

μ_3 -P- UND μ_3 -As-VERBRÜCKTE CLUSTER ALS LIGANDEN

HEINRICH LANG, GOTTFRIED HUTTNER*, BEATE SIGWARTH, IBRAHIM JIBRIL,
 LASZLO ZSOLNAI und OLLI ORAMA

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie der Universität Konstanz,
 Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 14. Oktober 1985)

Summary

The trihalophosphane complexes $L_nM-PHal_3$ ($L_nM = Cp(CO)_2Mn$, $(CO)_5Cr$, $(CO)_5W$; Hal = Cl, Br), upon treatment with $Co_2(CO)_8$, mainly yield clusters of the type $Co_3(CO)_9(\mu_4-P)ML_n$ with the $(\mu_3-P)Co_3(CO)_9$ unit acting as ligand. The analogous arsenic compound $Co_3(CO)_9(\mu_4-As)Cr(CO)_5$ is obtained from the arsinidene complex $[(CO)_5Cr]_2As-Cl$ with $NaCo(CO)_4$. In addition to the syntheses and reactions of these clusters several reactions leading to clusters with μ_4-P -, μ_4-As -, μ_4-PR - and μ_2-PR_2 groups by reductive dehalogenation of coordinated halophosphanes are reported. The different types of compounds are documented by six X-ray-structure analyses.

Zusammenfassung

Trihalogenphosphankomplexe $L_nM-PHal_3$ ($L_nM = Cp(CO)_2Mn$, $(CO)_5Cr$, $(CO)_5W$; Hal = Cl, Br) reagieren mit $Co_2(CO)_8$ vorwiegend zu Verbindungen vom Typ $Co_3(CO)_9(\mu_4-P)ML_n$ in denen die $(\mu_3-P)Co_3(CO)_9$ -Einheit als Ligand wirkt. Der analoge Arsencluster $Co_3(CO)_9(\mu_4-As)Cr(CO)_5$ lässt sich aus dem Arsiniden-Komplex $[(CO)_5Cr]_2As-Cl$ und $NaCo(CO)_4$ erhalten. Neben Synthesen und Reaktionen dieser Cluster werden weitere Umsetzungen beschrieben, die durch reduktive Enthalogenisierung komplexgebundener Halogenphosphane den Aufbau von Komplexen mit μ_4-P -, μ_4-As -, μ_4-PR - und μ_2-PR_2 -Gruppen erlauben. Die verschiedenen Verbindungstypen werden durch sechs Röntgenstrukturanalysen belegt.

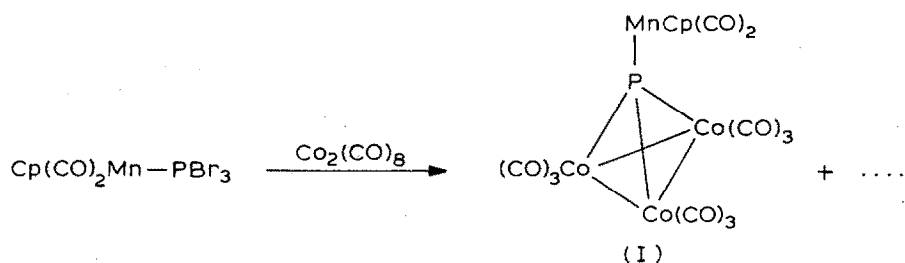
Einleitung

Trihalogenphosphankomplexe $L_nM-PHal_3$ ($L_nM = Cp(CO)_2Mn$, $(CO)_5Cr$, $(CO)_5W$; Hal = Cl, Br) lassen sich mit $NaCo(CO)_4$ zu Phosphiniden-, $(L_nM)_2P-Hal$, und Diphosphor-Komplexen, $Co_2(CO)_6P_2(L_nM)_2$, enthalogenieren [1]. Beim Versuch diese Reaktionsweise auf $Co_2(CO)_8$ als Enthalogenisierungsmittel auszudehnen, entstehen vorwiegend Verbindungen vom Typ $Co_3(CO)_9(\mu_4-P)ML_n$. Dass bei

diesen Reaktionen jedoch intermediär Phosphinidenkomplexe gebildet werden [1], wird durch die Beobachtung nahegelegt, dass der Arsinidenkomplex $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As-Cl}$ mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ zu $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-As})\text{Cr}(\text{CO})_5$ reagiert. Im folgenden wird über Reaktionen berichtet, die auf den angedeuteten Reaktionswegen zu Clustern mit $\mu_4\text{-P}$, $\mu_4\text{-As}$, $\mu_4\text{-PR}$ und $\mu_2\text{-PR}_2$ führen. Die Reaktivität von $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-P})\text{MnCp}(\text{CO})_2$ gegenüber 2-Elektronenliganden L ($\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{P}(\text{OR})_3$) wird zusätzlich beschrieben.

Zur Synthese von $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-P})\text{MnCp}(\text{CO})_2$ (I) und seiner Substitutionsderivate II–IV

Während die Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{M-PHal}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}$, W ; $\text{Hal} = \text{Cl}$, Br) mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ zu den Diphosphorkomplexen $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{P}_2[\text{M}(\text{CO})_5]_2$ führt [1], tritt bei der Umsetzung derselben Edukte mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ vorwiegend Zersetzung ein; als Hauptprodukt wird dabei $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ erhalten. Dasselbe negative Resultat erhält man mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn-PCl}_3$ als Edukt. Erfolgreicher verlaufen Umsetzungen mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn-PBr}_3$: Sie führen zu $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-P})\text{MnCp}(\text{CO})_2$, einem Derivat des aus den Arbeiten von Markó und anderen schon lange bekannten Clusters $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P})$ [2,3].



Wie schon der Vergleich der Reaktivität von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn-PCl}_3$ (s.o.) und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn-PBr}_3$ gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zeigt, wird die Selektivität dieser Umsetzung bereits durch relative kleine Änderungen empfindlich beeinflusst. Dem entspricht auch die Beobachtung, dass mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn-PBr}_3$ als Edukt die Ausbeuten an I in THF als Solvens besser sind als in dem nicht-kordinierenden Lösungsmittel Toluol, in dem $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ als Nebenprodukt in nennenswerter Menge entsteht. Der günstige Einfluss von THF auf das Reaktionsverhalten könnte, wie in ähnlichen Fällen, durch die Stabilisierung eines am Phosphor koordinativ ungesättigten Intermediats vom Typ $(\text{L}_n\text{M})_2\text{P-Br}$ erklärt werden [1].

Die Identität von I wurde mit den üblichen Methoden sowie durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (Fig. 1; Tab. 6, exp. Teil).

Der kurze Mangan-Phosphor-Abstand von 214,4 pm weist den Cluster $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P})$ als einen guten Liganden aus. Das Donor-Akzeptor-Verhältnis dieses Liganden kann dabei von demjenigen von PR_3 nicht sehr verschieden sein, da die $\nu(\text{CO})$ -IR-Absorptionen des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragments in dem für $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn-PR}_3$ typischen Bereich auftreten (Tab. 2, exp. Teil) [5].

Die sehr guten Ligandeneigenschaften von $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P})$ sind schon dadurch dokumentiert, dass, wie Markó et al. gezeigt haben, der Cluster spontan trimerisiert, indem jede der drei $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P})$ -Baugruppen als Trimere mit der Nachbareinheit eine koordinative Bindung über den μ_3 -Brückenphosphor aufbaut [2,6]. Die guten

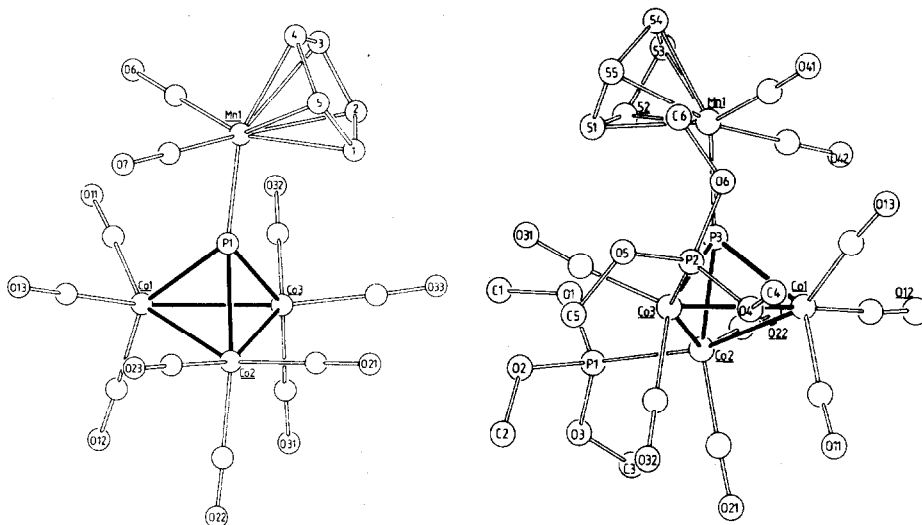
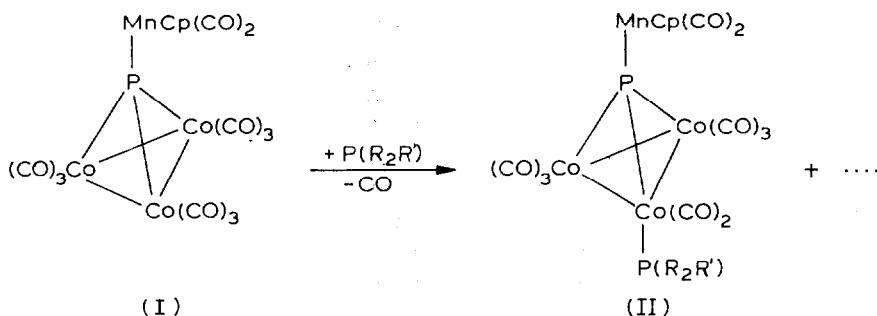


Fig. 1. Die Struktur von I (links) und seinem Substitutionsprodukt IIIa ((rechts) im Kristall [4], (Tab. 6, exp. Teil).

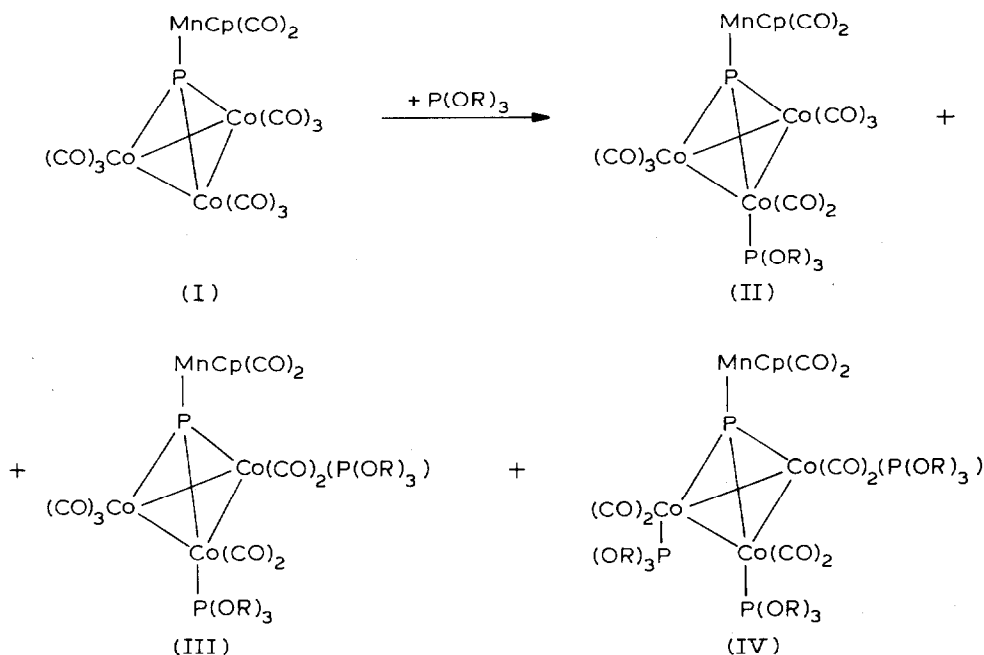
Ligandeneigenschaften von $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P})$ lassen sich zum Teil als Folge der vergleichsweise schwachen Cobalt-Phosphor-Bindung interpretieren [7].

Der relativen Festigkeit der Mangan-Phosphor-Bindung in I entspricht auch das Ergebnis der Umsetzung von I mit Phosphanen bzw. Phosphiten. Mit einer breiten Palette von Phosphanen und Phosphiten reagiert I unter Substitution von cobaltständigen Carbonylgruppen. Ob Mono- (II), Di- (III) oder Tri- (IV) Substitution stattfindet, hängt bei thermischer Reaktionsführung von den Ligandeneigenschaften der Phosphane bzw. Phosphite ab. Mit Trialkyl- bzw. Triarylphosphanen reagiert I auch bei einem Überschuss dieser Liganden nur zum Monosubstitutionsprodukt II.



- (IIa : $\text{R} = \text{R}' = {}^n\text{C}_4\text{H}_9$;
 IIb : $\text{R} = \text{R}' = {}^o\text{C}_6\text{H}_{11}$;
 IIc : $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$;
 IId : $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$;
 IIe : $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

Mit Trialkyl- oder Triarylphosphiten wird stets die begleitende Bildung der disubstituierten (III) und der trisubstituierten (IV) Derivate beobachtet.



(II f: R = C_3H_7 ;

IIIa: R = CH_3 ;

IIIb: R = C_3H_7 ;

IIIc: R = C_6H_5 ;

IVa: R = CH_3 ;

IVb: R = C_6H_5 .)

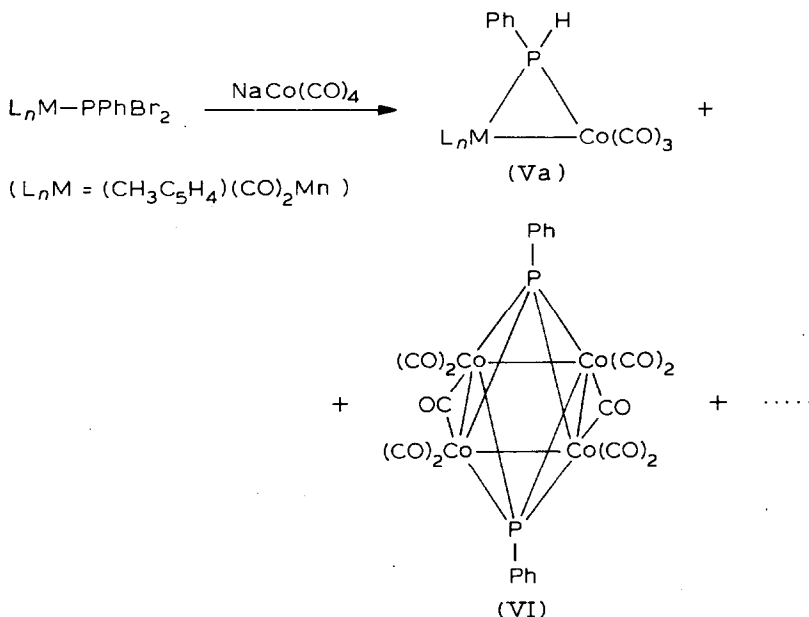
Die besseren Ligandeneigenschaften von Phosphit gegenüber Phosphan werden zusätzlich dadurch dokumentiert, dass der einfach phosphansubstituierte Komplex IIc mit Phosphit unter Abspaltung von $\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$ und CO die zweifach- und dreifach-substituierten Komplexe IIIa, IIIb und IVa ergibt. Die beobachtete Reaktivitätsabfolge entspricht recht gut der einer primär sterischen Argumentationsweise [8].

Als Substitutionsweg für die Umwandlung von I in II, III und IV kann man zwei Alternativen diskutieren: Neben dem "klassischen Reaktionsweg", bei dem die Substitution durch den dissoziativen Schritt — Abspaltung einer Carbonylgruppe — eingeleitet wird, sind in neuerer Zeit Substitutionsreaktionen an Clustern nachgewiesen worden, welche eindeutig über die primäre Öffnung einer Metall-Metall-Bindung laufen [9,10]. Wir haben nicht versucht diese zweite Reaktionshypothese auch für den Fall der Reaktion $\text{I} \rightarrow \text{II, III, IV}$ zu bestätigen; ein Hinweis auf die Richtigkeit dieser Hypothese könnte man allerdings in den ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe I–IV sehen: Das Signal des μ_4 -Brückenphosphors beobachtet man in dem für solche Phosphorcluster charakteristischen Bereich um 370 ppm [9,11,12]. Das Signal ist jedoch aussergewöhnlich breit. Dass diese ungewöhnlichen Lin-

ienbreiten, die auch beim Abkühlen bis -10°C erhalten bleiben, nicht auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen sind, zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in denen stets ein scharfes Signal für die Cyclopentadienyl-Wasserstoffe gefunden wird. Dies lässt ebenso wie die Beobachtung, dass in den Substitutionsprodukten II–IV nicht nur das Signal des μ_4 -Phosphors, sondern auch die Signale für die Phosphan- bzw. Phosphitliganden ungewöhnlich breit sind, darauf schließen, dass die Komplexe I–IV dynamische Systeme darstellen. Der dynamische Prozess könnte der reversiblen Öffnung einer Metall–Metall-Bindung entsprechen; Substitution wäre dann ein Prozess der durch die Addition eines 2-Elektronenliganden an ein kantengeöffnetes Valenztautomer des jeweiligen Ausgangsclusters eingeleitet würde [9,10].

Enthalogenierung von Halogenphosphankomplexen durch NaCo(CO)_4

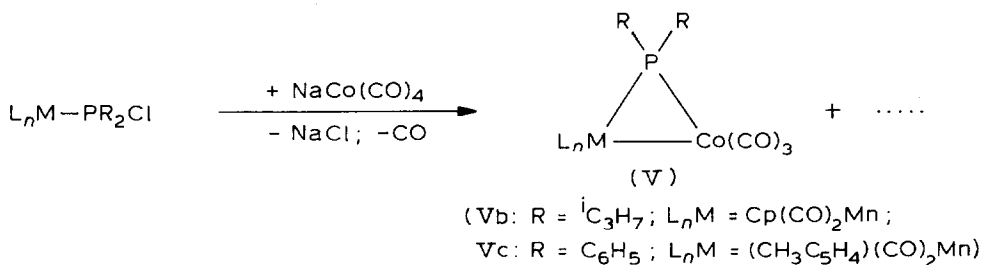
NaCo(CO)_4 hatte sich als ein wirksames Enthalogenierungsmittel für die Umwandlung von Trihalogenphosphankomplexen in Diphosphorkomplexe erwiesen [1]. Das Auftreten von Phosphinidenzwischenstufen wie $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P-Br}$ bei solchen Reaktionen [1] liesse erwarten, dass Komplexe des Typs $\text{L}_n\text{M-PHal}_2\text{R}$ unter ähnlichen Bedingungen zu Phosphinidenkomplexen $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{P-R}$ enthalogeniert werden würden. Dementsprechend wurde $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn-PBr}_2\text{Ph}$ mit NaCo(CO)_4 umgesetzt. Entgegen der Erwartung wurde jedoch nicht der Phosphinidenkomplex $[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{P-C}_6\text{H}_5$ erhalten; stattdessen bilden sich die Produkte V und VI.



VI entsteht als eine von Dahl [13] zuerst charakterisierte Verbindung als stabiles Endprodukt nicht ganz unerwartet. Bemerkenswert ist jedoch die Bildung von Va in der der PPhBr_2 -Ligand des Edukts in eine $\mu_2\text{-P(H)(Ph)}$ -Gruppe umgewandelt ist. Die Bildung von Va erfolgt in THF oder Toluol als Lösungsmittel und es erscheint wahrscheinlich, dass ähnlich wie bei der Bildung von $\text{L}_n\text{M-P(H)-Fe(CO)}_4\text{-Fe(CO)}_4$

aus $L_nM-Phal_3$ und $Fe_2(CO)_9$ nachgewiesen, der phosphorständige Wasserstoff aus dem Solvens stammt [14].

Um die Identität von Va zu beweisen, wurden die vom Typ her aus den zahlreichen Arbeiten von Vahrenkamp her bekannten Verbindungen [15] $(CH_3C_5H_4)(CO)_2Mn-(\mu_2-PR_2)-Co(CO)_3$ auf einem anderen Reaktionsweg aus $(CH_3C_5H_4)(CO)_2Mn-PR_2Cl$ und $NaCo(CO)_4$ dargestellt.



Die Verbindungen Vb, c gleichen in ihren spektroskopischen Daten (^{31}P -NMR, $\nu(CO)$ -IR; Tab. 3, exp. Teil) der Verbindung Va weitgehend. Dass in Va ein phosphorständiger Wasserstoff vorliegt, wird sowohl durch eine $\nu(PH)$ -Absorption bei 2307 cm^{-1} wie auch durch die im 1H -NMR-Spektrum wie im ^{31}P -NMR-Spektrum von Va belegte PH-Kopplung von 353 Hz bestätigt.

Die endgültige Sicherung des Baus von Va erfolgte durch eine Röntgenstrukturanalyse (Fig. 2; Tab. 6, exp. Teil).

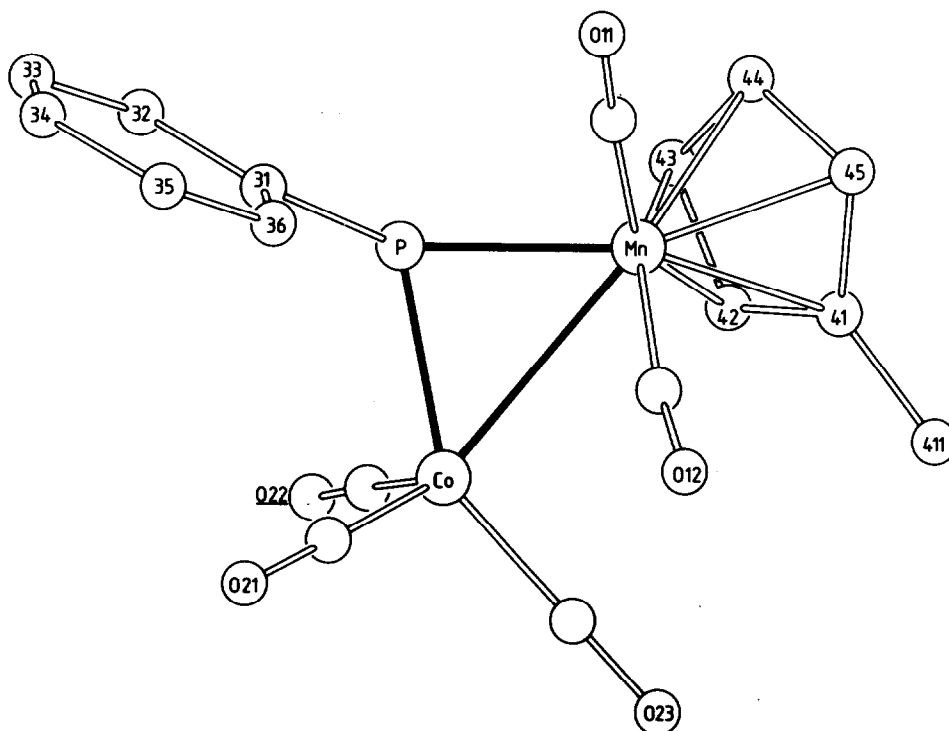
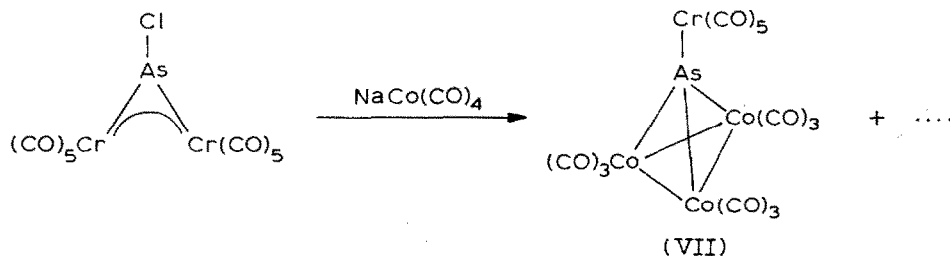


Fig. 2. Die Struktur von Va im Kristall [4] (Tab. 6, exp. Teil).

Enthalogenierung des Arsinidenkomplexes $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As-Cl}$ durch $\text{NaCo}(\text{CO})_4$

Die Reaktion von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{P-Br}$ mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ hatte zu einem P_2 -Komplex mit side-on und end-on koordinierten Metallcarbonyl-Einheiten geführt [1]. Da zudem aus Arsinidenkomplexen Moleküle mit verschiedenartig koordinierten As_2 -Einheiten erhalten werden [16], untersuchten wir die Reaktivität von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As-Cl}$ mit $\text{NaCo}(\text{CO})_4$. Statt der erwarteten Derivate eines side-on an $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ koordinierten Diarsens erhielten wir jedoch die Verbindung VII.



VII ist mit dem von Markó beschriebenen Komplex $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_4\text{-As})\text{Cr}(\text{CO})_5$

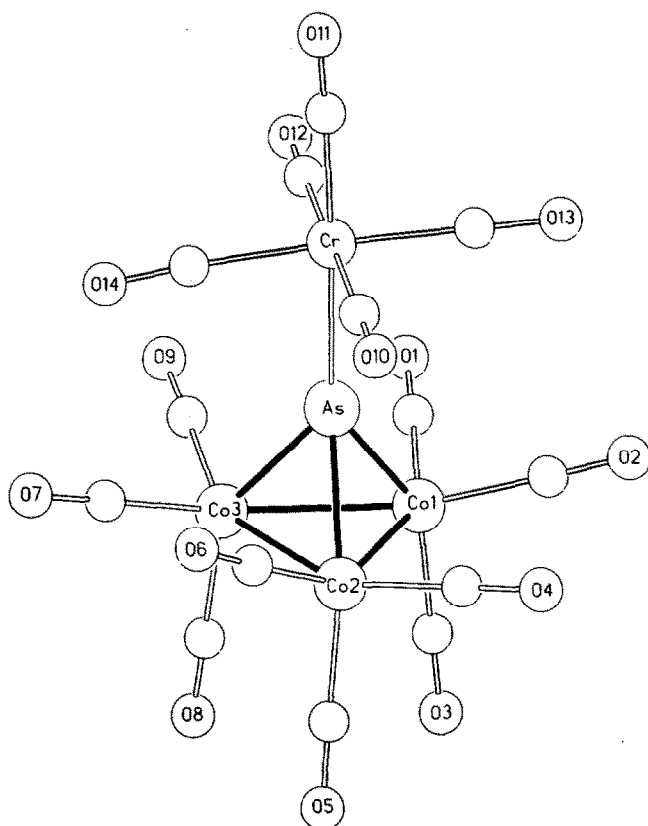


Fig. 3. Die Struktur von VII im Kristall [4] (Tab. 6, exp. Teil).

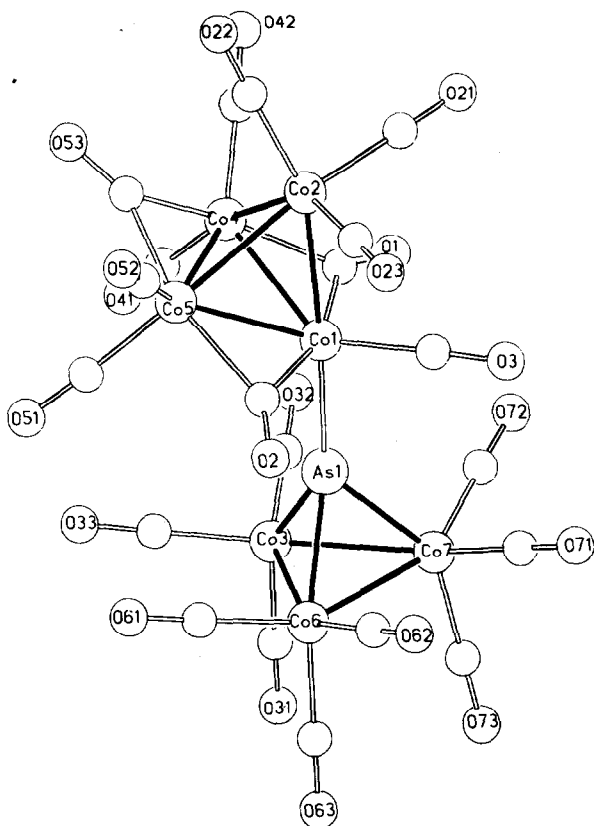
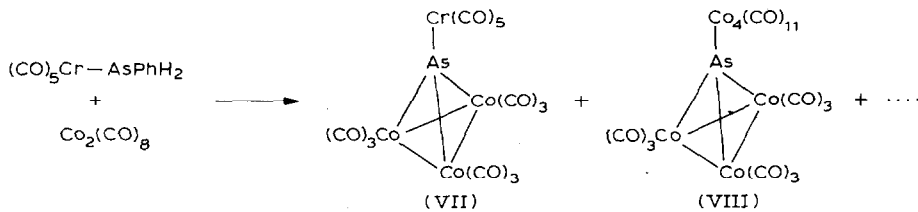


Fig. 4. Die Struktur von VIII im Kristall [4] (Tab. 6, exp. Teil).

identisch [6,17]. Die Röntgenstrukturanalyse von VII belegt die von Markó aus spektroskopischen Daten abgeleitete Formulierung. Das $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-As})$ -System bildet sich offenbar besonders leicht. So wird VII auch aus $(\text{CO})_5\text{Cr-AsPhH}_2$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erhalten.



Neben VII entsteht hierbei als weiteres $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-As})$ -Derivat die Verbindung VIII, in der das nucleophile $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-As})$ eine Carbonylgruppe des tetraedrischen Clusters $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ substituiert hat. Auch für diese Verbindung liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor (Fig. 4; Tab. 6, exp. Teil).

Da nach diesen Ergebnissen $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-As})$ ein so bevorzugtes Reaktionsprodukt zu sein schien, wurde versucht, seine Bildung durch besonders schonende Reaktionsbedingungen zu vermeiden. Die Umsetzung von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As-Cl}$ (s.o.)

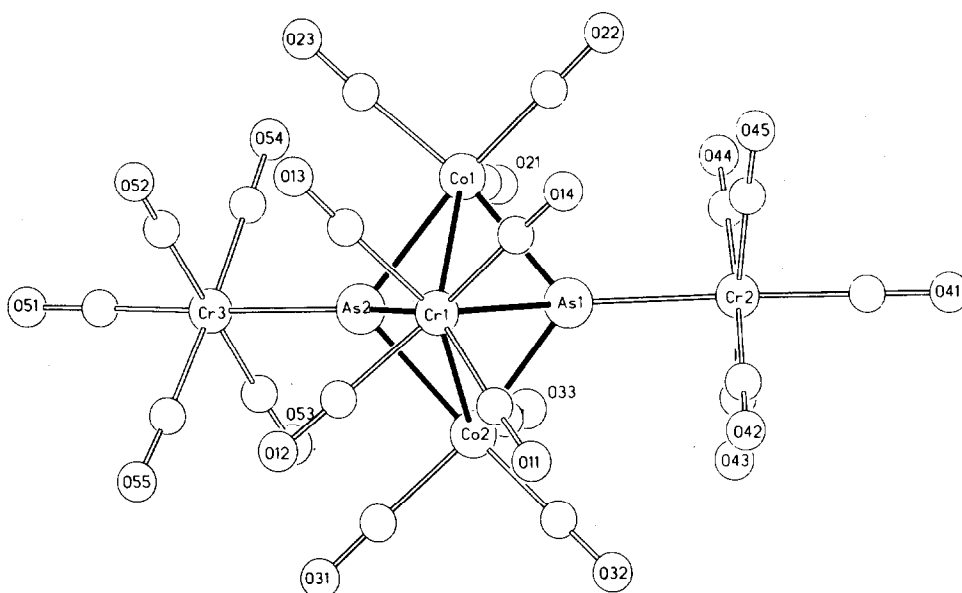
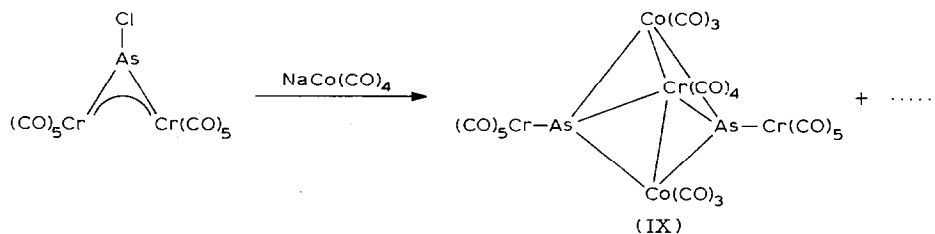


Fig. 5. Die Struktur von IX im Kristall [4] (Tab. 6, exp. Teil).

wurde daher unter milden Bedingungen mit nur einem Moläquivalent $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ wiederholt. Bei dieser Reaktionsführung bildet sich der Cluster IX.



In ihm ist nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Fig. 5; Tab. 6, exp. Teil) die Bindungsbeziehung Cr–As–Cr des Edukts noch partiell erhalten. Die Gerüststruktur des zentralen Teils von IX kann als idealisiert quadratisch pyramidal beschrieben werden: Zwei Arsenatome und zwei Cobaltzentren der $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppen bilden alternierend die Basisfläche über der in apicalen Positionen das Chromatom einer $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Einheit gebunden ist (Fig. 5). Jedes der Arsenatome des Clusters ist zusätzlich an eine $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Einheit koordiniert. Bemerkenswert an IX ist, dass eine Chromcarbonyleinheit Bestandteil eines Clusters ist, da bisher nur sehr wenige Cluster mit einer solchen Baueinheit beschrieben wurden [18,19]. Zusätzlich ist die Koordinationsform des Zentralatoms der clusterständigen $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Einheit interessant: Das Chromatom ist von acht nächsten Nachbarn umgeben. Das Koordinationspolyeder entspricht einem archimedischen Antiprisma dessen quadratische Deckfläche von den Carbonylgruppen markiert wird, während der alternierend aus Arsen- und Cobalt-Zentren aufgebaute viereckige Ring des Clusters die andere quadratische Basisfläche bezeichnet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas (N_2) in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Woelm-Pharma, Korngrösse 0.063–0.200 mm) wurde am Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter N_2 aufbewahrt.

IR-Spektren: Zeiss, IMR 40 CaF_2 -Küvetten: vs = sehr stark, s = stark, sh = Schulter, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, b = breit.

^{31}P -FT-NMR-Spektren: Bruker WP 80-FT, 32.38 MHz, in Toluol bei 273 K, Standard: $P(OMe)_3$ mit $\delta(P(OMe)_3)$ 139 ppm rel. 85% H_3PO_4 .

1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80-FT, 80 MHz, Standard: intern durch Lösungsmittel: Aceton- d_6 2.05 ppm, $CDCl_3$ 7.25 ppm rel. TMS; wobei: S = Singulett, D = Dublett, M = Multiplett, b = breit.

Für alle NMR-Spektren sind die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung δ -Werte in ppm (positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld).

Massenspektren: Finnigan (Varian) MAT 112S;

CHN-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba. Die Schmelz-, Zersetzungs- bzw. Sublimationspunkte stellen unkorrigierte Werte dar. Die zu den Synthesen verwendeten Halogenphosphan-Komplexe $L_nM-Phal_3$, $-PRHal_2$, $-PR_2Hal$ ($L_nM = Cp(CO)_2Mn$ bzw. $(CH_3C_5H_4)(CO)_2Mn$; Hal = Cl, Br) wurden nach den in Lit. 20, 22 zitierten Methoden, ausgehend von L_nM-THF in THF [23] durch Austausch des THF gegen das entsprechende Halogenphosphan, dargestellt.

(A) Darstellung von $Co_3(CO)_9(\mu_4-P)MnCp(CO)_2$ (I)

(a) Durch Umsetzung von $Cp(CO)_2Mn-PBr_3$ [20] mit $Co_2(CO)_8$. 1 g (2.24 mmol) $Cp(CO)_2Mn-PBr_3$ [20] gelöst in 50 ml THF lässt man langsam zu 900 mg (2.63 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 100 ml THF hinzutropfen. Es tritt ein Farbwechsel von braun nach rotbraun ein. Nach je 60 min Rühren bei 25 und 40°C wird das Lösungsmittel bei 10^{-2} mbar entfernt und der Rückstand auf 5 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit aufgezogen. Bei $-20^\circ C$ wird über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (Säulenlänge: 25×1.5 cm, n-Pentan) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (10/1–1/1) eluiert man eine breite, intensiv dunkelrotfarbene Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol das Produkt in Form schwarzer, metallisch glänzender Kristalle anfällt. Ausbeute: 840 mg (59% bez. auf $Cp(CO)_2Mn-PBr_3$).

Der Cluster $Co_3(CO)_9(\mu_4-P)MnCp(CO)_2$ (I) kann auch durch fünfstündiges Rühren bei 40°C von 1 g (2.24 mmol) $Cp(CO)_2Mn-PBr_3$ [20] und 2.75 g (8.04 mmol) $Co_2(CO)_8$ in 200 ml Toluol erhalten werden. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausbeute: 550 mg (39% bez. auf $Cp(CO)_2Mn-PBr_3$).

(b) Durch Umsetzung von $Cp(CO)_2Mn-PBr_3$ [20] mit $NaCo(CO)_4$. Zu 500 mg (1.12 mmol) $Cp(CO)_2Mn-PBr_3$ [20] gelöst in 50 ml THF, tropft man innerhalb von 20 min eine $NaCo(CO)_4$ /THF-Lösung [21] (220 mg, 1.13 mmol $NaCo(CO)_4$ in 30 ml THF). Unter CO-Entwicklung tritt eine spontane Grünfärbung der Reaktionslösung ein. Anschliessend lässt man 60 min bei 25°C weiterrühren, engt die Reaktionslösung auf 10 ml ein und zieht die Reaktionsprodukte auf 5 g Kieselgel auf. Nachfolgende Chromatographie (Säulenlänge: 25×1.5 cm, $-20^\circ C$, n-Pentan) ergibt mit n-Pentan/Toluol (10/1) eine weinrote Zone, aus der sich 200 mg (28% bez. auf $Cp(CO)_2Mn-PBr_3$) I isolieren lassen. Mit n-Pentan/Toluol (10/1–5/1)

wird eine intensiv blaugrüne Zone eluiert, aus der nach Entfernen des Elutionsmittels und Umkristallisieren aus n-Pentan/Toluol $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{P}=\text{PCo}_2(\text{CO})_6$ [1] in Form dunkler, metallisch glänzender Kristalle anfällt. Ausbeute: 140 mg (36% bez. auf $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{PBr}_3$).

Zersetzungspunkt, Molmasse und Analysendaten der Verbindung I sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die spektroskopischen Daten von I sind der Tab. 2 zu entnehmen.

MS [m/e (rel. Int.)]: M^+ 636(4), $M^+ - 2\text{CO}$ 580(10), $M^+ - 3\text{CO}$ 552(2), $M^+ - 5\text{CO}$ 496(14), $M^+ - 6\text{CO}$ 468(26), $M^+ - 7\text{CO}$ 440(20), $M^+ - 8\text{CO}$ 412(23), $M^+ - 10\text{CO}$ 356(20), $M^+ - 11\text{CO}$ 328(34), Co_3PCp^+ 273(50), Co_3PMn^+ 263(3), Co_3P^+ 208(30), Cp_2Mn^+ 185(22), Co_2P^+ 149(12), CpMn^+ 120(82), CoP^+ 90(7), Co^+ 59(34), Mn^+ 55(100).

(B) Darstellung von $\text{Co}_3(\text{CO})_{9-n}(\text{PR}_3)_n/[P(\text{OR})_3]_n(\mu_4\text{-P})\text{MnCp}(\text{CO})_2$ ($n = 1, 2, 3$) (II–IV)

Die Lösung von 500 mg (0.79 mmol) I und 0.9 mmol des entsprechenden Liganden (Mengenangaben siehe Tab. 1) in 200 ml Toluol wird bei 75°C je nach Ligand zwischen 60–210 min gerührt (Tab. 1). Die dabei entstehende braun-rote Lösung wird mit 5 g Kieselgel versetzt und am Hochvak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Anschliessend wird bei –20°C über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (Säulenlänge: 30 × 1.5 cm, n-Pentan) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (10/1) erhält man zunächst eine rote Zone, die unumgesetztes I enthält; mit steigendem Toluolanteil der Elutionsmischungen (Zusammensetzung vgl. Tab. 1) eluiert man braune Zonen, die die Substitutionsverbindungen II–IV enthalten (Tab. 1).

Aufarbeitung der einzelnen Zonen: Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren bei –30°C aus Toluol/n-Pentan fällt das jeweilige Produkt in Form von braunschwarzen Kristallen an.

Ausbeuten, Zersetzungspunkte, Molmassen und Analysendaten der Verbindungen II–IV sind der Tab. 1 zu entnehmen. Die spektroskopischen Daten der Verbindungen II–IV sind in Tab. 2 zusammengefasst.

(C) Umsetzung von IIc mit $P(\text{OMe})_3$ bzw. $P(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$

100 mg (0.115 mmol) IIc werden mit zwei Moläquivalenten $P(\text{OMe})_3$ bzw. $P(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ in 100 ml Toluol bei 75°C zur Reaktion gebracht. Nach beendeter Rührzeit ($P(\text{OMe})_3$: 60 min, $P(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$: 180 min) entfernt man das Lösungsmittel am Hochvak. und zieht den Rückstand auf 3 g Kieselgel auf. Im Anschluss daran wird bei –25°C über eine mit Kieselgel gefüllte Säule chromatographiert (Säulendimension: 20 × 1.5 cm, n-Pentan). Mit n-Pentan/Toluol (1/2) wird bei der Umsetzung von IIc mit $P(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ eine schmale, braunrote Zone, die den Cluster IIIa enthält, isoliert. Ausbeute: 10 mg (11% bez. auf eingesetztes IIc).

Mit n-Pentan/Toluol (1/5) – Toluol/ CH_2Cl_2 (1/1) wird eine dunkelrote, langgestreckte Zone eluiert, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Toluol/n-Pentan IVa in 30 mg (28% bez. auf IIc) Ausbeute anfällt. Die Reaktion von IIc mit $P(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ergibt mit n-Pentan/Toluol (1/1) nur eine einzige braunrote Zone des zweifachen Substitutionsproduktes IIIB. Ausbeute: 55 mg (48% bez. auf IIc).

TABELLE 1

ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I–IV

Verbin- dung	Reak- tions- zeit (min)	Lauf- mittel ^a	Ausbeute mg (%) ^b	Schmp. (°C) ^c	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))	
						C	H
I	120	10/1–1/1	840 (59)	106	C ₁₆ H ₅ Co ₃ MnO ₁₁ P (635.92)	30.55 (30.22)	0.87 (0.79)
IIa	90	8/1–5/1	330 (52)	52 ^c	C ₂₇ H ₃₂ Co ₃ MnO ₁₀ P ₂ (810.23)	40.13 (40.03)	3.98 (3.98)
IIb	90	5/1	490 (70)	172	C ₃₃ H ₃₈ Co ₃ MnO ₁₀ P ₂ (888.35)	45.09 (44.62)	4.42 (4.31)
IIc	150	5/1	580 (84)	180	C ₃₃ H ₂₀ Co ₃ MnO ₁₀ P ₂ (870.21)	45.49 (45.55)	2.31 (2.32)
IId	210	3/1–2/1	600 (85)	78	C ₃₅ H ₂₄ Co ₃ MnO ₁₀ P ₂ (898.26)	46.85 (46.80)	3.14 (2.69)
IIE	120	1/1	430 (61)	140	C ₃₄ H ₂₂ Co ₃ MnO ₁₀ P ₂ (884.23)	46.31 (46.18)	2.71 (2.50)
IIIf	90	10/1	250 (38)	88	C ₂₄ H ₂₆ Co ₃ MnO ₁₃ P ₂ (816.15)	35.32 (35.32)	3.16 (3.21)
IIIa	150	2/1–1/4	200 (31)	156	C ₂₀ H ₂₃ Co ₃ MnO ₁₅ P ₃ (828.06)	28.85 (29.01)	2.66 (2.80)
IIIb	90	10/1–8/1	250 (32)	123	C ₃₂ H ₄₇ Co ₃ MnO ₁₅ P ₃ (996.38)	38.49 (38.58)	4.69 (4.75)
IIIc	180	5/1–3/1	280 (29)	129	C ₅₀ H ₃₅ Co ₃ MnO ₁₅ P ₃ (1200.49)	50.39 (50.03)	2.90 (2.94)
IVa	150	1/3– Toluol	200 (27)	176	C ₂₂ H ₃₂ Co ₃ MnO ₁₇ P ₄ (924.12)	28.73 (28.59)	3.50 (3.49)
IVb	180	3/1	300 (26)	140	C ₆₇ H ₅₀ Co ₃ MnO ₁₇ P ₄ (1482.77)	54.02 (54.27)	3.36 (3.40)

^a n-Pentan/Toluol. ^b Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes I. ^c Unkorrigierte Werte; Zersetzungspunkte.

Die Zersetzungspunkte, Molmassen und Analysendaten von IIIa, IIIb und IVa sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die spektroskopischen Eigenschaften der Komplexe IIIa, IIIb und IVa sind in Tab. 2 zusammengefasst.

(D) Darstellung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\overline{\text{P}(\text{R})(\text{R}')}-\text{Co}(\text{CO})_3$ (V) und $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2$ (VI)

Zu je 500 mg (1.52 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{P}(\text{iC}_3\text{H}_7)_2(\text{Cl})$ [22] (1.22 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{P}(\text{Ph})_2(\text{Cl})$ bzw. (1.09 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{P}(\text{Ph})(\text{Br})_2$ [22] in 100 ml THF wird bei 25°C ein Moläquivalent $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 30 ml THF zugetropft. Es wird CO-Entwicklung und eine Farbintensivierung der Reaktionslösung beobachtet. Nach beendeter Reaktionszeit (Tab. 3) entfernt man das Lösungsmittel bei 10^{-2} mbar und zieht den Rückstand auf Kieselgel auf. Säulen-chromatographische Aufarbeitung (Säulendimension: 20×1.5 cm, -20°C , n-Pen-

TABELLE 2
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I–IV

Verbin- dung	IR $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen (cm^{-1})	^{31}P -NMR $\delta(\text{ppm})$	^1H -NMR $\delta(\text{ppm}); J$ in Hz
I	2101m, 2055vs, 2040s, 2021w, 1966m, 1926m	362.0(S,1P)	4.94 (D,5H, $J(\text{PH})$ 2.1) ^a
IIa	2075s, 2032vs, 2024s, 2008m, 2001w, 1994w, 1978vw, 1963w, 1952m, 1906m	31.5(S,1P) 360.0(S,1P)	0.99 (T,9H, $J(\text{HH})$ 6.2) 1.1–2.0 (M,18H) 4.79 (D,5H, $J(\text{PH})$ 2.0) ^b
IIb	2074s, 2033vs, 2022s, 2009m, 2001vw, 1989w, 1972vw, 1949m, 1905m	66.7(S,1P) 364.7(S,1P)	1.1–2.4 (M,33H) 4.81 (D,5H, $J(\text{PH})$ 1.5) ^b
IIc	2078vs, 2039vs, 2028s, 2014m, 2004vw, 1988vw, 1962w, 1951m, 1906m	50.9(S,1P) 368.8(S,1P)	4.85 (D,5H, $J(\text{PH})$ 1.5) 7.5–7.9 (M,15H) ^a
IId	2078m, 2037vs, 2024s, 2010m, 1992w, 1979vw, 1964w, 1952m, 1906m	44.1(S,1P) 366.0(S,1P)	3.8–3.95 (M,4H) 4.97 (D,5H, $J(\text{PH})$ 1.5) 6.9–7.7 (M,15H) ^a
IIe	2076s, 2037vs, 2026s, 2012m, 1997vw, 1964w, 1951m, 1908m,	49.7(S,1P) 364.4(S,1P)	4.03 (D,2H, $J(\text{PH})$ 8.1) 4.83 (D,5H, $J(\text{PH})$ 2.2) 6.6–8.0 (M,15H) ^a
IIIf	2081m, 2041vs, 2032s, 2020s, 2003w, 1973vw, 1966vw, 1955m, 1913m	143.4(S,1P) 359.7(S,1P)	1.38 (D,18H, $J(\text{HH})$ 6.2) 4.5–4.9 (M,3H) 4.82 (D,5H, $J(\text{PH})$ 2.2) ^b
IIIa	2059s, 2018sh, 2012vs, 2000sh, 1972w, 1947m, 1899m	155.2(S,2P) 357.0(S,1P)	3.74 (D,9H, $J(\text{PH})$ 11.6) 4.77 (D,5H, $J(\text{PH})$ 2.0) ^b
IIIb	2058s, 2008vs, 1996s, 1979m, 1962w, 1943m, 1895m	146.2(S,2P) 369.7(S,1P)	1.38 (D,36H, $J(\text{HH})$ 6.2) 4.5–4.9 (M,6H) 4.8 (D,5H, $J(\text{PH})$ 2.2) ^b
IIIc	2065m, 2029sh, 2023vs, 2018sh, 2006sh, 1984w, 1946m, 1900m 2065s, 2022vs, 2005sh, 1981w, 1942m, 1891m ^c	148.4(S,2P) 359.0(S,1P)	4.82 (D,5H, $J(\text{PH})$ 2.0) 7.1–7.5 (M,30H) ^a
IVa	2053w, 2031m, 1996sh, 1990vs, 1976s, 1936m, 1887m	158.3(S,3P) 365.8(S,1P)	3.72 (D,27H, $J(\text{PH})$ 11.4) 4.77 (D,5H, $J(\text{PH})$ 1.8) ^b
IVb	2044s, 2001vs, 1986s, 1955w, 1940m, 1893m 2042m, 2019sh, 1999vs, 1986s, 1933m, 181m ^c	141.8(S,3P) 364.5(S,1P)	4.6 (D,5H, $J(\text{PH})$ 1.7) 7.0–7.6 (M,45H) ^a

^a In Aceton- d_6 . ^b In CDCl_3 . ^c In CH_2Cl_2 .

tan) ergibt jeweils nach einem gelben Vorlauf (Edukt) die Verbindungen V als hellbraune Zonen (Laufmittel vgl. Tab. 3). Nach Abziehen des Eluierungsmittels und Umkristallisieren aus n-Pentan fallen die Komplexe V in Form dunkel-rotbrauner Kristalle an.

Bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn-P(Ph)(Br)}_2$ [22] mit NaCo(CO)_4 wird mit n-Pentan zusätzlich eine grüne Zone isoliert: Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist noch nicht vollständig geklärt.

Anschliessend wird der Cluster $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\mu_4\text{-PPh})_2$ (VI) der bei der Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn-P(Ph)(Br)}_2$ [22] mit NaCo(CO)_4 als Hauptprodukt gebildet wird, mit n-Pentan Toluol (10/1–1/1) als hellbraune Zone eluiert. Umkristallisation aus n-Pentan ergibt analysenreines VI.

Ausbeuten, Zersetzungspunkte, Molmassen und Analysendaten der Komplexe V und VI sind der Tab. 3 zu entnehmen. Die spektroskopischen Daten von V sind in den Tabellen 4 und 5 zusammengestellt.

Verbindung VI. Die spektroskopischen Daten der Verbindung VI entsprechen auch in den feineren Details den von Dahl und Mitarbeitern gefundenen [13]. Ergänzend sei hier der ^{31}P -NMR-Wert und der massenspektroskopische Zerfall von VI aufgeführt:

^{31}P -NMR (Toluol, 273 K): 140.7 (bS). MS [m/e (rel. Int.)]: M^+ 732(8), $M^+ - \text{CO}$ 704(3), $M^+ - 2\text{CO}$ 676(29), $M^+ - 3\text{CO}$ 648(5), $M^+ - 4\text{CO}$ 620(7), $M^+ - 5\text{CO}$ 592(20), $M^+ - 6\text{CO}$ 564(20), $M^+ - 7\text{CO}$ 536(12), $M^+ - 8\text{CO}$ 508(24), $M^+ - 9\text{CO}$ 480(33), $M^+ - 10\text{CO}$ 452(68), $\text{Co}_4\text{P}_2\text{Ph}^+$ 375(29), Co_4PPh^+ 344(20), Co_4P_2^+ 298(29), Co_4P^+ 267(9), Co_3P_2^+ 239(24), Co_2PPh^+ 226(52), Co_2P_2^+ 180(3), Ph_2^+ 154(100), PPh^+ 108(17), Ph^+ 77(100), Co^+ 59(33).

(E) Umsetzung von $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn-P(Ph)(Br)}_2$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

500 mg (1.09 mmol) $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn-P(Ph)(Br)}_2$ [22] werden mit 370 mg (1.08 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 150 ml Toluol oder THF zur Reaktion gebracht. Es wird 5.5 h bei 45°C gerührt und dann analog (D) aufgearbeitet. Mit n-Pentan wird eine

TABELLE 3

ANALYTISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN V–VI

Verbindung	Reaktionszeit (min)	Laufmittel ^a	Ausbeute mg (%) ^b	Schmp. (°C) ^d	Summenformel (Molmasse)	Analysen (Gef. (ber.)(%))	
						C	H
VI	120	10/1–1/1	100(25)	^c	$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{Co}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$ (732.02)	36.12 (36.10)	1.24 (1.38)
Va	120	1/2	40(8)	96	$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{CoMnO}_5\text{P}$ (442.13)	45.97 (46.18)	2.98 (2.96)
Vb	120 ^c	10/1–8/1	240(36)	154	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{CoMnO}_5\text{P}$ (436.17)	44.22 (44.06)	4.30 (4.39)
Vc	60	5/1	200(32)	136	$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{CoMnO}_5\text{P}$ (518.23)	52.89 (53.31)	3.32 (3.31)

^a n-Pentan/Toluol. ^b Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn-PPhBr}_2$ bzw. $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn-PPh}_2\text{Cl}$. ^c Nach Zugabe der NaCo(CO)_4 -THF-Lösung muss bei 40°C noch 120 min nachgerührt werden. ^d Unkorrigierte Werte; Zersetzungspunkte. ^e Schmilzt bis 330°C nicht auf.

TABELLE 4

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN V UND VI

Verbindung	IR $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen (cm^{-1})	^{31}P -NMR $\delta(\text{ppm})$ J in Hz	^1H -NMR $\delta(\text{ppm})$ J in Hz
VI	2041vs, 2030s, 2018s, 1879m	140.7 (S,b)	7.6 (M, 10H) ^a
Va	$\nu(\text{CO})$: 2045s, 1983s, 1967vs, 1957s 1918m $\nu(\text{PH})$: 2307vw	196.5 (D,1P $J(\text{PH})$ 353 Hz)	2.06(S, 3H) 4.48–4.65 (M, 4H) 6.78 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 353) 7.3 (M, 5H) ^a
Vb	2039s, 1974s, 1962vs, 1951s, 1919m	316.8 (S)	1.35 (DD, 6H, $J(\text{HH})$ 6.6, $J(\text{PH})$ 14.7) 1.39 (DD, 6H, $J(\text{HH})$ 6.6, $J(\text{PH})$ 14.7) 2.42 (M, 2H) ^a
Vc	2039s, 1980s, 1965vs, 1959sh, 1920m	249.5 (S)	2.21 (S, 3H) 4.27; 5.03 (M, 4H) 7.4(M, 10H) ^b

^a In CDCl_3 , ^b In Aceton- d_6 .

grüne Zone (s.o.) ausgewaschen. Mit n-Pentan/Toluol (10/1) eluiert man den Cluster VI als hellbraune Zone. Ausbeute: 35 mg (9% bez. auf $(\text{CH}_3\text{-C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn-P(Ph)(Br)}_2$).

Durch Polaritätssteigerung des Laufmittels auf n-Pentan/Toluol (1/1–1/2) kann eine weitere braune Zone erhalten werden, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren des Rückstands aus n-Pentan/Toluol 150 mg (31% bez. auf $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn-P(Ph)(Br)}_2$) Va in Form dunkelrotbrauner Kristalle anfällt. Zersetzungspunkte, Molmassen und Analysendaten von Va und VI sind in Tab. 3 aufgeführt.

Die spektroskopischen Daten von Va sind den Tabellen 4 und 5 zu entnehmen; die von VI sind unter (D) beschrieben. Röntgenographische Ergebnisse fasst Tabelle 6 zusammen.

(F) Darstellung der Verbindungen VII und IX

(a) *Darstellung von $\text{As}_2\text{Cr}_3\text{Co}_2(\text{CO})_{20}$ (IX).* Zu einer blauen Lösung von 250 mg (0.5 mmol) $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As-Cl}$ [24] in 20 ml Diethylether wird eine THF-Lösung von 100 mg (0.51 mmol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ getropft, wobei aus der entstandenen roten Reaktionsmischung nach Abziehen des Solvens ein schwarzer Rückstand entsteht, der sich in CH_2Cl_2 mit brauner Farbe löst. Nach Zugabe von 3 g Kieselgel und Trocknen am Hochvak. bis zur Rieselfähigkeit wird bei -25°C chromatographiert. Mit Toluol erhält man eine braune Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /n-Pentan IX in Form schwarzer Kristalle anfällt. Ausbeute: 35 mg (14% bez. auf $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As-Cl}$).

Gef.: C, 24.48; Cr, 16.25. $\text{C}_{20}\text{As}_2\text{Co}_2\text{Cr}_3\text{O}_{20}$ (983.91) ber.: C, 24.39; Cr, 15.85%. Schmp. 156°C (Zers). IR ($\nu(\text{CO})$, n-Pentan): 2055s, 2043s, 2030m, 2015w, 1995s, 1991s, 1978m, 1956w.

TABELLE 5

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN V

Ion	Va ^a		Vb		Vc ^b	
	<i>m/e</i>	<i>I_r</i>	<i>m/e</i>	<i>I_r</i>	<i>m/e</i>	<i>I_r</i>
<i>M</i> ⁺	442	3	436	2	518	7
<i>M</i> ⁺ – CO	414	12	408	8	490	25
<i>M</i> ⁺ – 2CO	386	29	380	14	462	49
<i>M</i> ⁺ – 3CO			352	19	434	4
<i>M</i> ⁺ – 4CO	330	35	324	38	406	49
<i>M</i> ⁺ – 5CO	302	100	296	65	378	96
CpMnPRCo ⁺	301	47	253	44	301	16
CpMnPCo ⁺	224	20	210	100		
MnPCo ⁺	145	24	145	53		
CpMn ⁺ /			120	36		
(CH ₃ C ₅ H ₄)Mn ⁺	134	100			134	42
Co ⁺	59	10	59	17	59	7
Mn ⁺	55	100	55	62	55	40
R ⁺	77	51	43	20	77	36

^a (CH₃C₅H₄(MnP(Ph)(H))⁺ 243(87), (CH₃C₅H₄)MnP(Ph)⁺ 242(15), CoPPh⁺ 167(18), MnPPh⁺ 163(65), PPh⁺ 108(26). ^b (CH₃C₅H₄)MnP(Ph)₂⁺ 319(100), (C₅H₄)MnCoPPh⁺ 286(13), CoPPh₂⁺ 244(23), PPh₂⁺ 185(17), CoPPh⁺ 167 (10), PPh⁺ 108(18).

MS [*m/e*(rel. Int.)]: *M*⁺ – CO 956(10), *M*⁺ – 2CO 928(10), *M*⁺ – 4CO 872(50), *M*⁺ – 5CO 844(50), *M*⁺ – 6CO 816(10), *M*⁺ – 7CO 788(50), *M*⁺ – 8CO 760(90), *M*⁺ – 9CO 732(90), *M*⁺ – 10CO 704(100), *M*⁺ – 11CO 676(90), *M*⁺ – 12CO 648(70), *M*⁺ – 13CO 620(50), *M*⁺ – 14CO 592(40), *M*⁺ – 15CO 564(40), *M*⁺ – 16CO 536(30), *M*⁺ – 17CO 508(20), *M*⁺ – 18CO 480(10), (CO)₅CrAs⁺ 267(100).

(b) Darstellung von Co₃(CO)₉(μ₄-As)Cr(CO)₅ (VII). Die Darstellung erfolgt analog zu IX: 250 mg (0.5 mmol) [(CO)₅Cr]₂As-Cl [24], 300 mg (1.53 mmol) NaCo(CO)₄. Ausbeute: 35 mg (10% bez. auf [(CO)₅Cr]₂As-Cl).

Gef.: C, 24.20; Cr, 9.58. C₁₄AsCo₃CrO₁₄ (695.86) ber.: C, 24.16; Cr, 7.47%. Schmp. 142°C (Zers.). IR (ν(CO), n-Pentan): 2109w, 2061s, 2041w, 2032w, 1978s, 1964s, 1935w.

MS [*m/e*(rel. Int.)]: *M*⁺ 696(50), *M*⁺ – CO 668(30), *M*⁺ – 3CO 612(10), *M*⁺ – 4CO 584(30), *M*⁺ – 5CO 556(70), *M*⁺ – 6CO 528(100), *M*⁺ – 7CO 500(80), *M*⁺ – 8CO 472(70), *M*⁺ – 9CO 444(60), *M*⁺ – 10CO 416(50), *M*⁺ – 11CO 388(40), *M*⁺ – 12CO 360(30), *M*⁺ – 13CO 332(30), *M*⁺ – 14CO 304(50), *M*⁺ – 14CO – Cr 252(20), *M*⁺ – 14CO – Co 245(20), *M*⁺ – 14CO – Cr – Co 193(20).

(G) Darstellung von Co₃(CO)₉(μ₄-As)Co₄(CO)₁₁ (VIII)

Zu einer Lösung von 2 g (5.85 mmol) Co₂(CO)₈ in 75 ml THF werden 1 g (2.89 mmol) (CO)₅Cr-AsPhH₂ [25] in 75 ml Toluol gegeben und 30 h bei 20° gerührt. Zu dieser resultierenden Reaktionsmischung gibt man nun 5 g Kieselgel und zieht die Reaktionsprodukte auf dieses auf. Anschliessende Tieftemperaturchromatographie bei –20°C (Säulendimension: 20 × 1.5 cm, n-Pentan) ergibt neben mehreren anderen Zonen mit n-Pentan/Toluol (5/1) eine schwarze Zone, aus der sich die Verbindung VIII analysenrein durch Kristallisation abtrennen lässt. Ausbeute: 0.2 g (6.6% bez. auf (CO)₅-AsPhH₂).

TABELLE 6

WICHTIGSTE ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad) DER VERBINDUNGEN I, IIIa, Va, VII, VIII UND IX

Verbindung	Abstände (pm)	Winkel (Grad)
I	Mn–P	214.1(4)
	Co–P	218.9(4)–221.1(4)
	Co–Co	253.3(5)–254.4(5)
	Mn–C _{CO}	177(1); 176(1)
	Co–C _{CO}	176.8(9)–183.0(9)
II	Mn–P(3)	218.3(3)
	Co–P(3)	217.0(3)–220.6(3)
	Co–Co	254.2(3)–256.8(3)
	Co(2)–P(1)	214.2(3)
	Co(3)–P(2)	214.0(3)
	P–O	155.3(8)–158(1)
	Co–C _{CO}	175(1)–181(1)
	Mn–C _{CO}	177(3); 176(2)
Va	Co–Mn	278.6(2)
	Mn–P	220.1(2)
	P–Co	214.5(2)
	P–H(1)	139
	Co–C _{CO}	176.4(1)–178.1(1)
	Mn–C _{CO}	177.9(1); 180.4(1)
VII	As–Cr	237.6(1)
	As–Co	226.1(1)–228.4(1)
	Co–Co	254.8(1)–256.0(1)
VIII	<i>Co₄(CO)₁₁-Tetraeder:</i>	
	Co–Co	243.6(3)–250.4(3)
IX	<i>Co₃(CO)₉(μ₃-As)-Einheit:</i>	
	Co–Co	256.3(3)–257.5(3)
	As–Co(1)	226.2(2)
	As(1)–Co(5)	226.8(2)
	As(1)–Co(6)	226.1(2)
	As(1)–Co(7)	227.9(2)

Gef.: C, 23.30. $C_{20}AsCo_7O_{20}$ (1047.66) ber.: C, 22.93%. IR ($\nu(CO)$, CH_2Cl_2): 2110w, 2081s, 2069vs, 2044m, 1838w.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M. für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Damen M. Glas und M. Bader sind wir für die Durchführung von Elementaranalysen dankbar.

Literatur

- 1 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 976; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1463.
- 2 (a) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi und L. Markó, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 105; (b) A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 61.
- 3 L. Markó, *Inorg. Chim. Acta*, 14 (1975) L39.
- 4 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51605, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
Messbedingungen: Syntex P3-Diffraktometer, $Mo-K_{\alpha}$, λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, empirische Absorptionskorrektur. Strukturlösung: EXTL (G.M. Sheldrick, Göttingen, Revision 1982).
Verbindung I: $C_{16}H_5Co_3MnO_{11}P$, Molmasse 635.92; Raumgruppe $P\bar{1}$; a 806(1), b 864(2), c 1680(3) pm; α 98.3(2), β 75.8(1), γ 112.5(1)°; V 1046×10^6 pm³; $Z = 2$; $d_{ber.}$ 2.02 g cm⁻³; μ - $Mo-K_{\alpha}$ 31.8 cm⁻¹; T 233 K; 2342 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.043$, $R_2 = 0.046$.
Verbindung IIIa: $C_{20}H_{23}Co_3MnO_{15}P_3$, Molmasse 828.06; Raumgruppe $P\bar{1}$; a 982.4(6), b 1006.2(6), c 1699(1) pm; α 90.37(6), β 91.88(6), γ 113.23(5)°; V 1542×10^6 pm³; $Z = 2$; $d_{ber.}$ 1.78 g cm⁻³; μ - $Mo-K_{\alpha}$ 22.9 cm⁻¹; T 298 K; 3198 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.060$, $R_2 = 0.062$.
Verbindung Va: $C_{17}H_{13}CoMnO_5P$, Molmasse 442.13; Raumgruppe $P2_1/c$; a 1080(1), b 1118.8(6), c 1753(1) pm; β 123.0(6)°; V 1777×10^6 pm³; $Z = 4$; $d_{ber.}$ 1.65 g cm⁻³; μ - $Mo-K_{\alpha}$ 18.3 cm⁻¹; T 298 K; 2358 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.033$, $R_2 = 0.034$.
Verbindung VII: $C_{14}AsCo_3CrO_{14}$, Molmasse 695.9; Raumgruppe: $P\bar{1}$; a 869(1), b 893(2), c 1489(2) pm; α 106.6(1), β 84.1(1), γ 108.7(1)°; V 1048×10^6 pm³; $Z = 2$; $d_{ber.}$ 2.2 g cm⁻³; μ - $Mo-K_{\alpha}$ 46.7 cm⁻¹; T 233 K; 2019 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.032$, $R_2 = 0.035$.
Verbindung VIII: $C_{20}AsCo_7O_{20}$, Molmasse 1047.7; Raumgruppe $P\bar{1}$; a 866.4(6), b 1115(1), c 1758(1) pm; α 91.27(8), β 96.40(6), γ 110.86(7)°; V 1573×10^6 pm³; $Z = 2$; $d_{ber.}$ 2.21 g cm⁻³; μ - $Mo-K_{\alpha}$ 49.2 cm⁻¹; T 225 K; 2745 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.030$, $R_2 = 0.034$.
Verbindung IX: $C_{20}As_2Co_2Cr_3O_{20}$, Molmasse 983.9; Raumgruppe $P\bar{1}$; a 884(1), b 920(1), c 2228(1) pm; α 90.3(1), β 104(1), γ 117.8(1)°; V 1538×10^6 pm³; $Z = 2$; $d_{ber.}$ 2.12 g cm⁻³; T 233 K; 2555 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.047$, $R_2 = 0.061$.
- 5 z.B.: W. Strohmeier und J.F. Müller, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2812.
- 6 A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Markó, G. Bor und G. Natile, *J. Organomet. Chem.*, 107 (1976) 235.
- 7 B.M. Gimarc, *Molecular Structure and Bonding*, Academic Press, New York, 1975.
- 8 (a) C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, 77 (1977) 313; (b) C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2956.
- 9 (a) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91; (b) J. Schneider, M. Minelli und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 75.
- 10 G. Süß-Fink, U. Thewalt und H.P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 59.
- 11 (a) G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 161; (b) J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 989; (c) J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917; zit. Lit.
- 12 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 13 R.C. Ryan und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 97 (1975) 6905.

- 14 (a) H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sgiwarth, U. Weber, O. Orama und I. Jibril, J. Organomet. Chem., im Druck; (b) H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai, I. Jibril und O. Orama, Z. Naturforsch., im Druck.
- 15 (a) H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 107 (1974) 3867; (b) E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 430; (c) E. Keller und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. B 33 (1978) 537.
- 16 (a) G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai und O. Orama, Organometallics, 3 (1985) 326; (b) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 226 (1982) C5.
- 17 A. Vizi-Orosz, V. Galamb, I. Ötrös, G. Palyi und L. Markó, Trans. Met. Chem., 4 (1979) 294.
- 18 J. Borm, G. Huttner und L. Zsolnai, Angew. Chem., im Druck.
- 19 (a) M. Hoefer, K.F. Tebbe, H. Veit und N.E. Weiler, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 6338; (b) D.J. Darensbourg und D.J. Zalewski, Organometallics, 3 (1984) 1598; (c) H. Behrens und W. Haag, Chem. Ber., 94 (1961) 320.
- 20 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Angew. Chem., 95 (1983) 1016; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 22 (1983) 976; Angew. Chem. Suppl., (1983) 1451.
- 21 W. Hieber, O. Vohler und G. Braun, Z. Naturforsch. B, 13 (1958) 192.
- 22 H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, Chem. Ber., 118 (1985) 574.
- 23 W. Strohmeier, Angew. Chem., 76 (1964) 873; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 3 (1964) 730.
- 24 (a) J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, Angew. Chem., 90 (1978) 912; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 844; (b) J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, Chem. Ber., 114 (1981) 1392.
- 25 (a) G. Huttner und H.G. Schmid, Angew. Chem., 87 (1975) 454; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 433; (b) G. Huttner, H.G. Schmid und H. Lorenz, Chem. Ber., 109 (1976) 3741.