

Reaktivität von Metall-Metall-Bindungen

Mehrfache Knüpfung und Lösung einer Fe – Mn-Bindung

Hans-Joachim Langenbach und Heinrich Vahrenkamp *

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

Eingegangen am 26. Februar 1979

$(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{AsMe}_2 - \text{Mn}(\text{CO})_5$ (**1**) ist ein weiterer Zweikernkomplex, von dem ausgehend sich durch Eliminierung von CO und Addition eines Phosphanliganden eine Metall-Metall-Bindung mehrfach hintereinander bilden und öffnen läßt. Es lassen sich schrittweise bis zu drei neue Liganden einführen und insgesamt vier CO-Gruppen eliminieren. Die eintretenden PR_3 -Gruppen werden jeweils am Manganatom addiert und können durch Umlagerungsreaktionen zum Eisenatom wandern. In den Komplexen ohne Metall-Metall-Bindung treten wegen des oktaedrisch koordinierten Mangans stets mehrere Isomere auf ($\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}_2$ *cis* bzw. *trans*; $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}_3$ *fac* bzw. *mer-cis* bzw. *mer-trans*). Mit PMe_3 und $\text{P}(\text{OMe})_3$ als Phosphanen wurden so 41 neue Komplexe erhalten.

Reactivity of Metal-Metal Bonds

Multiple Formation and Cleavage of a Fe – Mn Bond

$(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{AsMe}_2 - \text{Mn}(\text{CO})_5$ (**1**) is another dinuclear complex from which by elimination of CO and addition of a phosphane ligand a metal-metal bond can be formed and cleaved several times in sequence. Up to three new ligands can be introduced stepwise, and up to four CO groups can be eliminated. The PR_3 groups are added at the manganese atom in each case and can be transferred to the iron atom by rearrangement. In the complexes without metal-metal bonds due to the octahedrally coordinated manganese there are several isomers in each case ($\text{Mn}(\text{CO})_4\text{X}_2$ *cis* resp. *trans*; $\text{Mn}(\text{CO})_3\text{X}_3$ *fac* resp. *mer-cis* resp. *mer-trans*). With PMe_3 and $\text{P}(\text{OMe})_3$ as phosphanes thus 41 new complexes were obtained.

In der Metall-Carbonyl-Chemie führt Eliminierung von CO oft zu Mehrkernkomplexen mit Metall-Metall-Bindungen¹⁾. Umgekehrt sind viele Mehrkernkomplexe empfindlich gegen Nucleophile, die die Metall-Metall-Bindungen abbauen²⁾. Es ist deshalb naheliegend, daß in Mehrkernkomplex-katalysierten Prozessen die Bildung und Lösung von Metall-Metall-Bindungen wesentliche Schritte sind, die durch Eliminierung bzw. Addition der Substrate zyklisch wiederholbar ablaufen. Wir konnten nun kürzlich zeigen, daß auch in nicht-katalytischen Reaktionen solche Öffnungen und Schließungen einer Metall-Metall-Bindung mehrfach wiederholbar sind: ausgehend vom arsenverbrückten Zweikernkomplex $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{AsMe}_2 - \text{Co}(\text{CO})_4$ konnten CO-Eliminierungen und PR_3 -Additionen bis zur Einführung von vier PR_3 -Liganden aneinandergereiht werden³⁾.

Für das zum beschriebenen Fe–As–Co-System³⁾ analoge Fe–As–Mn-System, das sich vom Zweikernkomplex $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{AsMe}_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (**1**) ableitet, war nicht notwendigerweise ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Denn die Bildung der Fe–Mn-Bindung verlangt viel drastischere Bedingungen als die der Fe–Co-Bindung⁴⁾, ihre Spaltung durch Nucleophile verläuft wahrscheinlich nach einem anderen Mechanismus⁵⁾, und die Stereochemie beider Systeme ist verschieden. Wir untersuchten deshalb auch die von **1** ausgehenden Eliminierungs- und Additionsreaktionen, über die im folgenden berichtet wird.

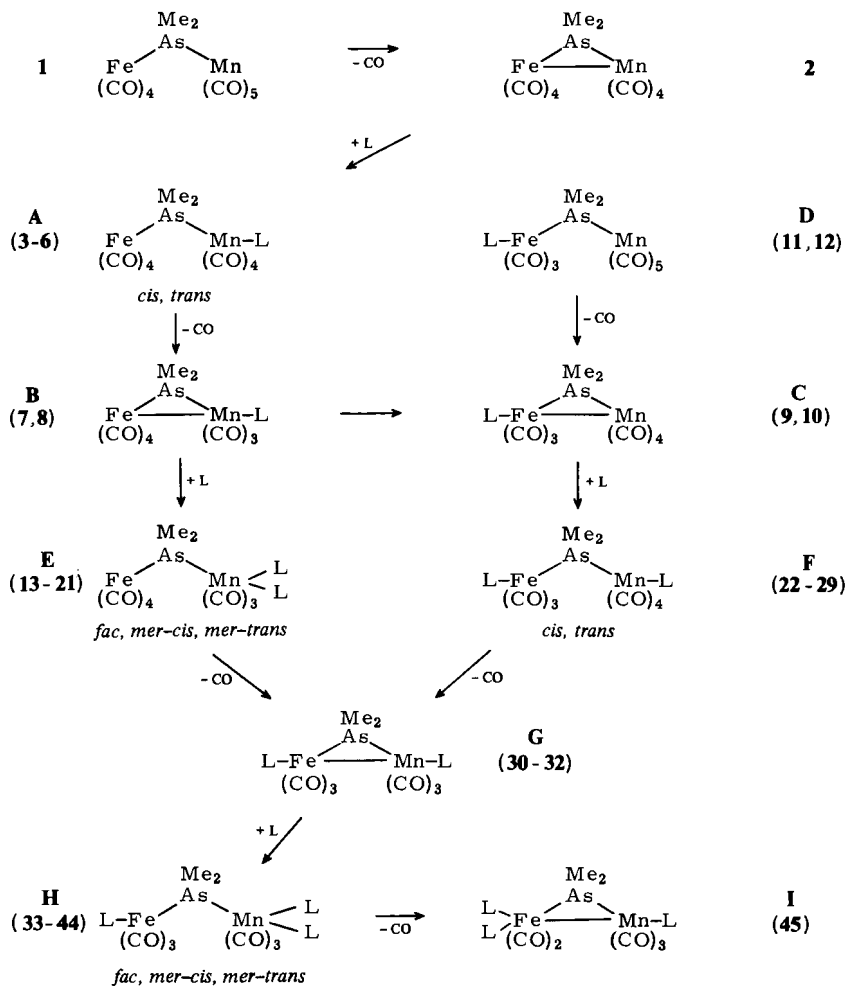
Reaktionen

Die Bildung des Fe–Mn-verknüpften Komplexes **2**⁴⁾ und dessen nucleophile Öffnung zu einigen Verbindungen des Typs **A** haben wir schon beschrieben^{6,7)}. Diese und die weiterführenden Umsetzungen faßt Schema 1 zusammen. Als Phosphane wurden jeweils PMe_3 und P(OMe)_3 eingesetzt. Hier und im folgenden beziehen sich die Angaben zur Konfiguration der Komplexe immer auf die Stellung der P- und As-Liganden am oktaedrisch koordinierten Manganatom. Bei der *mer-cis*- und *mer-trans*-Konfiguration gelten die Ausdrücke *cis* und *trans* jeweils für die beiden Phosphanliganden.

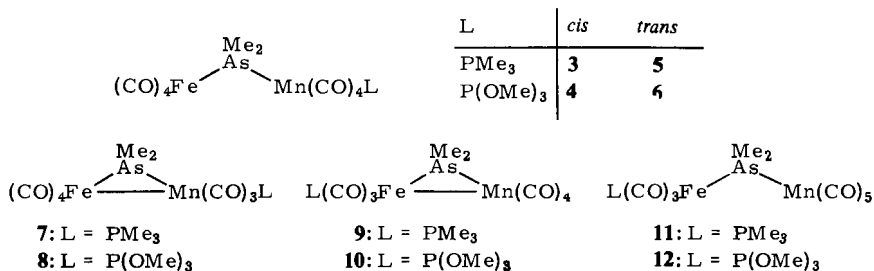
Die Bildung der Fe–Mn-Bindung in **2** verlangt intensive UV-Bestrahlung von **1**⁴⁾. Die Öffnung von **2** durch Phosphane verläuft dagegen rasch bei Raumtemperatur. Der Öffnungsmechanismus ist wahrscheinlich zweistufig⁵⁾, wobei zunächst durch Lösen der Metall-Metall-Bindung eine Zwischenstufe gebildet wird. Diese reagiert mit PMe_3 und P(OMe)_3 primär zu den *cis*-konfigurierten Komplexen **3** und **4**^{6,7)}, was durch Kristallstrukturanalyse bewiesen wurde⁸⁾. Ebenfalls durch eine Röntgenstrukturbestimmung⁸⁾ konnten wir belegen, daß die thermische Umlagerung⁷⁾ von **3** zum *trans*-konfigurierten **5** führt. Eine thermische Umwandlung von **4** nach **6** hatten wir nicht beobachtet, konnten jedoch jetzt feststellen, daß sich **6** durch Erhitzen von **4** in Lösung bis zu 80% anreichern läßt. **6** scheint bei Raumtemperatur flüssig zu sein, aus dem Gemisch kristallisierte durch Rückisomerisierung nur **4** aus, und chromatographische Trennversuche waren erfolglos.

Alle Komplexe **3–6** des Typs **A** ließen sich durch schonende Bestrahlung wieder in Komplexe mit Metall-Metall-Bindung (Typ **B**) überführen. Aus **3** und **5** entstand dabei die gleiche Verbindung **7**, **4** und **6** lieferten beide **8**. Wurde bei diesen Reaktionen zu lange bestrahlt oder erhitzt, dann trat Umlagerung des Typs **B** in den Typ **C** ein. **9** und **10**, die beiden Vertreter des Typs **C**, tragen beide den Phosphanliganden am Eisenatom, das seinerseits eine Carbonylgruppe auf das Manganatom übertragen hat. Die Konstitutionszuordnung für **9** und **10** erfolgte spektroskopisch und durch unabhängige Synthese. Dazu wurden aus den funktionellen Vorläufern $\text{L}(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{AsMe}_2\text{Cl}$ ($\text{L} = \text{PMe}_3, \text{P(OMe)}_3$)³⁾ zunächst durch Umsetzung mit $\text{KMn}(\text{CO})_5$ die Zweikernkomplexe **11** und **12** des Typs **D** synthetisiert. Diese waren durch Bestrahlung, aber auch durch Erhitzen, leicht unter CO-Eliminierung in **9** und **10** umzuwandeln.

Die erneute Öffnung der Fe–Mn-Bindung in **7** und **8** durch die Phosphane war sehr leicht möglich. Sie lieferte die Komplexe des Typs **E** mit zwei PR_3 -Gruppen am Manganatom. Bei diesen erlaubt die Unterschiedlichkeit der Gruppen X in der Baueinheit $(\text{CO})_3\text{MnX}$, zahlreiche Konfigurationen, von denen auch alle Typen beobachtet

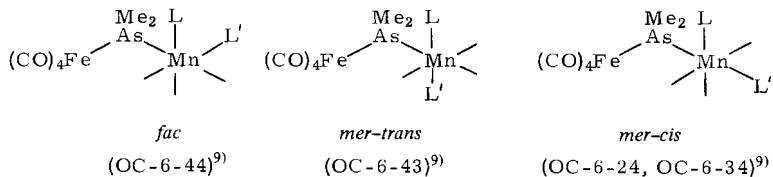
Schema 1. Bildung und Lösung der Fe–Mn-Bindung ausgehend von 1 (L = PMe₃, P(OMe)₃)

Schema 2



wurden. Es sind dies das *fac*-Isomere, das auch bei unterschiedlichen Liganden L nur eine Möglichkeit erlaubt (unter Vernachlässigung der optischen Antipoden), und die *mer*-Isomeren, die mehrere Möglichkeiten kennen, welche bei verschiedenen L nur durch den vollständigen Bezeichnungs-Formalismus⁹⁾ zu erfassen sind. Numerierung und Bezeichnung richten sich dabei nach der in Schema 3 angegebenen Konvention.

Schema 3

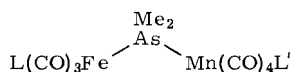


L, L'	<i>fac</i>	<i>mer-trans</i>	<i>mer-cis</i>
PMe ₃ , PMe ₃	13	15	14
PMe ₃ , P(OMe) ₃	16	17	19
P(OMe) ₃ , PMe ₃	16	17	18
P(OMe) ₃ , P(OMe) ₃	–	20	21

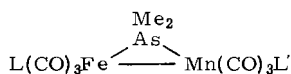
Die Primärprodukte der Fe–Mn-Spaltung von **7** und **8** waren durch den vorhandenen Phosphanliganden bestimmt. Aus **7** (L = PMe₃) bildeten sich bevorzugt die *fac*-konfigurierten **13** und **16**, aus **8** (L = P(OMe)₃) nur die *mer-trans*-konfigurierten **17** und **20**. Bei der Herstellung entstand **16** zusammen mit **18**, war aber in isolierter Form thermisch stabil. Die übrigen Reaktionsgemische oder isolierten Primärprodukte erlitten beim Erwärmen Isomerisierungsreaktionen, die bevorzugt zur *mer-cis*-Konfiguration führten. **13** ging beim Erhitzen in **14** über, das sich seinerseits in ein 1:3-Gleichgewicht mit **15** setzte. Trotz seines überwiegenden Anteils konnte **15** daraus nicht isoliert werden; Kristallisation führte zur weitgehenden Rückumwandlung in **14**. Das Primärprodukt **17** ging beim Erhitzen in **18** und **19** über, die beide isoliert werden konnten. Bei 70°C in Benzol lagen im Gleichgewicht 10% **17**, 35% **18** und 55% **19** vor (NMR-spektroskopisch). Das zunächst gebildete **20** wandelte sich quantitativ in **21** um. Die Konstitutionszuordnungen erfolgten spektroskopisch (s.u.). **18** entstand auf zwei Wegen, und **16** ist naturgemäß ein chiraler Komplex.

Im Gegensatz zum Verhalten der Fe–As–Co-Komplexe war bei den hier beschriebenen Fe–As–Mn-Komplexen in Abwesenheit einer Metall-Metall-Bindung keine Wanderung der PR₃-Liganden vom Mangan zum Eisen zu beobachten. Die Komplexe **22**–**29** des Typs F waren dementsprechend nicht vom Typ E, sondern nur vom Typ C aus zugänglich. Die Öffnung der Metall-Metall-Bindung von **9** und **10** war etwa 100-mal langsamer als bei **7** und **8**, so daß eine partielle Umwandlung von **B** in **C** bei den Reaktionen dieser Typen nicht nachteilig war. Die Primärprodukte **22**–**25** der PR₃-Reaktionen von **9** und **10** hatten wieder die *cis*-Konfiguration am Manganatom. Sie konnten alle durch Erhitzen in Lösung in die Folgeprodukte **26**–**29** mit *trans*-Konfiguration umgewandelt werden. Dabei bildeten sich für **22**→**26** und **23**→**27**

Gleichgewichtsgemische mit etwa 20–30% des jeweiligen *cis*-Isomeren, aus denen **26** und **27** kristallisiert werden konnten. In den Komplextypen **E** und **F** ist der mit **1** beginnende Schließungs-Öffnungs-Zyklus der Metall-Metall-Bindung zweimal vollzogen.



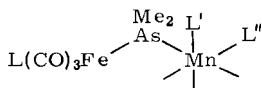
L \ L'	<i>cis</i>		<i>trans</i>	
	PMe ₃	P(OMe) ₃	PMe ₃	P(OMe) ₃
PMe ₃	22	23	26	27
P(OMe) ₃	24	25	28	29



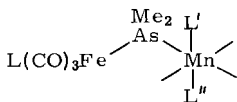
L' \ L	PMe ₃	P(OMe) ₃
PMe ₃	30	31
P(OMe) ₃	—	32

Die erneute Knüpfung der Fe–Mn-Bindung durch strahlungsinduzierte CO-Abspaltung war von beiden Komplextypen **E** und **F** aus möglich. Aus allen 17 Komplexen **13–29** entstanden dabei nur drei verschiedene Verbindungen des Typs **G**. Nur bei **22** bzw. **26**, **23** bzw. **27** und **25** bzw. **29** verlief die Reaktion in dem erwarteten einfachen Sinne unter ausschließlicher CO-Eliminierung vom Manganatom. In allen anderen Fällen wurden zusätzlich PR₃-Gruppen von einem Metallatom auf das andere übertragen: bei **13–19** wanderte eine PMe₃-Gruppe vom Mangan zum Eisen, bei **20** und **21** eine P(OMe)₃-Gruppe; und bei **24** bzw. **28** tauschten die beiden verschiedenen Phosphanliganden ihre Plätze. Im einzelnen bildeten sich **30** aus **13–15**, **22** und **26**, **31** aus **16–19** und **23**, **24**, **27** und **28**, **32** aus **20**, **21**, **25** und **29**. Ein Komplex des Typs **G** mit der P(OMe)₃-Gruppe am Eisen und der PMe₃-Gruppe am Mangan bildete sich nicht.

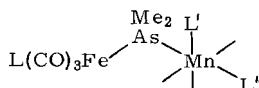
Die PR₃-Öffnung der Komplexe **G** ergab eine noch umfangreichere Produktpalette als die der Komplexe **B**. Beiden Typen gemeinsam war, daß das im Ausgangskomplex am Mangan gebundene Phosphan über die Konfiguration des Primärproduktes entschied. Mit PMe₃ am Mangan ergab sich primär *fac*-Geometrie (**30**→**33** bzw. **34**), mit P(OMe)₃ resultierte primär die *mer-trans*-Konfiguration (**31**→**35** bzw. **38**, **32**→**40** bzw.



fac
(OC-6-44)⁹⁾



mer-trans
(OC-6-43)⁹⁾



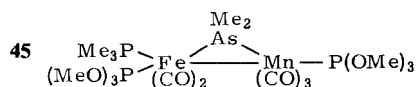
mer-cis
(OC-6-24, OC-6-34)⁹⁾

L', L''	L = PMe ₃			L = P(OMe) ₃		
	<i>fac</i>	<i>mer-trans</i>	<i>mer-cis</i>	<i>fac</i>	<i>mer-trans</i>	<i>mer-cis</i>
PMe ₃ , PMe ₃	33	–	–	–	–	–
PMe ₃ , P(OMe) ₃	34	35	37	–	40	42
P(OMe) ₃ , PMe ₃	34	35	36	–	40	41
P(OMe) ₃ , P(OMe) ₃	–	38	39	–	43	44

43). Im Gegensatz zu den entsprechenden Komplexen **E** waren aber zwei der sechs zuerst gebildeten Komplexe **H** (**35**, **40**) so labil, daß sie infolge rascher Isomerisierung nicht isoliert werden konnten.

Bei den Isomerisierungsversuchen zeigte sich von den Primärprodukten nur **33** inert und zersetzte sich beim Erhitzen. Normalerweise ergaben sich Gleichgewichtsgemische aus *mer-cis*- und *mer-trans*-Isomeren. So entstanden aus **34** oder **37** bei 80°C 50% **37**, 25% **35**, 10% **36** und 15% **34**. **38** und **39** setzten sich bei Raumtemperatur in ein 1:1-Gleichgewicht. Das primär gebildete **40** oder sein Folgeprodukt **42** lieferten bei Raumtemperatur rasch ein Gemisch aus 10% **40**, 15% **41** und 75% **42**. Nur **43** wandelte sich bei 70°C langsam vollständig in **44** um. Die raschen Umwandlungen sind der Grund dafür, daß von den 12 beobachteten Komplexen des Typs **H** 4 nicht isoliert werden konnten. Analog zu **16** ist auch **34** ein chiraler Komplex.

Im Gegensatz zum eingangs erwähnten Fe–As–Co-System³⁾ ist die Kapazität des hier beschriebenen Fe–As–Mn-Systems nach drei Fe–Mn-Schließungs-Öffnungs-Zyklen praktisch erschöpft. Aus **33**–**37** und **40**–**44** ergab Bestrahlung keine neuen Komplexe mit Fe–Mn-Bindung, sondern nur vollständige Zersetzung. Lediglich **38** und **39** lieferten im UV-Licht beide die Verbindung **45**. Die Bildung von **45** verlangt wieder die Übertragung einer P(OMe)₃-Gruppe vom Mangan zum Eisen. **45** ist der letzte Komplex der hier beschriebenen Serie. Selbst in siedendem Benzol trat keine Reaktion mit dem stärkst nucleophilen Liganden PMe₃ mehr ein.



Konstitutionszuordnungen

Bei der spektroskopischen Charakterisierung der Fe–As–Mn-Komplexe bestätigten sich einige Erkenntnisse, die bei den Fe–As–Co-Verbindungen³⁾ gemacht wurden. Die zahlreichen Ligandenanordnungen am oktaedrischen Mangan brachten aber auch neue Erfahrungen.

Die Molekülzusammensetzungen wurden massenspektroskopisch sichergestellt. Bei **3**, **5**, **9**, **11**, **23**, **27**, **31**, **38** und **39** wurde in EI-Massenspektren der schrittweise Verlust aller CO- und PR₃-Liganden registriert, FD-Massenspektren von **16**, **43** und **45** zeigten praktisch ausschließlich das Molekül-Ion. Neben den Kristallstrukturanalysen von **2**¹⁰⁾, **3**⁸⁾ und **5**⁸⁾ gaben die ³¹P-NMR-Spektren ausgewählter Vertreter (Tab. 1) die eindeutige Konstitutionsinformation. Sie erlauben die deutliche Unterscheidung der Fe–PR₃-Liganden (scharfe Signale) von den Mn–PR₃-Liganden (breite Signale). Die von dem Kernquadrupolmoment und dem Kernspin 5/2 des Mangans herrührende Signalverbreiterung ist nur in einem Falle aufgelöst: **29** zeigt das erwartete¹¹⁾ Multipllett mit 6 gleich hohen Signalen.

In den ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) spricht besonders die Lage des AsMe₂-Signals auf die Öffnung und Schließung der Metall-Metall-Bindung an. Die Schließung bewirkt eine Hochfeldverschiebung und die Öffnung eine Niedrigfeldverschiebung um jeweils 0.2–0.4 ppm. In beiden Fällen sinkt diese Resonanz mit zunehmender Zahl der Phosphanliganden wie bei ähnlichen oktaedrischen Mangankomplexen^{12,13)} nach tieferem

Tab. 1. ^{31}P -NMR-Spektren ausgewählter Komplexe (Benzol, δ in ppm, ext. H_3PO_4)

Komplex	Konfiguration	$\delta(\text{P} - \text{Fe})$		$\delta(\text{P} - \text{Mn})$	
8				198	
10		176.3			
12		192.4			
16	<i>fac</i>			183	16
17	<i>mer-trans</i>			175	13
18	<i>mer-cis</i> ^{a)}			170	10
19	<i>mer-cis</i> ^{b)}			170	15
25	<i>cis</i>	195.7		170	
29	<i>trans</i>	195.7		176.5 ^{c)}	
31		19.6		203	
38	<i>mer-trans</i>	45.6		177	
39	<i>mer-cis</i>	43.6		188	
43	<i>mer-trans</i>	197.0		170	
44	<i>mer-cis</i>	198.0		178	
45		186.0	19.5	206	

a) Konfiguration OC-6-34. — b) Konfiguration OC-6-24. — c) Durch Kopplung mit dem Mn-Quadrupolkern erfolgt Aufspaltung des Signals zu 6 Linien gleicher Intensität (Abstand je 422 Hz).

Feld. Mit Ausnahme der chiralen **16** und **34** (diastereotope Methylgruppen) erweisen sich in allen Komplexen die beiden As-CH₃-Gruppen als chemisch äquivalent. Dies verlangt bei den Verbindungen ohne Fe-Mn-Bindung nach freier Drehbarkeit um die Metall-Arsen-Bindungen und bei den Komplexen mit Metall-Metall-Bindung nach der Anordnung der Phosphanliganden in der Fe-As-Mn-Ebene. Aus sterischen Gründen sollte in diesem Falle die PR₃-Gruppe in der etwa zur Fe-Mn-Bindung *trans*-ständigen Position¹⁰⁾ sein. Als nützlich zur Unterscheidung der Isomeren bei Typ E und H erwies sich die Beobachtung, daß allgemein das AsMe₂-Signal tieffeldverschoben wird, wenn ein Phosphanligand aus der *cis*- in die *trans*-Position (bezüglich As in den Typen A, D, E, F und H) wandert. Diese Erscheinung wurde auch schon an anderen oktaedrischen Komplexen beobachtet^{12,14)}. Eine Aufspaltung des AsMe₂-Signals tritt nur auf, wenn der verursachende Phosphanligand am Eisen gebunden ist oder das Mangan höchstens drei CO-Gruppen trägt.

Die ^1H -NMR-Signale der PR₃-Liganden liegen in Abwesenheit der Metall-Metall-Bindung in deutlich getrennten Bereichen: Fe-P(OMe)₃ 3.51–3.74, Mn-P(OMe)₃ 2.98–3.36, Fe-PMe₃ 1.21–1.41, Mn-PMe₃ 0.59–1.33. Auch hier wandern die Signale mit zunehmendem Substitutionsgrad zu tieferem Feld. Wichtig zur Festlegung der Isomeren ist die Tatsache, daß ein Mn-PMe₃-Ligand eine Hochfeldverschiebung von über 0.2 ppm erfährt, wenn er bezüglich der AsMe₂-Gruppe von der *cis*- in die *trans*-Position wandert. P(OMe)₃-Liganden zeigen dieses Verhalten nicht, und die Beobachtungen gelten für die einfacheren *cis-trans*- und die komplizierteren *fac-mer*-Umwandlungen. Die Signale der PR₃-Gruppen sind in der Regel Dubletts. Zwei PMe₃-Liganden am Mangan bewirken nur bei *fac*-Geometrie und zwei P(OMe)₃-Liganden nur bei *mer-trans*-Geometrie ein Pseudotriplett. Kommen PMe₃ und P(OMe)₃ zusam-

Tab. 2. NMR-Daten der Komplexe **1–45** (Benzol, δ in ppm, J in Hz, int. TMS)
 Signalformen: b breit, D Dublett, T Triplett, DD Dublett von Dubletts, DT Dublett von Triplets, PT Pseudotriplett, bei dem als J der Abstand der äußeren Linien angegeben ist

Kom- plex	Typ	Konfigu- ration	Fe–P(OMe) ₃ δ	J	Mn–P(OMe) ₃ δ	J	δ	AsMe ₂ J	Fe–PMe ₃ δ	J	Mn–PMe ₃ δ	J
1							1.45					
2							1.33					
3	A	<i>cis</i>					1.57				0.84 D	9.0
4	A	<i>cis</i>			2.98 D	11.1	1.70					
5	A	<i>trans</i>					1.77				0.59 D	9.0
6	A	<i>trans</i>			2.97 D	11.5	1.74b					
7	B						1.41				1.06 D	8.8
8	B				3.24 D	10.9	1.42					
9	C						1.44 D	1.0	0.98 D	9.6		
10	C		3.14 D	11.6			1.46 D	0.5				
11	D						1.73 D	0.7	1.21 D	9.8		
12	D		3.51 D	12.5			1.69 D	1.1				
13	E	<i>fac</i>					1.69				0.95 PT	7.7
14	E	<i>mer-cis</i>					1.83b				0.98 D	8.0
											0.76 D	7.9
											1.07 DD	8.4/1.0
15	E	<i>mer-trans</i>					1.55				1.06 D	8.0
16	E	<i>fac</i>			3.07 D	10.6	1.84	+ 1.73			1.14 D	8.8
17	E	<i>mer-trans</i>			3.18 D	10.8	1.69				1.07 DD	8.4/1.0
18	E	<i>mer-cis</i> ^{a)}			3.08 D	10.6	1.89b				0.92 D	8.7
19	E	<i>mer-cis</i> ^{b)}			3.07 D	11.3	1.85 D	0.6			1.13 D	8.9
20	E	<i>mer-trans</i>			3.22 PT	11.0	1.84					
21	E	<i>mer-cis</i>			3.17 D	10.6						
					3.11 D	10.8						
22	F	<i>cis</i>					1.93 D	0.5	1.29 D	9.8	0.98 D	8.8
23	F	<i>cis</i>			3.10 D	11.2	1.80 D	0.7				
							1.91 D	0.6	1.32 D	9.6		

Tab. 2 (Fortsetzung)

Kom- plex	Typ	Konfigu- ration	Fe-P(OMe) ₃ δ	Mn-P(OMe) ₃ δ	AsMe ₂ δ	Fe-PMe ₃ δ	Mn-PMe ₃ δ
24	F	<i>cis</i>	3.55 D	12.2	1.78 D	1.2	0.92 D
25	F	<i>cis</i>	3.58 D	12.4	1.89 D	1.2	
26	F	<i>trans</i>			2.01 b		1.32 D
27	F	<i>trans</i>			1.99 b		1.30 D
28	F	<i>trans</i>	3.61 D	12.2	1.97 D	1.0	0.64 D, b
29	F	<i>trans</i>	3.60 D	12.5	1.97 b		
30	G			3.01 D	1.59 D, b	0.5	1.15 D
31	G			3.41 D	1.65 DD	1.0/0.6	1.23 D
32	G		3.30 D	11.8	1.65 T	0.4	
33	H	<i>fac</i>			1.94 D, b	0.5	1.31 D
34	H	<i>fac</i>		3.12 D	2.05 DT	0.7/0.3	1.35 D
				10.5	1.89 D, b	0.7	1.33 D, b
35	H	<i>mer-trans</i>			1.90 D	0.6	1.37 D
36	H	<i>mer-cis</i> ^{a)}		3.19 D	2.08 b		1.37 D
37	H	<i>mer-cis</i> ^{b)}		3.12 D	2.05 T	0.6	1.37 D
38	H	<i>mer-trans</i>		3.36 PT	2.02 D	0.7	1.41 D
39	H	<i>mer-cis</i>		3.26 D	10.9		
				3.16 D	2.10 T	0.6	1.38 D
40	H	<i>mer-trans</i>	3.72 D	11.9	1.92 D	1.3	1.23 DD
41	H	<i>mer-cis</i> ^{a)}	3.74 D	12.0	2.09 D, b	1.5	0.99 D
42	H	<i>mer-cis</i> ^{b)}	3.72 D	11.9	2.07 DD	1.5/0.6	1.23 D
43	H	<i>mer-trans</i>	3.69 D	12.0	2.00 D	1.2	
44	H	<i>mer-cis</i>	3.71 D	12.4	2.11 D, b	0.9	
				3.19 D	11.0		
45	I		3.48 D	11.3	1.70 T	0.6	1.39 D
				3.30 D	10.9		8.8

^{a)} *mer-cis*-Konfiguration OC-6-34, — ^{b)} *mer-cis*-Konfiguration OC-6-24.

Tab. 3. CO-Valenzschwingungsbanden der dargestellten Komplexe^{a)} (Cyclohexan, cm⁻¹)

Komplex	Typ	Konfiguration	$\nu(\text{Fe}-\text{CO})$					$\nu(\text{Mn}-\text{CO})$				
1			2034 m	1967 m	1927 st	1921 st		2113 s	2059 s	2026 sst	2013 st	
2			2081 m	2027 st	2011 Sch	1999 sst		2027 st	1982 s	1955 sst	1952 sst	
3	A	cis	2026 sst	1957 m	1924 st	1905 m		2069 s	2063 Sch	2006 m	1986 sst	1968 st
4	A	cis	2025 st	1956 st	1920 sst			2074 m	2014 st	1997 st	1977 st	
5	A	trans	2024 m	1955 m	1920 st	1914 m		2065 s	2014 m	1980 sst	1974 st	
6	A	trans	2030 m	1957 m	1922 st	1917 Sch		2062 ss	2017 Sch	1994 sst	1985 Sch	
7	B		2053 ss	2010 s	1987 m	1974 sst		1996 st	1942 m	1915 sst		
8	B		2060 s	2010 Sch	1991 sst	1983 sst		2000 st	1956 s	1937 ss	1922 st	
9	C		2045 s	1982 Sch	1968 sst			1993 st	1955 s	(1936 Sch)	1933 m	
10	C		2056 s	1985 st	1977 st			1999 st	1965 m	(1951 ss)	1939 st	
11	D		1955 ss	1872 st	1866 st			2106 s	2053 ss	2017 Sch	2016 sst	2001 m
12	D		1973 ss	1895 st	1881 st			2108 m	2053 s	2020 sst	2018 sst	2006 st
13	E	fac	2023 s	1950 Sch	1921 sst	1896 m		2002 sst	1946 st	1921 sst		
14 ^{b)}	E	mer-cis	2006 m	1939 m	1907 sst	1896 Sch		2028 s	1948 Sch	1929 sst		
15 ^{b)}	E	mer-trans	2006 m	1939 sst	1910 sst	1902 Sch		2028 s	1939 sst	1929 m		
16	E	fac	2030 s	2026 s	1948 m	1919 st	1903 st	2007 sst	1956 m	1930 m		
17	E	mer-trans	2014 m	1949 sst	1922 sst	1901 m		2029 s	(1962 Sch)	1956 st	1925 Sch	
18	E	mer-cis ^{c)}	2010 m	1934 st	1912 st	1903 Sch		2030 ss	1964 m	(1950 Sch)	1943 sst	
19	E	mer-cis ^{d)}	2008 m	1950 st	1916 st	1901 m		2030 s	(1970 Sch)	1963 m	1947 sst	
20	E	mer-trans	2016 m	1947 m	1916 sst b			2035 ss	1966 st b	1937 m		
21	E	mer-cis	2016 m	1947 st	1915 sst b			2036 s	1976 m	1960 st b		
22	F	cis	1946 s	1867 st	1850 m			2058 s	2053 s	2000 m	1978 sst	1957 st
23	F	cis	1947 ss	1862 st				2068 s	2010 m	(1996 Sch)	1989 st	1967 st

Tab. 3. (Fortsetzung)

Kom- plex	Typ	Konfigu- ration	$\nu(\text{Fe}-\text{CO})$		$\nu(\text{Mn}-\text{CO})$					
24	F	<i>cis</i>	1961 Sch	1886 st	1872 m b	2062 s	2058 s	2002 m	1980 sst	1962 st
25	F	<i>cis</i>	1969 st	1887 st	1877 sst	2068 s	2011 m	1994 Sch	1990 st	1969 st
26	F	<i>trans</i>	1947 s	1864 st	1860 Sch	2057 ss	2055 ss	2008 s	1972 sst	1967 sst
27	F	<i>trans</i>	1948 s	1865 st	1861 Sch	2068 ss	2021 ss	1985 sst	1976 Sch	1977 sst
28	F	<i>trans</i>	1965 Sch	1886 m	1874 st	2058 Sch	2054 s	2016 s	1975 sst	1970 st
29	F	<i>trans</i>	1967 s	1887 st	1875 st	2070 ss	2024 ss	1988 sst	1978 Sch	
30	G		2005 s	1940 sst b	1930 sst	1961 sst	1909 m	1900 m	1893 m	
31	G		2017 ss	1946 sst		1971 st	1916 Sch	1910 s	(1906 Sch)	
32	G		2030 s	1961 sst	1952 Sch	1979 st	1926 m	1911 m		
33	H	<i>fac</i>	1939 m	1862 m	1839 m	2001 st	1939 m	1913 sst		
34	H	<i>fac</i>	1939 m	1861 sst	1844 sst	2009 sst	(1961 s)	1951 st	1923 st	
35 ^{e)}	H	<i>mer-trans</i>	1942 sst	1860 sst	1847 st	2009 s	1942 sst	1925 m		
37 ^{e)}	H	<i>mer-cis</i> ^{d)}	1942 st	1860 sst	1850 st	2017 ss	1958 st	1935 sst		
38	H	<i>mer-trans</i>	1941 ss	1862 sst		2023 ss	(1964 Sch)	1959 st	1928 m	
39	H	<i>mer-cis</i>	1941 s	1857 sst		2027 ss	1971 s	1951 m b		
40	H	<i>mer-trans</i>	1937 s	1880 sst	1866 st	2017 Sch	2010 s	1954 Sch	1948 sst	1918 m
42	H	<i>mer-cis</i> ^{d)}	1961 Sch	1872 st	1865 m b	2016 ss	1954 m	(1943 Sch)	1937 sst	
43	H	<i>mer-trans</i>	1949 Sch	1871 sst	1860 sst	2022 s	(1962 Sch)	1959 st	1926 m	
44	H	<i>mer-cis</i>	1960 m	1881 st	1871 sst	2025 ss	1972 m	1951 st		
45	I		1998 ss	1926 sst		1946 s	1902 s	1897 s		

^{a)} 36 und 41 waren nicht IR-spektroskopisch zu charakterisieren (vgl. Text). – ^{b)} Lösungsmittel Benzol, wegen rascher Isomerisierung sind die Intensitäten unsicher. – ^{c)} *mer-cis*-Konfiguration OC-6-34. – ^{d)} *mer-cis*-Konfiguration OC-6-24. – ^{e)} Wegen rascher Isomerisierung Zuordnung unsicher.

men in der *fac*- oder *mer-cis*-Konfiguration vor, treten ungestörte Ligand-Dubletts auf. Und bei $\text{PMe}_3/\text{P(OMe)}_3$ in *mer-trans*-Anordnung wird nur das PMe_3 -Signal zu einem Doppeldublett aufgespalten.

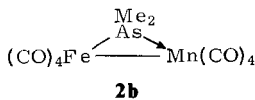
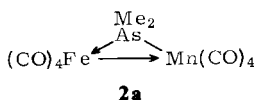
Insgesamt sind die Kopplungsmuster in den NMR-Spektren nur bedingt für Konstitutionsaussagen nutzbar. Die Gesamtheit der Meßdaten, insbesondere der chemischen Verschiebungen, ergibt jedoch ein konsistentes Bild. Mit Hilfe der erwähnten empirischen Korrelationen ließen sich die genannten Konstitutionszuordnungen damit vereinbaren. Sie dürften für die Aussagen zur Metall-Metall-Bindung und zur Bindung der Phosphanliganden am Eisen- bzw. Manganatom eindeutig sein. Und auch zur *cis/trans*-, *fac/mer*- und *mer-cis/mer-trans*-Unterscheidung halten wir die getroffene Wahl für weitgehend zweifelsfrei.

Die IR-Daten (Tab. 3) unterstützen die Konstitutionsaussagen. Insbesondere bei den Komplexen ohne Metall-Metall-Bindung sind die Absorptionsmuster der Baueinheiten LFe(CO)_4 ¹⁵⁾, $\text{L}_2\text{Fe(CO)}_3$ ^{15,16)}, $\text{L}_2\text{Mn(CO)}_4$ ^{12,17-19)} und $\text{L}_3\text{Mn(CO)}_3$ ^{13,20-23)} auszumachen. Mit Hilfe dieser Bandenmuster sind für die Komplextypen **A** und **F** die *cis*- und *trans*-Verbindungen und bei den Typen **E** und **H** die *fac*- und *mer*-Verbindungen zu unterscheiden. Während die zu erwartenden Intensitätsabfolgen²⁰⁻²²⁾ für *fac* (st, st, st), *mer-cis* (s, st, sst) und *mer-trans* (s, sst, st) eine saubere Unterscheidung der *fac*- und *mer*-Isomeren zulassen, sind sie für *mer-cis* und *mer-trans* zu ähnlich, so daß hier im wesentlichen an Hand der NMR-Daten entschieden werden mußte. Auf Seiten des Eisens fand sich kein Indiz für Isomeren. Bei den Komplextypen **D**, **F** und **H** sind IR- und NMR-Spektren mit der Annahme der üblichen *trans*-disubstituierten Fe(CO)_3 -Einheiten in Einklang.

Bei den Komplexen mit Metall-Metall-Bindung sind für die einzelnen Metall-Ligand-Gruppen weder in den IR- noch in den NMR-Spektren sehr typische Absorptionen zu erkennen. In den NMR-Spektren ließ die Summe der Indizien die gewählten Zuordnungen zu. Die Zuordnung der CO-Banden in den Spektren der Typen **B**, **C**, **G** und **I** stellt einen Vorschlag dar, der sich auf die Erfahrung mit einfachen Komplexen wie **2** gründet und nach dem Grundsatz größtmöglicher Konsistenz festgelegt wurde.

Diskussion

Das hier beschriebene Fe–As–Mn-System erlaubt wie das früher behandelte Fe–As–Co-System³⁾ mehrere Zyklen der Schließung und Öffnung der Metall-Metall-Bindung. Beiden Systemen ist gemeinsam, daß neu eintretende Phosphanliganden immer am gleichen Metallatom (Mn bzw. Co) addiert werden. Dies unterstützt auch für **2** die Formulierung **2a** mit einer Donor-Akzeptor-Fe–Mn-Bindung und macht die Formulierung **2b** weniger wahrscheinlich.



Dieser Aussage entspricht auch die Beobachtung, daß sich die Komplexe **9** und **10** (Typ **C**) besonders leicht (ohne UV-Bestrahlung) bilden. Denn ihre Vorläufer **11** und **12** vom Typ **D** enthalten ein durch den Donorliganden stärker nucleophiles Eisenzentrum.

Und die drastisch verschiedene Tendenz der Typen **B** und **C** zur Öffnung der Metall-Metall-Bindung ist ebenfalls damit zu erklären, daß durch den Donorliganden am Eisen in **C** die Donor-Akzeptor-Fe→Mn-Bindung stabiler wird.

Gegenüber dem Fe–As–Co-System zeigt das Fe–As–Mn-System weniger Schließungs/Öffnungs-Schritte, es erlaubt die Einführung von nur 3 (gegenüber 4) PR₃-Liganden, und es läßt Ligand-Wanderungen zwischen den Metallatomen nur in Gegenwart der Metall-Metall-Bindung oder bei deren Bildung zu. Dafür erlaubt es aber bei der Entstehung von **31** aus **24** und **28** die beim Fe–As–Co-System nicht beobachtete Wanderung einer PR₃-Gruppe vom Eisen weg. Die Nichtexistenz eines zu **31** isomeren Komplexes mit Fe–P(OMe)₃- und Mn–PMe₃-Einheit und die PR₃-Wanderung bei der Bildung von **45** sind jedoch wieder mit dem Bedürfnis zu vereinbaren, die Fe–Mn-Bindung durch Erhöhung der Donorkraft des Eisens zu verstärken.

Die zahlreichen Isomeriemöglichkeiten durch das oktaedrisch koordinierte Mangan sind spezifisch für das hier beschriebene Fe–As–Mn-System. Die Geometrie der Primärprodukte bei Öffnung der Fe–Mn-Bindung ist dabei erneut so zu verstehen, als wenn das Eisenatom ein Donorligand am Mangan wäre, der im Sinne einer nucleophilen Substitution durch einen PR₃-Liganden ersetzt wird. Denn da diese Reaktion vermutlich zweistufig verläuft⁵⁾, ist eine Zwischenstufe mit fünffach koordiniertem Mangan zu postulieren. Für einen solchen fünffach koordinierten 16-Elektronen-Komplex ist zwar noch keine sichere Strukturzuordnung gelungen, doch sprechen einige Spektren und Rechnungen²⁴⁾ dafür, daß die Geometrie einer quadratischen Pyramide, d.h. eine freie Koordinationsstelle vorliegt. Und die Anordnung der Liganden um diese freie Koordinationsstelle wird auch für die Fe–As–Mn-Komplexe unabhängig vom neu eintretenden Liganden über die Geometrie der Folgeprodukte entscheiden.

Ordnet man die Liganden nach dem Bestreben, in einem solchen ML₅-Komplexfragment *trans* zur Lücke zu stehen, d.h. ein t_{2g}-Niveau für sich allein zu beanspruchen, wird sich vermutlich die Reihenfolge PMe₃ < AsMe₂ < P(OMe)₃ ≈ CO ergeben. Dies ist die Reihenfolge abnehmender σ-Donor- und zunehmender π-Akzeptorfähigkeit. Akzeptiert man dann noch die Möglichkeit, daß der P(OMe)₃-Ligand in dieser Hinsicht über das CO dominieren kann^{25,26)}, dann ist der stereochemische Verlauf der nucleophilen Öffnung der Komplextypen **2**, **B**, **C** und **G** erklärbar. Denn bei der Öffnung von **2**, **9** und **10** wird sich die AsMe₂-Gruppe *cis* zur Lücke anordnen, d.h. auch in **3**, **4** und **22–25** *cis* zum neuen Liganden stehen. Gleichmaßen werden sich bei der Öffnung der Mn–PMe₃-Komplexe **7** und **30** die AsMe₂- und PMe₃-Liganden in *cis*-Stellung zur Lücke bzw. dem neuen Liganden einfinden, was für die Primärprodukte **13**, **16**, **33** und **34** *fac*-Geometrie bedeutet. Ausgehend von den Mn–P(OMe)₃-Komplexen **8**, **31** und **32** gelangt die AsMe₂-Gruppe in die *cis*- und die P(OMe)₃-Gruppe in die *trans*-Position zur Lücke, womit für die Primärprodukte **17**, **20**, **35**, **38**, **40** und **43** die *mer-trans*-Geometrie vorgegeben ist.

Die bei den Komplextypen **A** und **F** nachfolgende *cis-trans*-Isomerisierung scheint sterisch bedingt zu sein. Bei den *fac/mer-trans/mer-cis*-Umwandlungen der Typen **E** und **H** scheint ein kompliziertes Wechselspiel sterischer und elektronischer Faktoren vorzuliegen. Für das unterschiedliche Ausmaß der Umwandlungen (gar nicht, teilweise, vollständig), für die obendrein verschiedene Mechanismen zu diskutieren sind^{21,27)},

fällt keine durchgehend anwendbare Interpretation ins Auge, so daß hier auf eine Diskussionsdiskussion verzichtet werden soll.

Das Fe–As–Mn-System zeigt zwar weniger Reaktionsschritte als das Fe–As–Co-System³⁾, und die Zahl der erhaltenen neuen Verbindungen ist etwas kleiner, doch an Vielseitigkeit der gebildeten Komplextypen steht es dem Fe–As–Co-System nicht nach. Die unter milden Bedingungen mögliche Abfolge von Bildungen und Lösungen der Metall-Metall-Bindungen, die den wichtigen Bezug zu katalytischen Reaktionen signalisiert, ist in beiden Fällen gegeben. Und die Öffnung der Metall-Metall-Bindungen durch andere Nucleophile als die PR_3 -Gruppen haben wir auch schon für beide Systeme beobachtet^{7,28)}. Ausgehend von einfachen und leicht zugänglichen Ausgangskomplexen wie **2** macht die Reaktivität der Metall-Metall-Bindungen eine vielfältige präparative Organometall-Chemie möglich, die wie andere Aspekte in der präparativen Chemie der Metall-Metall-Bindungen noch auf Erforschung wartet.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Die Kooperation mit Prof. A. J. Poë von der University of Toronto wurde durch ein Reisestipendium der NATO gefördert. Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, danken wir herzlich für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Luftausschluß in frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Zu Photolysen diente ein Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150-Z3. Ausgangsmaterialien wurden gekauft bzw. nach Literaturangaben gewonnen. Die Angaben über die Luftstabilität wurden erhalten durch IR-spektroskopische Verfolgung der Zersetzung der gepulverten Produkte.

Die quantitativen Daten zur Herstellung von Komplexen ohne Metall-Metall-Bindung sind in Tab. 4 zusammengestellt, diejenigen der Komplexe mit Metall-Metall-Bindung in Tab. 5. Namen, Eigenschaften und Analysendaten finden sich entsprechend in Tab. 6 und 7. Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgten nach verschiedenen Methoden, die in den Tabellen durch folgende Großbuchstaben gekennzeichnet sind:

- A: Nach beendeter Reaktion (NMR-Kontrolle) wurde die Lösung i. Vak. auf 10% des ursprünglichen Volumens eingengt. Bei Benzol oder Benzol/Hexan-Gemischen wurden danach 1–6 ml Hexan zugesetzt. Nach erfolgter Kristallisation (Ausnahme **6**) wurde die Mutterlauge verworfen und das Produkt mehrmals mit wenig kaltem Hexan gewaschen.
- B: Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 5–50 ml Hexan extrahiert, der Extrakt auf 10% seines Volumens eingengt und bei -30°C der Kristallisation überlassen. Nach 12 h wurde filtriert, mit wenig kaltem Hexan nachgewaschen und i. Vak. getrocknet.
- C: Das Reaktionsprodukt konnte nur spektroskopisch nachgewiesen werden, eine Isolierung in Substanz gelang nicht. Ausbeuten sind geschätzt, so daß eine Angabe in g nicht sinnvoll erschien.
- D: Aus der Reaktion von **7** mit P(OMe)_3 resultierte ein 1:1-Gemisch von **16** und **18**. Eine Trennung dieser Komplexe gelang durch fraktionierte Kristallisation. Aus einer Hexan-Lösung fiel beim Einengen zunächst reines, schwerlösliches **18**. Anschließend wurde die Mutterlauge nochmals eingengt, bis 0.05 g Substanz (verworfen) ausgefallen waren. Danach wurde tropfenweise Hexan zugesetzt, bis weitere 0.1 g Substanz ausgefallen waren (verworfen). Aus der verbliebenen Mutterlauge kristallisierte bei -30°C reines **16**.

Tab. 4. Darstellung der Komplexe ohne Fe-Mn-Bindung

Kom- plex	Ausgangs- verbindung g	mmol	Reagens		Lösungsmittel ^{a)} ml	Reaktions- Temp. (°C)		Vari- ante	Ausb.	
			g	mmol			(h)		g	%
6 ^{b,e)}	4	0.16	0.28		Benzol	5	80	2	0.13	65
11		1.03	2.55		Ether	30	0	1	0.95	72
12	e)	0.27	0.67		Ether	20	0	2	0.31	82
13	7	0.30	0.62		B/H	10	0	24	0.17	49
14	13	0.29	0.49		Benzol	5	80	200	0.07	25
15	14	0.03	0.05		Benzol	1	25	1		65
16	7	0.38	0.78		Hexan	25	-30	24	0.14	28
17	8	0.50	0.93		Hexan	25	0	1	0.37	65
18	7	0.38	0.78		Hexan	25	-30	24	0.13	26
18	17	0.29	0.47		Cyclohexan	20	75	14	0.18	62
19	17	0.29	0.47		Cyclohexan	20	75	14	0.04	14
19	18	0.03	0.05		Benzol	1	70	8		A
20	8	0.54	1.01		Hexan	35	10	6	0.52	60
21	20	0.15	0.23		Benzol	5	65	12	0.11	74
22	9	0.34	0.70		Hexan	20	0	36	0.36	90
23	9	0.33	0.68		Benzol	5	5	24	0.32	77
24	10	0.46	0.86		Hexan	10	10	1	0.43	82
25	10	1.05	1.96		Hexan	20	25	6	1.22	94
26 ^{e)}	22	0.17	0.30		Cyclohexan	5	70	12	0.13	76
27 ^{e)}	23	0.25	0.41		Benzol	5	65	3	0.17	68

Tab. 4 (Fortsetzung)

Kom- plex	Ausgangsverbindung		Reagens		Lösungsmittel ^{a)}		Reaktions- Temp. (°C)		Vari- ante	Ausb.	
	g	mmol	g	mmol	ml		Zeit (h)	g		%	
28	24	0.21	0.34		Benzol	4	70	8	A	0.16	76
29	25	1.00	1.52		Benzol	25	65	24	A	0.85	85
33	30	0.21	0.38	P(CH ₃) ₃	Benzol	5	0	1	A	0.17	73
34	30	0.24	0.45	P(OCH ₃) ₃	Hexan	25	-15	1	A	0.20	68
34	31	0.26	0.45	P(CH ₃) ₃	Hexan	10	10	24	A	0.05	17
35	37	0.03	0.05		Benzol	1	30	3	C	0.25	25
36	31	0.26	0.45	P(CH ₃) ₃	Hexan	10	10	24	A	0.10	35
37	34	0.03	0.05		Benzol	1	80	72	E	0.30	50
38	31	0.43	0.74	P(OCH ₃) ₃	Hexan	45	25	72	F	0.30	41
38	39	0.03	0.04		Benzol	1	30	8	E	0.30	50
39	38	0.03	0.04		Benzol	1	30	8	E	0.30	50
40	32	0.03	0.05	P(CH ₃) ₃	Benzol	1	10	0.2	C	0.70	70
41	42	0.03	0.04		Benzol	1	25	2	C	0.15	15
42 ^{b)}	32	0.23	0.36	P(CH ₃) ₃	B/H	15	25	2	A	0.14	54
43	32	0.40	0.63	P(OCH ₃) ₃	B/H	15	4	1	A H	0.13	27
44	43	0.08	0.11		Benzol	2	70	120	A	0.06	75

^{a)} B/H = Benzol/Hexan (1:2). – ^{b)} Das Produkt enthielt stets 20% des *cis*-Isomeren (bei der Ausbeute berücksichtigt). – ^{c)} In Lösung (25°C, 7–10 h, NMR-Maßstab) erfolgte partielle Rückisomerisierung zum *cis*-Isomeren (30–50%). – ^{d)} Edukt: P(CH₃)₃Fe(CO)₃–As(CH₃)₂Cl³. – ^{e)} Edukt: P(OCH₃)₃Fe(CO)₃–As(CH₃)₂Cl³. – ^{f)} Die Reaktion verlief über 40 als Zwischenstufe.

Tab. 5. Darstellung der Komplexe mit Fe–Mn-Bindung in Benzol bzw. Benzol/Hexan

Komplex	Ausgangsverbindung		Benzol ml	Bed. ^{b)}	Reaktions- Temp. (°C)	Zeit (h)	Vari- ante	Ausb. ^{c)}		
	g	mmol						g	%	
7	3	0.81	1.57	70 ^{a)}	+	−20	5	G	0.57	74
7	5	1.00	1.94	70 ^{a)}	+	−20	3	G	0.76	80
8	4	3.40	6.03	70	+	5	3	G	2.90	90
9	7	0.18	0.37	5	−	60	3	B	0.16	89
9	11	0.88	1.94	70	+	5	1	G	0.79	84
9	11	0.20	0.41	5	−	60	1	G	0.14	70
10	8	1.40	2.61	15	−	60	24	B	1.22	87
10	12	0.20	0.36	70	+	15	1	G	0.14	74
10	12	0.03	0.05	1	−	60	2	E G		quant.
30	13	0.03	0.05	1	+	5	1	E G		quant.
30	14	0.03	0.05	1	+	5	2	E G		quant.
30	22	0.75	1.33	70	+	5	3	G	0.45	63
30	26	0.03	0.05	1	+	15	3	D G		quant.
31	16	0.03	0.05	1	+	5	1	D G		quant.
31	17	1.10	1.80	70	+	5	2	G	0.87	83
31	18	0.57	0.93	70	+	5	1	G	0.44	81
31	19	0.03	0.05	1	+	5	0.5	E G		85
31	23	0.60	0.98	70	+	5	2	G	0.39	68
31	24	0.03	0.05	1	+	5	3	E G		quant.
31	27	0.10	0.16	1	+	5	8	G	0.60	60
31	28	0.03	0.05	1	+	5	2	E G		50
32	20	0.67	1.02	70	+	5	2	G	0.46	72
32	21	0.03	0.05	1	+	5	5	E G		quant.
32	25	1.02	1.55	70	+	5	2	G	0.83	85
32	29	0.79	1.20	70	+	5	5	G	0.60	79
45	38/39	0.35	0.49	70	+	5	4	G H	0.17	51
45	38	0.03	0.04	1	+	5	2	E G		quant.
45	39	0.03	0.04	1	+	5	2	E G		quant.

^{a)} In Benzol/Hexan (1:2). – ^{b)} Reaktionsbedingung: + = photochemische Reaktion, – = thermische Reaktion. – ^{c)} Ausbeute: quant. = quantitativer Umsatz ohne spektroskopisch erkennbare Nebenprodukte.

E: Die Reaktion wurde im NMR-Maßstab durchgeführt, auf eine Isolierung des Produkts wurde verzichtet. Ausbeuten sind Schätzwerte und wurden deshalb nicht in g angegeben.

F: Die Reaktionslösung verblieb zur Kristallisation 3 Tage bei Raumtemp. und wurde dann i. Vak. auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingengt. Nach weiteren 3 Tagen bei Raumtemp. wurde die Mutterlauge verworfen, und die beiden Isomeren wurden durch mechanische Auslese getrennt.

G: Die Reaktion verläuft unter Abspaltung von CO, sie wurde deshalb unter möglichst geringem Druck (entsprechend dem Dampfdruck des Lösungsmittels) durchgeführt. Dieses Verfahren erlaubte eine Verkürzung der Reaktionszeit auf $\frac{1}{3} - \frac{1}{6}$ der bei Normaldruck benötigten Dauer. Der Unterdruck wurde durch ein 1-l-Ausgleichsgefäß gehalten; bei NMR-Ansätzen wurde in evakuierten Röhrchen gearbeitet.

Tab. 6. Charakterisierung der Komplexe ohne Fe – Mn-Bindung

Name	Farbe	Luft- stab. ^{a)}	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H Fe		
Tetracarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tetracarbonylisen](trimethoxy- phosphan)mangan (6, <i>trans</i>)	orange	–	Öl	C ₁₃ H ₁₅ AsFeMnO ₁₁ P (563.9)	Ber. 27.69 2.68 9.90 Gef. 27.83 2.69 10.34		
Pentacarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethylphosphan)- eisen]mangan (11)	karnin- rot	–	104 – 105	C ₁₃ H ₁₅ AsFeMnO ₈ P (515.9) ^{b)}	Ber. 30.27 2.93 10.83 Gef. 30.06 3.00 10.92		
Pentacarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethoxyphosphan)- eisen]mangan (12)	rot	+	102 – 104	C ₁₃ H ₁₅ AsFeMnO ₁₁ P (563.9)	Ber. 27.69 2.68 9.90 Gef. 27.86 2.72 9.81		
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tetracarbonylisen]bis(trimethyl- phosphan)mangan (13, <i>fac</i>) (14, <i>mer-cis</i>)	gelb	+	152 – 153	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₇ P ₂ (564.0)	Ber. 31.94 4.29 9.90 Gef. 31.75 4.36 10.25		
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tetracarbonylisen](trimethoxy- phosphan)mangan (16, <i>fac</i>) (17, <i>mer-trans</i>)	orange- rot	±	115 – 117	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₇ P ₂ (564.0)	Ber. 31.94 4.29 9.90 Gef. 31.78 4.48 10.05		
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tetracarbonylisen](trimethoxy- phosphan)(trimethylphosphan)- mangan (16, <i>fac</i>)	hellgelb	+	117 – 118	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₀ P ₂ (612.0) ^{b)}	Ber. 29.44 3.95 9.12 Gef. 29.23 3.97 8.96		
(18, <i>mer-cis</i>)	gelb	+	86 – 88	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₀ P ₂ (612.0)	Ber. 29.44 3.95 9.12 Gef. 29.29 4.00 9.37		
(19, <i>mer-cis</i>)	orange- gelb	+	112 – 114	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₀ P ₂ (612.0)	Ber. 29.44 3.95 9.12 Gef. 29.12 4.08 8.87		
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tetracarbonylisen]bis(trimethoxy- phosphan)mangan (20, <i>mer-trans</i>) (21, <i>mer-cis</i>)	gelb	±	82 – 84	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₀ P ₂ (612.0)	Ber. 29.44 3.95 9.12 Gef. 29.28 4.11 8.97		
	goldgelb	+	116 – 117	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₃ P ₂ (660.0)	Ber. 27.30 3.67 8.46 Gef. 27.20 3.72 8.34		
	orange- gelb	+	96 – 99	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₃ P ₂ (660.0)	Ber. 27.30 3.67 8.46 Gef. 27.14 3.67 8.27		

Tab. 6 (Fortsetzung)

Name	Farbe	Luft- stab. ^{a)}	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H Fe
Tetracarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethylphosphan)- eisen](trimethylphosphan)mangan (22, <i>cis</i>)	orange- rot	–	93 – 95	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₇ P ₂ (564.0)	Ber. 31.94 4.29 Gef. 31.74 4.38	9.90 10.40
(26, <i>trans</i>)	apricot	–	165 – 167	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₇ P ₂ (564.0)	Ber. 31.94 4.29 Gef. 31.70 4.38	9.90 9.67
Tetracarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethylphosphan)- eisen](trimethoxyphosphan)mangan (23, <i>cis</i>)	ziegelrot	–	96 – 97	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₀ P ₂ (612.0) ^{b)}	Ber. 29.44 3.93 Gef. 29.64 3.99	9.13 9.01
(27, <i>trans</i>)	karmini- rot	±	97 – 101	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₀ P ₂ (612.0) ^{b)}	Ber. 29.44 3.93 Gef. 29.56 4.02	9.13 9.53
Tetracarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethoxyphosphan)- eisen](trimethylphosphan)mangan (24, <i>cis</i>)	gelborange	+	100 – 103	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₀ P ₂ (612.0)	Ber. 29.44 3.93 Gef. 29.54 4.04	9.13 9.00
(28, <i>trans</i>)	gelb	+	196 – 198 (Zers.)	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₀ P ₂ (612.0)	Ber. 29.44 3.93 Gef. 29.49 4.04	9.13 9.18
Tetracarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethoxyphosphan)- eisen](trimethoxyphosphan)mangan (25, <i>cis</i>)	orangerot	+	82 – 83	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₃ P ₂ (660.0)	Ber. 27.30 3.67 Gef. 27.57 3.75	8.46 8.22
(29, <i>trans</i>)	goldgelb	+	87 – 89	C ₁₅ H ₂₄ AsFeMnO ₁₃ P ₂ (660.0)	Ber. 27.30 3.67 Gef. 27.44 3.80	8.46 8.19
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethylphosphan)- eisen]bis(trimethylphosphan)- mangan (33, <i>fac</i>)	orangerot	–	136 – 138	C ₁₇ H ₃₃ AsFeMnO ₆ P ₃ (612.1)	Ber. 33.36 5.43 Gef. 33.16 5.36	9.12 9.09

Tab. 6 (Fortsetzung)

Name	Farbe	Luft- stab. ^{a)}	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	Analys H	Fe
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethoxyphosphan)- eisen](trimethoxyphosphan)(tri- methylphosphan)mangan (34 , <i>fac</i>) (37 , <i>mer-cis</i>)	rot	—	124–125	C ₁₇ H ₃₃ AsFeMnO ₉ P ₃ (660.1)	Ber. 30.94 Gef. 30.80	5.04 5.21	8.46 8.51
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)-[tri- carbonyl(trimethylphosphan)eisen]- bis(trimethoxyphosphan)mangan (38 , <i>mer-trans</i>)	gelb- orange dunkel- rot	—	134–136 110–113	C ₁₇ H ₃₃ AsFeMnO ₉ P ₃ (660.1) C ₁₇ H ₃₃ AsFeMnO ₁₂ P ₃ (708.1) ^{e)}	Ber. 30.94 Gef. 30.92	5.04 5.02	8.46 8.21
(39 , <i>mer-cis</i>)	orange- gelb	—	127–129	C ₁₇ H ₃₃ AsFeMnO ₁₂ P ₃ (708.1) ^{b)}	Ber. 28.83 Gef. 28.97	4.70 4.88	7.89 7.67
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethoxyphosphan)- eisen](trimethoxyphosphan)(tri- methylphosphan)mangan (42 , <i>mer-cis</i>)	gelb- orange	—	106–109	C ₁₇ H ₃₃ AsFeMnO ₁₂ P ₃ (708.1)	Ber. 28.83 Gef. 29.05	4.70 4.48	7.89 8.09
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethoxyphosphan)- eisen]bis(trimethoxyphosphan)- mangan (43 , <i>mer-trans</i>)	gelb- orange	±	108–110	C ₁₇ H ₃₃ AsFeMnO ₁₅ P ₃ (756.1) ^{b)}	Ber. 27.01 Gef. 26.68	4.40 4.66	7.39 7.66
(44 , <i>mer-cis</i>)	orange- gelb	±	106–108	C ₁₇ H ₃₃ AsFeMnO ₁₅ P ₃ (756.1)	Ber. 27.01 Gef. 26.61	4.40 4.65	7.39 7.60

^{a)} Luftstabilität: + = luftstabil, ± = mäßig, — = nicht luftbeständig. ^{b)} Die berechnete Molmasse wurde durch Massenspektrum bestätigt. ^{c)} Die massenspektroskopisch bestimmte Molmasse entspricht dem Verlust einer P(OCH₃)₃-Einheit aus **38**.

Tab. 7. Charakterisierung der Komplexe mit Fe-Mn-Bindung

Name	Farbe	Luft- stab. ^{a)}	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H Fe
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)-[tetra- carbonyl(eisen)(trimethylphosphan)- mangan(<i>Fe-Mn</i>) (7)	dunkelrot	-	33-35	C ₁₂ H ₁₅ AsFeMnO ₇ P (487,9)	Ber. 29,54 Gef. 29,77	3,10 3,02 11,45 11,52
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)-[tetra- carbonyl(eisen)(trimethoxyphosphan)- mangan(<i>Fe-Mn</i>) (8)	dunkelrot	±	18-22	C ₁₂ H ₁₅ AsFeMnO ₁₀ P (535,9)	Ber. 26,89 Gef. 27,14	2,83 3,03 10,42 10,09
Tetracarbonyl-μ-(dimethylarsenido)-[tri- carbonyl(trimethylphosphan)eisen]- mangan(<i>Fe-Mn</i>) (9)	gelbbraun	+	97-101	C ₁₂ H ₁₅ AsFeMnO ₇ P (487,9) ^{b)}	Ber. 29,45 Gef. 29,78	3,10 3,19 11,45 11,33
Tetracarbonyl-μ-(dimethylarsenido)-[tri- carbonyl(trimethoxyphosphan)eisen]- mangan(<i>Fe-Mn</i>) (10)	rot	+	48-50	C ₁₂ H ₁₅ AsFeMnO ₁₀ P (535,9)	Ber. 26,89 Gef. 27,07	2,83 3,05 10,42 10,71
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethylphosphan)- eisen](trimethylphosphan)mangan- (<i>Fe-Mn</i>) (30)	rot	-	35-39	C ₁₄ H ₂₄ AsFeMnO ₆ P ₂ (536,0)	Ber. 31,37 Gef. 31,58	4,51 4,35 10,42 10,08
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethylphosphan)- eisen](trimethoxyphosphan)mangan- (<i>Fe-Mn</i>) (31)	orangerot	+	72-74	C ₁₄ H ₂₄ AsFeMnO ₉ P ₂ (584,0) ^{b)}	Ber. 28,79 Gef. 28,72	4,14 4,24 9,56 9,81
Tricarbonyl-μ-(dimethylarsenido)- [tricarbonyl(trimethoxyphosphan)- eisen](trimethoxyphosphan)mangan- (<i>Fe-Mn</i>) (32)	orangerot	+	103-104	C ₁₄ H ₂₄ AsFeMnO ₁₂ P ₂ (632,0)	Ber. 26,61 Gef. 26,85	3,83 3,95 8,84 8,99
Tricarbonyl-dicarbonyl(trimethoxy- phosphan)(trimethylphosphan)- eisen-μ-(dimethylarsenido)-(tri- methoxyphosphan)mangan(<i>Fe-Mn</i>) (45)	rotbraun	+	90-93	C ₁₆ H ₃₃ AsFeMnO ₁₁ P ₃ (680,1) ^{b)}	Ber. 28,33 Gef. 28,35	4,89 4,94 8,21 8,36

^{a)} Luftstabilität: + = luftstabil, ± = mäßig, - = nicht luftbeständig. ^{b)} Die berechnete Molmasse wurde durch Massenspektrum bestätigt.

Nach Beendigung der Reaktion (NMR-Kontrolle) wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit wenig Hexan versetzt und bei -15°C der Kristallisation überlassen. Nach Filtrieren und Waschen mit wenig kaltem Hexan wurde i. Vak. getrocknet.

H: Bei der Reaktion bzw. Aufarbeitung wurde ein Produktgemisch erhalten, dieses wurde mit Benzol als Elutionsmittel über eine 2×50 cm Kieselgelsäule chromatographisch getrennt. Nähere Einzelheiten sind nachfolgend beschrieben:

a) Aus dem Ansatz **32** + P(OMe)_3 war ein reines Produkt nach A nicht zugänglich. Die chromatographische Aufarbeitung erbrachte aus der ersten, hellgelben Fraktion eine nichtidentifizierte Substanz (wegen Geringfügigkeit verworfen); aus der zweiten roten Fraktion 0.13 g (27%) reines **43**; und aus der dritten roten Fraktion ein Gemisch aus **43** und **44**, das nicht weiter aufgearbeitet wurde.

b) Die Bestrahlung eines **38/39**-Isomerengemisches (1 : 1) führte zu einer nichtkristallisationsfähigen Produktmischung. Erhalten wurden nach chromatographischer Trennung: aus der ersten, gelben Fraktion 0.07 g eines unbekannten rotbraunen Öls; aus der zweiten gelben Fraktion 0.04 g **32** und aus der dritten orangeroten Fraktion 0.17 g (51%) **45**.

Literatur

- ¹⁾ E. W. Abel und F. G. A. Stone, Q. Rev., Chem. Soc. **24**, 498 (1970).
- ²⁾ H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **90**, 403 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 379 (1978).
- ³⁾ H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 3390 (1979).
- ⁴⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2563 (1973).
- ⁵⁾ R. A. Jackson und A. J. Poë, Privatmitteilung.
- ⁶⁾ A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3860 (1974).
- ⁷⁾ H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 1195 (1977).
- ⁸⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **111**, 65 (1978).
- ⁹⁾ M. F. Brown, B. R. Cook und T. E. Sloan, Inorg. Chem. **14**, 1273 (1975).
- ¹⁰⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2570 (1973).
- ¹¹⁾ J. A. Pople, Mol. Phys. **1**, 168 (1958).
- ¹²⁾ C. S. Kraihanzel und P. K. Maples, Inorg. Chem. **7**, 1806 (1968).
- ¹³⁾ P. K. Maples und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6645 (1968).
- ¹⁴⁾ H. Fischer und E. O. Fischer, Chem. Ber. **107**, 673 (1974).
- ¹⁵⁾ A. Reckziegel und M. Bigorgne, J. Organomet. Chem. **3**, 341 (1965).
- ¹⁶⁾ R. J. Haines und C. R. Nolte, J. Organomet. Chem. **36**, 163 (1972).
- ¹⁷⁾ K. Noack, M. Ruch und F. Calderazzo, Inorg. Chem. **7**, 345 (1968).
- ¹⁸⁾ S. Onaka und H. Sano, Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 1271 (1972).
- ¹⁹⁾ R. J. Angelici und F. Basolo, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2495 (1962).
- ²⁰⁾ R. H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 841.
- ²¹⁾ R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poë, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2215 (1963).
- ²²⁾ L. F. Wuyts und G. P. van der Kelen, Inorg. Chim. Acta **23**, 19 (1977).
- ²³⁾ P. M. Treichel und J. J. Benedict, J. Organomet. Chem. **17**, P 37 (1969).
- ²⁴⁾ P. J. Hay, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2411 (1978).
- ²⁵⁾ L. W. Yarbrough und M. B. Hall, Inorg. Chem. **17**, 2269 (1978).
- ²⁶⁾ W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **7**, 315 (1968).
- ²⁷⁾ A. M. Bond, R. Colton und M. E. McDonald, Inorg. Chem. **17**, 2842 (1978).
- ²⁸⁾ H. J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **89**, 197 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 188 (1977).