

# Neutrale 30-Valenzelektronen-Tripeldeckerkomplexe mit *cyclo-E<sub>5</sub>*-Mitteldeck (E = P, As)<sup>[1]</sup>

Barbara Rink, Otto J. Scherer\*, Gert Heckmann<sup>[\*]</sup> und Gotthelf Wolmershäuser<sup>[\*]</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 26. Oktober 1991

**Key Words:** Pentaphosphorus ligands / Pentaarsenic ligands / Stacking reaction / Tripledeckers, neutral 30 valence-electron

## Neutral 30 Valence-Electron Tripledecker Complexes with *cyclo-E<sub>5</sub>* Middle Deck (E = P, As)<sup>[1]</sup>

In a stacking reaction of  $[(\eta^5\text{-E}_5)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  (**3**; E = P, As; M = Fe, Ru) with  $[\text{M}'(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$  (**4**; M' = Cr, Mo, W) at room temperature the neutral 30 valence-electron tripledecker complexes  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-E}_5)\text{M}'(\text{CO})_3]$  (**5**) are

formed. Complexes **5b** (M = Fe, E = P, M' = Mo) and **5c,d** (M = Fe, E = As, M' = Cr, Mo) have been characterized by X-ray structure analyses.

Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit einem homoleptischen Fünfring-Mitteldeck sind zumindest im Falle von Cyclopentadienyl( $\text{C}_5\text{R}_5$ )-Liganden noch immer eine Rarität. 15 Jahre nach der Entdeckung von  $[\text{CpNiCpNiCp}]^+$ , Cp =  $\text{C}_5\text{H}_5$ , dem ersten Tripeldecker-Sandwichkomplex<sup>[2]</sup>, wurde der ebenfalls kationische Komplex  $[\text{Cp}^*\text{RuCp}^*\text{RuCp}^*]^+$ , Cp\* =  $\text{C}_5\text{Me}_5$ , synthetisiert<sup>[3]</sup>, dem soeben  $[\text{Cp}^*\text{CoCp}^*\text{CoCp}^*]$  als ungeladener Tripeldecker folgte<sup>[4]</sup>. Während die beiden ersten Beispiele mit 34 bzw. 30 Valenzelektronen (VE) der 30/34-VE-Regel<sup>[5]</sup> genügen, weicht letzterer mit 33 VE davon ab.

Zahlreicher sind dagegen zweikernige Sandwichkomplexe mit B/C- oder B/C/S-haltigen Fünfring-Mitteldecks<sup>[6]</sup>, die bevorzugt, wie auch der anionische Tripeldecker **1**<sup>[7]</sup>, 30 VE aufweisen. Die bislang veröffentlichten Tripeldecker-Sandwichkomplexe **2**<sup>[8]</sup> mit *cyclo-P<sub>5</sub>*- bzw. *cyclo-As<sub>5</sub>*-Mitteldeck sind in Tab. 1 zusammengestellt.



Tab. 1. Röntgenstrukturanalytisch charakterisierte  $[\text{L}_n\text{M}(\text{E}_5)\text{ML}'_n]^{m+}$ -Tripeldecker-Sandwichkomplexe **2** (VE = Valenzelektronenzahl)

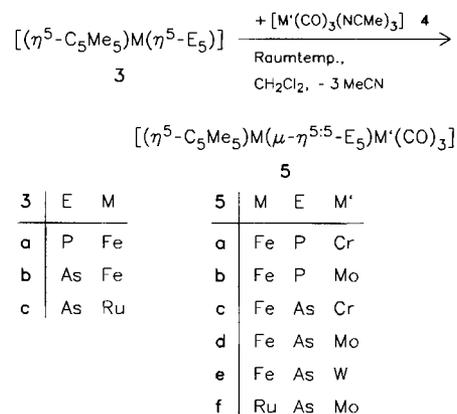
<b>2</b>	$\text{L}_n$	$\text{L}'_n$	M	E	$m$	VE	Lit.
<b>a</b>	$\text{C}_5\text{Me}_5$	$\text{C}_5\text{Me}_5$	Cr	P	0	27	[8a]
<b>b</b>	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_5$	Cr	P	0	27	[8b]
<b>c</b>	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$	Fe	P	1	30	[8c]
<b>d</b>	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{H}_5$	Mo	As	0	27	[8d]
<b>e</b>	$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$	$\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$	Cr	As	0	27	[8e]
<b>f</b>	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$	$\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$	Cr	As	0	27	[8f]
<b>g</b>	$\text{C}_5\text{H}_5$	$\text{C}_5\text{Me}_5$	Fe	As	1	30	[8g]

## Synthese, Eigenschaften und spektroskopische Daten

In Analogie zu der von Herberich et al.<sup>[7]</sup> gefundenen Aufstockungsreaktion für **1** wurden die (Pentaphosphacyclo-

pentadienyl)- bzw. (Pentaarsacyclopentadienyl)(pentamethylcyclopentadienyl)metallocene **3** (18-VE-Sandwichkomplexe) mit  $[\text{M}'(\text{CO})_3(\text{NCMe})_3]$  (**4**) als Quelle für die 12-VE-Fragmente  $[\text{M}'(\text{CO})_3]$  (M' = Cr, Mo, W) bei Raumtemperatur zu den neutralen 30-VE-Tripeldeckerkomplexen **5** angestockt (Schema 1).

Schema 1



Die Tripeldeckerkomplexe **5** sind in *n*-Pentan und *n*-Hexan nahezu unlöslich, in Benzol und Toluol lösen sie sich mäßig und in Dichlormethan gut. Die Phosphorverbindungen bilden dabei eine dunkelgrüne, die Arsen-Analoga eine olivgrüne (beim Ru-Komplex **5f** weinrote) Lösung. **5** fällt nach Umkristallisieren in grün-schwarzen (P-Serie) bis schwarzen (As-Serie, **5f** bordeauxroten), metallisch-glänzenden Kristallen an, die für eine kurze Zeit an Luft handhabbar sind. Erwärmt man z. B. **5a** in Benzol ca. 4 h auf 80 °C, dann läßt sich <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nur dessen Singulett identifizieren. Versuche, das zu **5e** analoge Wolfram-Phosphor-Derivat herzustellen, führten auch unter  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Rückfluß nicht zum gewünschten Erfolg.

[\*] Röntgenstrukturanalysen.

Tab. 2. IR-, NMR- und MS-Daten der Tripeldeckerkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-E}_3)\text{M}'(\text{CO})_3]$  (**5**),  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta$ -Werte, EI = Elektronenstoß-Ionisation (bei **5f** ist Fe durch Ru ersetzt)

	<b>5a</b> (E = P, M' = Cr)	<b>5b</b> (E = P, M' = Mo)	<b>5c</b> (E = As, M' = Cr)	<b>5d</b> (E = As, M' = Mo)	<b>5e</b> (E = As, M' = W)	<b>5f</b> (E = As, M' = Mo)
$\nu(\text{CO})^{[a]}$	1958 (vs)	1969 (vs)	1942 (vs)	1956 (vs)	1951 (vs)	1952 (vs)
$^1\text{H}^{[b]}$ CH <sub>3</sub>	0.71 (s, 15H)	0.79 (s, 15H)	0.54 (s, 15H)	0.62 (s, 15H)	0.57 (s, 15H)	0.71 (s, 15H)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}^{[c]}$ P <sub>5</sub>	17.0 (s)	7.5 (s)				
EI-MS <sup>[d]</sup>						
T [°C]	320	250–300	245	300	320	280
m/z (%)						
[M <sup>+</sup> ]	482 (5)	528 (14) <sup>[e]</sup>	702 (4)	748 (8) <sup>[e]</sup>	834 (15)	794 (0.1) <sup>[e,f]</sup>
[M – CO] <sup>+</sup>	454 (4)	500 (17)	674 (8)	720 (22)	806 (30)	766 (2)
[M – 2 CO] <sup>+</sup>	426 (9)	472 (28)	646 (6)	692 (22)	778 (22)	738 (1)
[M – 3 CO] <sup>+</sup>	398 (100)	444 (100)	618 (100)	664 (100)	750 (100)	710 (7)
[Cp*ME <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	346 (15)	346 (52)	566 (26)	566 (93)	566 (17)	612 (100)

<sup>[a]</sup> In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. – <sup>[b]</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz. – <sup>[c]</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162 MHz, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern. – <sup>[d]</sup> 70 eV; auf die Angabe weiterer Bruchstücke wird verzichtet. – <sup>[e]</sup> Bezogen auf <sup>98</sup>Mo. – <sup>[f]</sup> Bezogen auf <sup>102</sup>Ru.

### IR-, NMR- und MS-Daten der Tripeldecker 5

Die in Tab. 2 zusammengestellten Daten lassen folgende Trends erkennen:

a) Die Tripeldecker **5a,b** mit *cyclo*-P<sub>5</sub>-Mitteldeck weisen gegenüber den Arsenverbindungen **5c–e** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung auf.

b) Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ist das Signal des Zweikernkomplexes **5b** (Mo, Fe) gegenüber **5a** (Cr, Fe) um ca. 10 ppm hochfeldverschoben, unterscheidet sich aber immer noch deutlich vom Wert  $\delta = -15.5$  des kationischen, diamagnetischen 30-VE-Tripeldecker-Sandwichkomplexes **2c** (Tab. 1)<sup>[8c]</sup>.

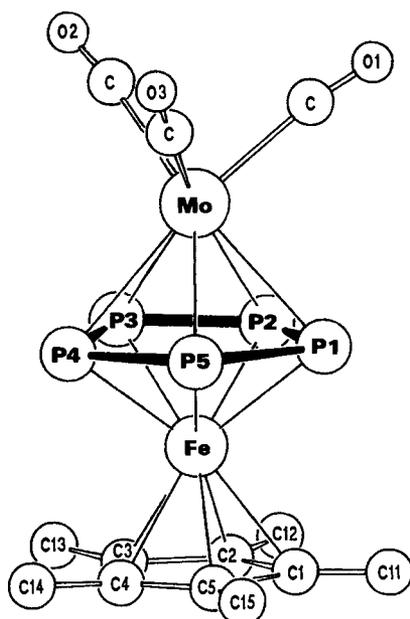
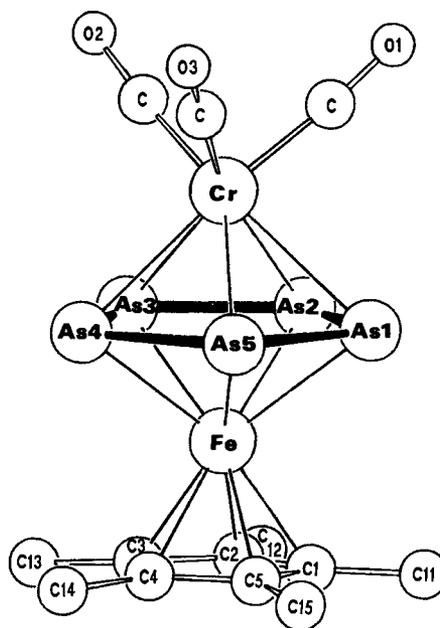
c) Im EI-Massenspektrum findet man bei den Komplexen **5** neben [M]<sup>+</sup> erwartungsgemäß Peaks für die jeweils um eine CO-Gruppe ärmeren Fragmente, was bei **5a–e** als intensitätsstärksten Peak das Signal der CO-freien Zweikernkomplexe [M – 3 CO]<sup>+</sup> ergibt. Bemerkenswerterweise ist

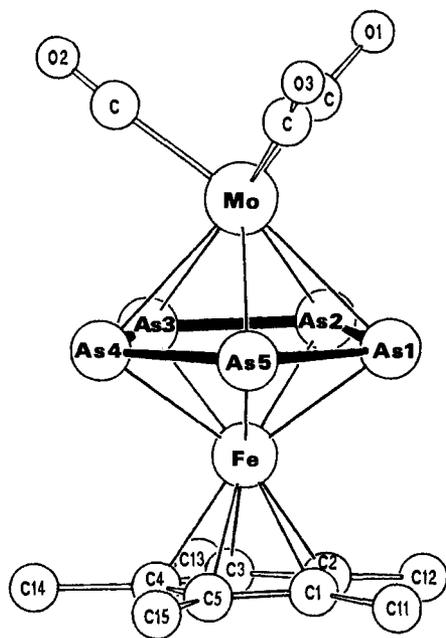
beim einzigen Ru/Mo/As-Komplex **5f** das Edukt [Cp\**RuAs*]<sup>+</sup> der 100%-Peak, während [M – 3 CO]<sup>+</sup> nur mit einer Intensität von 7% zu beobachten ist. Ebenfalls intensitätsstark (93%) ist auch nur beim analogen Fe-Komplex **5d** [Cp\**FeAs*]<sup>+</sup>.

### Kristall- und Molekülstrukturen der Tripeldeckerkomplexe 5b–d

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3, die Röntgenstrukturanalyse-Daten in Tab. 4 zusammengefaßt. In Abb. 1–3 sind die Molekülstrukturen dargestellt.

Charakteristisch für diese 30-VE-Tripeldecker sind planare, unverzerrte Fünfring-Liganden, die nur bei **5d** eine geringfügig stärkere Abweichung von der Parallelität aufweisen (**5b,c** jeweils 0.5°, **5d** 1.3°). Mit  $\bar{d}(\text{P–P}) = 2.13 \text{ \AA}$  bei **5b** sowie  $\bar{d}(\text{As–As}) = 2.33 \text{ \AA}$  für **5c** und 2.35 Å für **5d** findet man Mittelwerte, die einerseits auch typisch für

Abb. 1. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{P}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (**5b**)Abb. 2. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{As}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (**5c**)

Abb. 3. Molekülstruktur von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{As}_3)\text{Mo}(\text{CO})_3]$  (**5d**)

die kationischen 30-VE-Tripeldecker-Sandwichkomplexe  $[\text{L}_n\text{Fe}(\text{E}_5)\text{FeL}'_n]^+$  (**2c**:  $\text{E} = \text{P}$ ,  $2.11 \text{ \AA}$ <sup>[8c]</sup>; **2g**:  $\text{E} = \text{As}$ ,  $2.33 \text{ \AA}$ <sup>[8g]</sup>, vgl. dazu Tab. 1) sind<sup>[9]</sup>, andererseits aber bei neutralen 27-VE-Spezies<sup>[8a,b,e,f,9]</sup> des Typs **2** (Tab. 1) um ca.  $0.09 \text{ \AA}$  länger sind. Parallel dazu beobachtet man bei letzteren Metall-Metall-Abstände von  $2.727(5)$  (**2a**)<sup>[8a]</sup> bis  $2.776(4) \text{ \AA}$  (**2e**)<sup>[8e]</sup>. Die für **5b** [ $3.443(2) \text{ \AA}$ ], **5c** [ $3.319(2) \text{ \AA}$ ] und **5d** [ $3.437(2) \text{ \AA}$ ] gemessenen  $\text{Fe}\cdots\text{M}'$ -Abstände ( $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) sind ihrerseits wieder deutlich länger als die der kationischen 30-VE-Vertreter **2c** [ $3.043(2) \text{ \AA}$ ]<sup>[8c]</sup> und **2g** [ $3.074(3) \text{ \AA}$ ]<sup>[8g]</sup>. Berücksichtigt man, daß EH-Rechnungen<sup>[10]</sup> für die Tripeldeckerkomplexe  $[\text{CpM}(\mu\text{-}\eta^{5:n}\text{-E}_n)\text{MCp}]$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ;  $n = 5$ ,  $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ ;  $n = 6$ ,  $\text{E} = \text{P}$ ) mit bindenden  $\text{M}-\text{M}$ -Abständen die magische Valenzelektronenzahl 28 ergeben (HOMO), dann werden bei 30 VE zwei Elektronen in das antibindende  $a_2^*(\sigma^*)$ -Orbital (LUMO) eingebaut<sup>[10]</sup>, was erwartungsgemäß zu einer Verlängerung des  $\text{M}-\text{M}$ -Abstandes führt (vgl. dazu die 30/34-VE-Regel<sup>[5]</sup>).

Während die  $\text{Fe}-\text{P}(\text{As})$ -Bindungslängen (Tab. 3) nur geringfügige Unterschiede (maximal  $0.05 \text{ \AA}$ ) aufweisen, weichen die entsprechenden Abstände des  $\text{M}'(\text{CO})_3$ -Fragments ( $\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) zum *cyclo*- $\text{E}_5$ -Mitteldeck bis maximal  $0.1 \text{ \AA}$  (**5d**) voneinander ab. Wie bei anderen Tripeldeckerkomplexen mit *cyclo*- $\text{E}_5$ -Liganden ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )<sup>[9]</sup> findet man beim Übergang von **5b** zu dessen Arsen-Analogon **5d** eine deutliche Abflachung der pentagonalen Bipyramide (Mittelwerte:  $\text{Fe}-\text{P}-\text{Mo} = 86.9^\circ$  in **5b** und  $\text{Fe}-\text{As}-\text{Mo} = 81.1^\circ$  in **5d**) bei nahezu gleichen  $\text{Fe}\cdots\text{Mo}$ -Abständen von ca.  $3.44 \text{ \AA}$  (Tab. 3). In beiden Fällen ergeben die Wade-Mingos-Elektronenzählregeln<sup>[11]</sup> die für einen *closo*-Typ notwendigen 8 Gerüstelektronenpaare. Während bei **5b-d** die Abstände des Fe zum Fünfringzentrum im Erwartungsbereich<sup>[9]</sup> liegen, bedingt der „kleinere“  $\text{As}_5$ -Ring bei **5c** [ $\bar{d}(\text{As}-\text{As}) = 2.33 \text{ \AA}$ ], verglichen mit  $2.42 \text{ \AA}$  bei  $[\text{Cp}^x\text{-CrAs}_5\text{CrCp}^x]$  (**2f**)<sup>[8f]</sup> ( $\text{Cp}^x = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ), einen deutlich längeren  $\text{Cr}-\text{As}_{5(\text{Zentr.})}$ -Abstand (**5c**:  $1.775$ , **2f**:  $1.39 \text{ \AA}$ ).

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] der Tripeldeckerkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-E}_5)\text{M}'(\text{CO})_3]$  (**5**). Die Elementarzelle von **5c** und **5d** enthält zwei unabhängige Moleküle, die sich in den Bindungslängen und -winkeln kaum unterscheiden; wiedergegeben ist Molekül A (Zentr. = Ringzentrum)

	<u>5b</u> ( $\text{E}=\text{P}, \text{M}'=\text{Mo}$ )	<u>5c</u> ( $\text{E}=\text{As}, \text{M}'=\text{Cr}$ )	<u>5d</u> ( $\text{E}=\text{As}, \text{M}'=\text{Mo}$ )
E1-E2	2.116 (6)	2.336 (4)	2.346 (5)
E2-E3	2.125 (7)	2.320 (4)	2.355 (5)
E3-E4	2.131 (8)	2.322 (4)	2.351 (5)
E4-E5	2.138 (8)	2.332 (4)	2.341 (4)
E5-E1	2.123 (7)	2.326 (5)	2.352 (4)
Fe-E1	2.372 (5)	2.518 (4)	2.501 (4)
Fe-E2	2.368 (4)	2.510 (4)	2.510 (4)
Fe-E3	2.391 (4)	2.513 (4)	2.524 (4)
Fe-E4	2.337 (4)	2.511 (4)	2.532 (4)
Fe-E5	2.383 (4)	2.502 (4)	2.525 (4)
M'-E1	2.643 (4)	2.684 (4)	2.813 (4)
M'-E2	2.664 (4)	2.653 (5)	2.715 (4)
M'-E3	2.584 (4)	2.667 (4)	2.794 (3)
M'-E4	2.677 (4)	2.663 (4)	2.757 (4)
M'-E5	2.584 (4)	2.625 (4)	2.715 (3)
Fe...M'	3.443 (2)	3.319 (2)	3.437 (2)
Fe-E <sub>5</sub> (Zentr.)	1.53	1.54	1.53
Fe-Cp*(Zentr.)	1.70	1.70	1.71
M'-E <sub>5</sub> (Zentr.)	1.91	1.775	1.90
E1-E2-E3	107.6 (3)	108.9 (2)	109.9 (2)
E2-E3-E4	109.0 (2)	108.1 (1)	106.6 (1)
E3-E4-E5	106.2 (2)	107.3 (1)	108.0 (2)
E4-E5-E1	108.7 (2)	109.2 (1)	109.3 (1)
E5-E1-E2	108.0 (3)	106.5 (1)	105.9 (1)
Fe-E1-M'	86.5 (1)	79.2 (1)	80.4 (1)
Fe-E2-M'	86.1 (1)	79.9 (1)	82.1 (1)
Fe-E3-M'	87.5 (1)	79.6 (1)	80.3 (1)
Fe-E4-M'	86.5 (1)	79.7 (1)	80.9 (1)
Fe-E5-M'	87.7 (1)	80.6 (1)	81.9 (1)
Fe-E <sub>5</sub> (Zentr.)-M'	178.9	179.2	179.4

In bezug auf die Konformation der beiden Fünfringe unterscheiden sich **5b-d** nur geringfügig. Die Phosphorverbindung **5b** (nahezu ekliptisch) weicht am stärksten von der ideal-gestaffelten Anordnung (**5c,d** annähernd gestaffelt) ab. Das 12-VE- $\text{M}'(\text{CO})_3$ -Fragment ist konformativ so angeordnet, daß eine CO-Gruppe eine  $\text{E}-\text{E}$ -Fünfringbindung in etwa halbiert, während die beiden anderen annähernd ekliptisch zu zwei  $\text{Fe}-\text{E}$ -Bindungen stehen.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Argon-Schutz in abs. Lösungsmitteln durchgeführt. —  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: FT-Gerät AM 400 (Bruker); Hochfeldverschiebung bedeutet negativer Wert. — IR: Perkin-Elmer 881. — MS: Varian-Finnigan, MAT 90.

Ausgangsmaterialien:  $[(\eta^5\text{-P}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  (**3a**)<sup>[12a]</sup>,  $[(\eta^5\text{-As}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  (**3b**)<sup>[12b]</sup>,  $[(\eta^5\text{-As}_5)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$  (**3c**)<sup>[12c]</sup>,  $[(\text{MeCN})_3\text{M}'(\text{CO})_3]$  (**4a**:  $\text{M}' = \text{Cr}$ , **b**:  $\text{M}' = \text{Mo}$ , **c**:  $\text{M}' = \text{W}$ )<sup>[13]</sup>.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\mu\text{-}\eta^{5:5}\text{-P}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$  (**5a**):  $143 \text{ mg}$  ( $0.55 \text{ mmol}$ ) des frisch hergestellten **4a** werden in einem 100-ml-Dreihalskolben vorgelegt. Dazu pipettiert man bei Raumtemp. unter magnetischem

Tab. 4. Angaben zu den Röntgenstrukturanalysen von **5b–d**

	[Cp*Fe( $\mu$ - $\eta^{5:5}$ -P <sub>5</sub> )Mo(CO) <sub>3</sub> ] ( <b>5b</b> )	[Cp*Fe( $\mu$ - $\eta^{5:5}$ -As <sub>5</sub> )Cr(CO) <sub>3</sub> ] ( <b>5c</b> )	[Cp*Fe( $\mu$ - $\eta^{5:5}$ -As <sub>5</sub> )Mo(CO) <sub>3</sub> ] ( <b>5d</b> )
Formel	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> FeMoO <sub>3</sub> P <sub>5</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> As <sub>5</sub> CrFeO <sub>3</sub>	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> As <sub>5</sub> FeMoO <sub>3</sub>
Molmasse	525.9	701.7	745.65
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P1	P1
Zellparameter			
<i>a</i> [Å]	8.871(3)	12.541(6)	10.568(7)
<i>b</i> [Å]	12.277(3)	14.311(4)	12.603(17)
<i>c</i> [Å]	17.208(4)	10.501(4)	14.371(10)
$\alpha$ [°]		91.52(4)	92.05(14)
$\beta$ [°]	97.37(1)	93.71(5)	91.56(7)
$\gamma$ [°]		91.57(5)	93.36(7)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1858.6(9)	1879(1)	1925(3)
<i>Z</i>	4	4	4
<i>d</i> <sub>ber.</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.879	2.480	2.573
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [cm <sup>-1</sup> ]	17.58	64.27	65.31
Kristallgröße [mm]	0.2 × 0.1 × 0.1	0.2 × 0.1 × 0.1	0.2 × 0.1 × 0.1
<i>T</i> [°C]	298	298	298
Diffraktometer	Enraf Nonius CAD4		
2 $\Theta$ <sub>max</sub> [°]	50	42	45
Scan	$\omega$ -2 $\Theta$ -Scans	$\omega$ - $\Theta$ -Scans	$\omega$ - $\Theta$ -Scans
Gemessene Reflexe	2660	4264	5356
Beobachtete Reflexe	2013	2272	2354
[ <i>I</i> ≥ 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]			
Parameter	193	267	267
<i>R</i> , <i>R</i> <sub>w</sub>	0.066, 0.077 <sup>[a]</sup>	0.054, 0.053 <sup>[a]</sup>	0.058, 0.056 <sup>[a]</sup>
[e/Å <sup>3</sup> ]	1.28	0.98	1.09

<sup>[a]</sup>  $w = 1/[\sigma^2(F) + 0.0002 F^2]$ .

Rühren eine grüne Lösung aus 210 mg (0.61 mmol) **3a** in ca. 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, was sofort zu einer Farbänderung nach Dunkelbraun führt. Eine IR-Kontrolle zeigt nach 20 min das Reaktionsende an. Die Lösung wird mit ca. 5 g Kieselgel (Aktivitätsstufe II) verrührt und die Mischung im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Säulenchromatographie (Kieselgel II, Säule 30 × 1.5 cm) eluiert man mit Petrolether eine gelbgrüne Fraktion, die 70 mg nicht umgesetztes **3a** enthält; mit Petrolether/Toluol (10:1) läßt sich eine dunkelgrüne Fraktion eluieren, die nach dreimaligem Waschen mit jeweils ca. 5 ml *n*-Hexan bei Raumtemp. und Umkristallisieren aus ca. 20 ml Dichlormethan 30 mg (10%, bezogen auf umgesetztes **3a**) **5a** ergibt. Mit Petrolether/Toluol (5:3) sowie reinem Toluol bzw. Acetonitril erhält man Fraktionen, die, neben geringer Mengen **5a**, ein Gemisch aus weiteren, bislang nicht trennbaren Nebenprodukten enthalten.

Der Tripeldeckerkomplex **5b** wird ebenso hergestellt (Tab. 5).

Tab. 5. Experimentelle Daten der Tripeldeckerkomplexe **5a–f**

5	Reaktanden mg (mmol)	m) <sup>[a]</sup> (min) <sup>[b]</sup>	Ausb. mg (%)	Formel (Molmasse)	Analyse	
					C	H
<b>5a</b>	210 (0.61) <b>3a</b>	50	30	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> CrFeO <sub>3</sub> P <sub>5</sub>	Ber. 32.40	3.14
	143 (0.55) <b>4a</b>	(20)	(10)	(482.0)	Gef. 32.20	3.30
<b>5b</b>	360 (1.04) <b>3a</b>	20	278	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> FeMoO <sub>3</sub> P <sub>5</sub>	Ber. 29.69	2.87
	205 (0.68) <b>4b</b>	(50)	(51)	(525.9)	Gef. 29.42	2.81
<b>5c</b>	440 (0.78) <b>3b</b>	90	480	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> As <sub>5</sub> CrFeO <sub>3</sub>	Ber. 22.25	2.16
	210 (0.81) <b>4a</b>	(10)	(87)	(701.7)	Gef. 21.94	2.23
<b>5d</b>	140 (0.25) <b>3b</b>	27	150	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> As <sub>5</sub> FeMoO <sub>3</sub>	Ber. 20.94	2.03
	90 (0.30) <b>4b</b>	(25)	(80)	(745.7)	Gef. 20.82	2.05
<b>5e</b>	140 (0.25) <b>3b</b>	20	133	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> As <sub>5</sub> FeO <sub>3</sub> W	Ber. 18.73	1.81
	200 (0.51) <b>4c</b>	(12)	(64)	(833.6)	Gef. 18.56	1.72
<b>5f</b>	50 (0.08) <b>3c</b>	15	60	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> As <sub>5</sub> MoO <sub>3</sub> Ru	Ber. 19.74	1.91
	30 (0.10) <b>4b</b>	(25)	(87)	(790.9)	Gef. 19.71	1.90

<sup>[a]</sup> Lösungsmittel Dichlormethan, Raumtemperatur. — <sup>[b]</sup> Reaktionszeit.

[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Fe( $\mu$ - $\eta^{5:5}$ -As<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>3</sub>] (**5c**): 210 mg (0.81 mmol) frisch hergestelltes **4a** werden in einem 100-ml-Dreihalskolben vorgelegt. Dazu gibt man bei Raumtemp. unter magnetischem Rühren eine grüne Lösung aus 440 mg (0.78 mmol) **3b** in ca. 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und rührt 10 min weiter (IR-Reaktionskontrolle). Aufarbeitung wie bei **5a**. Petrolether/Toluol (5:3) eluiert eine gelborange Fraktion, die nach Entfernen des Lösungsmittels ca. 2 mg einer Zwischenfraktion ergibt. Mit reinem Toluol läßt sich eine grünbraune Hauptfraktion abtrennen, die nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. einen schwarzglänzenden Feststoff ergibt, der bei Raumtemp. dreimal mit jeweils ca. 10 ml *n*-Hexan gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und aus ca. 80 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert wird. Ausb. 480 mg (87%, bezogen auf **3b**).

**5d–f** werden ebenso hergestellt (Tab. 5).

Tab. 6. Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) mit isotropen bzw. äquivalenten Temperaturfaktoren ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) von **5b**.  $U_{eq}$  ist definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
P(1)	2540(6)	8321(4)	7384(3)	70(3)
P(2)	2609(5)	6598(4)	7415(3)	70(3)
P(3)	492(6)	6019(3)	6848(3)	79(3)
P(4)	-975(4)	7371(6)	6552(2)	91(3)
P(5)	373(6)	8798(4)	6818(3)	81(3)
Fe	412(2)	7427(1)	7801(1)	31(1)
Mo	1711(1)	7422(1)	5999(1)	37(1)
O(1)	5084(13)	7607(11)	5715(7)	48(3)
O(2)	1290(12)	5667(9)	4669(6)	29(3)
O(3)	862(12)	9047(8)	4599(7)	30(3)
C(01)	3822(14)	7532(13)	5791(6)	60(6)
C(02)	1439(17)	6265(12)	5131(11)	67(7)
C(03)	1179(15)	8498(11)	5114(8)	53(6)
C(1)	928(14)	7897(10)	8972(7)	41(6)
C(2)	714(14)	6767(10)	8911(7)	42(6)
C(3)	-769(15)	6550(10)	8563(7)	43(6)
C(4)	-1508(11)	7565(11)	8377(6)	42(5)
C(5)	-425(16)	8386(10)	8642(8)	44(6)
C(11)	2380(18)	8475(14)	9373(9)	80(7)
C(12)	1857(18)	5888(14)	9255(9)	81(7)
C(13)	-1496(18)	5433(12)	8413(9)	67(7)
C(14)	-3116(13)	7738(14)	8029(7)	65(6)
C(15)	-745(18)	9623(10)	8608(9)	64(7)

Tab. 7a. Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5c**.  $U_{eq}$  wie in Tab. 6

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
As (1)	7218 (3)	-2190 (2)	5557 (3)	76 (2)
As (2)	5921 (2)	-1073 (2)	5827 (3)	72 (2)
As (3)	6697 (2)	405 (2)	5656 (2)	65 (2)
As (4)	8481 (2)	228 (2)	5252 (2)	65 (2)
As (5)	8786 (2)	-1372 (2)	5165 (2)	69 (2)
Fe	7734 (2)	-764 (2)	6939 (3)	30 (2)
Cr	7078 (3)	-846 (2)	3824 (3)	41 (2)
O (1)	5124 (16)	-1627 (13)	2362 (20)	111 (16)
O (2)	6924 (22)	740 (11)	2069 (17)	137 (19)
O (3)	8195 (14)	-1757 (11)	1755 (15)	68 (12)
As (1B)	6501 (2)	-4885 (2)	14839 (2)	53 (2)
As (2B)	6172 (2)	-6496 (2)	14514 (2)	61 (2)
As (3B)	7721 (3)	-7186 (2)	13866 (2)	62 (2)
As (4B)	9047 (2)	-5996 (2)	13867 (2)	54 (2)
As (5B)	8294 (2)	-4599 (2)	14482 (2)	49 (2)
Fe (B)	7212 (2)	-5647 (2)	12902 (3)	28 (2)
Cr (B)	7928 (3)	-6033 (2)	15938 (3)	34 (2)
O (1B)	6581 (13)	-6756 (11)	17955 (15)	69 (12)
O (2B)	9648 (16)	-7266 (13)	16962 (16)	94 (14)
O (3B)	8636 (18)	-4631 (12)	17941 (16)	98 (15)

Tab. 7b. Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5c**

Atom	x	y	z	U
C (01)	5828 (22)	-1345 (16)	2930 (23)	55 (7)
C (02)	7005 (22)	157 (19)	2782 (26)	72 (8)
C (03)	7763 (18)	-1416 (15)	2617 (22)	41 (6)
C (1)	7628 (9)	-1494 (9)	8629 (14)	51 (7)
C (2)	7142 (9)	-614 (9)	8748 (14)	47 (6)
C (3)	7929 (9)	95 (9)	8574 (14)	34 (6)
C (4)	8902 (9)	-347 (9)	8346 (14)	32 (5)
C (5)	8716 (9)	-1329 (9)	8380 (14)	44 (6)
C (11)	7095 (26)	-2438 (20)	8816 (28)	101 (10)
C (12)	6010 (25)	-467 (19)	9135 (27)	91 (9)
C (13)	7818 (21)	1133 (17)	8689 (23)	72 (8)
C (14)	9995 (23)	141 (17)	8213 (25)	78 (8)
C (15)	9553 (24)	-2104 (19)	8324 (27)	91 (9)
C (01B)	7100 (20)	-6524 (15)	17139 (22)	48 (6)
C (02B)	8994 (21)	-6801 (16)	16546 (22)	54 (7)
C (03B)	8395 (21)	-5163 (17)	17146 (24)	59 (7)
C (1B)	5923 (9)	-5472 (8)	11579 (13)	22 (5)
C (2B)	6529 (9)	-6235 (8)	11170 (13)	43 (6)
C (3B)	7584 (9)	-5894 (8)	11006 (13)	26 (5)
C (4B)	7630 (9)	-4921 (8)	11314 (13)	33 (5)
C (5B)	6603 (9)	-4661 (8)	11668 (13)	22 (5)
C (11B)	4742 (16)	-5501 (13)	11799 (18)	34 (6)
C (12B)	6131 (17)	-7240 (14)	10933 (19)	41 (6)
C (13B)	8498 (19)	-6447 (14)	10505 (20)	52 (7)
C (14B)	8588 (18)	-4250 (14)	11172 (19)	47 (6)
C (15B)	6274 (17)	-3667 (14)	11997 (19)	43 (6)

Röntgenstrukturanalysen von **5b–d** (siehe Tab. 4<sup>[14]</sup>): Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-86) und nach Verfeinerung Differenz-Fourier-Synthesen. Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit SHELX-76-Programm. Die H-Atome wurden nicht lokalisiert und wegen des schlechten Reflex-Parameter-Verhältnisses in die Verfeinerung nicht miteinbezogen. Die Cyclopentadienylringe wurden bei **5c, d** als regelmäßige Fünfringe fixiert ( $d_{C-C} = 1.42 \text{ \AA}$ ). Die C-Atome wurden isotrop, alle weiteren Atome anisotrop verfeinert. Bei **5b** wurden die O-Atome isotrop, alle übrigen Atome anisotrop verfeinert.

## CAS-Registry-Nummern

**3a**: 106211-20-5 / **3b**: 129219-88-1 / **3c**: 135757-25-4 / **4a**: 16800-46-7 / **4b**: 15038-48-9 / **4c**: 16800-47-8 / **5a**: 138785-96-3 / **5b**: 138785-97-4 / **5c**: 138785-98-5 / **5d**: 138785-99-6 / **5e**: 138786-00-2 / **5f**: 138786-01-3

<sup>[1]</sup> Herrn Professor Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>[2]</sup> H. Werner, A. Salzer, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 949–950; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 930.

<sup>[3]</sup> A. R. Kudinov, M. I. Rybinskaya, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, P. V. Petrovskii, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *336*, 187–197.

Tab. 8a. Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5d**.  $U_{eq}$  wie in Tab. 6

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
As (1)	-219 (3)	6490 (2)	10138 (2)	53 (2)
As (2)	-503 (3)	6167 (2)	8527 (2)	59 (2)
As (3)	-1174 (3)	7703 (3)	7822 (2)	60 (2)
As (4)	-1167 (2)	9040 (2)	9006 (2)	53 (2)
As (5)	-542 (2)	8305 (2)	10406 (2)	50 (2)
Fe	-2098 (3)	7208 (3)	9357 (2)	27 (2)
Mo	994 (2)	7941 (2)	8966 (2)	32 (1)
O (1)	3066 (18)	6539 (16)	8216 (14)	81 (15)
O (2)	1997 (19)	9689 (17)	7656 (14)	81 (15)
O (3)	3049 (17)	8730 (20)	10453 (13)	92 (16)
As (1B)	-200 (3)	1181 (3)	6328 (3)	71 (2)
As (2B)	-334 (3)	1539 (3)	4743 (2)	70 (2)
As (3B)	-711 (3)	3340 (3)	4619 (2)	68 (2)
As (4B)	-812 (3)	4062 (3)	6120 (3)	75 (2)
As (5B)	-590 (3)	2721 (3)	7200 (2)	78 (2)
Fe (B)	-1957 (3)	2270 (3)	5768 (2)	28 (2)
Mo (B)	1247 (2)	2909 (2)	5848 (2)	39 (1)
O (1B)	3067 (19)	2991 (25)	4198 (14)	136 (21)
O (2B)	2801 (22)	4945 (16)	6634 (16)	105 (17)
O (3B)	3379 (17)	1745 (16)	6828 (14)	76 (14)

Tab. 8b. Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) mit isotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von **5d**

Atom	x	y	z	U
C (01)	2275 (25)	7074 (22)	8486 (18)	49 (8)
C (02)	1640 (24)	9073 (22)	8148 (19)	47 (8)
C (03)	2310 (25)	8440 (21)	9895 (19)	47 (7)
C (1)	-3319 (14)	6610 (12)	10347 (8)	29 (6)
C (2)	-3380 (14)	5915 (12)	9545 (8)	20 (5)
C (3)	-3784 (14)	6495 (12)	8774 (8)	30 (6)
C (4)	-3972 (14)	7550 (12)	9100 (8)	33 (6)
C (5)	-3685 (14)	7620 (12)	10072 (8)	38 (7)
C (11)	-3034 (20)	6310 (18)	11343 (15)	31 (6)
C (12)	-3198 (20)	4745 (18)	9519 (15)	33 (6)
C (13)	-4061 (20)	6150 (19)	7787 (16)	35 (6)
C (14)	-4457 (22)	8508 (20)	8527 (17)	45 (7)
C (15)	-3813 (21)	8604 (20)	10744 (16)	41 (7)
C (01B)	2382 (29)	2947 (25)	4789 (22)	67 (9)
C (02B)	2199 (27)	4145 (25)	6323 (20)	63 (9)
C (03B)	2579 (26)	2140 (21)	6443 (18)	46 (7)
C (1B)	-3394 (16)	1300 (14)	6324 (8)	36 (6)
C (2B)	-3360 (16)	1105 (14)	5346 (8)	32 (6)
C (3B)	-3565 (16)	2074 (14)	4906 (8)	41 (7)
C (4B)	-3725 (16)	2867 (14)	5612 (8)	44 (7)
C (5B)	-3619 (16)	2389 (14)	6489 (8)	47 (7)
C (11B)	-3287 (26)	472 (24)	7057 (20)	67 (9)
C (12B)	-3202 (24)	63 (22)	4863 (18)	55 (8)
C (13B)	-3686 (27)	2254 (24)	3831 (20)	70 (9)
C (14B)	-4094 (28)	3993 (26)	5438 (21)	78 (10)
C (15B)	-3833 (26)	2857 (24)	7433 (20)	67 (9)

<sup>[4]</sup> J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1145–1147; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1124.

<sup>[5]</sup> J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3219–3224.

<sup>[6]</sup> Übersicht: W. Siebert, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 924–939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 943.

<sup>[7]</sup> G. E. Herberich, B. Heßner, J. A. K. Howard, D. P. J. Köffer, R. Saive, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 177–178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 165; siehe auch G. E. Herberich, D. P. J. Köffer, K. M. Peters, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1947–1952.

<sup>[8]</sup> <sup>[8a]</sup> O. J. Scherer, J. Schwalb, G. Wolmershäuser, W. Kaim, R. Groß, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 349–350; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 363. — <sup>[8b]</sup> L. Y. Goh, R. C. S. Wong, C. K. Chu, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 977–982. — <sup>[8c]</sup> O. J. Scherer, T. Brück, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2049–2054. — <sup>[8d]</sup> A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4727–4728. — <sup>[8e]</sup> O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *361*, C11–C14. — <sup>[8f]</sup> O. J. Scherer, W. Wiedemann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 3–6. — <sup>[8g]</sup> O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C21–C24.

<sup>[9]</sup> Übersichtsartikel: O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122.

<sup>[10]</sup> E. D. Jemmis, A. C. Reddy, *Organometallics* **1988**, *7*, 1561–1564; W. Tremel, R. Hoffmann, M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2030–2039.

- <sup>[11]</sup> K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319.
- <sup>[12]</sup> <sup>[12a]</sup> O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59. — <sup>[12b]</sup> O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C21–C24. — <sup>[12c]</sup> O. J. Scherer, C. Blath, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, C15–C18.
- <sup>[13]</sup> D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433–434; B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey, H. D. Kaesz, *ibid.* **1963**, *2*, 1023–1030; G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Band, 3. Aufl., F. Enke Verlag, **1981**, S. 2020–2022.
- <sup>[14]</sup> Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56071, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[415/91]