

Metallorganische Lewis-Basen, XXII¹⁾

Hetero-Zweikernkomplexe des Typs (CO)₅Cr–P(CH₃)₂–P(CH₃)₂–M

Lothar Staudacher und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 15. Mai 1975

Die metallorganische Lewis-Base (CO)₅Cr–P(CH₃)₂–P(CH₃)₂ (**1**) substituiert thermisch und photochemisch eine CO-Gruppe aus Metallcarbonylen der ersten Übergangsreihe. Dabei entstehen die Hetero-Zweikernkomplexe (CO)₅Cr–P(CH₃)₂–P(CH₃)₂–M mit M = C₅H₅(CO)₂Mn, Br(CO)₄Mn, (CO)₄Fe, C₅H₅(CO)Co, NO(CO)₂Co und (CO)₃Ni. Sie sind von recht verschiedener thermischer Stabilität. Einige ihrer Zersetzungsreaktionen werden beschrieben. Bei direkten photochemischen Umsetzungen mit **1** wird der Heterocyclus (CO)₄Cr{μ-P₂(CH₃)₄}₂Cr(CO)₄ gebildet.

Organometallic Lewis Bases, XXII¹⁾

Heterodinuclear Complexes of the Type (CO)₅Cr–P(CH₃)₂–P(CH₃)₂–M

The organometallic Lewis base (CO)₅Cr–P(CH₃)₂–P(CH₃)₂ (**1**) thermally or photochemically substitutes one CO group from metal carbonyls of the first transition series. Thereby the heterodinuclear complexes (CO)₅Cr–P(CH₃)₂–P(CH₃)₂–M with M = C₅H₅(CO)₂Mn, Br(CO)₄Mn, (CO)₄Fe, C₅H₅(CO)Co, NO(CO)₂Co, and (CO)₃Ni are formed. They are of varying thermal stability. Some of their decomposition reactions are recorded. Upon direct photochemical reactions with **1** the heterocycle (CO)₄Cr{μ-P₂(CH₃)₄}₂Cr(CO)₄ is formed.

Das Prinzip der Basenverbrückung zur Synthese mehrkerniger Metall-Carbonyl-Komplexe hat sich bei unseren Arbeiten bewährt. Insbesondere bei den einfach phosphor- bzw. arsenverbrückten Zweikernkomplexen beginnen wir uns einem Verständnis davon zu nähern, welche Faktoren die Stabilität der Komplexe und die Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen beeinflussen²⁾. Die sterischen Verhältnisse im Komplex und die geometrischen Ansprüche der Brückenatome scheinen dabei die entscheidenden Faktoren für die Stärke der Metall-Metall-Bindung²⁾ und damit für ihre Reaktivität³⁾ zu sein.

Diese Erkenntnisse wollen wir nun bei den zweifach basenverbrückten Zweikernkomplexen mit und ohne Metall-Metall-Bindung überprüfen. Als solche sind bisher im wesentlichen die homodinuclearen Vertreter mit den Baugerüsten **A** und **B** bekannt^{4,5)}.

¹⁾ XXI. Mitteil.: H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch. **30b**, 814 (1975).

²⁾ Vgl. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3867 (1974).

³⁾ A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3860 (1974).

⁴⁾ R. G. Hayter in Prep. Inorg. React. **2**, 211 (1964).

⁵⁾ W. Levason und C. A. McAuliffe, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **14**, 173 (1972).

Eine Steuerung ihrer Struktur setzt aber den Einbau verschiedener Metallatome und verschiedener Brückenatome in ein und demselben Komplex voraus.



A



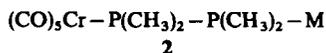
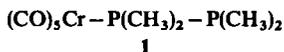
B

M = 2 gleiche Metallatome

E = 2 gleiche Elemente der
5. oder 6. Hauptgruppe

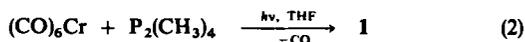
Das ist durch stufenweise und gezielte Synthese möglich, verläuft aber nicht ohne Schwierigkeiten, wie einleitende Untersuchungen^{6, 7)} zeigten.

Der Einbau verschiedener Metallatome wurde möglich durch die Synthese der metallorganischen Lewis-Base 1, in der ein freies Elektronenpaar des Tetramethyldiphosphans durch eine Carbonylmetallgruppe besetzt ist, während das zweite für eine andere Carbonylmetallgruppe zur Verfügung steht. Von den so herstellbaren Hetero-Zweikernkomplexen 2 des Tetramethyldiphosphans haben wir diejenigen mit M = Pentacarbonylmetalleinheit der 6. Nebengruppe schon synthetisiert und auf ihre Umlagerung in Komplexe mit Metall-Metall-Bindung untersucht⁶⁾. In der vorliegenden Arbeit werden die Darstellung und einige Eigenschaften der Komplexe 2 beschrieben, in denen die Gruppen M Carbonylmetalleinheiten aus der ganzen ersten Übergangsreihe sind.

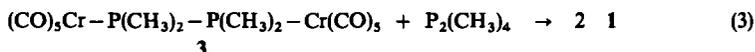


Zur Darstellung und Stabilität des Ausgangskomplexes 1

Die beiden bisher beschriebenen Synthesen der freien metallorganischen Lewis-Base 1 sind nicht optimal zur Darstellung der Substanz in größeren Mengen. Das liegt daran, daß der in Gl. (1)⁷⁾ beschriebene Weg vielstufig ist und daß bei der in Gl. (2)⁶⁾ beschriebenen photochemischen Reaktion in verdünnter Lösung der Gefäßgröße Grenzen gesetzt sind und dabei recht viel Lösungsmittel verbraucht wird.



Wir versuchten daher einen dritten Weg zur Gewinnung von 1. Er sollte darin bestehen, den bekannten Komplex 3 mit Tetramethyldiphosphan gemäß Gl. (3) zu spalten:



Dieser Weg erwies sich aber aus zwei Gründen als nicht gangbar. Einmal zeigte sich, daß die Reproduktion der bekannten Darstellungsverfahren^{8, 9)} von 3 nur mit sehr kleinen Ansätzen möglich war. Zum anderen lief Reaktion (3) auch nach längerem Rückflußkochen

⁶⁾ M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 3716 (1972).

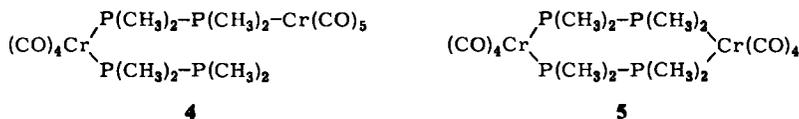
⁷⁾ H. Vahrenkamp und W. Ehrl, Angew. Chem. 83, 501 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 513 (1971).

⁸⁾ R. G. Hayter, Inorg. Chem. 3, 711 (1964).

⁹⁾ J. Chatt und D. T. Thompson, J. Chem. Soc. 1964, 2713.

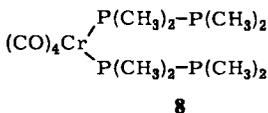
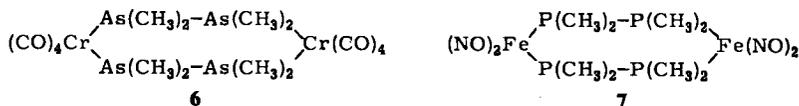
in Benzol nur geringfügig ab. Wir stellen **1** daher weiter gemäß Gl. (2) her, wobei nach der Reaktion das Lösungsmittel und überschüssiges Tetramethyldiphosphan in eine Bestrahlungsapparatur hineindestilliert und wiederverwendet werden.

Die thermische Stabilität von **1** ist höher als ursprünglich angenommen. Es übersteht 24stündiges Rückflußkochen in Benzol, ohne daß nennenswerte Beobachtungen gemacht werden, die auf Zersetzung hindeuten. Für direkte photochemische Umsetzungen in Lösung ist **1** dagegen nicht geeignet. Dabei tritt Reaktion unter Dunkelfärbung ein, wobei im IR-Spektrum die Banden der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe zugunsten von Banden der $(\text{CO})_4\text{Cr}$ -Gruppe abnehmen. Als Bestrahlungsprodukt läßt sich der anorganische Heterocyclus **5** als gelber feinkristalliner Feststoff isolieren, während das vermutliche Zwischenprodukt **4**, für das die NMR-Spektren der Reaktionslösungen Indizien liefern, nicht isoliert werden konnte.



Der Strukturvorschlag **5** wird gestützt durch die Spektren der Verbindung: Im ^1H -NMR-Spektrum (CH_2Cl_2 , int. TMS) erscheint nur ein Signal bei $\delta = -1.66$ ppm, im IR-Spektrum (in C_6H_{12}) zeigen sich CO-Banden bei 2011 (m), 1922 (m), 1910 (st) und 1905 (st) cm^{-1} , und das Massenspektrum zeigt das Molekül-Ion und den sukzessiven Verlust aller acht CO-Gruppen.

Frappierende Ähnlichkeiten zeigt der Komplex **5** in bezug auf Löslichkeit, Zersetzungspunkt, IR- und NMR-Spektrum mit der analogen Arsenverbindung **6**, von der eine Kristallstrukturanalyse vorliegt¹⁰⁾. Insbesondere wird durch das dort nachgewiesene schnelle Umklappen des sesselförmigen Sechsrings, bei dem alle Phosphor- und Methylgruppen chemisch äquivalent werden, die Einfachheit des NMR-Spektrums verständlich. Ein weiterer mit **5** verwandter Heterocyclus, der Nitrosyleisenkomplex **7**¹¹⁾, zeigt allerdings im NMR-Spektrum das bei Tetramethyldiphosphan-Derivaten geläufige Pseudotriplett für die PCH_3 -Gruppen.



Die zufällige Synthese des Heterocyclus **5** eröffnet einige Perspektiven bezüglich der Existenz von bifunktionellen metallorganischen Lewis-Basen wie **8** und der damit oder auf anderen gezielten Wegen zugänglichen weiteren Ringsysteme aus zwei Metall- und vier basischen Atomen.

¹⁰⁾ F. A. Cotton und T. R. Webb, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 127 (1974).

¹¹⁾ R. G. Hayter und L. F. Williams, *Inorg. Chem.* **3**, 717 (1964).

Die Zweikernkomplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{M}$ (9)

Die Untersuchungen zur Stabilität von **1** zeigen, daß es zur thermischen Reaktion mit anderen Metallcarbonylen geeignet ist. Dagegen scheiden diejenigen Metallcarbonyle, die direkte photochemische Umsetzungen zur Substitution von CO-Gruppen verlangen, als Reaktionspartner aus. Dies sind z. B. $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ^{12, 13}. Als einigermaßen gut zugängliche Metallcarbonyle der ersten Übergangssreihe verbleiben somit $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$, $(\text{NO})\text{Co}(\text{CO})_3$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zur Umsetzung mit **1**. Dabei haben wir die Umsetzung mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ schon beschrieben⁶. Die übrigen Carbonylverbindungen reagierten unter den geeigneten Bedingungen mit **1** unter Substitution einer Carbonylgruppe. Es entstanden so sechs neue Hetero-Zweikernkomplexe **9** mit einem Cr–P–P–M-Baugerüst.

Das Darstellungsverfahren war dabei indirekt photochemisch für das $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Derivat **9a** und thermisch für alle anderen Komplexe **9**. Die Reaktionen verliefen normal, so wie es von der Darstellung einfacherer Phosphinderivate dieser Metallcarbonyle geläufig ist¹⁴. Verlustreich waren einige Reinigungsoperationen, so daß z. T. niedrige Reinausbeuten resultieren. Tab. 1 beschreibt die neuen Komplexe, die im folgenden einzeln besprochen werden.

Tab. 1. Die Hetero-Zweikernkomplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{M}$ (9)

M	Komplex 9	Farbe	Schmp. (°C)	Reinausbeute (%)
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$	9a	orange	–	21
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Mn}$	9b	rot	116	33
$(\text{CO})_4\text{Fe}$	9c	ockergelb	92	18
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Co}$	9d	schwarzviolett	–	22
$\text{NO}(\text{CO})_2\text{Co}$	9e	rot	81	68
$(\text{CO})_3\text{Ni}$	9f	hellgelb	53	52

Die Darstellung des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ -Abkömmlings **9a** bereitete die größten Schwierigkeiten, denn der Komplex zersetzt sich bei Raumtemperatur und/oder Lichteinfluß zu noch nicht identifizierten Produkten. Seine Instabilität ist verwunderlich angesichts der großen Zahl bekannter Monosubstitutionsprodukte von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ ¹⁴, findet aber eine Parallele in den ebenfalls irregulären Eigenschaften des symmetrischen Komplexes $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ ¹⁵.

Im Gegensatz zu **9a** ließ sich der zweite Mangankomplex **9b** ohne Schwierigkeiten gewinnen. Es galt dabei nur, die leicht erfolgende Disubstitution an $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ ¹⁶ durch einen Unterschluß von **1** zu vermeiden. Das mäßig gut lösliche **9b** ist thermisch recht beständig und selbst in Lösung einigermaßen luftstabil. Sein IR-Spektrum (s. u.) bestätigt die übliche¹⁷ *cis*-Anordnung der Liganden Brom und Phosphin **1** im Tetracarbonylmangankomplex **9b**.

¹²) W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

¹³) W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3613 (1969).

¹⁴) Vgl. E. Schädel und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3850 (1974).

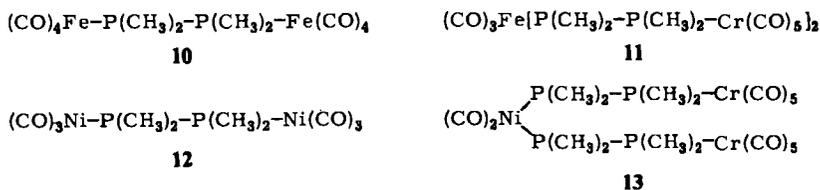
¹⁵) R. G. Hayter und L. F. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1977 (1964).

¹⁶) R. J. Angelici und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 2495 (1962).

¹⁷) P. W. Jolly und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. **1965**, 5259.

Der Tetracarbonylisenkomplex **9c**⁷⁾ ist in allen organischen Lösungsmitteln ziemlich gut löslich und auch im festen Zustand luftempfindlich. In seinem Löslichkeitsverhalten läßt er sich gut zwischen seine beiden homodinuclearen Analoga **3**^{8,9)} und **10**⁸⁾ einordnen. Sein Schmelzpunkt ist aber deutlich niedriger als der von **3** (129°C) oder **10** (143°C), was wohl als Folge der niedrigeren Molekülsymmetrie und damit Kristallisationsfähigkeit von **9c** angesehen werden muß.

Die oft gemachte Beobachtung^{18,19)}, daß bei der Darstellung von phosphin-substituierten Komplexen der Art $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ auch immer disubstituierte Derivate $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ mit entstehen, ließ uns bei der Synthese von **9c** auch das Produkt $(\text{CO})_3\text{Fe}[\text{P}(\text{CH}_3)_2 - \text{P}(\text{CH}_3)_2 - \text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (**11**) erwarten. Auf ein solches, am Eisen *trans*-disubstituiertes Produkt deutete zwar eine Bande bei 1880 cm^{-1} im IR-Spektrum der Reaktionslösung hin, doch kann **11** bestenfalls in geringer Menge vorgelegen haben, denn es ließ sich nicht anreichern oder isolieren. Die für die Entstehung der Komplexe $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ vorgeschlagenen Mechanismen^{18,19)} sollten daher darauf geprüft werden, inwieweit sie deren Bildungstendenz in Abhängigkeit vom Liganden L wiederzugeben vermögen. So haben wir z. B. bei der Umsetzung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit Arsinen ebenfalls keinerlei Disubstitutionsprodukte erhalten²⁰⁾.



Das Derivat **9d** des $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ bereitet ähnliche Probleme wie **9a**, da es wie dieses empfindlich gegen Licht und Wärme ist und nicht kristallisiert werden konnte. Im Gegensatz zu der Situation bei **9a** ist diese Erscheinung bei **9d** aber nicht unerwartet, da auch einfache Phosphinderivate von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_2$ sich bei Raumtemperatur zersetzen²¹⁾. Der homodinucleare Komplex $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Co}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Co}(\text{CO})\text{C}_5\text{H}_5$ ist allerdings als stabil beschrieben¹⁵⁾.

Einen gut handhabbaren Komplex **9e** ergab die Umsetzung von **1** mit $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ bei Raumtemperatur unter Ersatz einer CO-Gruppe. Dies ist in Übereinstimmung mit der Beobachtung, daß beim $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ unter Normalbedingungen nur Monosubstitution eintritt, während der Ersatz einer zweiten CO-Gruppe durch ein Phosphin Temperaturen um 100°C erfordert²²⁾. Als mit **9e** vergleichbarer homodinuclearer Komplex ist $\text{NO}(\text{CO})_2\text{Co}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$ ²³⁾ beschrieben, allerdings ohne Angabe spektroskopischer Daten.

Der Tricarbonylnickelkomplex **9f** ist nicht das stabilste Produkt im Reaktionssystem $1/\text{Ni}(\text{CO})_4$ bei Raumtemperatur. Er konnte nur gewonnen werden, indem man einen

¹⁸⁾ P. S. Braterman und W. J. Wallace, *J. Organomet. Chem.* **30**, C 17 (1972).

¹⁹⁾ I. Fischer, K. Hildenbrand und E. Koerner von Gustorf, *Angew. Chem.* **87**, 35 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 54 (1975).

²⁰⁾ Vgl. W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2556 (1973).

²¹⁾ R. B. King, *Inorg. Chem.* **5**, 82 (1966).

²²⁾ W. Hieber und J. Ellermann, *Chem. Ber.* **96**, 1643 (1963).

²³⁾ W. Hieber und R. Kummer, *Z. Naturforsch.* **20B**, 271 (1965).

doppelt molaren Überschuß an $\text{Ni}(\text{CO})_4$ unter Kühlung auf eine Lösung von **1** einwirken ließ und anschließend aus einer noch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -haltigen Lösung bei tiefer Temperatur auskristallisierte. Das so gewonnene **9f** ist thermisch und oxidativ etwa so empfindlich wie der reine Nickelkomplex $(\text{CO})_3\text{Ni}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Ni}(\text{CO})_3$ (**12**)⁸⁾. Bezüglich des Schmelzpunktes ordnet sich **9f** (Schmp. 53°C) gut zwischen seine homodinuclearen Analoga **12** (Schmp. 11°C) und **3** (Schmp. 129°C) ein.

Die treibende Kraft bei der Zersetzung von **9f** ist die Tendenz des Nickels zur Bildung disubstituierter Carbonylkomplexe²⁴⁾. Aus diesem Grund disproportioniert **9f** schon bei leichtem Erhitzen oder im Vakuum bei Raumtemperatur in $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und den neuen Dreikernkomplex **13**. **13** konnte auch direkt aus $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und der doppelten molaren Menge von **1** ohne Lösungsmittel erhalten werden.

13 unterscheidet sich von **9f** durch seine geringere Löslichkeit und seinen höheren Schmelzpunkt. Die Farbe und die Luftempfindlichkeit beider Komplexe sind sehr ähnlich. In seinem IR-Spektrum zeigt **13** Banden bei 2065 (m), 1956 (st) und 1944/1940 (sst) cm^{-1} , die sich der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe, und Banden bei 2015 (ss) und 1968 (ss), die sich der $(\text{CO})_2\text{Ni}$ -Gruppe zuordnen lassen. Sein Massenspektrum ist nur bedingt zur Identifizierung zu gebrauchen, da, um es zu erhalten, Temperaturen kurz unterhalb des Zersetzungspunktes nötig waren. Es zeigt als massenhöchstes Fragment eines, in dem drei CO-Gruppen von **13** fehlen (Mol.-Masse 658), darunter aber den typischen sukzessiven Verlust aller restlichen 9 CO-Gruppen.

13 ist der erste Vertreter einer neuen Serie von Dreikernkomplexen, die sich durch Umsetzung von **1** mit zweifach substituierbaren Metallcarbonylen oder aber aus Komplexen wie **8** durch Umsetzung mit 2 mol eines einfach substituierbaren Metallcarbonyls gewinnen lassen sollten. Untersuchungen dieser Art sind geplant.

Das Ziel bei der Darstellung der Komplexe **9** war ihre Verwendung zur Synthese doppelt phosphorverbrückter Zweikernkomplexe der Struktur **B** mit Metall-Metall-Bindung (s. o.). Die mit den thermischen und/oder photochemischen Stabilitäten der Komplexe **9** gemachten Erfahrungen lassen jedoch vermuten, daß die Gewinnung und Isolierung der gewünschten Komplexe mindestens ebenso schwierig ist wie die derjenigen, die nur Metalle aus der sechsten Nebengruppe enthalten⁶⁾.

Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe **9** stellen verschiedene Erscheinungsformen des $A_6XX'A'_6$ -Spinsystems dar. Nur **9c** und **9f** zeigen für die CH_3 -Gruppen **8** scharfe Linien, wie es für ein einfaches Kopplungsschema erwartet wird⁶⁾. In den anderen Fällen treten nur teilweise aufgelöste Multipllettstrukturen auf, die eine Abhängigkeit von den ³¹P-chemischen Verschiebungen der beiden Phosphoratome bzw. Kopplungen mit den H-Atomen der C_5H_5 -Ringe vermuten lassen. Eine Interpretation dieser Spektren soll daher zurückgestellt werden, bis uns ³¹P-NMR-Messungen möglich sind. Ihre wesentliche Bedeutung bei der Synthese der Komplexe **9** hatten sie als Reinheitskriterien der Substanzen.

Die IR-Spektren der Komplexe **9** lassen sich im allgemeinen in zwei Bandengruppen zerlegen, deren eine der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Einheit zugeordnet werden kann, während die zweite

²⁴⁾ T. A. Manuel, Adv. Organomet. Chem. 3, 181 (1965).

der M-Gruppe zukommt. Nur in einigen Fällen ist die Zuordnung zweideutig, da beide Gruppen an dieser Stelle eine Bande erwarten lassen. Tab. 2 gibt die Messungen wieder.

Die Banden der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppen streuen nur geringfügig um die Erwartungswerte. Für Phosphinkomplexe ungewöhnlich ist dabei die Aufspaltung der starken E-Banden in ein Dublett in drei Fällen. Dies deutet auf eine starke Störung der lokalen C_{4v} -Symmetrie der $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Einheiten hin. Eine solche Störung wurde z. B. nachgewiesen für den homodinuclearen Eisenkomplex $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{Fe}(\text{CO})_4$, dessen Kristallstruktur²⁵⁾ zeigt, daß die trigonal bipyramidale Struktur der $(\text{CO})_4\text{Fe}$ -Gruppen durch Wechselwirkungen zwischen CH_3 - und CO -Gruppen leicht verzerrt ist. Da die $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe noch eine CO -Gruppe mehr trägt, scheint die Erklärung durch sterisch bedingte Deformation plausibel.

Auch die Bandenlagen der M-Gruppierungen finden sich im erwarteten Bereich und sind damit ein analytisches Kriterium zur richtigen Formulierung der Komplexe 9. Darüber hinaus liefern sie Aussagen zur Klassifizierung der metallorganischen Lewis-Base 1 als Ligand²⁶⁾. Wie Tab. 3 zeigt, ordnen sich die Bandenlagen der mit 1 substituierten Metallcarbonyle (als solche kann man die Komplexe 9 auffassen) regelmäßig zwischen diejenigen der mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und der mit $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ substituierten Metallcarbonyle ein. Die Unterschiede zwischen einzelnen Wellenzahlenwerten sind dabei so groß, daß sie nicht mit den geringfügigen Schwankungen auf Grund der teilweise verschiedenen Lösungsmittel erklärt werden können²⁷⁾. Die wichtige Aussage daraus ist, daß sich 1 in bezug auf sein Donator-Akzeptor-Verhalten nicht wie ein Alkylphosphin verhält, sondern wesentlich weniger Elektronendichte zum Metallatom transferiert. Die Positivierung des einen Phosphoratoms in 1 durch die $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Gruppe wirkt sich demnach auch in einer deutlichen Positivierung des zweiten Phosphoratoms aus. Daß dies jedoch keine Senkung der P-M-Bindungsfestigkeit bedeutet, zeigt das Scheitern der in Gl. (3) beschriebenen Umsetzung an.

Die Massenspektren von zwei repräsentativen Komplexen, 9c und 9e, belegen Molekülmasse und Zusammensetzung der beschriebenen Zweikernkomplexe. Sie sind bis zu niedrigen Massenzahlen interpretierbar und zeigen das normale CO-Abspaltungsschema. Zwei Beobachtungen sind erwähnenswert: Zum einen wird in 9e die NO-Gruppe etwa so leicht abgespalten wie eine CO-Gruppe, so daß zwei Zerfallsreihen nebeneinander auftauchen. Zum anderen zeigen beide Spektren ganz schwach das Molekül-Ion von 1 und sein Zerfallsschema, nicht aber die ebenfalls zu erwartenden Ionen $(\text{CO})_4\text{FeP}(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2^+$ bzw. $\text{NO}(\text{CO})_2\text{Co}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2^+$ oder metallhaltige Bruchstücke davon. Damit drängt sich der Schluß auf, daß in diesen Komplexen die Cr-P-Bindung stabiler ist als die P-M-Bindung.

Die hier beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, daß der Komplex 1 eine vielseitig verwendbare Lewis-Base ist. Es sollten sich damit Mehrkernkomplexe mit allen

²⁵⁾ J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 622.

²⁶⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, *Chem. Ber.* **100**, 2812 (1967).

²⁷⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, *Z. Naturforsch.* **23B**, 555 (1968).

²⁸⁾ R. S. Nyholm, S. S. Sandhu und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5916.

²⁹⁾ A. G. Ginzburg, B. V. Lokshin, V. N. Setkina und N. D. Kursanow, *J. Organomet. Chem.* **55**, 357 (1973).

³⁰⁾ H. L. Conder und M. Y. Darensbourg, *J. Organomet. Chem.* **67**, 93 (1974).

³¹⁾ H. Haas und R. K. Sheline, *J. Chem. Phys.* **47**, 2996 (1967).

Tab. 2. Zugeordnete IR-Spektren der Komplexe **9** (cm^{-1} , in C_6H_6 , 0.1-mm-Flüssigkeitskivetten) im CO- und NO-Valenzschwingungsbereich

M	Komplex	(CO) ₅ Cr-Gruppe			M-Gruppe		
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$	9a	—	1946 st	1936 st	1888 m	—	—
$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Mn}$	9b	2058 s	1952/1945 st	2094 m	2036 m	2015 st	1968 m ^{a)}
$(\text{CO})_4\text{Fe}$	9c	2069 s	1962 m ^{a)}	2056 m ^{a)}	1943 m	—	—
$\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})\text{Co}$	9d	2056 m ^{a)}	1953 st	1940 m	—	—	—
$\text{NO}(\text{CO})_2\text{Co}$	9e	2064 s	1952/1945 st	2043 m	1990 m	1768 st (NO)	—
$(\text{CO})_3\text{Ni}$	9f	2069 s	1947/1942 st	2081 s ^{a)}	2008 m	—	—
		2066 m ^{a)}	1959 m	—	—	—	—

^{a)} Zuordnung doppeldeutig.

Tab. 3. CO-Valenzschwingungen der M-Gruppierungen in den Komplexen **9** im Vergleich zu $\text{M}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{M}-\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ (cm^{-1})

Ligand	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ ^{28,29)}	$\text{Br}(\text{CO})_4\text{Mn}$ ¹⁶⁾	$(\text{CO})_4\text{Fe}$ ³⁰⁾	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{CO})\text{Co}$	$\text{NO}(\text{CO})_2\text{Co}$ ²²⁾	$(\text{CO})_3\text{Ni}$ ³¹⁾
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	1934 1862	2101	2051 1978 1945	1940	2035 1981 1756	2070 1997
1	1936 1888	2094 2036	2058 — 1943	1938	2043 1990 1768	2081 2008
$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	1965 1900	2101	2065 1996 1964/1960	—	2060 2005 1783	2079 2010
		—	2012 1965	—	—	—
		2036 2015 1969	—	—	—	—
		—	2020 1972	—	—	—

Metallen darstellen lassen, von denen es Triphenylphosphin-Komplexe gibt. Gleiches sollte für ähnliche metallorganische Lewis-Basen wie $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ gelten, die nach vorläufigen Untersuchungen aber schwerer zugänglich sind. Die Überführung einiger Komplexe **9** schließlich in Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung erscheint möglich.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. P. Merbach von der Universität Erlangen und Herrn Dr. H. Bachhuber von der Universität München danken wir für die Anfertigung der Massenspektren, der *BASF Aktiengesellschaft* für eine Spende von Kobaltcarbonyl.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Reinst-Stickstoff in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente ein Varian T 60 A-, der IR-Spektren ein Perkin-Elmer 177-Gerät. Zu Bestrahlungen diente ein Hg-Hochdruckbrenner vom Typ Hanau TQ 150. Chromatographische Trennungen wurden an Al_2O_3 (Akt.-Stufe II) und an SiO_2 , das bei 160°C i. Hochvak. getrocknet wurde, vorgenommen.

Die metallorganische Lewis-Base **1** wurde in Form einer 1 M Lösung in Benzol eingesetzt, wobei in einigen Fällen nach der Dosierung das Benzol i. Vak. entfernt wurde. Die Metallcarbonyle $\text{Br}(\text{CO})_5\text{Mn}$ ³²⁾, $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Co}$ ³³⁾, $\text{NO}(\text{CO})_3\text{Co}$ ³²⁾ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ³²⁾ wurden nach Literaturvorschrift gewonnen.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)[pentacarbonylchrom(tetramethyldiphosphan)]mangan (9a): 3.06 g (15.0 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$ 250 ml THF wurden bis zur Abspaltung von 220 ml CO (ca. 20 min) bestrahlt. Zu der dunkelroten Lösung wurden 5 mmol **1** gegeben und über Nacht gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte schnell, unter Lichtausschluß und bei Temperaturen unterhalb von 30°C . Die Lösung wurde i. Vak. auf 10 ml eingeengt, filtriert und dann zur Trockne eingeengt. Bei $25-30^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr wurde überschüssiges $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$ absublimiert. Anschließend wurde zweimal chromatographiert, zuerst an SiO_2 mit Hexan/Benzol, dann an Al_2O_3 mit Benzol. Es verblieben 0.51 g (21%) eines orangeroten Öls, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{CrMnO}_7\text{P}_2$ (490.2) Ber. C 39.20 H 3.49 Cr 10.61 Gef. C 40.87 H 3.95 Cr 10.00

Bromtetracarbonyl[pentacarbonylchrom(tetramethyldiphosphan)]mangan (9b): 1.35 g (5.0 mmol) $\text{Br}(\text{CO})_5\text{Mn}$ in 50 ml Benzol und 20 ml THF wurden mit 5 mmol **1** versetzt und bei Raumtemp. 48 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der ölige braune Rückstand in 10 ml warmem Benzol gelöst, filtriert und auf 5 ml eingeengt. Dann wurde bis zu beginnender Fällung Hexan zugegeben und bei 0°C kristallisiert, wobei 1.80 g (64%) Rohprodukt anfielen. Erneute Umkristallisation auf dieselbe Art ergab 0.93 g (33%) analysenreines, gelborangefarbenes **9b** vom Schmp. 116°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{BrCrMnO}_9\text{P}_2$ (561.0) Ber. C 27.83 H 2.16 Br 14.24 Mn 9.79
Gef. C 27.51 H 2.37 Br 14.46 Mn 9.40

Tetracarbonyl[pentacarbonylchrom(tetramethyldiphosphan)]eisen (9c): 3.50 g (9.6 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 8.0 mmol **1** wurden in 100 ml Hexan über Nacht gerührt. Die rote Lösung wurde

³²⁾ R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, Academic Press, New York 1965.

³³⁾ M. D. Rausch, *J. Org. Chem.* **35**, 3888 (1970).

von nicht umgesetztem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, abfiltriert, i. Vak. auf 50 ml eingengt und bei 0°C zur Kristallisation stehengelassen. Das so gewonnene Rohprodukt (2.3 g, 60%) wurde noch einmal in warmem Hexan gelöst, auf 40 ml eingengt und bei 0°C kristallisiert. Nach Filtration, Waschen mit zweimal 5 ml Hexan und Trocknen verblieben 0.70 g (18%) gelbes **9c** vom Schmp. 91°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{CrFeO}_9\text{P}_2$ (482.0) Ber. C 32.47 H 2.49 Fe 11.58
Gef. C 32.15 H 2.72 Fe 11.45 Mol.-Masse 482 (MS)

Carbonyl(cyclopentadienyl)[pentacarbonylchrom(tetramethyldiphosphan)]kobalt (9d): 1.40 g (7.8 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Co}$ und 6.5 mmol **1** in 10 ml Benzol wurden unter Lichtausschluß 18 h auf $70-75^\circ\text{C}$ erhitzt. Bei der gesamten weiteren Aufarbeitung wurde auf Lichtausschluß geachtet. Das Produkt wurde vom Lösungsmittel und überschüssigen $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Co}$ i. Hochvak. befreit und das verbleibende Öl zweimal aus Pentan/Methylenchlorid (9/1) bei -78°C umgelöst. Dabei fielen 2.35 g (77%) rohes **9d** an, das nach zweimaliger Chromatographie an $\text{SiO}_2/\text{Benzol}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Benzol}$ 0.67 g (22%) schwarzviolett analysenreines **9d** ergab, welches erst unterhalb von 0°C erstarrt.

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{CoCrO}_6\text{P}_2$ (466.1) Ber. C 38.65 H 3.68 Co 12.64 Gef. C 37.99 H 3.57 Co 12.45

Dicarbonylnitrosyl[pentacarbonylchrom(tetramethyldiphosphan)]kobalt (9e): 0.70 g (4.05 mmol) $\text{NO}(\text{CO})_3\text{Co}$ und 2.8 mmol **1** wurden in 10 ml Pentan gelöst. Es trat sofort Gasentwicklung auf, die nach etwa 10 h zum Stillstand kam. Das nach Entfernen des Pentans im Stickstoffstrom verbleibende orangefarbene Öl wurde bei -30°C kristallisiert gelassen. Das so nach Waschen mit einigen ml Pentan erhaltene Rohprodukt (1.06 g, 82%) wurde aus 5 ml Pentan/Benzol bei -30°C umkristallisiert. Nach Filtration und Waschen mit wenig Pentan verblieben 0.88 g (68%) rotes kristallines **9e** vom Schmp. 81°C .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{CoCrNO}_8\text{P}_2$ (459.1) Ber. C 28.78 H 2.63 Co 12.84 N 3.05
Gef. C 29.03 H 2.64 Co 12.58 N 3.23 Mol.-Masse 459 (MS)

Tricarbonyl[pentacarbonylchrom(tetramethyldiphosphan)]nickel (9f): 1.71 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 10 mmol **1** in 30 ml Hexan wurden 30 min bei 10°C gerührt. Dann wurden nochmal 1.71 g (10 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ zugesetzt und weitergerührt. Nach Ende der Gasentwicklung wurde das Lösungsmittel schnell bei 20 Torr entfernt. Zu dem verbleibenden dunklen Öl wurden 0.5 ml $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und 5 ml Pentan gegeben und dann 2 d auf 0°C gekühlt. Dabei kristallisierten 2.9 g (63%) rohes **9f** aus, das filtriert, mit wenig Pentan gewaschen und im N_2 -Strom getrocknet wurde. Das Produkt wurde in 80 ml Hexan gelöst, zur Entfernung einer Trübung durch eine G4-Fritte langsam filtriert und dann die hellgelbe Lösung im kräftigen N_2 -Strom auf die Hälfte eingengt und über Nacht auf 0°C gekühlt. Die entstandenen Kristalle wurden abgesaugt, pulverisiert und durch Überleiten eines N_2 -Stroms getrocknet. Es verblieben 2.40 g (52%) hellgelbes **9f**, das bei schnellem Aufheizen bei 53°C schmilzt und sich bei etwa 80°C unter Schwarzfärbung zersetzt, i. Vak. aber schon bei Raumtemp. dunkel wird und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ abgibt.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{CrNiO}_8\text{P}_2$ (456.5) Ber. C 31.55 H 2.65 Ni 12.85 Gef. C 31.22 H 2.81 Ni 12.31

Dicarbonylbis[pentacarbonylchrom(tetramethyldiphosphan)]nickel (13): Diese Verbindung wurde entdeckt beim Versuch, **9f** i. Vak. zu trocknen, wobei sie in unreiner Form hinterblieb. Die im folgenden beschriebene direkte Synthese beweist die Zusammensetzung des Disproportionierungsproduktes.

1.48 g (4.7 mmol) **1** wurden mit 0.43 g (2.5 mmol) $\text{Ni}(\text{CO})_4$ versetzt. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. unter Gasentwicklung fiel aus dem gelben Öl ein heller Niederschlag aus. Nach Zugabe von 20 ml Hexan wurde von dem entstandenen rohen **13** (0.45 g, 25%) abfiltriert. Umkristallisation aus Methylenchlorid/Hexan (1:1) ergab 0.28 g (16%) hellgelbes **13** vom Schmp. 123°C (Zers.).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{Cr}_2\text{NiO}_{12}\text{P}_4$ (743.0) Ber. C 32.33 H 3.25 Ni 7.90 Gef. C 32.17 H 3.31 Ni 7.47

Bis(μ -tetramethyldiphosphan)-*bis*(tetracarbonylchrom) (**5**): 1.28 g (4.1 mmol) **1** wurden in 80 ml Benzol $2\frac{1}{2}$ h bestrahlt. Dabei färbte sich die Lösung dunkelbraun, und gegen Ende schied sich ein heller Niederschlag ab. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand zweimal mit je 20 ml warmem Pentan ausgezogen und die Pentanlösung verworfen. Es hinterblieb ein gelber feinkristalliner Rückstand. Dieser wurde in heißem CH_2Cl_2 gelöst, filtriert und aus dem Filtrat durch Zugabe von Pentan wieder ausgefällt. Nach Filtration und Waschen mit Pentan verblieben 0.27 g (23 %) hellgelbes **5** vom Schmp. $\approx 240^\circ\text{C}$ (Zers. ab 220°C).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cr}_2\text{O}_8\text{P}_4$ (572.3) Ber. C 33.58 H 4.23 Cr 18.18

Gef. C 32.80 H 4.13 Cr 17.89 Mol.-Masse 572 (MS)

[213/75]