

*Journal of Organometallic Chemistry*, 429 (1992) 173–186  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22422

## Photolytisch induzierte Erzeugung und komplexchemische Stabilisierung eines Molybdän–Arsen-Dreifachbindungssystems; Röntgenstrukturanalysen der Cluster $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>4</sub>, As<sub>2</sub>Cp<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> und $\mu_3$ -AsCpMoPt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Marc Gorzelli, Bernhard Nuber, Thomas Bohn und Manfred L. Ziegler †

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 25. September 1991)

### Abstract

Cophotolysis of  $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> (1) and Cp<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (2) yields the clusters  $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>4</sub> (3) and As<sub>2</sub>Cp<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> (4). Cophotolysis of 1 with Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5) leads to the butterfly cluster  $\mu_3$ -AsCpMoPt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (6). 3, 4 and 6 were characterized by X-ray diffraction studies.

### Zusammenfassung

Kophotolyse von  $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> (1) und Cp<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub> (2) ergibt die Cluster  $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub>Ni(CO)<sub>4</sub> (3) und As<sub>2</sub>Cp<sub>6</sub>Mo<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> (4). Kophotolyse von 1 mit Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5) führt zu dem Cluster  $\mu_3$ -AsCpMoPt<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (6), dessen Metallgerüst eine "butterfly-Struktur" aufweist. Die Strukturen von 3, 4 und 6 wurden durch Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen ermittelt.

### Einleitung

Den Verbindungen zwischen Übergangsmetallen und substituentenfreien "nackten" Elementen der fünften Hauptgruppe gilt seit einigen Jahren ein zunehmendes Forschungsinteresse. Dies wurde in zahlreichen Übersichtsartikeln dokumentiert [1]. Der Cluster  $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> (1) wurde erstmals 1985 hergestellt [2]. Über seine Reaktionsfähigkeit wurde bereits mehrfach berichtet [3].

Correspondence to: Prof. Dr. Gottfried Huttner, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg, Deutschland.

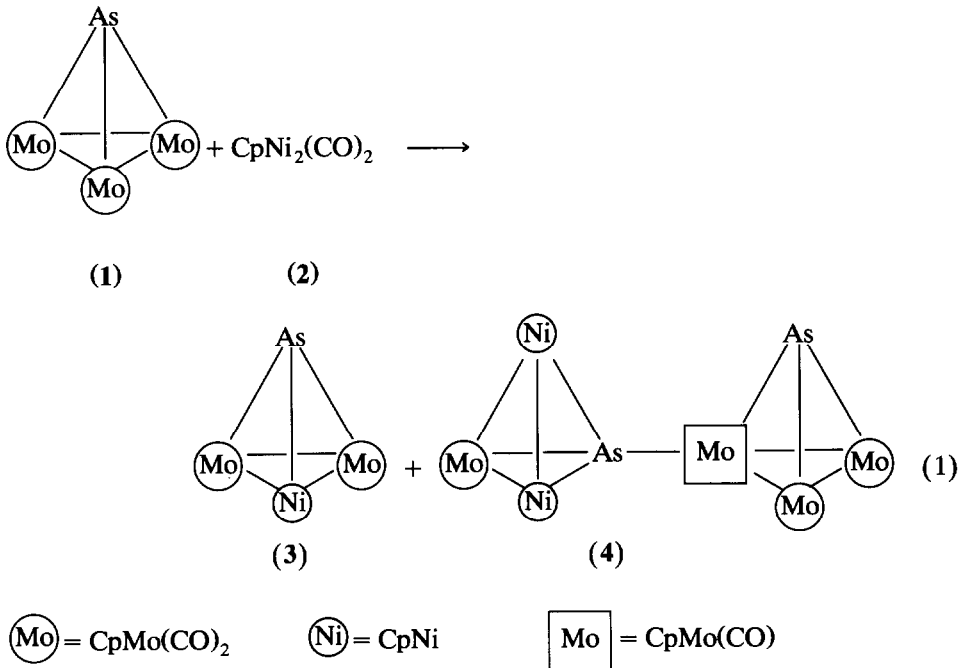
† Verstorben den 30. April 1991.

Häufig wird hierbei die intermediäre Bildung eines Molybdän–Arsen-Dreifachbindungssystems diskutiert [3b,3c]. Die Isolobalanalogie [4] ermöglicht es, dessen Reaktivität hinsichtlich  $\text{CH}_2$ - bzw.  $\text{C}_2\text{R}_2$ -isolobalen Organometallfragmenten zu verstehen. Entsprechende Reaktionen führten unter anderem zu neuen Spiro- bzw. Tetrahedranclustern; die Synthese eines nach der Isolobalanalogie ebenfalls zu erwartenden Komplexes mit Bicyclobutanstruktur gelang bisher nicht. Wir berichten nun über die photolytischen Umsetzungen von **1** mit  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2$  (**2**) und  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  (**5**). Es wurde erwartet, daß aus **2** und **5** bei der Photolyse Molekülteile entstehen, die mit den Photolyseprodukten von **1** reagieren können [3b].

### Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  (**1**) mit  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2$  (**2**)

Bestrahlt man **1** und **2** in THF-Lösung, so können nach chromatographischer Aufarbeitung die Cluster **3** und **4** isoliert werden (Gl. 1).



Wir gehen davon aus, daß unter den Reaktionsbedingungen eine Fragmentierung von **1** in die beiden zu Acetylen isolobalen [4] Dreifachbindungssysteme  $\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$  (**7**) und  $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{As}$  (**8**) erfolgt.

Die Bildung von **7** beim Zerfall von **1** läßt sich nach säulenchromatographischer Aufarbeitung direkt IR-spektroskopisch nachweisen [3b]; ein indirekter Nachweis erfolgte durch Reaktion von **7** mit  $\text{CH}_2$ -isolobalen Spezies [6]. Ein direkter Nachweis des Arsinidins **8** gelang bisher nicht, jedoch wurde die Bildung des Dimeren von **8**, des Metalltetrahedrans  $\text{As}_2\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4$ , bei den meisten Umsetzungen von **1** beobachtet [3b,7].

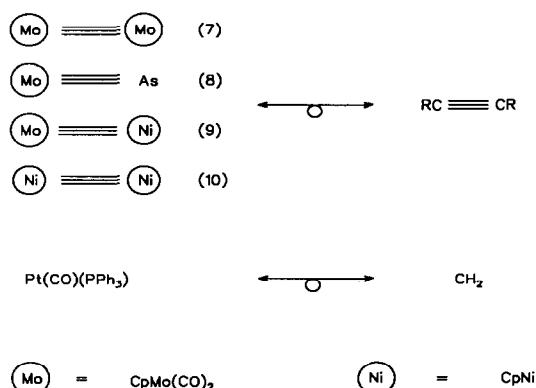


Fig. 1. Isolobale Fragmente und Moleküle.

Die Isolobaltheorie [4] (Fig. 1) ermöglicht es, den Reaktionsverlauf (Gl. 1) zu verstehen. Demnach sollte die Verbindung **3** durch Cycloaddition der zu Acetylen isolobalen Fragmente **8** und  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoNiCp}$  (**9**) entstehen. Die Dimerisierung rein organischer Alkine zu Tetrahedranen gelang zwar noch nicht, jedoch existieren Tetrahedrane, die durch die Reaktion von organischen mit organometallischen Dreifachbindungssystemen erhalten wurden [5]. Die Bildung von **4** läßt sich durch Cycloaddition der Fragmente **8** und  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2$  (**10**) sowie nachfolgende Substitution eines CO-Liganden am Ausgangsmolekül **1** erklären. Ein weiteres Beispiel für die Bildung eines Bitetrahedrans ist der Ersatz eines CO-Liganden in  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  durch ein  $\mu_3\text{-AsCo}_3(\text{CO})_9$  Tetrahedran [8]. In beiden Fällen zeigt sich das große Bestreben des Arsens, sein freies Elektronenpaar koordinativ zu betätigen. Warum seine Nucleophilie jedoch so groß ist, eine Carbonylgruppe am äußerst stabilen Tetrahedran **1** zu substituieren, ist unklar. Bisher wurde die Substitution einer einzelnen CO-Gruppe an **1** noch nicht beobachtet, wohl aber die Substitution sämtlicher Carbonylgruppen unter drastischen Reaktionsbedingungen [9].

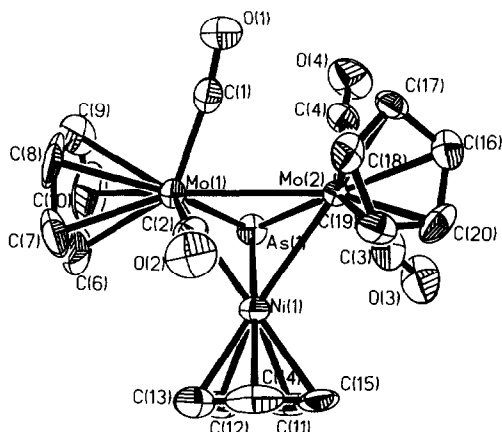


Fig. 2. Moleküldarstellung von **3**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Tabelle 1

Lageparameter ( $\times 10^5$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^4$ ) von 3

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Mo(1)	22302(9)	7725(6)	5493(4)	325(3)
Mo(2)	30443(7)	-5842(5)	14511(4)	250(3)
As	11897(9)	2730(7)	15046(5)	352(4)
Ni	28036(13)	10148(8)	17685(6)	336(5)
C(1)	25491(98)	-2591(65)	776(49)	392(39)
O(1)	26760(77)	-8244(48)	-2655(34)	613(34)
C(2)	39138(103)	10296(69)	6503(48)	398(41)
O(2)	48443(67)	12409(53)	6361(38)	579(33)
C(3)	24310(101)	-7128(74)	23346(53)	524(45)
O(3)	21572(85)	-8094(54)	28517(34)	818(40)
C(4)	18261(92)	-14114(65)	12124(51)	312(39)
O(4)	11778(75)	-19113(50)	10831(43)	699(38)
C(6)	11708(207)	20211(109)	4890(77)	900(88)
C(7)	21069(180)	20759(87)	1033(95)	862(81)
C(8)	19851(179)	15189(119)	-3692(67)	831(77)
C(9)	9517(200)	10621(97)	-2746(95)	979(86)
C(10)	4637(157)	14124(145)	2568(95)	975(92)
C(11)	27025(126)	14553(81)	27104(52)	584(52)
C(12)	23856(126)	20739(78)	22899(65)	627(55)
C(13)	33129(149)	22647(81)	19032(59)	677(64)
C(14)	42174(122)	17686(89)	20647(63)	623(58)
C(15)	38858(120)	12377(77)	25707(62)	588(53)
C(16)	42633(95)	-17040(69)	16279(52)	433(43)
C(17)	43360(87)	-15165(63)	9773(50)	350(39)
C(18)	48355(83)	-7232(70)	9180(49)	376(38)
C(19)	50719(82)	-4013(65)	15142(55)	404(40)
C(20)	47202(94)	-10053(78)	19464(49)	486(46)

Tabelle 2

Ausgewählte Bindungslängen ( $\langle pm \rangle$ ) und Bindungswinkel ( $\langle^\circ \rangle$ ) von 3

Mo(1)–Mo(2)	304.3(1)	Mo(1)–As	247.9(1)	Mo(1)–Ni	268.1(2)
Mo(1)–C(1)	197.0(11)	Mo(1)–C(2)	200.6(12)	Mo(1)–C(6–10)	233.0(18)
Mo(2)–As	255.2(1)	Mo(2)–Ni	267.3(2)	Mo(2)–C(3)	200.3(11)
Mo(2)–C(4)	200.2(11)	Mo(2)–C(16–20)	233.8(10)	Ni–As	228.4(2)
Ni–C(11–15)	211.4(13)				
Mo(2)–Mo(1)–As	53.9(1)	Mo(2)–Mo(1)–Ni	55.2(1)	As–Mo(1)–Ni	52.4(1)
Mo(2)–Mo(1)–C(1)	69.7(3)	As–Mo(1)–C(1)	103.1(3)	Ni–Mo(1)–C(1)	124.0(3)
Mo(2)–Mo(1)–C(2)	77.3(3)	As–Mo(1)–C(2)	116.9(3)	Ni–Mo(1)–C(2)	68.2(3)
C(1)–Mo(1)–C(2)	92.6(5)	Mo(1)–As–Mo(2)	74.4(1)	Mo(1)–As–Ni	68.4(1)
Mo(1)–Ni–Mo(2)	69.3(1)	Mo(1)–Ni–As	59.3(1)	Mo(2)–Ni–As	61.4(1)
Mo(1)–Mo(2)–As	51.7(1)	Mo(1)–Mo(2)–Ni	55.5(1)	As–Mo(2)–Ni	51.8(1)
Mo(1)–Mo(2)–C(3)	123.0(3)	As–Mo(2)–C(3)	73.6(3)	Ni–Mo(2)–C(3)	80.2(3)
Mo(1)–Mo(2)–C(4)	95.9(3)	As–Mo(2)–C(4)	77.3(3)	Ni–Mo(2)–C(4)	129.0(3)
C(3)–Mo(2)–C(4)	85.2(5)	Mo(1)–C(1)–O(1)	171.7(9)	Mo(1)–C(2)–O(2)	170.5(9)
Mo(2)–C(3)–O(3)	175.0(10)	Mo(2)–C(4)–O(4)	176.4(10)		

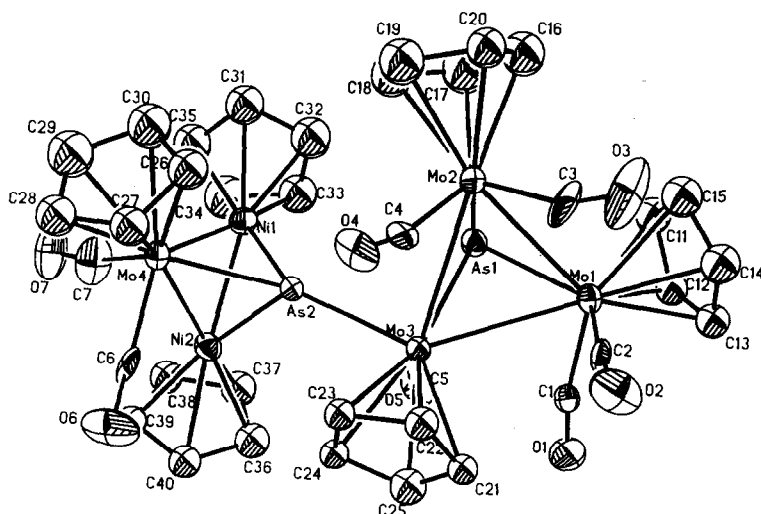


Fig. 3. Molekularstellung von 4. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

Im Reaktionsgemisch kann neben  $\text{Cp}_2\text{Ni}$  auch  $\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$  nachgewiesen werden. Die Entstehung von  $\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$  läßt sich durch Addition eines  $\text{CpNi}$ -Fragmentes (15 Valenzelektronenspezies) an 2 erklären. Das Vorliegen von  $\text{CpNi}$ -Fragmenten läßt auch ihre Kombination zu den Dimeren  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoNiCp}$  (9) und  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2$  (10) erwarten. Die Intermediären 9 und 10 erfüllen die 18 Valenzelektronenregel. Weitere Hinweise für die Existenz von 10 ergeben sich bei der Diskussion der Röntgenstrukturanalyse von 4. Die Molekülstruktur von 3 ist in Fig. 2 gezeigt, Tabelle 1 gibt die Atomkoordinaten von 3 wieder, in Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefaßt.

Das Gerüst des Clusters 3 wird von einem stark verzerrten  $\text{AsMo}_2\text{Ni}$ -Tetraeder gebildet. Grund der Verzerrung sind die unterschiedlichen Metall-Metall-Bindungslängen ( $\text{Ni-Mo}$  268.1(2) und 267.3(2),  $\text{Mo-Mo}$  304.3(1) pm) und die deutlich unterschiedlichen  $\text{M-As}$ -Abstände ( $\text{Mo(1)-As}$  247.9(1),  $\text{Mo(2)-As}$  255.1(1),  $\text{Ni-As}$  228.4(2) pm). Der Einbau der weniger raumerfüllenden  $\text{CpNi}$ -Einheit hat also ein Zusammenrücken aller Metallatome zur Folge [10]. Dies ist ein sterischer Effekt, der mit der Gesamtzahl der Liganden im Molekül verknüpft ist [11]. Alle übrigen Bindungslängen in 3 zeigen die erwarteten Werte. Dies gilt sowohl für die  $\text{Mo-C}(\text{Carbonyl})$ -Bindungen mit im Mittel 200(1) pm, als auch für die  $\text{Mo-C}(\text{Cp})$ -Bindungen [vgl. 3a] ( $\text{Mo(1)-C}(\text{Cp})$  233(2),  $\text{Mo(2)-C}(\text{Cp})$  234(1) pm) und die  $\text{Ni-C}(\text{Cp})$ -Bindung (212(1) pm) [12]. Der sterische Anspruch der  $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ -Einheiten zeigt sich in der Lage und Orientierung des Arsens in 3. Die Bindung von den Mo-Atomen zum As-Atom in 3 ist um 19.5(1) bzw. 26.8(1) pm länger als die Nickel-Arsen-Bindung. Während der Cyclopentadienylligand des Nickels, wie auch bei vergleichbaren Komplexen mit einer  $\text{CpNi}$ -Einheit [10] radial zum Tetraederkern angeordnet ist, liegen die Cyclopentadienylliganden der Mo-Atome oberhalb und unterhalb der Ebene des Metalldreiecks. Die terminalen CO-Gruppen der Molybdänatome sind zu dem Nickelatom und den Molybdänatomen hin halbverbrückend [13]. Der Brückencharakter dürfte hier ein Ausdruck des von den

Tabelle 3

Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^3$ ) von 4

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
As(1)	6139(2)	2048(2)	8380(1)	36(1)
As(2)	6497(2)	3502(2)	9860(1)	31(1)
Mo(1)	6388(2)	33(2)	8313(1)	39(1)
Mo(2)	7607(2)	1878(2)	8437(1)	35(1)
Mo(3)	6412(2)	1493(2)	9624(1)	30(1)
Mo(4)	7136(2)	4997(2)	10501(1)	37(1)
Ni(1)	6069(2)	5097(3)	9461(2)	39(1)
Ni(2)	5648(2)	4418(3)	10562(2)	40(1)
C(1)	5493(17)	-273(21)	8927(11)	52(10)
O(1)	4998(11)	-614(16)	9214(9)	73(8)
C(2)	7056(18)	-854(18)	8943(11)	50(10)
O(2)	7427(12)	-1451(18)	9257(9)	86(9)
C(3)	7987(16)	458(21)	8317(16)	67(12)
O(3)	8405(11)	-292(16)	8113(14)	114(12)
C(4)	8093(13)	1842(19)	9383(11)	41(8)
O(4)	8504(9)	1938(16)	9846(7)	60(7)
C(5)	5314(16)	1850(20)	9457(13)	57(10)
O(5)	4616(9)	2015(17)	9395(9)	69(8)
C(6)	6944(14)	4303(18)	11420(12)	48(9)
O(6)	6876(11)	3920(19)	11934(9)	95(10)
C(7)	6420(20)	6234(23)	10720(16)	80(14)
O(7)	6143(14)	7082(17)	10832(12)	105(11)
C(11)	5999(12)	250(11)	7121(8)	61(8)
C(12)	5482(12)	-470(11)	7445(8)	52(7)
C(13)	5923(12)	-1381(11)	7669(8)	55(7)
C(14)	6713(12)	-1224(11)	7483(8)	68(8)
C(15)	6760(12)	-216(11)	7144(8)	77(9)
C(16)	7960(12)	2323(14)	7328(8)	82(10)
C(17)	7439(12)	3151(14)	7522(8)	92(10)
C(18)	7792(12)	3710(14)	8089(8)	79(9)
C(19)	8532(12)	3227(14)	8246(8)	83(10)
C(20)	8636(12)	2370(14)	7776(8)	62(8)
C(21)	6458(9)	-126(10)	10295(7)	39(5)
C(22)	7196(9)	397(10)	10371(7)	45(6)
C(23)	7075(9)	1407(10)	10691(7)	39(6)
C(24)	6261(9)	1508(10)	10813(7)	37(5)
C(25)	5880(9)	560(10)	10568(7)	60(8)
C(26)	8357(10)	4629(14)	10047(8)	66(8)
C(27)	8460(10)	4602(14)	10775(8)	59(8)
C(28)	8303(10)	5647(14)	11030(8)	67(8)
C(29)	8102(10)	6319(14)	10461(8)	92(11)
C(30)	8135(10)	5690(14)	9853(8)	82(10)
C(31)	6427(9)	6143(17)	8600(10)	79(10)
C(32)	5973(9)	5267(17)	8339(10)	85(10)
C(33)	5232(9)	5297(17)	8650(10)	85(10)
C(34)	5228(9)	6192(17)	9104(10)	111(13)
C(35)	5967(9)	6715(17)	9073(10)	78(9)
C(36)	4682(11)	3444(11)	10831(9)	64(8)
C(37)	4407(11)	4337(11)	10437(9)	68(8)
C(38)	4585(11)	5286(11)	10817(9)	60(8)
C(39)	4971(11)	4980(11)	11446(9)	47(6)
C(40)	5031(11)	3841(11)	11455(9)	55(7)
C(61)	8977(18)	7354(22)	7798(15)	79(13)
Cl(1)	8574(6)	6120(8)	7891(5)	107(4)
Cl(2)	9059(10)	7659(11)	6956(6)	213(8)

Tabelle 4

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von 4

As(1)–Mo(1)	254.5(3)	Mo(1)–Mo(2)	309.8(3)	Mo(4)–C(7)	201.7(31)
As(1)–Mo(2)	250.9(4)	Mo(1)–Mo(3)	312.8(3)	Ni(1)–Ni(2)	243.3(5)
As(1)–Mo(3)	254.2(3)	Mo(1)–C(1)	200.6(26)	C(1)–O(1)	111.1(32)
As(2)–Mo(3)	254.3(3)	Mo(1)–C(2)	197.8(25)	C(2)–O(2)	113.9(32)
As(2)–Mo(4)	247.0(3)	Mo(2)–Mo(3)	316.7(3)	C(3)–O(3)	124.7(34)
As(2)–Ni(1)	224.2(4)	Mo(2)–C(3)	189.7(27)	C(4)–O(4)	112.7(26)
As(2)–Ni(2)	232.3(4)	Mo(2)–C(4)	199.1(21)	C(5)–O(5)	121.0(31)
Mo(3)–C(5)	193.9(27)	Mo(4)–Ni(2)	264.3(5)	C(6)–O(6)	111.8(30)
Mo(4)–Ni(1)	267.4(4)	Mo(4)–C(6)	201.9(24)	C(7)–O(7)	117.9(37)
Mo(1)–As(1)–Mo(2)	75.6(1)	As(1)–Mo(2)–Mo(3)	51.6(1)	Ni(1)–Mo(4)–Ni(2)	54.5(1)
Mo(1)–As(1)–Mo(3)	75.9(1)	Mo(1)–Mo(2)–Mo(3)	59.9(1)	As(2)–Mo(4)–C(6)	92.5(7)
Mo(2)–As(1)–Mo(3)	77.7(1)	As(1)–Mo(2)–C(3)	114.6(8)	Ni(1)–Mo(4)–C(6)	124.2(7)
Mo(3)–As(2)–Mo(4)	148.4(1)	Mo(1)–Mo(2)–C(3)	62.1(8)	Ni(2)–Mo(4)–C(6)	70.1(7)
Mo(3)–As(2)–Ni(1)	142.3(1)	Mo(3)–Mo(2)–C(3)	100.3(9)	As(2)–Mo(4)–C(7)	114.9(9)
Mo(4)–As(2)–Ni(1)	69.0(1)	As(1)–Mo(2)–C(4)	115.1(7)	Ni(1)–Mo(4)–C(7)	74.0(9)
Mo(3)–As(2)–Ni(2)	123.7(1)	Mo(1)–Mo(2)–C(4)	108.1(7)	Ni(2)–Mo(4)–C(7)	67.0(9)
Mo(4)–As(2)–Ni(2)	66.8(1)	Mo(3)–Mo(2)–C(4)	65.2(6)	C(6)–Mo(4)–C(7)	91.3(11)
Ni(1)–As(2)–Ni(2)	64.4(1)	C(3)–Mo(2)–C(4)	87.7(11)	As(2)–Ni(1)–Mo(4)	59.5(1)
As(1)–Mo(1)–Mo(2)	51.7(1)	As(1)–Mo(3)–As(2)	85.0(1)	As(2)–Ni(1)–Ni(2)	59.4(1)
As(1)–Mo(1)–Mo(3)	52.0(1)	As(1)–Mo(3)–Mo(1)	52.1(1)	Mo(4)–Ni(1)–Ni(2)	62.1(1)
Mo(2)–Mo(1)–Mo(3)	61.2(1)	As(2)–Mo(3)–Mo(1)	135.7(1)	As(2)–Ni(2)–Mo(4)	59.2(1)
As(1)–Mo(1)–C(1)	91.4(7)	As(1)–Mo(3)–Mo(2)	50.7(1)	As(2)–Ni(2)–Ni(1)	56.2(1)
Mo(2)–Mo(1)–C(1)	128.0(7)	As(2)–Mo(3)–Mo(2)	87.1(1)	Mo(4)–Ni(2)–Ni(1)	63.4(1)
Mo(3)–Mo(1)–C(1)	67.3(7)	Mo(1)–Mo(3)–Mo(2)	59.0(1)	Mo(1)–C(1)–O(1)	167.8(22)
As(1)–Mo(1)–C(2)	127.6(7)	As(1)–Mo(3)–C(5)	68.6(7)	Mo(1)–C(2)–O(2)	172.7(19)
Mo(2)–Mo(1)–C(2)	89.7(8)	As(2)–Mo(3)–C(5)	81.6(7)	Mo(2)–C(3)–O(3)	159.4(23)
Mo(3)–Mo(1)–C(2)	80.1(6)	Mo(1)–Mo(3)–C(5)	90.7(7)	Mo(2)–C(4)–O(4)	164.1(20)
C(1)–Mo(1)–C(2)	87.7(11)	Mo(2)–Mo(3)–C(5)	119.0(7)	Mo(3)–C(5)–O(5)	174.7(21)
As(1)–Mo(2)–Mo(1)	52.7(1)	As(2)–Mo(4)–Ni(1)	51.5(1)	Mo(4)–C(6)–O(6)	176.7(22)
As(2)–Mo(4)–Ni(2)	53.9(1)	Mo(4)–C(7)–O(7)	165.9(27)		

drei Cyclopentadienylgruppen herrührenden Elektronenreichtums des Clusters sein [13].

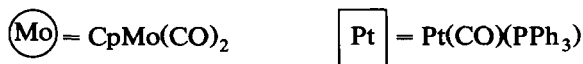
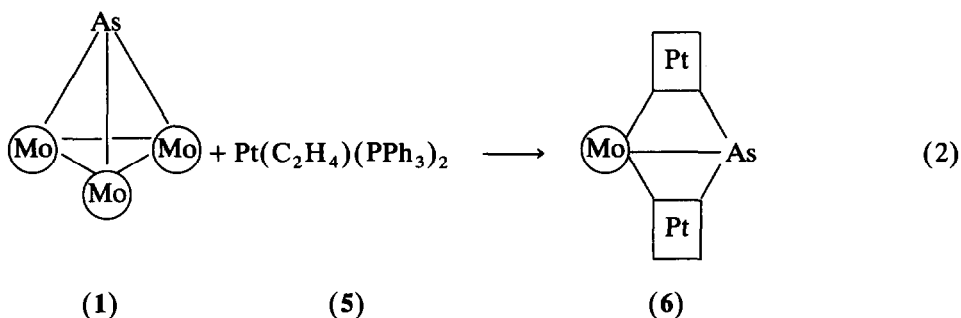
Figur 3 zeigt die Molekülstruktur von 4, Tabelle 3 gibt die Atomkoordinaten von 4 wieder, in Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst.

Cluster 4 hat die Form eines Bitetrahedrants, in dem die Tetrahedrane  $\text{AsCp}_3\text{MoNi}_2(\text{CO})_4$  und  $\text{AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_5$  über eine  $\sigma$ -Donorbindung von einem Arsenatom des ersten zu einem Molybdänatom des zweiten verknüpft sind. Für alle Übergangsmetallatome in 4 ist die 18-Elektronenregel erfüllt. Die Abstände von As(1) zu den Molybdänatomen (250.9(4) bis 254.5(3) pm) sind nahezu identisch mit denen des Edukts 1 (250.9(1) bis 255.3(1) pm) [3a]. Der Austausch einer CO-Gruppe in 1 gegen das  $\text{MoNi}_2\text{As}$ -Tetraeder führt also nicht zu tiefgreifenden Änderungen in der Molekülstruktur. Ein isolierter Tetraedrancluster von der Struktur des  $\text{MoNi}_2\text{As}$ -Fragments in 4 wurde bisher nicht beschrieben. Das  $\text{MoNi}_2\text{As}$ -Tetraedran ist aufgrund zweier CpNi-Fragmente, die sehr wenig Platz beanspruchen, deutlich kleiner als das  $\text{Mo}_3\text{As}$ -Tetraedran in 4. Auch im Vergleich zu 3 liegen hier, wie von der Theorie gefordert, kürzere Metall–Metall- und Metall–Arsen-Abstände vor [11]. So beträgt der Abstand zwischen As(2) und

Mo(4) nur 247.0(3) pm und ist damit deutlich kürzer, als der Abstand As(2)–Mo(3) mit 254.3(3) pm und die Mo–As-Abstände im Mo<sub>3</sub>As-Tetrahedran von 4 (250.9(4) bis 254.5(3) pm). Der Ni(1)–Ni(2)-Abstand liegt mit 243.3(5) pm im erwarteten Bereich für eine Einfachbindung. In dem Tetrahedrancluster PhCMoNi<sub>2</sub>Cp<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub> beträgt der entsprechende Abstand 237.3 pm [12], im Nickeldreiring in Cp<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>(CO)<sub>2</sub> 238.9(2) pm [14]. Die übrigen Bindungslängen in 4 weisen keine Besonderheiten auf. Die M–C(CO)-Bindungslängen liegen zwischen 194(3) und 202(2) pm. Alle Carbonylgruppen sind endständig. Die mittleren Abstände Mo–C(Cp) (233.7(2) und 236.3(1) pm) liegen im Erwartungsbereich [3a], wie auch die mittleren Ni–C(Cp)-Abstände (215.0(2) und 216.4(2) pm) [12]. Die besten Ebenen der Cyclopentadienylringe an Ni(1) und Ni(2) bilden einen Winkel von 93.2(4)°. Somit ist die Cp<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>-Einheit in "sawhorse-Geometrie" fixiert [15]. Die in 4 beobachtete Geometrie des MoNi<sub>2</sub>As-Tetrahedrans liefert somit einen weiteren Hinweis darauf, daß eine Addition der beiden Dreifachbindungssysteme 8 und 10 zum MoNi<sub>2</sub>As-Tetrahedran erfolgt ist. Eine ähnliche Geometrie weist die Verbindung Cp<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) auf (Ebenenwinkel der Cp-Ringe 73.9(4)°) [16].

*Umsetzung von  $\mu_3$ -AsCp<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub> (1) mit Pt(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5)*

Bestrahlt man 1 und 5 in THF-Lösung, so entsteht in geringer Ausbeute 6, das nach chromatographischer Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in kristalliner Form erhalten wird (Gl. 2).



Der Cluster 6 wurde IR-, <sup>1</sup>H-NMR- und massenspektroskopisch sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Im IR-Spektrum erkennt man vier Banden, die endständigen Carbonylliganden zugeordnet werden können, im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Singulett des Cp-Ringes und ein Multipllett für die Phenylprotonen.

Die Entstehung von 6 läßt sich auch hier mit Hilfe der Isolobalanalogie erklären. Durch Bestrahlung von 1 werden die Dreifachbindungssysteme 7 und 8 generiert. Diesen wird ein CH<sub>2</sub>-isolobaler Reaktionspartner in Form eines photolytisch erzeugten reaktiven Platin-Intermediären zur Verfügung gestellt.



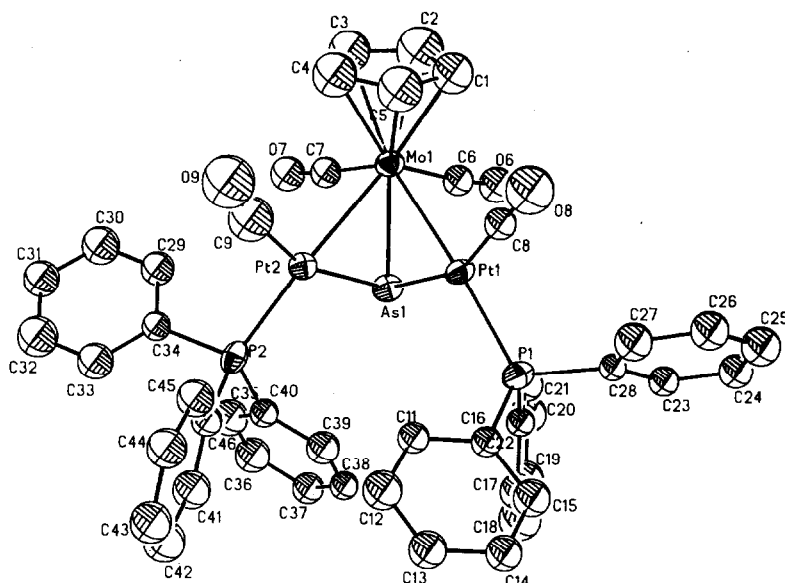
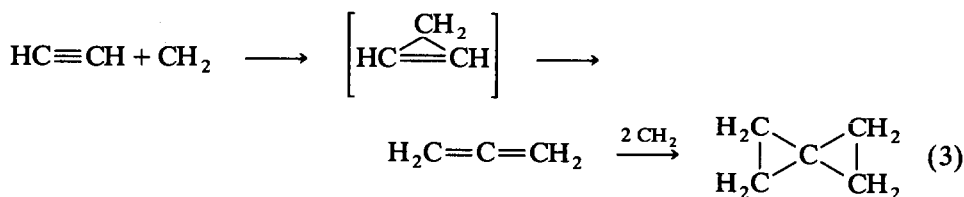
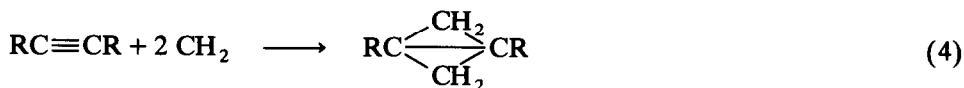


Fig. 4. Moleküldarstellung von **6**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%.

In der Organischen Chemie sind nun, je nach Substitution der Reaktionspartner, verschiedene Möglichkeiten der Reaktion von Alkinen mit Carben bekannt.



Zum einen führt die Reaktion von Acetylen und Carben primär zu Allen [17], mit überschüssigem Carben wird Spiropentan gebildet [18] (Gl. 3). Wie wir bereits früher zeigen konnten [3a,3b], reagiert der Cluster **1** mit  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  bzw.  $\text{CpRh}(\text{CO})_2$  in Analogie zu obiger Reaktion zu Spiroverbindungen. Ein weiteres Reaktionsprodukt bei der Reaktion von Alkin mit Carben ist Bicyclobutan, das durch die Addition zweier Carbene an ein Dreifachbindungssystem gebildet wird [19] (Gl. 4).



Mit **6** liegt somit ein anorganisches Pendant des Bicyclobutans vor, dessen Bildung in Analogie zur Organischen Chemie erfolgt. Somit reagieren zwei  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ -Fragmente mit der alkinanalogen Mo-As-Dreifachbindung des Intermediats **8**. Substitution eines Phosphinliganden des Platins durch CO führt dann zur Bildung von **6**. Die große Affinität von  $\text{Pt}^0$ -Fragmenten zu CO-Gruppen, die sogar zur Substitution tertiärer Phosphinliganden am Platin führt, ist bereits beschrieben worden [20,21].

Tabelle 5. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^3$ ) von 6.

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Pt(1)	420(1)	1942(1)	1162(1)	38(1)
Pt(2)	-1794(1)	2483(1)	2444(1)	38(1)
Mo(1)	-1634(2)	734(2)	1613(1)	42(1)
As(1)	-324(3)	934(2)	2585(2)	43(1)
C(6)	-445(27)	-507(25)	1637(16)	52(8)
O(6)	204(20)	-1326(18)	1649(12)	72(6)
C(7)	-2481(27)	41(24)	2722(16)	52(8)
O(7)	-3053(19)	-397(17)	3387(12)	69(6)
C(1)	-1693(20)	678(23)	283(13)	83(11)
C(2)	-2397(19)	-206(22)	837(13)	118(15)
C(3)	-3385(19)	299(23)	1330(13)	89(11)
C(4)	-3291(19)	1496(22)	1081(13)	95(12)
C(5)	-2246(19)	1730(22)	434(13)	97(12)
C(8)	398(25)	2545(23)	100(16)	46(7)
O(8)	395(23)	2935(21)	-610(15)	102(8)
C(9)	-2951(38)	3407(34)	2059(23)	95(12)
O(9)	-3566(28)	3976(25)	1657(17)	124(10)
P(1)	2261(7)	2444(7)	1154(4)	45(3)
C(11)	1326(13)	4453(14)	1611(10)	44(7)
C(12)	1346(13)	5572(14)	1679(10)	65(9)
C(13)	2397(13)	6153(14)	1360(10)	59(9)
C(14)	3429(13)	5615(14)	973(10)	54(8)
C(15)	3410(13)	4497(14)	905(10)	61(9)
C(16)	2359(13)	3916(14)	1224(10)	43(7)
C(17)	3671(18)	2052(13)	2345(11)	65(9)
C(18)	4188(18)	1353(13)	2947(11)	103(13)
C(19)	4011(18)	189(13)	3169(11)	79(10)
C(20)	3317(18)	-275(13)	2790(11)	80(10)
C(21)	2800(18)	424(13)	2189(11)	65(9)
C(22)	2977(18)	1588(13)	1966(11)	43(7)
C(23)	4355(16)	1582(13)	166(8)	45(7)
C(24)	5150(16)	1524(13)	-588(8)	55(8)
C(25)	4979(16)	2249(13)	-1317(8)	68(9)
C(26)	4012(16)	3031(13)	-1293(8)	63(9)
C(27)	3217(16)	3089(13)	-539(8)	63(9)
C(28)	3388(16)	2364(13)	190(8)	35(6)
P(2)	-1802(7)	3092(6)	3603(4)	43(3)
C(29)	-3880(18)	1940(14)	4365(11)	61(9)
C(30)	-4993(18)	1764(14)	4915(11)	81(11)
C(31)	-5474(18)	2523(14)	5421(11)	72(10)
C(32)	-4842(18)	3459(14)	5376(11)	88(11)
C(33)	-3729(18)	3636(14)	4825(11)	68(9)
C(34)	-3248(18)	2876(14)	4320(11)	44(7)
C(35)	-1192(13)	1800(17)	5044(11)	76(10)
C(36)	-400(13)	1241(17)	5510(11)	76(10)
C(37)	822(13)	1265(17)	5159(11)	58(8)
C(38)	1251(13)	1849(17)	4344(11)	46(7)
C(39)	459(13)	2409(17)	3879(11)	60(9)
C(40)	-763(13)	2384(17)	4229(11)	44(7)
C(41)	-1042(17)	4960(15)	4046(10)	69(9)
C(42)	-927(17)	6110(15)	3989(10)	81(11)
C(43)	-1303(17)	6927(15)	3372(10)	72(10)
C(44)	-1794(17)	6594(15)	2811(10)	66(9)
C(45)	-1909(17)	5444(15)	2868(10)	61(9)
C(46)	-1533(17)	4627(15)	3485(10)	45(7)
C(50)	2559(51)	4733(46)	3525(29)	142(18)
Cl(1)	2406(15)	6285(14)	3451(8)	174(10)
Cl(2)	4076(24)	4456(16)	3387(15)	274(18)

Tabelle 6

Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) von **6**

Pt(1)–Pt(2)	305.5(1)	Pt(1)–P(1)	228.8(9)	Pt(2)–P(2)	228.6(8)
Pt(1)–Mo(1)	277.7(3)	Pt(2)–Mo(1)	279.9(3)	Mo(1)–As(1)	260.6(4)
Pt(1)–As(1)	242.9(3)	Pt(2)–As(1)	242.1(3)	Mo(1)–C(6)	193.9(29)
Pt(1)–C(8)	180.2(27)	Pt(2)–C(9)	181.8(42)	Mo(1)–C(7)	193.2(24)
Pt(2)–Pt(1)–Mo(1)	57.1(1)	Mo(1)–Pt(2)–As(1)	59.4(1)	Pt(2)–Mo(1)–C(6)	124.2(10)
Pt(2)–Pt(1)–As(1)	50.8(1)	Pt(1)–Pt(2)–C(9)	117.1(11)	As(1)–Mo(1)–C(6)	71.2(10)
Mo(1)–Pt(1)–As(1)	59.6(1)	Mo(1)–Pt(2)–C(9)	100.8(15)	Pt(1)–Mo(1)–C(7)	126.9(10)
Pt(2)–Pt(1)–C(8)	115.4(9)	As(1)–Pt(2)–C(9)	159.9(15)	Pt(2)–Mo(1)–C(7)	77.8(9)
Mo(1)–Pt(1)–C(8)	97.9(10)	Pt(1)–Pt(2)–P(2)	125.6(2)	As(1)–Mo(1)–C(7)	73.7(10)
As(1)–Pt(1)–C(8)	157.2(10)	Mo(1)–Pt(2)–P(2)	150.8(2)	C(6)–Mo(1)–C(7)	90.2(11)
Pt(2)–Pt(1)–P(1)	121.3(2)	As(1)–Pt(2)–P(2)	97.9(2)	Pt(1)–As(1)–Pt(2)	78.1(1)
Mo(1)–Pt(1)–P(1)	160.0(2)	C(9)–Pt(2)–P(2)	101.9(14)	Pt(1)–As(1)–Mo(1)	66.8(1)
As(1)–Pt(1)–P(1)	102.9(2)	Pt(1)–Mo(1)–Pt(2)	66.4(1)	Pt(2)–As(1)–Mo(1)	67.6(1)
C(8)–Pt(1)–P(1)	100.0(10)	Pt(1)–Mo(1)–As(1)	53.5(1)	Mo(1)–C(6)–O(6)	174.0(28)
Pt(1)–Pt(2)–Mo(1)	56.4(1)	Pt(2)–Mo(1)–As(1)	53.1(1)	Mo(1)–C(7)–O(7)	176.3(27)
Pt(1)–Pt(2)–As(1)	51.1(1)	Pt(1)–Mo(1)–C(6)	79.8(9)	Pt(1)–C(8)–O(8)	179.1(24)
Pt(2)–C(9)–O(9)	166.5(32)				

Die Molekülstruktur von **6** ist in Fig. 4 wiedergegeben, in Tabelle 5 sind die Atomkoordinaten aufgeführt, in Tabelle 6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Der Cluster **6** besitzt eine weitgeöffnete "butterfly-Struktur". Der relativ große Pt(1)–Pt(2)-Abstand (305.5(1) pm) und die angenähert orthogonale Anordnung der beiden Ebenen Mo–As–Pt(1) bzw. Mo–As–Pt(2) (Winkel 93.8(3)°) sprechen gegen eine Pt–Pt-Bindung [22–24]. Somit besitzen beide Platinatome eine stabile 16-Valenzelektronenkonfiguration. Jedes Pt-Atom weist neben einem terminalen CO-Liganden und einem PPh<sub>3</sub>-Liganden eine Pt–As- und eine Pt–Mo-Bindung auf. Während die Pt–As-Abstände angenähert gleich sind, differieren die Pt–Mo-Abstände geringfügig (Pt(1)–Mo 277.7(3), Pt(2)–Mo 279.9(3) pm). Die Pt–Mo-Bindungslängen liegen im Erwartungsbereich für eine Einfachbindung [3a,22]. Die übrigen Bindungslängen weisen keine Besonderheiten auf; der mittlere Abstand Mo–C(Cp) beträgt 234.2(5) pm [vgl. 3a], die identischen Mo–C(CO)-Abstände betragen 194(3) pm [vgl. 3a]. Die Pt–C(CO)-Abstände sind erwartungsgemäß kleiner, als die Mo–C(CO)-Abstände (Pt(1)–C(8) 180(3), Pt(2)–C(9) 182(4) pm) [vgl. 20].

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit und unter Verwendung argongesättigter, wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt (Schlenkrohrtechnik [25,26]). Die Photolysereaktionen wurden in einer "falling-film" Tauchlampenapparatur mit Innenkühlung und Außenkühlmantel durchgeführt [27]. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte säulenchromatographisch (Mitteldrucksäule der Firma Büchi (460/32 mm) mit Kühlmantel, stationäre Phase: Kieselgel 60 (0.04–0.063 mm) der Firma Merck). Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden auf einem Schmelztisch mit Monoskop VS der Firma Hans Bock ermittelt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät

Perkin-Elmer 983 registriert (vst sehr stark, st stark, m mittel). Die Proben für  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden unter Argon abgefüllt; das Lösungsmittel diente als Bezug (Bruker WH 300, 300 MHz). Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an dem Gerät Finnigan MAT 8200. Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institut Heidelberg ausgeführt.

*Photolytische Umsetzung von  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  (1) mit  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2$  (2); Darstellung von  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_2\text{Ni}(\text{CO})_4$  (3) und  $\text{As}_2\text{Cp}_6\text{Mo}_4\text{Ni}_2(\text{CO})_7$  (4)*

Eine Lösung von 0.5 g (0.69 mmol)  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  (1) und 0.5 g (1.65 mmol)  $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2$  (2) in 250 ml THF wird in einer Photolyseapparatur bei  $-10^\circ\text{C}$  bestrahlt. Nach 4 h wird die Photolyse abgebrochen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und über eine gekühlte MPLC-Säule ( $-15^\circ\text{C}$ ) getrennt. Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3/1) eluiert zuerst grünes  $\text{Cp}_2\text{Ni}$ , dann nicht umgesetztes orangefarbenes 2. Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1) eluiert rotbraunes 3, als vierte Fraktion braunes  $\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$  und als fünfte

Tabelle 7

Kristallographische Daten der Spezies 3, 4 und 6

	3	4	6
Kristallsystem	<i>rhomboisch</i>	<i>monoklin</i>	<i>triklin</i>
Raumgruppe	$R\bar{3}c$ (Nr. 61)	$C_2$ (Nr. 9)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Farbe	dunkel	schwarz	rotbraun
Gitterkonstanten (pm, °)	1156(1), 1609(1), 2107(1)	1704(1), 1243.6(7), 1944(1), 92.01(4)	1166(1), 1215(1), 1719(1), 75.99(6), 74.89(6), 83.98(6)
$Z, V$ (pm <sup>3</sup> ), $F(000)$	8, $3.3919 \times 10^6$ , 2448	4, $4.4117 \times 10^6$ , 2560	2, $2.2279 \times 10^6$ , 1280
$d_{10}$ (g cm <sup>-3</sup> ), $\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	2.14, 38.8	2.13, 38.3	1.96, 74.0
Kristallabmessungen (mm <sup>3</sup> )	0.32 × 0.49 × 0.76	0.15 × 0.20 × 0.40	0.18 × 0.24 × 0.37
Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda$ , pm)	71.073	71.073	71.073
Meßbereich: $\theta$	$3 < 2\theta < 57^\circ$	$3 < 2\theta < 57.5^\circ$	$3 < 2\theta < 44^\circ$
$h, k, l$	0/15, 0/22, 0/28	0/23, 0/17, -26/26	0/13, -13/13, -19/19
Scan	$\omega$	$\theta/\omega$	$\omega$
beobachtete Reflexe	3152	3046	4462
unabhängige verm. Reflexe	2889	2709	4202
Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scans, Z. d. Refl., $\theta$ -bereich)	6 Reflexe $10 < 2\theta < 42^\circ$	4 Reflexe $9 < 2\theta < 30^\circ$	5 Reflexe $8 < 2\theta < 38^\circ$
Gerät (Graphitmonochromator, Microvax II)	AED-II, Siemens-Stoe-Diffraktom.	AED-II, Siemens-Stoe-Diffraktom.	Syntex R 3
Verfeinerung über			
Nicht-Wasserstoffatome	anisotrop	anisotrop	anisotrop
Wasserstoffatome	FIX [28]	FIX [28]	FIX [28]
shift/esd (max)	0.002	0.05	0.076
Restelektronendichte (e/Å <sup>3</sup> )	0.57/-1.6	1.17/-0.89	2.3/-3.6
$R, R_w = \{\sum w( F_o  -  F_c )^2\} / (\sum w F_o^2)^{1/2}$	0.047, 0.040	0.050, 0.042	0.095, 0.077
$GOOF = [\sum w( F_o  -  F_c )^2] / (NO - NV)$	2.68	2.06	2.87
Strukturermittlung	Patterson-, Fourier-, Differenzfourier-Synthesen, Programmsystem SHELXTL [28]; Atomformfaktoren aus der Literatur [29]		

Fraktion grünes 1. THF eluiert braunes 4. Bei der angegebenen Reaktionsdauer erhält man 80 mg 3 (16% bez. 1) und 40 mg 4 (5% bez. 1).

3: Fp. 240°C; IR (KBr,  $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1969vst, 1910vst, 1887vst, 1861st;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 5.29$  (s, 10H), 5.07 (s, 5H); FD-MS 632. Gef.: C, 36.81; H, 2.76;  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{AsMo}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$  (632.8) ber.: C, 36.06; H, 2.39%.

4: Fp. > 320°C; IR (KBr,  $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1961m, 1919vst, 1879vst, 1823st, 1771m;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 5.45$  (s, 5H), 5.30 (s, 10H), 5.15 (s, 5H), 4.98 (s, 5H), 4.96 (s, 5H). Gef.: C, 35.56; H, 2.33;  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{Mo}_4\text{Ni}_2\text{O}_7$  (1237.3) ber.: C, 35.92; H, 2.43%.

*Photolytische Umsetzung von  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  (1) mit  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  (5); Darstellung von  $\mu_3\text{-AsCpMoPt}_2(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$  (6)*

Eine Lösung von 0.5 g (0.69 mmol)  $\mu_3\text{-AsCp}_3\text{Mo}_3(\text{CO})_6$  (1) und 0.5 g (0.67 mmol)  $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$  (5) in 250 ml THF wird bei  $-10^\circ\text{C}$  in einer Photolyseapparatur bestrahlt. Nach 5 h wird die Photolyse abgebrochen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und über eine gekühlte MPLC-Säule ( $-20^\circ\text{C}$ ) getrennt. Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2/1) eluiert zuerst gelbes 6 (Ausbeute: 50 mg (6% bez. 1)), dann grünes 1.

6: Fp. 160°C (Zers.); IR (KBr,  $\nu(\text{CO})$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1982st, 1967st, 1933vst, 1889st;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, 25°C,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.35\text{--}7.14$  (m, 30H), 5.63 (s, 5H); FD-MS 1262 ( $M^+$ ). Gef.: C, 43.15; H, 3.29;  $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{AsPt}_2\text{O}_4\text{P}_2$  (1262.43) ber.: C, 42.79; H, 2.77%.

### Röntgenstrukturanalysen

Kristallographische Daten von 3, 4 und 6 sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

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-55775, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln. Frau Priv. Doz. Dr. E. Hey-Hawkins Danken wir für die Hilfe bei der Erarbeitung des Manuskripts.

### Literatur

- 1 (a) O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1137; (b) M. Scheer und E. Herrmann, *Z. Chem.*, 30 (1990) 41; (c) O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 905; (d) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 57.
- 2 K. Blechschmitt, H. Pfisterer, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 73.
- 3 (a) M.L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber und T. Zahn, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 159; (b) H.P. Neumann und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 25; (c) H.P. Neumann und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 255.
- 4 (a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; (b) F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85.

- 5 (a) R.J. Klinger, W. Butler und M.D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3535; (b) M.D. Curtis und R.J. Klinger, *J. Organomet. Chem.*, 161 (1978) 23.
- 6 M. Gorzelli, H. Bock, Liu Gang, B. Nuber und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 95.
- 7 Erstmals charakterisiert von F.J. Sullivan und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 1 (1982) 1547.
- 8 H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 137.
- 9 H.P. Neumann und M.L. Ziegler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 7 (1988) 498.
- 10 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 128.
- 11 E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 537.
- 12 H. Beurich, H. Blumhofer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2409.
- 13 R. Colton und M.J. Cormick, *Coord. Chem. Rev.*, 31 (1980) 1.
- 14 L.R. Byers, V.A. Uchtmann und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (1981) 1942.
- 15 D.L. Thorn und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 126.
- 16 Y. Wang und P. Coppens, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 1122.
- 17 H.M. Frey, *Chem. Ind.*, (1960) 1260.
- 18 Y. Vo-Quang, L. Vo-Quang, G. Emptoz und P. Savignat, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 262 (1966) 220.
- 19 (a) W.E. Doering und J.F. Coburn, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 911; (b) W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4600.
- 20 L.F. Farrugia, J.A.K. Howard, P. Mitprachachon, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1981) 1134.
- 21 F.G.A. Stone, *Acc. Chem. Res.*, 14 (1981) 318.
- 22 A. Dedieu und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 2074.
- 23 L.F. Farrugia, J.A. Howard, P. Mitprachachon, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 1274.
- 24 N.M. Boag, M. Green, J.A.K. Howard, F.G.A. Stone und H. Wadepohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 862.
- 25 M.M. Mickiewicz, C.L. Raston, A.H. White und S.B. Wild, *Aust. J. Chem.*, 30 (1977) 1685.
- 26 D.F. Shriver, *The manipulation of air sensitive compounds*, Verlag McGraw-Hill, New York, 1969.
- 27 Eine Beschreibung der Apparatur befindet sich in: C. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S. 1807.
- 28 W. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, 1983.
- 29 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.