

Metallorganische Lewis-Basen, XXXI¹⁾

SH-verbrückte Metall-Carbonyl-Zweikernkomplexe

Volker Küllmer und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 2. Februar 1977

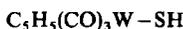
Die metallorganischen Lewis-Basen $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_3\text{M}-\text{SH}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) reagieren mit den Komplexen $\text{M}'(\text{CO})_6$ ($\text{M}' = \text{Cr, Mo, W}$) nach dem direkten oder indirekten photochemischen Verfahren zu den SH-verbrückten Komplexen $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_3\text{M}-\text{SH}-\text{M}'(\text{CO})_5$, die als *mer-trans*- und *fac*-Isomere existieren. Die Pyrolysereaktionen der neuen Verbindungen werden beschrieben.

Organometallic Lewis Bases, XXXI¹⁾

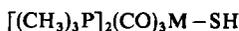
SH Bridged Dinuclear Metal Carbonyl Complexes

The organometallic Lewis bases $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_3\text{M}-\text{SH}$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$) react with the complexes $\text{M}'(\text{CO})_6$ ($\text{M}' = \text{Cr, Mo, W}$) by the direct or indirect photochemical method to form the SH bridged complexes $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_3\text{M}-\text{SH}-\text{M}'(\text{CO})_5$ existing as *mer-trans* and *fac* isomers. The pyrolysis reactions of the new compounds are described.

Das Interesse an Übergangsmetallkomplexen mit SH-haltigen Liganden ist erst-jüngster Zeit durch die Darstellung einiger weniger Vertreter genährt worden¹⁻⁹⁾. Unter diesen liegen als einfache Organometall-Monosulfane nur das von Beck⁶⁾ beschriebene 1 und die kürzlich von uns¹⁾ gewonnenen 2 und 3 vor. Die monomeren Organometall-Sulfane lassen jedoch eine vielfältige Verwendbarkeit erwarten, da sie gleichzeitig Brönsted-

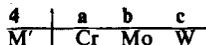


1



2: M = Mn

3: M = Re



¹⁾ XXX. Mittel.: V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 110, 3799 (1977), vorstehend.

²⁾ M. Herberhold und G. Süß, Angew. Chem. 88, 375 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 366 (1976).

³⁾ C. G. Kuehn und H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 98, 689 (1976).

⁴⁾ V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 109, 1560 (1976).

⁵⁾ T. Ramasami, R. S. Taylor und A. G. Sykes, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 383.

⁶⁾ W. Beck, W. Danzer und G. Thiel, Angew. Chem. 85, 625 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 582 (1973).

⁷⁾ W. Beck, W. Danzer und R. Höfer, Angew. Chem. 85, 87 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 77 (1973).

⁸⁾ R. Ugo, G. La Monica, S. Cenini, A. Segre und F. Conti, J. Chem. Soc. A 1971, 522.

⁹⁾ M. Schmidt und G. G. Hoffmann, J. Organomet. Chem. 124, C 5 (1977).

Säuren und Lewis-Basen sind. Ersteres zeigt sich z. B. im H/D-Austausch von **2** und **3** in organischen Lösungsmitteln¹⁾. Über die Ausnutzung der Lewis-Basizität dieser Komplexe zur Synthese von Zweikernkomplexen berichtet die vorliegende Arbeit.

Darstellung der Zweikernkomplexe

Die *mer-trans*-Isomeren der Komplexe **2** und **3** ließen sich mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ direkt unter Bestrahlung¹⁰⁾ umsetzen, wobei in mäßiger Ausbeute die Zweikernkomplexe **4** und **5** gebildet wurden. Mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ergab nur **3** bei der direkten photochemischen Methode das gewünschte Produkt, während bei der Umsetzung mit **2** das indirekte photochemische Verfahren¹¹⁾ über den $\text{Mo}(\text{CO})_5$ -THF-Komplex angewendet werden mußte. Für die Chrom- und Wolfram-Komplexe **4** und **5** bedeutete die Anwendung der indirekten photochemischen Methode keine Verbesserung der Ausbeute. Die geringe Empfindlichkeit von **2** und **3** gegen Bestrahlung ist ein weiteres Indiz für die unerwartet hohe Stabilität dieser Verbindungen¹⁾. Die thermische Reaktion von **2** und **3** mit den Metallhexacarbonylen war allerdings nicht möglich, da sich die Organometall-Sulfane bei 70 bzw. 100°C zersetzen.

Obwohl die Ausgangskomplexe die *mer-trans*-Ligandanordnung am Mangan- bzw. Rheniumatom haben¹⁾, bildeten sich die Rhenium-Zweikernkomplexe **5** alle als *fac*-Isomere. Von den Mangan-Zweikernkomplexen konnten **4a** und **c** sowohl als *fac*- wie als *mer-trans*-Isomere isoliert werden. Nur **4b**, dessen Ausgangskomplex **2** nicht der Bestrahlung ausgesetzt war, fiel ausschließlich in der *mer-trans*-Form an. Wir schließen daraus, daß die Bestrahlung die Ursache dieser Umwandlungen ist, die entgegengesetzt zu den thermisch ausgelösten *fac* → *mer-trans*-Umlagerungen der Ausgangskomplexe¹⁾ verlaufen. Dementsprechend wandelten sich *mer-trans-2* und **3** allein beim Bestrahlen in Lösung langsam unter teilweiser Zersetzung in die *fac*-Isomeren um. Bei reinem *mer-trans-4c* fand diese Umwandlung dagegen nicht statt. Die *fac*-Komplexe **4** und **5** unterlagen aber beim Erhitzen der Rückumwandlung in die *mer-trans*-Form. Bei 50°C in Benzol verlief diese Umlagerung für *fac-4a* und **-4c** schnell, während sie für die *fac*-Komplexe **5** langsam und unvollständig war und von Zersetzungsreaktionen begleitet wurde, so daß die *mer-trans*-Komplexe **5** nicht isoliert werden konnten. Bei der Aufarbeitung von *fac-4a* und **-4c** mußte daher auf tiefe Temperaturen geachtet werden.

Tab. 1. Eigenschaften der Zweikernkomplexe

M	M'	Komplex	Farbe	Schmp. (°C)	Ausb. (%)
Mn	Cr	<i>fac-4a</i>	orange	120	8
Mn	Cr	<i>mer-trans-4a</i>	rot	103	13
Mn	Mo	<i>mer-trans-4b</i>	gelbbraun	94	26
Mn	W	<i>fac-4c</i>	gelbgrün	126	7
Mn	W	<i>mer-trans-4c</i>	orange	110	16
Re	Cr	<i>fac-5a</i>	gelb	148	33
Re	Mo	<i>fac-5b</i>	olivgrün	149	17
Re	W	<i>fac-5c</i>	gelbgrün	159	22

¹⁰⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **100**, 2812 (1967).

¹¹⁾ W. Strohmeier und F. J. Müller, Chem. Ber. **102**, 3608 (1969).

Die Komplexe **4** und **5** sind kristallin und im festen Zustand über längere Zeit luftstabil. Tab. 1 faßt ihre Eigenschaften zusammen. Die Mangankomplexe sind mäßig gut löslich in organischen Lösungsmitteln, während die Löslichkeit der Rheniumkomplexe so gering ist, daß nur mit der PFT-Technik gute NMR-Spektren erhalten werden konnten.

Spektren und Struktur

Die IR- und NMR-Spektren erlauben eine Identifizierung der Komplexe **4** und **5** und eine Unterscheidung der *fac*- und *mer-trans*-Isomeren. In den NMR-Spektren (vgl. Tab. 2) taucht in allen Fällen das typische ^{1,4)} Hochfeld-Triplett für die SH-Gruppe auf, das für die Mangan-Komplexe **4** durchweg höher liegt als für die Rheniumkomplexe **5** und bei dem beim Übergang **a** – **b** – **c** der Schweratomeffekt der Metallatome M' ebenfalls eine Tieffeldverschiebung bewirkt. Pseudotriplets für die PCH₃-Signale, hier mit verbreiteter Mittellinie, zeigen die Gegenwart zweier chemisch äquivalenter P(CH₃)₃-Liganden an und schließen damit die *mer-cis*-Ligandenanordnung am Mangan bzw. Rhenium aus, die auf Grund der Raumbeanspruchung der HS – M'(CO)₅-„Liganden“ durchaus möglich erscheint. Die NMR-Daten der nicht isolierten *mer-trans*-Komplexe **5** entsprechen den beobachteten Regelmäßigkeiten und stützen damit die wahrscheinliche Existenz dieser Verbindungen.

Tab. 2. NMR-Daten der Zweikernkomplexe

M	M'	Komplex	$\delta(\text{PCH}_3)$ (ppm)	$N^a)$ (Hz)	$\delta(\text{SH})$ (ppm)	J (Hz)
Mn	Cr	<i>fac-4a</i>	0.78	8.0	–3.39	9.6
Mn	W	<i>fac-4c</i>	0.73	7.8	–2.54	9.6
Mn	Cr	<i>mer-trans-4a</i>	1.07	7.8	–3.85	9.8
Mn	Mo	<i>mer-trans-4b</i>	1.03	7.8	–3.37	9.0
Mn	W	<i>mer-trans-4c</i>	1.05	8.0	–2.95	9.4
Re	Cr	<i>fac-5a</i>	0.85	7.9	–2.71	8.4
Re	Mo	<i>fac-5b</i>	0.85	7.8	–2.21	8.4
Re	W	<i>fac-5c</i>	0.83	8.0	–1.76	8.3
Re	Cr	<i>mer-trans-5a</i>	1.08	7.8	–2.31	6.2
Re	Mo	<i>mer-trans-5b</i>	1.09	7.8	–2.33	9.6
Re	W	<i>mer-trans-5c</i>	1.07	8.4	–1.76	8.4

^{a)} N = Abstand der äußeren Linien des Pseudotriplets.

Die IR-Spektren (vgl. Tab. 3) ermöglichen die Festlegung der Stereochemie der einzelnen Komplexe. Die CO-Valenzschwingungen lassen sich eindeutig den Gruppen M'(CO)₅ und [(CH₃)₃P]₂(CO)₃M zuordnen. Die Lage aller Banden ist dabei für zusammengehörige *fac*- und *mer-trans*-Isomere recht ähnlich, doch die Intensitäten der zu den Gruppen [(CH₃)₃P]₂(CO)₃M gehörenden Banden unterscheiden sich jeweils deutlich. Symmetrierewägungen ¹²⁾ und der Vergleich mit Spektren bekannter Komplexe ^{13, 14)} erlauben damit

¹²⁾ R. J. Angelici, F. Basolo und A. J. Poë, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2215 (1963).

¹³⁾ R. H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 841.

¹⁴⁾ E. W. Abel und S. P. Tyfield, Can. J. Chem. **47**, 4627 (1969).

die in den Tabellen 1 und 2 wiedergegebenen Zuordnungen. Zur Verfolgung der thermischen *fac* → *mer-trans*-Umlagerungen von **4** und **5** und zur Identifizierung der nur im Gemisch mit den *fac*-Isomeren vorliegenden *mer-trans*-Komplexe **5** ist die IR-Spektroskopie aber wegen der geringen Veränderungen der Bandenlagen weniger geeignet.

Tab. 3. CO-Valenzschwingungen (cm^{-1}) der Zweikernkomplexe (Komplexe **4** in Cyclohexan, schwerlösliche Komplexe **5** in Chloroform)

Komplex	[(CH ₃) ₃ P] ₂ (CO) ₃ M-Gruppe			M'(CO) ₅ -Gruppe		
<i>fac</i> - 4a	2021 m	1940 sst	1908 st	2058 s	1967 m	1919 st
<i>fac</i> - 4c	2021 m	1934 st	1904 st	2061 s	1965 m	1918 sst
<i>mer-trans</i> - 4a	2030 s	1958 sst	1909 sst	2058 s		1927 sst
<i>mer-trans</i> - 4b	2028 s	1957 sst	1909 sst	2063 s		1934 sst 1919 m
<i>mer-trans</i> - 4c	2029 s	1956 sst	1905 sst	2061 s		1922 sst
<i>fac</i> - 5a	2029 sst	1958 sst	1900 Sch	2058 s		1934 sst 1912 sst
<i>fac</i> - 5b	2028 sst	1958 sst	1895 Sch	2065 s	1983 m	1939 sst 1913 sst
<i>fac</i> - 5c	2030 sst	1959 sst	1890 Sch	2065 s		1930 sst 1912 sst
<i>mer-trans</i> - 5a	2022 m	1956 sst	1892 Sch	2055 s	1978 Sch	1935 sst 1910 sst
<i>mer-trans</i> - 5b	2020 m	1950 sst	1895 Sch	2058 s	1965 Sch	1940 sst 1910 sst
<i>mer-trans</i> - 5c	2022 m	1955 sst	1890 Sch	2065 s	1978 Sch	1938 sst

Die S–H-Valenzschwingungsbande, die in den freien Verbindungen **2** und **3** bei etwa 2560 cm^{-1} liegt, war für die Komplexe **4** und **5** nicht zu beobachten. Dies könnte neben der geringen Intensität dieser Bande daran liegen, daß sie unter den Ausläufern der starken CO-Valenzschwingungsbanden verborgen ist. Die NMR-Spektren belegen jedoch eindeutig das Vorhandensein von SH-Gruppen.

Massenspektren von *fac*-**5a**, aufgenommen nach der FI- und FD-Methode, zeigen den Molekülpeak und sichern damit die Molekularität der Komplexe **4** und **5**. Prominente Zerfallsprodukte sind in beiden Fällen nur das freie **3** und das durch Ligandübertragung entstandene $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$.

Thermolyse der Zweikernkomplexe

Die Fähigkeit des Schwefels, durch Verbrückung mehrerer Metallatome Übergangsmetall-Cluster zu stabilisieren¹⁵⁾, veranlaßte uns, die thermische Zersetzung der Komplexe **4** und **5** unter diesem Gesichtspunkt zu untersuchen. Alle zersetzten sich langsam in Benzol bei 60°C , wobei dunkle unlösliche Niederschläge gebildet wurden. Die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen zeigte, daß für die Komplexe **5** keine SH-haltigen Spezies in Lösung verblieben und daß als solche bei **4b** und **4c** nur **2** entstand, das sich selbst langsam zersetzte. Nur bei der Thermolyse von **4a** war der bekannte Zweikernkomplex $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_5\text{Mn}_2(\text{SH})_2$ ¹¹⁾ in Lösung nachweisbar und isolierbar. Die $\text{M}'(\text{CO})_5$ -Einheiten der Komplexe **4** und **5** fanden sich als $\text{M}'(\text{CO})_6$ und $(\text{CH}_3)_3\text{PM}'(\text{CO})_5$ wieder. Das deutet darauf hin, daß die Mn–SH- und Re–SH-Bausteine von **4** und **5**

¹⁵⁾ H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **87**, 363 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 322 (1975).

teilweise oder völlig unter Abspaltung von $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ - und CO-Liganden zu polymeren Metall-Schwefel-Komplexen reagieren, die sich einer Charakterisierung entziehen. Das Zersetzungsverhalten von **4** und **5** gleicht damit dem von anderen Methylthio-verbrückten Zweikernkomplexen¹⁶⁾, die ebenfalls keine löslichen Oligomeren ergaben.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft* unterstützt. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. K. Steinbach von der Universität Marburg für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken und die Darstellung der Ausgangskomplexe **2** und **3** sind in der vorstehenden Arbeit¹⁾ beschrieben. Zu Bestrahlungen dienten ein Hanau-TQ-150-Hg-Hochdruckbrenner und Duranglasgefäße.

Pentacarbonyl- μ -mercapto-[tricarbonylbis(trimethylphosphin)mangan]chrom (**4a**): 1.00 g (3.1 mmol) **2** und 0.68 g (3.1 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 30 ml THF wurden 6 h bestrahlt und dann 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde in 10 ml Benzol aufgenommen und filtriert. Nach Einengen auf 6 ml kristallisierten 130 mg (8%) orangefarbiges *fac-4a* vom Schmp. 120°C aus. Die nach Abfiltrieren verbleibende Lösung wurde erneut zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 25 ml Cyclohexan bei Raumtemp. gelöst, die Lösung filtriert und wieder auf 3 ml eingengt. Dabei fielen 210 mg (13%) rotes *mer-trans-4a* vom Schmp. 103°C aus.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{CrMnO}_8\text{P}_2\text{S}$ (516.2) Ber. C 32.58 H 3.68 Mn 10.64

fac-4a: Gef. C 32.38 H 3.72 Mn 10.95

mer-trans-4a: Gef. C 32.69 H 3.94 Mn 10.34

Pentacarbonyl- μ -mercapto-[tricarbonylbis(trimethylphosphin)mangan]molybdän (**4b**): 1.63 g (6.2 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ in 80 ml THF wurden in einer Quarzapparatur 1.5 h bis zur Abspaltung von 60 ml (2.7 mmol) CO bestrahlt. Zu dieser Lösung wurden 0.65 g (2.0 mmol) **2** gegeben und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und überschüssiges $\text{Mo}(\text{CO})_6$ i. Hochvak. entfernt. Der Rückstand wurde in 30 ml Cyclohexan bei 40°C aufgenommen, die Lösung filtriert und auf 5 ml eingengt. Dabei schieden sich 290 mg (26%) gelbbraunes *mer-trans-4b* vom Schmp. 94°C aus.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{MnMoO}_8\text{P}_2\text{S}$ (560.1) Ber. C 30.02 H 3.39 Mn 9.81 Gef. C 30.26 H 3.61 Mn 10.28

Pentacarbonyl- μ -mercapto-[tricarbonylbis(trimethylphosphin)mangan]wolfram (**4c**): Wie **4a** aus 1.00 g (3.1 mmol) **2** und 1.09 g (3.1 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 30 ml THF. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde schnell bei 40°C in 30 ml Cyclohexan aufgenommen und von einer olivgrünen Substanz filtriert. Aus dem auf 5 ml eingengten Filtrat kristallisierten 310 mg (16%) orangefarbiges *mer-trans-4c* vom Schmp. 110°C aus. Die olivgrüne Substanz wurde unter leichtem Erwärmen in 10 ml Benzol gelöst. Nach Filtrieren und Einengen auf 3 ml fielen 145 mg (7%) gelbgrünes *fac-4c* vom Schmp. 126°C aus.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{MnO}_8\text{P}_2\text{SW}$ (648.0) Ber. C 25.95 H 2.93 Mn 8.48

mer-trans-4c: Gef. C 26.26 H 3.22 Mn 8.27

fac-4c: Gef. C 26.14 H 3.17 Mn 8.35

¹⁶⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1471 (1972).

Pentacarbonyl- μ -mercapto-[tricarbonylbis(trimethylphosphin)rhenium]chrom (5a): 1.00 g (2.2 mmol) **3** und 0.48 g (2.2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 25 ml THF wurden 3 h bestrahlt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit 30 ml Benzol in der Siedehitze aufgenommen, die Lösung filtriert und auf 5 ml eingengt. Dabei kristallisierten 470 mg (33%) gelbes *fac*-**5a** vom Schmp. 148 °C aus.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{CrO}_8\text{P}_2\text{ReS}$ (647.3) Ber. C 25.95 H 2.94 O 19.77
Gef. C 26.23 H 3.05 O 19.35 Molmasse 648 (MS)

Pentacarbonyl- μ -mercapto-[tricarbonylbis(trimethylphosphin)rhenium]molybdän (5b): Wie **5a** aus 1.80 g (4.0 mmol) **3** und 1.60 g (6.1 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Das erhaltene rohe **5b** wurde i. Hochvak. von überschüssigem $\text{Mo}(\text{CO})_6$ befreit und noch einmal aus 30 ml Benzol/THF (2:1), die auf 7 ml eingengt wurden, umkristallisiert. Ausb. 475 mg (17%) olivgrünes *fac*-**5b** vom Schmp. 149 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{MoO}_8\text{P}_2\text{ReS}$ (691.4) Ber. C 24.32 H 2.75 O 18.51 Gef. C 24.47 H 2.94 O 18.40

Pentacarbonyl- μ -mercapto-[tricarbonylbis(trimethylphosphin)rhenium]wolfram (5c): Wie **5a** aus 1.00 g (2.2 mmol) **3** und 0.77 g (2.2 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$. Ausbeute 380 mg (22%) gelbgrünes *fac*-**5c** vom Schmp. 159 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{P}_2\text{ReSW}$ (779.3) Ber. C 21.58 H 2.44 O 16.43 Gef. C 21.79 H 2.49 O 16.26

Bestrahlung von 2 und 3: Jeweils 25 mg der *mer-trans*-Komplexe **2** und **3** in 3 ml THF wurden unter gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **4** und **5** bestrahlt. Die IR- und NMR-Spektren der Lösungen zeigten, daß sich nach 1 h jeweils etwa 20% der Komplexe in die *fac*-Isomeren umgelagert hatten und etwa 10% zersetzt waren. Eine weitere Anreicherung der *fac*-Isomeren ließ sich, wahrscheinlich wegen der gleichzeitig ablaufenden thermischen Rückumwandlung, nicht erzielen.

Bestrahlung von mer-trans-4c: 60 mg dieses Komplexes in 4 ml THF wurden wie oben bestrahlt. Dabei wurde anhand der Spektren festgestellt, daß geringfügige Zersetzung zu unlöslichen Produkten, aber keine Umlagerung zum *fac*-Isomeren eintrat.

Thermische Isomerisierung der fac-Komplexe 4 und 5: Jeweils 20 mg der Komplexe wurden in 1 ml Benzol auf 50 °C erhitzt. Die NMR-Spektren (SH-Signale) dieser Lösungen zeigten, daß **4a** nach 2 min und **4c** nach 1 h vollständig in die *mer-trans*-Isomeren umgelagert waren. Bei den Komplexen **5** waren nach 5–6 h etwa 50% isomerisiert und gleichzeitig bereits zum Teil unlösliche Niederschläge aus der Thermolysereaktion (s. u.) entstanden. Eine versuchte Reinisolierung der *mer-trans*-Komplexe **5** durch Kristallisation aus Benzol gelang nicht. Bei Raumtemperatur waren alle Komplexe **4** und **5** in Lösung stabil, und *fac*-**4a** lagerte sich in einem Tag vollständig in *mer-trans*-**4a** um.

Thermolyse von 4a: 500 mg (1.54 mmol) *mer-trans*-**4a** in 10 ml Benzol wurden auf 60 °C erhitzt und die Zersetzung NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 2 Tagen war alles **4a** verbraucht, und als Hauptprodukt waren $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$ neben wenig $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_5\text{Mn}_2(\text{SH})_2$ ¹¹ und etwas **2** zu erkennen. Ein IR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte dazu die Anwesenheit von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ an. Nach Abfiltrieren von etwa 300 mg eines schwarzen, in organischen Lösungsmitteln unlöslichen Niederschlages wurde i. Hochvak. zur Trockne eingengt und das $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entfernt. Chromatographie des Rückstandes über eine 1 cm \times 30 cm-Kieselgel-Säule lieferte zwei Fraktionen. Aus der ersten, gelben Fraktion kristallisierten 80 mg $(\text{CO})_5\text{CrP}(\text{CH}_3)_3$ vom Schmp. 57 °C (Lit.¹¹ 59 °C), das spektroskopisch identifiziert wurde¹⁷. Der Rückstand der zweiten, roten Fraktion wurde aus 3 ml Cyclohexan umkristallisiert, wobei 35 mg schwarzes $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2(\text{CO})_5\text{Mn}_2(\text{SH})_2$ vom Schmp. 118 °C (Lit.¹¹ 120 °C) anfielen. Geringere Mengen anderer Substanzen in der zweiten

Fraktion wurden nicht identifiziert. Sie enthielten nach Aussage des NMR-Spektrums keine SH-Gruppen.

Thermolyse der anderen Zweikernkomplexe: Jeweils 20 mg von *mer-trans*-**4b** und **4c** sowie der drei *fac*-Komplexe **5** wurden in 1 ml Benzol auf 60°C erhitzt. In Abständen von anfangs 3 h, nach einem Tag 12 h, wurden NMR- und IR-Spektren dieser Lösungen aufgenommen. Bei **4b** und **c** war als Thermolyseprodukt anfangs etwas **2** nachweisbar, das dann aber wieder verschwand. In allen Fällen bildeten sich schwarze Niederschläge. Neben geringen Mengen unidentifizierter Produkte verblieben schließlich in Lösung hauptsächlich die Komplexe $(\text{CO})_5\text{M}' - \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ^{11,17,18)} und $\text{M}'(\text{CO})_6$ ($\text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$), die spektroskopisch identifiziert wurden. Der vollständige Ablauf der Zersetzungsreaktionen dauerte bei **4b** 12 h, bei **4c** 4 Tage, bei **5a** 6 Tage und bei **5b** und **c** 3 Tage.

¹⁷⁾ F. R. Kreißl, E. O. Fischer, C. G. Kreiter und H. Fischer, Chem. Ber. **106**, 1262 (1973).

¹⁸⁾ J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1968**, 1195.