

## Reaktivität von Metall-Metall-Bindungen

**Bildung und Zerfall einfacher Metallcarbonyl-Zweikernkomplexe als Gleichgewichtsreaktion***Thomas Madach und Heinrich Vahrenkamp\**Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 29. November 1979

Durch Kombination der 17-Elektronen-Metallcarbonyl-Bausteine  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}$ ,  $(\text{CO})_5\text{Mn}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ,  $(\text{CO})_4\text{Co}$  und  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}$  sind die sieben bekannten homonuclearen sowie 21 heteronucleare Zweikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindung denkbar. Alle diese heterodinuclearen Komplexe entstehen in benzolischer Lösung aus Mischungen der entsprechenden homodinuclearen Verbindungen. Die acht bisher nicht beschriebenen und alle bekannten Hetero-Zweikernkomplexe sind so leichter zugänglich als mit den bisher verwendeten Verfahren. Die Reaktionen führen zu Gleichgewichtsgemischen, die in gleicher Weise von den zwei homodinuclearen wie von den reinen heterodinuclearen Komplexen aus erreicht werden. Bei Beteiligung der Bausteine  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$ ,  $(\text{CO})_4\text{Co}$  und  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}$  liegen die Gleichgewichte mit drei Ausnahmen vollständig auf der Seite der gemischten Verbindungen. Die aufgefundene Äquilibrierungsreaktion ist von prinzipieller Bedeutung für die Chemie der Metall-Metall-Bindungen.

**Reactivity of Metal-Metal Bonds****Formation and Fragmentation of Simple Dinuclear****Metal-Carbonyl Complexes as an Equilibrium Reaction**

By combination of the 17-electron carbonylmetal units  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}$ ,  $(\text{CO})_5\text{Mn}$ ,  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$ ,  $(\text{CO})_4\text{Co}$ , and  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}$  the seven homonuclear as well as 21 heteronuclear dimetal complexes with metal-metal bonds can be conceived. All these heterodinuclear complexes are formed in benzene solution from mixtures of the corresponding homodinuclear compounds. The eight hitherto unreported and all known heterodinuclear complexes are thus accessible more simply than with the previously used procedures. The reactions lead to equilibrium mixtures which result equally from the two homodinuclear as well as from the heterodinuclear complexes. Upon participation of the units  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$ ,  $(\text{CO})_4\text{Co}$ , and  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}$  the equilibria with three exceptions lie completely on the side of the mixed compounds. The equilibration reaction found here is of elementary importance for the chemistry of metal-metal bonds.

Metallkomplexe, deren Zentralatome eine 17-Elektronen-Konfiguration besitzen, sind in der Organometall-Chemie nur in Ausnahmefällen stabil. Speziell mit Carbonyl-liganden finden sie sich fast immer zu den entsprechenden Dimeren mit Metall-Metall-Bindung zusammen<sup>1)</sup>. Von diesen ist bekannt<sup>2)</sup>, daß ihre Metall-Metall-Bindungen sehr schwach sein können. Deren Spaltung und die Chemie der daraus resultierenden Organometall-„Radikale“ sind aber bisher nur wenig untersucht worden<sup>1-6)</sup>. Wir

konnten nun feststellen<sup>5,7)</sup>, daß die Zweikernkomplexe  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) sehr leicht unter Äquilibrierung miteinander reagieren und daß in Lösung das Komplexfragment  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$  ohne weiteres nachzuweisen ist. Damit war gezeigt, daß Metall-Carbonyl-Zweikernkomplexe auch ohne Erhitzen bzw. UV-Bestrahlung durch Bruch der Metall-Metall-Bindung zerfallen können und daß die entstehenden 17-Elektronen-Komplexe für chemische Reaktionen zur Verfügung stehen. Es lag nahe, alle einfachen zweikernigen Metallcarbonyle auf entsprechende Reaktionen zu untersuchen. Darüber berichtet diese Arbeit.

### Untersuchte Zweikernkomplexe

Von den homonuclearen Carbonyl- bzw. Cyclopentadienylcarbonyl-Metall-Zweikernkomplexen sind **1–7** leicht und preiswert zugänglich<sup>8)</sup>. Durch Kombination ihrer einkernigen Bausteine sind die 21 heteronuclearen Zweikernkomplexe **8–28** denkbar. Davon waren vor Beginn unserer Untersuchungen, die die zwei neuen Vertreter **8** und **9** erbrachten<sup>7)</sup>, 11 beschrieben und 10 unbekannt, vgl. Schema 1.

Schema 1. Metall-Metall-Bindungen und Bezeichnung der Zweikernkomplexe  $\text{M}-\text{M}'$

							M	
$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}$	$(\text{CO})_5\text{Mn}$	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$	$(\text{CO})_4\text{Co}$	$\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}$		M'
Cr–Cr <b>1</b> <sup>8)</sup>	Cr–Mo <b>8</b> <sup>7)</sup>	Cr–W <b>9</b> <sup>7)</sup>	Cr–Mn <b>10</b>	Cr–Fe <b>11</b>	Cr–Co <b>12</b>	Cr–Ni <b>13</b>		$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$
	Mo–Mo <b>2</b> <sup>8)</sup>	Mo–W <b>14</b> <sup>7)</sup>	Mo–Mn <b>15</b> <sup>9)</sup>	Mo–Fe <b>16</b> <sup>10)</sup>	Mo–Co <b>17</b> <sup>11)</sup>	Mo–Ni <b>18</b>		$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$
		W–W <b>3</b> <sup>8)</sup>	W–Mn <b>19</b> <sup>9)</sup>	W–Fe <b>20</b> <sup>12)</sup>	W–Co <b>21</b> <sup>11)</sup>	W–Ni <b>22</b>		$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}$
			Mn–Mn <b>4</b> <sup>8)</sup>	Mn–Fe <b>23</b> <sup>10)</sup>	Mn–Co <b>24</b> <sup>13)</sup>	Mn–Ni <b>25</b>		$(\text{CO})_5\text{Mn}$
				Fe–Fe <b>5</b> <sup>8)</sup>	Fe–Co <b>26</b> <sup>13)</sup>	Fe–Ni <b>27</b> <sup>14)</sup>		$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}$
					Co–Co <b>6</b> <sup>8)</sup>	Co–Ni <b>28</b>		$(\text{CO})_4\text{Co}$
						Ni–Ni <b>7</b> <sup>8)</sup>		$\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}$

Die meisten bekannten Hetero-Zweikernkomplexe waren durch doppelte Umsetzung zwischen einem Carbonylmetallat und einem Carbonylmetall-Halogenid dargestellt worden. Dies bedeutet normalerweise, daß ihre Synthese auf die entsprechenden homonuclearen Ausgangsverbindungen **2–6** zurückging. Es läßt auch verstehen, daß die sich von **1** und **7** ableitenden Hetero-Zweikernkomplexe mit Ausnahme von **27** noch unbekannt waren, denn diese beiden zweikernigen Cyclopentadienylmetallcarbonyle sind schwer oder gar nicht in die entsprechenden Anionen bzw. Halogenide zu überführen.

Ebenfalls von den homodinuclearen Ausgangsverbindungen ausgehend wurden durch UV-Bestrahlung einige der Hetero-Zweikernkomplexe erhalten<sup>4,15)</sup>. UV-Licht wurde deshalb gewählt, weil bei diesen Verbindungen mit der Metall-Metall-Bindung

ein  $\sigma$ - $\sigma^*$ -Übergang in der Nähe von 350–400 nm einhergeht, dessen Anregung die Spaltung der Metall-Metall-Bindung erleichtern sollte. Obwohl dabei ein Mehrfaches der mit anderen Methoden ermittelten Metall-Metall-Bindungsenergie<sup>2)</sup> eingestrahlt wird, wurde der Zerfall der Komplexe in einkernige 17-Elektronen-Fragmente unter Normalbedingungen nicht in Betracht gezogen.

Erst die Auffindung der in meßbaren Konzentrationen in Lösung stabilen Spezies  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}^{3+}$  rief ins Gedächtnis, daß auch in anderen Fällen<sup>16–24)</sup> schon das Auftreten analoger monomerer Fragmente unter nicht-photolytischen Bedingungen postuliert worden war. Die Rekombination zweier verschiedener solcher Fragmente zu Hetero-Zweikernkomplexen ohne Bestrahlung wurde außer von uns<sup>7)</sup> aber noch nicht untersucht.

### Äquilibrierungen

Alle Äquilibrierungsreaktionen zwischen den homodinuclearen Ausgangsverbindungen 1–7 ließen sich verwirklichen. Sie verliefen in analoger Weise wie die von uns schon beschriebenen aus der Reihe 1, 2, 3<sup>7)</sup>. Zur Bestimmung der Gleichgewichtslagen wurden gleichkonzentrierte, etwa 0.01 M Mischungen der Ausgangskomplexe in Benzol NMR-spektroskopisch (im Falle von 12 (s. u.) und 24 IR-spektroskopisch) vermessen.

Tab. 1. Hetero-Zweikernkomplexe 8–28 aus Mischungen von Lösungen der Komplexe 1–7

Komplex	M – M'	Gleichgew.-Konz. (%)	Reakt.-Zeit (h) <sup>a)</sup>	Farbe der Reinsubstanz in Lösung	Reinsubstanz als Feststoff
8 <sup>7)</sup>	Cr – Mo	100	4	rot	dunkelrot
9 <sup>7)</sup>	Cr – W	100	4	rot	dunkelrot
10	Cr – Mn	100	8	braunrot	schwarz
11	Cr – Fe	95	2	grün	dunkelgrün
12	Cr – Co	etwa 70 <sup>b)</sup>	0.2	grün	schwarz
13	Cr – Ni	100	1	grün	schwarzgrün
14 <sup>7)</sup>	Mo – W	50	8	rot	rot
15	Mo – Mn	35	6	rot	orange
16	Mo – Fe	40	8	rot	rot
17	Mo – Co	95	1	rot	rot
18	Mo – Ni	95	1	grün	schwarz
19	W – Mn	50	4	rot	dunkelorange
20	W – Fe	55	1	rot	rot
21	W – Co	95	1	rot	rot
22	W – Ni	95	6	grün	schwarz
23	Mn – Fe	25	2	rot	rot
24	Mn – Co	etwa 35 <sup>b)</sup>	2	braun	rotorange
25	Mn – Ni	30	8	grün	schwarzgrün
26	Fe – Co	95	1	rot	rot
27	Fe – Ni	95	1	rotbraun	schwarz
28	Co – Ni	95	1	grün	schwarz

a) Bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung. – b) Messung IR-spektroskopisch aus Bandenintensitäten.

Die Hetero-Zweikernkomplexe bildeten sich sehr rasch, vgl. Tab. 1. Wurde sorgfältig auf Ausschluß von Sauerstoff und Verunreinigungen geachtet, dann enthielten die Reaktionslösungen nur die eingesetzten und/oder resultierenden einfachen Zweikernkom-

plexe. Gleichgewichtsgemische jeweils gleicher Zusammensetzung wurden nach jeweils vergleichbarer Zeit erhalten, wenn man die reinen Hetero-Zweikernkomplexe (s. u.) in Benzol auflöste. Tab. 1 faßt für alle gemischten Komplexe die Gleichgewichtsbedingungen und die Farben der reinen Verbindungen zusammen.

Zur präparativen Gewinnung der Hetero-Zweikernkomplexe wurden je 1–3 mmol der Ausgangskomplexe umgesetzt. Im Vergleich zu den NMR-Untersuchungen vergrößerten sich durch diese Vergrößerung des Umsatzes um den Faktor 100–300 die Reaktionszeiten auf das 10- bis 20fache. Die Isolierung der Hetero-Zweikernkomplexe durch Kristallisation oder Chromatographie war bei hohen Gleichgewichtskonzentrationen problemlos. Bei niedrigen Gleichgewichtskonzentrationen waren in einigen Fällen tiefe Temperaturen oder zügiges Vorgehen bei der Aufarbeitung nötig. Einige niedrige Ausbeuten waren durch die Notwendigkeit mehrerer Reinigungsschritte verursacht. Bei allen bekannten Hetero-Zweikernkomplexen ist die Darstellung nach der hier verwendeten Methode bequemer, und Ausbeute und Reinheit (Schmelzpunkt, Spektrum) sind gleich gut oder besser als bei den beschriebenen Verfahren. Einzig die Chrom-Cobalt-Verbindung **12** konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Hier erfolgte die Gleichgewichtseinstellung so schnell, daß **12** stets von **1** und **6** begleitet wurde. Letztere konnten zwar durch mechanische Auslese der Kristalle vom vermuteten **12** abgetrennt werden. Ein sofort nach Auflösung dieser Substanz aufgenommenes IR-Spektrum zeigte jedoch wieder das Gleichgewichtsgemisch von **1**, **6** und **12**.

Es wurde nicht bei allen Umsetzungen auf consequenten Lichtausschluß geachtet. Eine photochemische Auslösung einzelner Reaktionen kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, zumal bei den NMR-Ansätzen die Zeit für den Transfer der Proben zum Meßgerät in der Größenordnung der Reaktionszeit lag. Licht als notwendige Reaktionsbedingung konnte nur bei der Reaktion von **2** mit **6** sichergestellt werden, die im Dunkeln nicht fortschritt. Umgekehrt demonstrierten einige im Dunkeln ausgeführte Hochvakuum-Sublimationen den leichten thermischen Zerfall der Zweikernkomplexe: so sublimierte aus **25** (Mn–Ni) bei 30°C nur **4**, während **7** zurückblieb; und aus **18** (Mo–Ni) sublimierten bei 68°C **7** und **18**, wobei **18** und **2** zurückblieben.

Eine mögliche Zwischenstufe der Äquilibrierungsreaktionen konnte nur bei der Darstellung von **17** (Mo–Co) beobachtet werden. Diese nicht isolierbare Verbindung gab sich zu Anfang der Reaktion durch ein NMR-Signal bei 4.46 ppm zu erkennen, das zugunsten desjenigen von **17** wieder verschwand. Das komplexe IR-Spektrum der Reaktionsmischung erlaubte keine eindeutige Zuordnung der dazugehörigen CO-Valenzschwingungsbanden und somit keine Aussagen zur Struktur dieser Zwischenverbindung.

## Spektren und Konstitution

Die NMR- und IR-Daten aller Zweikernkomplexe sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Vermessung aller Substanzen war erforderlich, da die Literaturangaben z. T. recht alt bzw. unter sehr verschiedenen Bedingungen erhalten worden sind.

Die NMR-Resonanzen der Cyclopentadienylliganden liegen für die Hetero-Zweikernkomplexe fast immer sehr nahe bei den entsprechenden der gleichkernigen Verbindungen. Diese Beobachtung war das einfachste Merkmal zur Identifizierung der

Tab. 2. NMR-(Benzol, int. TMS) und IR-(Cyclohexan,  $\text{cm}^{-1}$ )Spektren aller Zweikernkomplexe (ss sehr schwach, s schwach, st stark, sst sehr stark, b breit, Sch Schulter)

Komplex	M-M'	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ an M	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ an M'	v(CO)
1	Cr-Cr	-	-	1914 ss
2	Mo-Mo	4.70	4.70	1929 st 1919 st
3	W-W	4.72	4.72	1911 sst 1912 st
4	Mn-Mn	-	-	1904 ss 1986 st
5	Fe-Fe	4.26	4.26	2010 sst 1965 sst
6	Co-Co	-	-	1795 sst 2042 sst
7	Ni-Ni	5.00	5.00	2057 Sch 1858 sst
8	Cr-Mo	4.33	4.66	1905 ss 1905 ss
9	Cr-W	4.36	4.65	2000 sst 1918 st
10	Cr-Mn	4.17	-	2035 st 2094 st
11	Cr-Fe	4.37	4.23	1955 sst 2020 st
12a)	Cr-Co	-	-	2080 st 1945 st
13	Cr-Ni	4.21	5.23	1910 st 1910 Sch
14a)	Mo-W	4.68	4.74	1919 st 1962 sst
15	Mo-Mn	4.52	-	2082 st 2021 m
16	Mo-Fe	4.79	4.25	1960 sst 2032 s
17	Mo-Co	4.58	-	2021 st 2079 m
18	Mo-Ni	4.64	5.25	1960 st, b 2000 ss
19	W-Mn	4.53	-	2026 st 2084 m
20	W-Fe	4.77	4.32	1998 sst 1900 m
21	W-Co	4.58	-	1884 m 1899 ss
22	W-Ni	4.63	5.31	1990 s 1980 s
23	Mn-Fe	-	-	1898 sst 1976 st
24	Mn-Co	-	4.00	1960 st, b 2015 m
25	Mn-Ni	-	-	1992 sst 2000 s
26	Fe-Co	4.01	4.95	2015 sst 1988 m
27	Fe-Ni	4.16	-	1995 sst 1986 st
28	Co-Ni	-	4.15	2021 st 1831 s
				2045 sst 1855 st

a) Im Gemisch mit den homodinuclearen Komplexen.

neuen Komplexe. Eine Ausnahme von dieser Regel macht nur der Co – Ni-Komplex **28**, was wohl damit zusammenhängt, daß das Signal von **7** ungewöhnlich tief liegt. Weiter fallen die beiden Chromkomplexe **1** und **12** dadurch auf, daß sie kein NMR-Signal zeigen. Der Grund hierfür ist die rasche und reversible Bildung der paramagnetischen Verbindung  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}^{5/}$  in kleinen Konzentrationen aus beiden Verbindungen, wobei entweder der Paramagnetismus oder der rasche Austauschprozess das NMR-Signal verschwinden lassen können. Bei den NMR-Spektren der übrigen Komplexe läßt sich der Trend verfolgen, daß das Signal des einen Molekülbausteins eine Tieffeldverschiebung erfährt, wenn der andere Molekülbaustein einen Cyclopentadienylliganden (Ausnahme  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}$ ) trägt, und eine Hochfeldverschiebung, wenn der andere Baustein nur Carbonylliganden besitzt.

Eine Zuordnung von IR-Absorptionen für die beiden Molekülfragmente ist nicht möglich. Im Gegensatz zu ligandverbrückten Zweikernkomplexen, in denen die beiden Metallatome nicht durch eine direkte Bindung verknüpft sind, ist hier die elektronische „Isolation“ der beiden Carbonylmetall-Einheiten nicht mehr gegeben. Lediglich in den Komplexen mit einem  $(\text{CO})_5\text{Mn}$ - oder  $(\text{CO})_4\text{Co}$ -Baustein bleibt eine isolierte hochfrequente Bande zu beobachten, die auch die homodinuclearen Komplexe **4** und **6** auszeichnet. In keinem Fall ist die Zahl der CO-Valenzschwingungsbanden größer als die Zahl der vorhandenen CO-Liganden, womit das Vorliegen von Isomergemischen wahrscheinlich ausgeschlossen ist.

Ein wichtiges Charakteristikum der hier untersuchten Komplexe ist das Vorhandensein bzw. Fehlen von Brücken-CO-Gruppen. Die IR-Spektren weisen aus, daß alle durch Kombination der Fe-, Co- bzw. Ni-Bausteine aus **5**, **6** und **7** gebildeten Zweikernkomplexe CO-Brücken haben. Andererseits sind alle aus **1–4** resultierenden Kombinationen eindeutig unverbrückt. Im Zwischenbereich lassen IR-Banden unter  $1900\text{ cm}^{-1}$  in mehreren Fällen das Vorhandensein von CO-Brücken zu. Dazu erlauben isoelektronische Betrachtungen die Vorhersage isostruktureller Beziehungen. So ist der Cr – Ni-Komplex **13** isoelektronisch mit dem Fe – Fe-Komplex **5**; Gleiches gilt für den Mn – Ni-Komplex **25** und den Fe – Co-Komplex **26**. Die beiden sicher CO-verbrückten Komplexe **5** und **26** haben dabei ihre niedrigste CO-Bande bei  $1795$  bzw.  $1831\text{ cm}^{-1}$ , ihre Analoga **13** und **25** bei  $1890$  bzw.  $1988\text{ cm}^{-1}$ . Für **25** dürften CO-Brücken damit ausgeschlossen sein, während für **13** eine sichere Strukturaussage mit Hilfe des IR-Spektrums nicht möglich ist.

Ein weiteres Merkmal zur Identifizierung der neuen Zweikernkomplexe sind ihre Elektronenspektren. Tab. 3 faßt die Daten mit den von uns und anderen gemessenen aller Zweikernkomplexe zusammen. In allen Fällen sind neben kurzwelligen Absorptionen ein langwelliger  $d_{\pi} \rightarrow \sigma^*$ -Übergang ( $\epsilon \approx 10^3\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) und im nahen UV ein  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang ( $\epsilon \approx 10^4\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ ) zu beobachten, die nur im Falle der doppelt CO-verbrückten Komplexe weniger ausgeprägt sind. Für die neuen Hetero-Zweikernkomplexe bestätigt sich die Regel<sup>15,25</sup>), daß die Bandenlage ihres  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Überganges dem arithmetischen Mittel derjenigen für die homodinuclearen Komplexe entspricht. Da diese Regel aber nur für nicht-CO-verbrückte Systeme gut gilt, wird mit ihr eine Aussage zur CO-Verbrückung in den oben erwähnten unsicheren Fällen möglich. Bei Zugrundelegung der  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Banden für die unverbrückten Vertreter **1–6** ergibt sich, daß alle durch Kombination von **1–4** mit **2–6** resultierenden heteronuclearen

Komplexe unverbrückt sind. Da aus den IR-Spektren schon hervorgeht, daß Kombinationen aus **5**, **6** und **7** stets CO-verbrückte Komplexe ergeben, sind nur noch Aussagen zu den Nickelkomplexen **13**, **18**, **22** und **25** zu machen. Deren  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge liegen bei größeren Wellenlängen als es sich aus den gemessenen Bandenlagen von **1**–**4** und **7** errechnen würde. Da **7** verbrückt ist, muß im Sinne dieser Argumentation geschlossen werden, daß **13**, **18**, **22** und **25** unverbrückt sind. Umgekehrt errechnet sich mit der Mittelwerts-Regel analog zum Vorgehen bei **5**<sup>15)</sup> und **6**<sup>25)</sup> für das hypothetische unverbrückte Isomere von **7** ein  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang bei  $476 \pm 6$  nm. Die gute Übereinstimmung der so aus **13**, **18**, **22** und **25** für **7** errechneten Werte bestätigt die Aussage, daß die vier Komplexe unverbrückt sind.

Tab. 3. Wichtigste Übergänge in den Elektronenspektren der Zweikernkomplexe

Komplex	M–M'	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\lambda$ (nm)	$d_\pi \rightarrow \sigma^*$ $\lambda$ (nm)	Komplex	M–M'	$\sigma \rightarrow \sigma^*$ $\lambda$ (nm)	$d_\pi \rightarrow \sigma^*$ $\lambda$ (nm)
<b>1</b> <sup>7)</sup>	Cr–Cr	450	598	<b>14</b> <sup>c)7)</sup>	Mo–W	379	500
<b>2</b> <sup>7)</sup>	Mo–Mo	387	512	<b>15</b> <sup>26)</sup>	Mo–Mn	373	450
<b>3</b> <sup>7)</sup>	W–W	360	489	<b>16</b> <sup>15)</sup>	Mo–Fe	398	543
<b>4</b> <sup>26)</sup>	Mn–Mn	342	390	<b>17</b> <sup>15)</sup>	Mo–Co	355	520
<b>5</b> <sup>a)27)</sup>	Fe–Fe	345	505/571	<b>18</b>	Mo–Ni	428	608
<b>5</b> <sup>b)15)</sup>	Fe–Fe	420		<b>19</b> <sup>26)</sup>	W–Mn	362	450
<b>6</b> <sup>a)25)</sup>	Co–Co	282	377	<b>20</b> <sup>15)</sup>	W–Fe	388	534
<b>6</b> <sup>b)25)</sup>	Co–Co	350	426	<b>21</b> <sup>15)</sup>	W–Co	338	496
<b>7</b> <sup>a)</sup>	Ni–Ni	353	496	<b>22</b>	W–Ni	421	590
<b>7</b> <sup>b)</sup>	Ni–Ni	476		<b>23</b>	Mn–Fe	383	484
<b>8</b> <sup>7)</sup>	Cr–Mo	415	548	<b>24</b>	Mn–Co	340	
<b>9</b> <sup>7)</sup>	Cr–W	402	520	<b>25</b>	Mn–Ni	410	600
<b>10</b>	Cr–Mn	380	588	<b>26</b>	Fe–Co	358/384	560
<b>11</b>	Cr–Fe	348/404	584	<b>27</b>	Fe–Ni	348/438	524
<b>12</b> <sup>c)</sup>	Cr–Co	380	580	<b>28</b>	Co–Ni	372	496/584
<b>13</b>	Cr–Ni	463	752				

a) CO-verbrückter Komplex. – b) Werte für das hypothetische unverbrückte Isomere. – c) Im Gemisch mit den homodinuclearen Komplexen.

## Diskussion

Die hier beschriebenen, meist ohne Zersetzung und in guten Ausbeuten verlaufenden Komproportionierungsreaktionen stellen ein neues Verfahren der präparativen metallorganischen Chemie dar. Sie zeigen, daß die Schwäche der Metall-Metall-Bindungen sich unter geeigneten Bedingungen in nutzbarer Reaktivität manifestiert. Deren einfachste Verwirklichung ist die Darstellung der neuen gemischten Chrom- bzw. Nickel-Zweikernkomplexe, die auf anderen Wegen nicht zugänglich waren. Die aus den Umsetzungen zu postulierenden leicht verfügbaren einkernigen Komplexfragmente sollten aber auch in vielen anderen Mehrkernkomplex-Reaktionen zu verwenden sein. Vorläufige Versuche<sup>28)</sup> zum Einbau der Fragmente in Organometall-Cluster bestätigen diese Vermutung. Wir sind deshalb der Meinung, daß der gezielte Einsatz von 17-Elektronen-Metallcarbonyl-Komplexbausteinen prinzipielle Bedeutung für die Chemie der Metall-Metall-Bindungen hat.

Ob die Komplexfragmente in den Reaktionen wirklich als „freie Radikale“ vorkommen, geht aus unseren Untersuchungen nicht hervor. Mit Ausnahme von  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}^{5)}$  konnten wir kein solches Radikal in Lösungen der homodinuclearen Komplexe **1–7** nachweisen. Und durch sorgfältiges Arbeiten wurde zu vermeiden gesucht, daß sich stabilisierte Radikale wie  $(\text{CO})_5\text{Mn} \cdot \text{O}_2^{29)}$  bildeten. Zwar sind die freien Organometall-Radikale in einigen Fällen photochemisch<sup>4,26)</sup> oder elektrochemisch<sup>7,30)</sup> zu erzeugen, doch kann daraus nicht auf ihre Existenz in nennenswerten Konzentrationen unter Normalbedingungen geschlossen werden.

Während also nicht festzustellen war, wie die Metall-Metall-Bindungen der beschriebenen Zweikernkomplexe gespalten werden, ist ohne Zweifel festzustellen, daß sie unter Normalbedingungen gespalten werden können. Denn die bei Raumtemperatur für Reaktionen mittlerer Geschwindigkeit zur Verfügung stehenden Aktivierungsenergien (80–100 kJ/mol)<sup>31)</sup> sind von vergleichbarer Größe wie die Metall-Metall-Bindungsenergien für Metalle der ersten Übergangsreihe<sup>2)</sup>. Dementsprechend ist Strahlungsenergie keine notwendige Voraussetzung zum Ablauf der Äquilibrierungsreaktionen, und die meisten dieser Reaktionen verliefen auch im Dunkeln. Zwar scheinen die Metall-Metall-verknüpften Komplexe, die die schwereren Metallatome Mo und W enthalten, ohne Licht bei Raumtemperatur nur sehr träge zu reagieren, doch kann auch bei ihnen die rein thermische Energiezufuhr zur Spaltung führen, wie die Sublimation von **18** zeigt.

Die Lage der Äquilibrierungsgleichgewichte liegt nur für knapp die Hälfte der untersuchten Reaktionen zwischen 25 und 70% Anteil an Hetero-Zweikernkomplex. Dies bedeutet, daß dort die Metall-Metall-Bindungsenergie der heterodinuclearen Verbindung etwa dem Mittelwert für die beiden homodinuclearen Verbindungen entspricht. In diesen Fällen liegen vorwiegend entropiekontrollierte Reaktionen vor, die im Idealfall zu 50% Hetero-Zweikernkomplex führen sollten. Von den fünf Gleichgewichten, die unter 50% heterodinucleare Komplexe liefern, gehen vier von  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (**4**) aus. Daraus könnte man den Schluß ziehen, daß die Mn–Mn-Bindung besonders stabil wäre. Angesichts der erwiesenen hohen Reaktivität von **4** und seinen Derivaten<sup>3,23)</sup> schließen wir aber diese Erklärung aus. Umgekehrt erklärt die extrem schwache Cr–Cr-Bindung in  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$  (**1**)<sup>5,32)</sup> jedoch, daß alle Hetero-Chrom-Komplexe in hohen Konzentrationen im Gleichgewicht vorliegen. Ob Ähnliches auch für die Hetero-Cobalt- bzw. Nickel-Komplexe gilt, kann nicht konstatiert werden, da über Co–Co- und Ni–Ni-Bindungsenergien wenig bekannt ist<sup>2)</sup>.

Ein interessantes Phänomen ist das Vorkommen bzw. Nichtvorkommen CO-verbrückter Strukturen für diese Zweikernkomplexe. Von den 28 untersuchten Verbindungen scheinen nur die **6** aus **5**, **6** und **7** konstruierbaren Vertreter CO-Brücken zu enthalten. Das früher verwendete Argument, daß nur relativ kurze Metall-Metall-Bindungen CO-verbrückt sein können, ist als Erklärung hierfür nicht zu verwenden. Denn inzwischen sind relativ lange Metall-Metall-Bindungen unter Beteiligung von Mn<sup>33)</sup>, Mo<sup>34)</sup> und W<sup>34)</sup> bekannt, die CO-Brücken tragen. Da die isoelektronischen Betrachtungen (s.o.) und das Bedürfnis der Komplexe nach einer günstigen räumlichen Verteilung der Liganden in mehreren Fällen CO-Verbrückungen als plausibel erscheinen lassen, muß deren Nichtauftreten elektronische Gründe haben. Möglicherweise würden die mit dem Einschwenken der CO-Liganden in Brückenpositionen verbunde-

nen Ladungsanhäufungen auf einem der beiden Metallatome zu energetischen Situationen führen, die noch ungünstiger sind als die durch die ungleiche Ligandenverteilung gegebenen. Dies könnte der Fall sein, obwohl CO-verbrückte Valenzbindungsstrukturen ohne Verletzung der 18-Elektronen-Regel formuliert werden können.

Durch das Fehlen der CO-Brücken sollten die Hetero-Zweikernkomplexe, von denen die meisten verschieden viele Liganden an den beiden Metallatomen tragen, in einigen Fällen ungewöhnliche und recht unsymmetrische Strukturen besitzen. Deren kristallographische Ermittlung sowie die Ausnutzung der Reaktivität der 17-Elektronen-Organometall-Bruchstücke sollen Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen zu diesem Thema sein.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter strengstem Luftausschluß und mit sorgfältig gereinigten Lösungsmitteln durchgeführt. Die homodinuclearen Komplexe **1–7** sowie zu Vergleichszwecken einige der bekannten Hetero-Zweikernkomplexe wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt. – NMR: Varian T 60, IR: Perkin-Elmer 177, UV: Perkin-Elmer 155.

Tab. 4. Darstellung der neuen Hetero-Zweikernkomplexe

Komplex	Ausgangsverbindungen						Solvens (ml)	Reakt.-Zeit (h)	Aufarb.	Ausbeute	
	mg	mmol	mg	mmol	mg	mmol				mg	%
<b>10</b>	<b>1</b>	500	1.24	<b>4</b>	490	1.26	125	60	A	725	74
<b>11</b>	<b>1</b>	300	0.75	<b>5</b>	265	0.75	100	28	A	70	12
<b>13</b>	<b>1</b>	300	0.75	<b>7</b>	230	0.76	100	20	A	330	62
<b>18</b>	<b>2</b>	980	2.00	<b>7</b>	610	2.00	200	60	A	950	60
<b>22</b>	<b>3</b>	1000	1.50	<b>7</b>	455	1.50	200	120	A	175	12
<b>25</b>	<b>4</b>	800	2.05	<b>7</b>	625	2.06	100	240	B	80	6
<b>28</b>	<b>6</b>	760	2.22	<b>7</b>	675	2.22	100	70	B	70	5

*Hetero-Zweikernkomplexe:* Die Durchführung der NMR-spektroskopischen Gleichgewichtsbestimmungen ist im Text beschrieben, ihre Ergebnisse enthält Tab. 1. Für präparative Zwecke wurden äquimolare Mengen der entsprechenden homodinuclearen Komplexe in Benzol gelöst. Nach Einstellung des Gleichgewichts wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit 30–50 ml Pentan extrahiert. Dabei blieben **1**, **2** und **3** weitgehend ungelöst. Nach Filtrieren wurde nach zwei Methoden aufgearbeitet:

A: Es wurde auf  $-20^{\circ}\text{C}$  gekühlt, bei dieser Temp. das Lösungsmittel abfiltriert und die zurückbleibenden Kristalle wurden im Stickstoffstrom getrocknet. Falls nötig, wurde wiederholt auf diese Weise umkristallisiert.

B: Es wurde mit Benzol/Petrolether (1:10) über eine 2 cm × 30 cm Kieselgel-Säule chromatographiert. Dabei kamen **25** als erste, **27** als zweite und **28** als dritte Fraktion von der Säule. Anschließend wurde wie unter A umkristallisiert.

Tab. 1 enthält die Farben aller Hetero-Zweikernkomplexe, Tab. 4 die experimentellen Details und Tab. 5 die Charakterisierung der neuen Verbindungen. Von den bekannten gemischten Zweikernkomplexen wurden **8**, **9**, **14**, **17**, **19** nach A und **15**, **16**, **20**, **21**, **23**, **24**, **26**, **27** nach B aufgearbeitet.

Tab. 5. Charakterisierung der neuen Hetero-Zweikernkomplexe

Komplex	Name	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
				C	H	M		
10	Tricarbonyl(cyclopentadienyl)[pentacarbonylmangan]chrom-(Mn - Cr)	85 (Zers.)	C <sub>13</sub> H <sub>5</sub> CrMnO <sub>8</sub> (396.1)	Ber.	39.42	1.27	Cr	13.13
				Gef.	39.67	1.12	Cr	14.03
11	Tricarbonyl(cyclopentadienyl)[dicarbonyl(cyclopentadienyl)eisen]chrom(Fe - Cr)	107	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> CrFeO <sub>5</sub> (378.1)	Ber.	47.65	2.67	Cr	13.75
				Gef.	47.62	2.52	Cr	14.45
13	Tricarbonyl[carbonyl(cyclopentadienyl)nickel](cyclopentadienyl)chrom(Ni - Cr)	105	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> CrNiO <sub>4</sub> (352.9)	Ber.	47.64	2.86	Ni	16.63
				Gef.	47.67	2.69	Ni	16.05
18	Tricarbonyl[carbonyl(cyclopentadienyl)nickel](cyclopentadienyl)molybdän-(Ni - Mo)	74 (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> MoNiO <sub>4</sub> (396.9)	Ber.	42.37	2.54	Ni	14.79
				Gef.	42.84	2.50	Ni	15.58
22	Tricarbonyl[carbonyl(cyclopentadienyl)nickel](cyclopentadienyl)wolfram(Ni - W)	88 (Zers.)	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NiO <sub>4</sub> W (484.8)	Ber.	34.69	2.08	Ni	12.11
				Gef.	34.51	2.00	Ni	11.65
25	Pentacarbonyl[carbonyl(cyclopentadienyl)nickel]mangan-(Ni - Mn)	28	C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> MnNiO <sub>6</sub> (364.8)	Ber.	38.10	1.45	Ni	16.93
				Gef.	37.90	1.27	Ni	17.53
28	Tetracarbonyl[carbonyl(cyclopentadienyl)nickel]cobalt(Ni - Co)	98 (Zers.)	C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> CoNiO <sub>5</sub> (322.8)	Ber.	37.21	1.56	Co	18.26
				Gef.	37.02	1.83	Co	20.06

## Literatur

- <sup>1)</sup> E. W. Abel und F. G. A. Stone, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 325 (1969).
- <sup>2)</sup> Vgl. H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **90**, 403 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 379 (1978).
- <sup>3)</sup> Vgl. R. A. Jackson und A. J. Poë, Inorg. Chem. **17**, 997 (1978).
- <sup>4)</sup> Vgl. M. S. Wrighton, Top. Curr. Chem. **65**, 37 (1976).
- <sup>5)</sup> Vgl. Th. Madach und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1301 (1978).
- <sup>6)</sup> Vgl. B. K. Nicholson, J. Organomet. Chem. **169**, 185 (1979).
- <sup>7)</sup> Th. Madach und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B **34**, 573 (1979).
- <sup>8)</sup> E. W. Abel und F. G. A. Stone, Q. Rev., Chem. Soc. **24**, 498 (1970).
- <sup>9)</sup> D. S. Ginley und M. S. Wrighton, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4908 (1975).
- <sup>10)</sup> R. B. King, P. M. Treichel und F. G. A. Stone, Chem. Ind. (London) **1961**, 747.
- <sup>11)</sup> G. Schmid, K. Bartl und R. Böse, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1277 (1977).
- <sup>12)</sup> V. N. Pandey, Inorg. Chim. Acta **23**, L 26 (1977).
- <sup>13)</sup> K. K. Joshi und P. L. Pauson, Z. Naturforsch., Teil B **17**, 565 (1962).
- <sup>14)</sup> J. F. Tilney-Bassett, Proc. Chem. Soc., London **1960**, 419.
- <sup>15)</sup> H. B. Abrahamson und M. S. Wrighton, Inorg. Chem. **17**, 1003 (1978).
- <sup>16)</sup> R. B. King, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2075 (1966).
- <sup>17)</sup> P. Hackett, P. S. O'Neill und A. R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1625.
- <sup>18)</sup> H. J. Keller, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 133 (1968).
- <sup>19)</sup> P. J. Krusic, H. Stoklosa, L. E. Manzer und P. Meakin, J. Am. Chem. Soc. **97**, 667 (1975).

- 20) *S. A. Fieldhouse, B. W. Fullam, G. W. Neilson und M. C. R. Symons*, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 567.
- 21) *R. B. King*, Org. Mass Spectrom. **2**, 657 (1969).
- 22) *R. E. Dessy, F. E. Stary, R. B. King und M. Waldrop*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 471 (1966).
- 23) *J. P. Fawcett, A. J. Poë und K. R. Sharma*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1401 (1976).
- 24) *J. P. Fawcett, R. A. Jackson und A. J. Poë*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 733.
- 25) *H. B. Abrahamson, C. C. Frazier, D. S. Ginley, H. B. Gray, J. Lilienthal, D. R. Tyler und M. S. Wrighton*, Inorg. Chem. **16**, 1554 (1977).
- 26) *C. R. Bock und E. A. Koerner von Gustorf*, Adv. Photochem. **10**, 221 (1977).
- 27) *D. C. Harris und H. B. Gray*, Inorg. Chem. **14**, 1215 (1975).
- 28) *H. Beurich und H. Vahrenkamp*, unveröffentlicht.
- 29) *A. S. Huffadine, B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson und P. A. Dawson*, J. Organomet. Chem. **121**, 391 (1976).
- 30) *P. Lemoine*, Privatmitteilung.
- 31) *R. W. Hoffmann*, Aufklärung von Reaktionsmechanismen, S. 7, Thieme-Verlag, Stuttgart 1976.
- 32) *R. D. Adams, D. E. Collins und F. A. Cotton*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 749 (1974).
- 33) *K. Triplett und M. D. Curtis*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 5747 (1975).
- 34) *F. Richter und H. Vahrenkamp*, unveröffentlicht.

[406/79]