

Darstellung und Thermolyse P_2Me_4 -verbrückter Mehrkern-Carbonylkomplexe

Armin Trenkle und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 28. Juli 1980

Kettenförmige Dreikernkomplexe **3** und **5** mit einem $M-P-P-M'-P-P-M$ -Gerüst ($M, M' =$ Carbonylmetall-Einheiten, $P-P = P_2Me_4$) ließen sich aus Metallcarbonylen und den monofunktionellen metallorganischen Lewis-Basen $M-P_2Me_4$ im Verhältnis 1:2 oder aus Metallcarbonylen und der bifunktionellen Lewis-Base $(CO)_4Cr(P_2Me_4)_2$ im Verhältnis 2:1 darstellen. Sie wurden ebenso wie die analogen Zweikernkomplexe mit $M-P-P-M'$ -Gerüst im Einschlußrohr thermisch zersetzt, mit der Absicht, neue $M-M'$ -verknüpfte Mehrkernkomplexe zu erhalten. Die Thermolysen führten unter milderen Bedingungen vorwiegend zum Ligandenaustausch, wobei sich auch Sechsring-Komplexe mit $M(P-P)_2M'$ -Gerüst bildeten. Unter schärferen Bedingungen wurden dazu neben zunehmender Zersetzung auch Ligand-Fragmentierungen beobachtet, die zu einfachen Komplexen oder solchen mit Metall-Metall-Bindungen führten. Als neue Komplexe mit Hetero-Metall-Metall-Bindungen wurden $(CO)_4Cr(\mu-PMe_2)_2MnCpCO$ und $(CO)_4Cr(\mu-PMe_2)_2Ni(CO)_2$ isoliert. Der neuen Verbindung $Fe_2(CO)_4(PMe_2)_4$ ordnen wir eine Fe-Fe-Bindung, eine P_2Me_4 - und zwei PMe_2 -Brücken zu.

Preparation and Thermolysis of P_2Me_4 Bridged Polynuclear Carbonyl Complexes

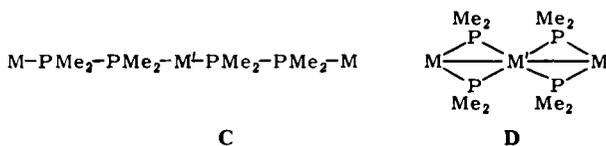
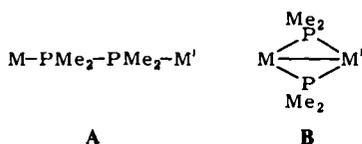
Chain-like trinuclear complexes **3** and **5** with a $M-P-P-M'-P-P-M$ framework ($M, M' =$ carbonyl metal units, $P-P = P_2Me_4$) were prepared from metal carbonyls and the monofunctional organometallic Lewis bases $M-P_2Me_4$ in the ratio 1:2 or from metal carbonyls and the bifunctional Lewis base $(CO)_4Cr(P_2Me_4)_2$ in the ratio 2:1. They as well as the analogous dinuclear complexes with $M-P-P-M'$ framework were thermolysed in sealed tubes with the intention to obtain new $M-M'$ bonded polynuclear complexes. Under mild conditions the thermolysis resulted mainly in ligand exchange whereby also six-membered ring complexes with $M(P-P)_2M'$ frameworks were formed. Under more vigorous conditions in addition besides increasing decomposition also ligand fragmentations were observed which led to simple complexes or those with metal-metal bonds. As new complexes with hetero metal-metal bonds $(CO)_4Cr(\mu-PMe_2)_2MnCpCO$ and $(CO)_4Cr(\mu-PMe_2)_2Ni(CO)_2$ were isolated. We consider the new compound $Fe_2(CO)_4(PMe_2)_4$ to contain a Fe-Fe bond, one P_2Me_4 , and two PMe_2 bridges.

Die Thermolyse diphosphan-verbrückter Zweikernkomplexe **A** ist schon früh als ein Weg zu Metall-Metall-verknüpften Verbindungen **B** aufgefunden worden^{1,2}. Wir konnten die Reaktion nach Synthese geeigneter Vorstufen auch zur Bildung von Hetero-Metall-Metall-Bindungen nutzen, mußten aber feststellen, daß die entstehenden Gemische von homo- und heterodinuclearen Komplexen von Metallen der sechsten Nebengruppe schwer zu trennen sind³. Größere Unterschiede zwischen homo- und he-

Chem. Ber. 114 (1981)

terodinuclearen Verbindungen und damit eine bessere Zugänglichkeit neuer Hetero-Zweikernkomplexe sollten gegeben sein, wenn die Organometall-Einheiten in den Ausgangskomplexen **A** möglichst verschieden sind. Entsprechende Ausgangskomplexe haben wir beschrieben^{4,5}; ihre Thermolyse ist ein Teil der vorliegenden Arbeit.

Das gleiche Syntheseprinzip, d. h. zunächst Zusammenbringung zweier Organometall-Einheiten über eine Diphosphan-Brücke und anschließend thermisch ausgelöste Metall-Metall-Verknüpfung, sollte auch für Dreikernkomplexe anwendbar sein. Es setzte die Darstellung der Ausgangskomplexe **C** voraus, die dann in die Verbindungen **D** mit Metallatom-Dreierketten umzuwandeln wären. Der Typ **C** war zu Beginn unserer Arbeiten unbekannt⁴, der Typ **D** selbst ist ebenfalls noch nicht beschrieben, doch es sind ähnliche Verbindungen bekannt^{6,7}. Die vielfältige Struktur- und Reaktionschemie von Komplexen mit Hetero-Metall-Metall-Bindungen ließ es uns lohnend erscheinen, auch diese Verbindungen **C** und **D** synthetisch zu erschließen.

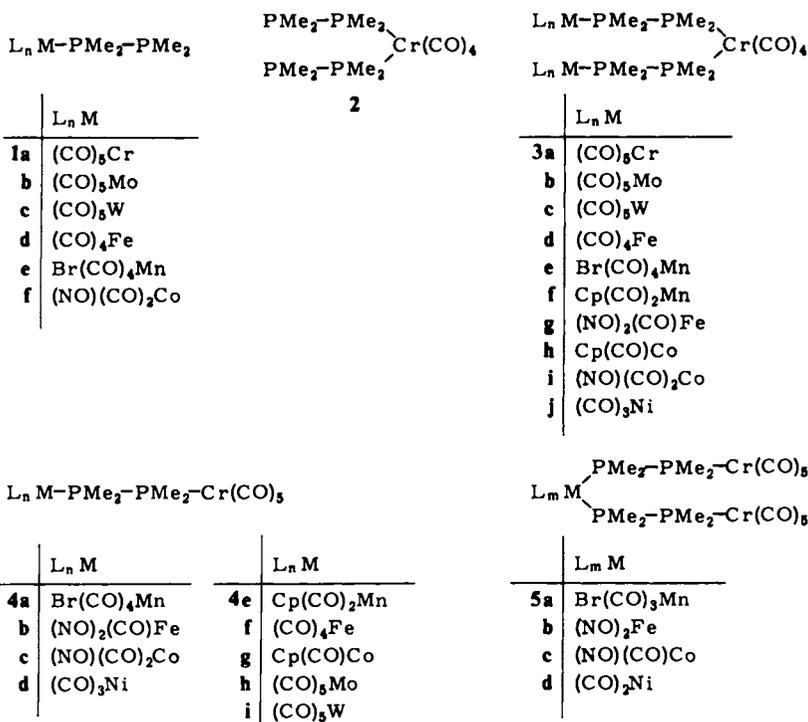


M, M' = Carbonylmetall-Einheiten

Diphosphan-verbrückte Dreikernkomplexe

Zur Synthese dieser Verbindungsklasse wurden drei Wege beschritten. Sie gehen alle von der doppelten Funktionalität des Tetramethyldiphosphans aus, an das sich nacheinander zwei Carbonylmetall-Einheiten anbinden lassen. Der erste Weg führt über die metallorganischen Lewis-Basen **1**^{3,5,8}. Von diesen setzten sich die thermisch belastbaren **1a–d** mit C₇H₈Cr(CO)₄ unter Verdrängung des Norbornadien-Liganden zu den Dreikernkomplexen **3a–d** um. **1e** und **f** reagierten dagegen unter gleichen Bedingungen bevorzugt mit sich selbst⁸ unter Bildung der beschriebenen Sechsringskomplexe. Die von ihnen abgeleiteten Dreikernkomplexe **3e** und **i** waren über den zweiten Weg zu erhalten. Dieser ging von der bifunktionellen metallorganischen Lewis-Base **2**⁸ aus. Deren unter milden Bedingungen verlaufende Umsetzung mit den entsprechenden Metallcarbonyl-Derivaten machte die Komplexe **3e–j** zugänglich, von denen nur **3g** nicht analysenrein zu erhalten war. Der dritte Weg ist eine Variante des ersten mit schrittweiser Reaktionsführung: mit der Lewis-Base **1a** wurden an labilen Metallcarbonylen zwei CO-Gruppen substituiert. Zum Einsatz kamen die Zweikernkomplexe **4a–d**⁴, in denen die Einheit L_nM bereits einmal den „Liganden“ **1a** trägt. Ihre erneute Umsetzung mit **1a** lieferte die Dreikernkomplexe **5a–d**, von denen wir **5d** schon be-

schrieben haben⁴⁾. Alle drei Synthesewege sind ausbaufähig, da die metallorganischen Lewis-Basen wie **1** und **2** noch mit einer großen Zahl substitutionslabiler Komplexe umgesetzt werden können.



Die Dreikernkomplexe **3** und **5** sind zumeist im festen Zustand luftstabil. Sie haben die typischen Farben der ihnen zugrundeliegenden einfachen Komplexe und sind trotz ihrer relativ hohen Molekülmassen noch einigermaßen gut löslich. In ihren IR-Spektren (Tab. 1) sind die Banden der zentralen und terminalen Carbonylmetall-Gruppen gut zu unterscheiden. Sie bestätigen, daß, wie für sperrige Liganden üblich, an der zentralen Cr(CO)₄-Einheit die *trans*-Konfiguration bevorzugt wird: neben der einen IR-Bande für diese Gruppe tauchen nur bei **3g**, **i** und **j** schwach die Banden des entsprechenden *cis*-Isomeren auf.

In den NMR-Spektren (Tab. 1) erlauben die komplizierten Multipletts für die PMe₂-Gruppen keine Aussagen. Die ³¹P-NMR-Daten entsprechen jedoch der angenommenen Konstitution für **3** und **5**. Es liegen jeweils AA'BB'-Spinsysteme vor. Die Spektren zeigen aber nicht in allen Fällen eine dementsprechende Feinstruktur und wurden deshalb wie AB-Spektren ausgewertet. Die ³¹P-chemischen Verschiebungen für die äußeren Phosphoratome stimmen recht genau mit den in allen Fällen bekannten für die entsprechenden Zweikernkomplexe ⁴⁾ überein. Die am inneren Chromatom der Komplexe **3** gebundenen Phosphoratome zeigen dagegen im Vergleich zu den Komplexen **4**

Tab. 1. Spektren der Dreikernkomplexe 3 und 5. IR: 3e und f in THF, sonst in Cyclohexan, cm^{-1} ; NMR: in Benzol, für ^{31}P 3e, f und 5a in THF, ppm bezüglich int. TMS bzw. ext. H_3PO_4 , J in Hz

	Cr(CO) ₄ bzw. L _{int} M	IR: $\nu(CO)$ bzw. $\nu(NO)$		L _{int} M bzw. Cr(CO) ₃		NMR			
		$\nu(CO)$	$\nu(NO)$	$\nu(CO)$	$\nu(NO)$	$\delta(CH_3)$	$\delta(P\text{-innen})$	$\delta(P\text{-außen})$	J(P-P)
3a	1896 m	2059 m	1956 m	1947 st	1940 st	1.08-1.41	44.5	28.6	151
b	1911 m	2068 s	1958 m	1953 st	1947 st	0.96-1.38	35.9	6.7	129
c	1892 m	2062 m	1954 m	1945 st	1939 st	1.13-1.53	40.3	-16.3	146
d	1898 st	2048 m	1984 m	1947 Sch	1942 st	1.35-1.43	45.0	51.8	153
e	1894 st	2085 s	2011 m	2002 m	1963 st	0.90-1.54	44.9	16.9	173
f	1887 st	1936 m	1874 m			1.23-1.50 ^{a)}	45.9	67.0	129
g	1899 st ^{b)}	2011 m	1768 m	1728 st		1.05-1.38	38.6	28.2	143
h	1888 st	1940 st				1.20-1.70 ^{c)}	31.4	49.4	134
i	1897 st ^{d)}	2036 st	1987 st	1762 st		1.13-1.33	34.4	-	160
j	1894 st ^{e)}	2072 m	2001 st			1.00-1.38	29.1	0.7	160
5a	1962 m	2055 s	1956 m	1945 st	1939 st	1.27-1.52	28.0	28.0	-
b	1726 s	2058 s	1956 m	1946 st	1939 st	0.91-1.34	24.3	37.1	131
c	1960 Sch	1722 s	1956 m	1945 st	1940 st	0.86-1.28	-	21.9	117
d	2008 s	1959 Sch	1954 m	1942 Sch	1938 st	0.88-1.26	1.8	16.2	152

a) $\delta(Cp) = 4.10$, J = 1.7 Hz. — b) *cis*-Cr(CO)₄: 2020 Sch, 1926 s, 1912 Sch. — c) $\delta(Cp) = 4.62$. — d) *cis*-Cr(CO)₄: 2012 s, 1924 s, 1902 Sch. — e) *cis*-Cr(CO)₄: 1924 s, 1909 Sch.

eine Tieffeldverschiebung von 10–20 ppm. Die (CO)(NO)Co-Einheit verbreitert wie üblich das NMR-Signal ihres Phosphorliganden bis zur Unauffindbarkeit, und die P-P-Kopplungen bewegen sich im normalen Rahmen^{3,9)}.

Thermolysereaktionen

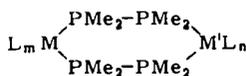
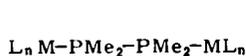
Freies Tetramethyldiphosphan zersetzt sich unter P–P-Spaltung oberhalb von 260°C¹⁰⁾. Die meisten Metallcarbonyle zerfallen dagegen weit unterhalb von 200°C. Die thermische Umwandlung homodinuclearer Komplexe des Typs **A** in solche des Typs **B** geschieht ebenfalls um und unterhalb von 200°C^{1,2)}. Das erlaubt die Aussage, daß in den Komplexen **A** die P–P-Bindung geschwächt ist und/oder während der Reaktion Metall-Carbonyl-Fragmente an der P–P-Bindung angreifen. Solche Fragmente können durch CO-Eliminierung entstehen. Daneben kann auch Metall-Phosphor-Bindungsspaltung eintreten, worauf die bei den bisher durchgeführten Thermolysen heterodinuclearer Komplexe **A**^{3,4)} entstehenden Produktgemische hinweisen. Bei den hier beschriebenen Thermolysen der bekannten Zweikernkomplexe **4a–g**⁴⁾ und der neuen Dreikernkomplexe **3** und **5** mußte deshalb von vornherein mit komplizierten Produktverteilungen gerechnet werden. Es war aber unerwartet, daß nur in Ausnahmefällen neue Verbindungen mit Hetero-Metall-Metall-Bindung entstanden.

Die Ergebnisse der Thermolysen von **4a–g** faßt Tab. 2 zusammen. Die bei mindestens zwei Temperaturen in Benzol im Einschlußrohr durchgeführten Reaktionen demonstrieren die verschiedene thermische Empfindlichkeit der einzelnen Bindungen der Moleküle. Alle Komplexe enthalten eine Cr–P-Bindung, die am schwersten spaltbar zu sein scheint, denn die meisten isolierten Produkte enthielten noch eine Cr–P-Bindung. Bevorzugte Produkte waren der homodinuclearer Komplex **6a** und der Sechsringskomplex **7a**. Die andere M–P-Bindung wurde viel leichter gespalten, und zwar am leichtesten in **4d** (Cr–P–P–Ni), das ja schon bei Raumtemperatur zerfällt⁴⁾. Die L_nM-Einheit der Komplexe **4** ging bei der Thermolyse oft verloren, fand sich bei **4e** und **g** in Form der einfachen Komplexe **8** und **9** wieder, tauchte aber auch in Form von Sechsringskomplexen **7** und Metall-Metall-verknüpften Komplexen **10** wieder auf. Letztere sind das Ergebnis auch der P–P-Spaltung, deren gezielte Ausnutzung zur Bildung neuer Hetero-Metall-Metall-Bindungen der Anlaß dieser Untersuchungen war. Die bevorzugte Bildung homodinuclearer Reaktionsprodukte zeigt aber, daß normalerweise der P–P-Spaltung schon die Spaltung einer M–P-Bindung vorausgegangen war.

Die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Umwandlungsreaktionen war primär durch die L_nM-Komponente gegeben. Für einen bestimmten Komplex **4** war bei höherer Temperatur stets mehr Zersetzung und mehr P–P-Spaltung zu beobachten, wobei auch die Ausbeuten des Chrom-Sechsrings **7a** und der einfachen L_nM-Derivate zunahmen. Die primäre Abspaltung der L_nM-Einheit verhindert demnach den gewünschten Reaktionsverlauf.

Ein ungewöhnliches P–P-Spaltungsprodukt ist der PMe₃-Komplex **11**, der mehrfach in nennenswerten Ausbeuten entstand. Die einzige Reaktion, die im geplanten Sinne verlief, war die Bildung des Cr–Ni-Komplexes **10f** in kleinen Mengen aus der Thermolyse von **4d**. Sonst konnten keine neuen Hetero-Metall-Metall-Bindungen gebildet werden. Auch **10e**, das auf anderen Wegen zugänglich war¹¹⁾, wurde bei der Thermolyse von **4f** nicht beobachtet.

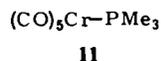
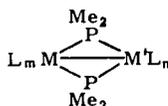
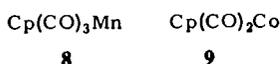
In der Hoffnung, bei chrom-freien Verbindungen bessere Bedingungen zur P–P-Spaltung vorzufinden, wurde der Fe–Ni-Komplex **12**⁵⁾ thermolysiert. Bei Fe–Ni-Verknüpfung hätte seine Umwandlung die Reihe der M(μ-PR₂)₂M'-Komplexe mit Cr, Fe und Ni^{1,2,11,12)} vervollständigt. Die Thermolyse von **12** war jedoch wieder von der Labilität der P–Ni-Bindung und der großen Bildungstendenz des homodinuclearen Komplexes **10j** geprägt. Letztere zeigte sich auch in der Bildung der Fragmentierungsprodukte **13** und **14**. Und der ungewöhnliche Komplex **15**, der bei dieser Reaktion ebenfalls in sehr kleiner Ausbeute anfiel, setzt die mehrfache Fraktionierung der Ausgangsverbindung **12** voraus.



	L _n M
6a	(CO) ₅ Cr
b	(CO) ₅ Mo
c	(CO) ₅ W
d	Cp(CO) ₂ Mn
e	(CO) ₃ Ni

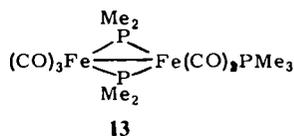
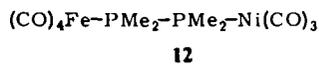
	L _m M	M'L _n
7a	(CO) ₄ Cr	Cr(CO) ₄
b	(CO) ₄ Cr	W(CO) ₄
c	(CO) ₄ Cr	Mn(CO) ₃ Br
d	(CO) ₄ Cr	Fe(NO) ₂
e	(CO) ₄ Cr	Co(CO)(NO)
f	(CO) ₄ Cr	Ni(CO) ₂

	L _m M	M'L _n
7g	(CO) ₄ Mo	Mo(CO) ₄
h	(CO) ₄ W	W(CO) ₄
i	(NO) ₂ Fe	Fe(NO) ₂
j	(NO) ₂ Fe	Ni(CO) ₂
k	NO(CO)Co	Co(CO)NO
l	(CO) ₂ Ni	Ni(CO) ₂

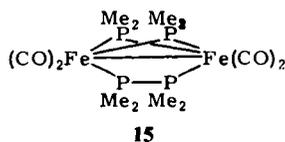
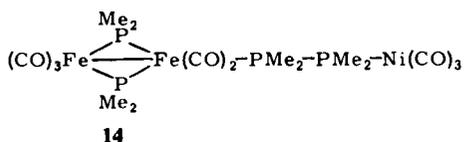


	L _m M	M'L _n
10a	(CO) ₄ Cr	Cr(CO) ₄
b	(CO) ₄ Cr	Mo(CO) ₄
c	(CO) ₄ Cr	W(CO) ₄
d	(CO) ₄ Cr	MnCp(CO)
e	(CO) ₄ Cr	Fe(CO) ₃

	L _m M	M'L _n
10f	(CO) ₄ Cr	Ni(CO) ₂
g	(CO) ₄ Mo	Mo(CO) ₄
h	(CO) ₄ W	W(CO) ₄
i ^{a)}	(CO) ₄ Mn	Mn(CO) ₄
j	(CO) ₃ Fe	Fe(CO) ₃
k	(NO) ₂ Fe	Fe(NO) ₂



^{a)}Ohne Mn–Mn-Bindung



Tab. 2. Thermolysen der Zweikernkomplexe 4 und 12 (Ausbeuten an isolierten Produkten)

Komplex	Reaktionszeit (h)	Temperatur (°C)	Produkte aus Spaltung der			sonstige Produkte
			Cr-P-Bindung ^{a)}	M-P-Bindung	P-P-Bindung	
4a	8	130-140		6a (6%)		
4a	1.5	160-180		6a (18%) 7a (4%)		
4b	7	130-140	7i (5%)	6a (17%)	10j (1%) 10k (7%)	4b (18%)
4b	2	160-180	7i (1%)	6a (13%)	10j (21%) 10k (4%)	7d (4%)
4c	7	130-140	7k (1%)	6a (8%) 7a (1%)		7e (0.5%) 4c (4%)
4c	4	160-180		7a (4%)	11 (31%)	
4c	2	200-220			11 (21%)	
4d	3	130-140	6e (5%) 7l (2%)		10f (1%)	4d (9%)
4d	4	160-180		6a (1%)	11 (20%) 10f (3%)	7f (7%)
4d	1	160-180	6e (2%)	6a (12%)	10f (7%)	7f (4%)
4e	3	160-180		6a (1%) 7a (3%) 8 (5%)		4e (5.4%)
4e	3	200-220		7a (22%) 8 (26%)	10a (4%)	4e (16%)
4f	7	130-140		6a (40%)		4f (17%)
4f	3	160-180		6a (2.4%) 7a (2%)	10j (8%)	
4g	7	130-140		6a (1.5%) 7a (1.5%) 9 (7%)		4g (25%)
4g	2	160-180		6a (4%) 7a (2.5%) 9 (1.7%)		4g (3%)
12	5	110-120	6e (4%)		11 (1.4%)	12 (20%)
12	4	130-140	6e (20%)		10j (1.5%) 14 (1.5%)	
12	2	160-180	6e (12%)		10j (4.6%) 15 (1%)	
12	1	200-220	6e (6%) 7l (7%)		10j (4.8%)	
					10j (4.3%) 15 (1%) 13 (3%)	

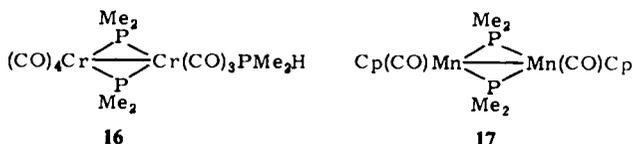
a) Bei 12 Fe-P-Bindung.

Tab. 3. Thermolysen der Dreikernkomplexe 3 und 5 (Ausbeuten an isolierten Produkten)

Komplex	Reaktions-		Cr - P-Bindung	Produkte aus Spaltung der		P - P-Bindung
	Zeit (h)	Temp. (°C)		M - P-Bindung		
3a	6	160-180		6a (49%) 7a (43%)	10a (23%)	
3a	2	200-220		6a (32%) 7a (44%)	10b (6%) 10g (9%)	
3b	2	200-220	4h (11%) 6b (13%) 7g (28%)	7a (11%)		
3c	7	160-180	4i (18%) 6c (17%) 7h (17%)	7a (16%) 7b (16%)		
3c	2	200-220	4i (27%) 6c (38%) 7h (27%)		10c (2%) 10h (2%)	
3d	3	160-170		7a (11%)	10j (72%)	
3e	2	160-180		6a (4%) 7a (27%) 7c (5%)	10i (6%)	
3f	4	200-220	6d (32%)	7a (22%) 8 (3%)	10a (3%) 16 (6%) 10d (3%)	
3g	6	130-140	7i (12%)	6a (17%) 7a (3%) 7d (28%)	10j (4%) 10k (4%)	
3h	2	160-180		7a (40%)		
3i	6	130-140	7k (11%)	6a (13%) 7a (3%) 7e (32%)	11 (19%)	
3j	2	160-180	7l (6%)	7a (12%) 7f (22%)	10f (2%) 11 (36%)	
5a	4	160-180		6a (15%) 7a (76%)		
5b	6	130-140	7d (19%) 7i (11%)		10a (11%) 11 (46%)	
5c	7	130-140	7e (5%)	6a (24%) 7a (1%)	11 (22%)	
5d	8	100-110	7f (14%)	6a (63%) 4d (11%)	10f (6%)	
5d	8	130-140	7f (26%)	6a (68%)	10f (3%)	

Die Pyrolyse der Dreikernkomplexe **3** und **5** (Tab. 3) verlief ähnlich wie die der Zweikernkomplexe. Die bevorzugte Erhaltung der Cr – P-Bindung zeigte sich darin, daß bei fast allen Reaktionen die reinen Chromverbindungen **6a** und **7a** entstanden. Die Bildung der Sechsringskomplexe **7** war die häufigste Reaktion. Sie ist dadurch begünstigt, daß nach Abspaltung einer terminalen Organometall-Einheit nur noch eine Bindung geknüpft werden muß, um den Ring zu schließen. Dies gilt für homo- und heterobimetallische Sechsringe und ähnelt dem Vorgehen bei den gezielten Synthesen dieser Verbindungen⁸). Einfache Fragmentierungen der Dreikernkomplexe erklären auch die Bildung der Zweikernkomplexe **4** bzw. **6**. Ungewöhnlichen Ligandenübertragungen bzw. Fragmentierungen entstammen wieder die Produkte **8**, **10j**, **11** und **16**.

Die hohe thermische Belastbarkeit der Sechsringskomplexe erlaubte Thermolysen bei recht hohen Temperaturen, wodurch in größerem Ausmaß als bei den Zweikernkomplexen **4** und **12** auch Produkte mit Metall-Metall-Bindung erhältlich waren. Diese Komplexe **10** waren aber mit zwei Ausnahmen bekannt. Neu waren nur das schon aus **4d** erhaltene **10f** mit Cr – Ni-Bindung, das sich hier aus **5d** bildete, und dazu **10d** mit Cr – Mn-Bindung, das aus **3f** in kleiner Ausbeute entstand. **10d** steht zwischen **10a** und der Mn₂-Verbindung **17**, die nicht erhalten werden konnte¹³).



In keinem Falle ergab die Thermolyse der Dreikernkomplexe eine Verbindung vom Typ **D**. Wahrscheinlich sind die dazu notwendigen Reaktionsbedingungen so drastisch, daß die Ausgangskomplexe vorher vollständig zu anderen Produkten reagiert haben. Bei allen hier der Thermolyse unterworfenen Verbindungen sind die Metall-Ligand-Bindungen zu labil, als daß die P – P-Spaltung, die die Voraussetzung zur Metall-Metall-Verknüpfung ist, bevorzugt ablaufen könnte. Erstaunlich ist dabei, daß die Sechsringe offensichtlich gegen weitere Fragmentierung sehr stabil sind.

Identifizierung der neuen Komplexe

Die meisten Produkte der Thermolysereaktionen konnten durch ihre bekannten Spektren identifiziert werden. Die Spektren der neuen Komplexe geben Tab. 4 und 5 wieder. Die beiden neuen Verbindungen mit Hetero-Metall-Metall-Bindung **10d** und **f**, von denen wir **10f** inzwischen auch durch Kristallstrukturanalyse identifiziert haben¹⁴), zeigen die erwarteten einfachen Spektren. Bei **10d** sind die zwei Methylgruppen jeder PMe₂-Brücke nichtäquivalent, da der Cyclopentadienylligand auf einer Seite des CrP₂Mn-Vierecks liegt. Letzterer zeigt seine symmetrische Stellung zwischen beiden Phosphoratomen durch Tripletttaufspaltung seines ¹H-NMR-Signals. Ein ³¹P-NMR-Spektrum von **10d** konnte, vermutlich wegen des Mn-Quadrupolkerns⁹), nicht erhalten werden.

Die Komplexe **13** und **14** sind miteinander verwandt, was sich vor allem im IR-Spektrum zeigt, wo bei **14** leicht die beiden Ni(CO)₃-Banden bei 2070 und 2010 cm⁻¹

auszusortieren sind. Das verbleibende Spektrum von **14** und das von **13** entsprechen dann den Spektren ähnlicher Fe₂(CO)₅(μ-PR₂)₂L-Komplexe¹⁵⁾. Der terminale Ligand nimmt im Fe₂(CO)₅L-Gerüst von **13** und **14** eine axiale Position ein. Dies ist mit den IR-Daten in Einklang¹⁵⁾. In den ³¹P-NMR-Daten zeigt es sich an der Äquivalenz der beiden Brücken-PMe₂-Gruppen und an der Signalaufspaltung des ersten terminalen P-Atoms (PMe₃-Ligand in **13** und erstes P-Atom von P₂Me₄ in **14**) zum Triplett. Ein EI-Massenspektrum von **13** zeigte das Molekül-Ion und den schrittweisen Verlust aller fünf CO-Gruppen. Im EI-Massenspektrum von **14** waren dagegen die massenhöchsten Bruchstücke die Molekül-Ionen von **10j** und Fe₂(CO)₅(μ-PMe₂)₂PMe₂H.

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

	ν(CO)					
10d	2021 m	1945 st	1924 st	1903 s		
10f	2016 st	2002 st	1960 m	1953 m	1932 st	
13	2036 m	1971 st	1965 st	1947 s	1932 s	
14	2070 s	2038 st	2010 m	1971 sst	1952 s	1931 s
15	1979 s	1957 st	1922 st			
16	2037 s	1988 m	1942 sst	1922 m	1888 s	

Tab. 5. NMR-Daten der neuen Komplexe (Benzol, int. TMS, ext. H₃PO₄, ppm, Hz)

	¹ H-NMR		³¹ P-NMR	
	PMe ₂ -Brücken (δ/J)	terminale Lig. (δ/J)	PMe ₂ -Brücken (δ/J)	terminale Lig. (δ/J)
10d	1.86/10.4	1.80/10.0	3.98/3.4	—
10f	1.71/8.8			230.5
13	1.23 – 1.43		0.94/9.4	94.6/27
14	0.77 – 1.35		0.77 – 1.35	89.8/34
15	1.27 – 1.63			167.4/ – 114.9/ –
16	2.04/9.6	1.77/9.6	1.08/7.8, 6.0 ^{a)}	245.2/24 ^{b)} 202.1/51 ^{b)}
				28.3/34, 139 1.6/139

^{a)} CH₃-Gruppe des PMe₂H-Liganden, J(P-H) = 7.8, J(H-H) = 6.0 Hz. – ^{b)} Kopplungen zum terminalen P.

Ein ungewöhnliches Käfigmolekül ist der Komplex **15**. Für seine Formulierung spricht im wesentlichen das ³¹P-NMR-Spektrum, in dem das breite Signal bei 114.9 ppm sich den μ-PMe₂-Gruppen zurechnen läßt (vgl. **10j**: 117.1 ppm), während das scharfe Signal bei 167.4 ppm für den μ-P₂Me₄-Liganden verbleibt, der in einer bisher nicht beschriebenen Bindungssituation vorliegt. Das einfache IR-Spektrum von **15** entspricht der einfachen Struktur. Es ist ähnlich den IR-Spektren der Komplexe Fe₂(CO)₄(μ-SR)₂diphos¹⁶⁾, bei denen der diphos-Ligand die beiden Eisenatome verbrückt. Das EI-Massenspektrum von **15** zeigt als schwerstes Bruchstück das CO-freie Fe₂(PMe₂)₄-Gerüst.

Beim Komplex **16** wurde der PMe_2H -Ligand durch sein typisches A_6BX -Muster im ^1H -NMR-Spektrum¹⁷⁾ erkannt. Das IR-Spektrum entspricht dem von $\text{Mo}_2(\text{CO})_7(\mu\text{-PR}_2)_2\text{L}$ -Komplexen¹⁸⁾. Die Nichtäquivalenz der $\mu\text{-PMe}_2$ -Gruppen im ^1H - und ^{13}P -NMR-Spektrum deutet auf eine äquatoriale Stellung des PMe_2H -Liganden hin, die für einen vergleichbaren disubstituierten Komplex auch kristallographisch nachgewiesen wurde¹⁹⁾.

Die Thermolyse der Zwei- und Dreikernkomplexe **3**, **4**, **5** und **12** hat zwar einige ungewöhnliche neue Verbindungen erbracht. Gemessen an ihrer geringen Zahl war der Aufwand dafür aber unverhältnismäßig hoch. Die Darstellung ligandverbrückter Komplexe mit Hetero-Metall-Metall-Bindungen auf anderen Wegen¹¹⁾ erscheint uns deshalb lohnender.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herrn Dr. *P. Merbach*, Erlangen, danken wir für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben²⁰⁾. Ausgangsverbindungen wurden nach publizierten Methoden dargestellt.

Darstellung der Dreikernkomplexe 3 und 5: Die Details der Umsetzungen enthält Tab. 6, die Charakterisierung der Dreikernkomplexe Tab. 7. Die in Tab. 6 unter „Variante“ angegebenen Aufarbeitungen waren wie folgt:

A: Das Rohprodukt wurde abfiltriert, mit 5 ml heißem Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

B: Das schwerlösliche Rohprodukt wurde abfiltriert und i. Hochvak. weitgehendst von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ bzw. $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ befreit. Anschließend wurde der Rückstand je zweimal mit 2 ml heißem Benzol sowie 2 ml heißem Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

C: Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, wurde der Rückstand in möglichst wenig warmem Benzol gelöst und sofort die dreifache Menge Hexan langsam zugetropft. Vom über Nacht bei -30°C ausgefrorenen Produkt wurde die überstehende Lösung in der Kälte abpipettiert. Anschließend wurde mit je 1 ml Hexan und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

D: Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 30 ml THF aufgenommen. Dann wurden die unlöslichen Zersetzungsprodukte abfiltriert, das THF wurde i. Vak. entfernt und das restliche $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ i. Hochvak. weitgehend absublimiert. Anschließend wurde der Rückstand in möglichst wenig warmem Toluol gelöst, diese Lösung mit der dreifachen Menge Hexan versetzt und über Nacht bei -30°C aufbewahrt. Die kalte, überstehende Lösung wurde abpipettiert, das Produkt mit je 2 ml Hexan und Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

E: Die Reaktionslösung wurde filtriert und das Lösungsmittel im Stickstoffstrom bei 12°C zur Hälfte verblasen. Über Nacht kristallisierte bei -30°C das Produkt aus. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert und der Rückstand im Stickstoffstrom bei 12°C getrocknet.

F: Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Benzol gelöst und über eine 2 cm \times 40 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert, das Laufmittel kontinuierlich variiert von Benzol/Hexan (1:1) über Benzol bis zu Benzol/THF (1:1). **5b** kam als dritte Fraktion von der Säule. Es wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, mit 2 ml Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.

G: Aufarbeitung wie bei F. Chromatographie mit Benzol/Hexan (1:1) über eine 2 cm \times 75 cm-Säule. **5c** war die zweite Fraktion.

Tab. 6. Darstellung der Dreikernkomplexe 3 und 5 (C₇H₈ = Norbornadien)

Kom- plex	Ausgangsverbindung g	Reagens	g	mmol	Lösungsmittel	ml	Reaktions- Temp. (°C)	Zeit (h)	Vari- ante	Ausb. g	%
3a	2.20	C ₇ H ₈ Cr(CO) ₄	0.77	3.00	Hexan	20	25-40	4	A	1.18	50
3b	2.03	C ₇ H ₈ Cr(CO) ₄	0.73	2.84	Hexan	30	25-40	4	A	0.90	36
3c	1.50	C ₇ H ₈ Cr(CO) ₄	0.43	1.68	Hexan	20	25-40	4	A	0.73	41
3d	0.80	C ₇ H ₈ Cr(CO) ₄	0.35	1.35	Hexan	20	25-40	6	A	0.45	45
3e	1.00	BrMn(CO) ₅	1.38	5.00	Toluol	50	25	23	B	1.51	68
3f	0.93	THFMnCp(CO) ₂	1.48	6.00	THF	140 ^{a)}	12-25	4	B	1.10	64
3g	1.00	(NO) ₂ Fe(CO) ₂	1.54	8.96	Toluol	30	25	8	C	0.77	45
3h	0.93	CpCo(CO) ₂	1.26	7.00	Benzol	30	70-75	21	D	0.43	27
3i	0.93	(NO)Co(CO) ₃	1.18	6.84	B/H (1:3) ^{b)}	60	25	24	C	0.94	59
3j	1.03	Ni(CO) ₄	1.28	7.50	Pentan	50	12	0.5	E	1.22	69
5a	1.00	1a	0.54	1.90	Benzol	40	80	1.5	B	1.08	72
5b	1.50	1a	1.10	3.50	Benzol	25	80	6	F	1.34	55
5c	2.39	1a	1.72	5.46	Methylcyclohexan	20	100	1.5	G	0.78	20
5d	1.51	1a	1.02	3.60	Hexan	20	25-40	4	A	1.55	66

^{a)} THFMnCp(CO)₂ gelöst in 120 ml THF zu 2 in 20 ml THF getropft. - ^{b)} B/H = Benzol/Hexan.

Tab. 7. Charakterisierung der Dreikernkomplexe 3 und 5

Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
Tetracarbonylbis(pentacarbonylchrom)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (3a)	gelb	257 (Zers.)	$C_{22}H_{24}Cr_5O_{14}P_4$ (792.3)	Ber. C 33.35 H 3.05 Cr 19.69 Gef. C 33.42 H 3.26 Cr 20.06
(Tetracarbonylchrom)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(pentacarbonylmolybdän) (3b)	gelb	245	$C_{22}H_{24}CrMo_2O_{14}P_4$ (880.2)	Ber. C 30.02 H 2.75 Cr 5.91 Gef. C 30.28 H 3.10 Cr 5.93
(Tetracarbonylchrom)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(pentacarbonylwolfram) (3c)	hellgelb	260 (Zers.)	$C_{22}H_{24}CrO_{14}P_4W_2$ (1056.0)	Ber. C 25.02 H 2.29 Cr 4.92 Gef. C 25.05 H 2.35 Cr 4.88
Tetracarbonylbis(tetracarbonylchrom)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (3d)	gelb	144 (Zers.)	$C_{20}H_{24}CrFe_2O_{12}P_4$ (744.0)	Ber. C 32.29 H 3.25 Fe 15.01 Gef. C 32.00 H 3.36 Fe 14.95 Molmasse 766 (osmometr.)
Bis(bromotetracarbonylmangan)tetracarbonylbis(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (3e)	gelb	202 (Zers.)	$C_{20}H_{24}Br_2CrMn_2O_{12}P_4$ (902.0)	Ber. C 26.63 H 2.68 Br 17.72 Gef. C 27.24 H 2.89 Br 18.28
Tetracarbonylbis(dicarbonyl(cyclopentadienyl)-mangan)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (3f)	gelb	191–192	$C_{24}H_{34}CrMn_2O_8P_4$ (760.3)	Ber. C 41.07 H 4.51 Cr 6.84 Gef. C 40.28 H 4.70 Cr 6.69
Tetracarbonylbis(carbonyldinitrosyleisen)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)chrom (3g)	rotbraun	116 (Zers.)	$C_{14}H_{24}CrFe_2N_4O_{10}P_4^a$ (696.0)	Ber. C 24.16 H 3.48 N 8.05 Gef. C 25.62 H 3.73 N 7.40
Tetracarbonylbis(carbonyl(cyclopentadienyl)-cobalt)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (3h)	braun	50 (Zers.)	$C_{24}H_{34}Co_2CrO_8P_4$ (712.3)	Ber. C 40.47 H 4.81 Cr 7.30 Gef. C 40.82 H 5.03 Cr 6.99
Tetracarbonyl(dicarbonylnitrosylcobalt)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-chrom (3i)	orange gelb	118 (Zers.)	$C_{16}H_{24}Co_2CrN_2O_{10}P_4$ (698.1)	Ber. C 27.53 H 3.47 Co 16.88 Gef. C 27.44 H 3.64 Co 16.64
Tetracarbonyl-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(tricarbonylnickel)chrom (3j)	hellgelb	85 (Zers.)	$C_{18}H_{24}CrNi_2O_{10}P_4$ (693.7)	Ber. C 31.17 H 3.49 Cr 7.50 Gef. C 31.59 H 3.67 Cr 8.03
(Bromotricarbonylmangan)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(pentacarbonylchrom) (5a)	rötlich gelb	266 (Zers.)	$C_{21}H_{24}BrCr_2MnO_{13}P_4$ (847.2)	Ber. C 29.77 H 2.86 Br 9.45 Gef. C 30.47 H 2.94 Br 9.24
(Dinitrosyleisen)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(pentacarbonylchrom) (5b)	rotbraun	118 (Zers.)	$C_{18}H_{24}Cr_2FeN_2O_{12}P_4$ (744.1)	Ber. C 29.05 H 3.25 N 3.76 Gef. C 28.80 H 3.46 N 3.36 Molmasse 755 (osmometr.)
(Carbonylnitrosylcobalt)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(pentacarbonylchrom) (5c)	orange	126 (Zers.)	$C_{19}H_{24}CoCr_2NO_{12}P_4$ (745.2)	Ber. C 30.62 H 3.25 N 1.88 Gef. C 30.56 H 3.47 N 1.82
(Dicarbonylnickel)-bis(μ -tetramethyldiphosphan)-bis(pentacarbonylchrom) (5d)	farblos	101 (Zers.)	$C_{20}H_{24}Cr_2NiO_{12}P_4$ (743.0)	Ber. C 32.33 H 3.26 Ni 7.90 Gef. C 32.13 H 3.42 Ni 7.84 Molmasse 673 (osmometr.)

a) $C_{14}H_{24}CrFe_2N_4O_{10}P_4 \cdot 1/4 C_6H_6$ (715.5); Ber. C 26.02 H 3.59 N 7.83.

Tab. 8. Thermolysereaktionen

	Ausgangskomplex g	mmol	Reaktions-		eluierte Produkte (mg)
			Temp. (°C)	Zeit (h)	
4a	0.71	1.27	130-140	8	6a (40)
4a	0.63	1.12	160-180	1.5	6a (100)
4b	0.80	1.75	130-140	7	10j (10)
4b	1.00	2.18	160-180	2	10j (180)
4c	1.00	2.18	130-140	7	4c (40)
4c	1.00	2.18	160-180	4	11 (180)
4c	1.00	2.18	200-220	2	11 (120)
4d	1.13	2.48	130-140	3	10f (10)
4d	1.00	2.19	160-180	4	10f (30)
4d	1.00	2.19	160-180	1	10f (60)
4e	0.94	1.92	160-180	3	8 (20)
4e	1.20	2.43	200-220	3	8 (130)
4f	0.65	1.35	130-140	7	4f (110)
4f	0.48	1.00	160-180	3	10j (30)
4g	0.75	1.61	130-140	7	9 (20)
4g	0.90	1.93	160-180	2	9 (60)
12	1.07	2.47	110-120	5	6e (40)
12	0.90	2.08	130-140	4	6e (170)
12	1.01	2.52	160-180	2	6e (120)
12	0.90	2.08	200-220	1	6e (50)
3a	0.61	0.77	160-180	6	6a (190)
3a	0.54	0.68	200-220	2	10a (70)
3b	0.56	0.64	200-220	2	10b (30)
3c	1.12	1.06	160-180	7	4i (120)
3c	1.12	1.06	200-220	2	10c (10)
3d	0.23	0.31	160-170	3	10j (90)
3e	1.41	1.56	160-180	2	10i (40)
3f	0.60	0.73	200-220	4	8 (10)
3g	0.47	0.68	130-140	6	10j (10)
3h	0.25	0.35	160-180	2	7a (80)
3i	0.41	0.59	130-140	6	11 (30)
3j	0.72	1.04	160-180	2	10f (10)
5a	0.66	0.78	160-180	4	6a (60)
5b	0.30	0.40	130-140	6	10a (20)
5c	0.54	0.72	130-140	7	11 (40)
5d	0.30	0.41	100-110	8	10f (10)
5d	0.60	0.81	130-140	8	10f (10)
					6a (280)
					7f (110)
					7a (280)
					7a (40)
					7b (150)
					7c (240)
					7d (100)
					7e (110)
					7f (30)
					7g (160)
					7h (40)
					7i (40)
					7j (40)
					7k (10)
					7l (10)
					7m (10)
					7n (10)
					7o (10)
					7p (10)
					7q (10)
					7r (10)
					7s (10)
					7t (10)
					7u (10)
					7v (10)
					7w (10)
					7x (10)
					7y (10)
					7z (10)
					7aa (10)
					7ab (10)
					7ac (10)
					7ad (10)
					7ae (10)
					7af (10)
					7ag (10)
					7ah (10)
					7ai (10)
					7aj (10)
					7ak (10)
					7al (10)
					7am (10)
					7an (10)
					7ao (10)
					7ap (10)
					7aq (10)
					7ar (10)
					7as (10)
					7at (10)
					7au (10)
					7av (10)
					7aw (10)
					7ax (10)
					7ay (10)
					7az (10)
					7ba (10)
					7bb (10)
					7bc (10)
					7bd (10)
					7be (10)
					7bf (10)
					7bg (10)
					7bh (10)
					7bi (10)
					7bj (10)
					7bk (10)
					7bl (10)
					7bm (10)
					7bn (10)
					7bo (10)
					7bp (10)
					7bq (10)
					7br (10)
					7bs (10)
					7bt (10)
					7bu (10)
					7bv (10)
					7bw (10)
					7bx (10)
					7by (10)
					7bz (10)
					7ca (10)
					7cb (10)
					7cc (10)
					7cd (10)
					7ce (10)
					7cf (10)
					7cg (10)
					7ch (10)
					7ci (10)
					7cj (10)
					7ck (10)
					7cl (10)
					7cm (10)
					7cn (10)
					7co (10)
					7cp (10)
					7cq (10)
					7cr (10)
					7cs (10)
					7ct (10)
					7cu (10)
					7cv (10)
					7cw (10)
					7cx (10)
					7cy (10)
					7cz (10)
					7da (10)
					7db (10)
					7dc (10)
					7dd (10)
					7de (10)
					7df (10)
					7dg (10)
					7dh (10)
					7di (10)
					7dj (10)
					7dk (10)
					7dl (10)
					7dm (10)
					7dn (10)
					7do (10)
					7dp (10)
					7dq (10)
					7dr (10)
					7ds (10)
					7dt (10)
					7du (10)
					7dv (10)
					7dw (10)
					7dx (10)
					7dy (10)
					7dz (10)
					7ea (10)
					7eb (10)
					7ec (10)
					7ed (10)
					7ee (10)
					7ef (10)
					7eg (10)
					7eh (10)
					7ei (10)
					7ej (10)
					7ek (10)
					7el (10)
					7em (10)
					7en (10)
					7eo (10)
					7ep (10)
					7eq (10)
					7er (10)
					7es (10)
					7et (10)
					7eu (10)
					7ev (10)
					7ew (10)
					7ex (10)
					7ey (10)
					7ez (10)
					7fa (10)
					7fb (10)
					7fc (10)
					7fd (10)
					7fe (10)
					7ff (10)
					7fg (10)
					7fh (10)
					7fi (10)
					7fj (10)
					7fk (10)
					7fl (10)
					7fm (10)
					7fn (10)
					7fo (10)
					7fp (10)
					7fq (10)
					7fr (10)
					7fs (10)
					7ft (10)
					7fu (10)
					7fv (10)
					7fw (10)
					7fx (10)
					7fy (10)
					7fz (10)
					7ga (10)
					7gb (10)
					7gc (10)
					7gd (10)
					7ge (10)
					7gf (10)
					7gg (10)
					7gh (10)
					7gi (10)
					7gj (10)
					7gk (10)
					7gl (10)
					7gm (10)
					7gn (10)
					7go (10)
					7gp (10)
					7gq (10)
					7gr (10)
					7gs (10)
					7gt (10)
					7gu (10)
					7gv (10)
					7gw (10)
					7gx (10)
					7gy (10)
					7gz (10)
					7ha (10)
					7hb (10)
					7hc (10)
					7hd (10)
					7he (10)
					7hf (10)
					7hg (10)
					7hi (10)
					7hj (10)
					7hk (10)
					7hl (10)
					7hm (10)
					7hn (10)
					7ho (10)
					7hp (10)
					7hq (10)
					7hr (10)
					7hs (10)
					7ht (10)
					7hu (10)
					7hv (10)
					7hw (10)
					7hx (10)
					7hy (10)
					7hz (10)
					7ia (10)
					7ib (10)
					7ic (10)
					7id (10)
					7ie (10)
					7if (10)
					7ig (10)
					7ih (10)
					7ii (10)
					7ij (10)
					7ik (10)
					7il (10)
					7im (10)
					7in (10)
					7io (10)
					7ip (10)
					7iq (10)
					7ir (10)
					7is (10)
					7it (10)
					7iu (10)
					7iv (10)
					7iw (10)
					7ix (10)
					7iy (10)
					7iz (10)
					7ja (10)
					7jb (10)
					7jc (10)
					7jd (10)
					7je (10)
					7jf (10)
					7jg (10)
					7jh (10)
					7ji (10)
					7jj (10)
					7jk (10)
					7jl (10)
					7jm (10)
					7jn (10)
					7jo (10)
					7jp (10)
					7jq (10)
					7jr (10)
					7js (10)
					7jt (10)
					7ju (10)

Tab. 9. Charakterisierung der neuen Thermolyseprodukte

Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse
Tetracarbonyl[carbonyl(cyclopentadienyl)-mangan]-bis(μ-dimethylphosphido)-chrom(<i>Cr - Mn</i>) (10 d)	rot	264 (Zers.)	$C_{14}H_{17}CrMnO_3P_2$ (434.2)	Ber. C 38.73 H 3.95 Cr 11.98 Gef. C 38.34 H 4.42 Cr 11.67 Molmasse 398 (osmometr.)
Tetracarbonyl(dicarbonylnickel)-bis(μ-dimethylphosphido)-chrom(<i>Cr - Ni</i>) (10 f)	dunkelrot	114 (Zers.)	$C_{10}H_{12}CrNiO_6P_2$ (400.9)	Ber. C 29.96 H 3.02 Ni 14.65 Gef. C 29.76 H 3.18 Ni 14.04 Molmasse 401 (MS)
Dicarbonyl-bis(μ-dimethylphosphido)-(tricarbonyleisen)- (trimethylphosphan)eisen(<i>Fe - Fe</i>) (13)	gelb	177 - 178 (Zers.)	$C_{12}H_{21}Fe_2O_3P_3$ (449.9)	Ber. C 32.03 H 4.71 Fe 24.83 Gef. C 31.24 H 4.66 Fe 24.38 Molmasse 450 (MS)
Dicarbonyl-bis(μ-dimethylphosphido)-(tricarbonyleisen)[tricarbonyl-μ-(tetramethyldiphosphan)-nickel]eisen(<i>Fe - Fe</i>) (14)	gelb	139 (Zers.)	$C_{16}H_{24}Fe_2NiO_8P_4$ (638.7)	Ber. C 30.09 H 3.79 Fe 17.49 Gef. C 30.16 H 3.83 Fe 17.27 Molmasse 588 (osmometr.)
Bis(μ-dimethylphosphido)-μ-(tetramethyldiphosphan)-bis(dicarbonyleisen)(<i>Fe - Fe</i>) (15)	gelborange	204 - 208 (Zers.)	$C_{12}H_{24}Fe_2O_4P_4$ (467.9)	Ber. C 30.80 H 5.17 Fe 23.87 Gef. C 30.59 H 5.29 Fe 24.09
Tricarbonyl(dimethylphosphan)-bis(μ-dimethylphosphido)-(tetracarbonylchrom)chrom(<i>Cr - Cr</i>) (16)	weinrot	224 - 226	$C_{13}H_{19}Cr_2O_7P_3$ (484.2)	Ber. C 32.25 H 3.96 Cr 21.48 Gef. C 32.48 H 4.04 Cr 21.04

Thermolysereaktionen: Die Zwei- bzw. Dreikernkomplexe wurden mit 5 ml Benzol in ein 25-ml-Einschlußrohr eingeschmolzen und dann im Trockenschrank erhitzt. Anschließend wurde das Benzol i. Vak. entfernt und der Rückstand in Benzol/Hexan (2 : 1) aufgenommen. Die schwerlöslichen Produkte **7a**, **g** und **h** wurden an dieser Stelle abfiltriert. Sonst wurde über eine 2.5 cm \times 80 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Das Laufmittel wurde von Hexan/Benzol (3 : 1) über Benzol bis zu Benzol/THF (1 : 1) kontinuierlich verändert und dem Verlauf der Trennung angepaßt. Die einzelnen Fraktionen wurden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und die Rückstände IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert. Tab. 8 nennt die Reaktionsbedingungen und die Thermolyseprodukte in der Reihenfolge der Elution. Gewichts- und Prozentausbeuten stehen in Tab. 8, Prozentausbeuten in Tab. 2 und 3.

Von den neuen Komplexen wurden **10d**, **13**, **14** und **15** aus Hexan und **16** aus Benzol/Hexan (1 : 3) bei -30°C kristallisiert, durch Abpipettieren vom Lösungsmittel befreit und i. Hochvak. getrocknet. **10f** wurde bei -30°C aus Pentan kristallisiert und nach Abpipettieren des Pentans bei -20°C im Stickstoffstrom getrocknet. Tab. 9 gibt die Charakterisierung der neuen Komplexe.

- 1) R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **3**, 711 (1964).
- 2) J. Chatt und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2713.
- 3) M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 3716 (1972).
- 4) L. Staudacher und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **109**, 218 (1976).
- 5) A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *J. Chem. Res.* **1977**, S. 97, M 1058.
- 6) R. J. Haines, R. Mason, J. A. Zubieta und C. R. Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 990.
- 7) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **89**, 568 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 542 (1977).
- 8) A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **114**, 1343 (1981), vorstehend.
- 9) H. Beurich und H. Vahrenkamp, *J. Chem. Res.* **1977**, S 98, M 1069.
- 10) A. Schweig, N. Thon und H. Vermeer, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 80 (1979).
- 11) Vgl. A. Trenkle und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **155**, C 51 (1978).
- 12) J. A. J. Jarvis, R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1867.
- 13) R. G. Hayter und L. F. Williams, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1977 (1964).
- 14) K. Fischer und H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 15) J. N. Gerlach, S. L. McMullin und P. C. Ellgen, *Inorg. Chem.* **15**, 1232 (1976).
- 16) J. A. de Beer, R. J. Haines, R. Greatrex und N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3271.
- 17) S. L. Manatt, G. L. Juvinall, R. I. Wagner und D. D. Elleman, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2689 (1966).
- 18) M. Basato, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1678.
- 19) R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1736.
- 20) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 2347 (1979).

[252/80]