

Stereochemie der Metall-Metall-Bindung

Die Strukturen dreier Komplexe des Typs $[L_2M - PR_2]_2$ *Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp**

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

Eingegangen am 17. August 1978

Die Molekülstrukturen der Komplexe $[(NO)_2Fe - P(C_6H_5)_2]_2$ (1), $[(NO)_2Fe - P(CH_3)_2]_2$ (2) und $[CO(NO)Co - P(C_6H_5)_2]_2$ (4) wurden kristallographisch bestimmt. Sie erlauben zusammen mit Literaturangaben die Diskussion der Metall-Metall-Bindung in zwei Komplexreihen. In der Reihe $[L_2M - P(C_6H_5)_2]_2$ mit $L_2M = (NO)_2Fe$, $CO(NO)Co$, $(CO)_2Ni$ (1, 4, 5) steuert der elektronische Einfluß der Liganden L die Metall-Metall-Bindungslängen. In der Reihe $[(NO)_2Fe - PR_2]_2$ mit $R = C_6H_5$, CH_3 , CF_3 (1, 2, 3) bewirkt die Variation der Phosphorsubstituenten R nur unwesentliche Veränderungen des Molekülgerüsts.

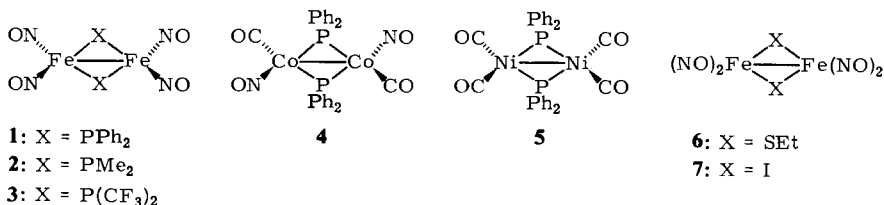
Stereochemistry of the Metal-Metal Bond**The Structures of three Complexes of the Type $[L_2M - PR_2]_2$**

The molecular structures of the complexes $[(NO)_2Fe - P(C_6H_5)_2]_2$ (1), $[(NO)_2Fe - P(CH_3)_2]_2$ (2), and $[CO(NO)Co - P(C_6H_5)_2]_2$ (4) were determined crystallographically. Together with literature data they allow the discussion of the metal-metal bonding in two series of complexes. In the series $[L_2M - P(C_6H_5)_2]_2$ with $L_2M = (NO)_2Fe$, $CO(NO)Co$, $(CO)_2Ni$ (1, 4, 5) the metal-metal bond lengths are controlled by the electronic influence of the ligands L. In the series $[(NO)_2Fe - PR_2]_2$ with $R = C_6H_5$, CH_3 , CF_3 (1, 2, 3) the variation of the phosphorus substituents generates only minor changes of the molecular framework.

Auf der Suche nach einem Verständnis für die Länge und Stärke von Metall-Metall-Bindungen in ligandenverbrückten Komplexen haben wir bisher Komplexe mit mittleren bis hohen Ligandenanzahlen untersucht¹⁾. Dabei war die gegenseitige Abstoßung benachbarter Liganden meist der strukturbestimmende Faktor, so daß elektronische Einflüsse nicht beobachtbar waren. Versuche, Zweikernkomplexe mit niedrigen Ligandenanzahlen gezielt zu synthetisieren, haben bei uns bisher nur zu Clustern geführt²⁾. Um das Spektrum der vermessenen Verbindungsklassen zu erweitern, mußte deshalb auf die kleine Zahl bekannter Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung und geringen Ligandenanzahlen zurückgegriffen werden. Von diesen eignen sich die Vertreter des Typs $[L_2M - \mu-X]_2$ ($M = Fe, Co, Ni$; $L = CO, NO$; $X = Hal, SR, PR_2$) für Serienuntersuchungen. Über eine solche vergleichende Studie der Verbindungsreihen 1, 2, 3 und 1, 4, 5 wird in der vorliegenden Arbeit berichtet.

Gemeinsames Merkmal der Komplexe 1–5 ist, daß in ihrer Ligandensphäre keinerlei sterische Hinderungen vorliegen sollten. In der Serie 1, 4, 5 muß deshalb jede stereo-

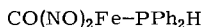
chemische Veränderung auf elektronische Effekte durch den Austausch der ML_2 -Einheiten zurückzuführen sein. Und in der Serie **1, 2, 3** bleibt darüberhinaus das $L_4Fe_2P_2$ -Grundgerüst unverändert, so daß nur noch die Substituenten am Phosphor Einfluß nehmen können.



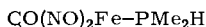
Die Strukturen der Komplexe **3**³⁾ und **5**⁴⁾ sind schon bekannt, so daß zur Vervollständigung der Serien nur **1, 2** und **4** vermessen werden mußten. Dazu sind die vergleichbaren Komplexe **6**⁵⁾ und **7**⁶⁾ kristallographisch untersucht worden. Und im Zusammenhang mit den hier beschriebenen Verbindungen ist auch eine kürzlich durchgeführte theoretische Studie⁷⁾ über solche Komplexe von Interesse.

Darstellung der Komplexe

Die Darstellung von **1**⁸⁾, **2**⁸⁾ und **4**⁹⁾ ist beschrieben, **4** war jedoch noch nicht charakterisiert worden. Es wurden dazu jeweils die Carbonylnitrosylmetalle mit dem entsprechenden Diphosphan umgesetzt, wobei die thermische Spaltung der P–P-Bindung die verbrückenden PR_2 -Fragmente lieferte. Wir fanden, daß Spaltung der P–H-Bindung bequemer zum gleichen Ergebnis führt. Dementsprechend gewannen wir **1, 2** und **4** durch Erhitzen der R_2PH -Komplexe **8, 9**¹⁰⁾ und **10**. Die dazu benötigten neuen Verbindungen **8** und **10** ließen sich leicht durch Substitution an $Fe(CO)_2(NO)_2$ bzw. $Co(CO)_3NO$ in Anlehnung an die Synthese der PPh_3 -Komplexe^{11,12)} herstellen. Es sind luftempfindliche rotbraune Flüssigkeiten mit den erwarteten Spektren (exp. Teil). Die Zweikernkomplexe **1** (braun), **2** (dunkelrot) und **4** (schwarz) sind luftstabil, **1** und **4** sind auch in polaren organischen Lösungsmitteln nur wenig löslich.



8



9



10

Beschreibung der Strukturen

Die kristallographische Strukturbestimmung von **1, 2** und **4** verlief normal. **1, 4** und **5** kristallisieren isomorph, was die Strukturlösung vereinfachte. Tab. 1–3 geben die Atompositionen, Tab. 4–6 Atomabstände und Winkel der drei Komplexe. Abb. 1 zeigt das Atomgerüst von **2**, Abb. 2 gibt die nahezu deckungsgleichen Molekülstrukturen von **1** und **4** wieder.

Die drei Moleküle besitzen die für dieses System typische Struktur mit exakt planarem und praktisch genau der Symmetrie *mmm* gehorchendem M_2P_2 -Viereck, wie sie schon von den Komplexen **5, 6** und **7** her bekannt war. Dazu lassen sich die Gerüstbausteine der $[E_2M-PC_2]_2$ -Einheiten recht genau drei Ebenen zuordnen (E_2M-ME_2 , $C_2P \cdots PC_2$, M_2P_2), die jeweils senkrecht aufeinander stehen.

Tab. 1. Atomare Lageparameter von 2

Atom	X	Y	Z
Fe	0.3452(1)	0.4159(1)	0.5265(2)
P	0.3587(3)	0.7129(3)	0.5193(3)
N1	0.1906(9)	0.3245(10)	0.3184(11)
O1	0.0772(11)	0.2538(12)	0.1764(11)
N2	0.3276(10)	0.4118(10)	0.7595(11)
O2	0.3009(13)	0.4007(14)	0.3169(12)
C1	0.1932(14)	0.8060(15)	0.3153(17)
C2	0.3488(15)	0.8918(13)	0.7514(16)

Tab. 2. Atomare Lageparameter von 1

Atom	Molekül 1			Molekül 2		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Fe	0.3819(1)	0.5311(1)	0.3821(1)	0.4367(1)	-0.0552(1)	0.0624(1)
P	0.6254(1)	0.4971(1)	0.3708(1)	0.5164(1)	0.0594(1)	0.1802(1)
N1	0.2561(5)	0.4762(3)	0.2460(5)	0.2423(5)	-0.0559(3)	0.0147(5)
O1	0.1606(6)	0.4440(3)	0.1427(5)	0.1056(5)	-0.0622(3)	-0.0196(7)
N2	0.3735(5)	0.6258(3)	0.3813(5)	0.5551(6)	-0.1199(2)	0.1701(5)
O2	0.3555(5)	0.6921(2)	0.3704(5)	0.6306(7)	-0.1682(3)	0.2454(6)
C11	0.6540(5)	0.4187(3)	0.2309(5)	0.3744(5)	0.1311(2)	0.2183(5)
C12	0.7649(6)	0.4223(3)	0.1426(6)	0.4033(6)	0.1760(3)	0.3644(6)
C13	0.7867(6)	0.3594(3)	0.0412(6)	0.2913(7)	0.2323(3)	0.3853(7)
C14	0.6993(7)	0.2935(3)	0.0266(6)	0.1527(7)	0.2437(3)	0.2623(7)
C15	0.5087(7)	0.2897(3)	0.1145(6)	0.1240(6)	0.1985(3)	0.1168(7)
C16	0.5654(6)	0.3525(3)	0.2163(6)	0.2342(6)	0.1420(3)	0.0956(6)
C21	0.7495(5)	0.5725(3)	0.3440(5)	0.6860(5)	0.0654(3)	0.3578(5)
C22	0.6995(6)	0.6134(3)	0.2024(6)	0.7045(6)	0.0128(3)	0.4790(6)
C23	0.7972(7)	0.6686(3)	0.1744(7)	0.8351(7)	0.0168(4)	0.6165(7)
C24	0.9422(7)	0.6841(3)	0.2867(7)	0.9454(7)	0.0739(4)	0.6323(7)
C25	0.9899(6)	0.6441(3)	0.4287(7)	0.9285(7)	0.1263(4)	0.5115(7)
C26	0.8936(6)	0.5885(3)	0.4535(6)	0.7972(6)	0.1221(3)	0.3730(6)

Tab. 3. Atomare Lageparameter von 4

Atom	Molekül 1			Molekül 2		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Co	0.4400(1)	-0.0529(1)	0.0596(1)	0.3853(1)	0.5280(1)	0.3860(1)
P	0.5157(2)	0.0591(1)	0.1770(2)	0.6242(2)	0.4971(1)	0.3729(2)
E1	0.2383(8)	-0.0552(4)	0.0119(8)	0.2527(7)	0.4756(4)	0.2425(7)
O1	0.1064(7)	-0.0605(5)	-0.0215(9)	0.1593(7)	0.4482(4)	0.1401(7)
E2	0.5530(9)	-0.1206(4)	0.1721(7)	0.3735(7)	0.6277(4)	0.3800(7)
O2	0.6221(1)	-0.1682(4)	0.2477(8)	0.3565(7)	0.6914(3)	0.3685(7)
C11	0.3739(7)	0.1313(3)	0.2159(7)	0.6548(6)	0.4189(3)	0.2344(6)
C12	0.4022(8)	0.1747(4)	0.3619(8)	0.7661(7)	0.4231(4)	0.1475(7)
C13	0.2903(9)	0.2313(4)	0.3436(9)	0.7894(8)	0.3606(4)	0.0461(8)
C14	0.1532(9)	0.2430(4)	0.2612(10)	0.7015(8)	0.2944(4)	0.0308(8)
C15	0.1249(8)	0.1996(4)	0.1164(9)	0.5908(8)	0.2910(4)	0.1168(8)
C16	0.2346(8)	0.1428(4)	0.0939(8)	0.5662(7)	0.3528(3)	0.2178(7)
C21	0.6050(7)	0.0655(3)	0.3567(7)	0.7469(7)	0.5719(3)	0.3437(7)
C22	0.7021(8)	0.0132(4)	0.4760(7)	0.6959(8)	0.6120(4)	0.2022(8)
C23	0.4309(9)	0.0176(5)	0.6134(8)	0.7921(9)	0.6672(4)	0.1741(9)
C24	0.9414(9)	0.0744(5)	0.6297(9)	0.9378(8)	0.6832(4)	0.2870(9)
C25	0.9239(9)	0.1266(5)	0.5094(10)	0.9057(8)	0.6440(4)	0.4283(9)
C26	0.7946(8)	0.1221(4)	0.3720(8)	0.8900(7)	0.5881(4)	0.4565(7)

Tab. 4. Atomabstände und Winkel in 2

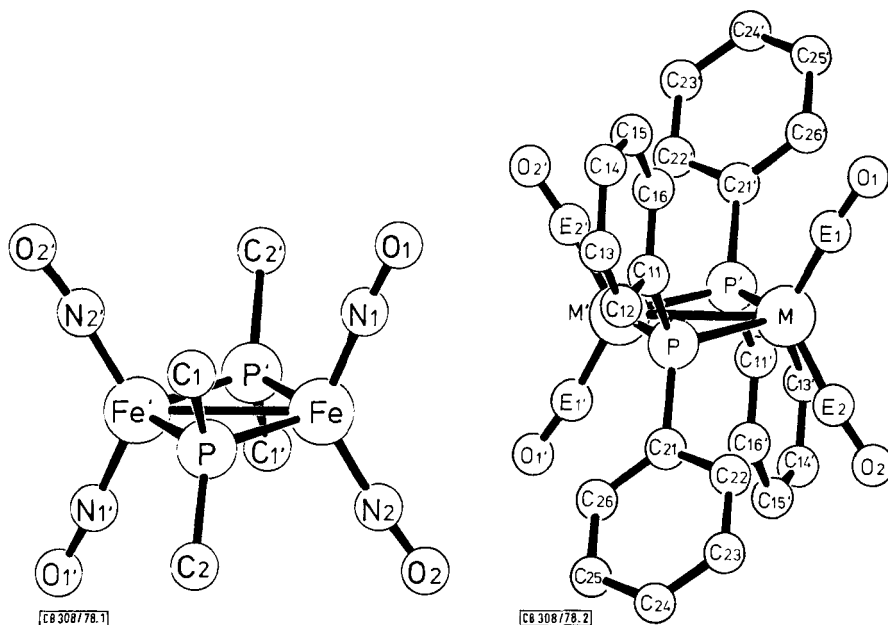
Atomabstände [pm]		Bindungswinkel [Grad]			
		1. am Eisen		2. am Phosphor	
Fe-Fe'	271.1(2)	Fe'-Fe-P	52.31(7)	Fe-P-Fe'	75.35(7)
Fe-P	221.8(2)	Fe'-Fe-P'	52.34(6)	Fe-P-C1	118.6(3)
Fe-P'	221.9(2)	Fe'-Fe-N1	116.2(3)	Fe-P-C2	119.2(4)
Fe-N1	165.0(6)	Fe'-Fe-N2	118.1(3)	Fe'-P-C1	117.2(3)
Fe-N2	164.6(8)	P-Fe-P'	104.7(1)	Fe'-P-C2	119.7(4)
P-C1	184(1)	P-Fe-N1	105.0(2)	C1-P-C2	105.4(5)
P-C2	184(1)	P-Fe-N2	107.1(3)		
		P'-Fe-N1	106.3(3)	3. an den N-Atomen	
N1-O1	117(1)	P'-Fe-N2	106.4(3)	Fe-N1-O1	176.4(8)
N2-O2	118(1)	N1-Fe-N2	125.7(4)	Fe-N2-O2	174.3(7)

Tab. 5. Atomabstände in 1 und 4

Atome	1		4		Atome	1		4	
	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2
M-N'	271.0(2)	268.7(1)	260.5(1)	258.7(1)	C11-C12	140.2(8)	139.8(7)	141(1)	140(1)
M-P	223.2(2)	222.7(2)	219.3(2)	218.8(2)	C12-C13	139.6(7)	140.3(8)	140(1)	141(1)
M-P'	222.9(2)	223.1(2)	219.0(2)	219.2(2)	C13-C14	139.0(8)	136.9(7)	140(1)	136(1)
M-E1	165.0(4)	164.9(5)	169.7(6)	171.5(7)	C14-C15	139.8(9)	139.8(8)	140(1)	139(1)
M-E2	165.1(4)	165.0(4)	174.6(8)	169.0(6)	C15-C16	140.0(7)	139.6(8)	140(1)	140(1)
P-C11	181.8(5)	181.3(5)	182.2(6)	182.6(6)	C16-C11	140.0(7)	139.7(6)	140(1)	139(1)
P-C21	181.1(5)	181.2(4)	181.3(6)	182.9(5)	C21-C22	140.4(7)	140.3(7)	140(1)	140(1)
E1-O1	116.8(6)	116.5(6)	112(1)	113(1)	C22-C23	139.3(9)	139.8(7)	139(1)	140(1)
E2-O2	116.7(6)	116.3(6)	113(1)	114(1)	C23-C24	139.3(7)	139.4(9)	141(1)	140(1)
					C24-C25	139.7(8)	140.0(9)	139(1)	140(1)
					C25-C26	139.6(8)	140.8(7)	140(1)	140(1)
					C26-C21	139.7(6)	139.6(7)	139(1)	139(1)

Tab. 6. Bindungswinkel in 1 und 4

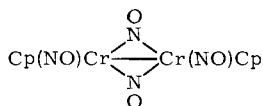
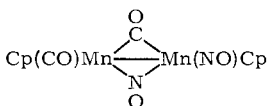
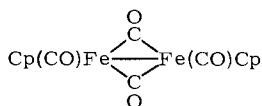
Winkel	1		4		Winkel	1		4	
	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2		Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2
1. an Metallatom					3. an den E-Atomen				
M'-M-P	52.53(4)	52.99(5)	53.48(5)	53.88(5)	M-C1-O1	173.4(5)	175.2(5)	172.5(7)	176.7(7)
M'-M-P'	52.63(4)	52.85(4)	53.60(5)	53.74(5)	M-E2-O2	174.2(4)	175.9(5)	175.4(5)	176.3(8)
M'-M-E1	121.1(2)	116.5(2)	125.3(2)	117.7(2)	4. an den C-Atomen				
M'-M-E2	116.4(2)	118.9(2)	116.2(2)	121.8(3)	P-C11-C12	121.7(4)	121.9(3)	121.7(4)	122.0(4)
P-M-P'	105.17(5)	105.84(6)	107.08(6)	107.62(7)	P-C11-C16	118.2(4)	118.1(4)	118.3(5)	117.9(5)
P-M-E1	108.0(2)	108.5(2)	109.5(2)	108.8(2)	P-C21-C22	118.3(3)	119.7(4)	118.4(4)	119.3(4)
P-M-E2	105.4(2)	106.8(2)	104.4(2)	107.7(2)	P-C21-C26	121.3(4)	119.8(4)	120.9(5)	119.6(5)
P'-M-E1	108.6(2)	102.8(2)	110.7(3)	103.1(2)	C16-C11-C12	120.1(4)	120.0(4)	120.0(6)	120.2(6)
P'-M-E2	106.0(2)	107.1(2)	106.0(2)	108.6(3)	C11-C12-C13	119.5(5)	119.5(4)	119.8(6)	119.5(5)
E1-M-E2	122.5(2)	124.5(3)	118.5(3)	120.5(4)	C12-C13-C14	120.7(6)	120.6(5)	120.0(7)	120.0(6)
					C13-C14-C15	120.0(5)	119.8(5)	119.8(6)	120.5(7)
2. am Phosphoratom					C14-C15-C16	120.0(5)	120.0(5)	120.8(6)	120.1(6)
Fe-P-Fe'	74.83(5)	74.16(5)	72.92(6)	72.38(6)	C15-C16-C11	119.8(5)	120.2(5)	119.6(7)	119.8(6)
Fe-P-C11	119.9(2)	120.5(2)	120.0(2)	121.2(2)	C26-C21-C22	120.4(5)	120.5(4)	120.6(6)	121.1(5)
Fe-P-C21	117.4(2)	119.6(2)	118.6(2)	120.1(2)	C21-C22-C23	119.4(4)	120.2(5)	119.2(6)	119.8(6)
Fe'-P-C11	118.2(2)	117.5(2)	119.6(2)	118.3(2)	C22-C23-C24	120.6(5)	119.3(6)	120.4(7)	119.4(7)
Fe'-P-C21	121.1(2)	117.2(2)	121.3(2)	118.1(2)	C23-C24-C25	119.6(6)	121.0(5)	119.8(7)	120.6(6)
C11-P-C21	104.5(2)	106.0(2)	103.4(3)	104.8(3)	C24-C25-C26	120.5(5)	119.6(6)	120.0(6)	119.8(7)
					C25-C26-C21	119.4(5)	119.4(5)	119.9(6)	119.3(7)

Abb. 1. Molekülstruktur von $[(\text{NO})_2\text{Fe}-\text{PMe}_2]_2$ (2)Abb. 2. Molekülstruktur von $[(\text{NO})_2\text{Fe}-\text{PPh}_2]_2$ (1, $\text{M} = \text{Fe}$, $\text{E} = \text{N}$) und $[\text{CO}(\text{NO})\text{Co}-\text{PPh}_2]_2$ (4, $\text{M} = \text{Co}$, $\text{E} = \text{C}, \text{N}$)

Die P–C- und C–C-Bindungslängen sind normal. Die Fe–N-Abstände in **1** und **2** lassen sich mit denen in **6** und **7** vergleichen. Für **4** ließ sich keine eindeutige Unterscheidung der CO- und NO-Gruppen vornehmen, da die M–E-Abstände vergleichbar groß sind, während man einen deutlichen Unterschied der M–NO-Bindung in **1** und **2** (165 pm) und der M–CO-Bindung in **5**⁴⁾ (178 pm) beobachtet. Wir nehmen deshalb eine statistische Verteilung der CO- und NO-Liganden in **4** an. Die Tatsache, daß bei **1** und **4** jeweils zwei unabhängige Moleküle im Kristall vorliegen, erlaubt die Beobachtung, daß die Schwankungen wichtiger molekularer Parameter oft größer sind als deren Standardabweichungen. Dies veranlaßt uns, Effekte von dieser Größenordnung nicht zu diskutieren.

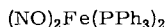
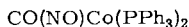
Die Reihe **1**, **4**, **5**

Die durchschnittlichen Metall-Metall-Bindungslängen betragen in **1** 270 pm, in **4** 260 pm und in **5** 251 pm, die entsprechenden M–P-Bindungen sind durchschnittlich 223, 219 und 219 pm lang. Die beobachteten M–P-Abstände entsprechen den Mittelwerten aus einer großen Zahl von bekannten Fe–P,¹³⁾ Co–P,¹³⁾ und Ni–P-Bindungen^{14–25)}. Ihre geringe Variation läßt den Schluß zu, daß die Radien der Metallatome Fe, Co, Ni sich in dieser Reihe ebenfalls kaum ändern, was auch der strukturchemischen Erfahrung²⁶⁾ entspricht. Damit läßt sich die deutliche Änderung der Metall-Metall-Bindungslängen von **1** nach **5** nicht mit den Metall-Atomradien erklären, wie es etwa für die Serie **11**–**13** getan wurde²⁷⁾.

**11**, Cr–Cr = 263 pm**12**, Mn–Mn = 257 pm**13**, Fe–Fe = 253 pm

Als geometrische Größen zur Erklärung der M–M-Abstände verbleiben somit die M–P-Abstände und die sich zu 180° ergänzenden P–M–P- und M–P–M-Winkel. Der Einfluß der ersteren ist gering, denn die M–P-Abstände sind bei **4** und **5** praktisch gleich, und wenn von **1** nach **5** nur die Änderung des M–P-Abstandes von 223 auf 219 pm Einfluß nähme, dann dürfte der M–M-Abstand nur von 270 auf 265 pm schrumpfen. Da weiterhin die Gleichheit der PPh₃-Brückenliganden keinen Anlaß zur Änderung der M–P–M-Winkel liefert, ist der entscheidende Parameter im M₂P₂-Gerüst der Komplexe **1**, **4** und **5** der P–M–P-Bindungswinkel.

Dieser Winkel nimmt von **1** über **4** nach **5** um 4.7° zu bei gleichzeitiger Abnahme des E–M–E-Winkels von 6.4°. Vergleichbare Beobachtungen werden für die Einkernkomplexe **14**²⁸⁾ und **15**²⁹⁾ gemacht. Von **14** nach **15** steigt der P–M–P-Winkel um 2° und schrumpft der E–M–E-Winkel um 4°. Die dafür gegebene²⁸⁾ und sich in EHMO-Rechnungen widerspiegelnde⁷⁾ Erklärung mit Hilfe der unterschiedlichen π -Akzeptorfähigkeit von CO und NO erscheint uns plausibel: die größere Anhäufung von Elektronendichte auf den NO-Liganden verleiht diesen eine stärkere Abstoßung benachbarter Liganden. Damit muß von **5** nach **1** der E–M–E-Winkel aufgeweitet und gleichzeitig der P–M–P-Winkel zusammengedrückt werden.

**14****15**

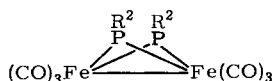
Eine Modellrechnung bestätigt den wesentlichen Einfluß des P–M–P-Winkels auf den M–M-Abstand: bei einem konstanten mittleren M–P-Abstand von 221 pm müßte die beobachtete Aufweitung des P–M–P-Winkels von **1** nach **5** eine Verkürzung des M–M-Abstandes von 268 auf 253 pm zur Folge haben. Damit bestimmt in dieser Komplexreihe ein elektronischer Einfluß, die π -Akzeptorfähigkeit der Liganden, die Metall-Metall-Bindungslängen, ohne einen deutlich nachweisbaren Effekt auf die Metall-Atomradien auszuüben. Das bedeutet nichts anderes, als daß auch in dieser Reihe die Metall-Metall-Bindungen durch sterische Zwänge gedehnt sind¹³⁾.

Die bindungstheoretische Studie in Komplexen des Typs [L₂M– μ -X]₂ und vergleichbaren Monomeren mit Hilfe des EHMO-Verfahrens⁷⁾ quantifiziert die Abhängigkeit der Winkel an den Metallatomen von der π -Akzeptorfähigkeit der Liganden L und der Zahl der Elektronen im Komplex. Unter Betonung der Dominanz dieser Winkel für die Molekülgeometrie wird dort dann ausgeführt, daß Komplexe wie **1**–**5** gänzlich ohne Metall-Metall-Bindung formuliert werden können. Sollte sich diese Aussage auch nach anspruchsvolleren Rechnungen^{30,31)} als richtig erweisen, dann müßte im wesentlichen die von den Autoren vernachlässigte Beobachtung erklärt werden, daß in solchen Zweikernkomplexen mit 17-Elektronen-Metallatomen die Valenzwinkel an den Brückenatomen bis zu 47° kleiner sind^{1,6,32,33)} als in entsprechenden Komplexen mit 18-Elektronen-Metallatomen. Es erscheint uns schwer vorstellbar, dieses Phänomen

einer anderen strukturbestimmenden Kraft als der der Metall-Metall-Bindung zuzuschreiben.

Die Reihe 1, 2, 3

Anlaß zur Untersuchung dieser Reihe war der Wunsch, für einen Verbindungstyp den Einfluß aller beteiligten Atomgruppierungen auf den Metall-Metall-Abstand festzustellen. Daß dabei auch die Substituenten an den Brückenatomen Bedeutung haben können, war aus dem Vergleich der Komplexe **16a–c** hervorgegangen³⁴⁾. Dort war die starke Aufweitung der Fe–Fe-Bindung in **16c** damit erklärt worden, daß die elektronegativen CF₃-Substituenten bevorzugt mit Phosphor-p-Orbitalen Bindungen eingehen, was den C–P–C-Winkel verengt, gleichzeitig den Fe–P–Fe-Winkel aufweitet und damit die Fe–Fe-Bindung verlängert.



16a: R = C₆H₅, Fe–Fe = 262 pm

b: R = CH₃, Fe–Fe = 267 pm

c: R = CF₃, Fe–Fe = 282 pm

In der Serie 1, 2, 3 steigt der Fe–Fe-Abstand von 270 über 271 auf 275 pm mit einer entsprechenden Vergrößerung des M–P–M-Winkels von 74.5 über 75.3 auf 77.1° und Schrumpfung des C–P–C-Winkels von 105.2 über 105.4 auf 101.1°. Damit ist der gleiche Trend zu beobachten wie in der Serie **16a–c**, doch sind die Effekte wesentlich kleiner und auch viel kleiner als in der Serie 1, 4, 5. Die geringen Veränderungen in der Reihe 1, 2, 3 gestatten keine detailliertere Diskussion. Es ist nur festzustellen, daß die Komplexe [(NO)₂Fe–μ-X]₂ insgesamt weniger auf Brückenligand-Effekte ansprechen als die Komplexe [(CO)₃Fe–μ-X]₂. So macht in ersteren der Austausch X = PMe₂ (**2**) → X = SEt (**6**) die Fe–Fe-Bindung nur 1 pm länger, während in letzteren der Austausch X = PMe₂ (**16b**) → X = SEt³⁵⁾ die Fe–Fe-Bindung um 13 pm kürzt.

Das Fehlen deutlicher elektronischer Brückenatom-Einflüsse in der Serie 1, 2, 3 stärkt die Aussage, daß in der Serie 1, 4, 5 der Austausch von CO- und NO-Liganden die Metall-Metall-Bindungslängen bestimmt. Dieser indirekte elektronische Effekt, der sich in einer geometrischen Veränderung zeigt, ist vergleichbar dem Rückbindungseffekt, der auf dem Umweg über M–P-Bindungslängen die Metall-Metall-Abstände steuert³⁶⁾. Eindeutige Einflüsse über Metall-Atomradien und damit „echte“ Metall-Metall-Bindungslängen sind auch in dieser Substanzklasse nicht faßbar.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt.

Experimenteller Teil

Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die kristallographischen Datensätze wurden auf einem Nonius CAD 4-Diffraktometer erhalten.

Carbonyl(diphenylphosphan)dinitrosyleisen (8): 1.20 g (7.0 mmol) Fe(CO)₂(NO)₂ und 1.11 g (6.0 mmol) PPh₂H wurden in 5 ml Benzol bei Raumtemp. 15 h gerührt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. hinterblieben 1.91 g (96%) **8** als rotbraunes Öl.

NMR (CCl_4 , int. TMS): δ (Ph) = 7.15, δ (H) = 6.44, J (PH) = 333 Hz. – IR (Cyclohexan): 2010 m, 1772 m, 1730 cm^{-1} st.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{FeN}_2\text{O}_3\text{P}$ (330.1) Ber. C 47.31 H 3.37 N 8.49 Gef. C 47.48 H 3.26 N 8.15

Dicarbonyl(diphenylphosphan)nitrosylcobalt (**10**): 0.61 g (3.5 mmol) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ und 0.54 g (2.9 mmol) PPh_2H wurden wie oben umgesetzt. Es hinterblieben 0.95 g (99%) **10** als dunkelrot-braunes Öl.

NMR (CCl_4 , int. TMS): δ (Ph) = 7.28, δ (H) = 6.42, J (PH) = 332 Hz. – IR (Cyclohexan): 2035 m, 1987 st, 1767 cm^{-1} m.

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{CoNO}_3\text{P}$ (331.2) Ber. C 50.77 H 3.35 N 4.23 Gef. C 51.44 H 3.34 N 3.85

$[(\text{NO})_2\text{Fe}-\text{PPh}_2]_2$ (**1**)⁸⁾: 0.83 g (2.5 mmol) **8** und 4 ml Benzol wurden in einem unter Vakuum abgeschmolzenen Bombenrohr 3 h auf 170°C erhitzt. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemp. bildeten sich große braune Kristalle von **1**. Diese wurden abfiltriert, mit Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.46 g (61%). Schmp. 312–313°C (Lit.-Schmp. 313–314°C⁸⁾).

$[(\text{NO})_2\text{Fe}-\text{PMe}_2]_2$ (**2**)⁸⁾ wurde mit 6% Ausbeute als durch thermische Zersetzung von **9**¹⁰⁾ entstandenes Nebenprodukt bei der Umsetzung¹⁰⁾ von **9** mit $\eta\text{-C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ erhalten und NMR-spektroskopisch identifiziert.

Dicarbonyl-bis(μ -diphenylphosphido)-dinitrosyldicobalt($\text{Co}-\text{Co}$) (**4**)⁹⁾: 0.90 g (2.7 mmol) **10** und 2.5 ml THF wurden in einem unter Vakuum abgeschmolzenen Bombenrohr 2 h auf 170°C erhitzt. Beim langsamen Abkühlen auf Raumtemp. kristallisierten 0.17 g (21%) schwarzglänzendes **4** vom Schmp. 212°C (Zers.), das abfiltriert, mit Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde. – IR (CHCl_3): 1995 st, 1753 cm^{-1} st.

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2$ (604.2) Ber. C 51.68 H 3.34 N 4.64 Gef. C 51.76 H 3.26 N 4.70

Bei der Darstellung in Benzol fallen Solvate mit unterschiedlichem Benzolgehalt an.

Kristallographische Daten: Die bei den Darstellungen erhaltenen Kristalle waren jeweils für die diffraktometrische Vermessung geeignet. Alle Datensätze wurden einer Absorptionskorrektur unterworfen.

1: Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$; $a = 882.5(4)$, $b = 1744.0(5)$, $c = 858.7(4)$ pm, $\alpha = 93.81(4)^\circ$, $\beta = 106.36(4)^\circ$, $\gamma = 87.64(4)^\circ$; $d_{\text{ber.}} = 1.58$, $d_{\text{gef.}} = 1.58$ g/cm³, $\mu = 13.4$ cm⁻¹; 3724 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.041$, Restelektronendichte zwischen +0.6 und -0.4 e/10⁶ pm³.

2: Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 1$; $a = 691.4(2)$, $b = 738.6(3)$, $c = 690.4(2)$ pm, $\alpha = 103.31(3)^\circ$, $\beta = 102.12(3)^\circ$, $\gamma = 84.00(3)^\circ$; $d_{\text{ber.}} = 1.75$, $d_{\text{gef.}} = 1.74$ g/cm³, $\mu = 24.6$ cm⁻¹; 1542 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.059$, Restelektronendichte zwischen +0.8 und -0.9 e/10⁶ pm³.

4: Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$; $a = 886.0(4)$, $b = 1749.9(3)$, $c = 867.1(2)$ pm, $\alpha = 93.78(2)^\circ$, $\beta = 106.58(3)^\circ$, $\gamma = 87.45(2)^\circ$; $d_{\text{ber.}} = 1.56$, $d_{\text{gef.}} = 1.55$ g/cm³, $\mu = 15.0$ cm⁻¹; 3273 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, $R = 0.050$, Restelektronendichte zwischen +0.5 und -0.4 e/10⁶ pm³.

Die Strukturen wurden mit Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome verfeinert. Tabellen mit den Temperaturfaktoren und Strukturfaktortabellen sind bei den Autoren erhältlich.

Literatur

- ¹⁾ Vgl. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **111**, 3472 (1978), sowie darin zitierte Arbeiten.
- ²⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **89**, 738 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 731 (1977).
- ³⁾ W. Clegg, Inorg. Chem. **15**, 2928 (1976).
- ⁴⁾ J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, J. Chem. Soc. A **1970**, 1867.
- ⁵⁾ J. T. Thomas, J. H. Robertson und E. G. Cox, Acta Crystallogr. **11**, 599 (1958).

- ⁶⁾ L. F. Dahl, E. Rodulfo de Gil und R. D. Feltham, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1653 (1969).
⁷⁾ R. H. Summerville und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7240 (1976).
⁸⁾ R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **3**, 717 (1964).
⁹⁾ W. Hieber und R. Kummer, *Z. Naturforsch., Teil B* **20**, 271 (1965).
¹⁰⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **89**, 568 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 542 (1977).
¹¹⁾ R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 657 (1963).
¹²⁾ D. W. McBride, S. L. Stafford und F. G. A. Stone, *Inorg. Chem.* **1**, 386 (1962).
¹³⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 430 (1977), und darin zitierte Arbeiten.
¹⁴⁾ M. R. Churchill und T. A. O'Brien, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 266.
¹⁵⁾ P.-T. Cheng, C. D. Cook, C. H. Koo, S. C. Nyburg und M. T. Shiom, *Acta Crystallogr., Sect. B* **27**, 1904, (1971).
¹⁶⁾ D. J. Brauer und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **77**, 423 (1974).
¹⁷⁾ B. L. Barnett und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* **77**, 407 (1974).
¹⁸⁾ S. D. Ittel und J. A. Ibers, *J. Organomet. Chem.* **74**, 121 (1974).
¹⁹⁾ T. S. Cameron, M. L. H. Green, H. Munakata, C. K. Prout und M. J. Smith, *J. Coord. Chem.* **2**, 43 (1972).
²⁰⁾ I. W. Bassi, C. Benedicenti, M. Calcaterra und G. Rucci, *J. Organomet. Chem.* **117**, 285 (1976).
²¹⁾ L. J. Van de Griend, J. C. Clardy und J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **14**, 710 (1975).
²²⁾ J. W. Dawson, T. J. McLennan, W. Robinson, A. Merle, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4428 (1974).
²³⁾ J. Browning und B. R. Penfold, *J. Cryst. Mol. Struct.* **4**, 347 (1974).
²⁴⁾ R. H. B. Mais, P. G. Owston, D. T. Thompson und A. M. Wood, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1744.
²⁵⁾ A. A. Saylor, H. Beall und J. F. Sieckhaus, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5790 (1973).
²⁶⁾ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Clarendon Press, Oxford 1975.
²⁷⁾ R. M. Kirchner, T. J. Marks, J. S. Kristoff und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6602 (1973).
²⁸⁾ V. G. Albano, A. Araneo, P. L. Bellon, G. Ciani und M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **67**, 413 (1974).
²⁹⁾ V. G. Albano, P. L. Bellon und G. Ciani, *J. Organomet. Chem.* **38**, 155 (1972).
³⁰⁾ J. G. Norman und D. J. Gmur, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1446 (1977).
³¹⁾ B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **14**, 3103 (1975).
³²⁾ H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2570 (1973).
³³⁾ J. M. Coleman und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 542 (1967).
³⁴⁾ W. Clegg, *Inorg. Chem.* **15**, 1609 (1976).
³⁵⁾ C. H. Wei und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **2**, 328 (1963).
³⁶⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 537 (1978).