzten Jahren allein sechs verschiedene Darstellungsmöglichkeiten gefunden wurden^{2,7–10}. Dabei ist die von uns gefundene Methode über elementares Arsen, die präparativ weitaus einfachste und mit 35% Ausbeute auch ergiebigste Synthese.

Der neben **2a** erhaltene trigonal-pyramidal konfigurierte Cluster **3a** stellt das fehlende Glied der homologen Reihe $\text{As}_n\text{Mo}_{4-n}$ ($n = 4-1$; **A–D**) dar^{2,3,7–10}.

Schema 2

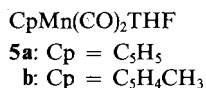
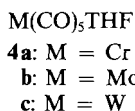


Die Bildung von **3a, b** aus den Dimeren **1a, b** kann nur über folgenden Reaktionsmechanismus gedeutet werden: Bei thermischer Belastung dissoziiert **1a, b** unter Metall-Metall-Bindungsbruch homolytisch in die Radikale $\text{CpM}(\text{CO})_3$. Diese 17e-Spezies können dann in einer Gleichgewichtsreaktion CO unter Bildung der 15e-Fragmente $\text{CpM}(\text{CO})_2$ verlieren. Während nun drei $\text{CpM}(\text{CO})_2$ -Einheiten sich mit As zu den stabilen Verbindungen **3a, b** vereinigen, können zwei andere 15e-Spezies zu den M-M-Dreifachbindungssystemen $\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ kombinieren. Letzteres reagiert aber mit einer As_2 -Einheit weiter zu **2a, b**. Folgerichtig reagiert metallisches Arsen mit $\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ ($\text{M} \equiv \text{M}$) nur zu **2a, b**. Dieser Reaktionsmechanismus bestätigt gleichzeitig die von Curtis aufgrund verschiedener Kreuzungsversuche vorgeschlagene intermolekulare Reaktion zur Ausbildung der $\text{M} \equiv \text{M}$ -Bindung in den $\text{Cp}_2\text{M}_2(\text{CO})_4$ -Spezies aus den Dimeren **1a, b**¹¹.

B. Folgereaktionen der Arsenkomplexe **2a** und **3a**

1) Adduktbildung

In den Verbindungen **2a** und **3a** besitzen die Arsenatome jeweils noch ein freies Elektronenpaar. Reaktionen mit Elektrophilen sind deshalb zu erwarten. Entsprechend reagieren die substitutionslabilen Solvenskomplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ (**4a–c**) bzw. $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (**5a, b**) mit **2a** und **3a** glatt zu den gesättigten Clustern **6a, b, c**⁷, **7a, b, c** bzw. **8a, b** und **9a, b** (Schema 3).

Molekülstruktur des Arsantriyalkomplexes **3a**

Verbindung **3a** besitzt Tetrahedranstruktur¹². Die Mo-Atome bilden ein gleichseitiges Dreieck, das durch ein Arsenatom überbrückt wird. Die Molybdänzentren sind jeweils noch durch einen Cyclopentadienylring sowie zwei terminale CO-Gruppen koordiniert.

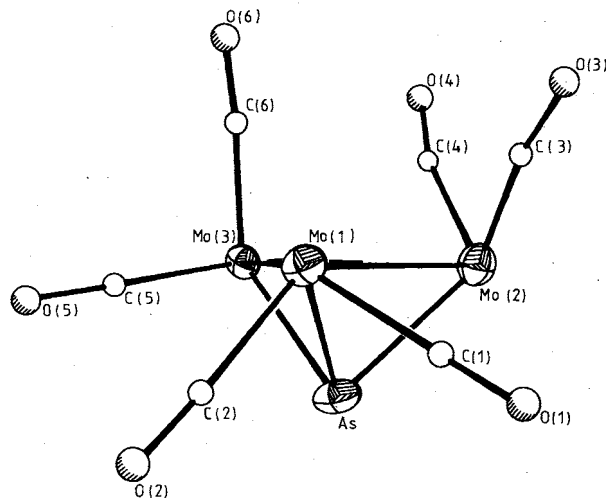


Abb. 1. Molekülstruktur von **3a** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Die Cyclopentadienylringe sind der besseren Übersicht halber weggelassen

Jedes der drei $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -Fragmente nimmt bezüglich der Ebene der drei Metallatome eine andere Orientierung ein.

Die Fragmente $\text{CpMo}(1)(\text{CO})_2$ und $\text{CpMo}(2)(\text{CO})_2$ stehen zueinander annähernd in *anti*-Stellung, wobei an Mo(1) die Carbonylgruppen auf der Seite des Arsenatoms liegen. Das Fragment $\text{CpMo}(3)(\text{CO})_2$ nimmt bezüglich der beiden anderen eine *gauche*-Konformation ein. Es besitzt bezüglich des Metalldreirings eine äquatoriale und eine axiale Carbonylgruppe. Im Gegensatz dazu nehmen im isoelektronischen Komplexation $[(\mu_3\text{-S})\{\text{CpMo}(\text{CO})_2\}_3]^+$ die drei $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -Fragmente gleiche räumliche Orientierungen ein, so daß ein Satz von je drei äquatorialen und drei axialen Carbonylgruppen vorliegt, und alle drei Cp-Ringe auf der Seite des Schwefelatoms liegen¹³. Die unterschiedliche Anordnung in den beiden Clustern ist möglicherweise eine Folge der unterschiedlichen Bildungsweisen. So wurde das Clusterkation durch Umsetzung von Schwefel mit $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ ($\text{Mo} \equiv \text{Mo}$ -Dreifachbindung) erhalten, **3a** dagegen durch Umsetzung von Arsen mit dem Molybdän-Dimeren $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$.

Die $18e^-$ -Regel fordert für den Cluster-Kern von **3a** nur Einfachbindungen. Im Einklang damit betragen die Mo–Mo-Abstände 310.1(1), 312.2(1) und 312.5(1) pm. Die Mo–As-Abstände entsprechen mit 250.9(1), 254.0(1) und 255.3(1) pm ebenfalls Einfachbindungen. Die Innenwinkel am Arsenatom liegen zwischen 75.6(0) und 76.2(0)°, sie sind damit deutlich größer als in As_4 und in $[(\text{Fe}(\text{CO})_3)_3(\mu_3\text{-As})_2]$ (67.87°)¹⁴. Die Winkel As–Mo–Mo werden zwischen 51.5 und 52.6° gefunden.

Tab. 1. Lageparameter und thermische Parameter von **3a**. Die Werte der Lageparameter sind mit 10⁴, die der thermischen Parameter mit 10³ multipliziert

| Atom | x | y | z | U _{equiv.} * |
|-------|----------|-----------|---------|-----------------------|
| Mo(1) | 1752(1) | 2060(1) | 1835(1) | 23(1) |
| Mo(2) | 2362(1) | 2038(1) | 407(1) | 29(1) |
| Mo(3) | 3895(1) | 2492(1) | 1498(1) | 21(1) |
| As | 2542(1) | 4559(1) | 1214(1) | 29(1) |
| C(1) | 663(6) | 3151(13) | 1345(4) | 46(3) |
| O(1) | -14(5) | 3697(12) | 1098(3) | 81(3) |
| C(2) | 1769(5) | 4206(12) | 2380(4) | 34(3) |
| O(2) | 1744(4) | 5358(8) | 2744(3) | 49(2) |
| C(3) | 1573(6) | -42(13) | 1673(4) | 42(3) |
| O(3) | 1085(5) | -1311(10) | 549(3) | 65(3) |
| C(4) | 3380(6) | 294(12) | 419(4) | 36(3) |
| O(4) | 3929(4) | -861(9) | 309(3) | 57(3) |
| C(5) | 3722(5) | 2978(12) | 2416(4) | 35(3) |
| O(5) | 3730(4) | 3286(9) | 2962(3) | 43(2) |
| C(6) | 3827(5) | -100(12) | 1673(3) | 30(3) |
| O(6) | 3889(4) | -1603(7) | 1792(3) | 41(2) |
| C(7) | 2102(6) | -388(11) | 2538(4) | 38(3) |
| C(8) | 1635(6) | -1036(11) | 1982(4) | 37(3) |
| C(9) | 720(6) | -312(12) | 1935(4) | 40(3) |
| C(10) | 616(6) | 794(12) | 2471(4) | 41(3) |
| C(11) | 1467(6) | 750(11) | 2834(4) | 40(3) |
| C(12) | 1618(7) | 4352(15) | -225(4) | 63(4) |
| C(13) | 1264(7) | 2711(15) | -422(4) | 65(4) |
| C(14) | 2024(10) | 1709(17) | -661(4) | 74(5) |
| C(15) | 2846(8) | 2750(18) | -614(4) | 65(5) |
| C(16) | 2590(7) | 4346(15) | -355(4) | 67(4) |
| C(17) | 4812(6) | 4811(11) | 1077(4) | 43(3) |
| C(18) | 5147(6) | 4450(13) | 1688(4) | 42(3) |
| C(19) | 5508(5) | 2717(12) | 1701(4) | 37(3) |
| C(20) | 5385(5) | 1971(12) | 1088(4) | 38(3) |
| C(21) | 4967(5) | 3274(13) | 690(4) | 40(3) |

*U_{equiv.} = 1/3 Spur \bar{U}

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von **3a**

| | | | |
|-------------------|----------|------------------|----------|
| Mo(1)–Mo(2) | 312.2(1) | Mo(3)–C(6) | 198.4(8) |
| Mo(1)–As | 255.3(1) | Mo(1)–Mo(3) | 312.5(1) |
| Mo(1)–C(2) | 197.3(8) | Mo(1)–C(1) | 198.8(9) |
| Mo(2)–Mo(3) | 310.1(1) | Mo(2)–As | 254.0(1) |
| Mo(2)–C(3) | 194.9(9) | Mo(2)–C(4) | 193.8(8) |
| Mo(3)–As | 250.9(1) | Mo(3)–C(5) | 197.0(8) |
| Mo(2)–Mo(1)–Mo(3) | 59.5(0) | Mo(2)–Mo(1)–As | 52.0(0) |
| Mo(3)–Mo(1)–As | 51.3(0) | Mo(2)–Mo(1)–C(1) | 75.0(3) |
| Mo(3)–Mo(1)–C(1) | 124.8(3) | As–Mo(1)–C(1) | 77.0(3) |
| Mo(2)–Mo(1)–C(2) | 123.7(2) | Mo(3)–Mo(1)–C(2) | 92.9(2) |
| As–Mo(1)–C(2) | 72.1(2) | C(1)–Mo(1)–C(2) | 87.4(4) |
| Mo(1)–Mo(2)–Mo(3) | 60.3(0) | Mo(1)–Mo(2)–As | 52.4(0) |
| Mo(3)–Mo(2)–As | 51.7(0) | Mo(1)–Mo(2)–C(3) | 70.6(2) |
| Mo(3)–Mo(2)–C(3) | 110.4(2) | As–Mo(2)–C(3) | 122.0(2) |
| Mo(1)–Mo(2)–C(4) | 102.4(2) | Mo(3)–Mo(2)–C(4) | 64.6(2) |
| As–Mo(2)–C(4) | 116.0(2) | C(3)–Mo(2)–C(4) | 83.0(3) |
| Mo(1)–Mo(3)–Mo(2) | 60.2(0) | Mo(1)–Mo(3)–As | 52.5(0) |
| Mo(2)–Mo(3)–As | 52.6(0) | Mo(1)–Mo(3)–C(5) | 69.7(2) |
| Mo(2)–Mo(3)–C(5) | 129.0(2) | As–Mo(3)–C(5) | 90.0(2) |
| Mo(1)–Mo(3)–C(6) | 78.7(2) | Mo(2)–Mo(3)–C(6) | 89.5(2) |
| As–Mo(3)–C(6) | 127.6(2) | C(5)–Mo(3)–C(6) | 89.7(2) |
| Mo(1)–As–Mo(2) | 75.6(0) | Mo(1)–As–Mo(3) | 76.2(0) |
| Mo(2)–As–Mo(3) | 75.8(0) | | |

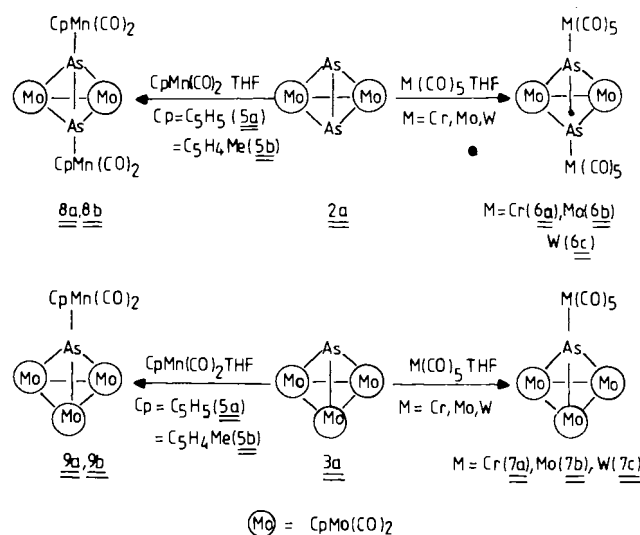
Carbonylgruppen 3 und 4 166.8(6) bzw. 168.4(7)° und liegen bei den restlichen zwischen 172.4(6) und 174.0(8)°. Auch die Bindungslängen der Mo–C(=O)-Bindungen sind unterschiedlich. Sie betragen bei Mo(2)–C(4) 193.8(8), bei Mo(2)–C(3) 194.9(9) pm und sind bei den restlichen CO-Gruppen mit 197.0(8) bis 198.8(9) pm deutlich länger. Für Semi-Brücken-Wechselwirkungen sind jedoch die Mo–C(=O)-Abstände zu den weiter entfernten Metallzentren mit 286.9(9)–377.8(9) pm zu groß. Die unterschiedlichen Bindungslängen der CO-Gruppen weisen auch keine Abhängigkeit von den As–Mo–C(Carbonyl)-Valenzwinkeln auf, so daß ein *trans*-Einfluß des Arsenatoms auf die Carbonylgruppen ebenfalls auszuschließen ist. Somit dürften die unterschiedlichen Bindungslängen und -winkel der Carbonylgruppen eine Folge ihrer verschiedenen räumlichen Orientierungen und von Packungseffekten im Kristall sein. Die M–C(Carbonyl)-Abstände liegen im Bereich der zahlreichen Literaturwerte. Die Winkel C(=O)–Mo–C(=O) liegen mit 83.0(3) bis 89.7(3)° ebenfalls im typischen Bereich für CpMo(CO)₂-Fragmente.

Die Cp-Ringe zeigen keine signifikanten Unterschiede in ihren Mo–C-Bindungen. So betragen die mittleren Mo–C-Abstände 234.3(9) [Mo(1)–Cp(1)], 234.3(9) [Mo(2)–Cp(2)] und 232.9(9) pm [Mo(3)–Cp(3)].

Nach der Isolobal-Analogie baut sich **3a** aus vier isolobalen CH-Fragmenten auf. Somit sollten durch isolobalen Ersatz sämtliche Verbindungen As_m[CpMo(CO)₂]_n für *m* + *n* = 4 zugänglich sein. Tatsächlich ist dies auch der Fall.

Tab. 1 gibt die Atomkoordinaten wieder, Tab. 2 ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **3a**.

Schema 3



In den Verbindungen **6a, b, c** bis **9b** erfahren die Arsenatome eine vollständige „Übergangsmetallierung“ (Schema 3). Alle Umsetzungen verlaufen eindeutig und nahezu quantitativ. Das Arsenatom ist stets tetraedrisch konfiguriert, in den Spezies **6a, b, c** und **8a** ist die As₂-Einheit ein Achtelektrendonor⁷⁾.

Molekülstruktur von **8a**

Um neben der eindeutigen Reaktionsweise der Verbindungen **2a** und **3a** gegenüber den Solvenskomplexen $M(CO)_5THF$ (**4a-c**) bzw. $MnCp(CO)_2THF$ (**5a, b**) auch die zu erwartende Konfiguration in den Produkten zu ermitteln, wurde von **8a** eine Röntgenstrukturanalyse durchge-

Tab. 3. Lageparameter und thermische Parameter von **8a**. Die Werte der Lageparameter sind mit 10^4 , die der thermischen Parameter mit 10^3 multipliziert

| Atom | x/a | y/b | z/c | $U_{equiv.}$ |
|-------|---------|----------|---------|--------------|
| Mo(1) | 5441(1) | 2235(1) | 6862(1) | 37(1) |
| Mo(2) | 4906(1) | 2597(1) | 8340(1) | 43(1) |
| As(1) | 4553(1) | 4119(1) | 7043(1) | 37(1) |
| As(2) | 5851(1) | 4149(1) | 7969(1) | 37(1) |
| Mn(1) | 1299(1) | 893(1) | 3558(1) | 39(1) |
| Mn(2) | 3180(1) | 4221(1) | 1469(1) | 40(1) |
| C(1) | 6002(3) | 3520(5) | 6398(3) | 51(4) |
| O(1) | 6321(3) | 4202(4) | 6087(2) | 96(4) |
| C(2) | 1520(4) | 3226(5) | 7627(3) | 51(4) |
| O(2) | 2155(3) | 3557(4) | 8051(2) | 53(3) |
| C(3) | 4388(4) | 4203(5) | 8613(3) | 68(4) |
| O(3) | 4099(3) | 5099(4) | 8797(2) | 118(4) |
| C(4) | 3814(4) | 2059(5) | 7637(3) | 60(4) |
| O(4) | 3173(3) | 1691(4) | 7260(2) | 51(3) |
| C(5) | 4416(4) | -3540(5) | 6029(3) | 57(4) |
| O(5) | 4876(3) | -3135(5) | 5747(2) | 87(4) |
| C(6) | 890(3) | 1944(5) | 2732(3) | 46(4) |
| O(6) | 4372(3) | -2312(4) | 7789(2) | 75(3) |
| C(7) | 2493(4) | 5376(6) | 872(3) | 48(4) |
| O(7) | 2030(3) | 6107(5) | 444(3) | 87(4) |
| C(8) | 3617(5) | 3983(6) | 725(3) | 117(6) |
| O(8) | 3916(4) | 3805(5) | 255(3) | 216(7) |
| C(9) | 4686(4) | 1599(5) | 5583(3) | 63(4) |
| C(10) | 5411(4) | 866(6) | 5834(3) | 69(4) |
| C(11) | 5394(4) | 48(5) | 6444(3) | 80(5) |
| C(12) | 4659(4) | 249(5) | 6582(3) | 90(5) |
| C(13) | 4233(4) | 1219(5) | 6054(3) | 48(4) |
| C(14) | 4923(4) | 1569(6) | 9445(3) | 88(5) |
| C(15) | 4950(4) | 560(6) | 8958(3) | 100(6) |
| C(16) | 5718(4) | 733(5) | 8912(3) | 92(5) |
| C(17) | 6064(4) | 1866(5) | 9355(3) | 57(4) |
| C(18) | 5520(4) | 2364(6) | 9686(2) | 112(6) |
| C(19) | 2496(3) | 776(7) | 3507(3) | 40(4) |
| C(20) | 2352(3) | -366(6) | 3857(4) | 36(4) |
| C(21) | 2193(4) | 2(7) | 4546(4) | 44(4) |
| C(22) | 2255(4) | 1385(6) | 4611(3) | 55(4) |
| C(23) | 2441(4) | 1847(6) | 3972(3) | 61(5) |
| C(24) | 3420(4) | 3251(5) | 2586(3) | 59(4) |
| C(25) | 3543(4) | 2349(6) | 2041(3) | 69(5) |
| C(26) | 2799(4) | 2222(6) | 1420(3) | 91(5) |
| C(27) | 2244(4) | 3007(6) | 1590(3) | 45(4) |
| C(28) | 2612(4) | 3664(6) | 2300(3) | 59(4) |

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **8a**

| | | | |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| Mo(1)-Mo(2) | 313.0(1) | Mn(2)-C(7) | 175.4(6) |
| Mo(1)-As(2) | 268.8(1) | Mo(1)-As(1) | 254.9(1) |
| Mo(1)-C(2) | 197.9(6) | Mo(1)-C(1) | 197.8(6) |
| Mo(2)-As(1) | 268.6(1) | Mo(2)-As(2) | 253.2(1) |
| Mo(2)-C(3) | 200.0(6) | Mo(2)-C(4) | 197.9(6) |
| As(1)-As(2) | 231.8(2) | As(1)-Mn(1) | 234.6(2) |
| As(2)-Mn(2) | 233.4(1) | Mn(1)-C(6) | 176.5(5) |
| Mn(1)-C(5) | 176.0(6) | Mn(2)-C(8) | 177.2(7) |
| Mo(2)-Mo(1)-As(1) | 55.2(0) | Mo(2)-Mo(1)-As(2) | 50.9(0) |
| Mo(2)-Mo(1)-C(1) | 128.3(2) | Mo(2)-Mo(1)-C(2) | 86.1(2) |
| As(1)-Mo(1)-As(2) | 52.5(0) | As(1)-Mo(1)-C(1) | 88.9(2) |
| As(1)-Mo(1)-C(2) | 124.7(3) | As(2)-Mo(1)-C(1) | 78.3(2) |
| As(2)-Mo(1)-C(2) | 72.8(2) | C(1)-Mo(1)-C(2) | 87.2(3) |
| Mo(1)-Mo(2)-As(1) | 51.3(0) | Mo(1)-Mo(2)-As(2) | 55.5(0) |
| Mo(1)-Mo(2)-C(3) | 126.7(2) | Mo(1)-Mo(2)-C(4) | 86.1(2) |
| As(1)-Mo(2)-As(2) | 52.7(0) | As(1)-Mo(2)-C(3) | 76.2(2) |
| As(1)-Mo(2)-C(4) | 73.5(2) | As(2)-Mo(2)-C(3) | 87.6(2) |
| As(2)-Mo(2)-C(4) | 125.5(3) | C(3)-Mo(2)-C(4) | 87.4(3) |
| Mo(1)-As(1)-Mo(2) | 73.4(0) | Mo(1)-As(1)-As(2) | 66.9(0) |
| Mo(1)-As(1)-Mn(1) | 146.4(2) | Mo(2)-As(1)-As(2) | 60.3(0) |
| Mo(2)-As(1)-Mn(1) | 139.3(2) | As(2)-As(1)-Mn(1) | 129.6(1) |
| Mo(1)-As(2)-Mo(2) | 73.6(0) | Mo(1)-As(2)-As(1) | 60.7(0) |
| Mo(1)-As(2)-Mn(2) | 142.9(2) | Mo(2)-As(2)-As(1) | 67.0(0) |
| Mo(2)-As(2)-Mn(2) | 140.2(2) | As(1)-As(2)-Mn(2) | 135.5(2) |
| As(1)-Mn(1)-C(5) | 90.4(2) | As(1)-Mn(1)-C(6) | 93.4(2) |
| C(5)-Mn(1)-C(6) | 90.9(4) | As(2)-Mn(2)-C(7) | 92.6(2) |
| As(2)-Mn(2)-C(8) | 89.0(2) | C(7)-Mn(2)-C(8) | 90.8(5) |

führt¹²). Das Ergebnis ähnelt der von Huttner et al. bereits durchgeführten Röntgenstrukturanalyse von $Cp_2Mo_2(CO)_4As_2Cr_2(CO)_{10}$ (**6a**)⁷. Wie dort liegt auch in **8a** das Grundgerüst $Cp_4(CO)_4Mo_2As_2$ fast unverändert vor. So hat sich der kurze As-As-Abstand in **8a** mit 231.8(2) pm gegenüber **2a** nur unwesentlich verändert. Der Mo-Mo-Abstand hat sich in **8a** auf 313.0(1) pm aufgeweitet, liegt aber noch im Bereich einer normalen Molybdän-Molybdän-Einfachbindung. Die Mn-As-Abstände sind mit 234.6(2) bzw. 233.4(1) pm nahezu gleich und erwartungsgemäß kürzer als die Mo-As-Abstände [254.9(1) bzw. 268.2(1) pm]. Tab. 3 enthält die Atomkoordinaten, Tab. 4 ausgewählte Bindungsabstände bzw. -winkel von **8a**. Abb. 2 zeigt die Molekülstruktur mit der Numerierung der Atome.

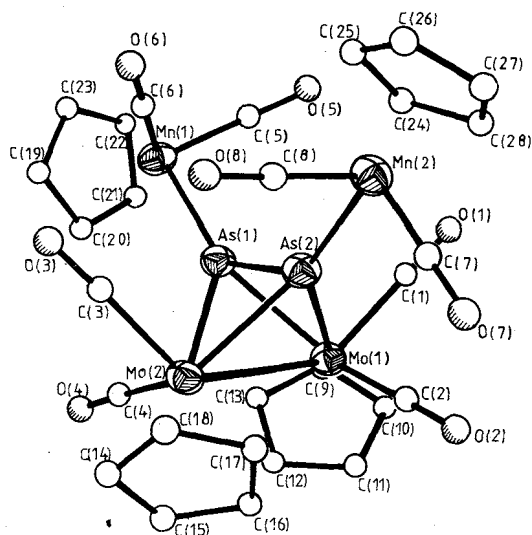


Abb. 2. Molekülstruktur von **8a** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

2) Austausch von Clusterbausteinen in **3a**

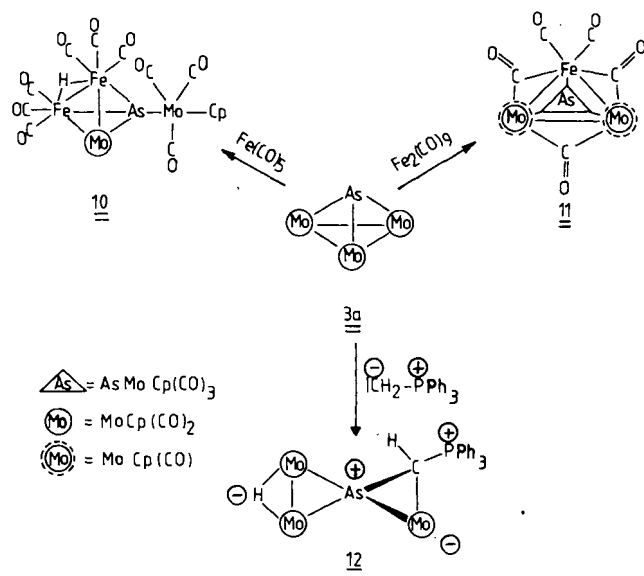
a) Reaktion mit Pentacarbonyleisen

Während die Adduktbildungen an **3a** zu erwarten waren, reagiert $Fe(CO)_5$ mit der Arsenriylverbindung zu dem zunächst überraschenden Hydridcluster $CpMo(CO)_3As(\mu-H)Fe_2(CO)_6CpMo(CO)_2$ (**10**) (Schema 4).

In **10** liegt nach Aussage der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) ein Tetrahedranerüst vor, bestehend aus zwei Eisen-, einem Molybdän- und einem Arsenatom. Dabei betätigt das Arsen alle seine Valenzelektronen. Der für die Elektronenbilanz notwendige Hydridoligand ist eindeutig durch Kernresonanzspektroskopie nachweisbar. So erscheint im 1H -NMR-Spektrum bei -21.78 ppm ein für eine Eisenhydrid-Anordnung typisches Signal¹⁵. Man kann die Ausbildung des Clusters **10** verstehen, betrachtet man ihn bezüglich der Isolobal-Analogie. Diese von Hoffmann¹⁶ und Stone¹⁷ entwickelte Theorie, die organische Fragmente mit metallorganischen bzw. elementorganischen Bausteinen vergleicht, ist nicht nur ein leistungsfähiges Konzept für gezielte Synthesepaltung, sondern kann auch gut zur Deutung ungewöhnlicher Clusterarrangements verwendet werden. Demnach kann **10** in vier isolobale Bausteine zerlegt werden,

die zusammengesetzt ein stabiles Tetrahedrangerüst ergeben $[Fe(CO)_3 \leftrightarrow CH^+]$, $[HFe(CO)_3 \leftrightarrow CH]$, $[Cp(CO)_3Mo - As \leftrightarrow CH^-]$, $[CpMo(CO)_2 \leftrightarrow CH]$.

Schema 4



b) Reaktion mit $Fe_2(CO)_9$

Die Reaktion von **3a** mit $Fe_2(CO)_9$ verläuft anders als die mit $Fe(CO)_5$; in hoher Ausbeute (75%) entsteht das Tetraederan **11** (Schema 4). Gemäß der Röntgenstrukturanalyse (Abb. 4) dient als Basis eines verzerrten Tetraeders ein Mo_2Fe -Dreieck, wobei die beiden Molybdänatome und das Eisenatom durch drei CO-Gruppen verbrückt sind. Das Tetrahedrangerüst wird durch eine $AsMoCp(CO)_3$ -Einheit komplettiert. Das Arsen betätigt alle fünf Valenzelektronen, zwei davon in einer σ -Donorbindung an den $Fe(CO)_2$ -Baustein. In **11** liegt der seltene Fall vor, daß Metalle aus verschiedenen Übergangsmetallreihen durch CO-Gruppen verbrückt werden. **11** läßt sich aus **10** ableiten; ersetzt man den 15-Elektronen-Baustein $Fe(CO)_3H$ in **10** durch die isolobale $MoCp(CO)_2$ -Einheit und funktioniert man jeweils eine endständige CO-Gruppe an den Molybdänatomen bzw. dem Eisenatom in Brückencarbonylliganden um, so erhält man **11**.

c) Molekülstrukturen von **10** und **11**

Abb. 3 zeigt eine Moleküldarstellung von **10**, Abb. 4 eine von **11**, Tab. 5 die Atomkoordinaten und Tab. 6 ausgewählte Bindungsparameter.

In **10** und **11** bleibt das Tetrahedrangerüst grundsätzlich erhalten. Tab. 7 vergleicht ausgewählte Bindungsparameter von **10** und **11** mit denen anderer Tetraedercluster sowie der Spiroverbindung **12**. Daraus ist zu ersehen, daß die $Mo-Mo$ -Abstände ebenso wie die $Mo-As$ - bzw. die $Mo-Fe$ -Bindungen im Einfachbindungsbereich liegen. Die $Mo-C$ (Carbonyl)- und die $C-O$ -Abstände liegen im Erwartungsbereich. Dies gilt auch für die Abstände der $Mo-$

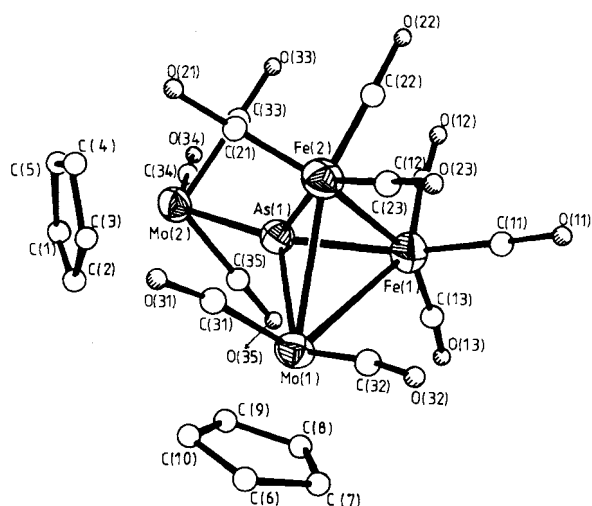


Abb. 3. Molekülstruktur von **10** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

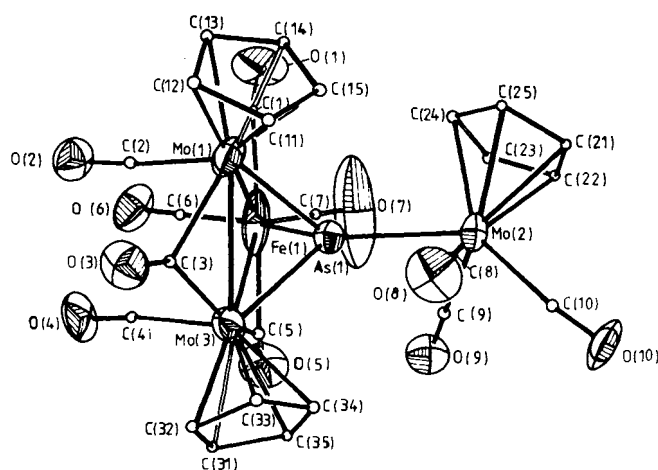


Abb. 4. Molekülstruktur von **11** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Die Kohlenstoffatome sind der besseren Übersicht halber als Kugeln mit willkürlichem Radius gezeichnet

lybdänzentren von den Kohlenstoffatomen der Cp-Ringe, die innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die beiden Cp-Ringe in **10** sind bezüglich der $Mo(1)-Mo(3)$ -Achse *gauche* angeordnet. Die $Fe-C$ (Carbonyl)-Abstände der endständigen Carbonylgruppen [$C(11)$, $C(12)$, $C(13)$] sind innerhalb 3σ gleich, sie entsprechen ebenso wie die dazugehörigen $C-O$ -Distanzen den Erwartungen. In **11** liegen drei zweifach verbrückende CO-Gruppen vor; zwei verbrücken jeweils ein Molybdän- [$Mo(1)$, $Mo(3)$] und das Eisenatom, eine CO-Brücke die Molybdänzentren $Mo(1)$ und $Mo(3)$. Die $Mo-C$ -Abstände in letzterer sind innerhalb 3σ gleich [$C(3)-Mo(1)$ 247(2), $C(3)-Mo(3)$ 237(2) pm]. Entsprechend den unterschiedlichen Kovalenzradien von Molybdän und Eisen unterscheiden sich die $M-C$ -Abstände [$Mo(1)-C(1)$ 260(3), $Mo(3)-C(5)$ 256(3) und $Fe-C(1)$ 222(2), $Fe-C(5)$ 226(2) pm] in den heterodinuklearen Bausteinen signifikant. Daß die μ -CO-Brücken durch $Mo-Mo$ - bzw. $Mo-Fe$ -Bindungen unterstützt werden, geht aus den

Tab. 5. Atomkoordinaten und thermische Parameter von 10^{a)} und 11^{b)}

| 10 | | | | | 11 | | | | |
|-------|-----------|-----------|----------|--------|-------|---------|----------|---------|---------|
| Mo(1) | 50798(8) | 18759(6) | 34470(3) | 382(3) | Mo(1) | 3388(2) | -12(2) | 1677(1) | 75(1) |
| Mo(2) | 18893(8) | 29821(6) | 13323(3) | 377(3) | Mo(2) | 1220(2) | 2224(2) | 3734(1) | 36(1) |
| As | 25710(9) | 13396(7) | 23765(3) | 358(3) | Mo(3) | -154(2) | -2312(2) | 1626(1) | 66(1) |
| Fe(1) | 13051(13) | 1072(11) | 33374(5) | 452(6) | As | 1552(2) | 17(2) | 2668(1) | 31(1) |
| Fe(2) | 31066(14) | -8189(10) | 23279(5) | 449(6) | Fe | 2405(5) | -1882(3) | 2808(2) | 79(2) |
| C(1) | 3401(10) | 5109(9) | 737(4) | 60(2) | C(1) | 497(2) | -32(2) | 289(1) | 125(14) |
| C(2) | 4587(11) | 5058(9) | 1342(5) | 65(2) | O(1) | 612(2) | 2(2) | 321(1) | 85(8) |
| C(3) | 4849(10) | 3733(8) | 1179(4) | 58(2) | C(2) | 370(2) | -187(2) | 117(1) | 35(8) |
| C(4) | 3825(10) | 2959(9) | 472(4) | 56(2) | O(2) | 399(2) | -284(1) | 82(1) | 70(7) |
| C(5) | 2939(10) | 3818(8) | 186(4) | 58(2) | C(3) | 108(3) | -129(2) | 59(1) | 91(14) |
| C(6) | 7502(13) | 3836(9) | 4130(5) | 75(3) | O(3) | 902(2) | 136(1) | 5(1) | 65(7) |
| C(7) | 6225(11) | 3439(9) | 4607(4) | 64(2) | C(4) | 43(2) | -411(2) | 118(1) | 47(9) |
| C(8) | 4895(14) | 3870(10) | 4210(5) | 90(3) | O(4) | 60(2) | -515(1) | 87(1) | 82(8) |
| C(9) | 5477(13) | 4440(10) | 3536(5) | 78(3) | C(5) | -15(3) | -354(2) | 281(1) | 122(15) |
| C(10) | 7020(13) | 4396(10) | 3458(5) | 82(3) | O(5) | 84(2) | 437(1) | 689(1) | 86(8) |
| C(11) | 1094(10) | -1728(8) | 3841(4) | 54(5) | C(6) | 299(2) | -340(2) | 249(1) | 54(9) |
| O(11) | 972(8) | -2797(6) | 4142(3) | 76(2) | O(6) | 342(2) | -439(1) | 231(1) | 78(8) |
| C(12) | -745(10) | -912(10) | 2778(5) | 64(5) | C(7) | 264(3) | -148(2) | 378(1) | 81(13) |
| O(12) | -2136(10) | -1489(8) | 2446(4) | 103(2) | O(7) | 275(3) | -130(2) | 446(1) | 239(22) |
| C(13) | 713(13) | 1003(10) | 3984(5) | 79(6) | C(8) | 44(2) | 248(2) | 267(1) | 40(8) |
| O(13) | 380(11) | 1818(9) | 4381(4) | 111(2) | O(8) | 1(2) | 261(1) | 208(1) | 74(8) |
| C(21) | 3987(15) | -665(10) | 1465(5) | 93(7) | C(9) | -34(2) | 23(2) | 388(1) | 47(9) |
| O(21) | 4530(11) | -617(9) | 863(5) | 117(3) | O(9) | -119(2) | -92(1) | 400(1) | 67(7) |
| C(22) | 1143(12) | -2255(9) | 1931(6) | 72(6) | C(10) | -66(2) | 277(2) | 395(1) | 52(9) |
| O(22) | -165(10) | -3268(8) | 1645(4) | 104(2) | O(10) | -166(2) | 318(2) | 414(1) | 77(7) |
| C(23) | 3829(11) | -2084(8) | 2794(4) | 59(5) | C(11) | 352(2) | 209(2) | 118(1) | 63(5) |
| O(23) | 4267(8) | -2933(7) | 3102(3) | 81(2) | C(12) | 452(2) | 137(2) | 80(1) | 56(5) |
| C(31) | 6400(11) | 1581(9) | 2642(4) | 62(5) | C(13) | 576(2) | 156(2) | 135(1) | 55(5) |
| O(31) | 7368(10) | 1556(8) | 2218(4) | 94(2) | C(14) | 556(2) | 233(2) | 209(1) | 62(5) |
| C(32) | 5767(10) | 409(8) | 3980(4) | 54(4) | C(15) | 425(2) | 267(2) | 196(1) | 48(5) |
| O(32) | 6246(8) | -359(6) | 4346(3) | 76(2) | C(21) | 285(2) | 468(2) | 450(1) | 44(4) |
| C(33) | 222(10) | 834(8) | 1019(4) | 50(4) | C(22) | 247(2) | 360(2) | 500(1) | 54(5) |
| O(33) | 9239(8) | -402(6) | 816(3) | 75(2) | C(23) | 320(2) | 256(2) | 476(1) | 48(5) |
| C(34) | 9755(10) | 3217(9) | 947(4) | 61(5) | C(24) | 401(2) | 297(2) | 413(1) | 63(6) |
| O(34) | 8505(9) | 3357(7) | 700(4) | 88(2) | C(25) | 381(2) | 431(2) | 396(1) | 60(5) |
| C(35) | 1287(9) | 3665(8) | 2312(4) | 49(4) | C(31) | -278(2) | -401(2) | 130(1) | |
| O(35) | 961(8) | 4110(6) | 2893(3) | 71(2) | C(32) | -235(2) | -322(2) | 70(1) | |
| | | | | | C(33) | -201(2) | -162(2) | 99(1) | |
| | | | | | C(34) | -224(2) | -153(2) | 177(1) | |
| | | | | | C(35) | -272(2) | -296(2) | 199(1) | |

a) $x, y, z \times 10^5$ (Mo, As, Fe); $\times 10^4$ (C, O); $U_{\text{equiv.}} \times 10^4$
 (Mo, As, Fe); $\times 10^3$ (C, O);
 b) $x, y, z \times 10^4$ (Mo, As, Fe); $\times 10^3$ (C, O); $U_{\text{equiv.}} \times 10^3$

Tab. 6. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) in 10 und 11

| 10 | | | | 11 | | | |
|-------------|-----------|-------------------|-----------|-------------|-----------|------------------|----------|
| Mo(1)-As | 253.0(1) | As -Mo(1)-Fe(1) | 48.6(0) | Mo(1)-As | 247.6(3) | Mo(3)-Mo(1)-Fe | 56.5(1) |
| Mo(1)-Fe(1) | 297.3(1) | As -Mo(1)-Fe(2) | 49.2(0) | Mo(1)-Mo(3) | 312.4(2) | Mo(3)-Mo(1)-As | 50.7(1) |
| Mo(1)-Fe(2) | 291.7(1) | Fe(1)-Mo(1)-Fe(2) | 53.9(0) | Mo(1)-Fe | 288.5(4) | Mo(3)-Mo(1)-C(1) | 103.9(4) |
| As -Mo(2) | 263.0(1) | As -Fe(1)-Mo(1) | 55.6(0) | As -Mo(2) | 264.6(2) | Mo(3)-Mo(1)-C(2) | 84.6(4) |
| As -Fe(1) | 229.9(1) | As -Fe(1)-Fe(2) | 54.3(0) | As -Mo(3) | 246.8(2) | Mo(3)-Mo(1)-C(3) | 48.4(5) |
| As -Fe(2) | 229.3(1) | Fe(2)-Fe(1)-Mo(1) | 62.0(0) | As -Fe | 228.4(4) | Mo(1)-Fe -Mo(3) | 66.0(1) |
| Fe(1)-Fe(2) | 267.1(1) | As -Fe(2)-Mo(1) | 56.6(0) | Mo(3)-Fe | 285.1(4) | Mo(1)-Fe -As | 55.8(1) |
| Fe(1)-C(11) | 178.1(7) | As -Fe(2)-Fe(1) | 54.5(0) | Mo(1)-C(1) | 260.1(26) | Mo(1)-Fe -C(1) | 59.6(7) |
| Fe(1)-C(12) | 174.2(8) | Fe(1)-Fe(2)-Mo(1) | 64.1(0) | Mo(1)-C(3) | 247.0(19) | Mo(1)-Fe -C(5) | 124.8(7) |
| Fe(1)-C(13) | 174.9(9) | C(21)-Fe(2)-Fe(1) | 152.9(11) | Mo(1)-C(2) | 195.9(17) | Mo(1)-Fe -C(6) | 104.2(6) |
| Fe(2)-C(21) | 172.7(9) | C(22)-Fe(2)-Fe(1) | 85.3(4) | Mo(3)-C(3) | 236.8(19) | Mo(1)-Fe -C(7) | 133.3(6) |
| Fe(2)-C(22) | 171.8(8) | C(23)-Fe(2)-Fe(1) | 104.4(4) | Mo(3)-C(5) | 256.3(26) | Mo(1)-Mo(3)-Fe | 57.5(1) |
| Fe(2)-C(23) | 176.2(8) | C(21)-Fe(2)-As | 99.6(4) | Mo(3)-C(4) | 202.0(20) | Mo(1)-Mo(3)-As | 50.9(1) |
| Mo(1)-C(31) | 195.5(8) | C(22)-Fe(2)-As | 104.0(4) | Fe -C(1) | 222.0(19) | Mo(1)-Mo(3)-C(3) | 51.2(5) |
| Mo(1)-C(32) | 196.7(7) | C(23)-Fe(2)-As | 150.5(8) | Fe -C(5) | 226.3(21) | Mo(1)-Mo(3)-C(5) | 106.6(5) |
| C(11)-O(11) | 115.0(9) | C(21)-Fe(2)-Mo(1) | 111.2(4) | Fe -C(6) | 173.9(20) | Mo(1)-Mo(3)-C(4) | 89.9(5) |
| C(12)-O(12) | 115.0(11) | C(22)-Fe(2)-Mo(1) | 149.3(8) | Fe -C(7) | 163.7(17) | Fe -Mo(3)-As | 50.2(1) |
| C(13)-O(13) | 115.0(12) | C(23)-Fe(2)-Mo(1) | 97.1(3) | C(1)-O(1) | 105(3) | Fe -Mo(1)-As | 49.7(1) |
| C(21)-O(21) | 117.9(12) | C(33)-As -Fe(1) | 112.6(3) | C(3)-O(3) | 114(2) | Mo(3)-Fe -As | 56.2(1) |
| C(22)-O(22) | 117.6(11) | C(33)-As -Fe(2) | 103.1(3) | C(5)-O(5) | 107(3) | Mo(1)-C(1)-Fe | 73.0(6) |
| C(23)-O(23) | 115.7(9) | C(33)-As -Mo(1) | 170.0(17) | C(2)-O(2) | 114(2) | Mo(1)-C(3)-Mo(3) | 80.4(5) |
| C(31)-O(31) | 116.4(11) | C(33)-As -Mo(2) | 42.6(2) | C(4)-O(4) | 111(2) | Fe -C(5)-Mo(3) | 72.1(7) |
| C(32)-O(32) | 116.1(9) | Fe(1)-As -Mo(2) | 139.7(1) | C(6)-O(6) | 115(3) | Fe -C(6)-O(6) | 177(2) |
| | | Fe(1)-As -Mo(1) | 75.8(0) | C(7)-O(7) | 116(2) | Mo(1)-As -Mo(3) | 78.4(1) |
| Mo(2)-C(33) | 196.6(7) | Fe(2)-As -Mo(1) | 74.3(0) | Mo(2)-C(8) | 203.3(19) | Mo(1)-As -Mo(2) | 134.3(1) |
| Mo(2)-C(34) | 197.8(7) | Fe(2)-As -Fe(1) | 71.1(0) | Mo(2)-C(9) | 198.5(16) | Mo(1)-As -Fe | 74.5(1) |
| Mo(2)-C(35) | 197.5(8) | Fe(2)-As -Mo(2) | 135.1(1) | Mo(2)-C(10) | 200.6(23) | Fe -As -Mo(3) | 73.6(1) |
| C(33)-O(33) | 115.0(9) | Fe(1)-As -Mo(1) | 75.8(0) | C(8)-O(8) | 112(2) | Fe -As -Mo(2) | 131.5(1) |
| C(34)-O(34) | 116.3(10) | Fe(1)-As -Mo(2) | 133.6(1) | C(9)-O(9) | 115(2) | Fe -As -Mo(1) | 74.5(1) |
| C(35)-O(35) | 117.3(10) | Fe(1)-Mo(1)-C(31) | 119.9(4) | C(10)-O(10) | 116(3) | Mo(3)-As -Mo(2) | 138.6(1) |
| | | Fe(1)-Mo(1)-C(32) | 93.1(3) | | | Mo(1)-C(1)-O(1) | 144(2) |
| | | Fe(2)-Fe(1)-C(11) | 91.4(3) | | | Fe -C(1)-O(1) | 143(2) |
| | | Fe(2)-Fe(1)-C(12) | 98.9(4) | | | Mo(1)-C(3)-O(3) | 132(2) |
| | | Fe(2)-Fe(1)-C(13) | 159.5(14) | | | Mo(3)-C(3)-O(3) | 146(2) |
| | | Mo(1)-Fe(1)-C(11) | 107.6(3) | | | Mo(3)-C(5)-O(5) | 147(2) |
| | | Mo(1)-Fe(1)-C(12) | 148.6(7) | | | Fe -C(5)-O(5) | 141(2) |
| | | Mo(1)-Fe(1)-C(13) | 99.5(4) | | | C(8)-Mo(2)-As | 75.5(5) |
| | | As -Fe(1)-C(11) | 145.5(7) | | | C(9)-Mo(2)-As | 73.8(5) |
| | | As -Fe(1)-C(12) | 93.1(3) | | | C(10)-Mo(2)-As | 133.0(4) |
| | | As -Fe(1)-C(13) | 109.0(4) | | | C(8)-Mo(2)-C(9) | 107.3(6) |
| | | As -Mo(1)-C(31) | 88.0(3) | | | C(9)-Mo(2)-C(10) | 79.3(8) |
| | | As -Mo(1)-C(32) | 128.6(4) | | | C(10)-Mo(2)-C(8) | 76.7(8) |
| | | Fe(2)-Mo(1)-C(31) | 66.4(3) | | | Mo(1)-C(2)-O(2) | 172(1) |
| | | Fe(2)-Mo(1)-C(32) | 81.9(2) | | | Mo(3)-C(4)-O(4) | 172(2) |
| | | C(32)-Mo(1)-C(32) | 84.8(2) | | | Fe -C(7)-O(7) | 176(2) |

Tab. 7. Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) einiger arsenhaltiger Cluster mit Tetrahedranstruktur

| | Mo-Mo | Mo-As | Mo-C _{Cp} | Mo-Fe | As-As | As-Fe | Lit. |
|---|-----------|-----------|--------------------|-----------|-----------|-----------|------|
| $\text{Mo}_3\text{AsCp}_3(\text{CO})_6$ (<u>3a</u>) | 313.0 (1) | 253.4 (1) | 233.8 (9) | | | | a) |
| $\text{Mo}_2\text{As}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$ (<u>2a</u>) | 303.9 (2) | 256.9 (2) | 233.1 (5) | | 231.1 (3) | | 2) |
| | | 267.6 (2) | | | | | |
| $\text{MoAs}_3^*\text{Cp}(\text{CO})_2$ (B) | | 266.1 (1) | 233 (1) | | 263.9 (1) | | 8) |
| | | | | | 270.6 (2) | | |
| $\text{Mo}_2\text{AsFe}(\text{CO})_4(\mu\text{-CO})_3\text{Cp}_2$ (<u>10</u>) | 312.4 (2) | 247.2 (3) | 230.1 (20) | 286.8 (4) | | 228.4 (4) | a) |
| | | 264.6 (2) | 230.5 (20) | | | | |
| $\text{MoAsFe}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_8\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (<u>11</u>) | | 253.0 (1) | 231.7 (9) | 297.3 (1) | | | a) |
| | | 263.0 (1) | 233.3 (8) | 291.7 (1) | | | |
| $\text{Mo}_3\text{AsCp}_3(\text{CO})_6(\mu\text{-H})\text{CHP}\phi_3$ (<u>12</u>) | 332.2 (2) | 256.5 (2) | 235 (2) | | | | a) |
| | | 254.1 (4) | | | | | |

^{a)} Diese Arbeit.

M-C-M-Winkeln hervor. Sie erfüllen das Dahl-Kriterium [$\text{Fe}-\text{C}(5)-\text{Mo}(3)$ $72.1(7)^\circ$, $\text{Fe}-\text{C}(1)-\text{Mo}(1)$ $37.0(6)^\circ$, $\text{Mo}(1)-\text{C}(3)-\text{Mo}(3)$ $80.4(5)^\circ$].

3) Synthese des Spiroclusters $\text{Cp}_3\text{Mo}_3\text{As}(\text{CO})_6(\mu\text{-H})\text{-}[\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ (12)

Der Arsenkomplex **3a** stellt eine ideale Ausgangsverbindung dar, um gezielt Clusterverbindungen zu synthetisieren. Reaktionspartner waren dabei elektrophile Übergangsmetallorganische Verbindungen. Es blieb die Frage, ob auch reaktive organische Moleküle mit **3a** Verbindungen eingehen können. Betrachtet man **3a** als $|\text{AsR}_3$ -Molekül, so sollte es in der Lage sein, beispielsweise methyl- bzw. alkyliert zu werden. Diesbezügliche Reaktionen blieben jedoch erfolglos. Auch bei Umsetzungen von **3a** mit Diazomethan, um einen Carbeneinschub zwischen Arsen und Molybdän zu erreichen, zeigte sich keine Reaktion. Schließlich konnte aber mit dem Phosphorylid $\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ein geeigneter Reaktionspartner für **3a** gefunden werden. Kocht man das salzfreie $\ominus\text{CH}_2-\oplus\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in THF 14 Stunden mit **3a**, so kann man nach säulenchromatographischer Aufarbeitung den neuartigen Spirocluster **12** in 40proz. Ausbeute isolieren¹⁸⁾.

In **12** ist ein neuartiger Reaktionsmodus eines Phosphorylids gegenüber metallorganischen Verbindungen verwirklicht. Anstelle der erwarteten CH_2 -Übertragung unter Bildung eines μ -Alkyliidenkomplexes¹⁹⁾ wird das Clustergerüst von **3a** geöffnet, und es entsteht die Spiroverbindung **12** mit einem Arsen-Kohlenstoff-Molybdän-Dreiring sowie einem Dreiring aus einem Arsen- und zwei Molybdän-Atomen (Abb. 5). In letzterem sind die beiden Molybdänatome durch einen Hydridoliganden verbrückt ($^1\text{H-NMR}$, $\delta = -11.59$ ²⁰⁾). Die Verbindung ist innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs, von Raumtemperatur bis zur Temperatur des flüssigen Stickstoffs, diamagnetisch. Die gemessenen molaren magnetischen Suszeptibilitäten (10^{-6} c.g.s) betragen -276.0 (333.0 K), -243.2 (298.4 K) und -243.2 (77.5 K). Denkbar wäre, daß die Bildung von **12** durch einen

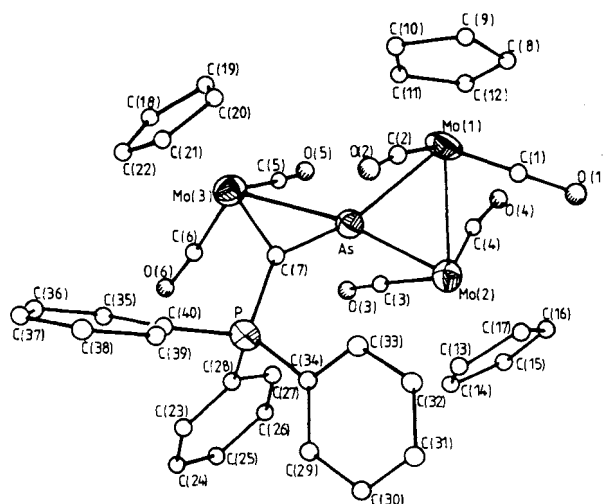


Abb. 5. Molekülstruktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **12** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

nucleophilen Angriff des Ylid-Kohlenstoffatoms an einem Molybdänzentrum eingeleitet wird; zur Vermeidung einer 20-Elektronenspezies werden die Bindungen dieses Molybdänzentrums zu den beiden anderen Molybdänzentren geöffnet, die somit zu 17-Elektronenspezies werden. Die Wanderung eines Hydridwasserstoffs aus der Methylengruppe unter Bildung einer $\text{Mo}-\text{H}-\text{Mo}$ -Einheit würden den Methylkohlenstoff dann einem nucleophilen Angriff durch das Arsen zugänglich machen. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung, daß nur das Methylphosphoran CH_2PPh_3 , nicht aber die Alkyliidphosphorane $(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})\text{PPh}_3$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{H})\text{PPh}_3$ mit **3a** reagieren. **12** ist neben der von Herrmann gefundenen Germanverbindung **13**²¹⁾



das zweite Beispiel eines Metallspirans, in dem ein substituentenfreies Hauptgruppenelement und ein Übergangsmetall von einer Methylengruppe überbrückt werden. Im Gegensatz zu **13** weist **12** bis +100°C keine dynamischen Eigenschaften auf (¹H-NMR). Von +60 bis +100°C verbreitert sich eines der Cp-Signale reversibel. Dies wird durch eine Rotation der Phenylringe des PPh₃-Liganden um die P-C-Achsen erklärt. Dadurch wird nur der Cp-Ring an Mo(2) beeinflusst (Abb.5).

Molekülstruktur des Spiroclusters **12**

Ein gut ausgebildeter, aber sehr kleiner Kristall wurde zur Messung verwendet. Die azentrische Raumgruppe $P2_1$ mit $Z = 4$ ließ zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle erwarten. Das Vorliegen eines Enantiomerenpaares als asymmetrischer Einheit bestätigte dies und zeigte, daß **12** als Racemat kristallisierte. Zudem enthielten die Kristalle ein Molekül CH₂Cl₂ pro Molekül **12**. Die Gesamtzahl von schließlich 176 Atomen in der asymmetrischen Einheit hätte bei anisotroper Verfeinerung aller Atome eine Variablenzahl von ca. 900 ergeben, was die Gren-

zen des Möglichen bei weitem überschritten hätte. Durch Verzicht auf anisotrope Verfeinerung der Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Chloratome und gemeinsame Verfeinerung der Ringkohlenstoff- und Wasserstoffatome als exakte geometrische Fünf- bzw. Sechsringe mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms AFIX²²⁾ ließ sich die Variablenzahl auf 356 verringern. Infolge der zu großen Atomzahl und der zu geringen Größe der zur Verfügung stehenden Kristalle sind die Lageparameter (Tab. 8) sowie die Bindungslängen bzw. -winkel (Tab. 9) mit relativ hohen Standardabweichungen be-

Abb. 5 zeigt eines der beiden unabhängigen Moleküle, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Die Arsenatome bilden die Spirozentren. Arsen verknüpft drei CpMo(CO)₂-Fragmente und eine CHPPH₃-Gruppe so, daß zwei aufeinander nahezu senkrecht stehende Dreiecke entstehen. Das Arsen ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel variieren zwischen 58.7(7) [Mo(3)-As-C(7)] und 144.0(2)° [Mo(2)-As-Mo(3)].

Die Bindungslängen zwischen äquivalenten Atomen unterscheiden sich in den beiden unabhängigen Molekülen **3a** und **3a'** teilweise merklich. Dabei muß jedoch die geringe

Tab. 8. Lageparameter und thermische Parameter von **12**. Die Werte der Lageparameter sind mit 10⁴, die der thermischen Parameter mit 10³ multipliziert

| atom | x | y | z | U _{equiv} | atom | x | y | z | U _{equiv} |
|-------|-----------|----------|----------|--------------------|--------|-----------|-----------|----------|--------------------|
| Mo(1) | 3203(3) | 763(2) | 2686(1) | 47(1) | Mo(1') | 2686(3) | 2500 | 7756(1) | 42(1) |
| Mo(2) | -94(3) | -686(2) | 2995(1) | 45(1) | Mo(2') | -619(3) | 2535(2) | 8049(1) | 40(1) |
| Mo(3) | 2196(3) | 3082(2) | 3222(1) | 42(1) | Mo(3') | 1540(3) | 110(2) | 8044(1) | 37(1) |
| As | 1753(3) | 1676(2) | 3206(1) | 38(1) | As' | 1180(3) | 1475(2) | 8168(1) | 36(1) |
| P | 1852(9) | 2226(4) | 4604(3) | 43(3) | P' | 1225(8) | 768(5) | 9508(3) | 44(3) |
| C(1) | 6567(36) | 4804(10) | 7046(13) | 67(10) | C(1') | 3854(35) | 2167(19) | 8380(14) | 62(11) |
| O(1) | 6417(27) | 4180(14) | 6883(10) | 95(8) | O(1') | 4657(23) | 1941(11) | 8769(9) | 66(7) |
| C(2) | 4460(36) | 958(19) | 3338(14) | 66(11) | C(2') | 3010(44) | 3402(22) | 8150(16) | 102(14) |
| C(3) | 8771(35) | 1610(21) | 2841(13) | 73(11) | O(2') | 3288(30) | 3938(16) | 8443(11) | 114(10) |
| O(3) | 8019(22) | 2111(11) | 2775(8) | 72(7) | C(3') | 8228(34) | 1728(19) | 7842(13) | 64(10) |
| C(4) | -557(37) | 644(20) | 2224(14) | 87(12) | O(3') | -2580(24) | 1253(12) | 7717(8) | 71(7) |
| O(4) | -897(25) | 541(12) | 1683(10) | 93(8) | C(4') | 8910(29) | 2712(14) | 7233(11) | 41(8) |
| C(5) | 782(35) | 2919(17) | 2539(13) | 67(10) | O(4') | 8607(22) | 2787(11) | 6755(9) | 71(7) |
| O(5) | 150(22) | 2839(10) | 2117(8) | 62(6) | C(5') | -13(32) | -345(15) | 8323(11) | 46(8) |
| C(6) | 617(30) | 3547(15) | 3508(11) | 44(8) | O(5') | -984(24) | -722(12) | 8439(8) | 75(7) |
| O(6) | -278(23) | 3918(12) | 3689(8) | 70(7) | C(6') | 234(34) | 363(15) | 7400(12) | 53(9) |
| C(7) | 2465(26) | 2191(13) | 3921(10) | 30(7) | O(6') | -502(23) | 526(11) | 6998(9) | 73(7) |
| C(8) | 3659(26) | 390(9) | 1756(9) | 73(11) | C(7') | 1890(27) | 889(14) | 8837(10) | 38(7) |
| C(9) | 4864(26) | 740(9) | 2027(9) | 82(11) | C(8') | 3871(22) | 1855(10) | 7081(8) | 61(10) |
| C(10) | 4537(26) | 1496(9) | 2117(9) | 78(11) | C(9') | 4417(22) | 2585(10) | 7131(8) | 78(11) |
| C(11) | 3130(26) | 1613(9) | 1902(9) | 82(11) | C(10') | 3353(22) | 3084(10) | 6919(8) | 51(8) |
| C(12) | 2587(26) | 930(9) | 1679(9) | 73(11) | C(11') | 2150(22) | 2662(10) | 6738(8) | 86(12) |
| C(13) | -119(23) | 167(13) | 3946(8) | 57(9) | C(12') | 2470(22) | 1902(10) | 6839(8) | 57(9) |
| C(14) | -1499(23) | 371(13) | 3745(8) | 87(13) | C(13') | -585(24) | 2885(12) | 9036(8) | 57(10) |
| C(15) | -1909(23) | -62(13) | 3249(8) | 104(14) | C(14') | -1965(24) | 2716(12) | 8811(8) | 83(12) |
| C(16) | -783(23) | -534(13) | 3145(8) | 46(8) | C(15') | -2357(24) | 3229(12) | 8363(8) | 81(12) |
| C(17) | 323(23) | -392(13) | 3575(8) | 87(13) | C(16') | -1218(24) | 3714(12) | 8311(8) | 69(11) |
| C(18) | 3119(22) | 4166(11) | 2874(9) | 64(10) | C(17') | -123(24) | 3502(12) | 8727(8) | 81(12) |
| C(19) | 3724(22) | 3547(11) | 2616(9) | 61(10) | C(18') | 2863(23) | -976(10) | 8167(8) | 57(9) |
| C(20) | 4532(22) | 3152(11) | 3055(9) | 72(11) | C(19') | 2514(23) | -826(10) | 7574(8) | 63(10) |
| C(21) | 4427(22) | 3527(11) | 3584(9) | 95(13) | C(20') | 3195(23) | -160(10) | 7436(8) | 46(8) |
| C(22) | 3554(22) | 4153(11) | 3473(9) | 80(12) | C(21') | 3964(23) | 101(10) | 7944(8) | 52(9) |
| C(23) | -242(20) | 2889(11) | 5115(7) | 79(11) | C(22') | 3759(23) | -403(10) | 8396(8) | 83(12) |
| C(24) | -1629(20) | 3073(11) | 5164(7) | 69(10) | C(23') | 3351(20) | 206(8) | 278(7) | 35(7) |
| C(25) | -2651(20) | 2873(11) | 4730(7) | 84(12) | C(24') | 4165(20) | -371(8) | 524(7) | 70(11) |
| C(26) | -2287(20) | 2489(11) | 4247(7) | 75(10) | C(25') | 3902(20) | -1099(8) | 347(7) | 74(11) |
| C(27) | -900(20) | 2306(11) | 4198(7) | 41(8) | C(26') | 2824(20) | -1251(8) | 9922(7) | 63(10) |
| C(28) | 123(20) | 2506(11) | 4632(7) | 44(7) | C(27') | 2011(20) | -675(8) | 9676(7) | 55(9) |
| C(29) | 1182(17) | 1192(9) | 5420(8) | 47(8) | C(28') | 2274(20) | 53(8) | 9854(7) | 39(8) |
| C(30) | 1300(17) | 508(9) | 5699(8) | 52(9) | C(29') | 2567(19) | 2106(11) | 9877(8) | 64(10) |
| C(31) | 2258(17) | -14(9) | 5539(8) | 63(10) | C(30') | 2723(19) | 2743(11) | 216(8) | 106(14) |
| C(32) | 3099(17) | 149(9) | 5100(8) | 100(13) | C(31') | 1797(19) | 2887(11) | 627(8) | 83(12) |
| C(33) | 2981(17) | 833(9) | 4821(8) | 129(16) | C(32') | 715(19) | 2394(11) | 700(8) | 64(9) |
| C(34) | 2023(17) | 1355(9) | 4981(8) | 35(7) | C(33') | 560(19) | 1757(11) | 361(8) | 57(9) |
| C(35) | 2670(17) | 3638(11) | 4938(7) | 47(9) | C(34') | 1485(19) | 1613(11) | 9950(8) | 31(7) |
| C(36) | 3493(17) | 4164(11) | 5247(7) | 72(11) | C(35') | -915(17) | 13(9) | 9976(6) | 44(8) |
| C(37) | 4588(17) | 3936(11) | 5639(7) | 59(9) | C(36') | -2298(17) | -203(9) | 9991(6) | 52(9) |
| C(38) | 4861(17) | 3183(11) | 5723(7) | 95(13) | C(37') | -3300(17) | 29(9) | 9559(6) | 59(9) |
| C(39) | 4038(17) | 2657(11) | 5414(7) | 45(8) | C(38') | -2920(17) | 477(9) | 9112(6) | 52(9) |
| C(40) | 2942(17) | 2884(11) | 5021(7) | 57(10) | C(39') | -1537(17) | 694(9) | 9097(6) | 33(7) |
| O(2) | 5167(22) | 1053(11) | 3765(8) | 70(7) | C(40') | -535(17) | 462(9) | 9529(6) | 41(8) |
| | | | | | Cl(1) | 3736(12) | -3252(7) | 9850(5) | 116(4) |
| | | | | | Cl(2) | 2777(16) | -2904(9) | 8700(6) | 165(6) |
| | | | | | Cl(1x) | 3449(53) | -3546(28) | 9172(19) | 143(18) |
| | | | | | Cl(3) | 5867(19) | 1067(10) | 6196(7) | 209(8) |
| | | | | | Cl(4) | 7522(22) | 957(11) | 5314(9) | 255(9) |
| | | | | | C(2x) | 7666(55) | 1269(27) | 5952(21) | 145(19) |

Güte der Messung berücksichtigt werden. So betragen die Mo–As-Abstände im Molekül **12** zwischen 254.2(4) und 257.3(4) pm, im Molekül **12'** dagegen beträgt der Abstand Mo(3')–As' 250.8(4), die beiden anderen Mo'–As'-Bindungen liegen bei 258.2(4) bzw. 259.2(4) pm; sie liegen damit noch im Einfachbindungsbereich.

Aufgrund der $18e^-$ -Regel muß für Mo(1)–Mo(2) eine Metall-Metall-Bindung gefordert werden. Die Mo–Mo-Abstände von 333.2(2) (**12**) und 332.6(3) pm (**12'**) sind jedoch für eine Mo–Mo-Bindung zu lang. Während in einfach verbrückten Systemen die längste bisher bekannte Mo–Mo-Bindung 313.9(2) pm beträgt²³, findet man bei Hydrido-verbrückten Komplexen Mo–Mo-Abstände zwischen 325 und 350 pm²⁴. Wie NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt haben, besitzt **12** tatsächlich eine Mo–H–Mo-Einheit. Der Abstand Mo(1)–Mo(3) liegt mit 451 pm außerhalb bindender Wechselwirkungen. Im einzigen bisher bekannten Arsen-Spirocluster $[Fe(CO)_4]_2As[Fe(CO)_3]_2Cl^{25}$ liegen zwei verschiedenartige Metall-Metall-Bindungen vor.

Eine ist lediglich vom Arsenatom überbrückt und besitzt einen Fe–Fe-Abstand von 280 pm. Die andere, die zusätzlich durch ein Chloratom verbrückt ist, ist um 20 pm kürzer. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Valenzwinkel am Arsen. Sie betragen einmal $72.5(1)^\circ$ und für die Chlor-verbrückte Fe_2 -Gruppe $66.1(1)^\circ$. Bei **12** ist dieser Unterschied infolge der Mo–H–Mo-Bindung auf der einen Seite und des im Vergleich zu einem Metallatom wesentlich kleineren μ -Kohlenstoffatoms auf der anderen Seite noch ausgeprägter. So beträgt der Winkel Mo(1)–As–Mo(2) durchschnittlich $81.0(1)^\circ$, der Winkel Mo(3)–As–C(7) dagegen liegt bei $60.0(7)^\circ$ und liegt damit bereits im typischen Bereich von μ -Methylenverbindungen.

Die Mo–C–As-Einheit läßt sich als μ -Methylenverbindung eines Haupt- und eines Nebengruppenelements betrachten. Das asymmetrische Kohlenstoffatom, welches mit einem PPH_3 -Rest und einem Wasserstoff koordiniert ist, ist sp^3 -hybridisiert und läßt somit Einfachbindungsabstände erwarten. Es wurden Mo–C(sp^3)-Abstände zwischen 206 und

Tab. 9. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **12**

| | | | | | | | |
|----------------------|----------|----------------------|----------|----------------------|----------|-----------------|----------|
| Mo(1) – Mo(2) | 333.2(3) | Mo(1) – As | 254.4(1) | Mo(1') – Mo(2') | 332.6(3) | Mo(1') – As' | 259.2(1) |
| Mo(1) – C(1) | 184(3) | Mo(1) – C(2) | 189(3) | Mo(1') – C(1') | 186(3) | Mo(1') – C(2') | 188(4) |
| Mo(1) – C(8) | 235(2) | Mo(1) – C(9) | 233(2) | Mo(1') – C(8') | 234(2) | Mo(1') – C(9') | 232(2) |
| Mo(1) – C(10) | 234(2) | Mo(1) – C(11) | 238(2) | Mo(1') – C(10') | 236(2) | Mo(1') – C(11') | 240(2) |
| Mo(1) – C(12) | 239(2) | Mo(2) – As | 254.2(4) | Mo(1') – C(12') | 239(2) | Mo(2') – As' | 258.2(4) |
| Mo(2) – C(3) | 202(4) | Mo(2) – C(4) | 181(3) | Mo(2') – C(3') | 187(4) | Mo(2') – C(4') | 194(3) |
| Mo(2) – C(13) | 241(2) | Mo(2) – C(14) | 238(2) | Mo(2') – C(13') | 239(2) | Mo(2') – C(14') | 232(2) |
| Mo(2) – C(15) | 233(2) | Mo(2) – C(16) | 234(2) | Mo(2') – C(15') | 227(2) | Mo(2') – C(16') | 230(2) |
| Mo(2) – C(17) | 238(2) | Mo(3) – As | 257.3(4) | Mo(2') – C(17') | 238(2) | Mo(3') – As' | 250.8(4) |
| Mo(3) – C(5) | 202(3) | Mo(3) – C(6) | 191(3) | Mo(3') – C(5') | 188(3) | Mo(3') – C(6') | 193(3) |
| Mo(3) – C(7) | 229(2) | Mo(3) – C(18) | 233(2) | Mo(3') – C(7') | 232(2) | Mo(3') – C(18') | 235(2) |
| Mo(3) – C(19) | 230(2) | Mo(3) – C(20) | 233(2) | Mo(3') – C(19') | 227(2) | Mo(3') – C(20') | 229(2) |
| Mo(3) – C(21) | 238(2) | Mo(3) – C(22) | 238(2) | Mo(3') – C(21') | 237(2) | Mo(3') – C(22') | 241(2) |
| As – C(7) | 197(2) | | | As' – C(7') | 195(2) | | |
| P – C(7) | 175(2) | P – C(28) | 175(2) | P' – C(7') | 176(2) | P' – C(28') | 179(2) |
| P – C(34) | 180(2) | P – C(40) | 181(2) | P' – C(34') | 185(2) | P' – C(40') | 179(2) |
| C(1) – O(1) | 120(4) | C(2) – O(2) | 117(4) | C(1') – O(1') | 121(4) | C(2') – O(2') | 120(5) |
| C(3) – O(3) | 116(4) | C(4) – O(4) | 119(4) | C(3') – O(3') | 118(4) | C(4') – O(4') | 113(3) |
| C(5) – O(5) | 112(4) | C(6) – O(6) | 120(4) | C(5') – O(5') | 121(4) | C(6') – O(6') | 116(4) |
| As – Mo(1)–C(1) | 120(1) | As – Mo(1)–C(2) | 81(1) | Mo(1')–As' – Mo(2') | 80.0(1) | | |
| C(1) – Mo(1)–C(2) | 82(1) | As – Mo(2)–C(3) | 79(1) | Mo(1')–As' – C(7') | 121.0(8) | | |
| As – Mo(2)–C(4) | 109(1) | C(3) – Mo(2)–C(4) | 77(2) | Mo(2')–As' – C(7') | 132.0(8) | | |
| As – Mo(3)–C(5) | 75.4(9) | As – Mo(3)–C(6) | 107.5(9) | C(7') – P' – C(28') | 105(1) | | |
| As – Mo(3)–C(7) | 47.5(6) | C(5) – Mo(3)–C(6) | 80(1) | C(7') – P' – C(40') | 119(1) | | |
| C(5) – Mo(3)–C(7) | 119(1) | C(6) – Mo(3)–C(7) | 96(1) | C(28') – P' – C(40') | 105.4(9) | | |
| Mo(1)–As – Mo(2) | 81.9(1) | Mo(1)–As – Mo(3) | 123.3(2) | Mo(1')–C(1') – O(1') | 177(3) | | |
| Mo(1)–As – C(7) | 122.9(7) | Mo(2)–As – Mo(3) | 144.0(2) | Mo(1')–As' – Mo(3') | 124.7(1) | | |
| Mo(2)–As – C(7) | 132.7(7) | Mo(3)–As – C(7) | 58.7(7) | Mo(2')–As' – Mo(3') | 144.5(1) | | |
| C(7) – P – C(28) | 117(1) | C(7) – P – C(34) | 113(1) | Mo(3')–As' – C(7') | 61.2(7) | | |
| C(7) – P – C(40) | 107(1) | C(28) – P – C(34) | 106.1(9) | C(7') – P' – C(34') | 111(1) | | |
| C(28) – P – C(40) | 107.4(9) | C(34) – P – C(40) | 106.7(8) | C(28') – P' – C(34') | 107.6(8) | | |
| Mo(1)–C(1) – O(1) | 179(3) | Mo(1)–C(2) – O(2) | 175(3) | C(34') – P' – C(40') | 108.7(9) | | |
| Mo(2)–C(3) – O(3) | 174(3) | Mo(2)–C(4) – O(4) | 174(3) | Mo(1')–C(2') – O(2') | 174(4) | | |
| Mo(3)–C(5) – O(5) | 170(3) | Mo(3)–C(6) – O(6) | 172(3) | Mo(2')–C(3') – O(3') | 175(3) | | |
| Mo(3)–C(7) – As | 73.8(7) | Mo(3)–C(7) – P | 127(1) | Mo(3')–C(5') – O(5') | 170(2) | | |
| As – C(7) – P | 132(1) | | | Mo(3')–C(7') – As' | 71.2(7) | | |
| As' – Mo(1')–C(1') | 78(1) | As' – Mo(1')–C(2') | 121(1) | As' – C(7') – P' | 130(1) | | |
| C(1') – Mo(1')–C(2') | 81(2) | As' – Mo(2')–C(3') | 80(1) | Mo(2')–C(4') – O(4') | 177(2) | | |
| As' – Mo(2')–C(4') | 109(1) | C(3') – Mo(2')–C(4') | 78(1) | Mo(3')–C(6') – O(6') | 177(3) | | |
| As' – Mo(3')–C(5') | 106(1) | As' – Mo(3')–C(6') | 76.7(8) | Mo(3')–C(7') – P' | 127(1) | | |
| As' – Mo(3')–C(7') | 47.5(6) | C(5') – Mo(3')–C(6') | 84(1) | | | | |
| C(5') – Mo(3')–C(7') | 93(1) | C(6') – Mo(3')–C(7') | 121(1) | | | | |

238 pm gefunden²⁶). Bei **12** beträgt der mittlere Mo–C-Abstand 231(2) pm. Der As–C-Abstand entspricht mit 196(2) pm der Summe der Paulingschen Kovalenzradien von Arsen (121 pm) und Kohlenstoff (77 pm). Der interne Winkel Mo–C–As beträgt im Durchschnitt 72.5(7)° und liegt damit im unteren Bereich von μ -Methylenverbindungen. Die externen Winkel Mo(As)–C–P liegen zwischen 127(1) und 132(1)°. Auffallend kurz ist der Abstand P–C(7) mit 176(2) pm. Nach Pauling würde man für eine Einfachbindung einen Abstand von 187 pm erwarten.

Die P–C(Phenyl)-Abstände entsprechen mit durchschnittlich 180(3) pm in etwa dem erwarteten Wert von 183 pm für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff. Die Valenzwinkel am Phosphoratom schwanken zwischen 104(1) und 119(1)°. Die Phenylliganden sind so angeordnet, daß die intramolekularen Abstoßungskräfte möglichst gering bleiben. Anhand NMR-spektroskopischer Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß bei Temperaturen um 100°C die Phenylringe rotieren, wodurch das ¹H-NMR-Signal des benachbarten Cyclopentadienylrings verbreitert wird. Der kürzeste nichtbindende Abstand Phenyl...Cyclopentadienyl beträgt im Kristall 268 pm [C(34')–H(13')]. Der kürzeste Kontaktabstand zwischen zwei Phenylringen beträgt 271 pm [C(28')–H(35')].

Die CpMo(CO)₂-Fragmente weisen die erwarteten Strukturparameter auf. Die Carbonylgruppen sind unterschiedlich stark abgewinkelt (170–179(2)°). Semi-bridging-Wechselwirkungen können bei nichtbindenden Mo–C(Carbonyl)-Abständen von mindestens 370 pm ausgeschlossen werden. Die C–Mo–C(Carbonyl)-Winkel betragen im Mittel 80(1)°. Die Mo–C(Carbonyl)-Abstände sind mit durchschnittlich 190(3) pm recht kurz. Die Cp-Ringe an Mo(1) und Mo(2) liegen in transoider Position zueinander. Sie sind vom Arsenatom weggeneigt. Die Molybdänatome besitzen eine stark verzerrte oktaedrische Umgebung. Die L–M–L'-Winkel variieren zwischen 47.5(6)° [C(7)–Mo(3)–As] und 120(1)° [C(1)–Mo(1)–As]. Der mittlere Mo–C(Cp)-Abstand liegt mit 235(2) pm im erwarteten Bereich.

Der Winkel zwischen den Ebenen, die von den Atomen Mo(1), Mo(2), As bzw. Mo(3), As, C(7) aufgespannt werden, beträgt 85.4°, d. h. die Ebenen des Spiroclusters stehen nahezu senkrecht aufeinander.

C. Ausblick

Der leicht zugängliche Arsenkomplex **3a** besitzt ein breites Reaktionsspektrum. Außer den hier beschriebenen Folgereaktionen konnten wir inzwischen weitere Übergangsmetallverbindungen mit **3a** zur Reaktion bringen²⁷). Eine besonders interessante Entwicklung zeichnet sich ab bezüglich einer Reaktivität von **3a** gegenüber Sauerstoff und Schwefel. So entstehen Cluster, die mehrere verschiedene „nackte“ Hauptgruppenelemente enthalten¹⁰).

Dem Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk sowie der Fa. Degussa danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung stickstoffgesättigter, absolut wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt (Schlenkrohr-Technik).

¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 300 (300 MHz) und Bruker HFX-90 (90 MHz). — Massenspektren (EI): Varian MAT CH 7, Varian MAT CH 5 sowie Vichy 90. — FD-Messungen: Varian MAT 311 A der Universität Regensburg. — Elementaranalysen: C,H,S Mikrolabor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg; P, As, Mn, Mo, Fe Firma Pascher in Bonn. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: SMP-20, nicht korrigiert.

Ausgangsverbindungen: $[(\eta^5-C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ (**1a**)²⁸, $[(\eta^5-C_5H_5)W(CO)_3]_2$ (**1b**)²⁹, $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2THF$ (**5a**) bzw. $(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2THF$ (**5b**)³⁰, metallisches Arsen (Riedel de Haen), Fe(CO)₅ (BASF), H₂C=P(C₆H₅)₃³¹).

1. *Tetracarbonylbis(η⁵-cyclopentadienyl)-μ₄-diarsen-dimolybdän(Mo–Mo)* (**2a**) und *μ₃-Arsen-hexacarbonyltris(η⁵-cyclopentadienyl)trimolybdän(3Mo–Mo)* (**3a**): Eine Lösung von 1.5 g (3.27 mmol) **1a** in 50 ml *p*-Xylol wird mit 2.6 g (34.6 mmol) metallischem Arsen unter N₂ 24 h bei Rückflußtemp. gerührt. Die grüne Reaktionslösung wird abfiltriert, auf 10 ml eingengt und auf eine Säule (Kieselgel 0.05–0.2, 40 × 2 cm, Hexan) aufgetragen.

Mit Hexan/Toluol (3:1) wird zunächst wenig **1a** eluiert, mit Hexan/Toluol (1:1) kann dann eine orangefarbene Zone von **2a** erhalten werden und mit reinem Toluol das grüne Hauptprodukt **3a**. Mit Ether/THF (2:1) können ferner geringe Mengen einer braungrünen carbonylhaltigen Substanz gewonnen werden. Eine Charakterisierung dieser Verbindung war aber bisher nicht möglich. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. und Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Hexan (1:1) werden bei –18°C analysenreine rubinrote Kristalle von **2a** bzw. dunkelgrüne Kristalle von **3a** erhalten. **2a** und **3a** sind in allen gebräuchlichen Solventien löslich. **2a** Schmp. 145°C, **3a** 238–240°C, Ausbeuten **2a** 0.27 g (35%), **3a** 0.38 g (40%), bezogen auf **1a**.

2a: IR (KBr, ν_{CO} , cm⁻¹): 1985 w, 1960 st, 1910 vst. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.15 (s, C₅H₅).

C₁₄H₁₀As₂Mo₂O₄ (583.9)

Ber. C 28.76 H 1.71 As 25.68 Mo 32.37

Gef. C 29.09 H 1.94 As 24.70 Mo 32.40

Molmasse 584 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

3a: IR (KBr, ν_{CO} , cm⁻¹): 1972 st, 1933 vst, 1894 vst, 1878 w, 1864 st, 1847 st, 1804 w, 1784 st. — ¹H-NMR (360 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.07 (s, C₅H₅).

C₂₁H₁₅AsMo₃O₆ (726.4)

Ber. C 34.71 H 2.06 As 10.33 Mo 39.66

Gef. C 34.93 H 2.08 As 10.20 Mo 39.40

Molmasse 726 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

2. *Tetracarbonylbis(η⁵-cyclopentadienyl)-μ₄-diarsen-diwolfram(W–W)* (**2b**) und *μ₃-Arsen-hexacarbonyltris(η⁵-cyclopentadienyl)-triwolfram(3W–W)* (**3b**): Darstellung analog zu **2a** und **3a**. Umsetzung von 0.50 g (0.75 mmol) **1b** mit 1.0 g (13.3 mmol) metallischem Arsen in 25 ml *p*-Xylol. **2b** Schmp. 237°C, **3b** 256–258°C, Ausbeuten **2b** 0.06 g (25%) (rote Kristalle), **3b** 0.13 g (45%) (gelbgrüne Kristalle), bezogen auf **1b**.

2b: IR (KBr, ν_{CO} , cm⁻¹): 1983 w, 1960 st, 1915 vst. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 5.12 (s, C₅H₅).

C₁₄H₁₀As₂O₄W₂ (759.8) Ber. C 22.13 H 1.33

Gef. C 22.10 H 1.28

Molmasse 760 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

3b: IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): 1920 st, 1930 vst, 1897 vst, 1875 w, 1855 st, 1842 st, 1805 w, 1786 st. — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 5.12$ (s, C_5H_5).

$C_{21}H_{15}AsW_3O_6$ (989.8) Ber. C 25.38 H 1.53
Gef. C 24.61 H 1.46

Molmasse 990 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

3. *Tetracarbonylbis*(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_4 -diarsen-bis(*pentacarbonylchrom*)dimolybdän (*Mo-Mo*) (**6a**)

Tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_4 -diarsen-bis(*pentacarbonylmolybdän*)dimolybdän (*Mo-Mo*) (**6b**)

*Decacarbonyl- μ_4 -diarsen-bis/*tetracarbonylbis*(η^5 -cyclopentadienyl)dimolybdän/*diwolfram* (*Mo-Mo*) (**6c**)*

μ_4 -Arsen-hexacarbonyltris(η^5 -cyclopentadienyl) (*pentacarbonylchrom*)trimolybdän (*3Mo-Mo*) (**7a**)

μ_4 -Arsen-hexacarbonyltris(η^5 -cyclopentadienyl) (*pentacarbonylmolybdän*)trimolybdän (*3Mo-Mo*) (**7b**)

μ_4 -Arsen-pentacarbonyl/*hexacarbonyltris*(η^5 -cyclopentadienyl)trimolybdän/*wolfram* (*3Mo-Mo*) (**7c**)

Für die Darstellung von **6a–c** und **7a–c** gilt die gleiche Arbeitsvorschrift: In einer Photolyseapparatur (Firma Normag) werden die Ausgangsverbindungen **2a** bzw. **3a** (jeweils 1.5 g) zusammen mit den Metallhexacarbonylen (jeweils 1.5 g) in 400 ml THF gelöst. Dann wird unter Rühren 90 min mit UV-Licht bestrahlt, noch 12 h bei Raumtemp. nachgerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und überschüssiges Metallhexacarbonyl durch Sublimation abgetrennt. Der Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mit Hexan überschichtet. Bei $-18^\circ C$ kristallisieren die gewünschten Produkte analysenrein aus. Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte kann auch durch Chromatographieren über eine kurze Kieselgelsäule erfolgen.

6a: Rote Kristalle, Schmp. $174^\circ C$, Ausb. 2.11 g (85%), bez. auf **2a**. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): 2070 st, 2058 st, 2001 st, 1987 st, 1934 vst, 1912 vst. — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 5.17$ (s, C_5H_5).

$C_{24}H_{10}As_2Cr_2Mo_2O_{14}$ (967.8) Ber. C 29.78 H 1.03
Gef. C 30.31 H 1.06

Molmasse 968 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

6b: Rote Kristalle, Schmp. $170^\circ C$, Ausb. 2.03 g (75%), bez. auf **2a**. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): 2068 st, 2050 st, 2000 st, 1983 st, 1930 vst, 1910 vst. — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 5.15$ (s, C_5H_5).

$C_{24}H_{10}As_2Mo_4O_{14}$ (1055.7) Ber. C 27.30 H 0.95
Gef. C 27.28 H 0.89

Molmasse 1056 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

6c: Rote Kristalle, Schmp. $185^\circ C$, Ausb. 2.22 g (70%), bez. auf **2a**. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): 2063 st, 2047 st, 1998 st, 1979 st, 1927 st, 1905 vst. — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 5.20$ (s, C_5H_5).

$C_{24}H_{10}As_2Mo_2O_{14}W_2$ (1231.7) Ber. C 23.41 H 0.78
Gef. C 23.15 H 0.78

Molmasse 1231 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

7a: Dunkelgrüne Kristalle, Schmp. $178^\circ C$, Ausb. 1.74 g (92%), bez. auf **3a**. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): 2051 st, 1982 st, 1974 st, 1952 st, 1913 vst, 1889 vst, 1877 vst, 1815 st. — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 5.10$ (s, C_5H_5).

$C_{26}H_{15}AsCrMo_3O_{11}$ (917.9) Ber. C 34.02 H 1.63
Gef. C 34.16 H 1.59

Molmasse 918 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

7b: Dunkelgrüne Kristalle, Schmp. $167^\circ C$, Ausb. 1.70 g (86%), bez. auf **3a**. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): 2048 st, 1978 st, 1970 st,

1948 st, 1910 vst, 1883 vst, 1870 vst, 1810 st. — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 5.12$ (s, C_5H_5).

$C_{26}H_{15}AsMo_4O_{11}$ (961.8) Ber. C 32.47 H 1.56
Gef. C 31.62 H 1.63

Molmasse 962 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

7c: Dunkelgrüne Kristalle, Schmp. $182^\circ C$, Ausb. 1.62 g (75%), bez. auf **3a**. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): 2043 st, 1972 st, 1968 st, 1945 st, 1908 vst, 1879 vst, 1868 vst, 1808 st. — 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 5.17$ (s, C_5H_5).

$C_{26}H_{15}AsMo_3O_{11}W$ (1049.7) Ber. C 29.75 H 1.43
Gef. C 29.69 H 1.39

Molmasse 1050 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

4a. *Tetracarbonylbis*(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_4 -diarsen-bis/*dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*mangan*]dimolybdän (*Mo-Mo*) (**8a**): Eine Lösung von 1.0 g (4.90 mmol) (η^5 - C_5H_5)Mn(CO) $_3$ in 400 ml THF wird unter Wasserkühlung photolytisiert. Bereits nach wenigen min zeigt eine starke CO-Entwicklung und die rote Farbe das Entstehen des Solvenskomplexes (η^5 - C_5H_5)Mn(CO) $_2$ THF (**5a**) an. Nach 90 min ist die Reaktion beendet. Die Reaktionslösung wird auf 150 ml konzentriert und in ein Schlenkgefäß mit 2.5 g (4.28 mmol) **2a** übergeführt. Unter Druckausgleich (Hg-Ventil) wird 6 h bei Raumtemp. gerührt, die Lösung auf 15 ml eingengt und an Kieselgel (0.05–0.2; 40×2 cm/Hexan) chromatographiert. Zunächst wird mit *n*-Hexan wenig (η^5 - C_5H_5)Mn(CO) $_3$ eluiert, dann wird mit Toluol/Ether (1:1) eine langgestreckte Zone von **8a** erhalten (kein Rückstand auf der Säule). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan werden bei $-18^\circ C$ analysenreine braune Kristalle erhalten, Ausb. 3.61 g (90%) (bez. auf **2a**). **8a** ist in allen gebräuchlichen Solventien löslich, Schmp. $147^\circ C$. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): 1990 st, 1959 st, 1941 st, 1921 vst, 1904 vst, 1883 st, 1863 vst. — 1H -NMR (90 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 4.68$ (s, 10H, C_5H_5), 5.21 (s, 10H, C_5H_5).

$C_{28}H_{20}As_2Mn_2Mo_2O_8$ (936.1)

Ber. C 35.73 H 2.01 As 16.02 Mn 11.74 Mo 20.50
Gef. C 35.94 H 2.14 As 16.60 Mn 11.60 Mo 20.40

Molmasse 936 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

4b. μ_4 -Arsen-hexacarbonyltris(η^5 -cyclopentadienyl) [*dicarbonyl*(η^5 -methylcyclopentadienyl)*mangan*]trimolybdän (*3Mo-Mo*) (**9b**): Darstellung analog zu **8a**. Der Solvenskomplex (η^5 - C_5H_4Me)Mn(CO) $_2$ THF (**5b**), bereitet aus 1.6 g (4.60 mmol) (η^5 - C_5H_4Me)Mn(CO) $_3$, wird mit 3.0 g (4.13 mmol) **3a** umgesetzt. Nach chromatographischer Aufarbeitung werden bei $-18^\circ C$ aus CH_2Cl_2 /Ether rotbraune Kristalle erhalten, Ausb. 3.48 g (92%) (bez. auf **3a**). **9b** ist in allen gebräuchlichen Solventien löslich, Schmp. $205^\circ C$. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): 1980 vst, 1948 vst, 1925 vst, 1920 w, 1900 vst, 1890 vst, 1872 vst, 1857 w, 1850 w. — 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta = 5.14$ (s, 15H, C_5H_5), 4.89, 4.47, 1.96 (s, 2H; s, 2H, s, 3H, $C_5H_4CH_3$).

$C_{29}H_{22}AsMnMo_3O_8$ (915.4) Ber. C 37.99 H 2.40
Gef. C 37.86 H 2.37

Molmasse 915 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

5. μ_4 -Arsen-dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl) (*hexacarbonyl- μ -hydrido-dieisen) [*tricarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*molybdän*]molybdän (*Fe-Fe, Fe-Mo*) (**10**): Zu einer Lösung von 1.5 g (2.06 mmol) **3a** in 50 ml Toluol werden 3.0 g (15.30 mmol) $Fe(CO)_5$ gegeben. Es wird auf Rückflußtemp. erhitzt. Nach 6 h Reaktionszeit verfärbt sich die anfangs grüne Lösung nach braun. Nach weiteren 6 h ist die Ausgangsverbindung **3a** vollständig umgesetzt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird zusammen mit überschüssigem $Fe(CO)_5$ i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel 0.05–0.2, Hexan). Mit Toluol wird*

zunächst rotes $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ (**1a**) eluiert, danach mit Toluol/Ether (2:1) eine langgestreckte braune Zone von **10**. Nach Einengen und Umkristallisieren werden daraus bei -18°C aus CH_2Cl_2 /Hexan analysenreine braune Kristalle erhalten, Ausb. 0.76 g (45%) (bez. auf **3a**). **10** ist in allen gebräuchlichen Solventien löslich, Schmp. 169°C . — IR (KBr, νCO , cm^{-1}): 2044 st, 2015 vst, 1965 vst, 1943 st, 1922 st, 1905 st, 1893 st. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 5.14, 5.87$ (s, 5H; s, 5H; C_5H_5), -21.78 (s, 1H, Fe—H—Fe).

$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{AsFe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$ (817.6)

Ber. C 30.89 H 1.23 As 9.18 Fe 13.68 Mo 23.50

Gef. C 30.69 H 1.35 As 8.99 Fe 13.40 Mo 22.90

Molmasse 817 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

6. μ_4 -Arsen- μ -carbonyl-di- $\mu_{\text{Fe},\text{Mo}}$ -carbonyl-dicarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)(dicarbonylisen)[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän]dimolybdän($2\text{Fe}-\text{Mo},\text{Mo}-\text{Mo}$) (**11**): Zu einer Lösung von 1.5 g (2.06 mmol) $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{As}(\text{CO})_6$ (**3a**) in 50 ml Toluol werden 3.0 g (11.06 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gegeben. Es wird auf Rückflußtemp. erhitzt. Nach 1 h Reaktionszeit verfärbt sich die anfangs grüne Lösung nach braun. Nach weiteren 30 min ist **3a** vollständig umgesetzt (DC-Kontrolle). Das Lösungsmittel wird zusammen mit entstandenem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ im Ölpumpenvak. entfernt. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel 0.05–0.2, Hexan). Mit Hexan/Toluol (1:1) wird zunächst wenig rotes $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ (**1a**) eluiert, mit Toluol dann eine langgestreckte braune Zone von **11**. Nach Einengen und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan werden daraus bei -18°C analysenreine braune Einkristalle erhalten. Ausb. 1.42 g (75%) (bez. **3a**). **11** ist in allen gebräuchlichen Solventien löslich, Schmp. $>320^\circ\text{C}$. — IR (KBr, νCO , cm^{-1}): 2031 st, 2000 vst, 1955 vst, 1920 vst, 1902 st, 1837 vst. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 5.75, 5.10$ (s, 5H; s, 10H; C_5H_5).

$\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{AsFeMo}_3\text{O}_{10}$ (893.5) Ber. C 33.60 H 1.67

Gef. C 33.57 H 1.45

7. Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[tetracarbonylbis(η^5 -cyclopentadienyl)- μ -hydrido-dimolybdän($\text{Mo}-\text{Mo}$)]- μ_3 -I (triphenylphosphonio)methylenarsinidin]-molybdat (**12**): Eine Lösung von 8.40 mmol salzfreiem $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ in 100 ml THF wird zu 1.5 g (2.06 mmol) **3a** gegeben und 14 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden 20 g Kieselgel (0.05–0.2) zugegeben, und das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 100 ml Ether extrahiert, und nach Einengen wird das Filtrat (20 ml) chromatographiert (Kieselgel 0.05–0.2, 40×2.5 cm, Hexan). Mit Toluol wird zunächst wenig **3a** eluiert. Mit Toluol/Ether (1:1) wird dann eine rote Zone von **12** erhalten. Nach Einengen und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan werden daraus bei -18°C rote luftstabile Kristalle gewonnen, Ausb. 0.93 g (40%) (bez. auf **3a**). **12** ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich, Schmp. 163°C . — IR (KBr, νCO , cm^{-1}): 1946 st, 1902 st, 1857 st, 1836 vst, 1817 st. — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 7.91-7.48$ (m, 15H, C_6H_5), 5.32 (s, 2H, CH_2Cl_2), 5.21, 4.91, 4.60 (s, 5H; s, 5H; s, 5H; C_5H_5), 2.31 (s, 1H, HCP, $^2J = 3.52$ Hz), -11.59 (s, 1H, Mo—H—Mo).

$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{AsMo}_3\text{O}_6\text{P} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1001.4 + 96.9)

Ber. C 44.20 H 2.85 As 6.91 Mo 26.54 P 2.85

Gef. C 44.98 H 3.12 As 7.01 Mo 26.10 P 2.75

Molmasse 1001 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

8. Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{AsMo}_3\text{O}_6$ (**3a**): Schwarzgrüner quaderförmiger Kristall ($0.3 \times 0.3 \times 4$ mm³); monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterkonstanten: $a = 1402.8(5)$, $b = 751.3(3)$, $c = 2084.9(7)$ pm, $\beta = 91.76(3)^\circ$, $V = 2196.3 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$. Empirische Absorptionskorrektur (psi-scan-Messung); $\mu = 31.75$ cm⁻¹, $F(000) = 1391$, $d_r = 2.20$ Mgm⁻³, Syntex P3 (DATA GENERAL NOVA 3)³², Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator,

ω -scans, $h(0/24)$, $k(0/14)$, $l(-25/25)$, 3814 gemessene Reflexe, davon 3418 unabhängige mit $I \geq 2.5\sigma(I)$. Die Struktur wurde mittels Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen gelöst, alle Nichtwasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX²² fixiert, $R_{\text{iso}} = 0.069$, $R_w = 0.041$ ($R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$), Restelektronendichte $1.19/-0.9$ e⁻/Å³, shift/esd = 0.04 (0.12), Goof = $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 1.388$. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL²², die Atomformfaktoren wurden den International Tables³³ entnommen.

9. Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{As}_2\text{Mn}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ (**8a**): Schwarzbrauner quaderförmiger Kristall ($0.15 \times 0.3 \times 0.4$ mm³), monoklin, $P2_1/a$; $a = 1758.0(8)$, $b = 1008.8(8)$, $c = 1799.0(8)$ pm, $\beta = 110.02(4)^\circ$, $V = 2996.8 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans), $\mu = 37.05$ cm⁻¹, $F(000) = 1808$, $d_r = 2.07$ Mgm⁻³, Siemens-STOE AED 2³⁴, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scans, $h(0/24)$, $k(0/14)$, $l(-25/25)$, 4839 gemessene Reflexe, davon 4285 unabhängige mit $I \geq 2.5\sigma(I)$, Strukturlösung und Verfeinerung wie bei **3a**²², $R_{\text{iso}} = 0.070$, $R_w = 0.026$, Restelektronendichte $0.57/-0.42$ e⁻/Å³, shift/esd = 0.03(0.10), Goof = 1.250.

10. Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{AsFe}_2\text{Mo}_2\text{O}_{11}$ (**10**): Brauner irregulärer Kristall ($0.3 \times 0.4 \times 0.48$ mm³), triklin, $P\bar{1}$, $a = 848.6(1)$, $b = 960.2(2)$, $c = 1730.7(2)$ pm, $\alpha = 93.21(1)^\circ$, $\beta = 96.12(1)^\circ$, $\gamma = 113.74(1)^\circ$, $V = 1275.9 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans), $\mu = 32.4$ cm⁻¹, $F(000) = 786$, $d_r = 2.13$ Mgm⁻³, Siemens-STOE AED 2³⁴, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\Theta/2\Theta$ -scans, $h(0/12)$, $k(-14/14)$, $l(-24/25)$, $3 < 2\Theta < 60^\circ$, 5481 Reflexe ($I > 2.0\sigma(I)$), 4982 unabhängige Reflexe ($R_{\text{merg}} = 0.026$). Strukturlösung wie bei **3a**²². Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit SHELXTL-Unterprogramm HFIX²², $R_{\text{iso}} = 0.096$, $R_{\text{aniso}} = 0.051$, $R_w = 0.048$, Reflexe (4982)/Parameter (226) = 22.0, Restelektronendichte $0.9/-0.8$ e⁻/Å³, shift/esd = 0.01(0.1), Goof = 3.1.

11. Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{AsFeMo}_3\text{O}_{10}$ (**11**): Brauner irregulärer Kristall ($0.12 \times 0.15 \times 0.22$ mm³), triklin, $P\bar{1}$, $a = 908.9(2)$, $b = 961.6(2)$, $c = 1737.4(4)$ pm, $\alpha = 101.57(2)^\circ$, $\beta = 93.60(2)^\circ$, $\gamma = 122.23(2)^\circ$, $V = 1361.1 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$; empirische Absorptionskorrektur (ψ -scans), $\mu = 31.0$ cm⁻¹, $F(000) = 860$, $d_r = 2.18$ Mgm⁻³; Syntex R 3³², Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, $\Theta/2\Theta$ -scans, $h(0/11)$, $k(-12/12)$, $l(-21/21)$, $3^\circ < 2\Theta < 50^\circ$, 4830 gemessene Reflexe, davon 2602 mit $I \geq 2.0\sigma(I)$, unabhängige 2507. Der Kristall wurde in ein Debye-Scherrer-Röhrchen eingeschlossen, er zersetzte sich dennoch während der Messung; die Intensitäten wurden anhand zweier Referenzreflexe linear korrigiert. Strukturlösung wie bei **3a**²², Cyclopentadienyl-Kohlenstoffatome isotrop, die restlichen anisotrop verfeinert; H-Atome mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX²², $R_{\text{iso}} = 0.087$, $R = 0.069$, $R_w = 0.058$. Reflexe(2507)/Parameter(287) = 8.7, Restelektronendichte $1.5/-1.7$ e⁻/Å³; shift/esd = 0.03(0.07), Goof = 2.56.

12. Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{AsMo}_3\text{O}_6\text{P} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**12**): Roter quaderförmiger Kristall ($0.1 \times 0.1 \times 0.15$ mm³), monoklin, $P2_1$, $a = 965.8(5)$, $b = 1805.0(9)$, $c = 2331.6(7)$ pm, $\beta = 95.30(3)^\circ$, $V = 4047.2 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan), $\mu = 18.53$ cm⁻¹, $F(000) = 2036$, $d_r = 1.80$ Mgm⁻³, Siemens-STOE AED 2³⁴, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -scan, $h(0/13)$, $k(0/23)$, $l(-30/30)$, 8369 gemessene Reflexe, davon 3441 unabhängige Reflexe mit $I \geq 2.5\sigma(I)$ ($R_{\text{merg}} = 0.08$). Strukturlösung wie bei **3a**²², Kohlenstoff-Sauerstoff- und Chloratome isotrop, Molybdän-, Arsen- und Phosphoratome anisotrop verfeinert, gemeinsame Verfeinerung der Ringkohlenstoff- und Wasserstoff-

atome als exakte geometrische Fünf- bzw. Sechsringe mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX²²⁾; $R_{iso} = 0.078$, $R_w = 0.062$. Reflexe(3441)/Parameter(356) = 9.7, Restelektronendichte 1.71/–0.82 e[–]/Å³, shift/esd = 0.037 (0.119), Goof = 2.24.

CAS-Registry-Nummern

1a: 60974-85-8 / **1b**: 12091-65-5 / **2a**: 83025-09-6 / **2b**: 83025-08-5 / **3a**: 93923-00-3 / **3b**: 93923-01-4 / **4a**: 15038-41-2 / **4b**: 53248-43-4 / **4c**: 36477-75-5 / **5a**: 12093-26-4 / **5b**: 51922-84-0 / **6a**: 92270-26-3 / **6b**: 111769-90-5 / **6c**: 111769-91-6 / **7a**: 97403-37-7 / **7b**: 97403-38-8 / **7c**: 97415-89-9 / **8a**: 111769-92-7 / **9b**: 111769-93-8 / **10**: 97403-39-9 / **11**: 111769-94-9 / **12**: 111769-95-0 / **12** · CH₂Cl₂: 111769-96-1 / Fe(CO)₅: 13463-40-6 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / H₂C = PPh₃: 3487-44-3 / Mo: 7439-98-7 / Fe: 7439-89-6

- ¹⁾ W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 56.
- ²⁾ P. J. Sullivan, A. L. Reingold, *Organometallics* **1** (1982) 1547.
- ³⁾ K. Blechschmitt, H. Pfisterer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 66.
- ⁴⁾ K. Blechschmitt, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 702.
- ⁵⁾ O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **268** (1984) C 9.
- ⁶⁾ O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **97** (1985) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 351.
- ⁷⁾ G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, O. Orama, *Organometallics* **4** (1985) 326.
- ⁸⁾ I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **96** (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 438.
- ⁹⁾ R. Balles, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1986.
- ¹⁰⁾ H. P. Neumann, *Diplomarbeit*, Univ. Heidelberg, 1986.
- ¹¹⁾ M. D. Curtis, N. A. Fotinos, L. Messerle, A. P. Sattelberger, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 1559.
- ¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **3a** (Hinterlegungs-Nr. CSD 51067), **8a** (51271), **10** (51271), **11** (52615) und **12** (51271) können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹³⁾ M. D. Curtis, W. M. Butler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 998.
- ¹⁴⁾ L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski, D. W. McBride, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 307.
- ¹⁵⁾ U. Honrath, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 559.
- ¹⁶⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711 (Nobel-Vortrag).
- ¹⁷⁾ F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 85.
- ¹⁸⁾ In der Veröffentlichung K. Blechschmitt, Th. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 686; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 702, fehlt in dem dort beschriebenen Spirocluster 7 der μ -Hydridoligand.
- ¹⁹⁾ R. Korswagen, R. Alt, D. Speth, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1073; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1049.
- ²⁰⁾ E. P. Kyba, J. D. Mather, K. L. Hassett, J. S. McKennis, R. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 371.
- ²¹⁾ W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, C. Hecht, E. Voss, R. Serrano, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 979.
- ²²⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, 1983.
- ²³⁾ M. D. Curtis, K. R. Han, W. M. Butler, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 2096.
- ²⁴⁾ J. L. Peterson, A. Masimo, R. P. Stewart, *J. Organomet. Chem.* **208** (1981) 55; M. Y. Darensbourg, J.L. Atwood, R. R. Burch, W. E. Hutner, N. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3290.
- ²⁵⁾ G. Huttner, G. Mohr, B. Britzclaff, J. v. Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2044.
- ²⁶⁾ M. Bennet, J. Mason, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 273; M. H. Chris-holm, K. Folting, J. Huffmann, I. Rothnell, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4389.
- ²⁷⁾ K. Blechschmitt, H. P. Neumann, M. L. Ziegler, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²⁸⁾ R. B. King, *Organometallic Syntheses*, S. 109, Academic Press, New York 1985.
- ²⁹⁾ D. S. Ginley, R. C. Bock, M. S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta* **23** (1977) 85.
- ³⁰⁾ K. Blechschmitt, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1985.
- ³¹⁾ R. Korswagen, *Dissertation*, Univ. Heidelberg, 1982.
- ³²⁾ *Meßprogramm Version 1*, Syntex Analytical Instruments, 1974.
- ³³⁾ *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- ³⁴⁾ *STRUCSY*, Structure System Program Package, Fa. Stoe, Darmstadt 1984.

[193/87]