

Journal of Organometallic Chemistry, 171 (1979) 259–271
 © Elsevier Sequoia S.A. Lausanne — Printed in The Netherlands

Reaktivität von Metall-Metall-Bindungen:

Katalytisch aktive Komplexe mit Fe-Fe-, Fe-Co- und Mn-Co-Bindungen

H.J.Langensbach, E.Keller und H.Vahrenkamp*

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

(Eingegangen den 2. März 1979)

Summary

Several dinuclear arsenic bridged carbonyl complexes with Fe-Fe, Mn-Co, and mainly Fe-Co bonds catalyse the dimerization of norbornadiene. The reactions can be directed exclusively to the exo-trans-exo or the Binor-S dimer. In two cases catalytically active intermediates could be isolated. Of these $(CO)_4Fe-AsMe_2-Co(CO)_2C_7H_8$ was characterized by an X-ray crystal structure analysis which showed that the norbornadiene molecule has opened the metal metal bond. The catalysts are inactive towards other olefinic substrates.

Zusammenfassung

Mehrere zweikernige arsenverbrückte Carbonylkomplexe mit Fe-Fe-, Mn-Co- und hauptsächlich Fe-Co-Bindungen katalysieren die Dimerisation des Norbornadiens. Die Reaktion kann ausschließlich zum exo-trans-exo oder dem Binor-S-Dimeren gelenkt werden. In zwei Fällen konnten katalytisch aktive Zwischenstufen isoliert werden. Von diesen wurde $(CO)_4Fe-AsMe_2-Co(CO)_2C_7H_8$ kristallographisch charakterisiert, wobei sich zeigte, daß das Norbornadien-Molekül die Metall-Metall-Bindung geöffnet hat. Die Katalysatoren sind inaktiv gegenüber anderen olefinischen Substraten.

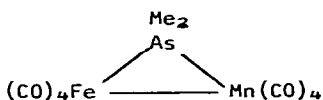
Einleitung

Über Cluster-Katalyse und die Beziehung von Clustern zu metallischen Oberflächen ist sehr viel geschrieben worden [1]. Experimentelles Material darüber, ob Cluster in katalytischen Reaktionen intakt bleiben, ist dagegen vergleichsweise selten [1,2]. Dies gilt auch für Zweikernkomplexe mit einer Metall-Metall-Bindung, die zwar zahlreiche Katalysen auslösen [3,4], dies jedoch nicht notwendigerweise unter Erhalt der Metall-Metall-Bindung tun, wie das klassische Beispiel der Hydroformylierung mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zeigt.

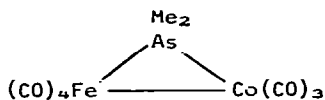
Wir haben eine Serie phosphor- und arsenverbrückter Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung dargestellt [5]. Diese haben den Vorteil, auch bei Spaltung der Metall-Metall-Bindung als ein Molekül zu verbleiben [6,7] und dadurch die Untersuchung ihrer Reaktivität zu erleichtern. Für die Vertreter mit Fe-Mn- und Fe-Co-Bindung konnte dazu gezeigt werden, daß durch Addition und Eliminierung von Liganden die Metall-Metall-Bindung sich mehrfach hintereinander öffnen und schließen läßt [8]. Es lag nun nahe, als solche Liganden auch C-C-Doppelbindungssysteme zu verwenden und zu untersuchen, wie leicht sie addiert und eliminiert werden, ob sie am Zweikernkomplex eher Liganden substituieren oder die Metall-Metall-Bindung öffnen und ob sie durch die Bindung im Zweikernkomplex aktiviert werden. Über die damit verbundenen Versuche zur katalytischen Aktivität durch Öffnung von Metall-Metall-Bindungen berichtet die vorliegende Arbeit [9].

Reaktionen

Bei der Suche nach C-C-Mehrfachbindungssystemen, die durch arsenverbrückte Zweikernkomplexe aktiviert werden, setzten wir zunächst die von uns am intensivsten untersuchten Fe-Mn- und Fe-Co-Systeme I und II [6,8,10] ein. Sie zeigten jedoch auch beim Erwärmen keine Reaktion mit Phenylacetylen, α -Methylstyrol, Ethylvinylether, Tetracyanoethylen, Hexadien-2,4, Cyclohexen, Cyclohexadien, Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, trans-trans-cis-Cyclododecatrien, Cyclopentadien-Dimerem, Norbornen und Barrelen. Selbst die von Binger [11,12] so erfolgreich eingesetzten gespannten Olefine Methylencyclopropan und Dimethylcyclopropan blieben in Gegenwart von I und II unverändert.

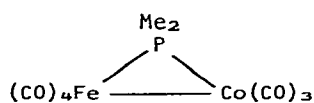


(I)

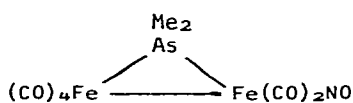


(II)

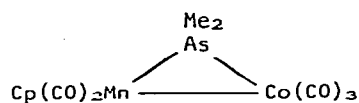
Als einziges Olefin wurde das hochgespannte und nucleophile Nobornadien aktiviert. Durch II wurde es in Benzol katalytisch zu einem 1:1-Gemisch von exo-trans-exo-Dimerem und Binor-S dimerisiert. Die Dimerisation geschieht bei 75-80°C und mit hohen Umsatzzahlen. Diese Beobachtung war der Anlaß, nach weiteren Katalysatoren für die Norbornadien-Dimerisation und nach einer stereospezifischen Reaktionsführung zu suchen. Wir fanden, daß mit II und dem Co-katalysator BF₃-Etherat die Umsetzung wie bei anderen Co-haltigen Katalysatoren [13,14] bereits bei Raumtemperatur in Methylchlorid abläuft und ausschließlich zu Binor-S führt. Die geringfügige Modifikation durch den Ersatz der AsMe₂-Brücke in II durch die PMe₃-Brücke in III [15] reichte jedoch aus, um jedwede katalytische Aktivität verschwinden zu lassen.



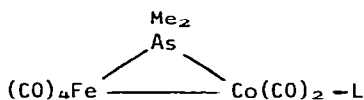
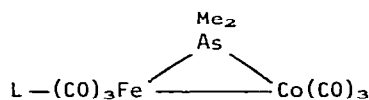
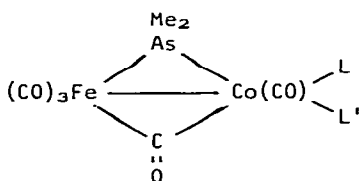
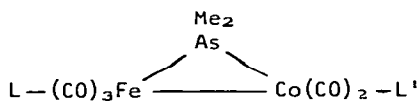
(III)



(IV)

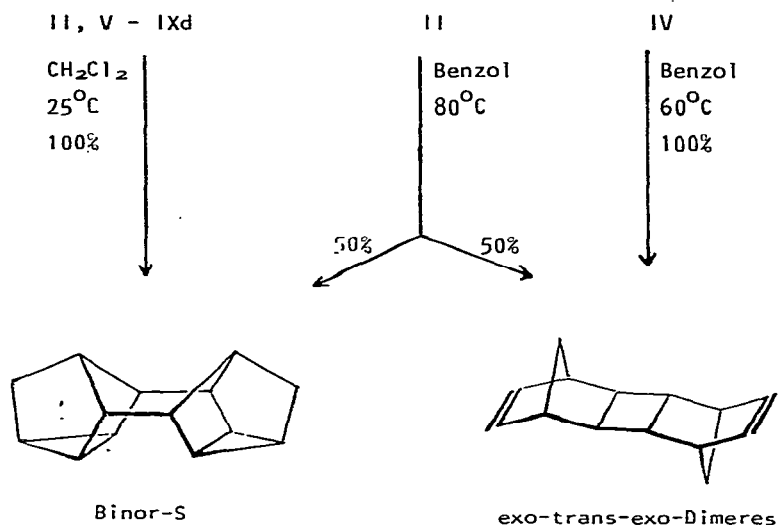


(V)

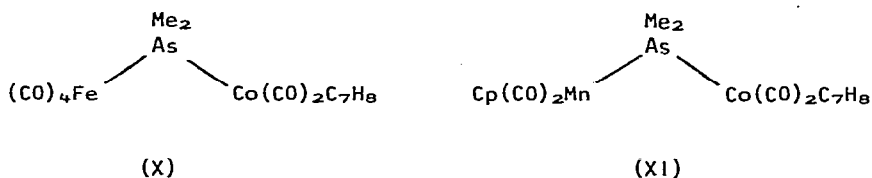
(VIa) L = PMe₃(VIb) L = P(OMe)₃(VIIa) L = PMe₃(VIIb) L = P(OMe)₃(VIIIa) L = L' = PMe₃(VIIIb) L = PMe₃, L' = P(OMe)₃(IXa) L = L' = PMe₃(IXb) L = PMe₃, L' = P(OMe)₃(IXc) L = P(OMe)₃, L' = PMe₃(IXd) L = L' = P(OMe)₃

Die ausschließliche Bildung des exo-trans-exo-Dimeren wurde mit dem Fe-Fe-verknüpften Komplex IV [10] ohne Cokatalysator erreicht. Das Mn-Co-verknüpfte V [16] verhielt sich dagegen wie II. Auf der Suche nach gezielten Katalysator-Modifikationen wurden die phosphinsubstituierten Fe-Co-Verbindungen VIa bis

IXd [8] erprobt. Sie bewirkten alle in Gegenwart von BF_3 -Etherat die Bildung von Binor-S. Eine systematische Variation der katalytischen Aktivität war bei ihnen nicht zu erkennen. Das folgende Schema faßt die erzielten Norbornadien-Dimerisationen zusammen:

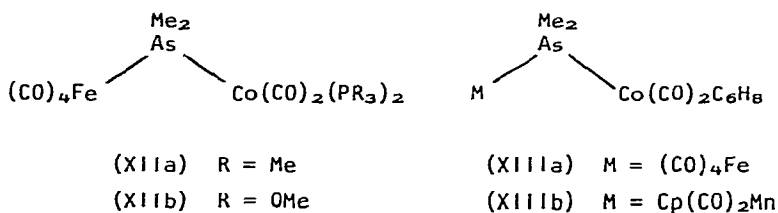


Die meisten Reaktionslösungen blieben über längere Zeit homogen und katalytisch aktiv, was darauf schließen läßt, daß die Katalysatoren sich nur langsam zersetzten. Andererseits ließen einige Reaktionen eine Induktionsperiode erkennen, und die Katalysatoren konnten nicht quantitativ zurückgewonnen werden. Das ließ vermuten, daß sie nur die Vorläufer der eigentlich katalytisch aktiven Spezies sind. Die Suche nach diesen Spezies war bei II und V erfolgreich. In Abwesenheit des Cokatalysators und unterhalb der für die Norbornadien-Dimerisation erforderlichen Temperaturen ließen sich die beiden Norbornadien-Komplexe X und XI isolieren.



In X und XI hat das Norbornadien die Metall-Metall-Bindung geöffnet und zusätzlich eine CO-Gruppe substituiert. Zum Beweis dieses wichtigen Sachverhalts wurde von X die Kristallstruktur bestimmt (s.u.). Beides sind aktive Katalysatoren, die ohne Induktionsperiode die Norbornadien-Dimerisation, wie für II und V be-

schrieben, auslösen. Den chemischen Konstitutionsbeweis lieferten für X die Umsetzungen mit PMe_3 und P(OMe)_3 , die unter Verdrängung des Olefinliganden zu den bekannten Komplexen XIIa und XIIb [8] führten.



Trotz ihrer erhöhten Aktivität bewirkten auch X und XI keine katalytischen Reaktionen mit den am Anfang genannten C-C-Mehrfachbindungssystemen, obwohl einige davon dem Norbornadien recht ähnlich sind. Lediglich mit Cyclohexadien-1,3 in großem Überschuß ließ sich das Norbornadien als Co-gebundener Ligand ersetzen. Das führte bei X zu dem isolierbaren Komplex XIIIa, bei XI konnte nur ein Gleichgewichtsgemisch der Cyclohexadien- und Norbornadien-Komplexe XIIIb und XI erhalten werden. Die Komplexe XIII bewirkten ebenfalls keine neuen katalytischen Reaktionen. Ihre Aktivität bei der Norbornadien-Dimerisation entspricht der Tatsache, daß das Cyclohexadien umgekehrt wieder durch überschüssiges Norbornadien im Komplex zu ersetzen ist.

Strukturbestimmung von $(\text{CO})_4\text{Fe-AsMe}_2\text{-Co}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8$ (X)

Um zu beweisen, daß der wesentliche Schritt zur Erzeugung der katalytischen Aktivität der hier beschriebenen Komplexe die Öffnung der Metall-Metall-Bindung ist, wurde von der reaktiven Zwischenstufe X eine Kristallstrukturbe-

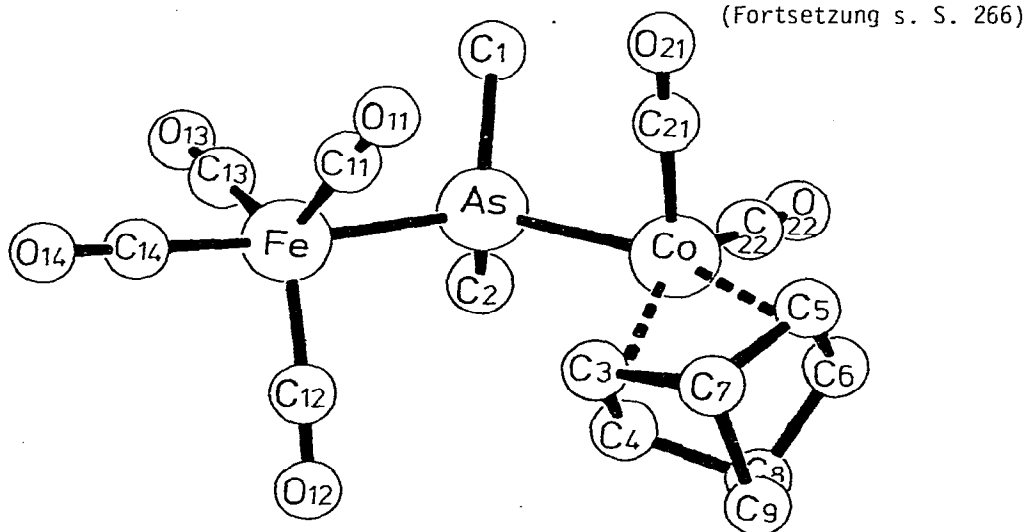


TABELLE 1

ATOMABSTÄNDE IN X (pm)

Abstand	Länge	Abstand	Länge	Abstand	Länge
<u>1. Bindungslängen</u>					
As-Co	237,9(1)	Fe-C12	180,0(6)	C5-C7	155(1)
As-Fe	238,5(1)	Fe-C13	178,1(7)	C4-C8	156(1)
As-C1	197,6(8)	Fe-C14	178,4(7)	C6-C8	154(1)
As-C2	198,2(9)	C11-O11	114(1)	C7-C9	155(1)
Co-C21	181,0(7)	C12-O12	114(1)	C8-C9	156(1)
Co-C22	177,8(7)	C13-O13	115(1)		
Co-C3	208,8(6)	C14-O14	114(1)		
Co-C4	210,0(6)	C21-O21	112(1)		
Co-C5	216,5(7)	C22-O22	114(1)		
Co-C6	217,8(6)	C3-C4	141(1)		
Fe-C11	178,8(8)	C5-C6	139(1)		
		C3-C7	155(1)		
				<u>2. weitere intramolekulare</u>	
				<u>Abstände</u>	
				Fe-Co	415,3(1)
				C1-C13	329(1)
				C2-C13	333(1)

Winkel	Grad	Winkel	Grad	Winkel	Grad
<u>1. am Arsen</u>					
Co-As-Fe	121.30(4)	C22-Co-C6	83.4(3)	Fe-C13-O13	177.7(7)
Co-As-C1	106.0(3)	C3-Co-C4	39.3(3)	Fe-C14-O14	179.0(7)
Co-As-C2	109.0(2)	C3-Co-C5	67.6(3)	Co-C21-O21	178.8(6)
Fe-As-C1	108.9(2)	C3-Co-C6	80.2(3)	Co-C22-O22	178.6(6)
Fe-As-C2	109.8(3)	C4-Co-C5	80.7(3)	Co-C3-C4	70.8(4)
C1-As-C2	99.6(4)	C4-Co-C6	67.5(3)	Co-C4-C3	69.9(4)
		C5-Co-C6	37.3(3)	Co-C5-C6	71.8(4)
<u>2. am Cobalt</u>		<u>3. am Eisen</u>		Co-C6-C5	70.8(4)
As-Co-C21	90.7(2)	As-Fe-C11	87.3(2)	Co-C3-C7	97.8(4)
As-Co-C22	87.3(2)	As-Fe-C12	92.3(2)	Co-C4-C8	97.1(4)
As-Co-C3	95.1(2)	As-Fe-C13	84.5(2)	Co-C5-C7	94.7(4)
As-Co-C4	91.3(2)	As-Fe-C14	174.7(2)	Co-C6-C8	94.6(4)
As-Co-C5	160.8(2)	C11-Fe-C12	119.2(3)	C7-C9-C8	93.4(5)
As-Co-C6	152.0(2)	C11-Fe-C13	125.5(3)	C7-C3-C4	106.7(5)
C21-Co-C22	109.5(3)	C11-Fe-C14	91.0(3)	C8-C4-C3	105.4(6)
C21-Co-C3	101.1(3)	C12-Fe-C13	114.9(3)	C7-C5-C6	106.3(7)
C21-Co-C4	140.4(3)	C12-Fe-C14	92.9(3)	C8-C6-C5	106.7(6)
C21-Co-C5	84.7(3)	C13-Fe-C14	92.5(3)	C3-C7-C5	99.7(5)
C21-Co-C6	117.3(3)	<u>4. an den C-Atomen</u>		C3-C7-C9	101.4(6)
C22-Co-C3	149.3(3)	Fe-C11-O11	177.3(6)	C5-C7-C9	100.6(6)
C22-Co-C4	110.1(3)	Fe-C12-O12	176.5(6)	C4-C8-C6	100.6(5)
C22-Co-C5	111.9(3)			C4-C8-C9	101.5(5)
				C6-C8-C9	100.8(6)

stimmung durchgeführt. Kristalle wurden aus Hexan durch langsames Abkühlen auf -30°C erhalten. X kristallisiert monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, mit $a = 728.9(2)$, $b = 1213.4(1)$, $c = 2104.0(3)$ pm, $\beta = 107.78(2)^{\circ}$; $Z = 4$; $d_{\text{ber.}} = 1.90$, $d_{\text{gef.}} = 1.82$ g/cm³; $\mu = 38.0$ cm⁻¹. Die Struktur wurde mit 2651 unabhängigen Reflexen nach konventionellen Methoden gelöst und bis zu einem R-Wert von 0.040 verfeinert. Die Extrema in der abschließenden Differenz-Fouriersynthese waren $+0.7$ und $-0.4 \cdot 10^{-6}$ e/pm³. Abstände und Winkel in X sind in Tab. 1 und 2 wiedergegeben, die Abbildung gibt eine Ansicht.

X enthält keine Metall-Metall-Bindung mehr, der Fe-Co-Abstand beträgt 416 pm. Damit liegt ein typischer einfach arsenverbrückter Zweikernkomplex vor. Dies zeigt sich auch darin, daß die $(\text{CO})_4\text{Fe-AsMe}_2$ -Einheit fast deckungsgleich mit entsprechenden Einheiten in anderen Zweikernkomplexen [7] ist. Als neuartiges Strukturelement verbleibt die $\text{Co}(\text{CO})_2\text{C}_7\text{H}_8$ -Einheit.

In dieser ist der Norbornadien-Ligand einigermaßen symmetrisch, und seine Geometrie entspricht der des Norbornadiens in vielen anderen Komplexen, auch des Cobalts [17]. Das Cobaltatom strebt in X wie das Eisenatom die trigonal-bipyramidale Koordination an. Diese wird jedoch durch die stereochemischen Beschränkungen des Norbornadien-Liganden, der eine axiale und eine äquatoriale Position besetzt, gestört. Bezeichnet man mit Z34 und Z56 die Mittelpunkte der C-C-Bindungen C3-C4 und C5-C6, dann sind die Winkel in der Äquator-Ebene der trigonalen Bipyramide C21-Co-C22 (110°), C22-Co-Z34 (121°) und Z34-Co-C21 (130°) deutlich vom Idealwert 120° verschieden, und der axiale Winkel As-Co-Z56 beträgt 165° anstatt 180° . Ein auffälliges Merkmal von X ist der Unterschied in den Co-C(Norbornadien)-Abständen: Co-C3 und Co-C4 sind mit durchschnittlich 209 pm um ca. 8 pm kürzer als Co-C5 und Co-C6 mit durchschnittlich 217 pm. Ähnliches wurde auch für den Komplex $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_4\text{Cr-C}_7\text{H}_8$ [18] beobachtet und könnte hier wie dort mit einem trans-Effekt zusammenhängen: in dem Chromkomplex sind die Cr-C(Norbornadien)-Bindungen kürzer, wenn trans zu ihnen der schwächere π -Akzeptor PPh_3 steht; bei X befindet sich kein Ligand in direkter trans-Stellung zu den kürzeren Co-C(Norbornadien)-Abständen.

Der Zweikernkomplex X gibt nicht durch eine ungewöhnliche Molekülgeometrie seine Eigenschaft als Katalysator zu erkennen. Die Erklärung für seine Labilität und Aktivität muß deshalb in der chemischen Bindung und nicht in der Struktur gesucht werden.

Diskussion

Die hier beschriebenen Fe-Fe-, Mn-Co- und Co-Co-Verbindungen sind Katalysatoren, deren Aktivität für die Norbornadien-Dimerisation mindestens ebenso groß ist wie die der anderen bisher beschriebenen Katalysatoren. Wie viele dieser anderen Sy-

steme haben sie aber auch den Nachteil, daß sie praktisch nur mit dem hochreaktiven Norbornadien in Wechselwirkung treten. Dabei fällt auf [13,14,20-24], daß vorwiegend Cobaltcarbonyl-Komplexe dessen Dimerisation einleiten.

Die katalytische Aktivität der Fe-Co-Verbindung II wird durch Phosphinliganden (vgl. VIa-IXd) unsystematisch und nicht wesentlich verändert. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen an Methylnitricobalt-Clustern [14], deren Wirksamkeit mit zunehmendem Phosphingehalt zunimmt. Überraschend war, daß III [15], das sich strukturell kaum von II unterscheidet, vollkommen unreaktiv ist. Die drastische Zunahme der Katalysator-Effizienz durch Zugabe von BF_3 -Etherat ist wiederum auf die cobalthaltigen Systeme beschränkt. Sie dürfte damit zusammenhängen, daß das BF_3 als Lewis-Säure an den Sauerstoffatomen der Carbonylliganden angreift [25] und damit den Elektronenhaushalt am Metall in der richtigen Weise verändert.

Auch die ausschließliche Bildung von Binor-5 als Dimerisationsprodukt wird hier wie in anderen Fällen durch den Cokatalysator gesteuert. Bei den Umsetzungen ohne BF_3 -Etherat unterscheiden sich unsere Komplexe aber von den bisher beschriebenen Systemen. Während mit anderen Katalysatoren normalerweise das Norbornadien zu mehreren verschiedenen Dimeren abreagiert [19-24,26,27], entstehen aus II nur zwei und aus IV nur ein Dimeres. Die stereospezifisch, schnell und in hohen Ausbeuten verlaufende Bildung des exo-trans-exo-Dimeren mit Hilfe von IV macht diesen Komplex anderen Katalysatoren zur Herstellung dieses Dimeren überlegen.

Für den Mechanismus der katalytischen Norbornadien-Dimerisation wurde zunächst ein "Mehrkern- π -Komplex"-Prozess postuliert [20,21]. Für die dazu nötige Koordination von zwei Norbornadien-Molekülen an zwei verschiedene Metallatome wurden aber keine Beweise erbracht [20-23]. Stattdessen sind auch einkernige Komplexe in der Lage, Norbornadien zu dimerisieren [19,24,26-28]. Und im Licht moderner Erkenntnisse über Cyclooligomerisationen [3,4] scheint es eher gerechtfertigt, auch für die Norbornadien-Dimerisation einen Einkern-Mechanismus über einen Metallzyklus anzunehmen [28]. Dem entsprechen auch unsere Beobachtungen. Die Verbindungen II und V-IX verhalten sich in Bezug auf Produktverteilung und Cokatalysator-Abhängigkeit wie reine Cobaltkomplexe, und IV zeigt sich wie andere Eisen-Nitrosyl-Komplexe. Das jeweils andere Metallatom scheint nicht in Erscheinung zu treten. Damit in Übereinstimmung zeigt die Kristallstrukturanalyse von X, daß das Norbornadien in II wie andere Nucleophile [8] nur am Cobaltatom angegriffen hat. Durch Addition des Substrats unter Öffnung der Metall-Metall-Bindung und Substitution einer CO-Gruppe ist eine Spezies entstanden, die ohne den Norbornadien-Liganden ein 14-Elektronen-Komplex wäre und damit die Bedingungen zum Ablauf des Metallzyklen-Dimerisierungsmechanismus [28] erfüllt. Die Öffnung einer Metall-Metall-Bindung als Aktivierungsschritt eines katalytischen Prozesses ist damit bewiesen.

TABELLE 3

KATALYTISCHE DIMERISIERUNGEN VON NORBORNADIEN

Nr.	Katalysator		Cokat. a)		Norbornadien		Lösungsmittel	Temp. °C	Reaktions- zeit (h) ^{b)}	Produkt (Norbornadien- Dimeres)
	g	mmol	g	mmol	g	mmol				
II	0.01	0.02	-	0.22	2.4	2.4	C ₆ H ₆	70	3.0	c)
II	0.01	0.02	+	0.44	4.8	4.8	CH ₂ Cl ₂	25	0.3	Binor-S
IV	0.05	0.12	-	3.33	36.1	36.1	C ₆ H ₆	60	1.5	exo-trans-exo
V	0.01	0.02	+	0.48	5.2	5.2	CH ₂ Cl ₂	25	0.3	Binor-S
VIa	0.01	0.02	+	0.44	4.8	4.8	CH ₂ Cl ₂	25	1.0	Binor-S
VIb	0.01	0.02	+	0.30	3.3	3.3	CH ₂ Cl ₂	25	1.5	Binor-S
VIIa	0.02	0.04	+	0.60	6.5	6.5	CH ₂ Cl ₂	25	2.0	Binor-S
VIIb	0.01	0.02	+	0.34	3.7	3.7	CH ₂ Cl ₂	25	1.5	Binor-S
VIIIa	0.02	0.04	+	0.43	4.7	4.7	CH ₂ Cl ₂	25	0.3	Binor-S
VIIIb	0.02	0.04	+	0.42	4.6	4.6	CH ₂ Cl ₂	25	0.3	Binor-S
IXa	0.02	0.04	+	0.43	4.7	4.7	CH ₂ Cl ₂	25	0.8	Binor-S
IXb	0.01	0.02	+	0.06	0.7	0.7	CH ₂ Cl ₂	25	0.5	Binor-S
IXc	0.02	0.04	+	0.36	3.9	3.9	CH ₂ Cl ₂	25	0.6	Binor-S
IXd	0.01	0.02	+	0.07	0.8	0.8	CH ₂ Cl ₂	25	0.5	Binor-S
X	0.02	0.04	-	0.42	4.6	4.6	C ₆ H ₆	60	1.0	c)
X	0.03	0.06	+	0.58	6.3	6.3	CH ₂ Cl ₂	25	0.3	Binor-S
XI	0.02	0.04	+	0.60	6.5	6.5	CH ₂ Cl ₂	25	0.5	Binor-S

a) - = ohne, + = mit BF₃·OEt₂ als Cokatalysator in äquimolarer Menge. b) bis zum quantitativen Umsatz des Monomeren. c) 1:1-Gemisch von exo-trans-exo und Binor-S.

Experimentelles

=====

Alle Reaktionen wurden unter Luftausschluß in frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Nichtkäufliche Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. NMR-Spektren wurden in Benzol gegen TMS (int.) gemessen, IR-Spektren in Cyclohexan. Aussagen zur Luftstabilität dargestellter Komplexe wurden erhalten durch IR-spektroskopische Verfolgung der Zersetzung gepulverter Proben.

In Tab. 3 sind alle katalytischen Reaktionen zusammengefaßt. In der Regel wurden diese Umsetzungen direkt im NMR-Röhrchen durchgeführt, Norbornadien wurde dabei im Überschuß eingesetzt. Die Katalysatoren konnten in Ausbeuten um 70% zurückgewonnen werden. Testreaktionen zeigten den Verlust katalytischer Aktivität erst nach vollständiger Zersetzung der Zweikernkomplexe und bewiesen so das inaktive Verhalten der Zersetzungsprodukte.

Zur eindeutigen Identifizierung der Reaktionsprodukte wurden in Substanz isoliert das *exo-trans-exo* Dimere [19] aus dem Ansatz mit IV in einer Ausbeute von 0.85 g (54%), Schmp. 68°C, und Binor-S [20] aus der Reaktion mit X in einer Ausbeute von 0.37 g (64%), Schmp. 64-65°C. In beiden Fällen wurde der Kohlenwasserstoff durch doppelte Sublimation (Ölpumpenvakuum, 50-80°C) gereinigt.

Tetracarbonyl[μ -(dimethylarsenido)] [dicarbonyl(norbornadien)cobalt]eisen (X):

1.5 g (4.0 mmol) II, gelöst in 25 ml Benzol reagierten mit 6.0 g (65.0 mmol) Norbornadien 36 h lang bei 55°C und unter dem Eigendampfdruck des Lösungsmittels. Danach wurde filtriert, die klare Lösung i.Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in 2 ml Benzol aufgenommen und nach Zusatz von 10 ml Hexan der Kristallisation überlassen. Nach zweimaligem Waschen mit wenig kaltem Hexan wurden 1.5 g (74%) X in Form dunkelroter, luftstabiler Kristalle vom Schmp. 90-93°C isoliert. (Gef.: C 37.60, H 3.02, Fe 11.44; $C_{15}H_{15}AsCoFeO_6$ ber.: C 37.54, H 2.94, Fe 11.63; Molmasse 480.0). NMR: $\delta(AsMe_2)$ 1.52 ppm, $\delta(C_7H_8)$ 0.64, 2.60, 2.36 ppm (Multipletts). IR: $\nu[Co(CO)_2]$ 2034 s, 1990 st; $\nu[Fe(CO)_4]$ 2017 sst, 1964 m, 1931 st, 1924 cm^{-1} st.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[μ -(dimethylarsenido)] [dicarbonyl(norbornadien)cobalt]mangan (XI):

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgten wie für X beschrieben. Aus 2.0 g (4.8 mmol) V und 6.0 g (65.0 mmol) Norbornadien wurden 1.8 g (75%) XI als blaue, luftbeständige Kristalle vom Schmp. 110-112°C erhalten. (Gef.: C 44.28, H 4.08, Co 11.66; $C_{18}H_{19}AsCoMnO_4$, ber.: C 44.29, H 3.92, Co 12.07; Molmasse

488.1). NMR: $\delta(\text{AsMe}_2)$ 1.63 ppm, $\delta(\text{Cp})$ 4.31 ppm, $\delta(\text{C}_7\text{H}_8)$ 0.78, 2.79, 3.42 ppm (Multipletts). IR: $\nu[\text{Co}(\text{CO})_2]$ 2006 m, 1968 st; $\nu[\text{Mn}(\text{CO})_2]$ 1928 sst, 1873 cm^{-1} st.

Reaktionen von X mit PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$

Aus der Umsetzung von 0.13 g (0.25 mmol) X mit 0.16 g (2.11 mmol) PMe_3 in 25 ml Hexan (0°C, 1 h) wurden nach Einengen auf 5 ml 0.10 g (72%) XIIa [8] erhalten in Form dunkelroter Nadeln vom Schmp. 112°C. Unter den gleichen Bedingungen erbrachte die Reaktion von 0.10 g (0.20 mmol) X mit 0.11 g (0.85 mmol) $\text{P}(\text{OMe})_3$ in 15 ml Hexan 0.08 g (64%) XIIb [8] als rotbraune Nadeln vom Schmp. 72-74°C.

Tetracarbonyl[μ -(dimethylarsenido)]dicarbonyl(cyclohexadien-1,3)cobalt]eisen (XIIIa):

In 5 ml Benzol reagierten 0.25 g (0.49 mmol) XI und 0.10 g (1.24 mmol) Cyclohexadien-1,3 15 Minuten bei Raumtemperatur. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile i.Vak. wurde der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen, erneut mit 0.10 g Olefin versetzt und nach 15 Minuten wieder zur Trockne eingengt. Nach 10 derartigen Reaktionszyklen wurde das Rohprodukt mit 5 ml Hexan extrahiert. Bei -30°C kristallisierten aus diesem Extrakt 0.13 g (57%) XIIIa als dunkelrote, luftempfindliche Nadeln vom Schmp. 50-52°C. (Gef.: C 36.15, H 2.98, Fe 12.17; $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{AsCoFeO}_6$ ber.: C 35.93, H 3.02, Fe 11.93; Molmasse 470.0). NMR: $\delta(\text{AsMe}_2)$ 1.47 ppm, $\delta(\text{C}_6\text{H}_8)$ 0.69, 0.90, 1.08, 1.24, 3.37, 4.96 ppm (Multipletts). IR: $\nu[\text{Co}(\text{CO})_2]$ 2059 m, 1989 m; $\nu[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ 2010 sst, 1960 m, 1925 st, 1914 cm^{-1} st.

Der Versuch einer Darstellung von XIIIb aus XI nach der Vorschrift wie für XIIIa (gleiche Größenordnung) erbrachte auch nach 20 Reaktionszyklen nur ein 1:1 Gleichgewicht von XIIIb und XI. Im Hexan-Extrakt konnte XIIIb auf 60% angereichert werden, eine Isolierung als Reinsubstanz gelang indes nicht. Im IR-Spektrum des Gemisches konnten wegen der Ähnlichkeit von XI und XIIIb die Banden nicht zugeordnet werden. Im NMR-Spektrum war XIIIb erkennbar: $\delta(\text{AsMe}_2)$ 1.53, $\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ 4.20 ppm, $\delta(\text{C}_6\text{H}_8)$ 4.92, 3.40, 1.37, 1.23, 0.97, 0.88 ppm (Multipletts).

Dank

=====

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms Homogenkatalyse unterstützt.

Literatur

=====

- 1 vgl. L.Y.Goh, M.J.D'Aniello, S.Slater, E.L.Muettterties, I.Tavanaiepour, M.I. Chang, M.F.Fredrich und V.W.Day, Inorg.Chem. 18 (1979) 192, sowie darin zitierte Arbeiten.

- 2 R.C.Ryan, C.U.Pittman und J.P.O'Konnor, *J.Am.Chem.Soc.* 99 (1977) 1986.
- 3 J.Tsujii: *Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes*, Springer, Berlin 1975.
- 4 R.F.Heck: *Organotransition Metal Chemistry, A Mechanistic Approach*, Academic Press, New York 1974.
- 5 vgl. E.Keller und H.Vahrenkamp, *Z.Naturforsch.* 33 b (1978) 537 und darin zitierte Arbeiten.
- 6 A.Mayr, W.Ehrl und H.Vahrenkamp, *Chem.Ber.* 107 (1974) 3860.
- 7 E.Keller und H.Vahrenkamp, *Chem.Ber.* 111 (1978) 65.
- 8 H.J.Langenbach und H.Vahrenkamp, *Chem.Ber.*, im Druck.
- 9 Über Teile dieser Untersuchungen ist in einer Kurzmitteilung berichtet worden: H.J.Langenbach, E.Keller und H.Vahrenkamp, *Angew.Chem.* 89 (1977) 197; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 16 (1977) 188.
- 10 H.J.Langenbach und H.Vahrenkamp, *Chem.Ber.* 110 (1977) 1195.
- 11 P.Binger, G.Schroth und J.McMeeking, *Angew.Chem.* 86 (1974) 518; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 13 (1974) 465.
- 12 M.J.Doyle, J.McMeeking und P.Binger, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* (1976) 376.
- 13 G.A.Catton, G.F.C.Jones, M.J.Mays und J.A.S.Howell, *Inorg.Chim.Acta* 20 (1976) L 41.
- 14 M.Ennis und A.R.Manning, *J.Organomet.Chem.* 116 (1976) C 31.
- 15 E.Keller und H.Vahrenkamp, *Chem.Ber.* 110 (1977) 430.
- 16 U.Richter und H.Vahrenkamp, *J.Chem.Research* (1977) S 156, M 1775.
- 17 vgl. M.I.Bruce, *J.Organomet.Chem.* 151 (1978) 313 sowie vorhergehende Arbeiten dieser Serie.
- 18 J.P.Declercq, G.Germain, M.van Meerssche und S.A.Chawdhury, *Acta Cryst.* B 31 (1975) 2896.
- 19 P.W.Jolly, F.G.A.Stone und K.MacKenzie, *J.Chem.Soc.* (1965) 6416.
- 20 G.N.Schrauzer, B.N.Bastian und G.A.Fosselius, *J.Am.Chem.Soc.* 88 (1966) 4890.
- 21 G.N.Schrauzer, *Adv.Catal.* 18 (1968) 373.
- 22 P.A.Elder, B.H.Robinson und J.Simpson, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.* (1975) 1771.
- 23 T.Kamijo, T.Kitamura, N.Sakamoto und T.Joh, *J.Organomet.Chem.* 54 (1973) 265.
- 24 D.R.Arnold, D.J.Trecker und E.B.Whipple, *J.Am.Chem.Soc.* 87 (1965) 2596.
- 25 D.F.Shriver, *Acc.Chem.Res.* 3 (1970) 231; *J.Organomet.Chem.* 94 (1975) 259.
- 26 N.Acton, R.J.Roth, T.J.Katz, J.K.Frank, C.A.Maier und I.C.Paul, *J.Am.Chem.Soc.* 94 (1972) 5446.
- 27 D.Ballivet, C.Billard und I.Tkatchenko, *Inorg.Chim.Acta* 25 (1977) L 58.
- 28 A.R.Fraser, P.H.Bird, S.A.Bezman, J.R.Shapley, R.White und J.A.Osborn, *J.Am.Chem.Soc.* 95 (1973) 597.