

JOM 20172

Arsen–Molybdän–Rhodiumcluster durch Reaktion von $\text{AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$

Hans-Peter Neumann und Manfred L. Ziegler *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg, (B.R.D.)

(Eingegangen den 6. Juni 1989)

Abstract

Cophotolysis of $\text{AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1**) and $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ (**2**) (Cp = cyclopentadienyl) yields the cluster $\text{AsCp}_4\text{MoRh}_3(\text{CO})_5$ (**3**), the metal core of which is isostructural to spiropentane. Thermal reaction of **1** with **2** gives $\text{AsCp}_5\text{MoRh}_4(\text{CO})_3$ (**4**). A derivative of **4**, $\text{AsCp}_5\text{MoRh}_4(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ (**5**), and **3** were characterized by X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

Cophotolyse von $\text{AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1**) und $\text{RpRh}(\text{CO})_2$ (**2**) (Cp = cyclopentadienyl) ergibt den Cluster $\text{AsCp}_4\text{MoRh}_3(\text{CO})_5$ (**3**), dessen Metallgerüst isostrukturell zu Spiropentan ist. Die thermische Reaktion von **1** mit **2** führt zu $\text{AsCp}_5\text{MoRh}_4(\text{CO})_3$ (**4**). Ein Derivat von **4**, $\text{AsCp}_5\text{MoRh}_4(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ (**5**), und **3** wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

Einleitung

Der aus metallischem Arsen und $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ 1985 erstmals dargestellte Cluster $\text{AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$ (**1**) [1] stellte seine Reaktionsfähigkeit in den letzten Jahren mehrmals unter Beweis [2]. Unlängst wurde über die photolytischen und thermischen Umsetzungen von **1** mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ berichtet, wobei die Cluster $\text{AsCp}_4\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ und $\text{AsCp}_3\text{Co}_2\text{Mo}(\text{CO})_3$ (Photoreaktion) sowie $\text{AsCp}_4\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_2$ (Thermoreaktion) charakterisiert werden konnten [3]. Es war erwartet worden, daß das zu $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ homologe $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ (**2**) ebenfalls gegenüber **1** reaktiv sein würde. Über die Ergebnisse der Umsetzungen von **1** mit **2** wollen wir hier berichten.

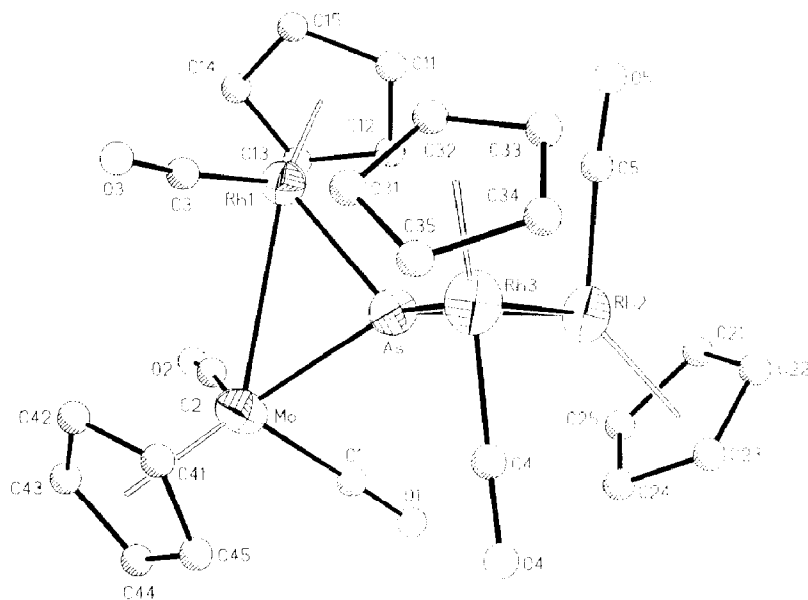


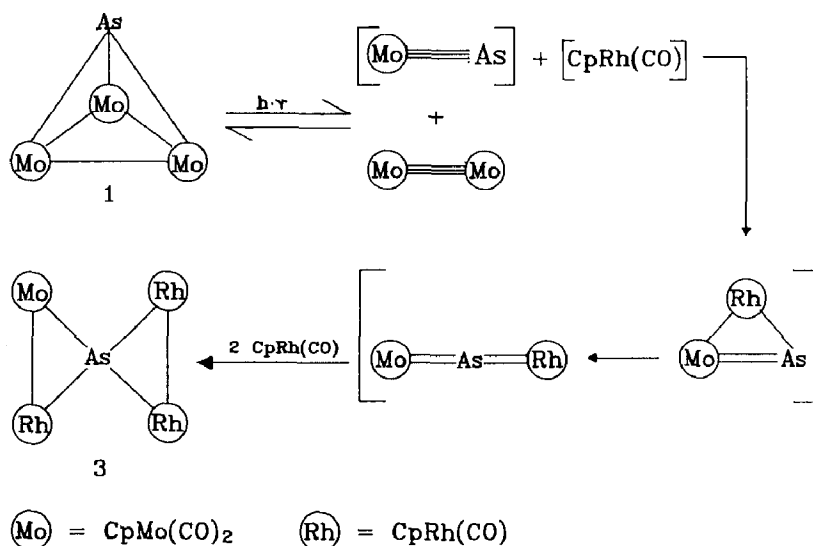
Fig. 1. Moleküldarstellung von **3**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Präparative Ergebnisse

Bestrahlt man eine Lösung von **1** und **2** (Molverhältnis 1/3) in THF, so kann nach chromatographischer Aufarbeitung der Cluster $\text{AsCp}_4\text{MoRh}_3(\text{CO})_5$ (Fig. 1) charakterisiert werden, der das Homologe des schon erwähnten, analog synthetisierten $\text{AsCp}_4\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ [3] darstellt. Wir gehen davon aus, daß unter den Reaktionsbedingungen eine Fragmentierung von **1** in zwei zu Acetylen isolobale [4] Dreifachbindungssysteme erfolgt, wobei $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ ($\text{Mo}\equiv\text{Mo}$) direkt nachweisbar ist; vom Arsinidin $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{As}$ gelang nur die Isolierung des Dimeren, des Clusters $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ [5]. Mit dem Arsinidin reagiert nun gemäß Schema 1 die ebenfalls unter den Reaktionsbedingungen entstehende $16e$ -Spezies $\text{CpRh}(\text{CO})$ [6]; sie ist ihrerseits zu Methylen isolobal. Die vorhandenen Fragmente bilden nun in Analogie zu Reaktionen der Organischen Chemie [7] ein anorganisches Pendant des Spiropentans, den Cluster **3**. Die Molekülstruktur von **3** ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Der Clusterkern aus Metallatomen ist isostrukturell zum Kohlenstoffskelett des Spiropentans. Das Arsenatom ist tetraedrisch koordiniert und bildet das Spirozentrum. Die beiden Dreiringe werden vervollständigt durch zwei $\text{CpRh}(\text{CO})$ -Einheiten einerseits und eine $\text{CpRh}(\text{CO})$ - sowie eine $\text{CpMo}(\text{CO})_2$ -Einheit andererseits. Durch Formulierung von Einfachbindungen zwischen den Übergangsmetallen untereinander bzw. zwischen dem Arsenatom und den Rhodiumatomen sowie einer $2e$ - σ -Donorbindung vom Arsenatom zum Molybdänatom befolgen alle Übergangsmetallatome die $18e$ -Regel. Die beiden Dreiringe aus Schweratomen stehen mit 85.9° nahezu senkrecht aufeinander.

Die an die Rhodiumatome gebundenen Carbonylgruppen stehen "axial" in Bezug auf die zugehörigen Dreiringe, während das Molybdänatom eine "axiale" und eine "äquatoriale" CO-Gruppe besitzt. Die Cp-Liganden zweier miteinander verknüpfter Übergangsmetalle befinden sich in transoider Position. Das $^1\text{H-NMR}$



Schema 1

Spektrum zeigt die vier erwarteten Singulets für die Protonen der Cp-Liganden. **3** und die entsprechende Cobaltspezies $\text{AsCp}_4\text{MoCo}_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ stimmen im Muster der $\nu(\text{CO})$ -Banden ausgezeichnet überein (Tab. 3) [3]. Tabelle 1 zeigt ausgewählte Bindungsabstände und Winkel, Tab. 2 die thermischen Parameter und Lageparameter von **3**. Tabelle 3 stellt spektroskopische Daten von **3** und $\text{AsCp}_4\text{MoCo}_3(\text{CO})_5$ gegenüber.

Als Produkt der thermischen Umsetzung von **1** mit **2** wurde das Homologe von $\text{AsCp}_4\text{MoCo}_3(\text{CO})_2$ (**6**) [3] erwartet. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung zeigte das Hauptprodukt zwar die erwarteten Laufeigenschaften, das IR-Spektrum der isolierten Verbindung wies aber einen gravierenden Unterschied zu dem von **6** auf. Es fand sich zusätzlich zu den erwarteten Banden im $\mu_3\text{-CO}$ Bereich eine Absorption, die auf das Vorhandensein einer terminalen Carbonylgruppe hinwies. Mittels weiterer Information aus FD- und EI-Massenspektroskopie sowie

Tabelle 1

Ausgesuchte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **3**

Rh(1)–Mo	297.4(1)	Rh(2)–Rh(3)	273.5(1)	Mo–As	245.4(1)
Rh(1)–As	283.4(1)	Rh(2)–As	249.8(1)	Mo–C(1)	194.4(9)
Rh(1)–C(3)	183.5(10)	Rh(2)–C(5)	185.2(9)	Mo–C(2)	196.6(9)
Rh(3)–As	240.5(1)	O(1)–C(1)	114.9(12)	O(2)–C(2)	115.8(11)
Rh(3)–C(4)	182.8(11)	O(3)–C(3)	114.4(12)	O(4)–C(4)	114.4(14)
O(5)–C(5)	111.2(11)				
Mo–As–Rh(1)	74.8	Rh(1)–As–Rh(3)	69.3	As–Mo–Rh(1)	51.0
As–Rh(1)–Mo	53.1	As–Rh(3)–Rh(2)	55.4	As–Rh(2)–Rh(3)	55.3
Mo–As–Rh(2)	139.7	Mo–As–Rh(3)	130.3	Rh(2)–As–Rh(1)	125.3
Rh(1)–As–Rh(2)	125.5	Mo–C(1)–O(1)	177.7(8)		
Mo–C(2)–O(2)	173.2(7)	Rh(3)–C(4)–O(4)	177.2(10)		
Rh(1)–C(3)–O(3)	174.8(8)	Rh(2)–C(5)–O(5)	174.2(8)		

Tabelle 2

Lageparameter und thermische Parameter von **3**. Die Lageparameter sind mit 10^4 , die thermischen Parameter mit 10^3 multipliziert

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Rh(1)	-150(1)	1439(1)	173(1)	36(1)
Rh(2)	1090(1)	3617(1)	-24(1)	42(1)
Rh(3)	148(1)	3348(1)	1588(1)	46(1)
Mo	3000(1)	1504(1)	911(1)	43(1)
As	1177(1)	2472(1)	645(1)	36(1)
O(1)	5152(8)	2398(4)	-215(5)	98(4)
C(1)	4328(10)	2076(5)	200(6)	60(4)
O(2)	3569(7)	437(4)	-558(4)	73(3)
C(2)	3267(9)	841(5)	-34(5)	47(3)
O(3)	-1106(8)	1007(4)	1897(4)	85(3)
C(3)	-669(11)	1169(5)	1246(6)	52(4)
O(4)	3317(9)	3801(5)	2052(5)	107(4)
C(4)	2113(12)	3614(7)	1860(5)	70(4)
O(5)	-2206(8)	3506(4)	-490(4)	74(3)
C(5)	-984(11)	3527(5)	-279(5)	50(4)
C(11)	-1653(10)	1779(5)	-913(5)	56(4)
C(12)	-158(12)	1703(6)	-1189(5)	65(4)
C(13)	244(12)	983(7)	-1147(6)	68(5)
C(14)	-981(12)	630(5)	-780(6)	64(4)
C(15)	-2152(9)	1126(5)	-624(6)	53(4)
C(21)	2083(11)	4130(5)	-1158(5)	67(4)
C(22)	1771(11)	4671(5)	-556(7)	67(4)
C(23)	2681(11)	4577(6)	135(6)	64(4)
C(24)	3558(10)	3956(5)	1(6)	60(4)
C(25)	3259(10)	3712(6)	-805(6)	71(4)
C(31)	-1567(11)	2781(6)	2361(6)	76(5)
C(32)	-2281(10)	3005(5)	1626(6)	69(4)
C(33)	-2369(10)	3727(6)	1630(6)	66(4)
C(34)	-1636(11)	3980(6)	2341(7)	77(5)
C(35)	-1084(11)	3383(6)	2795(6)	86(5)
C(41)	2772(14)	1576(7)	2370(6)	79(5)
C(42)	2593(13)	869(6)	2191(6)	81(5)
C(43)	3895(17)	624(8)	1834(8)	104(7)
C(44)	4950(11)	1160(7)	1794(7)	104(6)
C(45)	4265(12)	1760(7)	2144(6)	88(5)

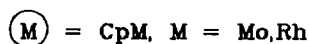
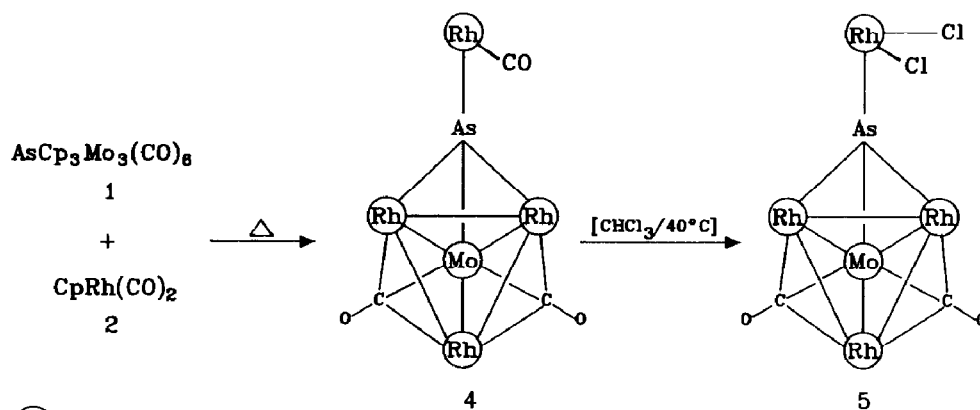
^a $U_{\text{eq}} = 1/3$ der Spur von U .

¹H-NMR Aufnahmen konnte ein plausibler Strukturvorschlag gemacht werden (Verbindung **4** in Schema 2). Der Mechanismus der Reaktion von **1** mit CpCo(CO)₂ wird in Schema 2 analog für Rhodium formuliert. Der einzige Unterschied zum

Tabelle 3

Vergleich spektroskopischer Daten von **3** und AsCp₄MoCo₃(CO)₅

Komplex	IR [cm ⁻¹ , KBr, $\nu(\text{CO})$]	¹ H-NMR [90 MHz, 25 °C, CDCl ₃ , int. TMS, $\delta(\text{Cp})$]
AsCp ₄ MoRh ₃ (CO) ₅ (3)	1963, 1938, 1886, 1813	5.09, 5.40, 5.42, 5.66
AsCp ₄ MoCo ₃ (CO) ₅	1961, 1927, 1881, 1811	4.95, 5.00, 5.09, 5.17



Schema 2

erwarteten trigonal bipyramidalen Produkt besteht in einer zusätzlichen "peripheren" Anlagerung einer $\text{CpRh}(\text{CO})$ -Einheit an das Arsenatom, welches eine Spitze des "Hauptclusters" bildet.

Versuche, die vorgeschlagene Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall zu belegen, scheiterten mangels geeigneter Kristalle. Zwar fanden sich in einer langsam abgekühlten Lösung (+40 °C auf -20 °C in 7 d) von **4** in CHCl_3 /Hexan vermessbare Kristalle, die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigten aber, daß offenbar bei dieser Behandlung eine Derivatisierung von **4** dahingehend stattfand, daß die terminale CO-Gruppe durch zwei Chloroliganden substituiert worden war. Das Derivat, $\text{AsCp}_5\text{MoRh}_4(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ (**5**), bestätigte aber durch seine strukturelle Charakterisierung erst die Richtigkeit des für **4** formulierten Strukturvorschlages. Allerdings ist aufgrund der geringen Reflexanzahl bei relativ hoher Parameterzahl sowie der Existenz dreier statistischer Lösungsmittelmoleküle die Güte der Struktur nicht besonders hoch, was sich insbesondere in relativ großen Standardabweichungen manifestiert.

Die Molekülstruktur von **5** ergab, daß das Arsenatom, die Rhodiumatome 1–3 sowie das Molybdänatom die Eckpunkte einer trigonalen Bipyramide bilden. Die Kanten entsprechen Metall–Metall-Einfachbindungen. Die trigonale Ebene wird von Mo, Rh(1) und Rh(3) gebildet, Rh(2) und As besetzen die axialen Positionen. Alle Übergangsmetallatome koordinieren mit einem Cp-Ring. Je eine Carbonylgruppe überbrückt die Mo–Rh(1)–Rh(2) und Mo–Rh(3)–Rh(2) Dreiecksflächen. Im Unterschied zum Produkt der Reaktion von **1** mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ liegt hier sowohl beim Primärprodukt (**4**) als auch bei seinem hier beschriebenen Derivat (**5**) eine vollständige Übergangsmetallierung des Arsenatoms vor, das somit als 5e-Donor wirkt. As ist außer durch die drei Einfachbindungen mit den Metallatomen der trigonalen Ebene zusätzlich durch eine 2e-σ-Donorbindung mit Rh(4) verknüpft. Letzteres koordiniert mit einem Cp-Ring und zwei Chloratomen. Die hier im Gegensatz zur dreifachen Koordination des Arsenatoms bei $\text{AsCp}_4\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_2$ und seinem durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten Derivat $\text{AsCp}_3\text{Cp}'\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_2$ erreichte vierfache Koordination hat sterische Ursachen. Die Mo–Rh- und Rh–Rh-Abstände, die im Erwartungsbereich liegen [8,9], sind mit 283 und 264 pm um ca. 4% länger als die entsprechenden Mo–Co- und Co–Co-Bindungen in

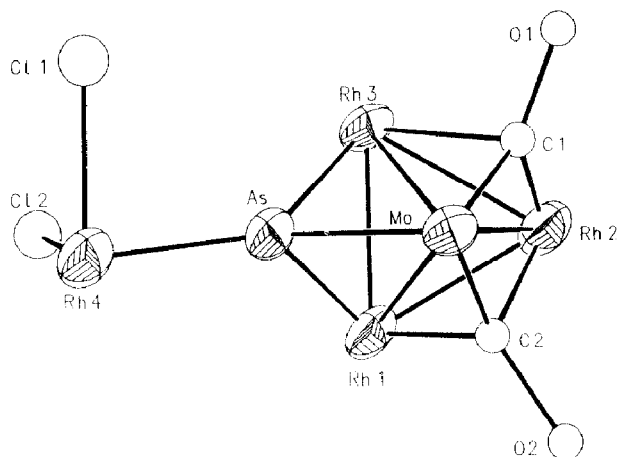


Fig. 2. Moleküldarstellung von **5**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Die Cp-Ringe wurden der besseren Übersicht halber nicht gezeichnet.

$\text{AsCp}_3\text{Cp}'\text{Co}_3\text{Mo}(\text{CO})_2$. Als Folge davon schirmen die senkrecht zur trigonalen Ebene stehenden Cp-Ringe das Arsenatom weniger ab, d. h. der Angriff eines Elektrophils, wie es das $\text{CpRh}(\text{CO})$ -Fragment darstellt, auf das freie Elektronenpaar des Arsens wird erleichtert. Figur 2 zeigt eine Moleküldarstellung, Tab. 5 die thermischen Parameter und Lageparameter der Atome von **5**.

Experimenteller Teil

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

Tabelle 4

Ausgesuchte Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ($^\circ$) von **5**

Mo–As	237.3(9)	Mo–Rh(1)	282.9(10)	Mo–Rh(2)	272.5(9)
Mo–Rh(3)	281.9(5)	Rh(1)–As	243(1)	Rh(1)–Rh(2)	262.8(8)
Rh(3)–As	235.8(9)	Rh(4)–As	239(1)	Rh(2)–Rh(3)	266.3(8)
				Rh(1)–Rh(3)	264.5(8)
Mo–Rh(1)–As	53.5(3)	Rh(1)–As–Rh(3)	68.2(3)		
As–Rh(1)–Rh(3)	55.9(3)	Rh(1)–As–Rh(4)	130.0(4)		
Mo–Rh(1)–Rh(3)	61.9(2)	Rh(3)–As–Rh(4)	138.7(4)		
Mo–Rh(1)–Rh(2)	59.8(2)	Rh(1)–Rh(3)–As	55.8(3)		
Rh(3)–Rh(1)–Rh(2)	60.7(2)	Rh(1)–As–Mo	73.5(3)		
As–Rh(1)–Rh(2)	102.2(3)	Rh(1)–As–Rh(3)	73.1(3)		
Rh(1)–Mo–As	53.0(3)	Mo–As–Rh(4)	142.3(5)		
As–Mo–Rh(3)	53.2(3)	Rh(3)–Rh(3)–Mo	62.3(2)		
Rh(1)–Mo–Rh(3)	55.8(2)	Mo–As–Rh(3)	73.1(3)		
Rh(1)–Mo–Rh(2)	56.5(2)	Mo–Rh(3)–Rh(2)	59.5(2)		
Rh(3)–Mo–Rh(2)	57.4(2)	Rh(1)–Rh(3)–Rh(2)	59.4(2)		
As–Mo–Rh(2)	99.0(3)	As–Rh(3)–Rh(2)	101.2(3)		

Tabelle 5

Lageparameter und thermische Parameter von **5**. Die Lageparameter sind mit 10^4 , die thermischen Parameter mit 10^3 multipliziert

Atom	x	y	z	U_{eq}
Rh(1)	2709(4)	2872(4)	580(3)	51(3) ^a
Rh(2)	8444(4)	7036(5)	605(3)	57(3) ^a
Rh(3)	1729(4)	1353(4)	159(3)	51(3) ^a
Rh(4)	2452(5)	1432(4)	2502(4)	65(3) ^a
Mo	922(4)	2986(5)	611(3)	49(3) ^a
As	1969(5)	1981(5)	1315(4)	49(3) ^a
Cl(1)	1360(14)	169(14)	2208(10)	70(7)
Cl(2)	3548(15)	493(15)	2152(11)	89(8)
C(1)	2240(39)	1482(32)	3560(25)	63(12)
C(2)	1790(39)	2250(32)	3161(25)	63(12)
C(3)	2410(39)	2838(32)	2918(25)	63(12)
C(4)	3244(39)	2434(32)	3168(25)	63(12)
C(5)	3139(39)	1596(32)	3564(25)	63(12)
C(6)	2005(44)	360(33)	-714(23)	71(13)
C(7)	1196(44)	98(33)	-546(23)	71(13)
C(8)	1347(44)	-181(33)	175(23)	71(13)
C(9)	2494(44)	-92(33)	453(23)	71(13)
C(10)	2655(44)	243(33)	-96(23)	71(13)
C(11)	93(43)	4208(32)	848(37)	96(14)
C(12)	-457(43)	3484(32)	483(37)	96(14)
C(13)	-409(43)	2666(32)	930(37)	96(14)
C(14)	-981(43)	630(32)	-780(37)	96(14)
C(15)	481(43)	3837(32)	1521(37)	96(14)
C(16)	3783(34)	3874(37)	404(29)	81(13)
C(17)	3856(34)	3850(37)	1148(29)	81(13)
C(18)	3977(34)	2877(37)	1372(29)	81(13)
C(19)	3978(34)	2298(37)	765(29)	81(13)
C(20)	3858(34)	2915(37)	167(29)	81(13)
C(21)	2253(32)	3662(50)	-1327(26)	91(14)
C(22)	2105(32)	2680(50)	-1521(26)	91(14)
C(23)	1197(32)	2544(50)	-1737(26)	91(14)
C(24)	784(32)	3442(50)	-1677(26)	91(14)
C(25)	1437(32)	4132(50)	-1423(26)	91(14)
C(26)	674(28)	2468(47)	-219(36)	65(25)
O(1)	-60(46)	1909(30)	-628(20)	48(133)
C(28)	1671(58)	3589(69)	347(43)	160(36)
O(3)	1852(29)	4820(33)	191(22)	66(16)

^a $U_{eq} = 1/3$ der Spur von U .

1. μ_4 -Arsen-dicarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)molybdän-tris[carbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)rhodium](Rh–Rh)(Rh–Mo) (**3**)

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°C , erwärmt danach innerhalb 2 h auf 15°C und hält diese Temperatur bis zum Ende der Bestrahlungszeit konstant. Danach wird die braune Lösung in einen Rundkolben überführt und über Nacht bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum löst man den Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 und trennt

mittels MPLC (Säule 460×32 mm, Hexan, SiO_2 15–40 μm). Hexan eluiert **2**, Hexan/Toluol (2/1) eluiert braunes **3**, Toluol nicht umgesetztes grünes **1**. Mit THF und Methanol können noch bis zu sechs weitere Fraktionen in sehr geringen Ausbeuten isoliert werden. Bei der angegebenen Reaktionsdauer erhält man $45 \text{ mg} \equiv 0.02 \text{ mmol}$ (13.8%) **3**, bezogen auf **1**. Fp. $> 310^\circ\text{C}$, gut löslich in Toluol, CHCl_2 , THF; IR (KBr, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}) 1963st, 1938mst, 1886st, 1813mst; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, 25°C , CDCl_3 , int. TMS) $\delta = 5.09, 5.40, 5.42, 5.66$ (alle s, 1/1/1/1).

Gef.: C, 34.88; H, 2.34; $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{AsMoO}_5\text{Rh}_3$ (880.0) ber.: C, 34.12; H, 2.29%.

2. Röntgenstrukturanalyse von $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{AsMoO}_5\text{Rh}_3$ (**3**)

Brauner, quaderförmiger Kristall ($0.2 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^3$); monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$; Gitterkonstanten: $a = 868.5(5)$, $b = 1887.5(10)$, $c = 1586.6(8) \text{ pm}$, $\beta = 90.22(4)^\circ$, $V = 2601 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$. Empirische Absorptionskorrektur (psi-scans $9^\circ < 2\theta < 39^\circ$); $\mu = 35.97 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1680$, $d_r = 2.2 \text{ Mg m}^{-3}$. Siemens-Stoe AED-II [10], Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Ω -Messung, $h(0/10)$, $k(0/22)$, $l(-19/19)$, 3021 beobachtete Reflexe, davon 2835 unabhängige mit $I \geq 2.5 \sigma(I)$. Strukturlösung mittels Patterson-, Fourier- und Differenzsynthesen, alle Nichtwasserstoffatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit Hilfe des SHELXTL-Unterprogramms HFIX [11] fixiert, $R = 0.043$, $R_w = 0.031$ ($R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$), Restelektronendichte $0.8 / -0.8 \text{ e/\AA}^3$, $GOOF = [\sum w(F_o - F_c)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 1.6$, shift/esd (mean 0.03, max 0.18). Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [11], die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [12].

3. μ_4 -Arsen-di(μ_3 -carbonyl)(h^5 -cyclopentadienyl)molybdäncarbonyl(h^5 -cyclopentadienyl)rhodium-tris[(h^5 -cyclopentadienyl)rhodium](3 Rh–Rh)(3 Rh–Mo) (**4**) und μ_4 -Arsen-di(μ_3 -carbonyl)(h^5 -cyclopentadienyl)molybdän-dichloro(h^5 -cyclopentadienyl)rhodium-tris[(h^5 -cyclopentadienyl)rhodium](3 Rh–Rh)(3 Rh–Mo) (**5**)

In einem 100 ml Kolben mit Gasanschluß werden 300 mg (0.41 mmol) **1** und 1 g (4.42 mmol) **2** in 50 ml Toluol gelöst und unter Rückfluß erhitzt. Nach 24 h Reaktionszeit ist ein nahezu quantitativer Umsatz von **1** feststellbar. Die Reaktionslösung wird im Ölpumpenvakuum auf 10 ml eingengt und der Rückstand auf eine Säule gegeben (500×20 mm, SiO_2 50–200 μm , Hexan). Die Elution mit Hexan erbringt gelbes **2**, mit Toluol sehr wenig grünes **1** und mit Toluol THF 2/1 braunrotes **4**. Die Lösungsmittel werden im HV entfernt.

Zwecks Züchtung von Kristallen wurde eine Lösung von **4** in CHCl_3 /Hexan langsam abgekühlt ($+40^\circ$ auf -20°C in 7 d). **4** kristallisierte aber nicht aus. Stattdessen konnten einige Kristalle von **5**, einem Substitutionsprodukt von **4** gewonnen werden. **4**: Ausbeute 260 mg (0.26 mmol), 64% bezogen auf **1**; Fp. $> 310^\circ\text{C}$, gut löslich in CHCl_3 und CHCl_2 ; IR (KBr, $\nu(\text{CO})$, cm^{-1}) 1930st, 1918vst, 1672st, 1640vst; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3 , 23°C , int. TMS) $\delta = 5.54, 5.48, 5.37, 5.17$ (alle s, 1/1/1/1); FD-MS: Charakteristische Isotopenverteilung mit M^+ bei m/z 992, EI-MS: (T_Q 400°C) m/z (910 \equiv $[\text{AsMoRh}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_5]^+$, 798 \equiv $[\text{AsMoRh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})_2]^+$, 770 \equiv $[\text{AsMoRh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4(\text{CO})]^+$, 742 \equiv $[\text{AsMoRh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4]^+$, 669 \equiv $[\text{MoRh}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4]^+$).

Gef.: C, 34.09; H, 2.58; $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{AsMoO}_3\text{Rh}_4$ (992.0) ber.: C, 33.90; H, 2.54%.

4. Röntgenstrukturanalyse von $C_{27}H_{25}AsCl_2MoO_2Rh_4$ (5)

Braunroter Kristall ($0.1 \times 0.1 \times 0.05$ mm³); monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$; Gitterkonstanten: $a = 1573(1)$, $b = 1388(1)$, $c = 1931(1)$ pm, $\beta = 101.31(8)^\circ$, $V = 4143 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$. Empirisch Absorptionskorrektur (psi-scans $9^\circ < 2\theta < 36^\circ$); μ 31.7 cm⁻¹, $F(000) = 2448$, $d_r = 2.06$ Mg m⁻³, Syntex R3, [13], Mo- K_α Strahlung, Graphitmonochromator, $2\theta/\theta$ -Messung, $h(0/18)$, $k(0/16)$, $l(-22/22)$, 1241 beobachtete Reflexe, davon 1107 unabhängige mit $I \geq 2.5 \sigma(I)$. Strukturlösung mittels Paterson-, Fourier- und Differenzsynthesen. Arsen, Molybdän und Rhodiumatome wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate anisotrop, alle übrigen isotrop verfeinert. $R = 0.084$, $R_w = 0.075$ ($R_w = [\sum w(F_o - F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$), Restelektronendichte $1.2 / -1.0$ e/Å³, $GOOF = [\sum w(F_o - F_c)^2 / (NO - NV)]^{1/2} = 2.6$, shift/esd (mean 0.18, max -0.51). Die Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL [11], die Atomformfaktoren wurden den International Tables entnommen [13].

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Fa. Degussa AG danken wir für Personal- bzw. Sachspenden.

Literatur

- 1 K. Blechschmitt, H. Pfisterer, T. Zahn, M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 73.
- 2 K. Blechschmitt, B. Nuber, T. Zahn, M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 159.
- 3 H.-P. Neumann, M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 25.
- 4 (a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; (b) F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85.
- 5 Erstmals charakterisiert von F.J. Sullivan, A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 1547.
- 6 (a) E.O. Fischer, K. Bittler, *Z. Naturforsch. B*, 16 (1961) 835; (b) O.S. Mills, J.P. Nice, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 337.
- 7 (a) H.M. Frey, *Chem. Ind.* 1266 (1960); (b) Y. Vo-Quang, L. Vo-Quang, G. Emptoz, P. Savignat, *C.R. Acad. Sci. Ser., C* 262(2) (1966) 220.
- 8 L.J. Farrugia, A.D. Miles, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2415.
- 9 R.D. Barr, M. Green, J.A.K. Howard, T.B. Marder, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 759.
- 10 DIF4, Version 6.1, Meßprogramm für Siemens-Stoe Diffraktometer AED II, Darmstadt 1984.
- 11 G.M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Universität Göttingen 1983.
- 12 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 13 Syntex Meßprogramm Version 1, Syntex Analytical Instruments, 1974.