

Metallorganische Lewis-Basen, XIV<sup>1)</sup>

## Einfach arsenverbrückte zweikernige Eisencarbonyl-Komplexe

Winfried Ehrl und Heinrich Vahrenkamp \*

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,  
D-8000 München 2, Meiserstraße 1

Eingegangen am 22. März 1973

Aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  wurde  $(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**1**) gewonnen, dessen Umsetzung mit HCl zu  $(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (**2**) führte. Reaktion von **2** mit Carbonylmetallaten  $\text{NaM}'$  ergab die arsenverbrückten Zweikernkomplexe  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'$  (**4–8**) mit  $\text{M}' = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  und  $\text{Co}(\text{CO})_4$  als kräftig farbige kristalline Verbindungen.

### Organometallic Lewis Bases, XIV<sup>1)</sup>

#### Singly Arsenic Bridged Dinuclear Iron Carbonyl Complexes

Treatment of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  with  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  afforded  $(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (**1**), which reacted with HCl to yield  $(\text{CO})_4\text{Fe}\cdot\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (**2**). Reaction of **2** with carbonylmetalates  $\text{NaM}'$  resulted in the formation of the arsenic-bridged dinuclear complexes  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'$  (**4–8**) with  $\text{M}' = \text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ ,  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ , and  $\text{Co}(\text{CO})_4$  as intensely coloured crystalline compounds.

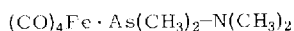
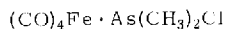
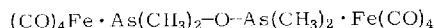
Wie in der vorhergehenden Publikation dieser Reihe<sup>1)</sup> ausgeführt, versuchen wir durch Variation der Brückenliganden und der Metallatome herauszufinden, welche einfach basenverbrückten Zweikernkomplexe sich systematisch in Cluster umwandeln lassen. Zunächst stellten wir Derivate der oktaedrischen Metallcarbonyle her<sup>2)</sup>, um das Reaktionssystem möglichst überschaubar zu halten. Dann variierten wir das Metallatom, für das das Brückenatom formal ein Einelektronen-Donator ist, am Beispiel der  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'$ -Komplexe<sup>1)</sup>. Die nächste Abwandlung betrifft nun das Metallatom, das durch eine koordinative Bindung mit dem Brückenatom verknüpft ist. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir daher Komplexe des Typs  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'$ , die mit den  $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Komplexen der vorausgehenden Publikation verwandt sind.

### Ausgangsmaterialien

Um nach dem bewährten Schema<sup>1, 2)</sup> die Zweikernkomplexe aufbauen zu können, mußte der Komplex **2** gewonnen werden. Es zeigte sich, daß er weder thermisch noch photochemisch aus Pentacarbonyleisen und Dimethylchlorarsin zu bereiten war. Daher mußte er auf einem Umweg hergestellt werden, der erstmals von Kruck und

<sup>1)</sup> XIII. Mitteil.: W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2550 (1973), vorstehend.

<sup>2)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 104, 3261 (1971).

**1****2****3**

Mitarbb.<sup>3)</sup> bei der Darstellung von Chlorfluorphosphin-Nickelkomplexen beschritten wurde. Dazu wurde zunächst der (Dimethylamino)dimethylarsin-Komplex **1** in sehr guten Ausbeuten aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  in Benzol dargestellt. **1** ist ein hydrolyseempfindliches gelbes Öl, das sich bei 70°C im Hochvakuum destillieren ließ.

Die Umsetzung von **1** mit zwei Äquivalenten HCl in Äther führte in wiederum guten Ausbeuten zu **2**, das im Rohzustand flüssig, in reiner Form niedrigschmelzend kristallin ist. **2** ist einer von jenen reaktiven Komplexen, mit denen sich eine Carbonylmetallgruppe in viele Verbindungen einführen läßt<sup>3,4,5)</sup>. Die reaktive Stelle des Moleküls ist die As—Cl-Bindung, die wir auch zur Synthese der Zweikernkomplexe nutzten (s. u.).

Eine Demonstration der As—Cl-Reaktivität ergab sich bei dem Versuch, eine Reaktionslösung, die noch **2** enthielt, an Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II zu chromatographieren. Dabei fand Hydrolyse statt, und es wurde der Bis(tetracarbonyl-eisen)-Komplex **3** des Kakodyloxids erhalten. Die Hydrolyse ließ sich dann auch in Lösung in Gegenwart eines tertiären Amins nachvollziehen.

Die IR- und NMR-Spektren der Komplexe **1**–**3** (vgl. Tab. 1) sind einfach. Das  $\text{AsCH}_3$ -NMR-Signal des freien Liganden wird bei der Komplexbildung um 0,1 ppm oder mehr zu niedrigerem Feld verschoben. Das entspricht dem Übergang vom dreizum vierbindigen Arsen und wurde ebenso bei Phosphinkomplexen der Metallcarbonyle beobachtet.

Tab. 1. NMR- und IR-Spektren der Komplexe **1**–**3** und der freien Liganden

Komplex	NMR $\delta$ (ppm)		IR ( $\text{cm}^{-1}$ )			
<b>1</b>	–1.09	–2.16	2058 st	1976 st	1939 sst	
<b>2</b>	–1.39		2068 st	1990 m	1962 sst	1950 sst
<b>3</b>	–1.21		2059 st	1981 m	1946 sst	
$(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	–0.83	–2.38				
$(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{Cl}$	–1.19					
$[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$	–1.12					

Das IR-Spektrum von **2** mit seinen vier Banden verdeutlicht, daß in diesen Komplexen die  $C_{3v}$ -Symmetrie der  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Gruppe gestört ist, die maximal drei IR-aktive CO-Valenzschwingungen zuläßt. Deshalb wurde darauf verzichtet, den Schwingungsbanden die gruppentheoretischen Symbole zuzuordnen. Auffallend ist, daß der Gang

<sup>3)</sup> Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume, Angew. Chem. **81**, 533 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 522 (1969).

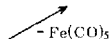
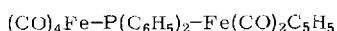
<sup>4)</sup> C. S. Kraihanzel und C. M. Bartish, J. Organomet. Chem. **43**, 343 (1972).

<sup>5)</sup> H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 3574 (1972).

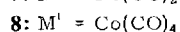
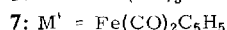
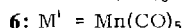
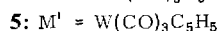
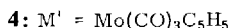
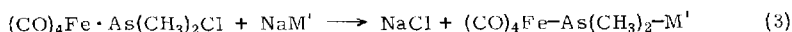
der Frequenzen innerhalb der drei Verbindungen für jede Schwingung gleich ist und dem Gang der chemischen Verschiebungen im NMR entspricht. Es erscheint gerechtfertigt, daraus zu schließen, daß das Donatorvermögen der Arsinliganden in der Reihe **1**, **3**, **2** abnimmt bzw. ihr Akzeptorvermögen zunimmt.

### Die Zweikernkomplexe

Bisher war nur ein stabiler, einfach basenverbrückter Zweikernkomplex mit der  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Gruppe bekannt: Die Verbindung  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$  wurde von Yasufuku und Yamazaki<sup>6)</sup> nach (1), von Haines und Nolte<sup>7)</sup> nach (2) dargestellt.



Beide Reaktionen scheinen Einzelfälle zu sein. Weg (2) ist dadurch beschränkt, daß es nur sehr wenige unkoordinierte Übergangsmetall-phosphide gibt. Reaktion (1) war bei Anwendung auf andere Organometallhalogenide erfolglos. Die von uns angewendete Synthese der Zweikernkomplexe durch NaCl-Ausfällung war bis jetzt in fast allen Fällen erfolgreich. Sie lieferte auch gemäß (3) die neuen Tetracarbonyl-eisen-Zweikernkomplexe.



Tab. 2 faßt einige Eigenschaften der neuen Komplexe zusammen. Sie sind in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich. Sie sind im festen Zustand luftstabil, in Lösung jedoch recht empfindlich. Ihre Schmelzpunkte und thermischen Stabilitäten sind durchweg niedriger als die der entsprechenden Pentacarbonylchrom-Komplexe<sup>1)</sup>.

Anscheinend erlaubt die Koordinationszahl 5 am Eisenatom leichter einen Angriff durch zerstörende Reagentien bzw. eine Umlagerung. Dementsprechend sind auch die Ausbeuten mäßig.

Auffallend ist, daß der Komplex **7**, dessen Phosphoranalogs<sup>6, 7, 8)</sup> sich in guten Ausbeuten gewinnen ließ, nur in ganz geringer Menge zu erhalten war. Ein positiver Aspekt der höheren Empfindlichkeit der Komplexe **4–8** ist ihre Reaktivität, die ihre gezielte Umwandlung in Hetero-Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung erlaubt<sup>9)</sup>.

<sup>6)</sup> K. Yasufuku und H. Yamazaki, J. Organomet. Chem. **28**, 415 (1971).

<sup>7)</sup> R. J. Haines und C. R. Nolte, J. Organomet. Chem. **36**, 163 (1972).

<sup>8)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem., im Druck.

<sup>9)</sup> W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2563 (1973), nachstehend.

Tab. 2. Eigenschaften und NMR-Spektren der Zweikernkomplexe  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'$ 

$\text{M}'$		Farbe	Schmp.	Ausb. (%)	$\delta\text{AsCH}_3$ (ppm)	$\delta\text{C}_5\text{H}_5$ (ppm)
$\text{Mo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$	<b>4</b>	rot	78–80°C (Zers.)	29	–1.65	–4.70
$\text{W}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$	<b>5</b>	rot	95–96°C	21	–1.72	–4.69
$\text{Mn}(\text{CO})_5$	<b>6</b>	orange	78°C	28	–1.44	
$\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$	<b>7</b>	rubinrot	54–56°C (Zers.)	5	–1.53	–4.12
$\text{Co}(\text{CO})_4$	<b>8</b>	schwarz	64°C (Zers.)	52	–1.58	

Die NMR-Spektren der Komplexe **4–8** (vgl. Tab. 2) zeigen nur ein bzw. bei den Cyclopentadienylverbindungen **4**, **5** und **7** zwei Signale im erwarteten Intensitätsverhältnis. Die  $\text{AsCH}_3$ -Signale liegen bei wesentlich niedrigerem Feld als in den Komplexen **1–3**. Das zeigt, daß nicht die Elektronegativität des Substituenten X in den Verbindungen  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{X}$  die chemischen Verschiebungen bestimmt, denn in dem Komplex **3** ist X am elektronegativsten und in den Komplexen **4–8** ist es am wenigsten elektronegativ. Wie in den Komplexen  $(\text{CO})_5\text{M}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'^{1,2)}$  bestimmt in erster Linie die Ordnungszahl der am Arsen gebundenen Metallatome die Lage des  $\text{AsCH}_3$ -NMR-Signals. Je schwerer  $\text{M}'$  ist, desto stärker wird das Signal zu niedrigerem Feld verschoben. Der Gang der chemischen Verschiebungen ist in den Komplexen  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'^{1)}$  und  $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'$  derselbe, die Tetracarbonylisen-Gruppe bewirkt im Vergleich zur Pentacarbonylchrom-Gruppe jeweils eine Verschiebung um etwa  $-0.1$  ppm.

Tab. 3. IR-Spektren der Zweikernkomplexe ( $\text{cm}^{-1}$ )

	(CO) <sub>4</sub> Fe-Gruppierung				M'-Gruppierung			
4	2058 st	1970 st	1948 sst	2035 sst	1963 sst	1930 sst	1918 st	
5	2052 st		1940 st	2030 sst	1957 st	1927 sst	1915 st	
6	2074 m	1965 m	1937/1923 sst	2125 m	2040 sst	2028 st		
7	2050 m	1961 st	1927/1915 sst	2030 sst	1982 sst			
8	2071 m	1975 st	1942 sst	2107 st	2052 st	2043 st	2034 sst	

Die IR-Spektren der Zweikernkomplexe (vgl. Tab. 3) haben im CO-Valenzschwingungsbereich fast stets ebenso viele Banden wie die Moleküle CO-Gruppen enthalten. Das zeigt, daß die lokale Symmetrie an den beiden Carbonylmetall-Gruppierungen so sehr gestört ist, daß praktisch alle CO-Valenzschwingungen IR-aktiv werden. Speziell an der  $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Gruppe bedeutet das, daß der „Ligand“  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{M}'$  die  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie aufhebt, die normalerweise zu zwei CO-Banden führt. Die Zuordnung der Schwingungen zu den beiden Carbonylmetall-Gruppierungen ist nicht zweifelsfrei möglich. Die Tabelle gibt die Zuordnungen, die die größt-

mögliche Übereinstimmung mit bekannten Derivaten der Metallcarbonyle haben. Die besten Analogien boten dabei die Komplexe  $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'$  für die  $\text{M}'$ -Gruppierung und die Erfahrung, daß die IR-Spektren von Tetracarbonyleisen- und Pentacarbonylchrom-Komplexen recht ähnlich aussehen.

Ein weiterer Grund für den Bandenreichtum der Spektren ist wiederum<sup>1)</sup> die behinderte Drehbarkeit der Carbonylmetall-Einheiten. Sie führt bei **4** und **5** dazu, daß für  $\text{M}'$  mehr CO-Valenzschwingungen beobachtet werden als CO-Gruppen vorhanden sind. Die Rotation der beiden Molekülhälften um die Metall-Arsen-Bindungen muß jedoch immer noch schnell sein, denn auf der NMR-Zeitskala werden die einzelnen Konformeren nicht sichtbar: die NMR-Spektren aller arsenverbrückten Zweikernkomplexe zeigen nur ein  $\text{AsCH}_3$ -Signal.

Für einen typischen Vertreter, den Komplex **6**, wurde das Massenspektrum aufgenommen. Wie aus Tab. 4 zu ersehen, ist es einfach und eindeutig zu interpretieren. Der Molekülpeak erscheint recht stark und alle denkbaren einfachen Bruchstücke tauchen auf. Der intensivste Peak gehört zum Bruchstück  $\text{FeAsMn}$ , das beweist den Aufbau des Moleküls aus eben dieser Grundeinheit. Unterhalb der Massenzahl von etwa 150 wird das Spektrum sehr linienreich, so daß nur die wichtigsten Fragmente zugeordnet wurden.

Tab. 4. Massenspektrum von **6**

wahrscheinliches Fragment	Masse	relat. Int.	wahrscheinliches Fragment	Masse	relat. Int.
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_9$	468	19	$\text{AsFe}(\text{CH}_3)_2$	161	6
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_8$	440	22	$\text{AsMn}(\text{CH}_3)_2$	160	26
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_7$	412	—	$\text{AsFeCH}_3$	146	6
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_6$	384	26	$\text{AsMnCH}_3$	145	18
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_5$	356	35	$\text{AsFe}$	131	8
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_4$	328	66	$\text{AsMn}$	130	10
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_3$	300	92	$\text{FeMn}$	111	25
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})_2$	272	59	$\text{As}$	75	6
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2(\text{CO})$	244	54	$\text{Fe}$	56	18
$\text{AsFeMn}(\text{CH}_3)_2$	216	80	$\text{Mn}$	55	47
$\text{AsFeMn}$	186	100			

Mit den hier beschriebenen Eisenkomplexen hat sich die Zahl der einfach basenverbrückten Zweikernkomplexe weiter vermehrt. Diese Verbindungsklasse war bisher wohl darum so wenig erforscht, weil die einkernigen Zwischenstufen wie **2** unbekannt waren. Die gute Zugänglichkeit der neuen einkernigen und zweikernigen Komplexe eröffnet zahlreiche weitere Untersuchungen. Unser Interesse richtet sich dabei vorwiegend auf Kettenverlängerung nach demselben Bauprinzip und auf Aggregation zu Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen. Über Letzteres wird für den Fall der hier beschriebenen Tetracarbonyleisenkomplexe in der nachstehenden Arbeit berichtet<sup>9)</sup>.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Nöth für die Unterstützung dieser Arbeiten sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für eine Sachbeihilfe.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. NMR-Spektren (in Benzol, int. TMS als Standard) wurden auf einem Varian A-60-, IR-Spektren (in Cyclohexan in 0.1-mm-Flüssigkeitsküvetten) auf einem Beckman IR-10-, Massenspektren (bei 70 eV und 40°C) auf einem Atlas CH4-Gerät vermessen.

Die Carbonylmetallate wurden als filtrierte, klare THF-Lösungen eingesetzt.  $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{N}(\text{CH}_3)_2^{10)}$  wurde aus  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$  und wasserfreiem Dimethylamin gewonnen.

*Tetracarbonyl[(dimethylamino)dimethylarsin]eisen (1)*: 11.68 g (32.3 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , 4.77 g (32.3 mmol)  $(\text{CH}_3)_2\text{NAs}(\text{CH}_3)_2$  und 100 ml Benzol wurden 12 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel verjagt. Es verblieb ein dunkel-braunes Öl, das durch Kurzweg-Destillation bei 70°C Badtemp. und  $10^{-3}$  Torr gereinigt wurde, Ausb. 9.9 g (97%) gelbes Öl.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{AsFeNO}_4$  (317.0) Ber. C 30.32 H 3.82 N 4.42 Gef. C 30.80 H 4.01 N 4.25

*Tetracarbonyl[chlordimethylarsin]eisen (2)*: Zu 1.51 g (4.75 mmol) **1** in 20 ml Äther wurden unter heftigem Rühren 35 ml einer 0.348 M Lösung von HCl in Äther getropft, wobei sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag bildet. Nach 15 min intensivem Rühren wurde filtriert, der Filtrerrückstand zweimal mit wenig Äther gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats verdampft. Die Lösung des Rückstands in 10 ml Hexan wurde filtriert und auf 5 ml eingengt. Bei 0°C kristallisierten rotbraune Kristalle vom Schmp. 33–34°C, die abfiltriert und getrocknet wurden. Ausb. 0.54 g (37%). Die Spektren des in quantitat. Ausb. entstehenden Rohprodukts zeigten nur geringfügige Verunreinigungen.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{AsClFeO}_4$  (308.3) Ber. C 23.37 H 1.96 Gef. C 23.09 H 2.02

*Oxybis(dimethyl(tetracarbonyleisen)arsin) (3)*: 0.31 g (1.0 mmol) rohes **2** wurden in 10 ml Äther mit 0.5 mmol einer ätherischen Lösung von Wasser und einem Überschuß Triäthylamin versetzt. Nach Filtration wurde eingedampft und aus wenig n-Hexan umkristallisiert. Es hinterblieben 0.16 g (57%) gelbes **3** vom Schmp. 125–127°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$  (561.8) Ber. C 25.66 H 2.15 Gef. C 26.12 H 2.19

*Tetracarbonyl[(tricarbonsylcyclopentadienylmolybdän)-dimethylarsenid]eisen (4)*: Zu 1.51 g (4.75 mmol) **1** in 20 ml THF wurden 30 ml einer 0.348 M Lösung von HCl in Äther getropft. Anschließend wurde 15 min gerührt, vom Niederschlag abfiltriert und der Niederschlag zweimal mit wenig THF nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden auf etwa die Hälfte eingengt und dazu 25 ml einer 0.2 M Lösung von  $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$  in THF gegeben. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und nach Abziehen des Lösungsmittels der Rückstand aus 5 ml Benzol und 10 ml Hexan umkristallisiert. Man erhielt 0.71 g (29%) rote Kristalle vom Schmp. 78–80°C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AsFeMoO}_7$  (518.0) Ber. C 32.46 H 2.14 Fe 10.78 Mo 18.52  
Gef. C 32.82 H 2.29 Fe 11.25 Mo 17.18

*Tetracarbonyl[(tricarbonsylcyclopentadienylwolfram)-dimethylarsenid]eisen (5)*: Wie **4** aus 1.51 g (4.75 mmol) **1**, 30 ml einer 0.348 M äther. Lösung von HCl und 25 ml einer 0.2 M Lösung von  $\text{NaW}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$  in THF. Der Rückstand wurde aus 5 ml Benzol und 10 ml Hexan kristallisiert: 0.61 g (21%) rotes, kristallines **5** vom Schmp. 95–96°C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{AsFeO}_7\text{W}$  (605.9) Ber. C 27.75 H 1.83 Fe 9.22 Gef. C 27.97 H 2.02 Fe 9.17

<sup>10)</sup> K. Mödritzer, Chem. Ber. **92**, 2637 (1959).

*Tetracarbonyl[(pentacarbonylmangan)-dimethylarsenid]eisen (6)*: Wie **4** aus 3.05 g (9.65 mmol) **1**, 19.3 mmol äther. Lösung von HCl und 9.6 mmol einer THF-Lösung von  $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ . Der dunkelrote ölige Rückstand wurde aus 5 ml Cyclohexan mit 1 ml n-Heptan umkristallisiert, wobei 1.25 g (28 %) orangefarbiges **6** vom Schmp. 78°C anfielen.

$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{AsFeMnO}_9$  (467.9) Ber. C 28.24 H 1.29 Fe 11.94  
 Gef. C 27.96 H 1.50 Fe 12.40  
 Mol.-Masse 468 (massenspektrometr.)

*Tetracarbonyl[(dicarbonylcyclopentadienyleisen)-dimethylarsenid]eisen (7)*: Wie **4** aus 3.01 g (9.5 mmol) **1**, 60 ml einer 0.348 M äther. Lösung von HCl und 25 ml einer 0.4 M  $\text{NaFe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ -Lösung in THF. Der Rückstand wurde mit 25 ml Hexan extrahiert, vom Unlöslichen wurde abfiltriert und auf 10 ml eingengt. Bei  $-30^\circ\text{C}$  erhielt man 0.22 g (5 %) rubinrote Kristalle vom Schmp. 54–56°C (Zers.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{AsFe}_2\text{O}_6$  (449.9) Ber. C 34.71 H 2.46 Fe 24.83 Gef. C 35.15 H 2.48 Fe 23.97

*Tetracarbonyl[(tetracarbonylkobalt)-dimethylarsenid]eisen (8)*: Wie **4** aus 3.01 g (9.5 mmol) **1**, 60 ml einer 0.348 M Lösung von HCl in Äther und 25 ml einer 0.4 M Lösung von  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  in THF. Aus Toluol fielen bei  $-30^\circ\text{C}$  2.31 g (52 %) schwarze Kristalle vom Schmp. 64°C (Zers.) an.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{AsCoFeO}_8$  (443.9) Ber. C 27.06 H 1.36 Co 13.28 Fe 12.58  
 Gef. C 26.81 H 1.52 Co 12.80 Fe 12.46

[105/73]