

*Journal of Organometallic Chemistry*, 425 (1992) 141–149  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22323

## $[(C_5Me_4R)Co(As_2)]$ -Molekülbausteine \*

Otto J. Scherer \*, Karl Pfeiffer, Gert Heckmann \*\*  
 und Gotthelf Wolmershäuser \*\*

*Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. August 1991)

### Abstract

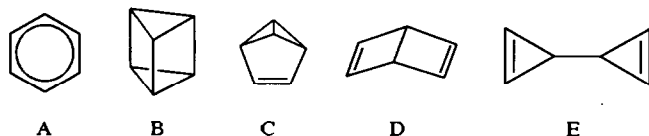
The co-thermolysis of  $[(\eta^5-C_5Me_4R)Co(CO)_2]$  (**1a**: R = Me, **1b**: R = Et) with yellow arsenic,  $As_4$ , affords the binuclear and trinuclear complexes  $[(\eta^5-C_5Me_4R)Co(As_2)]_2$  (**2a**, **2b**),  $[(\eta^5-C_5Me_4R)_2Co_2(As_6)]$  (**3a**, **3b**) and  $[(\eta^5-C_5Me_4R)Co(As_2)]_3$  (**4a**, **4b**). The structure of **2b**, **3a** and **4a** has been elucidated by X-ray crystallography.

### Zusammenfassung

Die Cothermolyse von  $[(\eta^5-C_5Me_4R)Co(CO)_2]$  (**1a**: R = Me, **1b**: R = Et) und gelbem Arsen,  $As_4$ , ergibt die Zwei- und Dreikernkomplexe  $[(\eta^5-C_5Me_4R)Co(As_2)]_2$  (**2a**, **2b**),  $[(\eta^5-C_5Me_4R)_2Co_2(As_6)]$  (**3a**, **3b**) und  $[(\eta^5-C_5Me_4R)Co(As_2)]_3$  (**4a**, **4b**). **2b**, **3a** und **4a** wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

### Einleitung

Von den  $(CH)_6$ -Valenzisomeren A–E (Schema 1) des Benzols [1] konnten bei den dazu iso(valenz)elektronischen  $E_6$ -Liganden ( $E = P, As$ ) die Benzol-Analoga



Schema 1. Valenzisomere des Benzols.

\* Prof. Dr. Hans-Georg Kuball zum 60. Geburtstag gewidmet.

\*\* Röntgenstrukturanalysen.

Tabelle 1

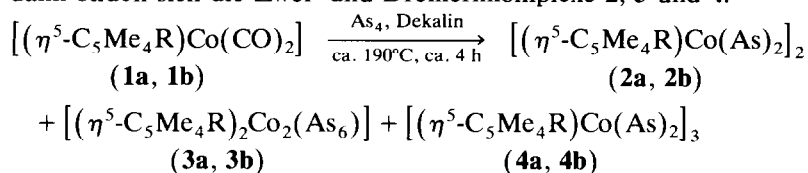
<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Komplexe **2**, **3** und **4** (200 MHz, 293 K, C<sub>7</sub>D<sub>8</sub>, δ in ppm, *J* in Hz)

	<b>2a</b>	<b>2b</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>4a</b>	<b>4b</b>
δ (CH <sub>3</sub> )	1.80 (s,30H)	1.82 (s,12H) 1.79 (s,12H)	1.67 (s,30H) 198 K: 1.74(s,br,15H) 1.64(s,br,15H) Δν <sub>1/2</sub> jeweils 11 Hz T <sub>c</sub> = ca. 204 K	1.71 (s,12H) 1.67 (s,12H)	1.77 (s,45H) 173 K: 1.85(s,br) Δν <sub>1/2</sub> = 5Hz	1.79 (s,18H) 1.74 (s,18H)
δ (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )		2.47(q,4H) 0.82(t,6H) <sup>3</sup> J(HH) = 7.6		2.30(q,4H) 0.79(t,6H) <sup>3</sup> J(HH) = 7.5		2.39(q,6H) 0.95(t,9H) <sup>3</sup> J(HH) = 7.6

cyclo-E<sub>6</sub> [2] (vgl. dazu **A** in Schema 1) sowie das einfach kantengeöffnete P<sub>6</sub>-Benzvalen [3] (vgl. dazu **C** in Schema 1) koordinativ stabilisiert werden.

### Ergebnisse und Diskussion

Thermolysiert man die Dicarboxyl-Cobaltkomplexe **1** mit gelbem Arsen, As<sub>4</sub>, dann bilden sich die Zwei- und Dreikernkomplexe **2**, **3** und **4**.



(**a**: R = Me, **b**: R = Et)

**2a**, **b** bilden grünschwarze, **3a**, **b** und **4a**, **b** braunschwarze Kristalle, die sich in Hexan mässig, Benzol und Toluol mässig bis gut sowie in Dichlormethan gut bis sehr gut lösen, wobei die Lösungen von **3a**, **b** sehr luftempfindlich sind und die von **4a**, **b**—vor allem in Dichlormethan—sich rasch zersetzen.

Exemplarisch durchgeführte temperaturabhängige <sup>1</sup>H-NMR-Messungen (Daten, siehe Tabelle 1) an **3a** und **4a** ergeben nur für **3a** bei < 204 K eine Aufspaltung des C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Singulets in zwei gleich grosse Singulets; bei **4a** findet man selbst bei 173 K nur eine schwache Verbreiterung des C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Singuletsignals (Tabelle 1).

### Röntgenstrukturanalyse [4\*] von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]_2$ (**2b**)

Sie zeigt, dass bei **2b** die beiden Fünfringe sowie die (As<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Einheit eben und parallel angeordnet sind (Fig. 1, Tabelle 2). Während der As1–As2'-Abstand (2.272(1) Å) der kurzen Seite des As<sub>4</sub>-Rechtecks im typischen Bereich [2,5] für μ,η<sup>2:2</sup>-As<sub>2</sub>-Einheiten liegt, findet man für die lange Seite (As1 ··· As2 2.844(1) Å) einen Abstand, der bemerkenswerterweise mit dem des  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Rh}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2$  (**5**), *d*(P ··· P) 2.845(2) Å [6] übereinstimmt; ähnliches gilt für den Co ··· Co'-Abstand von **2b**, der mit 3.187(1) Å nur geringfügig länger als die 3.100(2) Å des Phosphor-Analogons  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)]_2$  (**6**) [7] ist.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

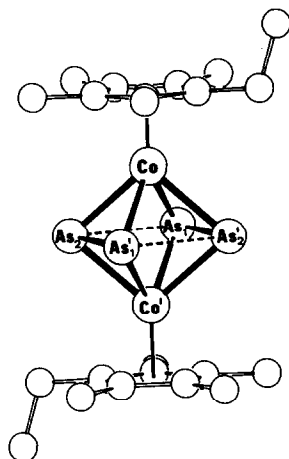


Fig. 1. Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°). Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle, die sich in ihren Abständen und Winkeln nur geringfügig unterscheiden. Molekül (a): As1–As2' 2.272(1), As1...As2 2.844(1), Co–As 1, 2 2.414(1), Co–As1', 2' 2.424(1), Co...Co' 3.187(1), Co–Cp'(Zentrum) 1.69; As2–As1–As2' 90.0(1), As1–As2–As1' 90.0(1), Co–As1–Co' 82.3(1), Co–As2–Co' 82.4(1), As1–Co–As2 72.2(1), As1–Co–As2' 56.3(1), Cp' =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>Et.

Während bei **5** und **6** die beiden P<sub>2</sub>-Einheiten als 4e-Donor (18 Valenzelektronen, VE, pro Metallatom) fungieren, kommt möglicherweise bei **2b** der ebenfalls denkbaren Strukturvariante eines 32 VE-Tripeldecker-Sandwichkomplexes mit rechteckig verzerrtem cyclo-As<sub>4</sub>-Mitteldeck [8] eine grössere Bedeutung zu.

#### Röntgenstrukturanalyse [4\*] von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}_2(\text{As}_6)]$ (**3a**)

Diese weist bei **3a** den As<sub>6</sub>-Liganden als interessantesten Gerüstbaustein aus (Fig. 2, Tabelle 3).

Er entspricht einem As<sub>6</sub>-Dewar-Benzol (vgl. dazu **D** in Schema 1), dessen geöffnete As<sub>2</sub>–As<sub>5</sub>-Kante (As...As 3.547 Å) als 2e-Donor für Co1 fungiert. Zur Erreichung von 18 VE steht diesem Atom das  $\sigma$ -Elektronenpaar der As1–As6-Bindung zur Verfügung. Beim Hexamethyl-Dewar-Benzol findet man für den C–C-„Dachfirst“ einen Abstand von 1.63(1) Å [9]. Co2 erhält 18 VE durch Beanspruchung der vier  $\pi$ -Elektronen des As<sub>6</sub>-Dewar-Benzols. Dies führt insgesamt zu einem kurzen As3–As4-Abstand von 2.332(3) Å und einem deutlich längeren von 2.587(3) Å für As1–As6 (vgl. dazu die Einfachbindungslänge von 2.44 Å im gelben Arsen, As<sub>4</sub>, [10], den berechneten Dreifachbindungsabstand von 2.107 Å für As<sub>2</sub> [11], die lange As–As-Bindung von 2.593(6) Å im Realgar, As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> [12], und den Mittelwert von 2.57 Å für den  $\mu_3, \eta^3$ -As<sub>3</sub>-Liganden im  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ru}]_3\text{Ru}(\eta^3\text{-As}_3)(\mu_3, \eta^3\text{-As}_3)(\mu_3\text{-As}_3)$  [13] sowie die Verlängerung der side-on-kooordinierten  $\sigma$ -Bindung des P<sub>4</sub> von 2.21 auf 2.46 Å im  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{ClRh}(\text{P}_4)$  [14]). Der Mittelwert der restlichen vier As–As-Bindungen im kantengeöffneten As<sub>6</sub>-Dewar-Benzol-Liganden liegt mit 2.40 Å im Erwartungsbereich [2,5]. Beim Übergang vom Hexamethyl (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)- und Dewar-Benzol (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) zum 1,3,5-Triphospha-Dewar-Benzol-Komplex  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})\text{V}(\text{PCBu})_3]$  [15] und schliesslich zum As<sub>6</sub> in **3a** verkleinert sich der Diederwinkel (Dachwinkel) zwischen den beiden Vierringen kontinuierlich von 124.5° [9] und 117° [16] über 104° [15] nach 80° bei **3a**.

Tabelle 2

Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Komplex **2b** ( $U_{\text{eq}}$  = definiert als 1/3 der Spur der orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Matrix)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Co(a)	-1028(1)	10547(1)	707(1)	28(1)
As(1a)	30(1)	8923(1)	1176(1)	46(1)
As(2a)	940(1)	10886(1)	1495(1)	45(1)
C(1a)	-1912(4)	10613(4)	2573(7)	32(3)
C(2a)	-2617(5)	10328(4)	946(8)	38(3)
C(3a)	-2660(5)	11137(4)	-46(8)	41(3)
C(4a)	-1973(5)	11934(4)	993(7)	37(3)
C(5a)	-1511(4)	11609(4)	2592(7)	32(3)
C(6a)	-1714(6)	10020(5)	4037(8)	51(4)
C(7a)	-3247(6)	9365(5)	431(10)	61(4)
C(8a)	-3339(6)	11162(6)	-1814(8)	65(4)
C(9a)	-1811(6)	12964(4)	515(9)	56(4)
C(10a)	-797(5)	12227(5)	4075(8)	46(3)
C(11a)	-1491(6)	12877(6)	5175(9)	70(4)
Co(b)	5683(1)	5924(1)	6174(1)	28(1)
As(1b)	5914(1)	4927(1)	3564(1)	45(1)
As(2b)	4275(1)	5894(1)	3541(1)	45(1)
C(1b)	5835(5)	6902(4)	8437(7)	38(3)
C(2b)	5572(5)	7490(4)	7050(7)	41(3)
C(3b)	6452(5)	7279(4)	6205(7)	39(3)
C(4b)	7235(5)	6548(4)	7025(8)	40(3)
C(5b)	6859(5)	6323(4)	8415(7)	36(3)
C(6b)	5172(6)	6938(6)	9728(8)	62(4)
C(7b)	4592(6)	8254(5)	6652(10)	66(4)
C(8b)	6534(7)	7766(5)	4727(8)	63(4)
C(9b)	8326(5)	6143(6)	6600(11)	69(4)
C(10b)	7479(6)	5650(5)	9716(9)	62(4)
C(11b)	8286(8)	6262(6)	11151(10)	87(5)

### Röntgenstrukturanalyse [4\*] von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{As}_2)]_3$ (**4a**)

Man findet bei **4a** drei  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{As}_2)]$ -Fragmente so angeordnet, dass von den neun Kanten eines Hexaarsaprismans (vgl. dazu **B** in Schema 1), das nach vorläufigen theoretischen Berechnungen [17] das stabilste  $\text{As}_6$ -Isomere darstellt, drei mit 2.289(2) (As5–As6), 2.401(2) (As3–As4) und 2.411(2) Å (As1–As2) kurz, zwei mit 2.726 (As2  $\cdots$  As4) und 2.788 Å (As1  $\cdots$  As3) länger und vier mit 2.984 bis 3.052 Å (Abstände des As1, 2, 3, 4-Rechtecks zu As5, 6) deutlich länger sind.

Während die vier letzteren mit den zwei nichtbindenden Abständen im  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}_2$ -überkappten Gerüstteil von **3a** (Fig. 2, As1  $\cdots$  As3 und As4  $\cdots$  As6) übereinstimmen, sind die beiden langen Seiten des As1, 2, 3, 4-Rechtecks mit  $\bar{d}(\text{As} \cdots \text{As})$  2.76 Å noch um ca. 0.08 Å kürzer als bei **2b** (Fig. 1).

Im Gegensatz zum Cluster  $[\text{Pd}_9\text{As}_8(\text{PPh}_3)_8]$ , bei dem vier annähernd parallele  $\text{As}_2$ -Einheiten einen innenzentrierten  $\text{Pd}_9$ -Kubus schief überdachen [18], liegen bei **4a** zwei parallele (As1, 2 | As3, 4) end- und side-on-koordinierte sowie eine dazu senkrechte (As5, 6), ausschliesslich side-on-koordinierte  $\text{As}_2$ -Einheit(en) vor. Dem Mittelwert der Co–As-Bindungslänge von 2.39 Å in **4a** stehen bei **3a** (Fig. 2)

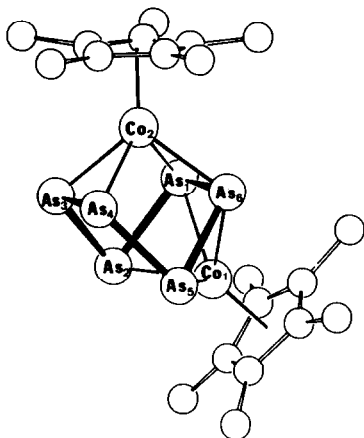


Fig. 2. Struktur von **3a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As1–As2 2.388(3), As2–As3 2.412(3), As3–As4 2.332(3), As4–As5 2.413(3), As5–As6 2.392(3), As6–As1 2.587(3), As1 ⋯ As3 2.996, As4 ⋯ As6 2.999, As2 ⋯ As5 3.547, Co1–As1 2.437(3), Co1–As2 2.365(3), Co1–As5 2.369(3), Co1–As6 2.443(3), Co2–As1 2.399(3), Co2–As3 2.426(4), Co2–As4 2.418(3), Co2–As6 2.392(3), Co1 ⋯ Co2 3.790, Co1–Cp\*(Zentrum) 1.71, Co2–Cp\*(Zentrum) 1.72; As1–As2–As3 77.3(1), As4–As5–As6 77.2(1), As2–As3–As4 104.6(1), As3–As4–As5 104.5(1), As2–As1–As6 101.7(1), As1–As6–As5 101.5(1), Diederwinkel As1, 2, 5, 6|As2, 3, 4, 5 79.7, As1, 3, 4, 6|As1, 2, 5, 6 bzw. As2, 3, 4, 5 50.1|50.3. Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>.

2.405 Å und bei **2b** (Fig. 1) 2.42 Å gegenüber. Die Flächen der annähernd gleichschenkeligen Dreiecke As1, 2, 6|As3, 4, 5 weichen um 9.9° von der Parallelität (die Diederwinkel der drei As-Vierecke enthält Fig. 3), die C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>-Fünfring- und As-Vierringebenen um 1.1° (Co1) und 3.3° (Co2|Co3) ab.

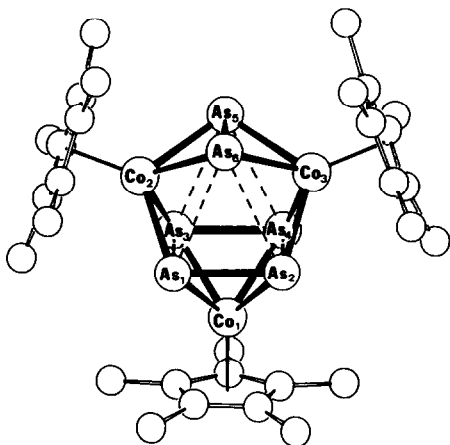


Fig. 3. Struktur von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): As1–As2 2.411(2), As3–As4 2.401(2), As5–As6 2.289(2), As1 ⋯ As3 2.788, As2 ⋯ As4 2.726, As1 ⋯ As6 2.984, As2 ⋯ As6 3.010, As3 ⋯ As5 3.011, As4 ⋯ As5 3.052, Co1–As1 2.386(2), Co1–As2 2.402(2), Co1–As3 2.393(2), Co1–As4 2.400(2), Co2–As1 2.366(2), Co2–As3 2.366(2), Co2–As5 2.415(2), Co2–As6 2.426(2), Co3–As2 2.376(2), Co3–As4 2.374(2), Co3–As5 2.413(2), Co3–As6 2.414(2), Co1–Cp\*(Zentrum) 1.71, Co2–Cp\*(Zentrum) 1.75, Co3–Cp\*(Zentrum) 1.75; As2–As1–As3 89.2(1), As1–As2–As4 90.6(1), As1–As3–As4 89.3(1), As2–As4–As3 90.9(1), Diederwinkel As1, 2, 3, 4|As1, 3, 5, 6 bzw. As2, 4, 5, 6 67.2|65.6, As1, 3, 5, 6|As2, 4, 5, 6 47.2. Cp\* =  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>.

Tabelle 3

Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) mit äquivalenten isotropen bzw. äquivalenten Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Komplex **3a**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Co(1)	2013(1)	538(2)	1180(1)	36(1)
Co(2)	1066(1)	2756(2)	54(1)	41(1)
As(1)	1194(1)	690(2)	206(1)	47(1)
As(2)	1958(1)	473(2)	-143(1)	52(1)
As(3)	1645(1)	2340(2)	-691(1)	58(1)
As(4)	1894(1)	3646(2)	334(1)	53(1)
As(5)	2338(1)	2458(2)	1418(1)	47(1)
As(6)	1470(1)	2137(2)	1345(1)	44(1)
C(1)	2021(9)	-1310(17)	1304(12)	64(14)
C(2)	1831(8)	-762(18)	1875(11)	54(12)
C(3)	2188(8)	30(16)	2337(12)	55(12)
C(4)	2634(8)	-82(16)	2066(11)	47(11)
C(5)	2535(10)	-858(17)	1405(12)	68(14)
C(11)	1745(9)	-2171(17)	700(14)	87(15)
C(12)	1316(10)	-995(22)	2009(15)	100(19)
C(13)	2177(9)	710(19)	3006(11)	74(15)
C(14)	3142(8)	439(18)	2428(13)	81(14)
C(15)	2883(9)	-1327(19)	975(13)	75(16)
C(6)	587(8)	3735(21)	-851(14)	64(14)
C(7)	341(8)	2652(20)	-738(12)	69(14)
C(8)	304(7)	2645(18)	33(12)	53(12)
C(9)	505(7)	3680(19)	438(13)	58(13)
C(10)	676(8)	4340(18)	-140(17)	75(14)
C(16)	679(10)	4143(24)	-1588(15)	102(19)
C(17)	137(9)	1731(20)	-1370(13)	86(16)
C(18)	57(9)	1716(20)	364(14)	79(15)
C(19)	504(9)	4071(25)	1209(14)	107(19)
C(20)	897(9)	5597(19)	27(19)	134(21)
Cl(1)	0	1018(18)	2500	290(11)
Cl(2)	796(11)	2265(23)	3261(15)	249(13)

In **4a**, dessen  $\text{Co}_3\text{As}_6$ -Gerüst formal aus einem dreifach überkappten, stark verzerrten  $\text{As}_6$ Prisma besteht, fungiert jede  $\text{As}_2$ -Einheit als 4e-Donor (ausgezogene Linien in Fig. 3), wodurch jedes Co-Atom der 18 VE-Regel genügt.

#### Massenspektren von **2a**, **3a** und **4a**

Die an den  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -Derivaten exemplarisch durchgeführten Studien sind in Tabelle 5 ausgewertet.

Aus Tabelle 5 lassen sich folgende Trends ableiten:

- Bei **2a** und **4a** ist der Molekülpeak  $M^+$  jeweils am intensivitätsstärksten, dem bei **4a** durch formale  $\text{Cp}^*\text{CoAs}_2$ -Eliminierung der von **2a**<sup>+</sup> mit 87% folgt.
- Beim Dreikernkomplex **4a** werden sukzessive die drei  $\text{Cp}^*$ -Liganden abgespalten; zurück bleibt der "nackte"  $[\text{Co}_3\text{As}_6]^+$ -Cluster als intensivitätsstärkster (10%) Peak dieser Serie.
- Bei allen drei Komplexen beobachtet man die Fragmente  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2\text{As}_3]^+$  (30 VE-Tripeldecke?),  $[\text{Cp}^*\text{Co}_2\text{As}_4]^+$ ,  $[\text{Co}_2\text{As}_4]^+$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Co}_2\text{As}_2]^+$ ,  $[\text{Cp}^*\text{CoAs}_2]^+$ ,  $[\text{Cp}_2^*\text{Co}]^+$  sowie  $[\text{As}_4]^+$ .

Tabelle 4

Lageparameter der Atome ( $\times 10^4$ ) mit äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) von Komplex **4a**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Co(1)	-493(1)	2092(1)	8933(1)	30(1)
Co(2)	2757(1)	2312(1)	9505(1)	27(1)
Co(3)	1662(1)	904(1)	7942(1)	28(1)
As(1)	1090(1)	1562(1)	9737(1)	33(1)
As(2)	368(1)	687(1)	8740(1)	34(1)
As(3)	1130(1)	3042(1)	8894(1)	32(1)
As(4)	402(1)	2139(1)	7921(1)	32(1)
As(5)	3018(1)	2069(1)	8331(1)	39(1)
As(6)	2955(1)	853(1)	9019(1)	37(1)
C(1)	-1858(13)	2962(12)	8699(10)	60(11)
C(2)	-1519(12)	2995(12)	9385(10)	62(11)
C(3)	-1630(12)	2118(15)	9627(8)	65(11)
C(4)	-2106(13)	1577(11)	9066(10)	60(11)
C(5)	-2220(11)	2111(14)	8482(8)	60(10)
C(6)	-1861(17)	3800(15)	8242(14)	144(20)
C(7)	-1141(17)	3824(14)	9826(12)	122(17)
C(8)	-1438(15)	1799(18)	10382(9)	123(17)
C(9)	-2460(16)	621(12)	9109(14)	139(19)
C(10)	-2741(13)	1859(19)	7758(10)	135(18)
C(11)	3500(11)	2300(9)	10547(6)	39(8)
C(12)	2958(11)	3135(10)	10376(7)	42(8)
C(13)	3536(11)	3527(9)	9855(7)	41(8)
C(14)	4419(10)	2922(9)	9729(6)	38(8)
C(15)	4415(11)	2186(10)	10158(6)	43(8)
C(16)	3228(14)	1680(11)	11120(7)	64(10)
C(17)	1995(12)	3579(10)	10685(7)	55(9)
C(18)	3308(13)	4446(9)	9553(8)	57(9)
C(19)	5276(11)	3131(11)	9255(8)	61(10)
C(20)	5254(12)	1399(10)	10197(8)	65(10)
C(21)	2428(15)	-262(9)	7569(7)	51(9)
C(22)	1224(14)	-362(10)	7508(8)	52(9)
C(23)	719(11)	318(8)	7070(7)	35(7)
C(24)	1612(12)	851(9)	6877(6)	38(8)
C(25)	2709(13)	473(10)	7191(7)	52(9)
C(26)	3383(18)	-821(12)	7951(8)	106(14)
C(27)	633(17)	-1126(9)	7779(9)	83(12)
C(28)	-582(12)	410(11)	6814(8)	66(11)
C(29)	1407(16)	1636(10)	6365(8)	72(11)
C(30)	3880(13)	823(14)	7070(10)	92(13)

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in getrockneten Lösungsmitteln unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Zwei- und Dreikernkomplexe **2**, **3** und **4**. **2a**, **3a**, **4a** [**2b**, **3b**, **4b**]: Zu 1.34 g (5.36 mmol) **1a** [1.15 g (4.35 mmol) **1b**] werden 150 ml einer frisch hergestellten, heißen Lösung von gelbem Arsen,  $\text{As}_4$ , in Dekalin (ca. 20 mg  $\text{As}_4$ /ml) pipettiert und sofort ca. 4 h unter Rückfluss gerührt. Die braune Reaktionslösung (Arsenspiegel

Tabelle 5

Ausgewählte EI-MS-Daten der Komplexe **2a**, **3a** und **4a** (%) (70 eV, 140°C **2a**, 300°C **3a**, 360°C **4a**), Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>

[Fragment] <sup>+</sup>	<i>m/z</i>	Cp <sub>2</sub> *Co <sub>2</sub> As <sub>4</sub> ( <b>2a</b> )	Cp <sub>2</sub> *Co <sub>2</sub> As <sub>6</sub> ( <b>3a</b> )	Cp <sub>3</sub> *Co <sub>3</sub> As <sub>6</sub> ( <b>4a</b> )
Cp <sub>3</sub> *Co <sub>3</sub> As <sub>6</sub>	1032			100
Cp <sub>2</sub> *Co <sub>3</sub> As <sub>6</sub>	897			6
Cp <sub>2</sub> *Co <sub>2</sub> As <sub>6</sub>	838		14	
Cp*Co <sub>3</sub> As <sub>6</sub>	762			3
Cp <sub>2</sub> *Co <sub>2</sub> As <sub>4</sub>	688	100	100	87
Co <sub>3</sub> As <sub>6</sub>	627			10
Cp <sub>2</sub> *Co <sub>2</sub> As <sub>3</sub>	613	9	8	30
Cp*Co <sub>2</sub> As <sub>4</sub>	553	5	2	4
Cp <sub>2</sub> *Co <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	538	3	2	
(Cp <sub>3</sub> *Co <sub>3</sub> As <sub>6</sub> )/2	516			34 M <sup>2+</sup>
Cp*CoAs <sub>4</sub>	494		2	
Cp*CoAs <sub>3</sub>	419		3 M <sup>+</sup> /2 oder M <sup>2+</sup>	
Co <sub>2</sub> As <sub>4</sub>	418	2	2	2
Cp*Co <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	403	5	1	5
Cp*CoAs <sub>2</sub>	344	13 M <sup>2+</sup> sowie M <sup>+</sup> /2	12	9
Cp <sub>2</sub> *Co	329	6	2	3
As <sub>4</sub>	300	3	9	13
Cp*CoAs	269	4	1	
As <sub>2</sub>	150		1	
Cp*	135		9	5

an der Glaswand) wird mit ca. 2 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (basisch, Aktivitätsstufe II) versetzt und unter Erwärmen im Ölpumpenvakuum zur Rieselfähigkeit getrocknet. Säulenchromatographisch (Säule: 25 × 2.5 cm, bepackt mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Petrolether) eluiert man mit Petrolether/Toluol (4/1) zunächst als dunkelgrüne Fraktion 108 mg (6%) **2a** [33 mg (2%) **2b**], dann 495 mg (27%) **4a** [243 mg (16%) **4b**] als kastanienbraune Fraktion. Ein 1:1-Gemisch eluiert **3a**, **b** als dunkelbraune Fraktion. Ausb. 383 mg (17%) **3a** [216 mg (11%) **3b**]. Eine Zwischenfraktion enthält geringe Mengen der Gemische **3a**, **b** und **4a**, **b**. **2a**, **b** ergibt bei der Umkristallisation aus n-Hexan (ca. -30°C) grünschwärze Kristalle (**2a** dünne Nadeln, **2b** Quader). **4a**, **b** wird aus siedendem Benzol, **3a**, **b** aus Dichlormethan als braun-schwarze Kristalle erhalten (**3a**, **4a** Rauten, **3b**, **4b** Quader). **2a**: Gef.: C, 33.80; H, 4.23; C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>As<sub>4</sub>Co<sub>2</sub> (688.0) ber.: C, 34.92; H, 4.39%. **2b**: Gef.: C, 37.08; H, 4.85; C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>As<sub>4</sub>Co<sub>2</sub> (716.1) ber.: C, 36.90; H, 4.79%. **3a**: Gef.: C, 27.83; H, 3.59; C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>As<sub>6</sub>Co<sub>2</sub> · 1/2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (880.3) ber.: C, 27.97; H, 3.55%. **3b**: Gef.: C, 30.57; H, 4.02; C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>As<sub>6</sub>Co<sub>2</sub> (865.9) ber.: C, 30.52; H, 3.96%. **4a**: Gef.: C, 34.94; H, 4.49; C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>As<sub>6</sub>Co<sub>3</sub> (1032.0) ber.: C, 34.92; H, 4.39%. **4b**: Gef.: C, 36.18; H, 4.73; C<sub>33</sub>H<sub>51</sub>As<sub>6</sub>Co<sub>3</sub> (1074.1) ber.: C, 36.90; H, 4.79%.

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit mit Sachmitteln.



## Literatur und Bemerkungen

- 1 Siehe beispielsweise: Y. Kobayashi und I. Kumadaki, *Top. Curr. Chem.*, 123 (1984) 103.
- 2 Neueste Übersicht: O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1104.
- 3 O.J. Scherer, B. Werner, G. Heckmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 562; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 553.
- 4 (a) **2b**,  $P\bar{1}$ ,  $a$  12.336(1),  $b$  13.060(1),  $c$  8.280(1) Å;  $\alpha$  98.65(1),  $\beta$  104.61(1),  $\gamma$  84.63(1)°;  $Z = 2$ ; 4393 unabhängige Reflexe (Mo- $K_\alpha$ :  $1.5^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$ ), davon 3592 beobachtet mit  $I \geq 2\sigma(I)$ ; 289 Parameter;  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.040$  [4d]; (b) **3a**, enthält 1/2 Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $C2_c$ ,  $a$  27.624(4),  $b$  11.463(1),  $c$  18.177(2) Å;  $\beta$  106.99(1)°;  $Z = 8$ ; 3933 unabhängige Reflexe (Mo- $K_\alpha$ :  $1.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ ), davon 2219 beobachtet; 259 Parameter;  $R = 0.059$ ,  $R_w = 0.061$  [4d]; (c) **4a**,  $P2_1/n$ ,  $a$  11.735(1),  $b$  15.071(1),  $c$  19.757(2) Å;  $\beta = 98.96(1)^\circ$ ;  $Z = 4$ ; 5326 unabhängige Reflexe (Mo- $K_\alpha$ :  $1.5^\circ \leq \theta \leq 26^\circ$ ), davon 3514 beobachtet; 352 Parameter;  $R = 0.050$ ,  $R_w = 0.050$  [4d]; (d) Lösung und Verfeinerung der Strukturen mit den Programmsystemen SHELX-76, SHELXS-86. 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-55745, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 5 A.-J. Di Maio und A.L. Rheingold, *Chem. Rev.*, 90 (1990) 169.
- 6 O.J. Scherer, M. Swarowsky und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 405.
- 7 A. Bjarnason, R.E. Des Enfants II, M.E. Barr und L.F. Dahl, *Organometallics*, 9 (1990) 657.
- 8 Theoretische Studien: D. Jemmis und A.C. Reddy, *Organometallics*, 7 (1988) 1561; W. Tremel, R. Hoffmann und M. Kertesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2030.
- 9 M.J. Cardillo und S.H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2399.
- 10 L.R. Maxwell, S.B. Hendricks und V.M. Mosley, *J. Chem. Phys.*, 3 (1935) 699.
- 11 G.E. Scuseria, *J. Chem. Phys.*, 92 (1990) 6722.
- 12 E.J. Porter und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1347.
- 13 O.J. Scherer, C. Blath, G. Heckmann und G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) C15.
- 14 A.P. Ginsberg, W.E. Lindsell, K.J. McCullough und C.R. Sprinkle, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 403.
- 15 R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger und M. Regitz, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 908, sowie C. Krüger, persönliche Mitteilung.
- 16 E.A. McNeill und F.R. Scholer, *J. Mol. Struct.*, 31 (1976) 65.
- 17 R.O. Jones und D. Hohl, *J. Chem. Phys.*, 91 (1990) 6710.
- 18 D. Fenske und C. Persau, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 593 (1991) 61.