

# Arsen-Cobalt-Molybdän-Cluster durch photolytische und thermische Reaktion von $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

Manfred L. Ziegler\* und Hans-Peter Neumann

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

Eingegangen am 20. Juni 1988

**Keywords:** Clusters with Mo, Co, As / Metalla spiropentanes

Cophotolyse von  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  (**1**) und  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  (**2**) (Cp = Cyclopentadienyl) ergibt den Cluster  $\mu_4\text{-AsCp}_4\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$  (**3**), dessen Metallgerüst isostrukturell zu Spiropentan ist, und den trigonal-pyramidalen Cluster  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CO})_3$  (**4**), während die thermische Umsetzung zu einem höher aggregierten, CO-ärmeren Produkt führt, dem trigonal-bipyramidalen  $\mu_3\text{-AsCp}_4\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_2$  (**6a**). Die thermische Reaktion von  $\mu_3\text{-AsCp}'_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  ( $\text{Cp}' = \text{Methylcyclopentadienyl}$ ) mit **2** ergibt die zu **6a** analoge Verbindung  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Cp}'\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_2$  (**6b**). Von **3**, **4** und **6b** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

## Arsenic-Cobalt-Molybdenum Clusters by Photolytic and Thermal Reaction of $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ with $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

Cophotolysis of  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  (**1**) and  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  (**2**) (Cp = cyclopentadienyl) yields the cluster  $\mu_4\text{-AsCp}_4\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$  (**3**), the metal core of which is isostructural to spiropentane, and the trigonal-pyramidal cluster  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CO})_3$  (**4**), whereas thermal reaction leads to trigonal-bipyramidal  $\mu_3\text{-AsCp}_4\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_2$  (**6a**). Thermal reaction of  $\mu_3\text{-AsCp}'_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  ( $\text{Cp}' = \text{methylcyclopentadienyl}$ ) with **2** yields  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Cp}'\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_2$  (**6b**), which is analogous to **6a**. Clusters **3**, **4**, and **6b** were characterized by means of X-ray structure analyses.

Der von uns aus metallischem Arsen und  $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$  erstmals synthetisierte Cluster  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  (**1**)<sup>1)</sup> zeigt eine bemerkenswerte Reaktionsvielfalt. Bereits dokumentiert wurden Additionen substituierbarer Übergangsmetallfragmente am Arsenatom, Ersatz von Clusterbausteinen durch  $\text{Fe}(\text{CO})_x$ -Einheiten<sup>2)</sup>, Öffnung des Gerüsts durch Reaktion mit dem Phosphorylid  $\text{CH}_2 = \text{PPh}_3$ <sup>2)</sup> sowie CO-Chalkogenid-Ligandensubstitutionen<sup>3)</sup>.

Hier berichten wir über die photolytische und thermische Umsetzung von **1** mit  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  (**2**).

**2** wurde als Reaktant ausgewählt, da aus ihm unter photolytischen und thermischen Bedingungen Molekülteile entstehen<sup>4)</sup>, die ihrerseits mit den Photolyseprodukten von **1** reagieren können.

### A. 1. Cophotolyse von **1** und **2**

Die Reaktanten werden in THF-Lösung 10 Stunden bestrahlt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung können die rotbraunen bzw. braunen Cluster **3** und **4** isoliert werden.

Die Reaktion läßt sich in zwei Phasen einteilen:

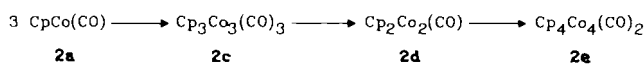
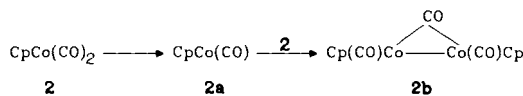
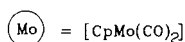
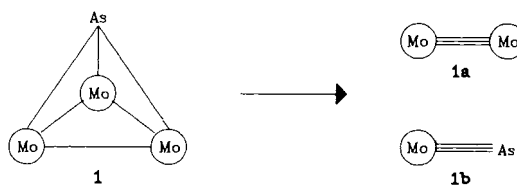
1) Umwandlung der Ausgangsprodukte in teils faßbare, reaktive Intermediäre (Schema 1).

2) Kombination der Intermediäre zu den Endprodukten (Schema 2).

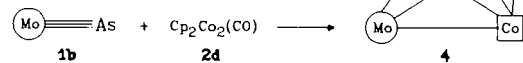
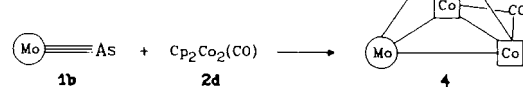
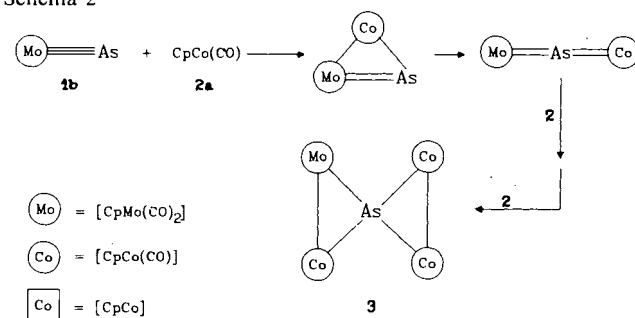
Die Existenz von **2a**–**e** ist durch Untersuchungen von Vollhardt und Bergman<sup>4b)</sup> gesichert, als Nachweis für das Vorhandensein von **1a** und **1b** sind folgende Ergebnisse heranzuziehen:

–  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  ( $\text{Mo} \equiv \text{Mo}$ ) (**1a**) konnte durch Säulenchromatographie isoliert und IR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Schema 1



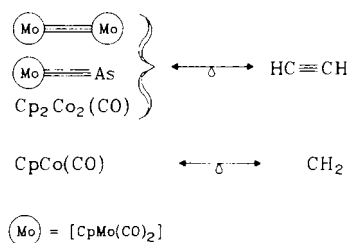
Schema 2



– Ein direkter Nachweis von **1b** gelang nicht, allerdings bildete sich im Laufe der Reaktion das Dimere von **1b**, der Cluster  $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4^5$ .

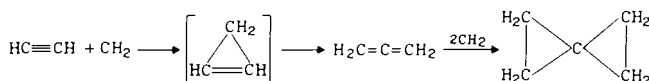
Konvertiert man mittels der Hoffmannschen Isobaltheorie<sup>6</sup> die reagierenden metallorganischen Fragmente in organische Spezies (Schema 3), so läßt sich die Bildung der aufgefundenen Produkte leicht erklären.

Schema 3. Isolobale Fragmente und Moleküle



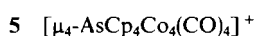
Der Tetraedrancluster **4** entsteht durch die photochemisch erlaubte Cycloaddition der beiden zu Acetylen isolobalen Fragmente **1b** und **2d**. Die Dimerisierung rein organischer Alkine zu Tetrahedranen gelang zwar noch nicht, wohl aber existieren Tetrahedrane, die durch Reaktion von organischen mit metallorganischen Dreifachbindungen entstanden sind<sup>7</sup>. Das organische Pendant zur Bildung des isolobalen Spiropentans **3** sind die Reaktionen von Alkin und Carben zu Allen<sup>8</sup> bzw. als Folgereaktion die Bildung von Spiropentan aus Allen mit überschüssigem Carben<sup>9</sup> (Schema 4).

Schema 4



## A. 2. Molekülstruktur von $\mu_4\text{-AsCp}_4\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ (**3**)

Der Metallkern von **3** ist isostrukturell zu Spiropentan. Das Arsenatom ist tetraedrisch koordiniert und bildet das Spirozentrum. Die beiden Dreiringe werden vervollständigt durch zwei  $\text{CpCoCO}$ -Einheiten einerseits und eine  $\text{CpCoCO}$ - sowie eine  $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -Einheit andererseits. Durch Formulierung von Einfachbindungen zwischen den Übergangsmetallen untereinander bzw. zum Arsenatom sowie einer 2-e- $\sigma$ -Donorbindung vom Arsen- zum Molybdänatom ist die 18-Elektronenregel für alle Übergangsmetallatome erfüllt. **3** ist dem von Campana und Dahl<sup>10</sup> auf ungewöhnliche Weise dargestellten Kation **5** sehr ähnlich. Die von den



Metallatomen gebildeten Dreiringe stehen mit  $85.5^\circ$  nahezu senkrecht aufeinander. Die Abweichung um  $4.5^\circ$  (**5**:  $1.5^\circ$ ) vom rechten Winkel ist mit sterischen Wechselwirkungen einer terminalen CO-Gruppe des Molybdänatoms mit dem Cp-Liganden von  $\text{Co}(1)$  zu erklären. Daraus resultiert die spektroskopische Inäquivalenz der Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (**3**: vier Signale, **5**: ein Signal). Tab. 1 stellt aus-

gewählte Bindungsabstände von **3** und **5** gegenüber und zeigt gute Übereinstimmung zwischen beiden Molekülen.

Tab. 1. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] von **3** und **5**

	<b>3</b>	<b>5</b>
Co-As	229–231	226 (Mittelwert)
Co-Co	257	259, 260
Co-(Carbonyl-C)	169–173	170–173
Co-(Cp-C)	204–213	206–211

Auch die räumliche Lage der Liganden von **3** und **5** korrespondiert. Es gibt nahezu lineare Co-C-O-Bindungen, die fast senkrecht zu den entsprechenden  $\text{Co}_2\text{As}$ - bzw.  $\text{CoMoAs}$ -Ebenen stehen. Von den Carbonylgruppen des Molybdänatoms befindet sich eine in „axialer“ und eine in „äquatorialer“ Position (bezogen auf den  $\text{CoMoAs}$ -Dreiring). Die Cp-Liganden zweier miteinander verknüpfter Metallatome stehen *trans* zueinander. Abb. 1 zeigt eine Moleküldarstellung, Tab. 2 ausgewählte Bindungsabstände und -winkel, Tab. 3 die thermischen Parameter und Lageparameter der Atome.

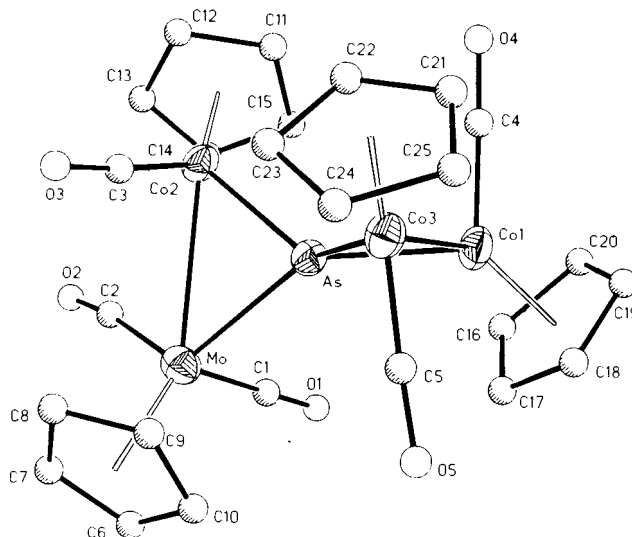


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] von **3**

As-Mo	248.5(2)	As-Co(1)	231.3(3)
As-Co(2)	229.6(3)	As-Co(3)	231.7(3)
Mo-Co(2)	288.6(2)	Co(1)-Co(3)	256.8(4)
Mo-Co(1)	192.0(23)	Mo-C(2)	200.3(21)
Co(1)-C(4)	173.0(18)	Co(2)-C(3)	169.3(19)
Co(3)-C(5)	170.1(18)	C(1)-O(1)	116.4(30)
C(2)-O(2)	114.9(28)	C(3)-O(3)	117.2(23)
C(4)-O(4)	115.3(22)	C(5)-O(5)	118.5(22)
Mo-C(Cp)	234.2(20)*	Co(1)-C(Cp)	211.2(20)*
Co(2)-C(Cp)	211.3(20)*	Co(3)-C(Cp)	208.0(20)*
* = Mittelwerte			
Mo-As-Co(2)	74.1(1)	Co(1)-As-Co(3)	67.4(1)
As-Mo-Co(2)	49.9(1)	As-Co(2)-Mo	55.9(1)
As-Co(1)-Co(3)	56.4(1)	As-Co(3)-Co(1)	56.2(1)
Mo-As-Co(1)	138.4(1)	Mo-As-Co(3)	131.3(1)
Co(2)-As-Co(1)	128.4(1)	Co(2)-As-Co(3)	127.8(1)
Mo-C(1)-O(1)	177.8(20)	Mo-C(2)-O(2)	171.9(18)
Co(1)-C(4)-O(4)	175.4(17)	Co(2)-C(3)-O(3)	174.9(15)
Co(3)-C(5)-O(5)	175.8(18)		

Tab. 3. Lageparameter und thermische Parameter von 3. Die Werte der Lageparameter sind mit  $10^4$ , die der thermischen Parameter mit  $10^3$  multipliziert ( $U_{equiv} = \frac{1}{3}$  der Spur von  $U$ )

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo	0	428(1)	0	34(1)
As	1929(3)	1424(1)	172(1)	28(1)
Co(1)	2029(3)	2603(1)	535(2)	34(1)
Co(2)	3361(3)	511(1)	965(2)	30(1)
Co(3)	2656(3)	2125(1)	-863(2)	31(1)
C(1)	-879(25)	897(11)	847(13)	59(6)
O(1)	-1404(20)	1202(10)	1349(11)	103(6)
C(2)	534(25)	-319(12)	929(13)	64(6)
O(2)	649(21)	-764(10)	1435(11)	99(6)
C(3)	3484(21)	114(10)	23(11)	43(5)
O(3)	3673(16)	-186(7)	-593(8)	57(4)
C(4)	4096(22)	2610(10)	996(11)	42(5)
O(4)	5456(16)	2591(7)	1352(8)	61(4)
C(5)	660(23)	2248(10)	-1361(11)	59(6)
O(5)	-704(17)	2370(7)	-1735(8)	57(4)
C(6)	-2496(23)	144(10)	-944(11)	48(5)
C(7)	-1521(21)	-427(11)	-932(11)	48(5)
C(8)	-220(25)	-227(11)	-1304(12)	60(6)
C(9)	-476(22)	509(11)	-1535(12)	55(5)
C(10)	-1908(21)	717(10)	-1313(11)	49(5)
C(11)	5269(22)	954(10)	1969(11)	49(5)
C(12)	5549(23)	248(11)	1820(11)	57(6)
C(13)	4321(21)	-144(11)	2055(11)	50(5)
C(14)	3224(23)	301(11)	2281(11)	55(5)
C(15)	3821(22)	1014(10)	2220(10)	50(5)
C(16)	312(22)	2722(13)	1235(15)	82(7)
C(17)	-485(26)	2784(12)	364(13)	72(7)
C(18)	240(25)	3334(11)	-35(16)	67(6)
C(19)	1387(26)	3664(12)	696(13)	71(7)
C(20)	1507(25)	3310(11)	1458(14)	64(6)
C(21)	4908(22)	2594(10)	-789(11)	51(5)
C(22)	5081(21)	1876(10)	-559(12)	46(5)
C(23)	4197(20)	1452(10)	-1306(11)	47(5)
C(24)	3443(21)	1964(10)	-1965(11)	43(5)
C(25)	3903(25)	2679(12)	-1628(13)	73(7)

244 pm. Die Bindungslängen zum Arsen betragen 255 pm (Mo) bzw. 228 pm (Co). Als Liganden fungieren am Molybdän zwei terminale Carbonylgruppen sowie ein Cyclopentadienylring. Die Cobaltatome koordinieren ebenfalls mit je einem Cp-Ring und einem symmetrisch verbrückenden CO. Die Mittelpunkte der *cis* zueinander stehenden Cp-Liganden der Cobaltatome befinden sich „oberhalb“ der Übergangsmetallebene, d. h. zwischen Arsenatom und MoCo<sub>2</sub>-Ebene, während das Zentrum des dritten Cp-Rings sich „unterhalb“ der Basis befindet. Dies spricht für den angenommenen Bildungsmechanismus der Cycloaddition zweier zu Acetylen isolobaler Einheiten. Nähern sich 1a und 2d derart, daß die Co-Co-Achse senkrecht zur Mo-As-Achse steht, und daß sich die Liganden während der nachfolgenden Metall-Metall-Verknüpfung vom Clusterkern weg orientierten, so entsteht die oben geschilderte Anordnung der Cp-Ringe.

Abb. 2 zeigt eine Moleküldarstellung, Tab. 4 ausgewählte Bindungsabstände und -winkel, Tab. 5 die thermischen Parameter und Lageparameter der Atome.

Tab. 4. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von 4

As-Mo	255.6(1)	As-Co(1)	228.4(1)
As-Co(2)	227.2(1)	Co(1)-Co(2)	244.8(1)
Mo-Co(1)	275.2(1)	Mo-Co(2)	275.3(1)
Mo-C(1)	197.9(4)	Mo-C(2)	196.3(4)
Co(1)-C(3)	186.2(4)	Co(2)-C(3)	185.8(3)
C(1)-O(1)	114.7(5)	C(2)-O(2)	116.0(5)
C(3)-O(3)	120.1(5)	Mo-C(Cp)	234.0(10)*
Co(1)-C(Cp)	207.6(10)*	Co(2)-C(Cp)	207.3(10)*
* = Mittelwerte			
Mo-As-Co(1)	69.1(1)	Co(1)-As-Co(2)	65.0(1)
Mo-As-Co(2)	69.2(1)	Co(1)-Mo-Co(2)	52.8(1)
As-Mo-Co(1)	50.8(1)	As-Mo-Co(2)	50.5(1)
As-Co(1)-Co(2)	57.3(1)	As-Co(2)-Co(1)	57.7(1)
Mo-Co(1)-Co(2)	63.6(1)	Mo-Co(2)-Co(1)	63.6(1)
Mo-Co(1)-As	60.1(1)	Mo-Co(2)-As	60.2(1)
Mo-C(1)-O(1)	175.0(5)	Mo-C(2)-O(2)	174.9(6)
Co(1)-Co(2)-C(3)	48.9(1)	Co(2)-Co(1)-C(3)	48.8(1)
Co(1)-C(3)-Co(2)	82.3(2)	Co(1)-C(3)-O(3)	138.5(3)
Co(2)-C(3)-O(3)	137.9(3)		

A. 3. Molekülstruktur von AsCp<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Mo(CO)<sub>3</sub> (4)

Cluster 4 hat die Form einer trigonalen Pyramide mit den Übergangsmetallatomen als Eckpunkte der Basis und dem Arsenatom als Spitze. Alle Schweratome sind durch Einfachbindungen miteinander verknüpft. Die Übergangsmetalle bilden ein gleichschenkliges Dreieck mit Mo-Co-Abständen um 275 pm und einem Co-Co-Abstand von

Tab. 5. Lageparameter und thermische Parameter von 4. Die Werte der Lageparameter sind mit  $10^4$ , die der thermischen Parameter mit  $10^3$  multipliziert ( $U_{equiv} = \frac{1}{3}$  der Spur von  $U$ )

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo	2756(1)	926(1)	3194(1)	35(1)
As	9938(1)	9465(1)	6531(1)	39(1)
Co(1)	1723(1)	9563(1)	1811(1)	31(1)
Co(2)	9879(1)	2582(1)	2277(1)	33(1)
C(1)	3346(6)	-1226(5)	3944(3)	48(1)
O(1)	3810(5)	-2492(4)	4368(3)	68(2)
C(2)	1237(6)	2190(5)	4514(3)	51(2)
O(2)	420(6)	2991(4)	5291(3)	85(2)
C(3)	1750(5)	1475(5)	1168(3)	37(2)
O(3)	2420(4)	1832(4)	348(2)	51(2)
C(6)	5081(5)	745(6)	1835(4)	54(2)
C(7)	3978(7)	2683(7)	3189(4)	64(3)
C(8)	3981(6)	2477(6)	2120(4)	51(2)
C(9)	5753(6)	-87(7)	2743(5)	70(3)
C(10)	5068(8)	1113(8)	3571(5)	78(4)
C(11)	1591(6)	-2698(5)	2039(4)	56(2)
C(12)	867(6)	-1877(5)	1161(4)	60(2)
C(13)	2150(7)	-1703(5)	404(4)	57(3)
C(14)	3674(7)	-2413(5)	808(4)	59(2)
C(15)	3343(7)	-3015(5)	1823(4)	58(2)
C(16)	7443(6)	4255(6)	3115(5)	77(3)
C(17)	8553(7)	5018(5)	2932(4)	74(3)
C(18)	9030(6)	5072(5)	1827(4)	58(2)
C(19)	8264(6)	4346(5)	1343(4)	59(2)
C(20)	-2698(6)	3855(6)	2125(5)	66(3)

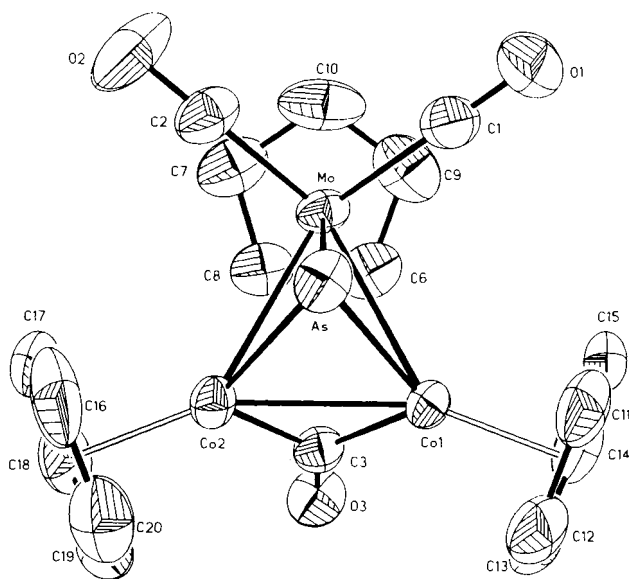


Abb. 2. Molekülstruktur von 4 im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

## B. 1. Thermische Umsetzung von 1 mit 2

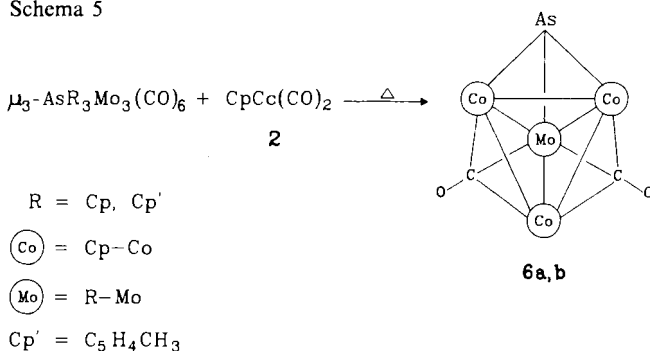
Erhitzt man die Lösung von 1 und 2 in Toluol 24 h unter Rückfluß, so kann bei der anschließenden chromatographischen Aufarbeitung, neben Spuren der Ausgangsverbindungen und nicht-charakterisierten Zersetzungsprodukten,  $\mu_3$ -AsCp<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> (**6a**) isoliert werden (Schema 5). Da trotz zahlreicher Kristallisationsversuche keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Einkristalle zu erhalten waren, ersetzen wir 1 durch  $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> (Cp' = C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), wiederholten die Reaktion unter analogen Bedingungen und erhielten  $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Cp'Co<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> (**6b**), dessen Kristalle röntgenstrukturanalytisch vermessbar waren. Die Spektren beweisen die strukturelle Analogie von **6a** und **6b**.

Im Gegensatz zu der vorher diskutierten Cophotolyse ist es hier schwieriger, einen plausiblen Bildungsmechanismus für **6a**, **b** anzugeben. Diskontinuierliche Probenentnahmen aus der Reaktionslösung und anschließende DC-Untersuchungen zeigen aber durch das Fehlen von 3 oder 4, daß die Umsetzung thermisch anders verläuft als photolytisch. Dagegen wäre die Reaktion von CpMo(CO)<sub>2</sub>≡As (**1b**) bzw. Cp'Mo(CO)<sub>2</sub>≡As mit intermediärem Cp<sub>4</sub>Co<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub> (**2e**) zu **6a** bzw. **6b** unter Rückbildung eines Moleküls 2 denkbar. Dafür sind folgende Hinweise vorhanden.

– Nach Säulenchromatographie wurden **1a** und dimeres **1b** erhalten.

– **2e** und **2** waren die einzigen eluierbaren Produkte aus der thermischen Umsetzung von **2** mit metallischen Arsen in Toluol.

Schema 5



## B. 2. Molekülstruktur von $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Cp'Co<sub>3</sub>Mo(CO)<sub>2</sub> (**6b**)

Abb. 3 zeigt eine Moleküldarstellung, Tab. 6 ausgewählte Bindungsabstände und -winkel, Tab. 7 die thermischen Parameter und Lageparameter der Atome. Der Clusterkern aus Schweratomen hat die Form einer trigonalen Bipyramide, deren Kanten Metall-Metall-Einfachbindungen entsprechen. Die trigonale Ebene wird von Mo, Co(1) und Co(1a) gebildet, Co(2) und As besetzen die Spitzen. Die Cobaltatome koordinieren mit einem Cp-, das Molybdänatom mit einem Cp'-Ring. Je eine Carbonylgruppe überbrückt die Mo, Co(1), Co(2)- und Mo, Co(1a), Co(2)-Ebene. Die aus den Spektren erwartete Spiegelsymmetrie bleibt im Gegensatz zu **4** auch im Kristall erhalten. As, Mo, Co(2), C(23), C(24), C(31) und C(34) liegen auf der Spiegelebene

der Raumgruppe *Pnma*. Unter geometrischen Gesichtspunkten (s. Abb. 3) verbrücken die Carbonylgruppen jeweils drei Metallatome nahezu symmetrisch (Unterschied in den Bindungslängen M–C < 11 pm), bei Berücksichtigung der unterschiedlichen Kovalenzradien von Mo und Co jedoch muß ihnen eher eine Semibridging-Funktion zugeschrieben werden.

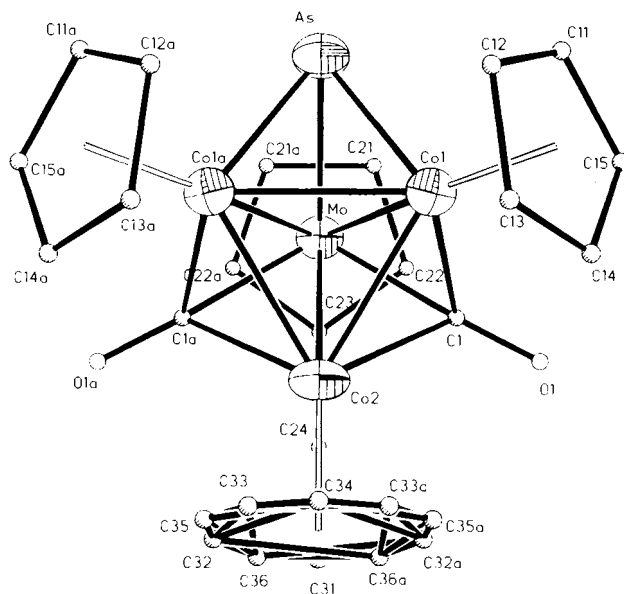


Abb. 3. Molekülstruktur von **6b** im Kristall; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Der an Co(2) koordinierte Cp-Ligand besetzt zwei Lagen im Verhältnis 60:40

Tab. 6. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **6b**

As–Mo	241.6(1)	As–Co(1)	234.2(1)
Co(1)–Co(2)	246.6(1)	Co(1)–Co(1a)	246.4(1)
Mo–Co(1)	269.3(1)	Mo–Co(2)	260.3(1)
Mo–C(1)	206.2(7)	Co(1)–C(1)	216.6(6)
Co(2)–C(1)	216.8(7)	C(1)–O(1)	115.6(9)
Mo–C(Cp)	235.3(15)*	Co(1)–C(Cp)	210.0(15)*
Co(2)–C(Cp)	211.2(30)*		
* = Mittelwerte			
Mo–As–Co(1)	68.9(1)	Co(1)–As–Co(1a)	63.5(1)
Mo–Co(1)–As	56.8(1)	Mo–Co(1)–Co(1a)	62.8(1)
Mo–Co(1)–Co(2)	60.4(1)	Co(1)–Co(1a)–Co(2)	60.0(1)
Mo–Co(2)–Co(1)	64.1(1)	Co(1)–Mo–Co(1a)	54.5(1)
Co(2)–Mo–Co(1)	55.5(1)	As–Co(1)–Mo	54.3(1)
As–Mo–Co(2)	99.3(1)	As–Co(1)–Co(1a)	56.3(1)
As–Co(1)–Co(2)	105.5(1)	Co(1)–Co(2)–C(1)	55.3(2)
Co(1)–Mo–C(1)	52.1(2)	Mo–Co(1)–C(1)	48.8(2)
Mo–Co(2)–C(1)	50.2(2)	Co(2)–Mo–C(1)	53.9(2)
Co(2)–Co(1)–C(1)	55.4(2)	Mo–C(1)–Co(1)	79.1(2)
Mo–C(1)–Co(2)	75.9(3)	Co(1)–C(1)–Co(2)	69.4(2)
Mo–C(1)–O(1)	148.2(5)	Co(1)–C(1)–O(1)	125.9(5)
Co(2)–C(1)–O(1)	128.1(5)		

Indizien dafür sind die im Vergleich zu **3** und **4** stark verlängerten Co–C(Carbonyl)-Bindungslängen bei nur unwesentlich verlängertem Mo–C(Carbonyl)-Abstand (s. Tab. 8).

Aus Tab. 8 ist zu entnehmen, daß zwar alle Metall-Metall-Abstände im Einfachbindungsbereich liegen, aber Effekte wie  $\sigma$ -Donoreigenschaften (As–Mo in **3**), Präsenz von terminalen, verbrückenden oder Semibridging-Carbonylliganden die Metall-Metall-Bindungsabstände beeinflussen.

Tab. 7. Lageparameter und thermische Parameter von **6b**. Die Werte der Lageparameter sind mit  $10^4$ , die der thermischen Parameter mit  $10^3$  multipliziert ( $U_{\text{equiv}} = \frac{1}{3}$  der Spur von  $U$ )

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Mo	1221(1)	2500(0)	1110(1)	29(1)
As	-219(1)	2500(0)	-75(1)	37(1)
Co(1)	6220(1)	1551(1)	5973(1)	30(1)
Co(2)	-665(1)	2500(0)	2221(1)	36(1)
C(1)	526(6)	3767(6)	1739(4)	37(2)
O(1)	773(5)	454(4)	2043(3)	52(2)
C(11)	-1964(9)	486(7)	123(5)	65(3)
C(12)	-3002(9)	1123(7)	342(5)	65(3)
C(13)	-3214(7)	991(7)	1186(5)	63(3)
C(14)	-2286(8)	296(6)	1447(5)	53(3)
C(15)	-1515(7)	-33(6)	803(5)	55(3)
C(21)	3179(6)	3043(5)	403(4)	51(3)
C(22)	3310(6)	3394(6)	1206(5)	52(3)
C(23)	3405(10)	2500(0)	1715(7)	56(4)
C(24)	3639(13)	2500(0)	2616(8)	109(8)
C(31)	-94(20)	2500(0)	3415(11)	59(6)
C(32)	-873(15)	1624(14)	3290(9)	56(5)
C(33)	-2127(15)	1939(10)	3070(8)	43(4)
C(34)	-2320(28)	2500(0)	3016(16)	35(7)
C(35)	-1589(19)	1555(16)	3149(11)	57(6)
C(36)	-235(17)	1923(14)	3395(10)	37(6)

Tab. 8. Vergleich ausgewählter Bindungslängen [pm] von **3**, **4** und **6b**

	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>6b</b>
Mo-As	248.5	255.6	241.6
Co-As	229-231	227-228	234.2
Mo-Co	288.6	275.2	260.3
			269.3
Co-Co	256.8	244.8	246.5
Mo-Carbonyl C	192-200	196-198	206
Co-Carbonyl C	169-173	196-198	217

## C. Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Teil der Reaktionsvielfalt zweier Übergangsmetallverbindungen beleuchtet. Inzwischen konnten wir auch  $\text{CpRh}(\text{CO})_2$  mit **1** zur Reaktion bringen. Die Ergebnisse lassen erwarten, daß die Übertragung von aus der organischen Chemie bekannten Reaktionsschemata (Schema 4), unter Berücksichtigung der Isobalanalogie, häufiger vollzogen werden kann als bisher angenommen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung argongesättigter, wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 983G. —  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker HFX-90 (90 MHz). — Massenspektren: EI: Varian MAT CH7, Varian MAT CH5, FD: Varian MAT 311A der Universität Regensburg. — Elementaranalysen: Microanalytisches Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: SMP-20, nicht korrigiert.

Ausgangsverbindungen:  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  (**1**)<sup>11</sup>,  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  (**2**)<sup>11</sup>. Die Synthesvorschrift für **1** wurde zur Darstellung von  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  entsprechend modifiziert. Arsenpulver 30 mesh (Aldrich No. 00036).

1.  $\mu_4$ -Arsen-dicarbonyltris[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän( $\text{Co-Co}$ )( $\text{Co-Mo}$ ) (**3**) und  $\mu_3$ -Ar-

sen-dicarbonyl[ $\mu$ -carbonyl-bis[ $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt]( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän( $\text{Co-Co}$ )( $2\text{Co-Mo}$ ) (**4**): In einer Photolyseapparatur („Falling-film“-Prinzip, Fa. Normag) wird eine Lösung von 300 mg (0.41 mmol) **1** und 450 mg (2.5 mmol) **2** in 300 ml THF insgesamt 10 h bestrahlt. Dabei kühlt man 4 h auf  $-20^\circ\text{C}$ , erwärmt danach innerhalb 2 h auf  $15^\circ\text{C}$  und hält diese Temperatur bis zum Ende der Bestrahlungszeit konstant. Danach wird die braune Lösung in einen Rundkolben übergeführt und ca. 12 h bei Raumtemp. nachgerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. löst man den Rückstand in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trennt über eine Säule ( $500 \times 20$  mm, Hexan,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Hexan eluiert **2**, Hexan/Toluol (5:1) **1a** und  $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ , THF **1**, **3** und **4** gemeinsam. Diese Vortrennung ist nötig, da sich **2** und **1a** auf Kieselgel schnell zersetzen und damit die MPLC-Trennung unmöglich machen. Das THF-Eluat wird eingedunstet und schließlich mittels MPLC getrennt (Säule  $460 \times 32$  mm, Hexan/Toluol 2:1,  $\text{SiO}_2$  15–40  $\mu$ ). Hexan/Toluol (2:1) eluiert braunes **3**, Toluol nicht umgesetztes grünes **1** und Toluol/THF (10:1) grünbraunes **4**. Mit THF können noch zwei zersetzliche, bisher nicht charakterisierte, braune Nebenprodukte isoliert werden. Bei der angegebenen Reaktionsdauer erhält man 17 mg (0.023 mmol, 5.5%) **3** und 94 mg (0.17 mmol, 40%) **4**, bezogen auf **1**.

**3**: Schmp.  $> 310^\circ\text{C}$ . — IR (KBr,  $\nu\text{CO}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1961 st, 1927 mst, 1881 st, 1811 mst. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 4.95, 5.00, 5.09, 5.17$  (alle s, 1:1:1:1). — FD-MS: charakteristische Isotopenverteilung mit  $\text{M}^+$  bei  $m/z = 748$ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{AsCo}_3\text{MoO}_5$  (748.1) Ber. C 40.14 H 2.69  
Gef. C 40.52 H 2.73

**4**: Schmp.  $> 310^\circ\text{C}$ . — IR (KBr,  $\nu\text{CO}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1940 st, 1879 st, 1725 st. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 4.70, 5.09$  (alle s, 2:1). — EI-MS: charakteristische Isotopenverteilung mit  $\text{M}^+$  bei  $m/z = 568$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{AsCo}_2\text{MoO}_3$  (568.0) Ber. C 38.06 H 2.66 Mo 16.89  
Gef. C 38.21 H 2.69 Mo 16.88

2a.  $\mu_3$ -Arsen-di- $\mu_3$ -carbonyl- $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)tris[ $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt]molybdän( $3\text{Co-Co}$ )( $3\text{Co-Mo}$ ) (**6a**): Die Lösung von 300 mg (0.41 mmol) **1** und 450 mg (2.5 mmol) **2** in Toluol wird so lange zum Sieden gebracht, bis mittels DC-Kontrolle keine Mo-Ausgangsverbindung mehr nachzuweisen ist (96 h). Die braun-olive Lösung wird auf 10 ml eingedunstet und chromatographiert (Säule  $500 \times 30$  mm, Hexan,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Mit Hexan/Toluol (2:1) werden unverbrauchtes gelbes **2**, **1a** und  $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ , mit Toluol wenig grünes **1** und mit Toluol/THF (10:1) braunolives **6a** eluiert. Ausb. 132 mg **6a** (0.2 mmol, 48%, bezogen auf **1**), Schmp.  $> 310^\circ\text{C}$ . — IR (KBr,  $\nu\text{CO}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1679 st, 1659 st. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 5.32, 5.11, 4.68$  (alle s, 1:1:2). — FD-MS: charakteristische Isotopenverteilung mit  $\text{M}^+$  bei  $m/z = 664$ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{AsCo}_3\text{MoO}_2$  (664.05) Ber. C 39.79 H 3.04 Mo 14.45  
Gef. C 39.15 H 3.33 Mo 14.40

2b.  $\mu_3$ -Arsen-di- $\mu_3$ -carbonyl-tris[ $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)cobalt]( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)molybdän( $3\text{Co-Co}$ )( $3\text{Co-Mo}$ ) (**6b**): Die Darstellung und Isolierung werden wie bei **6a** beschrieben durchgeführt. Einwaagen: 310 mg (0.40 mmol)  $\mu_3\text{As}[\text{Cp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6]$ , 450 mg (2.5 mmol) **2**. Schmp. von **6b**  $> 310^\circ\text{C}$ . — IR (KBr,  $\nu\text{CO}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1650 st, 1638 st. —  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS):  $\delta = 5.20$  m, 5.08 s, 4.67 s, 1.95 s (4:5:10:3). — FD-MS: charakteristische Isotopenverteilung mit  $\text{M}^+$  bei  $m/z = 678$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{AsCo}_3\text{MoO}_2$  (678.1) Ber. C 40.74 H 3.36 Mo 14.15  
Gef. C 40.51 H 3.27 Mo 14.11

3. Röntgenstrukturanalyse von  $C_{25}H_{20}AsCo_3MoO_5$  (3): Brauner, quaderförmiger Kristall ( $0.2 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ); monoklin, Raumgruppe Cc; Gitterkonstanten  $a = 859.0(7)$ ,  $b = 1904.2(5)$ ,  $c = 1573.8(7) \text{ pm}$ ,  $\beta = 105.49(5)^\circ$ ,  $V = 2481 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ . Empirische Absorptionskorrektur (psi-scans);  $\mu = 38.08 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1464$ ,  $d_r = 2.0 \text{ Mgm}^{-3}$ , Siemens-Stoe AED-II<sup>12)</sup>, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\Omega$ -Messung,  $h(-12/0)$ ,  $k(0/27)$ ,  $l(-22/22)$ , 2352 beobachtete Reflexe, davon 2262 unabhängige mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ . Strukturlösung mittels Patterson-, Fourier und Differenz-Synthesen. Alle Metallatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop, Kohlenstoff- und Sauerstoffatome isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX<sup>13)</sup> fixiert,  $R = 0.032$ ,  $R_w = 0.032$  ( $R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$ ), Restelektronendichte  $0.5 / -0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , GOOF =  $[\sum w(F_o - F_c)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.3$ . Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL<sup>13)</sup>, die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen<sup>14)</sup>.

4. Röntgenstrukturanalyse von  $C_{18}H_{15}AsCo_2MoO_3$  (4): Olivgrüner, quaderförmiger Kristall ( $0.7 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}^3$ ); triklin, Raumgruppe P1, Gitterkonstanten  $a = 896.7(9)$ ,  $b = 899.2(9)$ ,  $c = 1281.7(14) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 85.90(8)$ ,  $\beta = 78.11(8)$ ,  $\gamma = 61.44(7)^\circ$ ,  $V = 888 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 2$ . Empirische Absorptionskorrektur (psi-scans);  $\mu = 43.48 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 552$ ,  $d_r = 2.13 \text{ Mgm}^{-3}$ , Siemens-Stoe AED-II<sup>12)</sup>, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\Omega$ -Messung,  $h(0/14)$ ,  $k(-15/15)$ ,  $l(-21/21)$ , 2342 beobachtete Reflexe, davon 2278 unabhängige mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ . Strukturlösung und Verfeinerung wie bei 3, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome mit SHELXTL-Unterprogramm HFIX<sup>13)</sup>,  $R = 0.039$ ,  $R_w = 0.034$ , Restelektronendichte  $0.5 / -1.2 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , GOOF = 2.0.

5. Röntgenstrukturanalyse von  $C_{23}H_{22}AsCo_3MoO_2$  (5b): Brauner, quaderförmiger Kristall ( $0.25 \times 0.25 \times 0.15 \text{ mm}^3$ ); orthorhombisch, Raumgruppe Pnma, Gitterkonstanten  $a = 967.8(2)$ ,  $b = 1298.8(4)$ ,  $c = 1656.0(4) \text{ pm}$ ,  $V = 2101 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ . Empirische Absorptionskorrektur (psi-scans);  $\mu = 44.75 \text{ cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 1328$ ,  $d_r = 1.96 \text{ Mgm}^{-3}$ , Siemens-Stoe AED-II<sup>12)</sup>, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $\Omega$ -Messung,  $h(0/14)$ ,  $k(0/18)$ ,  $l(0/23)$ , 2746 beobachtete Reflexe, davon 1883 unabhängige mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ . Strukturlösung und Verfeinerung wie bei 3, Nichtwasserstoffatome außer C(31)–C(36) anisotrop, Wasserstoffatome mit SHELXTL-

Unterprogramm HFIX<sup>13)</sup>,  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.038$ , Restelektronendichte  $0.9 / -0.9 \text{ e}/\text{\AA}^3$ , GOOF = 2.1<sup>15)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 93923-00-3 / 2: 12078-25-0 / 3: 116149-72-5 / 4: 116149-73-6 / 6a: 116184-61-3 / 6b: 116184-60-2 /  $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>: 116149-74-7

- <sup>1)</sup> K. Blechschmitt, H. Pfisterer, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 66.
- <sup>2)</sup> K. Blechschmitt, B. Nuber, T. Zahn, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **121** (1988) 159.
- <sup>3)</sup> H.-P. Neumann, M. L. Ziegler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **7** (1988) 498.
- <sup>4a)</sup> K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4998. — <sup>4b)</sup> K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 283. — <sup>4c)</sup> W.-S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **127** (1977) 87.
- <sup>5)</sup> Erstmals charakterisiert von F. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1** (1982) 1547.
- <sup>6a)</sup> R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711. — <sup>6b)</sup> F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 89.
- <sup>7a)</sup> R. J. Klinger, W. Butler, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 3535. — <sup>7b)</sup> M. D. Curtis, R. J. Klinger, *J. Organomet. Chem.* **161** (1978) 23.
- <sup>8)</sup> H. M. Frey, *Chem. Ind.* **1960**, 1266.
- <sup>9)</sup> Y. Vo-Quang, L. Vo-Quang, G. Emptoz, P. Savignat, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **262** (1966) 220.
- <sup>10)</sup> C. F. Campana, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **127** (1977) 209.
- <sup>11)</sup> G. Brauer (Ed.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, S. 1876–1877, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1981.
- <sup>12)</sup> DIF4, Version 6. 1, *Meßprogramm für Siemens-Stoe-Diffraktometer AED II*, Darmstadt 1984.
- <sup>13)</sup> G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen 1983.
- <sup>14)</sup> *Internationale Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- <sup>15)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **3**, **4** und **5b** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53180, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[164/88]