

Metallcarbonyl-Brückenligand-Sechsringsysteme

Armin Trenkle und Heinrich Vahrenkamp*

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

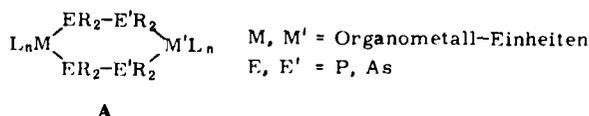
Eingegangen am 28. Juli 1980

Gezielte Synthesen ergaben zahlreiche Sechsringkomplexe **5** und **9** des Typs $L_nM(EMe_2 - E'Me_2)_2M'L_n$ mit $M, M' = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni$ und $E, E' = P, As$. Vorstufen waren einkernige metallorganische Lewis-Basen $L_nM - EMe_2 - E'Me_2$ und $L_nM(EMe_2 - E'Me_2)_2$, deren Liganden $EMe_2 - E'Me_2$ z. T. am Komplex synthetisiert wurden. Nebenreaktionen der Synthesen lieferten u. a. kettenförmige Mehrkernkomplexe, von denen einige oligomer waren.

Metal Carbonyl-Bridging Ligand-Six-membered Ring Systems

Directed syntheses yielded numerous six-membered ring complexes **5** and **9** of the type $L_nM(EMe_2 - E'Me_2)_2M'L_n$ with $M, M' = Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni$ and $E, E' = P, As$. Precursors were mononuclear organometallic Lewis bases $L_nM - EMe_2 - E'Me_2$ and $L_nM(EMe_2 - E'Me_2)_2$ whose ligands $EMe_2 - E'Me_2$ were partly synthesized in the complex. Side reactions of the syntheses produced among others chain-like polynuclear complexes some of which were oligomeric.

Während Chelatringkomplexe, speziell solche mit sechsgliedrigen Ringen, in großer Zahl bekannt sind, sind Organometall-Komplexe mit zwei¹⁻⁷⁾ oder drei^{8,9)} Metallatomen im Sechsring vergleichsweise selten und bisher noch kaum^{5,6)} Gegenstand gezielter Synthesen gewesen. Es war jedoch zu vermuten, daß die vorteilhafte Reaktivität der meisten Metallcarbonyl-Verbindungen auch die gezielte Synthese von Metallcarbonyl-Brückenligand-Sechsring-Mehrkernkomplexen zulassen sollte. Da uns diese wegen ihrer Stereochemie und potentiellen Multimetall-Reaktivität attraktiv erschienen, überprüften wir die Möglichkeiten zum schrittweisen Aufbau von Systemen des Typs **A**. Bei diesen erlauben es die Variationsmöglichkeiten der Komplexbausteine, Verbindungen mit zwei, drei oder vier verschiedenen Ringgliedern zu formulieren.



Ausgangsverbindungen

Aufbaureaktionen zu den Sechsringen **A** können von den Komplexen $L_nM - ER_2 - E'R_2$ ausgehen, die mit sich selbst reagieren müssen, oder von den Komplexen $L_nM(ER_2 - E'R_2)_2$, die mit substituierbaren Organometallverbindungen umzusetzen sind. Erstere sind monofunktionelle, letztere bifunktionelle metallorganische Lewis-

Basen. Von ersteren haben wir schon gezeigt^{4,10-12}, daß sie aus den Bausteinen L_nM , ER_2 und $E'R_2$ oder E_2R_4 bzw. geeigneten Vorläufern davon zusammengesetzt sind.

Zu den beschriebenen Vertretern **1a** – **c**, **e** und **l** des ersten Typs synthetisierten wir jetzt die zehn weiteren Komplexe **1**. Dazu wurden P_2Me_4 bzw. As_2Me_4 mit den THF-Komplexen von $Cr(CO)_5$, $Mo(CO)_5$, $W(CO)_5$ und $CpMn(CO)_2$, mit $BrMn(CO)_5$, $Fe(CO)_2(NO)_2$, $Co(CO)_3NO$ und $Ni(CO)_4$ umgesetzt. Die metallorganischen Lewis-Basen **1** sind mit Ausnahme von **1h**, das sofort weiterreagierte (s. u.), und **1o**, das nicht analysenrein zu erhalten war, isolierbar und sind sehr luftempfindliche, gelb bis rot gefärbte Öle. Sie zeigen in den IR-Spektren die erwarteten Banden (Tab. 1). In den ¹H-NMR-Spektren ordnen wir das Signal bei höherem Feld der unkoordinierten EMe_2 -Gruppe zu. Hier zeigen die P_2Me_4 -Liganden erwartungsgemäß ein 8-Linien-Muster, das nur bei **1g** durch Quadrupoleffekte gestört ist¹³.

L _n M-EMe ₂ -EMe ₂								
	L _n M	E		L _n M	E		L _n M	E
1a ¹⁰⁾	(CO) ₅ Cr	P	1f	Br(CO) ₄ Mn	P	1k	(CO) ₅ W	As
1b ¹⁰⁾	(CO) ₅ Mo	P	1g	NO(CO) ₂ Co	P	1l ¹²⁾	(CO) ₄ Fe	As
1c ¹⁰⁾	(CO) ₅ W	P	1h	(CO) ₃ Ni	P	1m	Br(CO) ₄ Mn	As
1d	Cp(CO) ₂ Mn	P	1i	(CO) ₅ Cr	As	1n	(NO) ₂ COFe	As
1e ¹²⁾	(CO) ₄ Fe	P	1j	(CO) ₅ Mo	As	1o	NO(CO) ₂ Co	As

Tab. 1. IR(Cyclohexan, cm⁻¹)- und NMR (Benzol, int. TMS, ppm)-Daten der neuen Komplexe **1**

	ν(M-CO) bzw. ν(M-NO)				δ(M-EMe ₂)	δ(E-EMe ₂)
1d ^{a)}	1937 st	1875 st			1.03 ^{c)}	0.83 ^{e)}
1f ^{b)}	2080 m	2016 st	2000 st	1955 st	1.35 ^{d)}	1.01 ^{f)}
1g ^{b)}	2037 st	1975 st	1795 st		0.95	0.90
1i	2056 m	1940 sst			1.00	0.83
1j	2066 m	1957 sst			1.03	0.82
1k	2064 m	1939 sst			1.13	0.78
1m	2074 m	2009 st	1998 st	1955 st	1.10	0.80
1n	2010 st	1764 st	1725 st		0.95	0.77
1o	2034 st	1988 st	1773 st		1.26	1.12

^{a)} δ(Mn-Cp) = 4.18, *J* = 2.4 Hz. – ^{b)} ¹H-NMR-Spektren mit z. T. sehr breiten Linien. – ^{c)} *J* = 5.6, 8.2 Hz. – ^{d)} *J* = 9.0, 11.0 Hz. – ^{e)} *J* = 4.6, 11.6 Hz. – ^{f)} *J* = 18.2, 32.6 Hz.

Zur Synthese heteronuclearer Sechsringkomplexe sind die bifunktionellen Lewis-Basen **2** nötig. Von diesen wurden **2a** – **f** durch Umsetzung der (CO)₄M-Norbornadien-Komplexe mit Tetramethyldiphosphan bzw. -diarsan gewonnen. Entsprechend der Tatsache, daß dabei zwei bifunktionelle Reagentien miteinander umgesetzt wurden, verliefen diese Reaktionen nicht eindeutig. Beiprodukte, die auch durch Optimierung der Reaktionsbedingungen nicht zu vermeiden waren, waren die fertigen Sechsringkomplexe (s. u.) und die nachfolgend beschriebenen Oligomeren. Zudem fielen nach Ausweis der Spektren nur **2b**, **d**, **e** und **f** wie erwartet als *cis*-Isomere und **2a** und **c** als nicht zu trennende *cis-trans*-Isomerengemische an. Die in unverdünnter Form unter Sechsringbildung und As_2Me_4 -Abspaltung zerfallenden Komplexe **2d** – **f** konnten nicht analysenrein isoliert werden.

Die bei diesen Reaktionen in mittleren Ausbeuten anfallenden Oligomeren **3** entstanden nur mit P_2Me_4 als Brückenligand. Ihre Bildung ist damit zu erklären, daß die nach Abspaltung des Norbornadiens vorliegenden Zwischenstufen $Me_2P-PMe_2-M(CO)_4$ mit sich selbst reagieren können. Auf diesem Wege können auch schon die Sechsringe entstehen. Der Oligomerisationsgrad n dieser kettenförmigen schwerlöslichen Verbindungen wurde mit Hilfe der Elementaranalysen abgeschätzt. Zu ihrer Struktur erlauben die IR-Spektren nur die Aussage, daß an den Metallatomen sowohl *cis*- als auch *trans*-Verknüpfung vorliegt.

Komplexe **2** mit dem „gemischten“ Liganden $Me_2P-AsMe_2$, der in freier Form unbekannt ist, mußten stufenweise synthetisiert werden. Dazu wurden zunächst, wie für **4b** beschrieben¹⁴⁾, die doppelt Me_2PH - bzw. Me_2AsH -substituierten Komplexe **4** hergestellt. Diese ließen sich mit $LiCH_3$ metallieren und dann mit Me_2PCl bzw. Me_2AsCl zu **2g-i** umsetzen. **2h** und **i** fielen dabei wie ihre Ausgangskomplexe **4** als *cis*-Isomere, **2g** als 1:1-*cis-trans*-Gemisch an. **2i** wurde nicht analysenrein erhalten, da es hartnäckig Me_2PCl festhielt, wie es auch bei anderen basischen PMe_2 -Verbindungen vorkommt¹⁵⁾. Oligomere wie **3** entstanden bei dieser Darstellungsweise naturgemäß nicht.

$ \begin{array}{c} L_nM \\ \diagup \quad \diagdown \\ EMe_2-E'Me_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ EMe_2-E'Me_2 \end{array} $								
	2a	$(CO)_4Cr$	P	P	2f	$(CO)_4W$	As	As
	b	$(CO)_4Mo$	P	P	g	$(CO)_4Cr$	P	As
	c	$(CO)_4W$	P	P	h	$(CO)_4Mo$	P	As
	d	$(CO)_4Cr$	As	As	i	$(CO)_4Mo$	As	P
e	$(CO)_4Mo$	As	As					

$[Me_2P-PMe_2-M(CO)_4]_n-PMe_2-PMe_2$	$(CO)_4M(EMe_2H)_2$
---------------------------------------	---------------------

	M	n		M	E
3a	Cr	≈ 5	4a	Cr	P
b	Mo	≈ 3	b ¹⁴⁾	Mo	P
c	W	≈ 7	c	Mo	As

Tab. 2. IR (Cyclohexan, cm^{-1})- und NMR (Benzol, int. TMS, ppm, Hz)-Daten der Komplexe **2**

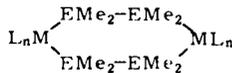
		$\nu(CO)$				$\delta/J (M-EMe_2)$	$\delta/J (E-E'Me_2)$
2a	<i>cis</i>	1999 m	1910 st	1898 sst	1893 st	m bei $\delta = 0.8-1.4$	
	<i>trans</i>	1886 sst					
b	<i>cis</i>	2014 m	1921 st	1907 sst	1895 st	1.14/4.4, 6.2	0.92/4.8, 12.2
	<i>trans</i>	1884 sst					
c	<i>cis</i>	2014 m	1915 st	1899 sst	1890 st	m bei $\delta = 0.7-1.6$	
	<i>trans</i>	1884 sst					
d	<i>cis</i>	2009 m	1910 st	1894 sst	1883 st	1.13	0.97
e	<i>cis</i>	2022 m	1917 st	1905 sst	1886 st	1.14	0.95
f	<i>cis</i>	2013 m	1907 st	1893 sst	1882 st	1.25	0.92
	<i>trans</i>	1886 sst					
g	<i>cis</i>	2004 m	1915 st	1896 st	1886 st	1.20/6.1 ^{a)}	0.91/10.3
	<i>trans</i>	1886 sst					
h	<i>cis</i>	2017 m	1921 st	1906 st	1895 st	1.20/5.2 ^{a)}	0.89/10.4
	<i>trans</i>	1886 sst					
i	<i>cis</i>	2018 m	1921 st	1907 st	1894 st	1.14/11.2	0.87/10.6

^{a)} Pseudotriplett, als J ist der Abstand der äußeren Linien angegeben.

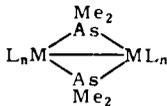
Die metallorganischen Lewis-Basen **2** sind gelblich gefärbt, niedrig schmelzend (z. T. ölig), gut löslich und mäßig luftempfindlich. Ihre IR-Spektren (Tab. 2) dienen zur Festlegung der angegebenen Konfigurationen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen die erwarteten Signallagen für freie und koordinierte EMe_2 -Gruppen (Tab. 2). Im Falle der nicht isomerenreinen Komplexe **2a** und **c** konnten die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nicht einfach interpretiert werden. Die in einigen Fällen aufgenommenen $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren entsprachen ebenfalls der Erwartung¹³⁾.

Homodinucleare Sechsringskomplexe

Die Sechsringskomplexe **5** mit zwei gleichen Carbonylmetall-Baugruppen waren auf drei Wegen zugänglich: durch die schon erwähnte spontane E_2Me_4 -Abspaltung aus einigen Organometall-Basen **2**, durch CO-Abspaltung aus den Ausgangskomplexen **1** und durch stufenweise Synthese aus den entsprechenden Komponenten **2** und ML_n . Wir untersuchten ausführlich die Thermolyse der Verbindungen **1**. Sie war erfolgreich für **5a–j**, von denen **5a**⁴⁾ und **g**²⁾ schon beschrieben sind. Die zur Umwandlung nötigen Temperaturen lagen dabei zwischen 25°C (für **1h**) und 180°C (für die $(\text{CO})_3\text{M}$ -Komplexe) und mußten zur Vermeidung unerwünschter Reaktionen z. T. recht genau eingehalten werden.

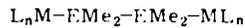


	L_nM	E		L_nM	E
5a	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	P	5f	$(\text{CO})_2\text{Ni}$	P
b	$(\text{CO})_4\text{Mo}$	P	g	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	As
c	$(\text{CO})_4\text{W}$	P	h	$(\text{CO})_4\text{Mo}$	As
d	$\text{Br}(\text{CO})_3\text{Mn}$	P	i	$(\text{CO})_4\text{W}$	As
e	$\text{NO}(\text{CO})\text{Co}$	P	j	$\text{Br}(\text{CO})_3\text{Mn}$	As



6a: $\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{CO})_3$

b: $\text{ML}_n = \text{Fe}(\text{NO})_2$



7a: E = P, $\text{ML}_n = \text{MnCp}(\text{CO})_2$

b: E = As, $\text{ML}_n = \text{Co}(\text{CO})_2\text{NO}$

In mehreren Fällen führten die Thermolysen nicht zu den gewünschten Sechsringen. So ergaben **1l** und **n** bevorzugt die Metall-Metall-verknüpften Komplexe **6**, was bei **6b** erstaunt, da der Sechsring $[(\text{NO})_2\text{Fe-PMe}_2\text{-PMe}_2]_2$ ¹⁾ bekannt ist. In vergleichbarer Weise eliminierten **1d** und **o** beim Erhitzen E_2Me_4 unter Bildung der kettenförmigen Zweikernkomplexe **7**. Eine Oligomerisierungstendenz war wieder bei der Umwandlung von **1h** zu beobachten: Hauptprodukt der Thermolysen war eine sehr schwerlösliche Substanz der ungefähren Zusammensetzung $[(\text{CO})_2\text{Ni-PMe}_2\text{-PMe}_2]_n$. Einen gänz-

lich unerwarteten Verlauf nahm die Umwandlung von **1 m**, wenn man deutlich über die zur Sechsringbildung nötige Temperatur von etwa 80 °C erhitze. Es bildete sich dann der von uns schon beschriebene Fünfring-Komplex mit einem Mn–As–As–Mn–As-Skelett¹⁶⁾.

Die Sechsringverbindungen **5** kristallisieren, sind im festen Zustand luftstabil und zumeist schwerlöslich. Ihre IR-Spektren (Tab. 3) sind, abgesehen von lösungsmittelbedingten Veränderungen, denen der disubstituierten Komplexe **2** und vergleichbaren Verbindungen sehr ähnlich. Sie belegen bei oktaedrisch koordinierten Metallatomen die *cis*-Anordnung der Brückenliganden. Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 3) der phosphorhaltigen Sechsringe sind komplex und stellen Multipletts recht verschiedener Auflösung dar, deren Schwerpunkte in der Tabelle angegeben sind. Die arsenhaltigen Sechsringe sollten wegen ihrer Sesselform²⁾ zwei AsCH₃-Signale zeigen. Dies ist jedoch nur für **5 j** der Fall. Bei **5 g–i** machen offenbar die nachgewiesenen²⁾ raschen Umklappvorgänge alle Methylgruppen äquivalent. Die Konstitution, die aufgrund einer Strukturanalyse²⁾ für alle Sechsringkomplexe zu erwarten war, wurde zusätzlich durch ein FD-Massenspektrum von **5 d** belegt.

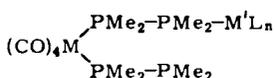
Tab. 3. IR (cm⁻¹)- und NMR (ppm, int. TMS, ext. H₃PO₄)-Daten der Komplexe **5**

	ν(CO) bzw. ν(NO) ^{a)}				δ(EMe ₂) ^{b)}		δ(³¹ P) ^{d)}
5 a	1997 m	1911 st	1902 st	1886 m	1.10 ^{c)}		- 0.7
b	2012 m	1921 st	1912 st	1890 m	1.07 ^{c)}		- 19.8
c	2006 m	1914 st	1906 st	1887 m	1.20 ^{c)}		- 44.7
d	2020 st	1963 st	1929 m		1.50 ^{c)} 1.17 ^{c)}		-
e	1956 st	1716 m			1.20 ^{c)} 0.95 ^{c)}		-
f	1999 st	1947 st			1.02 ^{c)}		- 22.6
g	1999 m	1913 st	1904 st	1885 m	1.63		
h	2008 m	1920 st	1913 st	1890 m	1.62		
i	2007 m	1915 st	1908 st	1886 m	1.65		
j	2024 st	1955 m	1925 m		1.85 1.81		

a) **5 e** und **f** in Cyclohexan, sonst THF. – b) **5 a–f** in Benzol, **5 g–j** in Methylenechlorid. – c) Multiplett, vgl. Text. – d) In THF, für **5 d** und **e** kein Signal zu beobachten¹³⁾.

Heterodinucleare Sechsringkomplexe

Von den vielen Möglichkeiten zur Konstruktion der Sechsringe mit verschiedenen Metallatomen untersuchten wir am ausführlichsten die schrittweise Umsetzung der Chelatliganden **2** mit Metallcarbonylen L_nM(CO)₂, die zwei substituierbare CO-Liganden besitzen. Hierbei sollten als Zwischenstufen Zweikernkomplexe des Typs **8** auftreten, die auch beobachtet wurden: die Verbindungen **8 a–h** mit genügend inerten Baueinheiten M'L_n konnten isoliert werden. Es sind zumeist niedrig schmelzende, luftempfindliche Feststoffe. In ihren Spektren sind sie den entsprechenden Ausgangskomplexen **2** ähnlich. Die ¹H-NMR-Spektren zeigen schwer interpretierbare Multipletts im Bereich von 0.6–1.6 ppm. Die IR-Spektren (Tab. 4) weisen die Verbindungen wieder mit Ausnahme der (CO)₄Mo-Komplexe als *cis-trans*-Isomerengemische aus. Die Aufnahme von ³¹P-NMR-Spektren wurde durch die Weiterreaktion der Komplexe während der zeitaufwendigen Messung erschwert, lieferte jedoch für die in Tab. 5 angegebenen Fälle das erwartete Spektrenmuster für vier verschiedene Phosphoratome.



	M	M'L _n		M	M'L _n
8a	Cr	Fe(NO) ₂ CO	8e	Mo	Fe(NO) ₂ CO
b	Cr	Co(CO) ₂ NO	f	Mo	Co(CO) ₂ NO
c	Mo	Cr(CO) ₅	g	W	Fe(NO) ₂ CO
d	Mo	W(CO) ₅	h	W	Co(CO) ₂ NO

Tab. 4. IR-Daten der Komplexe **8** (Cyclohexan, cm⁻¹)

		M(CO) ₄ -Gruppe			M'L _n -Gruppe		
8a	<i>cis</i>	2001 s	1916 s	1908 Sch	2009 st	1773 st	1733 st
	<i>trans</i>	1904 sst					
b	<i>cis</i>	2002 s	1917 s	1902 Sch	2030 st	1980 st	1758 st
	<i>trans</i>	1892 sst					
c	<i>cis</i>	2024 m	1926 st	1907 sst	2066 m	1952 st	1943 sst ^{a)}
d	<i>cis</i>	2019 m	1927 st	1909 sst	2068 m	1953 st	1945 sst ^{b)}
e	<i>cis</i>	2024 m	1934 st	1915 sst	2012 st	1767 st	1726 st
f	<i>cis</i>	2023 st	1925 st	1906 sst	2041 st	1980 st	1759 st
g	<i>cis</i>	2021 m	1919 st	1902 Sch	2013 st	1763 st	1724 st
	<i>trans</i>	1894 sst					
h	<i>cis</i>	2012 m	1921 st	1903 Sch	2032 m	1982 st	1758 st
	<i>trans</i>	1899 sst					

^{a)} Außerdem 1937 sst. – ^{b)} Außerdem 1940 sst.

Tab. 5. ³¹P-NMR-Daten ausgewählter Komplexe **8**
(L_nM'–P¹Me₂–P²Me₂–M(CO)₄–P³Me₂–P⁴Me₂) (ppm, gegen ext. H₃PO₄, Hz, in THF,
z. T. Feinstruktur durch weitere P-P-Kopplung)

	M	M'L _n	δ(P ¹)	δ(P ²)	J(P ¹ P ²)	δ(P ³)	δ(P ⁴)	J(P ³ P ⁴)
8c	Mo	Cr(CO) ₅	29.9	5.0	129	-0.7	-42.1	228
d	Mo	W(CO) ₅	-14.3	4.8	126	-27.6	-48.4	233
g	W	Fe(NO) ₂ CO	28.3	-15.3	119	-37.9	-50.3	178
h	W	Co(CO) ₂ NO	-	-18.1	143	-37.7	-49.0	185

Bei erhöhten Temperaturen wurde aus den Reaktionsgemischen bzw. den Verbindungen **8** weiteres CO freigesetzt, und es bildeten sich in sehr verschiedenen Ausbeuten (s. u.) die Hetero-Sechsringkomplexe **9**. Dieser Syntheseweg war sinnvoll für **9c–f** und **9h–o**. Bei **9a, b** und **g** resultierten Trennprobleme durch Verunreinigung mit den homodinuclearen Verbindungen **5a, b** und **c**. In diesen Fällen war es besser, die bifunktionellen Lewis-Basen **2a–c** mit den bifunktionellen Metallcarbonyl-Derivaten (CO)₄M·Norbornadien umzusetzen, da bei den niedrigeren Reaktionstemperaturen weniger Nebenprodukte entstanden. Auf dem gleichen Weg waren auch die Me₂P–AsMe₂-

haltigen Sechsringe **9q** – **s** aus den Lewis-Basen **2g** – **i** zugänglich. Einen weiteren Weg zu den Sechsringkomplexen stellt schließlich die Synthese von **9p** dar. Hierzu wurden nacheinander $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, P_2Me_4 , $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und P_2Me_4 miteinander umgesetzt, der Ring also „im Kreis herum“ konstruiert.

Tab. 6. IR-Daten der Komplexe **9** (cm^{-1} , **9a** – **c**, **g**, **h**, **l**, **q** – **s** in THF, sonst in Cyclohexan)

	L_nM -Einheit				$M'L_n$ -Einheit		
9a	2009 st	1915 sst	1895 st		2021 m	1915 sst	1895 st
b	2006 st	1907 sst	1890 st		2019 m	1914 sst	1907 st
c	2011 m	1904 sst	1890 sst		2029 m	1956 st	1922 st
d	2023 m	1932 st	1912 sst		1734 st	1690 st	
e	2004 m	1919 st	1901 sst	1897 sst	1959 st	1723 st	
f	2005 m	1920 st	1903 sst	1898 sst	2005 st	1960 st	
g	2022 m	1915 sst	1895 st		2015 st	1915 sst	1895 st
h	2022 m	1911 sst	1897 st		2034 m	1956 st	1925 st
i	2024 m	1934 st	1917 sst	1913 sst	1728 st	1686 st	
j	2020 m	1929 st	1912 sst	1908 sst	1961 st	1717 st	
k	2028 m	1926 st	1908 sst	1901 st	2014 st	1954 st	
l	2022 m	1905 sst	1892 sst		2032 m	1958 st	1919 st
m	2025 m	1924 st	1903 sst		1729 st	1688 st	
n	2024 m	1923 st	1902 sst		1960 st	1726 st	
o	2024 m	1919 st	1899 sst		2012 st	1955 st	
p	1721 st	1679 st			2009 st	1957 st	
q	2004 m	1925 st	1890 st		2021 m	1925 st	1890 st
r	2023 m	1924 st	1897 st		2012 m	1924 st	1897 st
s	2012 m	1923 st	1894 st		2024 m	1923 st	1894 st

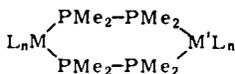
Tab. 7. ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **9** (in THF, ppm, ext. H_3PO_4)

	$\delta(\text{M} - \text{P})$	$\delta(\text{M}' - \text{P})$	J		$\delta(\text{M} - \text{P})$	$\delta(\text{M}' - \text{P})$	J
9a	-0.9	-19.2	221	9k	-27.9	-16.3	214
b	-1.2	-45.4	204	l	-38.4	-8.9	180
c	6.8	-11.0	190	m	-44.1	14.8	173
d	-4.1	13.3	197	n	-45.6	-	165
e	-3.5	-	170	o	-49.7	-17.0	221
f	-6.4	-21.0	207	p	10.0	-17.2	216
g	-18.4	-45.6	209	q	-7.7	-	-
h	-11.3	-11.3	-	r	-27.9	-	-
i	-19.7	13.7	177	s ^{a)}	-	-	-
j	-21.8	-	185				

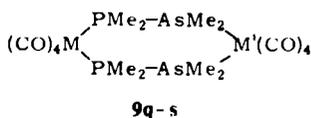
^{a)} Zersetzung während der Messung.

Die Komplexe **9** sind mäßig löslich und mit Ausnahme von **9i**, **j** und **s** thermisch und oxidativ recht stabil. Ihren Konstitutionsbeweis lieferten die Massenspektren von **9e**, **p** und **q**, die das Molekül-Ion und das typische CO-Abspaltungsmuster zeigen. In den IR-Spektren (Tab. 6) sind die einzelnen Baugruppen L_nM und $M'L_n$ sehr gut auszumachen, und Überlagerungen der Banden treten nur in den Fällen ein, wo das Molekül zwei $\text{M}(\text{CO})_4$ -Einheiten enthält. Die ^1H -NMR-Spektren bestehen wieder aus komplizierten Multipletts im Bereich von 0.8 – 1.4 ppm, die nur in einigen Fällen (z. B. **9d** und **e**) täuschend einfach sind und sich einer detaillierten Analyse entziehen. Informativer

und wichtig zur analytischen Charakterisierung waren die ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 7). Sie zeigen für **9a**–**p** das AA'BB'-Spinsystem, das nicht in allen Fällen aufgelöst ist¹³⁾ und deshalb für die Tabelle wie ein AB-System ausgewertet wurde. Für einen Fall, nämlich **9o**, wurde eine Computer-Analyse durchgeführt, die die Werte $J_{\text{AB}} = 193$, $J_{\text{AB}'} = -26$, $J_{\text{AA}'} = -22$, $J_{\text{BB}'} = -7$ Hz ergab. Auffällig ist die gute Konsistenz der Signallagen der jeweils an eine ML_n -Einheit gebundenen P-Atome, die ein gutes Merkmal zur Identifizierung weiterer Ringsysteme dieser Art zu sein verspricht.



	L_nM	$\text{M}'\text{L}_n$		L_nM	$\text{M}'\text{L}_n$		L_nM	$\text{M}'\text{L}_n$
9a	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	$\text{Mo}(\text{CO})_4$	9g	$(\text{CO})_4\text{Mo}$	$\text{W}(\text{CO})_4$	9l	$(\text{CO})_4\text{W}$	$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$
b	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	$\text{W}(\text{CO})_4$	h	$(\text{CO})_4\text{Mo}$	$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$	m	$(\text{CO})_4\text{W}$	$\text{Fe}(\text{NO})_2$
c	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	$\text{Mn}(\text{CO})_3\text{Br}$	i	$(\text{CO})_4\text{Mo}$	$\text{Fe}(\text{NO})_2$	n	$(\text{CO})_4\text{W}$	$\text{Co}(\text{CO})\text{NO}$
d	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	$\text{Fe}(\text{NO})_2$	j	$(\text{CO})_4\text{Mo}$	$\text{Co}(\text{CO})\text{NO}$	o	$(\text{CO})_4\text{W}$	$\text{Ni}(\text{CO})_2$
e	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	$\text{Co}(\text{CO})\text{NO}$	k	$(\text{CO})_4\text{Mo}$	$\text{Ni}(\text{CO})_2$	p	$(\text{NO})_2\text{Fe}$	$\text{Ni}(\text{CO})_2$
f	$(\text{CO})_4\text{Cr}$	$\text{Ni}(\text{CO})_2$						



	M	M'
9q	Cr	Mo
r	Mo	W
s	W	Mo

Wie schon erwähnt, waren die Komplexe **8** bzw. **9** nicht die einzigen Produkte der beschriebenen Reaktionen. Sie wurden in fast allen Fällen von anderen Verbindungen begleitet, die z. T. in höheren Ausbeuten als die gewünschten Komplexe anfielen. Dies waren einerseits Zweikernkomplexe des Typs $\text{L}_n\text{M}-\text{PMe}_2-\text{PMe}_2-\text{M}'\text{L}_n$ oder die homodinuclearen Sechsringskomplexe **5**, deren Entstehung auf der bei hohen Reaktions-temperaturen deutlich werdenden Labilität und Austauschbarkeit von Liganden beruht. Andererseits ermöglichte die Bifunktionalität der Reaktionspartner stets die Bildung oligomerer anstelle zweikerniger Komplexe. Dies trat in den in Tab. 8 angegebenen Fällen merklich ein. Die sehr schwerlöslichen Oligomeren fielen als Pulver an, deren IR-Spektren erkennen ließen, daß sie dieselben Baugruppen wie die in Konkurrenz zu ihnen entstehenden Sechsringe enthalten. Sie sind wahrscheinlich keine einheitlichen Verbindungen. Ihre mit **10a**–**i** angegebenen Zusammensetzungen wurden aus den Analysendaten erschlossen und müssen als Näherungswerte angesehen werden. Es scheint so zu sein, daß in Zwischenprodukten wie **8** nur *cis*-Konfiguration an den $\text{M}(\text{CO})_4$ -Baueinheiten die Sechsringbildung begünstigt. Die relativen Mengen der *cis*- und *trans*-Isomeren und das Ausmaß der *cis-trans*-Isomerisierung im Reaktionsverlauf entscheiden dann über die Ausbeuten der alternativen Reaktionsprodukte. So trat mit den $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Ausgangskomplexen des Typs **2**, die ausschließlich *cis*-konfiguriert vorliegen, praktisch keine Oligomerenbildung ein, während diese bei den nicht isomerenreinen $\text{Cr}(\text{CO})_4$ - und $\text{W}(\text{CO})_4$ -Ausgangskomplexen die Regel war.

Tab. 8. Oligomere Nebenprodukte **10** bei der Synthese der Sechsringkomplexe **9**

	Ungefähre Zusammensetzung	Bei Synthese von
10 a	$P_2Me_4 - W(CO)_4 - P_2Me_4[Cr(CO)_4 - P_2Me_4 - W(CO)_4 - P_2Me_4]_4$	9 b
b	$P_2Me_4 - Cr(CO)_4 - P_2Me_4 - Mn(CO)_3Br - P_2Me_4 - Cr(CO)_4 - P_2Me_4 - Mn(CO)_4Br$	9 c
c	$(CO)_2Ni[P_2Me_4 - Cr(CO)_4 - P_2Me_4 - Ni(CO)_3]_2$	9 f
d	$P_2Me_4 - Mo(CO)_4 - P_2Me_4 - Mn(CO)_3Br - P_2Me_4 - Mo(CO)_4 - P_2Me_4 - Mn(CO)_4Br$	9 h
e	$P_2Me_4 - W(CO)_4 - P_2Me_4 - Mn(CO)_3Br - P_2Me_4 - W(CO)_4 - P_2Me_4 - Mn(CO)_4Br$	9 i
f	$(CO)_2Ni[P_2Me_4 - W(CO)_4 - P_2Me_4 - Ni(CO)_3]_2$	9 o
g	$Fe(CO)(NO)_2 - P_2Me_4 - Ni(CO)_2 - P_2Me_4 - Fe(NO)_2 - P_2Me_4 - Ni(CO)_3$	9 p
h	$P_2Me_4 - W(CO)_4 - P_2Me_4[Mo(CO)_4 - P_2Me_4 - W(CO)_4 - P_2Me_4]_3$	9 g
i	$AsMe_2PMe_2 - Cr(CO)_4 - P_2Me_4 - P_2Me_4AsMe_2[Mo(CO)_4 - AsMe_2PMe_2 - Cr(CO)_4 - P_2Me_4]_2$	9 q

Die insgesamt 29 isolierten Sechsringkomplexe **5** und **9** bestätigen die in der Einleitung ausgesprochene Ansicht, daß die bei den Metallcarbonyl-Komplexen gegebenen Aufbaumöglichkeiten leicht für diese Verbindungen auszunutzen sind. Es konnten oktaedrisch und tetraedrisch koordinierte Carbonylmetall-Baugruppen untereinander und miteinander kombiniert werden. Dazu ist zu erwarten, daß weitere Organometall-Einheiten und weitere Hauptgruppenelement-Bausteine in Sechsringe einzubauen sind. Auch von den Oligomeren, deren Zusammensetzung und Synthese hier nicht kontrollierbar waren, ist anzunehmen, daß sie bei geeigneten Darstellungsverfahren als Mitglieder der wachsenden Gruppe metallorganischer Polymerer mit anisotropen physikalischen Eigenschaften¹⁷⁾ in Frage kommen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für die Massenspektren und Herrn Dipl.-Chem. H. Beurich für die ³¹P-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken und die Meßgeräte waren wie zuvor beschrieben¹⁸⁾. Die Ausgangskomplexe und Liganden wurden gekauft bzw. nach gängigen Literaturvorschriften dargestellt.

Darstellung der neuen Komplexe 1: Die eingesetzten Mengen der Reaktanden, die Reaktionsbedingungen und die Ausbeuten sind in Tab. 9 aufgeführt. Tab. 10 enthält die Charakterisierung der neuen Verbindungen. Die großen Buchstaben in Tab. 9 stehen für die verschiedenen Synthesvarianten:

A: Die Carbonylkomplexe wurden in einer Bestrahlungsapparatur in THF aufgelöst. Zur guten Durchmischung während der photochemischen Reaktion wurde kräftig gerührt. Bei **1j** wurde im Verlauf der Reaktion zweimal Stickstoff für 2 min durchgeblasen und so das gebildete Kohlenmonoxid verdrängt. Nachdem die CO-Entwicklung zum Stillstand gekommen war, wurde die Reaktionslösung zu dem Liganden ohne Lösungsmittel getropft. Die Umsetzung der THF-Komplexe

Tab. 9. Darstellung der neuen Komplexe 1

Komplex	Ausgangs- verbindung	g	mmol	Reagens	g	mmol	Lösungs- mittel	ml	Reaktions- Temp. (°C)	Zeit (h)	Vari- ante	Ausb. g	%
1d	CpMn(CO) ₃	3.07	15.00	Me ₂ PPMe ₂	2.20	18.00	THF	200	12-25	2	A	1.77	55
1f	BrMn(CO) ₃	2.45	8.95	Me ₂ PPMe ₂	1.33	10.90	Benzol	50	12	15	B	2.70	82
1g	(NO)Co(CO) ₃	0.52	3.00	Me ₂ PPMe ₂	0.49	4.00	Petrol- ether	40 ^{a)}	12	0.75	B	0.60	75
1h ^{b)}	Ni(CO) ₄	0.34	2.00	Me ₂ PPMe ₂	0.32	2.55	Petrol- ether	40	0	0.5	B	—	—
1i ^{c)}	Cr(CO) ₆	6.60	30.00	Me ₂ AsAsMe ₂	3.78	18.00	THF	200	12-25	4.5	A	3.47	29
1j	Mo(CO) ₆	7.95	30.00	Me ₂ AsAsMe ₂	2.52	12.00	THF	200	12-25	8	A	3.68	28
1k ^{c)}	W(CO) ₆	7.00	20.00	Me ₂ AsAsMe ₂	5.04	24.00	THF	200	25	4.5	A	5.71	54
1m	BrMn(CO) ₃	1.60	6.00	Me ₂ AsAsMe ₂	1.26	6.00	Benzol	30	25	3	B	2.60	94
1n	(NO) ₂ Fe(CO) ₂	0.51	3.00	Me ₂ AsAsMe ₂	0.84	4.00	Petrol- ether	40	25	6	B	0.70	66
1o	(NO)Co(CO) ₃	0.51	2.98	Me ₂ AsAsMe ₂	0.61	2.90	Xylol	20	130-140	4	B	—	—

a) Ausgangsverbindung und Reagens jeweils in 20 ml Petrolether gelöst. — b) Nicht isolierbar. — c) Vgl. Lit.¹¹⁾. — d) Nur spektroskopisch charakterisiert.

Tab. 10. Charakterisierung der neuen Komplexe I

Name	Farbe Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Ber. Gef.	Summe	Analyse
Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- (tetramethyldiphosphan)mangan (1d)	rötlich gelb Öl	$C_{11}H_{17}MnO_2P_2$ (298.1)	Ber. Gef.	C 44.31 C 45.68	H 5.75 H 5.65
Bromotetracarbonyl(tetramethyl- diphosphan)mangan (1f)	blutrot Öl	$C_8H_{12}BrMnO_4P_2$ (369.0)	Ber. Gef.	C 26.04 C 26.44	H 3.28 H 3.77
Dicarbonylnitrosyl(tetramethyl- diphosphan)cobalt (1g)	dunkelrot Öl	$C_6H_{12}CoNO_3P_2$ (267.1)	Ber. Gef.	C 26.97 C 26.03	H 4.53 H 4.23
Tricarbonyl(tetramethyl-di- phosphan)nickel (1h)	farblos Öl	$C_7H_{12}NiO_3P_2$ (264.8)	a)		N 5.25 N 5.49
Pentacarbonyl(tetramethyl-di- arsan)chrom (1i)	gelb Öl	$C_9H_{12}As_2CrO_5$ (402.0)	Ber. Gef.	C 26.89 C 26.98	H 3.01 H 3.08
Pentacarbonyl(tetramethyl-di- arsan)molybdän (1j)	gelb Öl	$C_9H_{12}As_2MoO_5$ (446.0)	Ber. Gef.	C 24.24 C 24.58	H 2.71 H 2.40
Pentacarbonyl(tetramethyl-di- arsan)wolfram (1k)	gelbgrün -17	$C_9H_{12}As_2O_3W$ (533.9)	Ber. Gef.	C 20.25 C 20.64	H 2.27 H 2.30
Bromotetracarbonyl(tetramethyl- diarsan)mangan (1m)	blutrot Öl	$C_8H_{12}As_2BrMnO_4$ (456.9)	Ber. Gef.	C 21.03 C 21.33	H 2.65 H 2.63
Carbonyldinitrosyl(tetramethyl- diarsan)eisen (1n)	dunkelrot Öl	$C_3H_{12}As_2FeN_2O_3$ (353.9)	Ber. Gef.	C 16.97 C 17.88	H 3.42 H 3.66
Dicarbonylnitrosyl(tetramethyl- diarsan)cobalt (1o)	dunkelrot Öl	$C_6H_{12}As_2CoNO_3$ (354.9)	a)		N 7.92 N 7.47

a) Nicht analysenrein erhalten.

mit P_2Me_4 oder As_2Me_4 verlief sehr schnell. Nach 30 min konnte das Lösungsmittel i. Vak. entfernt werden. Zur Extraktion der Produkte wurde der Rückstand in 30 ml Petrolether (60–70°C) 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend filtrierte man ab. Der Petrolether wurde i. Vak. entfernt und das ölige Produkt nach 12–16 h i. Hochvak. sauber erhalten.

B: Der Ausgangskomplex wurde im Lösungsmittel direkt mit dem Liganden umgesetzt. Nur bei **1 g** und **n** wurde eine Lösung des jeweiligen Carbonylkomplexes langsam zum Liganden im gleichen Lösungsmittel getropft. Das Lösungsmittel wurde nach Filtrieren in den meisten Fällen bei Wasserkühlung im Stickstoffstrom verblasen (**1 f, g, h, n**). Die stabilere Verbindung **1 m** wurde i. Hochvak. vom Lösungsmittel befreit. **1 o** wurde nur als Zwischenstufe bei der Entstehung von **7 b** (s. u.) spektroskopisch charakterisiert.

Darstellung der Komplexe 2 aus E_2Me_4 : Alle wichtigen Einzelheiten über die Reaktionsführung enthält Tab. 11. Die Charakterisierung der neuen Komplexe folgt in Tab. 12. Die Buchstaben A und B skizzieren Isolierung und Reinigung der Produkte.

A: Nach beendeter Reaktion wurde von Schwerlöslichem abfiltriert, und aus dem Filtrat wurden durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. die Rohprodukte **2** gewonnen. Letztere waren nach 12 h i. Hochvak. von allen Verunreinigungen befreit.

Aus den schwerlöslichen Niederschlägen bei den Synthesen von **2 b** und **c** wurden durch Extraktion mit 10 ml heißem THF, folgender Chromatographie des Extraktes (10-cm-Kieselgelsäule; Laufmittel Benzol/THF (1:1)), nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und nach weiteren 12 h i. Hochvak. 0.09 g (4%) **5 b** bzw. 0.18 g (10%) **5 c** isoliert. Reinigung und Charakterisierung der schwerlöslichen Oligomeren **3 b** und **c** folgen zusammen mit **3 a** weiter unten.

B: Die schwerlöslichen Sechsringkomplexe **5 g–i** wurden abfiltriert, mit je 2×5 ml heißem THF, Benzol und Petrolether (60–70°C) gewaschen und 12 h i. Hochvak. getrocknet (Ausbeuten: 0.23 g (13%) **5 g**; 0.30 g (7%) **5 h**; 0.08 g (5%) **5 i**).

Aus dem jeweiligen Filtrat wurde das ölige Produkt durch Verblasen des Lösungsmittels im Stickstoffstrom erhalten.

cis-Tetracarbonylbis(dimethylphosphan)chrom (4a): In 10 ml Benzol wurden 3.84 g (15.0 mmol) $C_7H_8Cr(CO)_4$ (C_7H_8 = Norbornadien) und 2.59 g (40.0 mmol) Me_2PH bei 75–80°C 3 h im Bombenrohr erhitzt. Anschließend wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt löste sich in 15 ml warmem Petrolether (30–50°C). Nach 6 h bei –30°C wurden die hellgelben Kristalle abfiltriert und i. Hochvak. getrocknet: Ausb. 3.03 g (70%), Schmp. 56°C. – IR (Cyclohexan): 2012 m, 1924 st, 1902 sst cm^{-1} . – 1H -NMR (CS_2): CH_3 δ = 1.50, H 4.48, J_{P-CH_3} = 5.4, J_{HH} = 6.4, J_{PH} = 321 Hz. – ^{31}P -NMR: δ = –13.4.

$C_8H_{14}CrO_4P_2$ (288.1) Ber. C 33.35 H 4.90 Gef. C 33.47 H 5.09

cis-Tetracarbonylbis(dimethylarsan)molybdän (4c): Unter Rühren wurden 1.50 g (5.0 mmol) $C_7H_8Mo(CO)_4$ mit 1.59 g (15.0 mmol) Me_2AsH in 50 ml Petrolether (60–70°C) bei 0°C umgesetzt. Nach 2.5 h wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 12 ml Benzol/Petrolether (1:5) gelöst und bei –78°C das Rohprodukt ausgefällt. Die überstehende Lösung wurde in der Kälte abpipettiert und der bei Raumtemp. ölige Rückstand i. Vak. getrocknet: 1.80 g (86%) braunes **4 c** vom Schmp. 13°C. – IR (Cyclohexan): 2025 m, 1929 st, 1918 st, 1903 st cm^{-1} . – 1H -NMR (Benzol): CH_3 δ = 0.90, H 2.87, J_{HH} = 6.0 Hz.

$C_8H_{14}As_2MoO_4$ (420.0) Ber. C 22.88 H 3.36 Gef. C 23.60 H 3.55

Komplexe 2 des Liganden $Me_2P-AsMe_2$: Die Charakterisierung dieser Komplexe findet sich in Tab. 12.

Tab. 11. Darstellung der Komplexe 2 aus E_2Me_4 ($C_7H_8 =$ Norbornadien)

Komplex	Ausgangs- verbindung	g	mmol	Reagens	g	mmol	Petrol- ether ml	Reaktions- Temp. (°C)	Zeit (h)	Vari- ante	Ausb. g	%
2a	$C_7H_8Cr(CO)_4$	1.05	4.10	Me_2PPMe_2	1.01	8.30	80	80	1	A	1.33	80
2b	$C_7H_8Mo(CO)_4$	1.80	6.00	Me_2PPMe_2	1.83	15.00	75	-20 - 25	4.5	A	1.30	48
2c	$C_7H_8W(CO)_4$	1.50	3.87	Me_2PPMe_2	1.22	10.00	80	80	1	A	1.02	49
2d	$C_7H_8Cr(CO)_4$	0.77	3.00	$Me_2AsAsMe_2$	1.30	6.20	50	60 - 70	1	B	0.78	45
2e	$C_7H_8Mo(CO)_4$	1.80	6.00	$Me_2AsAsMe_2$	3.15	15.00	75	0 - 25	6	B	1.18	32
2f	$C_7H_8W(CO)_4$	0.75	1.93	$Me_2AsAsMe_2$	0.84	4.00	50	60 - 70	1	B	0.57	41

Tab. 12. Charakterisierung der Komplexe 2

Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
Tetracarbonylbis(tetramethyldi- phosphan)chrom (2a)	hellgelb	45	$C_{17}H_{24}CrO_4P_4$ (408.2)	Ber. C 35.31 H 5.93 Gef. C 35.23 H 5.84
Tetracarbonylbis(tetramethyldi- phosphan)molybdän (2b)	gelb	31	$C_{12}H_{24}MoO_4P_4$ (452.2)	Ber. C 31.88 H 5.35 Gef. C 32.40 H 5.43
Tetracarbonylbis(tetramethyldi- phosphan)wolfram (2c)	gelb	18	$C_{12}H_{24}O_4P_4W$ (540.1)	Ber. C 26.69 H 4.48 Gef. C 26.45 H 4.50
Tetracarbonylbis(tetramethyldi- arsan)chrom (2d)	orange gelb	19	$C_{12}H_{24}As_2CrO_4$ (584.0)	Ber. C 24.68 H 4.14 Gef. C 26.67 H 4.47
Tetracarbonylbis(tetramethyldi- arsan)molybdän (2e)	gelb	Öl	$C_{12}H_{24}As_2MoO_4$ (628.0)	Ber. C 22.95 H 3.85 Gef. C 24.67 H 3.66
Tetracarbonylbis(tetramethyldi- arsan)wolfram (2f)	gelb	-15	$C_{12}H_{24}As_2O_4W$ (715.9)	Ber. C 20.18 H 3.38 Gef. C 25.12 H 3.89
Tetracarbonylbis(dimethyl- arsino)dimethylphosphan- <i>P</i>]chrom (2g)	gelbbraun	Öl	$C_{12}H_{24}As_2CrO_4P_2$ (496.1)	Ber. C 29.05 H 4.88 Gef. C 28.98 H 4.84
Tetracarbonylbis(dimethylarsino)di- methylphosphan- <i>P</i>]molybdän (2h)	braun	Öl	$C_{12}H_{24}As_2MoO_4P_2$ (540.1)	Ber. C 26.69 H 4.48 Gef. C 27.19 H 4.54
Tetracarbonylbis(dimethylarsino)di- methylphosphan- <i>As</i>]molybdän (2i)	orangerot	Öl	$C_{12}H_{24}As_2MoO_4P_2$ (540.1)	Ber. C 26.69 H 4.48 Gef. C 28.61 H 4.75

2g: In 20 ml Diethylether wurden 1.29 g (4.48 mmol) **4a** gelöst. Bei -25°C wurden innerhalb von 15 min 9.0 mmol LiCH_3 in Ether zugetropft. Nach Erwärmen auf 0°C wurde erneut auf -25°C gekühlt, und 1.26 g (8.96 mmol) Me_2AsCl in 20 ml Ether wurden zugetropft. Es wurde auf Raumtemp. erwärmt, filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$) behandelt. Die unlöslichen Bestandteile wurden wiederum abfiltriert, die Lösung wurde i. Vak. eingengt und der ölige Rückstand in 12 ml Benzol/Petrolether (1:5) gelöst. Das Produkt wurde bei -78°C ausgefroren und nach Abpipettieren der überstehenden Lösung zweimal mit 2 ml Petrolether ($30-50^{\circ}\text{C}$) in der Kälte gewaschen. Nach 10 h i. Hochvak. wurden 1.50 g (68%) **2g** als gelbbraunes Öl isoliert.

2h: Wie **2g** aus 1.03 g (3.10 mmol) **4b**, 0.15 g (6.5 mmol) CH_3Li in 25 ml Ether und 0.91 g (6.50 mmol) Me_2AsCl . Nach Trocknen i. Hochvak. Ausb. 1.12 g (67%) als braunes Öl.

2i: Wie **2g** aus 1.35 g (3.20 mmol) **4c**, 0.15 g (6.5 mmol) CH_3Li in 25 ml Ether und 0.63 g (6.50 mmol) Me_2Pcl . Ausb. 0.73 g (42%) orangefarbenes Öl, das nicht völlig analysenrein war.

Isolierung der Oligomeren 3: Diese Oligomeren fielen bei den Synthesen von **2a**, **b** und **c** (s. dort) als schwerlösliche Produkte an. Sie wurden abfiltriert und zweimal mit 5 ml heißem THF, zweimal mit 5 ml heißem Benzol und zweimal mit 5 ml heißem Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$) gewaschen. Nach 12 h i. Hochvak. verblieben die Verbindungen **3** als Pulver.

3a (entstanden bei der Synthese von **2a**): 0.26 g (19%), gelb, Schmp. 262°C (Zers.). Das IR-Spektrum in KBr läßt Banden der Baueinheiten *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4$ (1998 m, 1927 st, 1899 sst cm^{-1}) und *trans*- $\text{Cr}(\text{CO})_4$ (1859 sst cm^{-1}) erkennen.

$\text{C}_{44}\text{H}_{72}\text{Cr}_5\text{O}_{20}\text{P}_{12}$ (1552.7) Ber. C 34.04 H 4.67 Cr 16.74 Gef. C 33.64 H 5.00 Cr 17.34

3b (entstanden bei der Synthese von **2b**): 0.64 g (30%), hellgelb, Schmp. 217°C (Zers.). Das IR-Spektrum in KBr läßt Banden der Baueinheiten *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4$ (2016 m, 1924 st, 1890 sst cm^{-1}) und *trans*- $\text{Mo}(\text{CO})_4$ (1871 sst cm^{-1}) erkennen.

$\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{P}_8$ (1112.3) Ber. C 30.24 H 4.35 Mo 25.88 Gef. C 30.26 H 4.43 Mo 25.40

3c (entstanden bei der Synthese von **2c**): 0.50 g (28%), gelb, Schmp. 139°C . Das IR-Spektrum in KBr läßt Banden der Baueinheiten *cis*- $\text{W}(\text{CO})_4$ (2010 m, 1903 st, 1884 sst cm^{-1}) und *trans*- $\text{W}(\text{CO})_4$ (1856 sst cm^{-1}) erkennen.

$\text{C}_{60}\text{H}_{96}\text{O}_{28}\text{P}_{16}\text{W}_7$ (3047.9) Ber. C 23.64 H 3.18 W 42.22 Gef. C 23.30 H 3.11 W 41.92

Thermolyse der Komplexe 1: Die Umsetzungen wurden außer bei **1h** und **o** im Einschlußrohr durchgeführt. Die Details aller Thermolysereaktionen enthält Tab. 13, die Charakterisierung der neuen Komplexverbindungen Tab. 14. Die folgenden Großbuchstaben stehen für die Varianten bei der Aufarbeitung:

A: Nach Abbruch der Thermolyse wurde der Inhalt des Reaktionsrohres durch mehrmaliges Waschen mit heißem Benzol extrahiert, die Extrakte wurden vereinigt, filtriert und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde je zweimal mit 3 ml heißem Benzol und Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$) gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

B: Nach Beendigung der Reaktion wurde der schwerlösliche Niederschlag abfiltriert. Aus diesem wurde mit 20 ml heißem THF der Sechsringskomplex **5f** extrahiert und vom unlöslichen, oligomeren $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{P}_2\text{Me}_4]_x$ durch Filtrieren abgetrennt. Anschließend wurde **5f** i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in 4 ml heißer Benzol/Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$)-Lösung (1:3) aufgenommen. Nach Kristallisation bei -30°C wurde **5f** abfiltriert und 12 h i. Hochvak. getrocknet. Das oligomere Produkt $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{P}_2\text{Me}_4]_x$ wurde je zweimal mit 5 ml heißem THF, Benzol und schließlich Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$) gewaschen und 12 h i. Hochvak. getrocknet.

C: Nach Beendigung der Reaktion wurde der Inhalt des Einschlußrohres mit 20 ml heißem Benzol extrahiert, sofort filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde in mög-

lichst wenig heißem Benzol gelöst und zu der heißen Lösung die dreifache Menge Petrolether getropft. Es wurde bei -30°C auskristallisiert und 8 h i. Hochvak. getrocknet.

D: Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Xylol i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde in 4 ml Benzol gelöst und über eine $2\text{ cm} \times 75\text{ cm}$ -Kieselgel-Säule (Laufmittel Benzol/Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$) = 1:1) chromatographiert. Dabei wurden nacheinander **7b** und **1o** eluiert. **7b** wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, aus Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$)/Benzol (3:1) umkristallisiert und 6 h i. Hochvak. getrocknet. **1o** zersetzte sich größtenteils während der Chromatographie und wurde nur spektroskopisch charakterisiert.

Tab. 13. Umsetzungen der Komplexe **1** (B = Benzol, X = Xylol)

Komplex 1 Nr.	g	mmol	Solvens ml	Reaktions-		Va- riante	Produkt	Ausb.	
				Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Zeit (h)			g	%
1a	0.90	2.86	B 4	180	8	A	5a	0.59	72
1b	0.95	2.65	B 4	180	8.5	A	5b	0.69	79
1c	1.35	3.03	B 4	180	8	A	5c	0.47	37
1d	0.83	2.78	B 4	180	6	A	7a ¹⁹⁾	0.11	17
1f	0.80	2.17	B 4	80-90	5	A	5d	0.25	34
1g	0.70	2.62	B 5	135	5	A	5e	0.17	27
1h ^{a)}	0.98	3.69	B 20	12-25	4.5	B	5f ^{b)}	0.12	14
1i	0.70	1.74	B 4	180	5	A	5g	0.13	20
1j	0.89	2.00	B 4	180	6.5	A	5h	0.08	10
1k	0.83	1.55	B 4	170-180	10	A	5i	0.07	9
1l	1.01	2.67	B 3	145	6	C	6a ²⁰⁾	0.22	34
1m	0.88	1.92	B 5	80-90	5	A	5j	0.45	56
1n	0.60	1.70	B 6	140	5	C	6b ¹⁾	0.27	36
1o ^{a)}	1.03	2.90	X 20	130-140	4	D	7b	0.05	3

a) In situ gebildet. - b) Weiteres Produkt: 0.60 g (69%) $[\text{Ni}(\text{CO})_2\text{P}_2\text{Me}_4]_x$.

Isolierung der Zwischenstufen 8: Die Komplexe **2a**, **b** und **c** wurden mit Metallcarbonyl-komplexen umgesetzt. Details bezüglich Darstellung und Charakterisierung enthalten Tab. 15 bzw. 16. Zwei Darstellungsvarianten kamen zur Anwendung:

A: Die Ausgangskomplexe wurden bei Raumtemperatur mit $(\text{NO})_2\text{Fe}(\text{CO})_2$ bzw. $(\text{NO})\text{Co}(\text{CO})_3$ umgesetzt. Nach Beendigung der CO-Abspaltung wurde filtriert. Bei **8a** und **b** wurde dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand zweimal mit 1 ml Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$) gewaschen. **8a** und **b** kristallisierten aus 2 ml Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$) bei -30°C aus. Im Fall der übrigen Komplexe (**8e-h**) wurde das Lösungsmittel im Stickstoffstrom verblasen, und die Produkte wurden wie oben bei -30°C kristallisiert.

B: Zu dem Komplex **2b** wurden THF-Lösungen der Reaktionspartner getropft. Nach Reaktionsende wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig heißem Benzol gelöst. Zur heißen Lösung wurde langsam die dreifache Menge Petrolether ($60-70^{\circ}\text{C}$) getropft. Nach 2 h bei -30°C kristallisierten **8c** bzw. **d** aus.

Darstellung der Sechsringkomplexe 9 (außer 9p): Einzelheiten über die Darstellung und Charakterisierung der Komplexe sind in Tab. 17 und 18 zusammengefaßt. Die folgenden Großbuchstaben kennzeichnen die verschiedenen Methoden der Reaktionsführung und Isolierung:

A: Die Komplexe **8** wurden im Einschlußrohr in Gegenwart einiger ml Lösungsmittel erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden in Benzol aufgenommen und über eine $2\text{ cm} \times 90\text{ cm}$ -Kieselgel-Säule chromatographiert, Laufmittel von Benzol/Petrolether (1:1) über Benzol bis zu

Tab. 14. Charakterisierung der neuen Thermolyseprodukte

Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
Bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(tetracarbonylchrom) (5a)	gelb	278 (Zers.)	$C_{16}H_{24}Cr_2O_8P_4$ (372.3)	Ber. C 33.58 H 4.23 Cr 18.17 Gef. C 32.91 H 4.18 Cr 18.23
Bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(tetracarbonylimolybden) (5b)	ocker	256 (Zers.)	$C_{16}H_{24}Mo_2O_8P_4$ (660.1)	Ber. C 29.11 H 3.67 Mo 29.07 Gef. C 29.40 H 3.77 Mo 29.35
Bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(tetracarbonylwolfram) (5c)	hellgelb	269 (Zers.)	$C_{16}H_{24}O_8P_4W_2$ (836.0)	Ber. C 22.99 H 2.89 W 43.99 Gef. C 22.71 H 3.23 W 44.64
Bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(bromotricarbonylmangan) (5d)	gelborange	185 (Zers.)	$C_{14}H_{24}Br_2Mn_2O_6P_4$ (681.9)	Ber. C 24.66 H 3.55 Br 23.44 Gef. C 25.17 H 3.81 Br 23.15
Bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(carbonylnitrosylcobalt) (5e)	weinrot	259 (Zers.)	$C_{10}H_{24}Co_2N_2O_4P_4$ (478.1)	Ber. C 25.12 H 5.06 N 5.86 Gef. C 24.99 H 5.20 N 5.81
Bis(μ -tetracarbonyldiphosphan)-bis(dicarbonylnickel) (5f)	farblos	198 (Zers.)	$C_{12}H_{24}Ni_2O_4P_4$ (473.6)	Ber. C 30.43 H 5.11 Ni 24.79 Gef. C 30.40 H 5.34 Ni 24.88
Oligo(dicarbonyl(tetramethyldiphosphan)nickel) ^{a)}	farblos	> 200 (Zers.)	$[C_6H_{12}NiO_2P_2]_x$ (236.8 · x)	Ber. C 30.43 H 5.11 Ni 24.79 Gef. C 30.18 H 4.56 Ni 24.26
Bis(μ -tetramethyldiarsan)-bis(tetracarbonylchrom) (5g)	gelb	244 (Zers.)	$C_{16}H_{24}As_4Cr_2O_8$ (748.0)	Ber. C 25.65 H 3.23 Cr 13.90 Gef. C 25.79 H 3.26 Cr 14.24
Bis(μ -tetramethyldiarsan)-bis(tetracarbonylimolybden) (5h)	rötlichgelb	196 (Zers.)	$C_{16}H_{24}As_4Mo_2O_8$ (835.9)	Ber. C 22.99 H 2.89 Mo 22.95 Gef. C 23.00 H 2.81 Mo 22.70
Bis(μ -tetramethyldiarsan)-bis(tetracarbonylwolfram) (5i)	gelb	279 (Zers.)	$C_{16}H_{24}As_4O_8W_2$ (1011.8)	Ber. C 18.99 H 2.39 W 36.34 Gef. C 18.90 H 2.38 W 36.57
Bis(μ -tetramethyldiarsan)-bis(bromotricarbonylmangan) (5j)	gelb	201 (Zers.)	$C_{14}H_{24}As_4Br_2Mn_2O_6$ (885.6)	Ber. C 18.99 H 2.73 Br 18.05 Gef. C 19.62 H 2.79 Br 18.18
μ -Tetramethyldiarsanbis-(dicarbonylnitrosylcobalt) (7b) ^{b,c)}	dunkelbraun	46	$C_8H_{12}As_2Co_2N_2O_6$ (499.1)	Ber. C 19.25 H 2.42 N 5.61 Gef. C 19.28 H 2.73 N 5.87

^{a)} IR-Spektrum (KBr, $\nu(\text{CO})$): $(\text{CO})_2\text{Ni}$ -Baueinheiten: 1980 sst, 1911 sst cm^{-1} ; $(\text{CO})_3\text{Ni}$ -Endgruppen: 2069 s, 1990 Sch cm^{-1} . - ^{b)} IR-Spektrum (Cyclohexan, $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{NO})$): 2034 m, 1987 st, 1766 st cm^{-1} . - ^{c)} ¹H-NMR-Spektrum (Benzol, int. TMS): $\delta(\text{AsMe}_2) = 0.93$.

Tab. 15. Darstellung der Zwischenstufen 8

Komplex	Ausgangs- verbindung g (mmol)	Reagens	g (mmol)	Solvens (mmol)	Reaktions- Temp. (°C)	Zeit (h)	Vari- ante	Ausb. g (%)	
8a	2a	1.72 (3.11)	(NO) ₂ Fe(CO) ₂	0.53 (3.11)	Benzol (40)	25	17	A	1.42 (83)
8b	2a	1.08 (2.64)	(NO)Co(CO) ₃	0.46 (2.66)	Benzol (30)	25	15	A	1.43 (98)
8c	2b	0.86 (1.90)	THFCr(CO) ₅	0.50 (1.90)	THF (80)	25	1	B	1.22 (100)
8d	2b	0.99 (2.19)	THFW(CO) ₅	0.87 (2.19)	THF (85)	25	1	B	1.06 (62)
8e	2b	1.10 (2.43)	(NO) ₂ Fe(CO) ₂	0.42 (2.43)	Petrolether (20)	25	18	A	1.28 (88)
8f	2b	0.71 (1.57)	(NO)Co(CO) ₃	0.27 (1.57)	Benzol (20)	25	5	A	0.93 (99)
8g	2c	0.95 (1.76)	(NO) ₂ Fe(CO) ₂	0.30 (1.76)	Petrolether (40)	25	16	A	0.87 (72)
8h	2c	0.74 (1.37)	(NO)Co(CO) ₃	0.24 (1.37)	Petrolether (25)	25	8	A	0.50 (53)

Benzol/THF (1 : 1). Die auf diese Weise abgetrennten Nebenprodukte, die spektroskopisch charakterisiert wurden, sind in Tab. 17 angegeben. Die erhaltenen Komplexe 9 wurden aus Benzol/Petrolether bei -30°C kristallisiert.

B: Die Reaktionen erforderten das Erhitzen der Komponenten in Lösung. Die dabei auch gebildeten oligomeren Produkte 10 wurden abfiltriert, je zweimal mit 2 ml heißem THF, Benzol und Petrolether gewaschen und 12 h i. Hochvak. getrocknet. Nach Einengen des Filtrats zur Trockne hinterblieben die rohen Komplexe 9, die aus Benzol/Petrolether bei -30°C kristallisiert wurden.

C: Nach der Umsetzung bei mäßiger Temp. wurde filtriert und das Filtrat wie unter B aufgearbeitet.

D: Nach der Umsetzung bei mäßiger Temp. wurde das oligomere Produkt 10 wie unter B erhalten. Das Filtrat mit dem Komplex 9 wurde zur Trockne eingengt und dann über eine 1 cm × 50 cm-Kieselgel-Säule mit Benzol/Petrolether (2 : 1) chromatographiert. Aus dem Eluat wurde der Komplex 9 wie unter B kristallisiert.

E: Nach der Reaktion wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und durch 10 ml heißes THF ersetzt. Danach wurde die Verbindung 10 wie unter B isoliert. Das verbleibende Filtrat wurde mit Benzol/THF über eine 2 cm × 10 cm-Kieselgel-Schicht filtriert und aus dem Eluat der Komplex 9 wie unter B kristallisiert.

F: Es wurde wie unter E, jedoch ohne die Abtrennung einer oligomeren Verbindung, aufgearbeitet.

G: Die Reaktionslösung wurde noch warm filtriert und dann wie unter B aufgearbeitet.

H: Nach Aufarbeitung wie unter G verblieb ein unreiner Komplex 9. Dieser wurde noch einmal 2 h in Heptan/Benzol (2 : 1) im Einschlußrohr auf 120°C erhitzt und dann aus dieser Lösung bei Raumtemp. auskristallisieren gelassen.

Tab. 16. Charakterisierung der Zwischenstufen 8

Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
Tetracarbonyl[carbonyl(dinitrosyl)- μ -(tetramethyldiphosphan)-eisen]-(tetramethyldiphosphan)chrom (8a)	rotbraun	120 (Zers.)	$C_{13}H_{24}CrFeN_2O_7P_4$ (552.1)	Ber. C 28.28 H 4.38 N 5.07 Gef. C 27.93 H 4.38 N 5.59
Tetracarbonyl[dicarbonylnitrosyl- μ -(tetramethyldiphosphan)-cobalt]-(tetramethyldiphosphan)chrom (8b)	rotbraun	150 (Zers.)	$C_{14}H_{24}CoCrNO_7P_4$ (553.2)	Ber. C 30.40 H 4.37 N 2.53 Gef. C 30.27 H 4.71 N 2.13
Tetracarbonyl[pentacarbonyl- μ -(tetramethyldiphosphan)-chrom](tetramethyldiphosphan)molybdän (8c)	hellgelb	133 (Zers.)	$C_{17}H_{24}CrMoO_9P_4$ (644.2)	Ber. C 31.70 H 3.75 Cr 8.07 Gef. C 32.24 H 3.92 Cr 7.67
Pentacarbonyl[tetracarbonyl- μ -(tetramethyldiphosphan)-(tetramethyldiphosphan)molybdän]wolfram (8d)	hellgelb	72	$C_{17}H_{24}MoO_9P_4W$ (776.1)	Ber. C 26.31 H 3.12 Mo 12.36 Gef. C 26.90 H 3.31 Mo 12.84
Tetracarbonyl[carbonyl(dinitrosyl)- μ -(tetramethyldiphosphan)-eisen]-(tetramethyldiphosphan)molybdän (8e)	rotbraun	64	$C_{13}H_{24}FeMoN_2O_7P_4$ (596.0)	Ber. C 26.20 H 4.06 N 4.70 Gef. C 26.14 H 4.27 N 4.65
Tetracarbonyl[dicarbonylnitrosyl- μ -(tetramethyldiphosphan)-cobalt]-(tetramethyldiphosphan)molybdän (8f)	rotorange	47	$C_{14}H_{24}CoMoNO_7P_4$ (597.1)	Ber. C 28.16 H 4.05 N 2.35 Gef. C 28.71 H 4.36 N 1.95
Tetracarbonyl[carbonyl(dinitrosyl)- μ -(tetramethyldiphosphan)-eisen]-(tetramethyldiphosphan)wolfram (8g)	dunkelrot	44	$C_{13}H_{24}FeN_2O_7P_4W$ (683.9)	Ber. C 22.83 H 3.54 N 4.10 Gef. C 22.95 H 3.71 N 3.87
Tetracarbonyl[dicarbonylnitrosyl- μ -(tetramethyldiphosphan)-cobalt]-(tetramethyldiphosphan)wolfram (8h)	orangerot	46	$C_{14}H_{24}CoNO_7P_4W$ (685.0)	Ber. C 24.55 H 3.53 N 2.05 Gef. C 25.07 H 3.90 N 1.55

Tab. 17. Darstellung der Komplexe 9 (außer 9p) (C_7H_8 = Norbornadien)

Komplex	Ausgangsverbindung g	mmol	Reagens	g	mmol	Lösungs- mittel	ml	Temp. (°C)	Zeit (h)	Vari- ante	Ausb. g	%	sonstige Produkte	
9a	2b	0.30	0.66	$C_7H_8Cr(CO)_4$	0.17	0.66	PE/B ^{a)}	40	80	3.5	F	0.17	42	10a: 0.24 g (20%)
9b	2c	0.95	1.76	$C_7H_8Cr(CO)_4$	0.45	1.76	PE/B ^{a)}	60	80	2	E	0.18	15	10b: 0.67 g (47%)
9c	2a	0.94	2.30	$BrMn(CO)_5$	0.63	2.30	Toluol	40	60-80	4	B	0.25	17	$[(CO)_5CrPMe_2]_2$: 0.11 g (9%)
9d	8a	1.29	2.34	—	—	Benzol	5	140	5	A	0.37	30	5a: 0.06 g (5%) $[(NO)_2FePMe_2PMe_2]_2$: 0.11 g (10%) $(CO)_5CrPMe_3$: 0.03 g (4%) $[(CO)_5CrPMe_2]_2$: 0.02 g (1%) $(CO)_5CrPMe_2PMe_2$: $Co(CO)_2NO$: 0.02 g (1%)	
9e	8b	1.63	2.94	—	—	Benzol	4	140	5.5	A	0.43	28	5c: 0.04 g (3%) 10c: 0.18 g (16%) 10h: 0.25 g (20%) 10d: 0.02 g (1%) $[(NO)_2FePMe_2$: $PMe_2]_2$: 0.08 g (7%) 5e: 0.04 g (7%)	
9f	2a	0.89	2.18	$Ni(CO)_4$	0.37	2.18	Benzol	40	12-40	6.5	D	0.10	9	
9g	2c	1.13	2.09	$C_7H_8Mo(CO)_4$	0.63	2.09	PE/B ^{a)}	60	25	4	E	0.32	16	
9h	2b	1.24	2.74	$BrMn(CO)_5$	0.76	2.74	Toluol	40	60-80	1	B	0.97	53	
9i	8e	1.28	2.15	—	—	Benzol	5	130	5	A	0.67	55		
9j	8f	0.69	1.16	—	—	Benzol	5	140	5	A	0.41	62		
9k	2b	1.34	2.96	$Ni(CO)_4$	0.50	2.96	Toluol	40	12-40	5	C	0.82	34	
9l	2c	0.90	1.67	$BrMn(CO)_5$	0.46	1.67	Toluol	40	60-80	4	B	0.74	58	
9m	8g	0.77	1.13	—	—	Benzol	5	140	4	A	0.30	41		
9n	8h	0.40	0.58	—	—	Benzol	5	130	5	A	0.22	58		
9o	2c	0.96	1.78	$Ni(CO)_4$	0.30	1.78	Benzol	40	12-40	4	D	0.22	19	10f: 0.14 g (12%)
9q	2g	1.32	2.66	$C_7H_8Mo(CO)_4$	0.80	2.66	THF/B ^{b)}	40	40	6	G	0.44	24	10i: 0.73 g (43%)
9r	2h	0.80	1.48	$C_7H_8W(CO)_4$	0.57	1.47	Toluol	30	60-80	4.5	H	0.35	28	
9s	2i	0.73	1.35	$C_7H_8W(CO)_4$	0.52	1.35	Toluol	30	70-80	3	H	0.40	35	

a) PE/B = Petrolether/Benzol (3:1). — b) THF/B = THF/Benzol (1:1).

Tab. 18. Charakterisierung der Komplexe 9

Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
Tetracarbonyl(tetracarbonylchrom)-bis-(μ -tetramethyldiphosphan)-molybdän (9a)	hellgelb	258 (Zers.)	$C_{16}H_{24}CrMoO_8P_4$ (616.2)	Ber. C 31.19 H 3.93 Mo 15.57 Gef. C 30.53 H 3.90 Mo 15.67
Tetracarbonyl(tetracarbonylchrom)-bis-(μ -tetramethyldiphosphan)-wolfram (9b)	gelb	277 (Zers.)	$C_{16}H_{24}CrW_2O_8P_4$ (704.1)	Ber. C 27.29 H 3.44 W 26.11 Gef. C 26.94 H 3.53 W 26.23
(Bromotricarbonylmangan)tetracarbonyl-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (9c)	gelb	279 (Zers.)	$C_{15}H_{24}BrCrMnO_7P_4$ (627.1)	Ber. C 28.73 H 3.86 Br 12.74 Gef. C 28.85 H 3.64 Br 12.73
Tetracarbonyl(dinitrosyleisen)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (9d)	hellbraun	241 (Zers.)	$C_{12}H_{24}CrFeN_2O_6P_4$ (524.1)	Ber. C 27.50 H 4.62 N 5.35 Gef. C 27.79 H 4.78 N 4.84
Tetracarbonyl(carbonylnitrosylcobalt)-bis-(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (9e)	orangebraun	223 (Zers.)	$C_{13}H_{24}CoCrNO_6P_4$ (525.2)	Ber. C 29.73 H 4.61 N 2.67 Gef. C 29.17 H 4.68 N 1.99
Tetracarbonyl(dicarbonylnickel)-bis-(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (9f)	hellgelb	186 (Zers.)	$C_{14}H_{24}CrNiO_6P_4$ (522.9)	Ber. C 32.16 H 4.63 Ni 11.23 Gef. C 31.51 H 4.77 Ni 10.83
Tetracarbonyl(tetracarbonylmolybdän)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-wolfram (9g)	ocker	247 (Zers.)	$C_{16}H_{24}MoO_8P_4W$ (748.1)	Ber. C 25.69 H 3.23 Mo 12.83 Gef. C 25.23 H 3.18 Mo 13.16
(Bromotricarbonylmangan)tetracarbonyl-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-molybdän (9h)	gelb	267 (Zers.)	$C_{15}H_{24}BrMnMoO_7P_4$ (671.0)	Ber. C 26.85 H 3.61 Mn 8.19 Gef. C 27.27 H 3.51 Mn 8.07
Tetracarbonyl(dinitrosyleisen)-bis-(μ -tetramethyldiphosphan)-molybdän (9i)	kupferrot (metallisch glänzend)	257 (Zers.)	$C_{12}H_{24}FeMoN_2O_6P_4$ (568.0)	Ber. C 25.37 H 4.26 N 4.93 Gef. C 25.66 H 4.32 N 5.00
Tetracarbonyl(carbonylnitrosylcobalt)-bis-(μ -tetramethyldiphosphan)-molybdän (9j)	orangebraun	236 (Zers.)	$C_{13}H_{24}CoMoNO_6P_4$ (569.1)	Ber. C 27.44 H 4.25 N 2.46 Gef. C 28.13 H 4.17 N 1.99

Tab. 18 (Fortsetzung)

Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
Tetracarbonyl(dicarbonylnickel)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-molybdän (9k)	gelb	184 (Zers.)	$C_{14}H_{24}MoNiO_6P_4$ (550.9)	Ber. C 30.52 H 4.39 Ni 10.66 Gef. C 30.31 H 4.31 Ni 10.74
(Bromotricarbonylmangan)tetracarbonyl-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-wolfram (9l)	gelb	261 (Zers.)	$C_{13}H_{24}BrMnO_7P_4W$ (758.9)	Ber. C 23.74 H 3.19 Br 10.53 Gef. C 24.05 H 3.19 Br 10.63
Tetracarbonyl(dinitrosoeisen)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-wolfram (9m)	weinrot (metallisch glänzend)	264 (Zers.)	$C_{12}H_{24}FeN_2O_6P_4W$ (655.9)	Ber. C 21.97 H 3.69 N 4.27 Gef. C 22.20 H 3.72 N 4.26
Tetracarbonyl(carbonylnitrosylcobalt)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-wolfram (9n)	orange	253 (Zers.)	$C_{11}H_{24}CoNO_6P_4W$ (657.0)	Ber. C 23.77 H 3.68 N 2.13 Gef. C 24.39 H 3.63 N 2.09
Tetracarbonyl(dicarbonylnickel)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-wolfram (9o)	hellgelb	183 (Zers.)	$C_{14}H_{24}NiO_6P_4W$ (654.8)	Ber. C 25.68 H 3.69 Ni 8.97 Gef. C 25.71 H 3.75 Ni 9.34
(Dicarbonylnickel)dinitrosyl-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-eisen (9p)	schwarz	274 (Zers.)	$C_{10}H_{24}FeNiO_4P_4$ (474.8) (osmom. 452)	Ber. C 25.16 H 5.18 N 6.05 Gef. C 25.30 H 5.10 N 5.90
Tetracarbonyl-bis(μ -dimethylarsino)-phosphan- $P \rightarrow Cr, As \rightarrow Mo$]-[tetracarbonylchrom)molybdän (9q)	gelb	238 (Zers.)	$C_{16}H_{24}As_2CrMoO_8P_2$ (704.1) (osmom. 807)	Ber. C 27.29 H 3.44 Mo 13.63 Gef. C 28.06 H 3.32 Mo 13.27
Tetracarbonyl-bis(μ -dimethylarsino)-phosphan- $P \rightarrow Mo, As \rightarrow W$]-[tetracarbonylmolybdän)wolfram (9r)		285 - 287 (Zers.)	$C_{16}H_{24}As_2MoO_8P_2W$ (836.0)	Ber. C 22.99 H 2.89 Mo 11.48 Gef. C 23.44 H 3.09 Mo 11.54
Tetracarbonyl-bis(μ -dimethylarsino)-phosphan- $P \rightarrow W, As \rightarrow Mo$]-[tetracarbonylmolybdän)wolfram (9s)	gelb	253 - 255 (Zers.)	$C_{16}H_{24}As_2MoO_8P_2W$ (836.0)	Ber. C 22.99 H 2.89 Mo 11.48 Gef. C 23.26 H 3.06 Mo 11.02

Tab. 19. IR-Spektren der Oligomeren 10 (KBr, cm^{-1})

Oligo- meres	$\nu(\text{CO})$ bzw. $\nu(\text{NO})$ mit Zuordnungen
10 a	<i>trans</i> -(CO) ₄ W: 1866 sst; <i>cis</i> -(CO) ₄ W: 2019 s 1894 st; <i>trans</i> -(CO) ₄ Cr: 1866 sst; <i>cis</i> -(CO) ₄ Cr: 2005 s 1844 st
b	<i>trans</i> -(CO) ₄ Cr: 1865 sst; <i>mer-trans</i> -Br(CO) ₃ Mn: 2031 s 1944 st 1877 m; Br(CO) ₄ Mn: 2089 s 2031 m 2014 m
c	<i>trans</i> -(CO) ₄ Cr: 1862 sst; (CO) ₂ Ni: 1997 st 1939 st; (CO) ₃ Ni: 2071 s 1977 st
d	<i>trans</i> -(CO) ₄ Mo: 1886 sst; <i>cis</i> -(CO) ₄ Mo: 2019 m 1924 Sch 1906 Sch; <i>mer-trans</i> -Br(CO) ₃ Mn: 2036 s 1950 st 1906 Sch; Br(CO) ₄ Mn: 2092 s 2019 m
e	<i>trans</i> -(CO) ₄ W: 1874 sst; <i>mer-trans</i> -Br(CO) ₃ Mn: 2035 s 1949 st 1900 Sch; Br(CO) ₄ Mn: 2091 s 2035 m 2019 m
f	<i>trans</i> -(CO) ₄ W: 1871 sst; <i>cis</i> -(CO) ₄ W: 2018 m 1910 Sch 1894 Sch; (CO) ₂ Ni: 1997 st 1949 st; (CO) ₃ Ni: 2074 s 1997 st
g	(CO)(NO) ₂ Fe: 2000 st 1754 st 1700 st; (NO) ₂ Fe: 1700 st 1652 st; (CO) ₃ Ni: 2065 s 1987 m; (CO) ₂ Ni: 1987 st 1918 st
h	<i>trans</i> -(CO) ₄ W: 1875 sst; <i>cis</i> -(CO) ₄ W: 2015 m 1904 st; <i>trans</i> -(CO) ₄ Mo: 1875 sst; <i>cis</i> -(CO) ₄ Mo: 2021 m 1904 st
i	<i>trans</i> -(CO) ₄ Mo: 1870 sst; <i>cis</i> -(CO) ₄ Mo: 2019 m 1898 sst; <i>trans</i> -(CO) ₄ Cr: 1870 sst; <i>cis</i> -(CO) ₄ Cr: 2004 m 1898 st

Tab. 20. Charakterisierung der Oligomeren 10

Oligo- meres	Schmp. (°C) Farbe	Summenformel (Molmasse)	Analyse
10 a	272 (Zers.) gelbgrün	C ₇₆ H ₁₂₀ Cr ₄ O ₃₆ P ₂₀ W ₅ (3304.5)	Ber. C 27.12 H 3.60 Cr 6.29 Gef. C 26.93 H 3.34 Cr 6.80
b	249 (Zers.) gelb	C ₃₁ H ₄₈ Br ₇ Cr ₂ Mn ₂ O ₁₅ P ₈ (1288.2)	Ber. C 29.04 H 3.77 Br 12.46 Gef. C 29.14 H 3.66 Br 12.96
c	266 (Zers.) gelb	C ₃₂ H ₄₈ Cr ₂ Ni ₃ O ₁₆ P ₈ (1216.6)	Ber. C 31.59 H 3.98 Ni 14.48 Gef. C 30.46 H 4.15 Ni 13.94
d	158 (Zers.) hellgelb	C ₃₁ H ₄₈ Br ₂ Mn ₂ Mo ₂ O ₁₅ P ₈ (1370.1)	Ber. C 27.18 H 3.53 Br 11.66 Gef. C 27.93 H 3.72 Br 12.10
e	299 (Zers.) orange gelb	C ₃₁ H ₄₈ Br ₂ Mn ₂ O ₁₅ P ₈ W ₂ (1545.9)	Ber. C 24.09 H 3.13 Br 10.34 Gef. C 24.46 H 3.16 Br 10.72
f	281 (Zers.) hellgelb	C ₃₂ H ₄₈ Ni ₃ O ₁₆ P ₈ W ₂ (1480.4)	Ber. C 25.96 H 3.27 Ni 11.90 Gef. C 24.23 H 3.48 Ni 11.23
g	251 rotbraun	C ₁₈ H ₃₆ Fe ₂ N ₄ Ni ₂ O ₁₀ P ₆ (883.5)	Ber. C 24.47 H 4.10 N 6.34 Gef. C 23.75 H 4.59 N 6.76
h	256 – 258 (Zers.) hellgelb	C ₆₀ H ₉₆ Mo ₃ O ₂₈ P ₁₆ W ₄ (2784.2)	Ber. C 25.88 H 3.47 Mo 10.34 Gef. C 25.92 H 3.33 Mo 9.87
i	216 (Zers.) gelb	C ₄₄ H ₇₂ As ₆ Cr ₃ Mo ₂ O ₁₂ P ₆ (1776.3)	Ber. C 29.75 H 4.09 Mo 10.80 Gef. C 29.94 H 3.88 Mo 10.24

Darstellung des Sechsringskomplexes 9 p: Zu 0.98 g (8.00 mmol) P₂Me₄ in 15 ml Toluol wurden bei 0 °C langsam 1.38 g (8.00 mmol) (NO)₂Fe(CO)₂ in 15 ml Toluol getropft. Nach Abklingen der CO-Entwicklung (nach 1/2 h) wurden 1.37 g (8.00 mmol) Ni(CO)₄ zugegeben. 1 h später wurde auf 25 °C erwärmt, und weitere 0.98 g (8.00 mmol) P₂Me₄ wurden einpipettiert. Sobald die CO-Entwicklung aufhörte, wurde innerhalb von 2 h auf 80 °C erwärmt und die Reaktionslösung noch

weitere 1.5 h bei dieser Temp. gehalten. Anschließend wurden 1.40 g (40%) des Oligomeren **10** g abfiltriert, je zweimal mit 3 ml heißem THF, Benzol und Petrolether (60–70°C) gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 20 ml heißem Toluol aufgenommen und diese Lösung mit einer 2 cm × 70 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert (Laufmittel: ausgehend von Petrolether (60–70°C)/Benzol (1:1) über Benzol bis zu Benzol/THF (1:2) kontinuierlich verändert). Die Fraktionen wurden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, die Rückstände in heißem Toluol gelöst, dann die Lösungen mit der dreifachen Menge Petrolether (60–70°C) versetzt, bei –30°C die Produkte ausgefroren und die überstehende Lösung abpipettiert. Die kristallisierten Produkte waren in der Reihenfolge der Elution: 0.04 g (2%) **5f**, 0.06 g (3%) $[(\text{NO})_2\text{FePMe}_2\text{PMe}_2]_2$ und 0.56 g (15%) **9p** (schwarze Kristalle vom Schmp. 274°C).

Die Isolierung der Oligomeren **10** (Tab. 8) ist bei den mit ihnen korrespondierenden Sechsring-komplexen beschrieben. Ihre Spektren mit Zuordnung enthält Tab. 19, ihre Charakterisierung gibt Tab. 20.

- 1) R. G. Hayter und L. F. Williams, Inorg. Chem. **3**, 717 (1964).
- 2) F. A. Cotton und T. R. Webb, Inorg. Chim. Acta **10**, 127 (1974).
- 3) K. Triplett und M. D. Curtis, Inorg. Chem. **14**, 2284 (1975).
- 4) L. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 218 (1976).
- 5) V. Küllmer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 237 (1977).
- 6) E. Lindner und B. Schilling, Chem. Ber. **110**, 3889 (1977).
- 7) H. Baumgarten, H. Johannsen und D. Rehder, Chem. Ber. **112**, 2650 (1979).
- 8) R. C. Dobbie und D. Whittaker, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 2427.
- 9) H. Schäfer, Z. Anorg. Allg. Chem. **459**, 157 (1979).
- 10) M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 3716 (1972).
- 11) H. Vahrenkamp und W. Ehrl, Angew. Chem. **83**, 501 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 513 (1971).
- 12) A. Trenkle und H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. **1977**, S. 97, M 1058.
- 13) Vgl. H. Beurich und H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. **1977**, S 98, M 1069.
- 14) O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber. **108**, 1246 (1975).
- 15) Vgl. F. Seel und H. Keim, Chem. Ber. **112**, 2278 (1979).
- 16) E. Röttinger, A. Trenkle, R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 1280 (1980).
- 17) R. B. King (Herausgeber), Inorganic Compounds with Unusual Properties, Advances in Chemistry, Series Nr. 150, American Chemical Society, Washington 1976.
- 18) E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 2347 (1979).
- 19) R. G. Hayter und L. F. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 1977 (1964).
- 20) R. G. Hayter, Inorg. Chem. **3**, 711 (1964).

[251/80]