

METALLORGANISCHE LEWIS-BASEN

XI*. VERSUCHE ZUM AUFBAU DREIKERNIGER METALL-CARBONYL-KOMPLEXE

WINFRIED EHRL, ROLF RINCK und HEINRICH VAHRENKAMP

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 14. November 1972)

SUMMARY

The compounds *cis*-(CO)₄M[As(CH₃)₂Cl]₂ (I) and *cis*-(CO)₄M[P(C₆H₅)₂Cl]₂ (II) (M = Cr, Mo) were prepared. The arsine derivatives (I) react with NaMn(CO)₅. The resulting chromium complex *cis*-(CO)₄Cr[As(CH₃)₂-Mn(CO)₅]₂ (IIIa) is very stable and is converted thermally into the *trans* isomer (IIIb). Of the analogous molybdenum compound only rearrangement products could be isolated. Attempts to isolate (CO)₅Mn-P(CH₃)₂-Mn(CO)₄-P(CH₃)₂-Cr(CO)₅ and its arsenic analogue, which is a third isomer of (III), also resulted in rearrangement reactions.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Verbindungen *cis*-(CO)₄M[As(CH₃)₂Cl]₂ (I) und *cis*-(CO)₄M-[P(C₆H₅)₂Cl]₂ (II) (M = Cr, Mo) wurden dargestellt. Die Arsinderivate (I) reagieren mit NaMn(CO)₅. Der entstehende Chromkomplex *cis*-(CO)₄Cr[As(CH₃)₂-Mn(CO)₅]₂ (IIIa) ist sehr stabil und wird thermisch in sein *trans*-Isomeres (IIIb) umgewandelt. Von der analogen Molybdänverbindung konnten nur Umlagerungsprodukte isoliert werden. Versuche zur Isolierung von (CO)₅Mn-P(CH₃)₂-Mn(CO)₄-P(CH₃)₂-Cr(CO)₅ und seinem Arsen-Analogen, das ein drittes Isomeres von (III) ist, führten ebenfalls zu Umlagerungsreaktionen.

EINLEITUNG

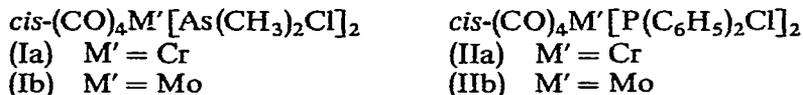
Die Verwendung der in freier Form nicht existenzfähigen metallorganischen Lewis-Basen wie (CO)₅Mn-As(CH₃)₂ oder C₅H₅(CO)₃Mo-SCH₃ als Liganden führte zu einer grossen Zahl zweikerniger Metall-Carbonyl-Komplexe^{2,3}. Von diesen konnten wir die fast vollständige Reihe der Komplexe (CO)₅M-E(CH₃)₂-M'(CO)₅ (M = Mn, Re; E = P, As; M' = Cr, Mo, W) synthetisieren². Sie sind einfach substituierte Derivate der Metallhexacarbonyle der sechsten Nebengruppe. Eine logische Fortentwicklung der verwendeten Aufbaureaktionen ist die Darstellung zweifach

* Für X. Mitteilung siehe Ref. 1.

substituierter Derivate mit der allgemeinen Formel $[(CO)_5M-E(CH_3)_2]_2M'(CO)_4$. Über erste Versuche zur Darstellung dieser und ähnlicher dreikerniger Komplexe berichtet die vorliegende Arbeit.

I. CHLORPHOSPHIN- UND CHLORARSIN-SUBSTITUIERTE TETRACARBONYL-METALLE

Die Gewinnung dreikerniger Metall-Carbonyl-Komplexe mit zwei Phosphin- bzw. Arsin-Brücken setzt die Darstellung von Ausgangskomplexen voraus, in denen zwei Carbonylgruppen durch Chlorphosphin- bzw. Chlorarsin-Liganden substituiert sind. Solche Komplexe sind (I) und (II).



Wir gewannen diese Komplexe aus Norbornadien-Metalltetracarbonyl und Dimethylchlorarsin bzw. Diphenylchlorphosphin. Sie fallen in mittleren Ausbeuten als reine *cis*-Verbindungen an. Sie sind die ersten Vertreter ihrer Art von Metallen der sechsten Nebengruppe. Bisher wurde nur (IIb) kurz erwähnt, aber nicht beschrieben⁴. (I) und (II) sind gelbe bis braune Pulver, die im festen Zustand an der Luft stabil sind. Sie sind in organischen Lösungsmitteln gut löslich und werden von Wasser nur in Gegenwart einer Base hydrolysiert. Durch ihre Halogenid-Funktion bieten sie sich für viele Synthesen an, mit denen man die substituierte Tetracarbonylmetall-Gruppe in neue Verbindungen einführen könnte.

TABELLE 1

IR- UND NMR-SPEKTREN DER KOMPLEXE (I) UND (II)

Komplex	IR-Spektrum (cm^{-1}) ^a CO-Valenzschwingungen	NMR-Spektrum (ppm) ^b δ (As-CH ₃)
(Ia)	2042 st, 1989 m, 1921 sst,	-1.63
(Ib)	2042 st, 1925 sst,	-1.70
(IIa)	2032 s, 1920 sst,	
(IIb)	2044 st, 1928 sst,	

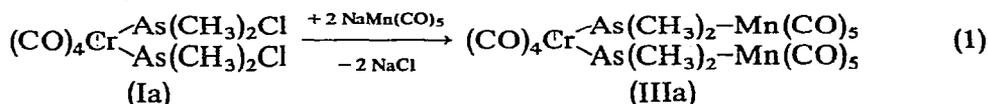
^a In Chloroform, 0.1 mm-Flüssigkeitsküvetten. ^b In Benzol, 60 MHz, int. TMS.

Die IR- und NMR-Spektren der Komplexe (I) und (II) sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Aus den IR-Spektren geht eindeutig die *cis*-Konfiguration der Komplexe hervor, denn nur diese ist mit der Lage und Intensität der CO-Valenzschwingungsbanden zu vereinbaren⁵. Von der Synthese aus den Norbornadien-Komplexen sind ebenfalls nur die *cis*-Tetracarbonyl-Derivate zu erwarten. Die NMR-Signale der Dimethylchlorarsin-Liganden in (I) sind gegenüber dem freien Liganden ($\delta = -1.19$ ppm) um knapp 0.5 ppm zu niederem Feld verschoben. Diese negative Verschiebung ist doppelt so gross wie diejenige in den Mono-dimethylchlorarsin-pentacarbonylmetallen und entspricht damit etwa dem Erwartungswert.

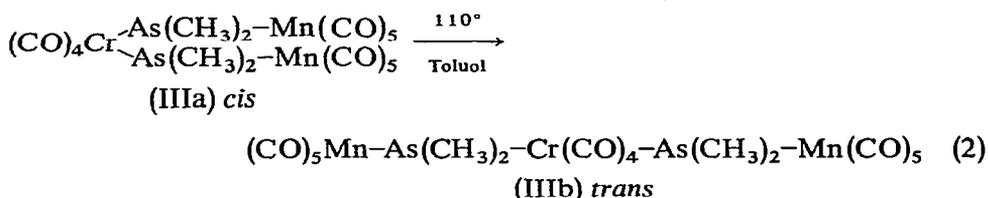
II. UMSETZUNGEN MIT NARIUM-PENTACARBONYLMANGANAT

Die Diphenylchlorphosphin-Komplexe (II) reagieren erst nach längerem Kochen mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ unter Ausscheidung von NaCl . Aus den Lösungen konnten aber keine Dreikernkomplexe isoliert werden. Als Reaktionsprodukte wurden bis jetzt nur die Metallhexacarbonyle $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ neben unsauberen Zersetzungsprodukten identifiziert.

Die Dimethylchlorarsin-Komplexe (I) reagieren dagegen eindeutig mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$. Aus (Ia) entsteht gemäss Gleichung (1) *cis*-Bis(pentacarbonylmangandimethylarsenid)-tetracarbonylchrom (IIIa).



(IIIa) ist nicht das Endprodukt der Reaktion. Bei längerem Kochen bei höheren Temperaturen wandelt es sich in sein *trans*-Isomeres (IIIb) um:



Die *cis-trans*-Umlagerung wurde entdeckt beim Versuch, durch Thermolyse aus (IIIa) CO abzuspalten und so zu einem Dreikernkomplex zu kommen, wie es bei Zweikernkomplexen bereits gelungen ist^{6,7}.

(IIIa) und (IIIb) sind gelb bis orangegelb gefärbte kristalline, luftstabile Festkörper, die sich mässig in Kohlenwasserstoffen, gut in Chloroform und Äthern lösen. Sie sind erstaunlich stabil und zersetzen sich erst oberhalb von 150°. Die *trans*-Verbindung (IIIb) schmilzt niedriger und ist leichter löslich.

Die IR- und NMR-Spektren der Komplexe (III) belegen die angenommene Konstitution, vgl. Tabelle 2. Während das IR-Spektrum von (IIIa) für die $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Gruppe wie die Komplexe (I) und (II) zwei Banden aufweist, hat es bei (IIIb) nur eine sehr starke Bande niedrigerer Wellenzahl, wie das für einen *trans*- $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -

TABELLE 2

IR- UND NMR-SPEKTREN DER DREIKERNKOMPLEXE (III)

Komplex	IR-Spektrum (cm^{-1}) ^a CO-Valenzschwingungen	NMR-Spektrum (ppm) ^b δ (As-CH ₃)
(IIIa)	$(\text{CO})_4\text{Cr}$ 1955 sst, 1914 sst $(\text{CO})_5\text{Mn}$ 2112 m, 2068 s, 2032 sst	-1.66, -1.86
(IIIb)	$(\text{CO})_4\text{Cr}$ 1915 sst $(\text{CO})_5\text{Mn}$ 2113 st, 2051 m, 2025 sst	-1.76

^a In Chloroform, 0.1 mm-Flüssigkeitsküvetten. ^b In Chloroform, 60 MHz, int. TMS.

TABELLE 3

MASSENSPEKTRUM VON (IIIa) (70 eV, 109°)

Fragment	Masse	Relat. Int.
Cr	52	56
Mn	55	81
As	75	43
AsCH ₃	90	68
As(CH ₃) ₂	105	79
As(CH ₃) ₃	120	41
MnAs	130	32
CrAsCH ₃	142	14
MnAsCH ₃	145	46
CrAs(CH ₃) ₂	157	36
MnAs(CH ₃) ₂	160	100
CrAsMn	182	27
CrAsCH ₃ Mn	197	26
CrAs(CH ₃) ₂ Mn	212	78
(CO)CrAs(CH ₃) ₂ Mn	240	39
MnAsCrAs	257	6
(CH ₃) ₂ AsCrAs(CH ₃) ₂	262	19
(CO) ₂ CrAs(CH ₃) ₂ Mn	268	26
(CO) ₃ CrAs(CH ₃) ₂ Mn	296	42
MnAsCrAsMn	312	6
(CO) ₄ CrAs(CH ₃) ₂ Mn	324	81
MnAsCH ₃ CrAsCH ₃ Mn	342	3
(CO) ₄ CrAs(CH ₃) ₂ Mn(CO)	352	27
MnAs(CH ₃) ₂ CrAs(CH ₃) ₂ Mn	372	14
(CO) ₄ CrAs(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₂	380	12
MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO)As(CH ₃) ₂ Mn	400	6
(CO) ₄ CrAs(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₃	408	12
MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₂ As(CH ₃) ₂ Mn	428	2
(CO) ₄ CrAs(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₄	436	5
MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₃ As(CH ₃) ₂ Mn	456	3
(CO) ₄ CrAs(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₅	464	14
MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₄ As(CH ₃) ₂ Mn	482	15
(CO)MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₄ As(CH ₃) ₂ Mn	512	2
(CO) ₂ MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₄ As(CH ₃) ₂ Mn	540	4,5
(CO) ₃ MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₄ As(CH ₃) ₂ Mn	568	8
(CO) ₄ MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₄ As(CH ₃) ₂ Mn	596	5
(CO) ₅ MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₄ As(CH ₃) ₂ Mn	624	12
(CO) ₅ MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₄ As(CH ₃) ₂ Mn(CO)	652	7
(CO) ₅ MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₄ As(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₄	736	1
(CO) ₅ MnAs(CH ₃) ₂ Cr(CO) ₄ As(CH ₃) ₂ Mn(CO) ₅	764	6

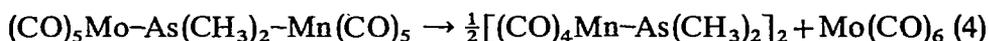
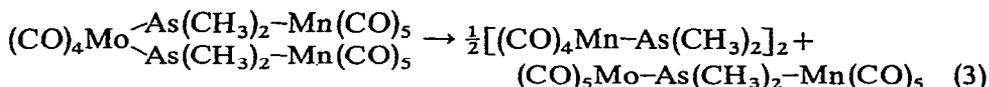
Komplex zu erwarten ist. Die Zuordnung und Identifizierung der IR-Banden der (CO)₅Mn-Einheit geschah nach unseren Erfahrungen mit zweikernigen, arsenverbrückten Carbonylkomplexen².

Auch die NMR-Spektren zeigen den Unterschied der *cis*- und *trans*-Komplexe an. Bei dem *cis*-Komplex (IIIa) ist offensichtlich die Beweglichkeit der As(CH₃)₂-Brücken soweit eingeschränkt, dass zwei chemisch nicht äquivalente Lagen für die Methylgruppen resultieren. Nach dem Ergebnis der Kristallstrukturanalyse von

$(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ⁸ sollte es sich dabei um "innere" und "äussere" Methylgruppen handeln, die nicht mehr aneinander vorbei gedreht werden können. Dementsprechend zeigt das NMR-Spektrum von (IIIa) zwei gleichgrosse Signale. Im Gegensatz dazu kann der *trans*-Komplex (IIIb) sehr wohl äquivalente $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen enthalten, da er im Idealfall zentrosymmetrisch ist und eine Spiegelebene enthält. Sein einziges NMR-Signal hat eine chemische Verschiebung, die dem Mittel der beiden Verschiebungen von (IIIa) entspricht.

Ein weiterer Beleg für Zusammensetzung und Molgewicht ist das Massenspektrum von (IIIa), vgl. Tabelle 3, das das Molekülion in guter Intensität zeigt. Dass die Verbindung thermisch sehr stabil ist, macht die Verdampfungstemperatur von 109° deutlich, bei der der Komplex erst eine geringe Flüchtigkeit aufweist. Die Fragmentierung im Massenspektrum ist eindeutig, und die Peaks sind bis zur Massenzahl 100 herab leicht zuzuordnen. Es werden zuerst 10 CO-Gruppen abgegeben, ehe eine Mn-As-Bindung gespalten wird. Die beiden einfachsten Gerüstbruchstücke $\text{Mn}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}^+$ und $\text{Mn}-\text{As}-\text{Cr}-\text{As}-\text{Mn}^+$ treten deutlich auf, was die Kettenstruktur des Moleküls erhärtet.

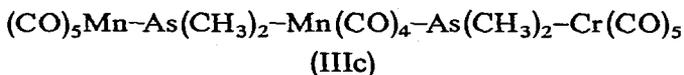
Bei der Umsetzung des Dimethylchlorarsin-Molybdänkomplexes (Ib) mit $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ resultieren nicht die zu (III) analogen Molybdänkomplexe. Falls sie überhaupt existieren, sind sie thermisch so instabil, dass sie bereits unter den Reaktionsbedingungen in Disproportionierungsprodukte zerfallen. Isoliert wurden je nach Reaktionsführung $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ² und $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ ⁹. Als mögliche Reaktionswege zur Bildung dieser Komplexe bieten sich die Gleichungen (3) und (4) an.



Die Disproportionierung würde demnach völlig analog verlaufen wie die der arsenverbrückten Zweikernkomplexe², wobei jeweils eine CO-Gruppe vom Mangan auf das Molybdän übertragen wird. Gleichzeitig tritt dadurch ein arsenverbrückter Zweikernkomplex als Zwischenstufe der Zersetzungsreaktion auf. Die zweite Stufe der Disproportionierung (Gl. 4) ist durch unsere früheren Untersuchungen gesichert². Gemessen an der Instabilität des dreikernigen Molybdänkomplexes mutet die Haltbarkeit der Chromkomplexe (III) um so erstaunlicher an.

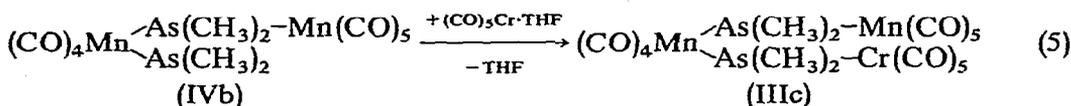
III. DARSTELLUNGSVERSUCHE ISOMERER KOMPLEXE

Zu den dreikernigen Chromkomplexen (IIIa) und (IIIb) lässt sich ein drittes Isomeres denken. Dies ist der hypothetische Komplex (IIIc).



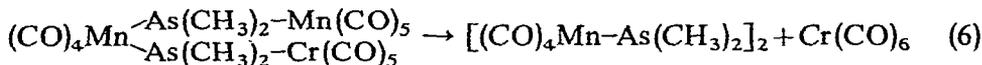
Zur Darstellung dieses Komplexes sowie seines Phosphor-Analogen bietet sich ein Weg an, der von einer von Hayter⁹ beschriebenen Verbindung, dem $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (IVa), und seinem Arsen-Analogen (IVb) ausgeht. Diese Zweikernkomplexe enthalten eine freie, unkoordinierte Phosphino- bzw. Arsino-

Gruppe. Ihre Umsetzung mit $\text{Cr}(\text{CO})_5$ sollte die gewünschten Komplexe wie (IIIc) liefern:



Reaktion (5) wurde versucht, doch wie bei den dreikernigen Molybdänkomplexen konnten nur Disproportionierungsprodukte isoliert werden. Der Verlauf der Reaktionen lässt jedoch keine anderen Zwischenstufen als (IIIc) und sein Phosphor-Analoges zu.

Der Mangan-Dimethylphosphin-Komplex (IVa) ist bei Raumtemperatur in Lösung unbegrenzt haltbar. Gibt man jedoch eine Lösung von " $\text{Cr}(\text{CO})_5$ " in Tetrahydrofuran zu, so tritt Umwandlung in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ein. Umgekehrt hält sich der Mangan-Dimethylarsin-Komplex (IVb) in Lösung nur sehr kurze Zeit, um dann unter CO-Entwicklung ein gelbes, unlösliches Pulver abzuscheiden⁹. Gibt man aber zu frischem (IVb) eine Lösung von " $\text{Cr}(\text{CO})_5$ " in Tetrahydrofuran zu, so tritt Umwandlung in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2$ ein. $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ isolieren. Akzeptiert man somit (IIIc) als Zwischenstufe, dann ist für die Disproportionierung eine Carbonylgruppenübertragung wie in (4) verantwortlich:



Auch diese Reaktionen führen zu dem Schluss, dass mit den Chromkomplexen (IIIa) und (IIIb) zwei Vertreter mit herausragender Stabilität gefunden wurden. Wir setzen unsere Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität dreikerniger Metall-Carbonyl-Komplexe deshalb zunächst mit den Tetracarbonylchrom-Derivaten fort.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden in geschlossenen Glasgefäßen unter trockenem, nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren mit Stickstoff gesättigt und zur Trocknung über P_2O_5 bzw. über LiAlH_4 destilliert. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian A-60-, der IR-Spektren ein Beckman IR-10-, der Massenspektren ein Atlas CH4-Gerät.

Die Ausgangsmaterialien $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ ¹⁰, $(\text{CO})_4\text{CrC}_7\text{H}_8$ ¹¹, und $(\text{CO})_4\text{MoC}_7\text{H}_8$ ¹¹ wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Natriumpentacarbonylmanganat¹² wurde als klare Tetrahydrofuran-Lösung verwendet. $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ ¹³ wurde durch Bestrahlen in Tetrahydrofuran gewonnen, $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ nach dem von Hayter⁹ beschriebenen Verfahren.

cis-Bis(dimethylchlorarsin)-tetracarbonylchrom, $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}]_2$. 0.52 g (2.0 mMol) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cr}(\text{CO})_4$ und 0.56 g (4.0 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ wurden in 25 ml THF bei Raumtemperatur 12 Std. gerührt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde das entstandene Produkt in 10 ml Hexan aufgenommen, filtriert und bei 0° kristallisiert. Die erhaltenen goldgelben Kristalle wurden abfiltriert und kurz im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 0.35 g (40%), Schmp. 55°. (Gef.: C, 21.95; H, 2.76. $\text{C}_8\text{H}_6\text{As}_2\text{Cl}_2\text{CrO}_4$ ber.: C, 21.60; H, 2.72%.)

cis-Bis(dimethylchlorarsin)-tetracarbonylmolybdän, $(CO)_4Mo[(CH_3)_2AsCl]_2$ wurde aus 0.75 g (2.5 mMol) $C_7H_8Mo(CO)_4$ und 0.70 g (5.0 mMol) $(CH_3)_2AsCl$ wie die Chromverbindung dargestellt. Ausb. 0.25 g (33%) leicht bräunliche Kristalle, Schmp. 130° Zers. (Gef.: C, 21.01; H, 2.66. $C_8H_6As_2Cl_2MoO_4$ ber.: C, 19.87; H, 2.49%.)

cis-Bis(diphenylchlorphosphin)-tetracarbonylchrom, $(CO)_4Cr[P(C_6H_5)_2Cl]_2$. 0.46 g (1.81 mMol) $C_7H_8Cr(CO)_4$ und 0.74 g (3.62 mMol) $P(C_6H_5)_2Cl$ wurden in 20 ml THF bei Raumtemperatur 12 Stdn. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abgezogen, aus Toluol umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 0.62 g (58%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 160°. (Gef.: C, 53.90; H, 3.35. $C_{16}H_{10}Cl_2CrO_4P_2$ ber.: C, 55.56; H, 3.33%.)

cis-Bis(diphenylchlorphosphin)-tetracarbonylmolybdän, $(CO)_4Mo[P(C_6H_5)_2Cl]_2$. 0.58 g (1.93 mMol) $C_7H_8Mo(CO)_4$ und 0.76 g (3.86 mMol) $P(C_6H_5)_2Cl$ wurden in 20 ml THF 12 Stdn. gerührt und wie die Chromverbindung aufgearbeitet. Ausb. 1.03 g (82%) hellgelbe Kristalle, Schmp. 97°. (Gef.: C, 51.65; H, 3.22. $C_{16}H_{10}Cl_2MoO_4P_2$ ber.: C, 51.80; H, 3.11%.)

cis-Bis(pentacarbonylmangandimethylarsenid)-tetracarbonylchrom, $(CO)_4Cr[As(CH_3)_2-Mn(CO)_5]_2$. 0.35 g (0.81 mMol) (Ia) wurden in 20 ml THF gelöst und mit 8.1 ml einer 0.2 M Lösung von $NaMn(CO)_5$ in THF 12 Stdn. gerührt. Anschliessend verdampfte man das Lösungsmittel, gab 20 ml 1,2-Dimethoxyäthan zu und kochte eine Stunde unter Rückfluss. Danach wurde vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der verbliebene Rückstand wurde in 5 ml Chloroform gelöst. Aus dieser Lösung erhielt man nach langsamem Abkühlen auf -30° gelbe, ölige Kristalle, die nochmals aus wenig Chloroform umkristallisiert wurden. Es resultierten 0.32 g (32%) gelbe Kristalle vom Schmp. 130°. (Gef.: C, 27.59; H, 1.60; Cr, 6.59; Mn, 14.96. $C_{18}H_{12}As_2CrMn_2O_{14}$ ber.: C, 28.30; H, 1.58; Cr, 6.81; Mn, 14.38%; Mol.-Gew. gef.: 764 massenspektrometr. ber.: 764.0.)

trans-Bis(pentacarbonylmangandimethylarsenid)-tetracarbonylchrom, $(CO)_4Cr[As(CH_3)_2-Mn(CO)_5]_2$. 0.08 g (0.12 mMol) (IIIa) wurden in 5 ml Toluol 1 Stde. unter Rückfluss gekocht, heiss filtriert und das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum verjagt. Es verblieben 0.058 g (62%) orangegelbes Kristallpulver vom Schmp. 98–100°, das mit wenig Hexan gewaschen und kurz im Hochvakuum getrocknet wurde. (Gef.: C, 28.51; H, 1.54; Cr, 6.75. $C_{18}H_{12}As_2CrMn_2O_{14}$ ber.: C, 28.30; H, 1.58; Cr, 6.81%.)

Versuchte Darstellung von *cis*-Bis(pentacarbonylmangandimethylarsenid)-tetracarbonylmolybdän, $(CO)_4Mo[As(CH_3)_2-Mn(CO)_5]_2$

(1). 0.52 g (1.1 mMol) (Ib) und 11 ml einer 0.2 M Lösung von $NaMn(CO)_5$ in THF wurden 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 1 Stde. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 10 ml Chloroform aufgenommen, filtriert und auf etwa 5 ml eingengt. Bei -30° kristallisierte eine ölige Masse, die abfiltriert, getrocknet und nochmals aus Chloroform umkristallisiert wurde. Man gewann 0.20 g (23%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 101–104°. Das IR-Spektrum stimmte mit dem der Verbindung $(CO)_5Mo-As(CH_3)_2-Mn(CO)_5^2$ überein. (Gef.: C, 26.02; H, 1.64. $C_{12}H_6AsMnMoO_{10}$ ber.: C, 26.34; H, 1.13%; Mol.-Gew. gef.: 536 massenspektrometr. ber.: 536.0.)

(2). 0.52 g (1.1 mMol) (Ib) und 0.54 g (2.5 mMol) $NaMn(CO)_5$ wurden 12 Stdn.

in 20 ml THF unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand in Chloroform gelöst und filtriert. Die Chloroformlösung wurde zur Trockene eingedampft und das erhaltene gelbe Pulver aus Toluol umkristallisiert. Man isolierte ein ockergelbes Kristallpulver, das IR-spektroskopisch mit der von Hayter⁹ beschriebenen Verbindung $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ identisch war. In der Lösung wurde IR-spektroskopisch $\text{Mo}(\text{CO})_6$ gefunden. (Gef.: C, 26.62; H, 2.05. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$ ber.: C, 26.50; H, 2.22% Mol.-Gew. gef.: 544 massenspektrometr. ber.: 544.0.)

Versuchte Darstellung von $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Cr}(\text{CO})_5$. 2.42 g (5.0 mMol) $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ wurden in 10 ml THF gelöst und 50 ml einer 0.2 M Lösung von $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ in THF schnell zugetropft. Nach 12-stündigem Rühren wurde das Lösungsmittel verjagt, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Hochvakuum absublimiert und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Man erhielt 1.64 g (72%) gelbe Kristalle vom Schmp. 240° Zers., die abfiltriert und mit wenig Hexan gewaschen wurden. Das Produkt ist dem IR-Spektrum nach identisch mit der von Hayter⁹ erhaltenen Verbindung $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$. (Gef.: C, 31.38; H, 2.57. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_8\text{P}_2$ ber.: C, 31.60; H, 2.65%.)

Versuchte Darstellung von $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Cr}(\text{CO})_5$. Zu 25 ml einer 0.2 M Lösung von $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ in THF wurden unter Rühren 0.70 g (5.0 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ in 5 ml THF rasch zugetropft, wobei heftige Gasentwicklung einsetzte. Anschliessend wurde 10 Min bei Raumtemperatur gerührt bis die Gasentwicklung beendet und eine klare Lösung von $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ entstanden war. Zu dieser Lösung wurden 50 ml einer 0.1 M Lösung von $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ in THF schnell zugetropft und 12 Stdn. gerührt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und im Hochvakuum das entstandene $\text{Cr}(\text{CO})_6$ absublimiert, das IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Der feste Rückstand wurde aus Benzol-Hexan umkristallisiert und ergab 1.25 g (92%) gelborange Kristalle vom Schmp. 212°, die durch IR-spektroskopischen Vergleich mit dem von Hayter⁹ erhaltenen Produkt $[(\text{CO})_4\text{Mn}-\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ identifiziert wurden. (Gef.: C, 26.16; H, 2.45. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$ ber.: C, 26.50; H, 2.22%.)

DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch eine Sachmittelspende unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Nöth für grosszügige Bereitstellung von Institutsmitteln und Herrn Dr. H. Bachhuber für die Aufnahme der Massenspektren.

LITERATUR

- 1 M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3716.
- 2 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3261.
- 3 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1471.
- 4 J. G. Smith und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1694.
- 5 F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 6 R. J. Haines, C. R. Nolte, R. Greatrex und N. N. Greenwood, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C45.
- 7 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 8 H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1486.

- 9 R. G. Hayter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 823.
- 10 G. P. van der Kelen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 65 (1956) 343; vgl. *Chem. Abstr.* 51 (1957) 13747d.
- 11 R. B. King, *Organometallic Synthesis*, Academic Press, New York, 1965.
- 12 W. Hieber und G. Wagner, *Z. Naturforsch.*, 13b (1958) 339.
- 13 W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.