

*Journal of Organometallic Chemistry*, 191 (1980) 95–106  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## REAKTIVITÄT VON METALL–METALL-BINDUNGEN. VIERKERNKOMPLEXE MIT KETTENFÖRMIGER ANORDNUNG VON METALL- UND BRÜCKENATOMEN \*

H.J. LANGENBACH, E. KELLER und H. VAHRENKAMP \*

*Chemisches Laboratorium der Universität, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 22. August 1979)

### Summary

Tetranuclear complexes with chain-like arrangements of metal atoms and bridging arsenic atoms were obtained by a two-step procedure. The first step involved opening of the metal–metal bonds in dinuclear complexes by norbornadiene, in the second step the norbornadiene was replaced by two molecules of an organometallic Lewis base of the kind  $L_nM-AsMe_2$ . The starting complexes contained Fe–Co and Mn–Co bonds, the organometallic Lewis bases were of the Fe–As, Cr–As, and Mo–As type. The structures of the new complexes were deduced from spectroscopic data and in one case proved by a crystal structure analysis.

### Zusammenfassung

Vierkernkomplexe mit kettenförmiger Anordnung von Metall- und verbrückenden Arsenatomen konnten in einem Zweistufen-Prozess erhalten werden. Der erste Schritt bestand in der Öffnung der Metall–Metall-Bindungen in zweikernigen Komplexen durch Norbornadien, im zweiten Schritt wurde das Norbornadien durch zwei Moleküle einer metallorganischen Lewis-Base der Art  $L_nM-AsMe_2$  ersetzt. Die Ausgangskomplexe enthielten Fe–Co- und Mn–Co-Bindungen, die metallorganischen Lewis-Basen waren vom Fe–As-, Cr–As- und Mo–As-Typ. Die Strukturen der neuen Komplexe wurden aus spektroskopischen Daten abgeleitet und in einem Fall durch eine Kristallstrukturanalyse bewiesen.

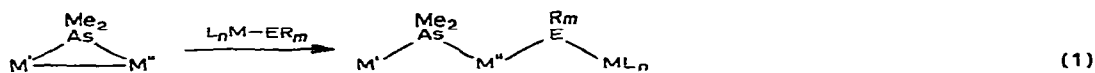
### Einleitung

Die Öffnung von ligandverbrückten Metall–Metall-Bindungen durch Nucleophile hat sich als ein vielseitiges Reaktionsprinzip für stöchiometrische [1,2]

---

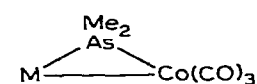
\* Herrn Prof. Dr. Helmut Behrens zu seinem 65. Geburtstag am 30. Mai 1980 gewidmet.

und katalytische [3] Umsetzungen bewährt. In der präparativen Metallcarbonyl-Chemie haben wir sie bisher vorwiegend zur Darstellung neuer Zweikernkomplexe [2] genutzt. Sie ist jedoch prinzipiell auch zur Gewinnung von Mehrkernkomplexen geeignet, da es zahlreiche metallorganische Lewis-Basen des Typs  $L_nM-ER_m$  ( $L_nM$  = Organometall-Einheiten,  $ER_m = PR_2, AsR_2, SR$ - und  $SeR$ -Gruppen) gibt. Im Sinne von Gl. 1 sollten sich damit kettenförmige Dreikernkomplexe bilden, was sich auch in einigen orientierenden Versuchen [4] bestätigte.



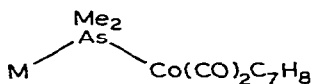
$M', M''$  = Organo-Übergangsmetall-Einheiten

Zur Gewinnung von Vierkernkomplexen müssten zwei Moleküle der metallorganischen Lewis-Base mit einem Molekül des Metall-Metall-verknüpften Zweikernkomplexes zur Reaktion gebracht werden. Dies sollte möglich sein, aber nach den Erfahrungen mit einfachen Nucleophilen [2] mehrstufige Reaktionszyklen erfordern. Es erschien deshalb bequemer, dazu den Weg über die aus den Zweikernkomplexen Ia und Ib zugänglichen Norbornadienkomplexe IIa und IIb [3] einzuschlagen. Von diesen ist bekannt [2], dass sich das Norbornadien leicht durch zwei Moleküle eines Nucleophils verdrängen lässt. Gemäss Gl. 2 sollten so also auch Vierkernkomplexe zugänglich sein.



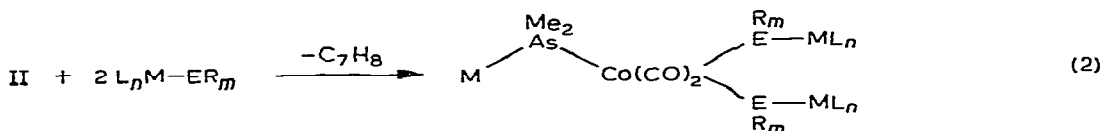
(Ia)  $M = (\text{CO})_4\text{Fe}$

(Ib)  $M = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$



(IIa)  $M = (\text{CO})_4\text{Fe}$

(IIb)  $M = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$



In der vorliegenden Arbeit wird über entsprechende zweistufige Synthesen berichtet. Das Untersuchungsziel ist die Gewinnung oligomerer oder polymerer Komplexe mit definierter, möglichst kettenförmiger Struktur, von denen wir aufgrund ihres Metallreichtums ungewöhnliche optische und elektrische Eigenschaften erwarten.

## Reaktionen

Den ersten Schritt der Umsetzungen, die Öffnung der Metall-Metall-Bindungen von Ia und Ib mit Norbornadien, die die Zwischenstufen IIa und IIb in guten Ausbeuten zugänglich macht, haben wir schon beschrieben [3]. Für den zweiten Schritt, die erhoffte Reaktion nach Gl. 2, wurden als metallorganische Lewis-Basen die erstmals von Malisch [5] beschriebenen Organometall-Dimethylarsenide IIIa, IIIb und IIIc eingesetzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass die entstehenden Mehrkernkomplexe in keinem Falle aus einem Reaktionsverlauf nach Gl.

2 resultierten.



(IIIa)

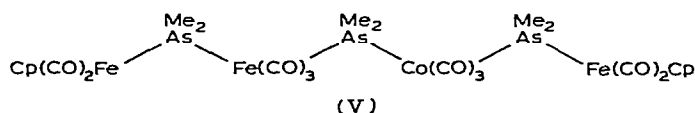
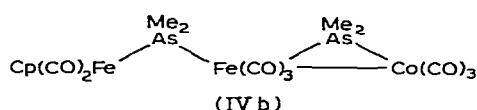
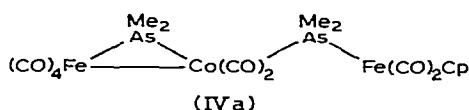


(IIIb)

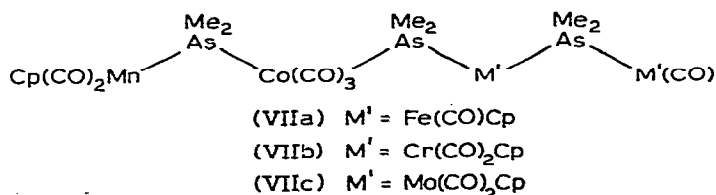
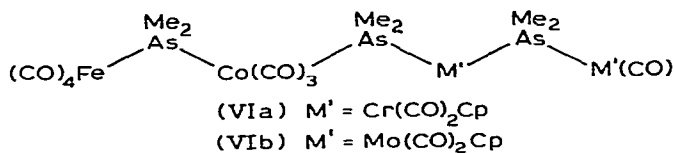


(IIIc)

Es ist naheliegend, dass die Umsetzungen zwischen II und zwei Äquivalenten von III über intermediäre Dreikernkomplexe verlaufen. Die Isolierung eines solchen Dreikernkomplexes gelang jedoch nur aus der Reaktion von IIa mit IIIa. Wir ordnen diesem sehr empfindlichen Reaktionsprodukt die Struktur IVa zu, die mit den Spektren (s.u.) und der 18-Elektronen-Regel in Einklang ist. Die Öffnung der Fe—Co-Bindung von IVa mit weiterem IIIa sollte zu einem Vierkernkomplex mit der von Gl. 2 geforderten Struktur führen. Erhalten wurde jedoch V, in dem die zwei Moleküle der metallorganischen Lewis-Base IIIa formal an beide Metallatome des Ausgangskomplexes Ia addiert sind. Die vermutliche Erklärung dafür besteht in einer Umlagerung von IVa in IVb; solche Umlagerungsreaktionen verlaufen bei einfachen  $\text{PR}_3$ -Derivaten von Ia sehr leicht und stets unter Wanderung der Liganden vom Cobalt zum Eisen [2]. Die Reaktion von IVb zu V entspräche dann der normalen nucleophilen Öffnung der Metall—Metall-Bindung.



Der Verlauf aller fünf anderen Umsetzungen zwischen den Komplexen II und III war einheitlich und wich von dem bisher Geschilderten ab. Wiederum wurden kettenförmige Vierkernkomplexe erhalten, was den Schluss zulässt, dass die bei Gl. 2 angenommene sternförmige Anordnung von drei As—M-Einheiten um ein  $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Zentrum räumlich bzw. elektronisch ungünstig ist. Die Reaktion von IIa mit IIIb und IIIc ergab die Verbindungen VIa und VIb, aus IIb und den drei Organometall-Dimethylarseniden III resultierten VIIa, VIIb und VIIc.



Der Vierkernkomplex VIa fiel praktisch quantitativ an, während VIb—VIIc immer zusammen mit dreikernigen Zersetzungsprodukten erhalten wurden,

über die an anderer Stelle berichtet werden soll [6]. Bei der Bildung dieser Vierkernkomplexe muss eine CO-Gruppe der Organometall-Dimethylarsenide III zum Cobalt wandern und deren Platz an der Organometall Einheit M' von dem zweiten Molekül III eingenommen werden (bezügl. einer alternativen Struktur für VIb s.u.). Damit liegen in diesen Verbindungen die neuartigen metallorganischen Lewis-Basen  $\text{AsMe}_2\text{-M'-AsMe}_2\text{-M'CO}$  als "Liganden" des Cobalts vor. Solche Lewis-Basen konnten bisher in freier Form nicht erhalten werden. Zwar ist eine CO-Gruppe von III durch Phosphinliganden substituierbar, nicht aber durch ein weiteres Molekül von III, auch dann nicht, wenn dieses selbst einen  $\text{PR}_3$ -Liganden trägt und dadurch erhöhte Basizität besitzt [7]. Die einzige vergleichbare und in freier Form stabile Lewis-Base ist das von Hayter beschriebene  $\text{PMe}_2\text{-Mn(CO)}_4\text{-PMe}_2\text{-Mn(CO)}_5$  [8], das indes kaum basische Eigenschaften besitzt und nicht zur Bildung von Mehrkernkomplexen befähigt ist [6,9].

Da sich die Vierkernkomplexe VIa–VIIc unter sehr milden Bedingungen bilden, muss der Aufbau der frei nicht erhältlichen "Liganden"  $\text{AsMe}_2\text{-M'-AsMe}_2\text{-M'CO}$  wohl im Komplex erfolgen. Er wäre, am konkreten Beispiel von VIa verdeutlicht, denkbar über eine zu IVa analoge Zwischenstufe VIIa, die sich in ähnlicher Weise in VIIb umlagern würde. Die Öffnung der Co–Cr-Bindung in VIIb mit IIIb würde dann zum Endprodukt VIa führen. Wenn auch eine Beweisführung durch Isolierung von VIIa und den analogen Zwischenstufen nicht möglich war, so ist doch naheliegend, dass auch hier wieder die Öffnung einer Metall–Metall-Bindung ein entscheidender Schritt ist.



## Spektren und Strukturzuordnung

Da alle hier beschriebenen Mehrkernkomplexe neuartig und kompliziert gebaut sind, war ihre Strukturzuordnung schwierig. Dazu waren Molekulargewichtsbestimmungen wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht möglich, und in Massenspektren wurden selbst mit der FD-Methode nur Bruchstücke beobachtet. So zeigte z.B. V als schwerstes Bruchstück das nach Abspaltung eines Moleküls von IIIa verbleibende Fragment, und das schwerste Bruchstück von VIb enthielt eine CO-Gruppe zu wenig. Zusammen mit der unten beschriebenen Kristallstrukturanalyse von VIa ergaben die Spektren jedoch ein einigermaßen zweifelsfreies Bild.

Die NMR-Spektren (Tab. 1) legten eindeutig die Zahl der im Molekül vorhandenen, jeweils verschiedenen  $\text{AsMe}_2$ - und Metall- $\text{C}_5\text{H}_5$ -Einheiten fest. Dazu konnten aus der Lage der Signale im Vergleich zu entsprechenden Zwei- [2,10] und Dreikernkomplexen [6] Aussagen über die Art der Atomverknüpfung gewonnen werden. Im Falle von IVa konnte so an Hand der bei hohem Feld liegenden  $\text{AsMe}_2(\text{M/Co})$ -Resonanz auf die Fe–Co-Bindung geschlossen werden, während in allen anderen Fällen diese Resonanz mindestens 0.3 ppm niedriger liegt und damit das Fehlen von Fe–Co- bzw. Mn–Co-Bindungen anzeigt.

Für V geht aus den NMR-Spektren hervor, dass es nicht wie VIIa gebaut sein

kann, d.h. nicht den "Liganden"  $\text{AsMe}_2\text{—Fe(CO)Cp—AsMe}_2\text{—Fe(CO)}_2\text{Cp}$  enthält. Denn dieser Ligand besitzt zwischen den zwei  $\text{AsMe}_2$ -Gruppen ein Asymmetriezentrum, das sich bei VIIa durch Aufspaltung der Signale für die diastereotopen Arsen-Methyl-Gruppen zu erkennen gibt. Für die angegebene Struktur V spricht ebenfalls, dass die recht unterschiedlichen  $\text{AsMe}_2$ -Signallagen der beiden Baueinheiten  $\text{AsMe}_2\text{—Fe(CO)}_2\text{Cp}$  mit denen einfacher Liganden L in Komplexen  $\text{L(CO)}_3\text{Fe—AsMe}_2\text{—Co(CO)}_3\text{L}$  gut korrelierbar sind [2,6].

Da die Struktur von VIa bestimmt wurde (s.u.), waren seine NMR-Daten wichtig für Vergleiche. Sie waren das wesentliche Argument zur Strukturfestlegung von VIb und von allen Komplexen VII. Die grosse NMR-Verwandtschaft von VIa und VIIb ist augenfällig, ebenso wie die bis auf die typische Verschiebungsdifferenz der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signale grosse Übereinstimmung von VIa und VIb, die sich auch beim Vergleich VIIb/VIIc wiederfindet. Zusammen mit der nur durch eine  $\text{Co—As—Fe—As—Fe}$ -Sequenz bequem erklärlichen Aufspaltung von zwei der drei  $\text{AsMe}_2$ -Signale von VIIa ist damit für alle Komplexe VI und VII die Kettenstruktur der allgemeinen Formulierung  $\text{M—As—Co—As—M'—As—M'}$  nahegelegt.

Bei den IR-Daten (Tab. 2) ist keine saubere Zuordnung der CO-Valenzschwingungen zu den einzelnen Metall-Carbonyl-Baueinheiten möglich, so dass sich unmittelbare Strukturaussagen verbieten. Bemerkbar sind jedoch die Verwandtschaft von VIa und VIIb, von VII b und VIIc und der Unterschied von V und VIIa. Eine wesentliche Diskrepanz zu den NMR-Spektren besteht im Unterschied von VIa und VIb, der so gross ist, dass die Strukturverwandtschaft dieser beiden Komplexe fraglich wird. Aus diesem Grunde muss für VIb die alternative Struktur IX diskutiert werden. IX enthält eine CO-Gruppe weniger als VIb, was mit seinem Massenspektrum in Einklang wäre und aufgrund der Analyse nicht auszuschliessen ist. Sein IR-Spektrum deutet durch die isolierte Bande bei  $1804\text{ cm}^{-1}$  auf eine Metall—Metall-verknüpfte  $\text{Cp(CO)}_2\text{Mo}$ -Einheit hin [11]. Sein NMR-Spektrum wäre damit zu vereinbaren, denn das  $\text{AsMe}_2$ -Signal bei 1.98 ppm entspräche wie üblich [2] der  $\text{Fe—As—Co}$ -Einheit ohne  $\text{Fe—Co}$ -Bindung, dasjenige bei 1.68 ppm wie üblich [11] einer  $\text{Fe—As—Mo}$ -Einheit mit  $\text{Fe—Mo}$ -

TABELLE 1

## NMR-DATEN DER NEUEN MEHRKERNKOMPLEXE

(Benzol, ppm, int. TMS; bezügl. der Bedeutung von M und M' vgl. II, VI und VII. Für die Cyclopentadienylgruppen sind ihre Metallatome, für die  $\text{AsMe}_2$ -Gruppen die durch sie verknüpften Metallatome angegeben).

| Komplex | $\delta(\text{Cp})$ |      |           | $\delta(\text{AsMe}_2)$ |      |           |           |
|---------|---------------------|------|-----------|-------------------------|------|-----------|-----------|
|         | M                   | M'   | M'(CO)    | M/Co                    | M'/M | Co/M'     | M'/M'     |
| IVa     |                     |      | 4.21      | 1.65                    |      | 1.41      |           |
| V       |                     |      | 4.17/4.42 | 2.16                    | 1.86 | 1.38      |           |
| VIa     |                     | 4.49 | 4.15      | 1.92                    |      | 1.68      | 1.48      |
| VIb     |                     | 4.95 | 4.62      | 1.98                    |      | 1.68      | 1.48      |
| VIIa    | 4.51                | 4.19 | 4.15      | 1.99                    |      | 1.42/1.39 | 1.52/1.51 |
| VIIb    | 4.49                | 4.47 | 4.10      | 2.00                    |      | 1.70      | 1.48      |
| VIIc    | 4.55                | 4.90 | 4.59      | 2.02                    |      | 1.77      | 1.52      |

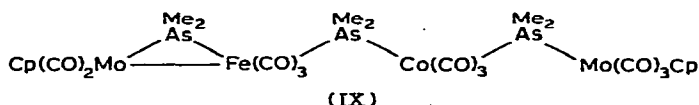
TABELLE 2

 IR-DATEN DER NEUEN MEHRKERNKOMPLEXE  
 (CO-Valenzschwingungsbanden in KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )

| Komplex          | $\nu(\text{CO})$  |
|------------------|---|
| IVa <sup>a</sup> | 2034(Sch) 2021st 2006s 1985sst 1979(Sch) 1907(Sch) 1956sst                          |
| V                | 2018m 2006m 1977st(br) 1962(Sch) 1948st(br) 1924(Sch) 1840m(br)                     |
| VIa              | 2025s 2009st 1965(Sch) 1947sst(br) 1933sst 1923sst 1867m                            |
| VIIa             | 2040m 2018s 1987s 1974(Sch) 1966st 1949sst 1911st 1875m 1804m                       |
| VIIIa            | 2020(Sch) 2008m 1969(Sch) 1964m 1935(Sch) 1924sst(br) 1905st(br) 1834m(br)          |
| VIIIb            | 2012(Sch) 2002m 1961(Sch) 1949st 1931sst 1920Sch 1899st 1848st                      |
| VIIIc            | 2020m 2011(Sch) 1962(Sch) 1948(Sch) 1942sst(br) 1935sst(br) 1906st 1848(Sch) 1835st |

<sup>a</sup> In Cyclohexan.

Bindung und dasjenige bei 1.48 ppm wäre dann der Co—As—Mo-Einheit zuzuordnen. Bis auf diese Diskrepanz bei VIb widersprechen die IR-Daten jedoch nicht den aus der Strukturanalyse von VIa über die NMR-Daten abgeleiteten Zuordnungen.



### Strukturbestimmung von VIa

Die nach einiger Mühe erfolgreiche Gewinnung von Einkristallen des Vierkernkomplexes VIa erlaubte eine Kristallstrukturanalyse, deren Bedeutung für die Identifizierung aller hier beschriebenen Mehrkernkomplexe schon erwähnt wurde. Ihre wesentlichen Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefasst, Figur 1 zeigt den Molekülbau.

Die Moleküle von VIa liegen im Kristall in einer weitgehend gestreckten Form vor, ihre Van der Waals-Gesamtlänge beträgt etwa 1950 pm. Die konformative Beweglichkeit der Kette aus sieben Schweratomen sollte auch eine geknäuelte Molekülform zulassen. Die Gründe, warum diese hier wie bei einer ähnlichen fünfgliedrigen Kette [12] nicht auftritt, sind noch nicht klar.

Die Stereochemie der einzelnen Kettenglieder ist normal. Eisen und Cobalt sind trigonal-bipyramidal, die beiden Chromatome tetragonal-pyramidal konfiguriert, wobei die  $C_5H_5$ -Liganden jeweils die apikale Position besetzen. Die Geometrie der drei Arsenatome ist verzerrt tetraedrisch, und die Metall—Arsen—Metall-Winkel sind, wie beim Fehlen von Metall—Metall-Bindungen üblich [13], stark aufgeweitet. Die *trans*-Anordnung von zwei Arsenatomen an Co und Cr(1) entspricht der üblichen Struktur von  $L_2Co(CO)_3$ - [14,15] und  $L_2M(CO)_2Cp$ -Komplexen ( $M = Cr, Mo, W$ ) [16,17]. Die die Konformation der Kette bestimmende

TABELLE 3

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IM MOLEKÜL VIa

| 1. Bindungslängen |            | 2. Bindungswinkel |          |
|-------------------|------------|-------------------|----------|
| Fe—As(1)          | 240.6(3)   | Fe—As(1)—Co       | 120.5(1) |
| As(1)—Co          | 237.3(3)   | As(1)—Co—As(2)    | 177.1(1) |
| Co—As(2)          | 239.4(3)   | Co—As(2)—Cr(1)    | 121.4(1) |
| As(2)—Cr(1)       | 254.6(3)   | As(2)—Cr(1)—As(3) | 137.4(1) |
| Cr(1)—As(3)       | 255.6(3)   | Cr(1)—As(3)—Cr(2) | 126.6(1) |
| As(3)—Cr(2)       | 263.4(3)   |                   |          |
| Fe—C(CO)          | 178(2) ± 1 |                   |          |
| Co—C(CO)          | 176(2) ± 3 |                   |          |
| Cr(1)—C(CO)       | 185(2) ± 2 |                   |          |
| Cr(2)—C(CO)       | 183(2) ± 2 |                   |          |
| Cr(1)—C(Cp)       | 220(2) ± 2 |                   |          |
| Cr(2)—C(Cp)       | 218(2) ± 2 |                   |          |
| As—C              | 197(2) ± 1 |                   |          |
| C—O               | 115(2) ± 1 |                   |          |

TABELLE 4  
DARSTELLUNG DER MEHRKERNKOMPLEXE

| Komplex | Ausgangsverbindung |             | Reagens |      | Solvens<br>(ml) | Reaktion<br>Temperatur (°C) | Dauer (h) | Variante | Ausbeute<br>(g (%)) |
|---------|--------------------|-------------|---------|------|-----------------|-----------------------------|-----------|----------|---------------------|
|         | Nr.                | g (mmol)    | Nr      | mmol |                 |                             |           |          |                     |
| IVa     | IIa                | 0.30 (0.59) | IIIa    | 0.50 | 10              | 8                           | 1         | A        | 0.21 (62)           |
| V       | IIa                | 0.26 (0.51) | IIIa    | 1.05 | 10              | 20                          | 2         | B        | 0.20 (41)           |
| V       | IVa                | 0.02 (0.03) | IIIa    | 0.02 | 1               | 35                          | 2         | C        | — (50)              |
| VIa     | IIa                | 0.20 (0.30) | IIIb    | 0.30 | 12              | 20                          | 1         | B        | 0.39 (96)           |
| VIIa    | IIa                | 0.31 (0.61) | IIIc    | 1.30 | 18              | 20                          | 1         | D        | 0.27 (41)           |
| VIIa    | IIb                | 0.18 (0.37) | IIIa    | 0.75 | 13              | 20                          | 1         | B        | 0.18 (51)           |
| VIIb    | IIb                | 0.20 (0.41) | IIIb    | 0.90 | 15              | 20                          | 1         | B        | 0.33 (81)           |
| VIIc    | IIb                | 0.16 (0.33) | IIIc    | 0.70 | 11              | 20                          | 1         | E        | 0.25 (70)           |



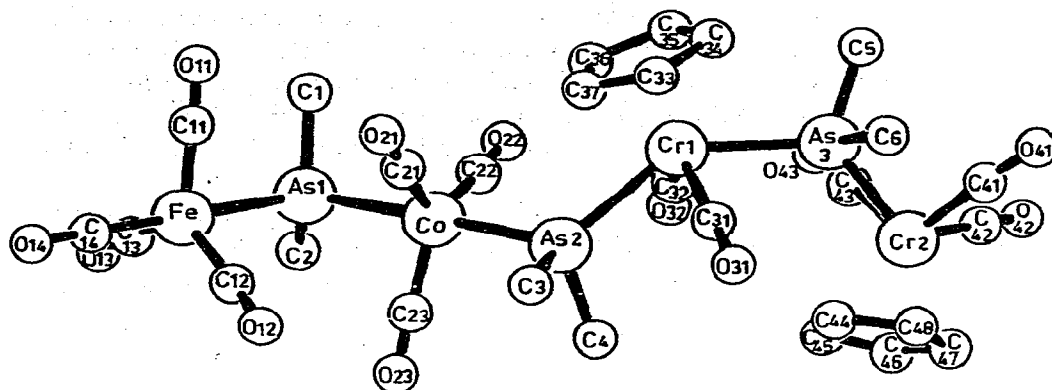


Fig. 1. Molekülstruktur des Vierkernkomplexes VIa.

Verzahnung der einzelnen Carbonylmetall- und  $\text{AsMe}_2$ -Einheiten ist in allen Fällen günstig.

Auch die Bindungslängen entlang der Kette sind weitgehend normal. Das Fe—As—Co-Fragment und das Co—As—Cr(1)-Fragment von VIa lassen sich gut mit den Fe—As—Co- [3], Mn—As—Cr- [18] und Cr—As—Cr-Baueinheiten [19] entsprechender Zweikernkomplexe vergleichen. Die jeweils grosse Ähnlichkeit der beiden Co—As- und der beiden Cr(1)—As-Abstände belegen, dass es keinen Zweck hat, aus Strukturdaten einen Unterschied von "normalen" und Donor-Metall—Arsen-Bindungen ablesen zu wollen. Die unterschiedlichen Bindungslängen Cr(1)—As(3) und Cr(2)—As(3) zeigen jedoch einen elektronischen Effekt; das Metallatom mit der geringeren Zahl von CO-Liganden erlaubt dem Brückenatom einen höheren Rückbindungsanteil und damit die kürzere Bindung. Diesen Effekt haben wir schon mehrfach an Phosphor- und Arsen-verbrückten Zweikernkomplexen beobachtet [20].

Synthese und Struktur der hier beschriebenen Mehrkernkomplexe beweisen, dass das Aufbauprinzip der einfach verbrückenden Liganden auf beliebig lange Metall-Brückenatom-Ketten anwendbar ist. Eine Begrenzung scheint nur in der zunehmend geringeren Löslichkeit und damit Handhabbarkeit der Verbindungen zu liegen. Da jedoch die angewendeten Syntheseverfahren im Prinzip auch die Darstellung oligomerer Komplexverbindungen, d.h. solcher mit Ketten aus sich wiederholenden  $L_nM-\text{AsMe}_2$ -Einheiten zulassen, erscheint die Hoffnung auf wirklich langkettige Gebilde nicht unbegründet. Wenn solche Gebilde möglichst einfache oder lineare Baugruppen, wie die As—Co—As-Einheit von VIa, besitzen, dann sollten in den aus ihnen bestehenden Verbindungen Elektronendelokalisation und damit ungewöhnliche physikalische Eigenschaften möglich sein.

### Experimentelles

Zur Darstellung der Mehrkernkomplexe wurden die Ausgangskomplexe unter Luftausschluss in Benzol mit 1-molaren Lösungen der metallorganischen Lewis-Basen III umgesetzt. Die quantitativen Daten dazu enthält Tab. 4. Die darin unter "Variante" mit Grossbuchstaben bezeichneten Details waren wie folgt:

A: Die Darstellung des vakuumempfindlichen Dreikernkomplexes IVa erfolgte in Benzol/Hexan (1/1). Die Reaktionslösung wurde im Stickstoffstrom zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 10 ml Hexan extrahiert und dieser Extrakt erneut auf die gleiche Weise getrocknet. Das verbleibende Öl wurde zweimal mit 0.5 ml kaltem Hexan gewaschen und dann mit Stickstoff trocken-geblasen.

B: Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand fünfmal mit je 5 ml Hexan gewaschen. Anschliessend wurden V und VIIa aus Benzol/Hexan, VIIIb und VIIc aus Benzol und VIa aus Aceton umkristallisiert.

C: Diese Reaktion wurde im NMR-Röhrchen durchgeführt, die %-Ausbeute ist geschätzt.

D: Das Produktgemisch wurde über Kieselgel mit Benzol chromatographiert. Nach Spuren von  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2$  (violett) und einem Dreikernkomplex (dunkelrot) [6] wurde aus der dritten, braungrünen Fraktion durch Einengen VIb erhalten.

Die Benennung der Komplexe enthält Tab. 5, ihre Charakterisierung Tab. 6.

Zur Kristallstrukturanalyse von VIa wurden die Kristalle aus Aceton gewonnen: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a$  1268.3(5),  $b$  1397.4(3),  $c$  1160.5(3) pm,  $\alpha$  110.74(2)°,  $\beta$  101.52(3)°,  $\gamma$  68.14(2)°;  $Z = 2$ ,  $d_{\text{ber.}}$  1.87,  $d_{\text{gef.}}$  1.85 g/cm<sup>3</sup>;  $\mu$  44.8 cm<sup>-1</sup>. Die Struktur wurde mit 4479 absorptionskorrigierten Reflexen mit direkten Methoden gelöst und anisotrop bis zu einem  $R$ -Wert von 0.061 verfeinert. Die Extrema in der abschliessenden Differenz-Fouriersynthese waren +1.8 und  $-1.5 \times 10^6$  e/pm<sup>3</sup> in der Nähe der Metallatome. Tab. 7 gibt die Atompositionen. Alle Temperaturfaktoren und die Strukturfaktorliste sind bei den Autoren erhältlich.

TABELLE 5

## BENENNUNG DER MEHRKERNKOMPLEXE

| Komplex | Name   |
|---------|--|
| IVa     | Dicarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]bis- $\mu$ -(dimethylarsenido)(tetracarbonyl-eisen)cobalt( $\text{Fe}-\text{Co}$ )  |
| V       | Tricarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]bis- $\mu$ -(dimethylarsenido) { tricarbonyl-[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]- $\mu$ -(dimethylarsenido)eisen }cobalt                                   |
| VIa     | Tricarbonyl { dicarbonyl[tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom]cyclopentadienyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)chrom }bis- $\mu$ -(dimethylarsenido) [tetracarbonyleisen]cobalt                                  |
| VIb     | Tricarbonylbis- $\mu$ -(dimethylarsenido) { tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän } { tricarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän]- $\mu$ -(dimethylarsenido)eisen( $\text{Fe}-\text{Mo}$ )}-cobalt |
| VIIa    | Tricarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] { carbonyl(cyclopentadienyl)-[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen- $\mu$ -(dimethylarsenido)eisen]bis- $\mu$ -(dimethylarsenido)-cobalt                    |
| VIIb    | Tricarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] { dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(dimethylarsenido) [tricarbonyl(cyclopentadienyl)chrom]chrom }bis- $\mu$ -(dimethylarsenido)-cobalt               |
| VIIc    | Tricarbonyl[dicarbonyl(cyclopentadienyl)mangan] { dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu$ -(dimethylarsenido) [tricarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän]molybdän }bis- $\mu$ -(dimethylarsenido)cobalt          |

TABELLE 6  
CHARAKTERISIERUNG DER MEHRKERNKOMPLEXE

| Komplex | Farbe        | Schmp.<br>(°C)  | Luftsta-<br>bilität | Summenformel<br>(Molmasse)   | Analyse: (Ber. (Gef.) (%)) |                        |                        |                        |
|---------|--------------|-----------------|---------------------|--|----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|         |              |                 |                     |  | C                          | H                      | Fe                     | Fe                     |
| IVa     | rotbraun     | Öl              | —                   | $C_{17}H_{17}As_2CoFe_2O_8$ (669,8)  | 30,49<br>(30,06)           | 2,56<br>(2,72)         | 16,68<br>(16,39)       | 16,68<br>(16,39)       |
| V       | dunkelbraun  | 125—127         | —                   | $C_{26}H_{28}As_3CoFe_3O_{10}$ (951,7)   | 32,81<br>(32,09)           | 2,87<br>(2,87)         | 17,60<br>(17,66)       | 17,60<br>(17,66)       |
| VIa     | violett      | 115—117 (Zers.) | —                   | $C_{28}H_{28}As_3CoCr_2FeO_{12}$ (1000,1)  | 33,63<br>(33,36)           | 2,82<br>(2,99)         | 5,86<br>(5,90)         | 5,86<br>(5,90)         |
| VIIa    | braunviolett | 146—147         | +                   | $C_{27}H_{28}As_3CoFeMo_2O_{11}$ (1060,0)<br>$C_{28}H_{28}As_3CoFeMo_2O_{12}$ (1088,0) | 30,60<br>30,91<br>(31,08)  | 2,66<br>2,59<br>(2,73) | 5,27<br>5,13<br>(5,42) | 5,27<br>5,13<br>(5,42) |
| VIIIa   | violett      | 90—95           | +                   | $C_{29}H_{33}As_3CoFe_2MnO_8$ (959,9)  | 36,29<br>(35,92)           | 3,47<br>(3,70)         | 11,64<br>(11,99)       | 11,64<br>(11,99)       |
| VIIIb   | violett      | 106—109         | —                   | $C_{31}H_{33}As_3CoCr_2MnO_{10}$ (1008,2)  | 36,90<br>(36,71)           | 3,28<br>(3,39)         | 5,85<br>(5,27)         | 5,85<br>(5,27)         |
| VIIIc   | rotviolett   | 165—166 (Zers.) | +                   | $C_{31}H_{33}As_3CoMnMo_2O_{10}$ (1096,1)  | 33,97<br>(34,58)           | 3,03<br>(3,21)         | 5,38<br>(5,70)         | 5,38<br>(5,70)         |

TABELLE 7  
ATOMKOORDINATEN DES KOMPLEXES VI

| Atom  |            |            |             | Atom  |             |            |            |
|-------|------------|------------|-------------|-------|-------------|------------|------------|
| As(1) | 0.5379(1)  | 0.3721(1)  | 0.1885(1)   | C(32) | 0.2009(10)  | 0.3151(9)  | 0.4459(11) |
| As(2) | 0.3972(1)  | 0.1713(1)  | 0.3413(1)   | O(32) | 0.2139(8)   | 0.3896(7)  | 0.5221(8)  |
| As(3) | 0.0384(1)  | 0.2183(1)  | 0.4583(1)   | C(41) | -0.0670(13) | 0.2339(13) | 0.6569(13) |
| Co    | 0.4637(1)  | 0.2760(1)  | 0.2660(1)   | O(41) | -0.1464(11) | 0.2070(11) | 0.6389(11) |
| Fe    | 0.6907(1)  | 0.2766(1)  | 0.0537(1)   | C(42) | -0.0483(15) | 0.3865(15) | 0.8148(15) |
| Cr(1) | 0.1867(1)  | 0.1923(1)  | 0.3198(1)   | O(42) | -0.1090(12) | 0.4527(13) | 0.8852(12) |
| Cr(2) | 0.0538(1)  | 0.2828(1)  | 0.7017(1)   | C(43) | 0.0262(13)  | 0.4052(11) | 0.6574(11) |
| C(11) | 0.5858(15) | 0.2702(13) | -0.0724(15) | O(43) | 0.0049(10)  | 0.4856(7)  | 0.6373(9)  |
| O(11) | 0.5218(12) | 0.2649(12) | -0.1561(11) | C(33) | 0.1504(15)  | 0.0873(11) | 0.1318(11) |
| C(12) | 0.7377(14) | 0.1682(11) | 0.1191(12)  | C(34) | 0.0452(13)  | 0.1660(11) | 0.1783(11) |
| O(12) | 0.7718(11) | 0.0959(8)  | 0.1558(11)  | C(35) | 0.0533(13)  | 0.2685(12) | 0.1968(12) |
| C(13) | 0.7346(12) | 0.3925(13) | 0.1177(14)  | C(36) | 0.1622(16)  | 0.2544(13) | 0.1653(12) |
| O(13) | 0.7678(10) | 0.4653(9)  | 0.1583(11)  | C(37) | 0.2220(13)  | 0.1407(13) | 0.1249(12) |
| C(14) | 0.8064(16) | 0.2144(14) | -0.0415(14) | C(44) | 0.2260(17)  | 0.1701(21) | 0.6783(17) |
| O(14) | 0.8804(12) | 0.1750(11) | -0.1030(12) | C(45) | 0.2352(15)  | 0.2657(19) | 0.7544(24) |
| C(21) | 0.4560(16) | 0.1909(12) | 0.1133(14)  | C(46) | 0.1839(18)  | 0.2920(19) | 0.8544(19) |
| O(21) | 0.4513(15) | 0.1376(11) | 0.0133(10)  | C(47) | 0.1426(18)  | 0.2113(32) | 0.8467(26) |
| C(22) | 0.3502(13) | 0.3995(12) | 0.3217(13)  | C(48) | 0.1672(22)  | 0.1308(16) | 0.7326(32) |
| O(22) | 0.2787(10) | 0.4790(8)  | 0.3521(10)  | C(1)  | 0.4086(14)  | 0.4635(14) | 0.1089(18) |
| C(23) | 0.5891(14) | 0.2453(15) | 0.3600(14)  | C(2)  | 0.5778(16)  | 0.4837(13) | 0.3346(15) |
| O(23) | 0.6724(11) | 0.2251(14) | 0.4222(13)  | C(3)  | 0.4964(14)  | 0.0197(12) | 0.2716(17) |
| C(31) | 0.2539(12) | 0.0719(10) | 0.3718(12)  | C(4)  | 0.4588(13)  | 0.1889(13) | 0.5159(13) |
| O(31) | 0.2968(10) | -0.0074(7) | 0.3976(11)  | C(5)  | -0.1119(10) | 0.3141(10) | 0.4147(11) |
|       |            |            |             | C(6)  | 0.0034(13)  | 0.0813(10) | 0.4058(14) |

## Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Für die Massenspektren sind wir Herrn Dr. K. Steinbach, Universität Marburg, zu Dank verpflichtet.

## Literatur

- 1 A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **107** (1974) 3860.
- 2 H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **112** (1979) 3390.
- 3 H.J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, **171** (1979) 259.
- 4 R. Müller und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, **170** (1979) C25.
- 5 W. Malisch und M. Kuhn, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **13** (1974) 84.
- 6 H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 7 W. Malisch, H. Rössner, K. Keller und R. Janta, *J. Organometal. Chem.*, **133** (1977) C21; W. Malisch, Privatmitteilung.
- 8 R.G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86** (1964) 823.
- 9 W. Ehrl, R. Rinck und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, **56** (1973) 285.
- 10 R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 3910.
- 11 H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 1206.
- 12 E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *J. Chem. Res.*, (1977) S 76, M 0818.
- 13 vgl. E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 65.
- 14 T.A. Manuel, *Adv. Organometal. Chem.*, **3** (1965) 181.
- 15 J.K. Stalick und J.A. Ibers, *J. Organometal. Chem.*, **22** (1970) 213.
- 16 L.Y.Y. Chan, W.K. Dean und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, **16** (1977) 1067.
- 17 E. Rodulfo de Gil und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91** (1969) 3751.
- 18 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **105** (1972) 1486.
- 19 E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, **111** (1978) 2199.
- 20 E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 537.