

*Manfred Brockhaus, Fritz Staudacher und Heinrich Vahrenkamp**

Metallorganische Lewis-Basen, X¹⁾

Aufbau von Diphosphin-verbrückten, heterodinuclearen Carbonyl-Komplexen des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Institut für Anorganische Chemie der Universität München,

D-8000 München 2, Meiserstraße 1

(Eingegangen am 24. Juli 1972)

Aus den Hexacarbonylmetall-Verbindungen und Tetramethyldiphosphin entstehen photochemisch die metallorganischen Lewis-Basen $(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (**1**, M = Cr, Mo, W). Diese setzen sich mit einem weiteren Mol Hexacarbonylmetall zu den Zweikernkomplexen $(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'(\text{CO})_5$ (**2**, M, M' = Cr, Mo, W) um. Pyrolyse in Benzol überführt diese unter Verlust von CO und Spaltung der P–P-Bindung in die Komplexe $(\text{CO})_4\text{M}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}'(\text{CO})_4$ (**3**), in denen Chrom-Molybdän-, Chrom-Wolfram- und Molybdän-Wolfram-Bindungen verwirklicht werden. Spektroskopische und kristallographische Daten der neuen Verbindungen werden mitgeteilt.

Organometallic Lewis Bases, X¹⁾

Construction of Diphosphine-bridged Heterodinuclear Carbonyl Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten

Photochemical reaction of the hexacarbonylmetal compounds with tetramethyldiphosphine yields the organometallic Lewis bases $(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (**1**, M = Cr, Mo, W). These react with another mole of hexacarbonylmetal to give the dinuclear complexes $(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{M}'(\text{CO})_5$ (**2**, M, M' = Cr, Mo, W). Pyrolysis in benzene converts **2** with loss of CO and fission of the P–P bond into the complexes $(\text{CO})_4\text{M}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}'(\text{CO})_4$ (**3**), in which chromium-molybdenum, chromium-tungsten, and molybdenum-tungsten bonds are realized. Spectroscopic and crystallographic data of the new complexes are reported.

Übergangsmetallkomplexe, in denen ein unkoordiniertes basisches Atom wie Phosphor oder Schwefel unmittelbar an eine Carbonylmetallgruppe gebunden ist, sind nur in Ausnahmefällen existenzfähig. Zu den wenigen Beispielen gehören $(\text{CO})_5\text{Re}-\text{SC}_6\text{F}_5$ ²⁾ und $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ³⁾. Kürzlich konnten wir dagegen zeigen, daß bei Trennung von Metall und basischem Atom durch zwei Bindungen stabile metallorganische Lewis-Basen entstehen⁴⁾. Da freie Übergangsmetall-organische Lewis-Basen ideale Zwischenstufen zur Synthese mehrkerniger Carbonyl-

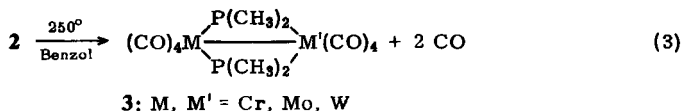
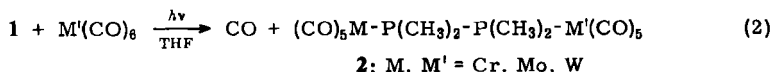
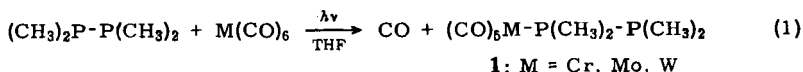
¹⁾ IX. Mittel.: H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 3574 (1972).

²⁾ A. G. Osborne und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A 1966, 1143.

³⁾ R. J. Haines, C. R. Nolte, R. Greatrex und N. N. Greenwood, J. organomet. Chem. 26, C 45 (1971).

Metall-Komplexe darstellen, begannen wir eine detaillierte Untersuchung der gefundenen⁴⁾ Aufbaureaktionen. Daraus werden im folgenden die Ergebnisse an dem System Tetramethyldiphosphin/Hexacarbonylmetall der sechsten Nebengruppe beschrieben.

Die homodinuclearen Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{M}(\text{CO})_5$ und $(\text{CO})_4\text{M}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) wurden bereits 1964 beschrieben^{5,6)}. Sie entstehen beim Erhitzen von Carbonylmetall und Tetramethyldiphosphin in mäßigen Ausbeuten. Dieses Verfahren ist naturgemäß nicht auf verschiedenkernige Komplexe anwendbar, da bestenfalls Produktgemische entstehen würden. Zur Darstellung solcher Verbindungen muß daher schrittweise vorgegangen werden. Die von uns angewendete Reaktionsfolge (1) bis (3) stellt eine Möglichkeit dazu dar. Es wird damit ein neues Verfahren zum Aufbau von Hetero-Metall-Metall-Bindungen beschrieben:



Die metallorganischen Lewis-Basen $(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (1)

Tropft man eine Lösung des photochemisch erzeugten Pentacarbonylmetalls in Tetrahydrofuran langsam zu einem Überschuß Tetramethyldiphosphin, so entstehen in quantitativer Ausbeute die einfach substituierten Derivate **1** des Tetramethyldiphosphins (Gl. 1). Sie sind auf diese Weise leichter zu gewinnen als nach dem beschriebenen zweistufigen Verfahren⁴⁾. Eine Bildung von zweifach substituierten Derivaten wird unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Die Nucleophilie von $(\text{CH}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ ist demnach im Vergleich zu den Komplexen **1** so viel größer, daß jene nicht um das im Unterschluß vorhandene Pentacarbonylmetall konkurrieren können. Erst von einem Überschuß Pentacarbonylmetall wird auch die zweite Koordinationsstelle besetzt.

Die Chrom- und Molybdänverbindung **1a** und **b** fallen als hellgelbe Öle, die Wolframverbindung **1c** als blaßgelber wachsartiger Feststoff vom Schmp. 25–27° an. Die Molybdänverbindung **1b** konnte nicht analysenrein erhalten werden, die Umsetzungen und NMR-Spektren beweisen hier die Konstitution. Die sehr luftempfindlichen Präparate sind in allen unpolaren Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Beim Lagern bei Raumtemperatur tritt nach einigen Wochen langsame Zersetzung unter Trübung ein.

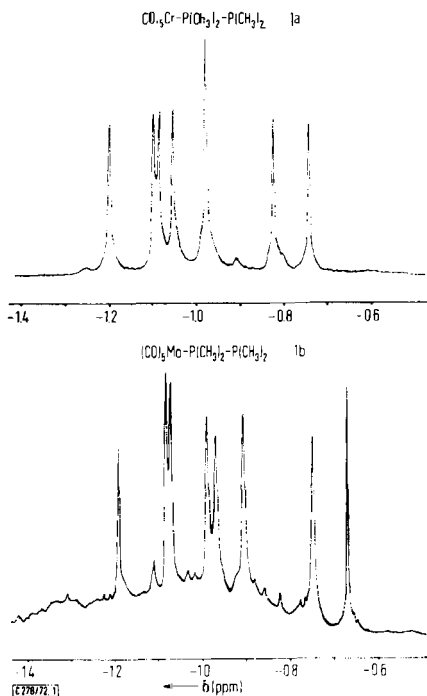
⁴⁾ H. Vahrenkamp und W. Ehrl, *Angew. Chem.* **83**, 501 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 513 (1971).

⁵⁾ R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **3**, 711 (1964).

⁶⁾ J. Chatt und D. T. Thompson, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 2713.

Mit **1** verwandte Komplexe sind schon seit einiger Zeit bekannt. So beschrieben *Stone et al.* die Verbindung $(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ⁷⁾, und *Hieber et al.* synthetisierten die mäßig stabilen Komplexe $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ ⁸⁾ und $\text{J}(\text{CO})_4\text{Re}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ⁹⁾. Die vielseitige Verwendbarkeit dieser Komplexe zum Aufbau von höhermolekularen Carbonylmetall-Verbindungen wurde aber bis jetzt nicht ausgenutzt.

Die IR-Spektren aller drei Verbindungen **1** in Cyclohexan-Lösung sind sehr ähnlich. Sie zeigen eine schwache Bande bei etwa 2075 cm^{-1} und eine sehr starke Bande bei etwa 1940 cm^{-1} . Strukturbeweisend sind die NMR-Spektren. Die ¹H-NMR-Spektren von **1a** und **b** zeigen die erwarteten 8 Linien. Durch Aufnahme bei 60 und 100 MHz konnten chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten unterschieden werden (Tab. 1). Abbild. 1 zeigt die Protonenspektren von **1a** und **b** bei 60 MHz, wobei bei **1a** die Linie doppelter Intensität der Überlagerung von zwei Banden entspricht.



Abbild. 1. ¹H-NMR-Spektren von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (**1a**) und $(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (**1b**) (Benzol, int. TMS)

Entsprechend der Nichtäquivalenz der Methylgruppen im ¹H-NMR zeigen die ³¹P-NMR-Spektren zwei Signale für die beiden verschiedenen Phosphoratome, die durch P-P-Kopplung in Dubletts aufgespalten sind. Eines dieser Signale liegt

7) *M. Green, A. Taunton-Rigby und F. G. A. Stone*, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 1875.

8) *W. Hieber und R. Kummer*, Chem. Ber. **100**, 148 (1967).

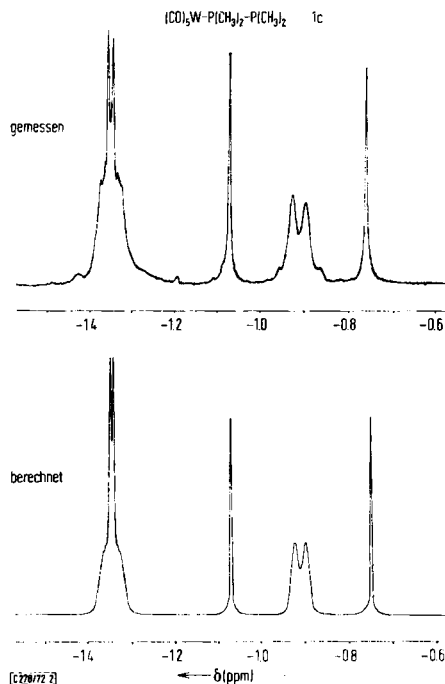
9) *W. Hieber und W. Opavsky*, Chem. Ber. **101**, 2966 (1968).

Tab. 1. NMR-Daten der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}^1(\text{CH}_3)_2-\text{P}^2(\text{CH}_2)_2$ (**1**)
 (Benzol, int. TMS, ext. H_3PO_4)

M	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	$^1\text{H-NMR}$				$^{31}\text{P-NMR}$		
			$J(\text{P}^1-\text{H}^1)$ (Hz)	$J(\text{P}^1-\text{H}^2)$ (Hz)	$J(\text{P}^2-\text{H}^1)$ (Hz)	$J(\text{P}^2-\text{H}^2)$ (Hz)	$\delta(\text{P}^1)$ (ppm)	$\delta(\text{P}^2)$ (ppm)	$J(\text{P}-\text{P})$ (Hz)
1a Cr	-1.08	-0.89	6.4	14.0	6.8	4.6	0.8	43.8	225
b Mo	-1.07	-0.82	6.1	14.7	6.9	5.0	24.7	48.8	227
c W ^{a)}	-1.35	-0.91	\mp 6.5	\pm 14.0	\pm 6.9	\pm 4.5	41.2	42.0	225

a) Durch Rechnung ermittelte Werte, vgl. Text.

relativ konstant bei δ 42–49 ppm und wird dem unkoordinierten Phosphoratom zugeordnet, da seine Lage etwa dem Wert für Tetramethyldiphosphin (δ 59.5 ppm)¹⁰ entspricht. Die chemische Verschiebung des anderen Signals steigt vom Chrom zum Wolfram hin an, wie es auch bei anderen Phosphinkomplexen dieser Metalle beobachtet wird¹¹). Die Kopplungskonstante von etwa 225 Hz zwischen dem dreibindigen und vierbindigen Phosphoratom läßt sich vergleichen mit denen für $(\text{CH}_3)_2\text{P}(\text{S})-\text{P}(\text{CH}_3)_2$ (243 Hz¹⁰) und $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{P}(\text{O})-\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (216 Hz¹²). Die Signale in den ^1H - wie in den ^{31}P -NMR-Spektren sind scharf. Damit ist ein rascher Platzwechsel der Pentacarbonylmetallgruppe zwischen den beiden Phosphoratomen ausgeschlossen.


 Abbild. 2. Gemessenes und berechnetes ^1H -NMR-Spektrum von
 $(\text{CO})_5\text{W}-\text{P}(\text{CH}_3)_2-\text{P}(\text{CH}_2)_2$ (**1c**) bei 60 MHz

¹⁰) L. Maier, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 275 (1962).

¹¹) S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, J. Amer. chem. Soc. **89**, 5573 (1967).

¹²) K. Issleib und B. Walther, Angew. Chem. **79**, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 88 (1967).

Das Massenspektrum von **2c** (Tab. 4) ist ein weiterer Beweis für die Konstitution der Komplexe **2**. Es zeigt ein normales Zerfallsschema, in dem zuerst alle Carbonylgruppen und dann die Methylsubstituenten verloren werden, bis nur das Molekülgerüst MoPPW verbleibt. Molekülfragmente mit Massen unter 340 konnten wegen starker Überlappung der isotoopenreichen Spezies nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Metall-Metall-verknüpften Komplexe $(\text{CO})_4\text{M}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}'(\text{CO})_4$ (**3**)

Beim Erhitzen in Benzol im Bombenrohr auf 250° spalten die Komplexe vom Typ **2** zwei Mol CO ab und gehen unter Spaltung der P—P-Bindung in die Komplexe $(\text{CO})_4\text{M}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}'(\text{CO})_4$ (**3**) über (Gl. 3). Der Diamagnetismus der Verbindungen geht aus den scharfen Linien ihrer NMR-Spektren hervor. Die Stöchiometrie der Verbindungen fordert damit zur Erlangung der Edelgasschale die Hetero-Metall-Metall-Bindung, die für zwei homodinucleare Vertreter durch Kristallstrukturanalyse gesichert ist^{18, 19)}.

Die neuen Produkte **3** entstehen als Isomerenmische, die zu etwa zwei Dritteln aus der gewünschten Verbindung und zu einem Drittel aus den beiden möglichen homodinuclearen Komplexen bestehen. Analysen und IR-Spektren zeigen dies nicht an, wohl aber NMR- und Massenspektren. Erst geduldige fraktionierte Sublimation führte zu isomerenfreien Produkten. Vollkommen reine Verbindungen konnten nur in geringer Ausbeute gewonnen werden. Die Ausbeuteangaben in den Tabellen beziehen sich auf das umkristallisierte „analysenreine“ Produkt.

Die Vermutung liegt nahe, daß für diese Erscheinung eine Disproportionierung der Zweikernkomplexe **2a—c** vor ihrer CO-Abspaltung zu **3** verantwortlich ist. Demnach wird etwa **2b** teilweise in **2d** und **f** umgewandelt, bevor es nach Gl. (3) reagiert. Drei Beobachtungen stützen diese Annahme: 1) Erhitzt man **2b** in Benzol zwei Tage auf 190° , so werden in seinem NMR-Spektrum geringe Mengen von **2d** und **f** sichtbar. 2) Erhitzt man umgekehrt ein äquimolares Gemisch von **2d** und **f** in Benzol zwei Tage auf 190° , so wird NMR-spektroskopisch die Bildung von etwas **2b** beobachtet. 3) Thermolysiert man ein äquimolares Gemisch von **2d** und **f** gemäß Gl. (3), so entsteht neben **3d** und **f** auch etwas **3b**. Die für Gl. (3) verwendete Temperatur scheint ohne Einfluß auf die Isomerenverteilung der Produkte zu sein. Die Komplexe **3** bilden sich ab 220° und zersetzen sich merklich ab 280° . In diesem Temperaturbereich ist die Isomerenverteilung von **3b** praktisch konstant. Auch in Ansätzen, die nach unvollständiger Reaktion abgebrochen und NMR-spektroskopisch untersucht wurden, zeigte das bereits gebildete **3** die bekannte Zusammensetzung.

Die orangefarbenen bis roten Komplexe **3** sind vollkommen luftstabil. Sie lösen sich bei Raumtemperatur nur mäßig in organischen Lösungsmitteln, am besten in Methylenchlorid. Sie lassen sich bei 100° im Hochvakuum sublimieren. Im festen Zustand zersetzen sie sich schon oberhalb von 250° langsam, ohne zu schmelzen.

Ihre IR-Spektren in Cyclohexan sind nahezu deckungsgleich und bestehen aus einer mittelstarken Bande bei 1955 und einer stärkeren Bande bei 2026 cm^{-1} . Aufspaltung der Banden durch die Gegenwart der beiden verschiedenen Metalle wurde wiederum

¹⁸⁾ R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 1735.

¹⁹⁾ L. R. Nassimbeni, Inorg. nucl. Chem. Letters **7**, 909 (1971).

Die IR-Spektren der Komplexe **2** unterscheiden sich kaum von denen der einkernigen Komplexe **1**. Die zu erwartende Aufspaltung der beiden Banden durch die Gegenwart zweier verschiedener Pentacarbonylmetalle wird in Cyclohexan auf dem verwendeten Meßgerät nicht beobachtet.

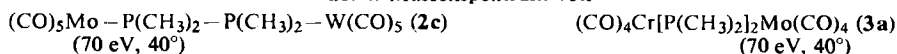
Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestehen wie bei den einfach substituierten Tetramethyl-diphosphin-Derivaten **1a** und **b** aus 8 Linien. Die bei 60 und 100 MHz ermittelten Parameter sind in Tab. 3 zusammengestellt. Bei der Zuordnung der Signale wurde nach den Erfahrungen bei den Komplexen **1** vorgegangen, daß mit zunehmendem Atomgewicht des Metalls die Protonensignale zu niedrigerem, die Phosphorsignale zu höherem Feld wandern. Der Vergleich mit den homodinuclearen Komplexen **2d**, **e** und **f** stützt diese Zuordnungen^{4,5,6)}.

Tab. 3. NMR-Daten der Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{P}^1(\text{CH}_3)_2-\text{P}^2(\text{CH}_2)_2-\text{M}'(\text{CO})_5$ (**2**)
(^1H -Spektren in Benzol, ^{31}P -Spektren in Chloroform, int. TMS, ext. H_3PO_4)

M	M'	$\delta(\text{CH}_3)$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_2)$ (ppm)	$^1\text{H-NMR}$				$^{31}\text{P-NMR}$		
				$J(\text{P}^1-\text{H}^1)$ (Hz)	$J(\text{P}^1-\text{H}^2)$ (Hz)	$J(\text{P}^2-\text{H}^1)$ (Hz)	$J(\text{P}^2-\text{H}^2)$ (Hz)	$\delta(\text{P}^1)$ (ppm)	$\delta(\text{P}^2)$ (ppm)	$J(\text{P}-\text{P})$ (Hz)
2a	Cr Mo	-1.01	-1.07	5.0	10.1	10.2	6.9	-23.9	-5.1	158
b	Cr W	-1.00	-1.22	6.2	9.8	10.6	6.2	-26.2	+14.7	145
c	Mo W	-0.96	-1.14	5.7	10.6	10.2	6.5	-5.8	+19.4	135
d	Cr Cr		-1.04	Pseudotriplett, $^2J(\text{P}-\text{H})+^3J(\text{P}-\text{H})=3.8$				-28.3		
e	Mo Mo		-1.03	Pseudotriplett, $^2J(\text{P}-\text{H})+^3J(\text{P}-\text{H})=5.5$				-3.6		
f	W W		-1.14	Pseudotriplett, $^2J(\text{P}-\text{H})+^3J(\text{P}-\text{H})=4.0$				+17.0		

Die ^1H - und ^{31}P -chemischen Verschiebungen zeigen nur geringe Verwandtschaft mit den Komplexen **1**. Durch die Konstanz der Signallagen im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum läßt sich zwar leicht das Metall identifizieren, an das das jeweilige Phosphoratom gebunden ist, doch liegen die Resonanzen durchweg um etwa 25 ppm bei niedrigerem Feld als die entsprechenden in **1**. Umgekehrt sind die Protonensignale gegenüber **1** geringfügig positiv verschoben.

Tab. 4. Massenspektrum von



Zuordnung	Masse ^{a)}	relat. Häufigkeit	Zuordnung	Masse ^{b)}	relat. Häufigkeit
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_{10}$	682	50	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_8$	494	29
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_9$	654	4	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_7$	466	5
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_8$	626	12	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_6$	438	27
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_7$	598	29	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_5$	410	25
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_6$	570	48	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_4$	382	100
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_5$	542	100	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_3$	354	86
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_4$	514	42	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_2$	326	45
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_3$	486	32	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})$	298	39
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})_2$	458	55	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_4$	270	58
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4(\text{CO})$	430	49	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_3$	255	27
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_4$	402	43	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)_2$	240	41
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_3$	387	27	$\text{CrMoP}_2(\text{CH}_3)$	225	35
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)_2$	372	61	CrMoP_2	210	48
$\text{MoWP}_2(\text{CH}_3)$	357	46			
MoWP_2	342	26			

a) Bezogen auf die Isotope ^{96}Mo und ^{184}W .

b) Bezogen auf die Isotope ^{52}Cr und ^{96}Mo .

Das Massenspektrum von **2c** (Tab. 4) ist ein weiterer Beweis für die Konstitution der Komplexe **2**. Es zeigt ein normales Zerfallsschema, in dem zuerst alle Carbonylgruppen und dann die Methylsubstituenten verloren werden, bis nur das Molekülgerüst MoPPW verbleibt. Molekülfragmente mit Massen unter 340 konnten wegen starker Überlappung der isotoopenreichen Spezies nicht eindeutig identifiziert werden.

Die Metall-Metall-verknüpften Komplexe $(\text{CO})_4\text{M}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}'(\text{CO})_4$ (**3**)

Beim Erhitzen in Benzol im Bombenrohr auf 250° spalten die Komplexe vom Typ **2** zwei Mol CO ab und gehen unter Spaltung der P—P-Bindung in die Komplexe $(\text{CO})_4\text{M}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}'(\text{CO})_4$ (**3**) über (Gl. 3). Der Diamagnetismus der Verbindungen geht aus den scharfen Linien ihrer NMR-Spektren hervor. Die Stöchiometrie der Verbindungen fordert damit zur Erlangung der Edelgasschale die Hetero-Metall-Metall-Bindung, die für zwei homodinucleare Vertreter durch Kristallstrukturanalyse gesichert ist^{18, 19)}.

Die neuen Produkte **3** entstehen als Isomerenmische, die zu etwa zwei Dritteln aus der gewünschten Verbindung und zu einem Drittel aus den beiden möglichen homodinuclearen Komplexen bestehen. Analysen und IR-Spektren zeigen dies nicht an, wohl aber NMR- und Massenspektren. Erst geduldige fraktionierte Sublimation führte zu isomerenfreien Produkten. Vollkommen reine Verbindungen konnten nur in geringer Ausbeute gewonnen werden. Die Ausbeuteangaben in den Tabellen beziehen sich auf das umkristallisierte „analysenreine“ Produkt.

Die Vermutung liegt nahe, daß für diese Erscheinung eine Disproportionierung der Zweikernkomplexe **2a—c** vor ihrer CO-Abspaltung zu **3** verantwortlich ist. Demnach wird etwa **2b** teilweise in **2d** und **f** umgewandelt, bevor es nach Gl. (3) reagiert. Drei Beobachtungen stützen diese Annahme: 1) Erhitzt man **2b** in Benzol zwei Tage auf 190° , so werden in seinem NMR-Spektrum geringe Mengen von **2d** und **f** sichtbar. 2) Erhitzt man umgekehrt ein äquimolares Gemisch von **2d** und **f** in Benzol zwei Tage auf 190° , so wird NMR-spektroskopisch die Bildung von etwas **2b** beobachtet. 3) Thermolysiert man ein äquimolares Gemisch von **2d** und **f** gemäß Gl. (3), so entsteht neben **3d** und **f** auch etwas **3b**. Die für Gl. (3) verwendete Temperatur scheint ohne Einfluß auf die Isomerenverteilung der Produkte zu sein. Die Komplexe **3** bilden sich ab 220° und zersetzen sich merklich ab 280° . In diesem Temperaturbereich ist die Isomerenverteilung von **3b** praktisch konstant. Auch in Ansätzen, die nach unvollständiger Reaktion abgebrochen und NMR-spektroskopisch untersucht wurden, zeigte das bereits gebildete **3** die bekannte Zusammensetzung.

Die orangefarbenen bis roten Komplexe **3** sind vollkommen luftstabil. Sie lösen sich bei Raumtemperatur nur mäßig in organischen Lösungsmitteln, am besten in Methylenechlorid. Sie lassen sich bei 100° im Hochvakuum sublimieren. Im festen Zustand zersetzen sie sich schon oberhalb von 250° langsam, ohne zu schmelzen.

Ihre IR-Spektren in Cyclohexan sind nahezu deckungsgleich und bestehen aus einer mittelstarken Bande bei 1955 und einer stärkeren Bande bei 2026 cm^{-1} . Aufspaltung der Banden durch die Gegenwart der beiden verschiedenen Metalle wurde wiederum

¹⁸⁾ R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 1735.

¹⁹⁾ L. R. Nassimbeni, Inorg. nucl. Chem. Letters **7**, 909 (1971).

nicht beobachtet. Auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind sehr ähnlich (vgl. Tab. 5). Ungewöhnlich sind die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren. Sie zeigen im Vergleich zu den Komplexen **1** und **2** eine enorme Verschiebung der Signale zu tiefem Feld. Die chemische Verschiebung von **3d** gehört zu den niedrigsten der ^{31}P -Kernresonanz. Die chemischen Verschiebungen der Komplexe **3a–c** bilden fast exakt das arithmetische Mittel aus denen der jeweils zwei homodinuclearen Verwandten **3d** und **e** oder **f**, ein Beweis für die strukturelle Verwandtschaft aller Komplexe **3**.

Tab. 5. NMR-Daten der Komplexe $(\text{CO})_4\text{M}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{M}'(\text{CO})_4$ (**3**)
(^1H -Spektren in CHCl_3 , ^{31}P -Spektren in CH_2Cl_2 , int. TMS, ext. H_3PO_4)

	M	M'	$^1\text{H-NMR}$		$^{31}\text{P-NMR}$
			$\delta(\text{PCH}_3)$ (ppm)	$J(\text{P-H})$ (Hz)	$\delta(\text{P})$ (ppm)
3a	Cr	Mo	-2.30	9.8	-221.0
b	Cr	W	-2.35	9.9	-190.7
c	Mo	W	-2.37	9.6	-163.5
d	Cr	Cr	-2.31	10.2	-248.4
e	Mo	Mo	-2.32	9.5	-192.8
f	W	W	-2.44	9.7	-133.7

Das Massenspektrum von **3a** (vgl. Tab. 4) zeigt wiederum normalen Zerfall. Es wurde bis herab zu Massenzahlen von 200 zugeordnet. Deutliche Unterschiede zeigen sich in den Häufigkeiten der Bruchstücke im Vergleich zum Massenspektrum von **2c**. Obwohl alle Bruchstücke von **2c** und **3a** in ihrer Summenformel analog sind, treten sie jeweils verschieden häufig auf, was die verschiedene Struktur der beiden Komplextypen **2** und **3** verdeutlicht. Analoge Beobachtungen wurden an den homodinuclearen Komplexen gemacht²⁰⁾.

Schließlich wurden auch einige kristallographische Daten der Komplexe **3b**, **d** und **f** ermittelt. Tab. 6 gibt die Parameter der Elementarzellen. Alle drei Verbindungen sind triklin. Doch während der Cr–Cr-Komplex **3d** und der Cr–W-Komplex **3b** eine vergleichbare Elementarzelle haben, kristallisiert der W–W-Komplex **3f** in einer

Tab. 6. Kristallographische Daten der Komplexe **3d**, **b** und **f**

	3d	3b	3f
<i>a</i> (Å)	8.74	8.80	8.72
<i>b</i> (Å)	12.69	12.99	14.65
<i>c</i> (Å)	8.66	8.66	8.47
α (Grad)	97.8	97.9	90.5
β (Grad)	95.0	95.7	111.0
γ (Grad)	89.6	89.2	85.5
<i>d</i> (ber)	1.57	1.98	2.41
<i>d</i> (gef)	1.57	1.97	2.42
Vol (Å ³)	947.2	975.7	1006.9

²⁰⁾ B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. M. Wilson und D. T. Thompson, J. chem. Soc. [London] A 1967, 1445.

anderen Zelle. Die Volumen der Elementarzellen steigen jedoch stetig von **3d** über **3b** nach **3f** an. Daraus läßt sich unmittelbar ablesen, daß die Raumerfüllung eines Moleküls von **3b** zwischen der von **3d** und **f** liegt. Mit der nötigen Einschränkung ergibt sich damit auch, daß die Cr–W-Bindungslänge in **3b** in der Mitte zwischen der Cr–Cr-Bindungslänge in **3d** und der W–W-Bindungslänge in **3f** liegt. Auf eine vollständige Kristallstrukturanalyse wird verzichtet, da schon die Strukturen zweier verwandter homodinuclearer Komplexe bekannt sind^{18,19)}.

Bisher sind nur wenige Übergangsmetallkomplexe bekannt, in denen verschiedene Metalle miteinander verbunden sind²¹⁾. Da anscheinend Reaktion (3) ähnlich breit anwendbar ist wie Reaktion (2), ist hiermit ein neuer Weg zum Aufbau von Metall-Metall-Bindungen aufgezeigt.

Die stufenweise Synthese mehrkerniger Komplexe sollte sich über **3** hinaus fortsetzen lassen. So kann man homonuclear Komplexe vom Typ **3** mit Phosphinen substituieren¹⁸⁾. Eine zyklische Wiederholung der Reaktionsfolge (1)–(3) könnte damit entweder zu Metall-Carbonyl-Polymeren oder zu definierten vielkernigen Komplexmolekülen führen.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Herrn Prof. Dr. H. Nöth gilt Dank für großzügige Förderung. Herr Dr. R. Knorr überließ uns freundlicherweise sein NMR-Rechnungsprogramm, Herr Dr. H. Bachhuber nahm die Massenspektren auf.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Umsetzungen wurden, auch wenn sie zu luftstabilen Produkten führten, in trockenen und sauerstofffreien Lösungsmitteln unter Stickstoff durchgeführt. IR-Spektren wurden auf einem Beckman IR 10, NMR-Spektren auf Varian A 60 und HA 100, Massenspektren auf einem Atlas CH 4-Gerät aufgenommen.

Tetramethyldiphosphin wurde durch Entschwefelung des Disulfids gewonnen¹⁰⁾. Die Pentacarbonylderivate der Metalle wurden in 10 mMol-Ansätzen in 100 ml Tetrahydrofuran durch 6stdg. Bestrahlen mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner Typ Hanau 150 unter guter Wasserkühlung bereitet. Im Falle des Molybdäns wurde dabei Argon durch die Lösung geleitet. Quantitative Details der Umsetzungen sind in Tab. 7 enthalten, Analysenangaben in Tab. 8. Die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung von **2c** und **3a** ergibt sich aus der Tab. 4.

Tab. 7. Darstellung der Komplexe **1–3**

	Ausgangs- material	g	mMol	überschüss. Reaktionspartner	Ausb. g	%	Farbe	Schmp.
1a	Cr(CO) ₆	2.20	10.0	P ₂ (CH ₃) ₄	2.62	83	gelb	< 0°
1b	Mo(CO) ₆	2.65	10.0	P ₂ (CH ₃) ₄	0.77	27	gelb	< 0°
1c	W(CO) ₆	3.52	10.0	P ₂ (CH ₃) ₄	3.61	80	farblos	27°
2a	1a	0.55	1.75	Mo(CO) ₅ ·THF	0.36	37	gelb	128°
	1b	0.81	2.25	Cr(CO) ₅ ·THF	0.47	38	gelb	127°
2b	1a	1.31	4.17	W(CO) ₅ ·THF	0.88	33	blaußgelb	143°
	1c	0.89	1.99	Cr(CO) ₅ ·THF	0.62	49	graugelb	141°
2c	1c	2.41	5.41	Mo(CO) ₅ ·THF	2.13	56	gelbgrau	153°
3a	2a	0.23	0.42	–	0.05	24	orange	> 250° (Zers.)
3b	2b	0.48	0.75	–	0.18	42	orangerot	> 250° (Zers.)
3c	2c	0.68	1.00	–	0.35	56	rot	> 250° (Zers.)

²¹⁾ E. W. Abel und F. G. A. Stone, Quart. Rev. **24**, 498 (1970).

Tab. 8. Analysen der Komplexe 1–3

	Summenformel	Mol.- Masse	%C ber.	%C gef.	%H ber.	%H gef.	Me	%Me ber.	%Me gef.	Mol.-Masse gef.
1a	C ₉ H ₁₂ CrO ₅ P ₂	314.2	34.44	34.14	3.85	3.80	Cr	16.55	14.90	—
1b	C ₉ H ₁₂ MoO ₅ P ₂	358.0	30.20	31.89	3.39	4.20	Mo	—	—	—
1c	C ₉ H ₁₂ O ₅ P ₂ W	446.0	24.24	24.13	2.71	3.36	W	41.22	39.60	—
2a	C ₁₄ H ₁₂ CrMoO ₁₀ P ₂	550.2	30.58	30.76	2.20	2.09	Cr	9.45	8.92	—
2b	C ₁₄ H ₁₂ CrO ₁₀ P ₂ W	640.0	26.27	26.23	1.89	1.82	Cr	8.15	7.60	—
2c	C ₁₄ H ₁₂ MoO ₁₀ P ₂ W	682.0	24.66	24.66	1.77	1.97	W	26.96	27.54	682
3a	C ₁₂ H ₁₂ CrMoO ₈ P ₂	494.1	29.17	29.04	2.47	2.53	Cr	10.52	9.63	494
3b	C ₁₂ H ₁₂ CrO ₈ P ₂ W	582.0	24.77	24.70	2.08	2.06	Cr	8.93	8.64	—
3c	C ₁₂ H ₁₂ MoO ₈ P ₂ W	626.0	23.02	23.46	1.93	2.20	—	—	—	—

Pentacarbonyl(tetramethyldiphosphin)metalle(0) 1: Zu einem 30proz. Überschuß von Tetramethyldiphosphin wurde mit einer Tropfgeschwindigkeit von 30 ml/h die 0.1 *m* Lösung des Pentacarbonylmetalls getropft. Nach Eindampfen wurde überschüss. Tetramethyldiphosphin und Hexacarbonylmetall i. Hochvak. entfernt. Die Lösung der Rohprodukte in Pentan wurde filtriert und wieder eingedampft. Es hinterblieben die spektroskopisch fast reinen Verbindungen 1 als gelbe Öle. Zur weiteren Reinigung wurden sie in wenig Pentan gelöst. Bei -78° schieden sie sich in fester Form an der Kolbenwand ab, so daß die Mutterlauge abgegossen werden konnte. Zwei- bis dreifache Wiederholung dieser verlustreichen Prozedur führte für 1a und c zu den analysenreinen Verbindungen.

(Tetramethyldiphosphin)bis[pentacarbonylmetalle(0)] 2: Ein etwa 20proz. Überschuß von Pentacarbonylmetall-Lösung wurde zu der metallorganischen Lewis-Base 1 gegeben. Am nächsten Morgen wurde eingedampft und überschüss. Hexacarbonylmetall i. Hochvak. absublimiert. Die braunen bis schwarzen Rückstände wurden mit 100 ml heißem Cyclohexan extrahiert. Nach Filtrieren (heiß) und Eindampfen auf 10–2 ml kristallisierten die gelblichen Produkte 2 aus. Nochmaliges Umkristallisieren aus Cyclohexan ergab analysenreine Präparate.

Bis(dimethylphosphin)bis[tetracarbonylmetalle(0)] 3: Eine Lösung von etwa 1 mMol der Komplexe 2 in 10 ml Benzol wurde in einem 40-ml-Bombenrohr 24 h auf 200–250° erhitzt. (Größere Ansätze sind in gläsernen Apparaturen nicht möglich, da der Innendruck zu groß wird. Das Zerplatzen der Bombenrohre wird mit Sicherheit vermieden, wenn man sie in einen zu einem Drittel mit Benzol gefüllten Autoklaven legt.) Beim Abkühlen kristallisierten die Komplexe 3 im Gemisch mit geringen Anteilen der homodinuclearen Komplexe⁶⁾ aus. Sie wurden nach Abtrennung von schwarzen unlöslichen Verunreinigungen aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert oder bei 100°/10⁻³ Torr sublimiert. Zur Aufnahme der Spektren wurden diese „analysenreinen“ Produkte verwendet. Massenspektroskopisch reine Verbindungen, die auch für die Bestimmung der kristallographischen Daten Verwendung fanden, wurden durch fraktionierte Sublimation gewonnen. Dazu wurde das Sublimationsrohr in ein eng anliegendes Kupferrohr von 50 cm Länge geschoben, dann ausgepumpt und in einem Kasten ohne kühlende Luftströmungen unten in ein Ölbad von 110° getaucht. Nach 2 Tagen wurde das Glasrohr in drei Fraktionen zerschnitten. Resublimation der Mittelfraktion und erneutes Ausschneiden des Mittelteiles ergab praktisch isomerenfreie heterodinucleare Komplexe 3.