

## DARSTELLUNG VON MEHRKERNKOMPLEXEN AUS $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$

MANFRED MÜLLER und HEINRICH VAHRENKAMP\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg, Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg (Deutschland)*  
(Eingegangen den 10. Februar 1983)

### Summary

By reaction of  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$  with  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), the heteronuclear complexes  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$  of low stability were obtained. Phosphine substitution increased the basicity of the  $\text{As}_2\text{Co}_2$  cluster, into which up to two  $\text{PMe}_3$  ligands and up to four  $\text{P}(\text{OMe})_3$  ligands could be introduced. Subsequently, two  $\text{M}(\text{CO})_5$  units ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ , or  $\text{W}$ ) could be attached to  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_5 \cdot \text{PMe}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ ), and  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$ . The crystal structure of  $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  was determined.

### Zusammenfassung

Durch Reaktion von  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$  mit  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) wurden die heteronuklearen Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$  von geringer Stabilität erhalten. Phosphorsubstitution erhöhte die Basizität des  $\text{As}_2\text{Co}_2$ -Clusters, in den bis zu zwei  $\text{PMe}_3$ -Liganden und bis zu vier  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden eingeführt werden konnten. Anschliessend konnten zwei  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheiten ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$  oder  $\text{W}$ ) an  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_5 \cdot \text{PMe}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P}(\text{OMe})_3$ ) und  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_3\text{-}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3$  angebunden werden. Die Kristallstruktur von  $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{-As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  wurde bestimmt.

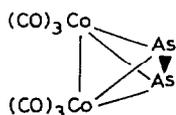
### Einleitung

In der Serie der isoelektronischen Tetraedranmoleküle  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_3\text{Co}(\text{CO})_3$ ,  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ ,  $\text{AsCo}_3(\text{CO})_9$ ,  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  stellt das Mittelglied  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$  (I) [1–3] den stabilsten Vertreter dar. Gemessen daran, dass es leicht darzustellen ist, ist seine Chemie noch wenig untersucht. So sind seine Molekülstruktur [2] und einige monosubstituierte Phosphanderivate [2,4] beschrieben, während die Ausnutzung der Basizität am Arsen gegenüber Übergangsmetallen bisher nicht gelang [5]. Uns erschien der Cluster  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$  interessant wegen seiner Einfachheit und wegen seiner Eigenschaft als metallorganische Lewis-Base, die es gestatten sollte, ihn zum Aufbau neuer Mehrkernkomplexe und Cluster zu nutzen. Wir überprüften deshalb

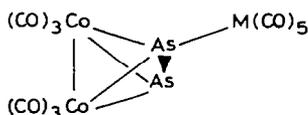
die Möglichkeit seiner Verknüpfung mit ein oder zwei Organometall-Einheiten  $M(CO)_5$  ( $M = Cr, Mo, W$ ).

### Die Komplexe $(CO)_5M \cdot As_2Co_2(CO)_6$ (II, $M = Cr, Mo, W$ )

Markó et al. [5] versuchten die Darstellung der Komplexe II aus I und  $M(CO)_6$  durch direkte Bestrahlung. Dabei beobachteten sie nur Fragmentierung, die u.a.  $(CO)_5M \cdot AsCo_3(CO)_9$  lieferte. Andererseits ist bekannt, dass verwandte Komplexe wie  $AsCo_3(CO)_9$  und  $PCo_3(CO)_9$  [5,6],  $RCPCo_2(CO)_6$  und  $RCAsCo_2(CO)_6$  [7] sowie (triphos)CoP<sub>3</sub> [8] die Anbindung von  $M(CO)_5$ -Einheiten gestatten. Es war deshalb naheliegend, die Darstellung der Komplexe II erneut unter milderer Bedingungen zu versuchen.



(I)



(II a, M = Cr ;

II b, M = Mo ;

II c, M = W )

Erfolgreich waren die Umsetzungen von I mit THF-Lösungen von  $M(CO)_5THF$  bei tiefen Temperaturen. Die Ausbeuten der Komplexe II waren jedoch nur mässig. IIa–IIc sind bei Raumtemperatur nicht lagerfähig, und in Lösung zersetzt sich insbesondere IIb rasch. Zersetzungsprodukte sind die Metallhexacarbonyle und zurückgebildetes I.

Die sich darin andeutende geringe Basizität von I ist auch der Grund dafür, dass die Anbindung einer  $Fe(CO)_4$ -Einheit über die Umsetzung von I mit  $Fe_2(CO)_9$  nicht gelang. Und auch mit überschüssigem  $M(CO)_5THF$  liessen sich an die Cluster II keine weiteren  $M(CO)_5$ -Einheiten anknüpfen.

Die Konstitution der Komplexe II ist über ein EI-Massenspektrum von IIa gesichert, das das Molekülion und alle CO-ärmeren Fragmente bis hin zum Schweratom-Skelett  $CrAs_2Co_2$  zeigt. Die IR-Spektren von IIa–IIc sind Überlagerungen der Bandenmuster von  $As_2Co_2(CO)_6$  und  $LM(CO)_5$ , mit geringfügigen Verschiebungen (Tab. 1). Das IR-Spektrum von IIa ist täuschend einfach, da zum Unterschied von IIb und IIc einige Bandenüberlagerungen nicht aufgelöst sind.

TABELLE I

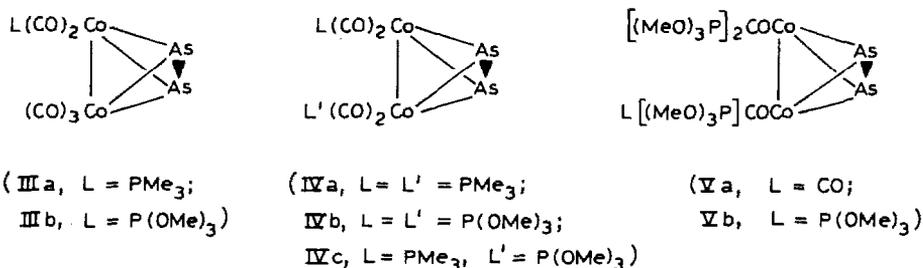
IR-DATEN ( $C_6H_{12}$ ,  $\nu(CO)$  in  $cm^{-1}$ ) DER KOMPLEXE II

Komplex	$\nu(CO)$						
IIa	2101s	2062sst	2050m	2044s	1960sst		
IIb	2098s	2089s	2063sst	2056sst	2038st	1972sst	1958st
IIc	2104s	2067sst	2062st	2050m	2044st	1958sst	1951st

## Phosphansubstitution an $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_6$ (I)

Falls die geringe Basizität von I der Grund für die Instabilität seiner  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Addukte II ist, sollte Phosphansubstitution an I in dieser Beziehung vorteilhaft sein. Denn eine durch Donorliganden bewirkte Erhöhung der Elektronendichte an den Cobaltatomen sollte sich auch auf die Arsenatome fortpflanzen. Um dies zu überprüfen, wurde I mit den einfachsten Organo-Phosphanliganden  $\text{PMe}_3$  und  $\text{P}(\text{OMe})_3$  umgesetzt.

Monosubstitution zu IIIa und IIIb trat bei Raumtemperatur ein, Disubstitution zu IVa und IVb bei etwa  $80^\circ\text{C}$ . Der gemischt disubstituierte Komplex IVc entstand analog aus IIIb und  $\text{PMe}_3$ . Mehr als Disubstitution war durch Erhitzen in Lösung nicht zu erzielen. Durch Bestrahlen in evakuierten Gefässen gelang es jedoch, auch einen dritten und vierten  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden zu Va und Vb einzubringen. Dass dies mit  $\text{PMe}_3$  nicht gelang, dürfte an der grösseren  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit von  $\text{P}(\text{OMe})_3$  liegen.



Die IR-Spektren der Komplexe III (Tab. 2) entsprechen denjenigen der bereits beschriebenen Mono-Phosphan-Derivate von I [4], diejenigen der Komplexe IV dem des Bis-Triphenylphosphan-Derivats [2]. Die Spektrenanalyse [4] und Kristallstrukturbestimmung [2] hatten ergeben, dass die Phosphanliganden die axialen Positionen im  $\text{E}_2\text{Co}_2\text{L}_6$ -Gerüst einnehmen. Entsprechendes nehmen wir hier für die Komplexe III und IV an. Mit zunehmender Substitution sinkt die Bandenlage der  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen, ein Trend, der sich auch bei den bandenarmen IR-Spektren von Va und Vb fortsetzt. In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) zeigt sich die Äquivalenz der zwei Phosphanliganden bei IVa und IVb durch Pseudotriplets. Dies kann jedoch

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR}$  (Benzol, int. TMS,  $\delta$  in ppm, Hz)- UND IR-DATEN ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\nu(\text{CO})$  in  $\text{cm}^{-1}$ ) DER KOMPLEXE III, IV UND V

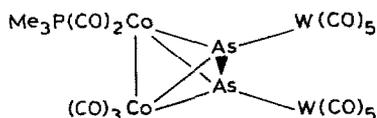
Komplex	$\delta/J^a$	$\nu(\text{CO})$				
IIIa	0.61D/10.2	2072st	2021sst	2017st	1998s	1977m
IIIb	3.05D/12.1	2074st	2026sst	2021sst	1985s	
IVa	0.84PT/8.5	2025st	1975sst			
IVb	3.20PT/12.0	2045st	1988sst(br)			
IVc	0.82D/8.8; 3.23D/11.7	2035sst	1990sst(br)	1968m		
Va	3.27M/11.2	2012m	1981sst(br)			
Vb	3.55M/11.4	2010st	1971st(br)	1950s		

<sup>a</sup> Als J ist jeweils der Abstand der beiden äusseren scharfen Linien angeben.

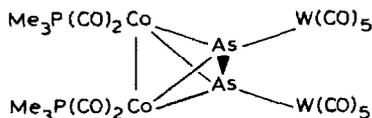
nicht zum Beweis ihrer symmetriegleichen Position dienen, da wahrscheinlich lokale Fluktuation an den  $\text{Co}(\text{CO})_2\text{PR}_3$ -Einheiten vorliegt. Dementsprechend zeigen auch Va und Vb die Äquivalenz aller  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden durch einfache NMR-Multipletts an, die aus zwei scharfen äusseren und breiten dazwischenliegenden Signalen in der Form von Pseudoquartetts bestehen. Die Konstitution der phosphansubstituierten Komplexe wurde repräsentativ an IVa und IVb durch EI-Massenspektren belegt, die die Molekülionen und das übliche CO-Abspaltungsmuster wiedergeben.

### $\text{M}(\text{CO})_5$ -Addukte der phosphansubstituierten $\text{As}_2\text{Co}_2$ -Komplexe

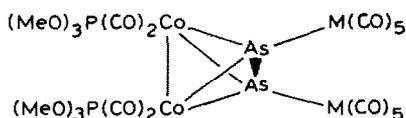
Die Erwartung, dass Phosphansubstitution die Basizität der  $\text{As}_2\text{Co}_2$ -Komplexe erhöhen würde, bestätigte sich bei ihren Umsetzungen. Schon an das monosubstituierte IIIa liessen sich zwei  $\text{W}(\text{CO})_5$ -Einheiten zu VI anbinden, und Gleiches galt für die Umsetzung des disubstituierten IVa zu VII. Recht stabil sind die drei Bis- $\text{M}(\text{CO})_5$ -Abkömmlinge VIIIa–VIIIc, die sich von IVb ableiten. Und auch das trisubstituierte Va liess sich trotz sterischer Beanspruchung durch die Phosphanliganden noch mit zwei  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheiten zu IX verknüpfen. Alle Vierkernkomplexe VI–IX sind durch Kristallisation zu reinigen und im festen Zustand bei Raumtemperatur lagerfähig. Beim Erwärmen in Lösung zersetzen sie sich ebenso wie beim Versuch der Chromatographie über Kieselgel.



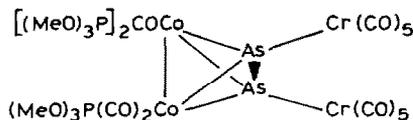
VI



(VII)



(VIII a, M = Cr;  
VIII b, M = Mo;  
VIII c, M = W)



(IX)

Konstitution und Struktur der Bis- $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe sind durch die Strukturbestimmung von VIIIc (s.u.) exemplarisch belegt. Ihre Spekten (Tab. 3) sind mit den angegebenen Strukturformeln in Übereinstimmung. Die IR-Spektren lassen sich in einen  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Teil und einen  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_n$ -Teil separieren. Dabei zeigt sich, dass die  $\text{As}_2\text{Co}_2$ -Komplexe III–V stärkere Donoren sind als der Grundkörper I. Ist doch im Vergleich zu den Komplexen II die Lage der CO-Valenzschwingungsbanden der  $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen in den Komplexen VIII um ca. 20 Wellenzahlen erniedrigt. Die Donorfunktion zeigt sich auch umgekehrt an den IR-Banden des  $\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_n$ -Molekülteils, die im Vergleich zu denen der freien "Liganden" III–V stets höher liegen. Für die NMR-Spektren von VI–IX gilt wieder das bereits für III–V Gesagte.

Einer unserer Beweggründe zur Darstellung der Komplexe VI–IX war die Hoff-

TABELLE 3

<sup>1</sup>H-NMR (Benzol, int. TMS,  $\delta$  in ppm, Hz)- UND IR-DATEN ( $C_6H_{12}$ ,  $\nu(CO)$  in  $cm^{-1}$ ) DER KOMPLEXE VI, VII, VIII UND IX

Komplex	$\delta/J^a$	$\nu(CO)$							
VI	0.85D/9.8	2085m	2063st	2039sst	2030st	1988s	1950Sch	1946sst	1938Sch
VII	0.98PT/8.4	2074s	2038st	1998st	1942st(br)	1937st			
VIIIa	3.21PT/11.6	2064m	2050st	2016s	1999s	1955st(br)	1941st(br)		
VIIIb	3.22PT/11.6	2074s	2068s	2041st	2001st	1961sst	1943Sch	1938st	
VIIIc	3.36PT/11.6	2068m	2052st	2012m	1952sst	1933sst(br)			
IX	3.33M/11.4	2067s	2054m	2020m	1985m	1966m	1948st(br)	1931st	

<sup>a</sup> Als  $J$  ist jeweils der Abstand der beiden äusseren scharfen Linien angegeben.

nung, aus ihnen thermisch oder photochemisch durch Abspaltung von CO und Umlagerung neue Heterocluster zu gewinnen. Dies erwies sich als nicht möglich, wohl wegen der relativ geringen Stabilität der Verbindungen. Es bleibt dennoch eine reizvolle Aufgabe,  $As_2M_4$ -Cluster zu synthetisieren, deren Struktur bei geeigneter Zusammensetzung etwa der von  $S_2Co_2Fe_2(CO)_{11}$  [9] entsprechen könnte.

### Strukturbestimmung von $[(CO)_5W]_2As_2Co_2(CO)_4[P(OMe)_3]_2$ (VIIIc)

VIIIc kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$ ,  $a$  1169.0(3),  $b$  1647.8(8),  $c$  1917.6(8) pm,  $\beta$  103.95(3)°,  $V$  3.585 nm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}}$  2.36,  $d_{\text{gef.}}$  2.37 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  95.4 cm<sup>-1</sup>. Ein Kristall wurde bei  $-30^\circ C$  aus Toluol erhalten. Die Struktur wurde mit 1685 Reflexen mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome bis zu einem  $R$ -Wert von 0.051 verfeinert. Tab. 4 gibt die Atompositionen wieder, Tab. 5 enthält die wichtigsten Atomabstände und -Winkel. Fig. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 366, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Trotz des niedrigen  $R$ -wertes sind die Moleküldimensionen von VIIIc nur relativ ungenau bestimmt. Wir machen hierfür die Gegenwart der schweren Wolframatomene und durch Fehlordnung ungenaue Lagen der  $P(OMe)_3$ -Liganden verantwortlich. Die wesentlichen Strukturaussagen werden hierdurch jedoch nicht beeinträchtigt. Die Moleküle von VIIIc liegen im Kristall auf zweizähligen kristallographischen Achsen, die die Mitten der As-As- bzw. Co-Co-Bindungen schneiden. Die Molekülsymmetrie ist dadurch exakt  $C_2$ .

Grundkörper des Moleküls ist das verzerrte  $As_2Co_2$ -Tetraeder. Die je drei Liganden am Cobalt stehen grob gesehen jeweils *trans* zu den Co-Co- bzw. Co-As-Bindungen, während die Wolframatomene den Arsenatomen eine stark verzerrte tetraedrische Koordination geben. Alle Molekülverzerrungen lassen sich auf intramolekulare sterische Hinderung zurückführen. So stossen sich die  $P(OMe)_3$ - und  $W(CO)_5$ -Einheiten ab und im Zusammenhang damit sowohl die beiden  $W(CO)_5$ -Einheiten als auch die je zwei Co-CO-Liganden untereinander. Die am einfachsten sichtbare Konsequenz daraus ist die gestaffelte Anordnung der beiden  $Co(CO)_2$ -Einheiten und die Verzahnung der beiden  $W(CO)_5$ -Gruppen. Beides bedingt, dass die Schweratom-Folgen  $PCoCoP$  und  $WAsAsW$  jeweils nicht in einer

TABELLE 4

ATOMPARAMETER VON  $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  (VIIIc) (Die  $U_{ij}$ -Werte sind mit 100 multipliziert)

Atom	X	Y	Z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
W	0.06315(8)	0.20519(6)	0.10819(5)	5.14(5)	5.55(5)	4.93(5)	-0.63(4)	0.83(4)	0.66(4)
As	0.0095(2)	0.0950(1)	0.1921(1)	3.2(1)	4.4(1)	4.6(1)	0.03(8)	0.37(8)	0.50(9)
Co	0.1135(2)	-0.0020(2)	0.2739(1)	3.3(1)	4.3(1)	4.6(1)	0.6(1)	0.2(1)	0.0(1)
P	0.2731(5)	0.0536(4)	0.3339(4)	3.6(3)	6.9(4)	7.2(4)	0.2(3)	-0.4(3)	0.3(3)
C(11)	0.385(2)	0.200(2)	0.341(2)	7(2)	9(2)	13(3)	-3(2)	-2(2)	2(2)
O(11)	0.288(2)	0.143(1)	0.313(1)	7(1)	12(2)	17(2)	-4(1)	-4(1)	6(2)
C(12)	0.487(3)	-0.013(3)	0.354(3)	7(2)	10(3)	42(8)	2(2)	2(4)	3(4)
O(12)	0.385(2)	0.012(2)	0.323(2)	6(1)	23(3)	29(4)	6(2)	-2(2)	-10(3)
C(13)	0.252(3)	0.035(2)	0.468(1)	9(2)	11(2)	8(2)	0(2)	0(2)	-2(2)
O(13)	0.302(2)	0.062(2)	0.418(1)	15(2)	30(4)	8(2)	-14(2)	-1(1)	0(2)
C(21)	0.109(2)	-0.091(1)	0.325(1)	7(1)	5(1)	7(1)	1(1)	2(1)	0(1)
O(21)	0.104(2)	-0.151(1)	0.355(1)	11(1)	7(1)	10(1)	2(1)	1(1)	3(1)
C(22)	0.170(2)	-0.037(1)	0.204(1)	5(1)	7(2)	8(2)	1(1)	1(1)	1(1)
O(22)	0.210(2)	-0.058(1)	0.157(1)	8(1)	12(2)	10(1)	2(1)	2(1)	-2(1)
C(31)	-0.104(2)	0.255(2)	0.089(1)	9(2)	6(2)	9(2)	2(1)	0(1)	-2(1)
O(31)	-0.190(2)	0.285(1)	0.077(1)	9(1)	11(2)	11(2)	3(1)	1(1)	0(1)
C(32)	0.111(3)	0.289(2)	0.049(1)	10(2)	12(2)	5(2)	-5(2)	1(1)	-1(2)
O(32)	0.141(2)	0.334(1)	0.012(1)	18(2)	13(2)	9(1)	-7(2)	3(2)	4(1)
C(33)	0.014(2)	0.133(2)	0.022(1)	9(2)	9(2)	6(1)	0(2)	3(1)	0(1)
O(33)	-0.008(2)	0.090(2)	-0.027(1)	20(3)	14(2)	8(1)	-5(2)	5(2)	-5(1)
C(34)	0.113(2)	0.275(1)	0.198(1)	7(1)	6(2)	8(2)	-3(1)	1(1)	-1(1)
O(34)	0.143(2)	0.314(1)	0.249(1)	14(2)	6(1)	11(2)	-5(1)	-3(1)	0(1)
C(35)	0.224(3)	0.161(2)	0.122(2)	10(2)	16(3)	17(3)	-7(2)	10(2)	-5(3)
O(35)	0.323(2)	0.135(2)	0.142(2)	7(1)	21(3)	17(2)	4(2)	5(2)	5(2)

Ebene liegen. Der Diederwinkel  $\text{PCoCo}'/\text{P}'\text{Co}'\text{Co}$  beträgt  $57^\circ$ , der Diederwinkel  $\text{WAsAs}'/\text{W}'\text{As}'\text{As}$   $28^\circ$ . Die gegenseitige Orientierung der beiden  $(\text{MeO})_3\text{P}(\text{CO})_2$ -Co-Einheiten in VIIIc entspricht derjenigen der beiden  $\text{Ph}_3\text{P}(\text{CO})_2\text{Co}$ -Einheiten in  $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})_4\text{Co}_2\text{As}_2$  [2]. Die Verzerrung der Moleküle von VIIIc macht die geringe

TABELLE 5

ABSTÄNDE UND WINKEL IN  $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  (VIIIc)

Abstand	(pm)	Abstand	(pm)	Winkel	( $^\circ$ )
W-As	260(1)	P-O(11)	154(2)	W-As-As'	134.1(1)
As-As'	228(1)	P-O(12)	154(3)	W-As-Co	136.2(1)
As-Co	236(2)	P-O(13)	157(3)	W-As-Co'	154.6(1)
As-Co'	235(1)	C(11)-O(11)	148(4)	Co-As-Co'	66.8(1)
Co-Co'	259(2)	C(12)-O(12)	126(5)	Co-As-As'	60.6(1)
Co-P	215(3)	C(13)-O(13)	132(5)	Co'-As-As'	61.3(1)
W-C(31)	207(3)	C(21)-O(21)	116(3)	As-Co-As'	58.1(1)
W-C(32)	194(3)	C(22)-O(22)	116(4)	As-Co-Co'	56.3(1)
W-C(33)	201(3)	C(31)-O(31)	110(3)	As'-Co-Co'	56.9(1)
W-C(34)	203(3)	C(32)-O(32)	115(4)	As-Co-P	108.0(2)
W-C(35)	197(4)	C(33)-O(33)	115(4)	As'-Co-P	94.1(2)
Co-C(21)	177(2)	C(34)-O(34)	115(3)	Co'-Co-P	150.9(2)
Co-C(22)	173(3)	C(35)-O(35)	121(4)	M-C-O	170-179(3)

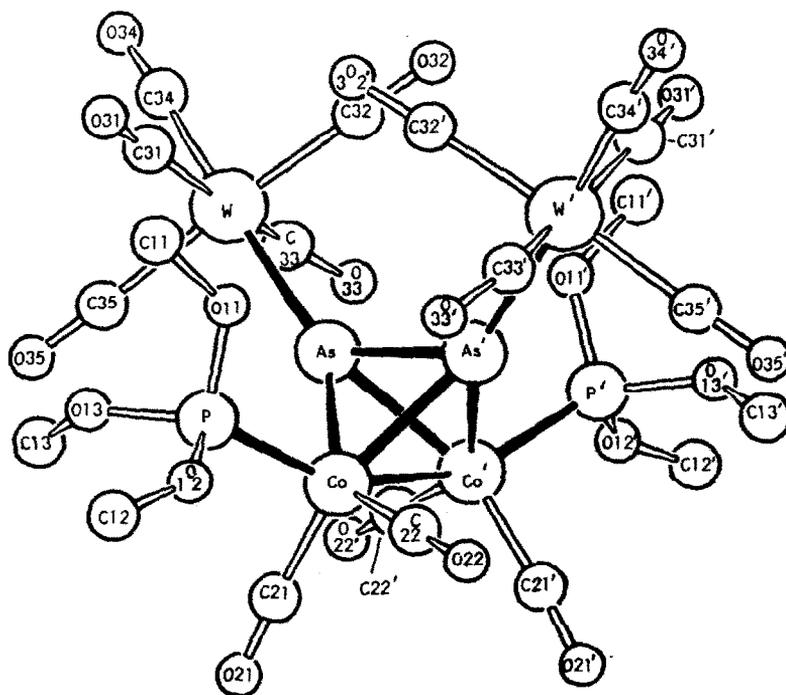


Fig. 1. Molekülstruktur von  $[(\text{CO})_5\text{W}]_2\text{As}_2\text{Co}_2(\text{CO})_4[\text{P}(\text{OMe})_3]_2$  (VIIIc).

thermische Stabilität der Substanz verständlich. Der Stabilitätsgewinn durch die erhöhte Basizität der  $\text{Co}_2\text{As}_2$ -Einheit geht so durch die intramolekulare sterische Hinderung wieder verloren.

Die Bindungslängen im Schweratomgerüst von VIIIc liegen im Erwartungsbereich. Die As-As- und Co-Co-Abstände entsprechen mit 228 und 259 pm recht genau denen in den Mono- und Bis-Triphenylphosphan-Abkömmlingen von I [2]. Die As-Co-Abstände von durchschnittlich 236 pm sind im Vergleich dazu um etwa 4 pm verkürzt. Der As-W-Abstand von 260 pm liegt im unteren Bereich der für diese Bindungslänge bekannten Werte [10,11]. Die M-C- Abstände und M-C-O-Valenzwinkel sind normal für terminale Carbonylliganden.

Die starke elektronische Veränderung, die der  $\text{As}_2\text{Co}_2$ -Komplex durch die Anbringung von Donorliganden und Akzeptor-Metallcarbonylen erfährt, macht sich in der Struktur von VIIIc kaum bemerkbar. Die Varianz von Bindungslängen ist damit auch hier von geringerer Aussagekraft als die Veränderung der IR-Daten. Auch Aussagen über eine bevorzugte Reaktivität von VIIIc sind der Molekülstruktur nicht zu entnehmen. So ist der Vierkernkomplex VIIIc auch strukturchemisch ein einfaches Derivat des Grundkörpers I.

### Experimentelles

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben [12]. Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Charakterisierung aller neuen Komplexe erfolgt gemeinsam in Tab. 6.

*Darstellung der Komplexe II*

Ila: Zu 1.5 g (3.5 mmol) I wurden bei Raumtemp. 30 ml (3.0 mmol) einer 0.1 M THF-Lösung von  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  gegeben. Dann wurde 12 h bei  $-30^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Anschliessend wurden bei Raumtemp. alle flüchtigen Bestandteile i.Hochvak. abkondensiert. Der Rückstand wurde mit  $3 \times 20$  ml Toluol extrahiert, diese Lösung auf 20 ml eingengt und daraus bei  $-30^\circ\text{C}$  Ila kristallisiert. Erneutes Umkristallisieren aus Toluol ergab 120 mg (6%) Ila.

I Ib: Wie Ila aus 1.5 g (3.5 mmol) I und 3.0 mmol  $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$ . Zweimaliges Umkristallisieren aus Hexan ergab 240 mg (12%) nicht ganz analysenreines I Ib.

I Ic: Wie Ila aus 0.7 g (1.6 mmol) I und 2.9 mmol  $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ . Einmaliges Umkristallisieren aus Hexan ergab 310 mg (26%) I Ic.

*Darstellung der Komplexe III-V*

IIIa: 2.74 g (6.29 mmol) I und 3.8 g (50.0 mmol)  $\text{PMe}_3$  in 100 ml Benzol wurden 12 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden die flüchtigen Bestandteile i.Vak. entfernt, der Rückstand in Hexan gelöst und über eine  $4 \times 100$  cm Kieselgel-Säule mit Benzol/Hexan (1/4) chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt I. Aus der zweiten, roten Fraktion kristallisierten nach Einengen i.Vak. bei  $-80^\circ\text{C}$  1.77 g (58%) IIIa.

IIIb: Wie IIIa aus 3.21 g (7.37 mmol) I und 7.34 g (59.2 mmol)  $\text{P}(\text{OMe})_3$ . Ausbeute 3.34 g (85%).

IVa: 1.92 g (4.41 mmol) I und 2.68 g (35.2 mmol)  $\text{PMe}_3$  in 80 ml Benzol wurden 12 h unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung wie bei IIIa und Chromatographie mit Benzol/Hexan (1/1) ergaben aus der dritten, roten Fraktion 2.01 g (86%) IVa.

IVb: Wie IVa aus 3.90 g (8.95 mmol) I und 8.83 g (71.2 mmol)  $\text{P}(\text{OMe})_3$ . Ausbeute 2.32 g (41%).

IVc: 1.04 g (1.96 mmol) IIIb und 0.30 g (3.94 mmol)  $\text{PMe}_3$  in 50 ml Benzol wurden 18 h unter Rückfluss gekocht. Aufarbeitung und Chromatographie wie bei IVa ergaben 0.38 g (33%) IVc.

Va und Vb: 0.90 g (1.43 mmol) IVb und 0.67 g (5.40 mmol)  $\text{P}(\text{OMe})_3$  in 100 ml Benzol wurden unter Rühren bei Raumtemp. im evakuierten Gefäss 7 h mit einem Hg-Hochdruckbrenner von Typ Hanau TQ 150 bestrahlt. Dann wurde i.Vak. zur Trockne eingengt, in Benzol aufgenommen und über eine  $4 \times 100$  cm Kieselgel-Säule chromatographiert. Benzol eluierte als erste Fraktion IVb. Aus der zweiten, roten Fraktion verblieben nach Umkristallisation aus Hexan bei  $-80^\circ\text{C}$  0.08 g (8%) Va. Mit Benzol/THF (20/1) wurde eine dritte, dunkelrote Fraktion eluiert, aus der nach Umkristallisation aus Hexan bei  $-80^\circ\text{C}$  0.67 g (52%) Vb verblieben.

*Darstellung der Komplexe VI-IX*

Es wurde jeweils der feste Ausgangskomplex vorgelegt und mit 3.0 mmol  $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$  (30 ml einer 0.1 M THF-Lösung) versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. entfernt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig (5–25 ml) Toluol gelöst, filtriert und bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallisiert.

VI: Aus 0.67 g (1.38 mmol) IIIa; Ausbeute 0.12 g (8%).

VII: Aus 0.79 g (1.48 mmol) IVa; Ausbeute 0.31 g (18%).

VIIIa: Aus 0.90 g (1.43 mmol) IVb; Ausbeute 0.51 g (35%).

VIIIb: Aus 0.86 g (1.37 mmol) IVb; Ausbeute 0.26 g (17%).

TABELLE 6  
CHARAKTERISIERUNG DER NEUEN KOMPLEXE

Komplex	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysen (Ber. (Gef.) (%))		
				C	H	Co
IIa	schwarz	87	$C_{11}As_2Co_2CrO_{11}$ (627.8)	21.04 (21.60)	O 28.03 (O 27.94)	18.77 (17.91)
IIb	schwarz	72 (Zers.)	$C_{11}As_2Co_2MoO_{11}$ (671.8)	19.67 (19.42)	Mo 14.28 (Mo 13.36)	17.55 (15.81)
IIc	dunkel- braun	77	$C_{11}As_2Co_2O_{11}W$ (759.7)	17.39 (17.56)	O 23.17 (O 23.27)	15.51 (15.36)
IIIa	rot	73	$C_8H_9As_2Co_2O_5P$ (483.8)	19.86 (19.87)	1.87 (1.62)	24.36 (24.74)
IIIb	rot	46	$C_8H_9As_2Co_2O_8P$ (531.8)	18.07 (18.28)	1.71 (1.63)	22.16 (21.85)
IVa	rot	92	$C_{10}H_{18}As_2Co_2O_4P_2$ (531.9)	22.58 (22.53)	3.41 (3.16)	22.16 (22.40)
IVb	rot	59	$C_{10}H_{18}As_2Co_2O_{10}P_2$ (627.9)	19.13 (19.15)	2.89 (2.76)	18.77 (18.54)
IVc	rot	41	$C_{10}H_{18}As_2Co_2O_7P_2$ (579.9)	20.71 (20.98)	3.13 (3.23)	20.33 (20.69)
Va	rot	Öl	$C_{12}H_{27}As_2Co_2O_{12}P_3$ (724.0)	19.91 (20.18)	3.76 (3.86)	16.28 (16.45)
Vb	schwarz	53	$C_{14}H_{36}As_2Co_2O_{14}P_4$ (820.0)	20.51 (20.81)	4.42 (4.54)	14.37 (14.17)
VI	schwarz	97 (Zers.)	$C_{18}H_9As_2Co_2O_{15}PW_2$ (1131.6)	19.10 (19.25)	0.80 (0.85)	10.42 (9.96)
VII	schwarz	130 (Zers.)	$C_{20}H_{18}As_2Co_2O_{14}P_2W_2$ (1179.7)	20.36 (20.34)	1.54 (1.41)	9.99 (10.06)
VIIIa	schwarz	68 (Zers.)	$C_{20}H_{18}As_2Co_2Cr_2O_{20}P_2$ (1012.0)	23.74 (23.84)	1.79 (1.64)	11.65 (11.41)
VIIIb	schwarz	101 (Zers.)	$C_{20}H_{18}As_2Co_2Mo_2O_{20}P_2$ (1099.9)	21.84 (22.02)	1.65 (1.38)	10.72 (10.97)
VIIIc	schwarz	132 (Zers.)	$C_{20}H_{18}As_2Co_2O_{20}P_2W_2$ (1275.7)	18.83 (18.85)	1.42 (1.23)	9.24 (9.43)
IX	schwarz	103 (Zers.)	$C_{22}H_{27}As_2Co_2Cr_2O_{22}P_3$ (1108.1)	23.85 (24.30)	2.46 (2.44)	10.64 (10.77)

VIIIc: Aus 0.90 g (1.43 mmol) IVb; Ausbeute 0.53 g (29%).

IX: Aus 1.00 g (1.38 mmol) Va; Ausbeute 0.11 g (7%).

### Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für die Massenspektren. Das Rechenzentrum der Universität stellte Rechenzeit zur Verfügung.

### Literatur

- 1 A.S. Foust, M.S. Foster und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 5633.
- 2 A.S. Foust, C.F. Campana, J.D. Sinclair und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 18 (1979) 3047.

- 3 A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Markó, G. Bor und G. Natile, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 235.
- 4 G. Varadi, A. Vizi-Orosz, S. Vastag und G. Palyi, *J. Organomet. Chem.*, 108 (1976) 225.
- 5 A Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi und L. Markó, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 105.
- 6 A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 61.
- 7 D. Seyferth, J.S. Merola und R.S. Henderson, *Organometallics*, 1 (1982) 859.
- 8 C.A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 301.
- 9 H. Vahrenkamp und E.J. Wucherer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 680.
- 10 M.G.B. Drew und A.P. Wolters, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 205.
- 11 E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *J. Chem. Res.*, (1977) S 76, M 0818.
- 12 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 71.