

## Phosphanverbrückte Zweikernkomplexe mit Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl-Übergangsmetallfragmenten

Ahmet Keçeci, Dieter Rehder\*, Wolfgang Roose und Ridvan Talay

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 9. Februar 1982

Die potentiell dreizähligen Phosphane  $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PCy}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$  ( $L^1$ ) und  $\text{Cy}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}[\text{CH}_2]_2\text{PCy}_2$  ( $L^2$ ) reagieren photoinduziert mit  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  zu  $\text{CpMn}(\text{CO})_nL^1$  ( $n = 0, 1$ ) (**5**, **6**) bzw.  $\text{CpMnL}^2$  (**7**) und  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-}L^2\text{CpMn}(\text{CO})_2$  (**8**).  $\text{CpMn}(\text{CO})L^1$  kann mit seiner freien  $\text{PPh}_2$ -Funktion in Carbonylübergangsmetallverbindungen  $\{\text{M}\}\text{CO}$  und  $\{\text{M}\}\text{THF}$  eingefügt werden, wobei die homodinuklearen Komplexe  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-}L^1\text{CpMn}(\text{CO})_2$  (**9**) und  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-}L^1\text{CpMn}(\text{CO})(^{13}\text{CO})$  (**9a**) sowie die heterodinuklearen Spezies  $\{\text{M}\}\mu\text{-}L^1\text{CpMn}(\text{CO})_n$  entstehen [ $n = 1$ :  $\{\text{M}\} = \text{Cr}/\text{Mo}/\text{W}(\text{CO})_5$  (**10a**, **11a**, **12**),  $\text{CpV}(\text{CO})_3$  (**13a**),  $\text{CpCo}(\text{CO})$  (**14**);  $n = 2$ :  $\{\text{M}\} = \text{Cr}/\text{Mo}(\text{CO})_4$  (**10b**, **11b**),  $\text{CpV}(\text{CO})_2$  (**13b**)]. Ebenfalls Zweikernkomplexe mit verschiedenen Metallzentren erhält man bei der Umsetzung von  $\text{CpV}(\text{CO})_2L^3$  (**16**) ( $L^3 = \text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$ ) und  $\text{CpV}(\text{CO})_2L^4$  (**21**) ( $L^4 = \text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PPh}[\text{CH}_2]_3\text{PPh}_2$ ) mit  $\{\text{M}\}\text{THF}$ ; hier konnten die Komplexe  $\{\text{M}\}\mu\text{-}L^3\text{CpV}(\text{CO})_2$  ( $\{\text{M}\} = \text{Cr}/\text{Mo}/\text{W}(\text{CO})_5$  (**17a**, **18**, **19a**),  $\eta^6\text{-C}_9\text{H}_{11}\text{Cr}(\text{CO})_2$  (**20**)) bzw.  $\text{Cr}(\text{CO})_5\mu\text{-}L^4\text{CpV}(\text{CO})_2$  (**22**) isoliert werden. Die Komplexe mit  $L^4$  liegen dabei wahrscheinlich als Konformerengemische (Sessel- und Wannenform der Chelat-6-Ring-Strukturen) vor. Die Struktur der Verbindungen wird anhand ihrer IR-,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektren diskutiert und u. a. mit den Daten für die mit  $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$  ( $L^5$ ) gebildeten Zweikernkomplexe  $\{\text{M}\}_2\mu\text{-}L^5$  (**1–4**) [ $\{\text{M}\} = \text{V}(\text{CO})_5$ ,  $\text{CpV}(\text{CO})_3$ ,  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ ,  $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ ], deren Darstellung hier ebenfalls beschrieben wird, verglichen.

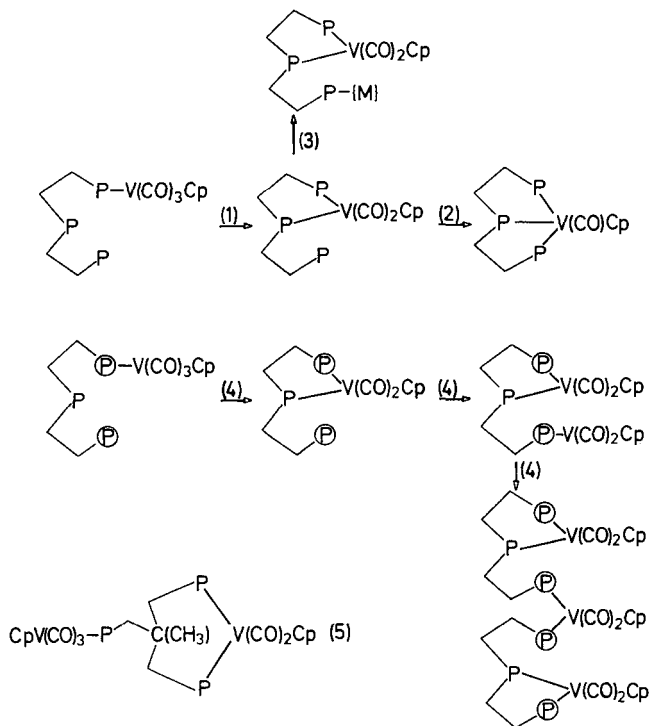
### Phosphane-bridged Dinuclear Complexes Containing Carbonyl- $\eta^5$ -cyclopentadienyl Transition Metal Fragments

The potentially tridentate phosphanes  $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PCy}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$  ( $L^1$ ) and  $\text{Cy}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}[\text{CH}_2]_2\text{PCy}_2$  ( $L^2$ ) react photochemically with  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  to form the mono-metallic mono-ligand complexes  $\text{CpMn}(\text{CO})_nL^1$  ( $n = 1, 0$ ) (**5**, **6**) and  $\text{CpMnL}^2$  (**7**), and the dimetallic mono-ligand  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-}L^2\text{CpMn}(\text{CO})_2$  (**8**). With its uncoordinated  $\text{PPh}_2$  function,  $\text{CpMn}(\text{CO})L^1$  can be coupled to transition metal carbonyls  $\{\text{M}\}\text{CO}$  and  $\{\text{M}\}\text{THF}$  to form the homodinuclear complexes  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-}L^1\text{CpMn}(\text{CO})_2$  (**9**) and  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-}L^1\text{CpMn}(\text{CO})(^{13}\text{CO})$  (**9a**), and the heterodinuclear species  $\{\text{M}\}\mu\text{-}L^1\text{CpMn}(\text{CO})_n$  ( $n = 1$ :  $\{\text{M}\} = \text{Cr}/\text{Mo}/\text{W}(\text{CO})_5$  (**10a**, **11a**, **12**),  $\text{CpV}(\text{CO})_3$  (**13a**),  $\text{CpCo}(\text{CO})$  (**14**);  $n = 2$ :  $\{\text{M}\} = \text{Cr}/\text{Mo}(\text{CO})_4$  (**10b**, **11b**),  $\text{CpV}(\text{CO})_2$  (**13b**)). Dinuclear complexes with various metal centra are also obtained with  $\text{CpV}(\text{CO})_2L^3$  (**16**) ( $L^3 = \text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$ ) and  $\text{CpV}(\text{CO})_2L^4$  (**21**) ( $L^4 = \text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{PPh}[\text{CH}_2]_3\text{PPh}_2$ ). Reaction between these compounds and  $\{\text{M}\}\text{THF}$  afforded  $\{\text{M}\}\mu\text{-}L^3\text{CpV}(\text{CO})_2$  ( $\{\text{M}\} = \text{Cr}/\text{Mo}/\text{W}(\text{CO})_5$  (**17a**, **18**, **19a**),  $\eta^6\text{-C}_9\text{H}_{11}\text{Cr}(\text{CO})_2$  (**20**)) and  $\text{Cr}(\text{CO})_5\mu\text{-}L^4\text{CpV}(\text{CO})_2$  (**22**), respectively, the latter presumably in an isomeric mixture of two conformers (chair form and boat form). Structural characteristics are discussed on the basis of IR,  $^{31}\text{P}$ , and  $^{51}\text{V}$  NMR parameters and compared, inter alia, with the data obtained for the homo-dinuclear complexes  $\{\text{M}\}_2\mu\text{-}L^5$  (**1–4**) ( $L^5 = p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ ), the preparation of which is also described in this work.

Mehrzählige, tertiäre Phosphan-, Arsan- und Stibanliganden lassen sich hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens z. B. gegenüber  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  unterteilen in Liganden, die bevorzugt Chelatkomplexe bilden (Gruppe I) und solche, die bevorzugt verbrückende Funktionen haben und damit zur Bildung mehrkerniger Komplexe Anlaß geben (Gruppe II). Wenn Doppel- oder Dreifachbindungen im Kohlenstoffgerüst derartiger Liganden vorliegen, ist auch eine side-on-Koordination möglich [ $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_2\eta^2\text{-Ph}_2\text{P-C}\equiv\text{CPh}_2$ ]<sup>1)</sup>.

Zur Gruppe I gehören zweizählige Phosphane  $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_n\text{PPh}_2$  ( $n = 1-4$ ), *cis*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$ , Arsane wie  $\text{Ph}_2\text{As}[\text{CH}_2]_2\text{AsPh}_2$  und gemischt-funktionelle *o*-Phenylenliganden *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{EPh}_2(\text{E}'\text{Ph}_2)$  (E, E' = P, As, Sb), die einkernige, *cis*-konfigurierte Chelatkomplexe bilden<sup>1-4)</sup>, sowie das tertiäre  $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$  [*p*ph(*p*ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>], mit dem eine Stabilisierung des  $\{\text{CpV}(\text{CO})_n\}$ -Fragments durch Ausbildung mono- und bicyclischer Strukturen gelingt<sup>5)</sup> (Schema 1).

Schema 1. Koordinationsverhalten dreizähliger Phosphane gegenüber  $\text{CpV}(\text{CO})_4$ . (1): Lit.<sup>2)</sup>, (2): Lit.<sup>3)</sup>, (3): diese Arbeit, (4): Lit.<sup>6)</sup>, (5): Lit.<sup>7)</sup>. P =  $\text{PPh}_2$  bzw.  $\text{PPh}$ ,  $\text{P}^+$  =  $\text{PCy}_2$ , {M} = Übergangsmetallcarbonylfragment



Die Substitution eines dritten CO verläuft langsam, so daß das disubstituierte, noch über eine freie Diphenylphosphinogruppe verfügende Produkt abgefangen werden kann. Die Drittsubstitution unterbleibt ganz, wenn man die sterischen Bedingungen durch Einführen von Cyclohexylgruppen entweder am mittelständigen oder an den bei-

den endständigen Phosphoratomen des dreizähligen Liganden ändert. Man kommt so zu den Phosphanliganden  $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PCy}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$  [ $\text{pcy}(\text{pph}_2)_2$ ] und  $\text{Cy}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}[\text{CH}_2]_2\text{PCy}_2$  [ $\text{pph}(\text{pcy}_2)_2$ ], die mit  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  zwei- und dreikernige Komplexe bilden, in denen sie neben chelatierender auch verbrückende Funktion ausüben<sup>6)</sup> (vgl. Schema 1). Die Chelatstrukturen sind dabei stets und ausschließlich fünfgliedrig. *Behrens* konnte früher schon mit dem dreizähligen  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  einen Zweikernkomplex beim Erhitzen der beiden Komponenten im Einschlußrohr gewinnen<sup>7)</sup>. Ähnlich wie diese dreizähligen Phenylcyclohexylphosphane steht auch das zweizählige  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$  ( $\text{dppm}$ ) am Übergang zu den in die Gruppe II gehörenden Liganden. Die stabile Endstufe der photochemischen Reaktion zwischen  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  und  $\text{dppm}$  ist zwar der einkernige Chelatkomplex; wir konnten aber kürzlich zeigen, daß auch die zweikernige phosphanverbrückte Form im Reaktionsverlauf auftritt<sup>8)</sup>. Liganden, die aus sterischen Gründen nicht zur Bildung von Chelatkomplexen befähigt sind (*trans*- $\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CHPPh}_2$ ,  $\text{PhMePPMePh}$ ,  $\text{Ph}_2\text{AsCH}_2\text{AsPh}_2$ ) reagieren leicht zu den zweikernigen Verbindungen<sup>1,8,9)</sup>. Bei besonders großem Raumanspruch der koordinierenden Funktionen [ $\text{Ph}_2\text{SbCH}_2\text{SbPh}_2$  sowie einige *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{EPh}_2)(\text{E}'\text{Ph}_2)$ ] sind die Zweikernkomplexe photolabil und können an der Metall-Ligandbindung leicht wieder gespalten werden, so daß Gleichgewichte zwischen ein- und zweikerniger Form vorgefunden werden<sup>4,8)</sup> oder auch nur der einkernige, den Liganden monofunktionell enthaltende Komplex ( $\text{CpV}(\text{CO})_3\text{Ph}_2\text{As}-\text{AsPh}_2$ <sup>8)</sup>). Zur Gruppe II gehören schließlich auch die langkettigen Diphosphaalkane mit Kettenlängen  $\geq 7$ <sup>6)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir das Verhalten der Liganden  $\text{pph}(\text{pcy}_2)_2$  und  $\text{pcy}(\text{pph}_2)_2$  gegenüber  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  und die koordinativen Eigenschaften der „metallorganischen“, potentiell einzähligen „Liganden“  $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{pph}(\text{pph}_2)_2$  und  $\text{CpMn}(\text{CO})\text{pcy}(\text{pph}_2)_2$ . Das System  $\text{CpMn}(\text{CO})_3/\text{pph}(\text{pph}_2)_2$  ist schon von *Butler* und *Coville*<sup>10)</sup> untersucht worden. Für Vergleichszwecke werden auch einige Komplexe mit *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$  dargestellt. Zum Vergleich können ferner die kürzlich von *Keiter* et al.<sup>11)</sup> erhaltenen Zweikernkomplexe von Cr, Mo und W mit  $\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$  herangezogen werden.

## Ergebnisse und Diskussion

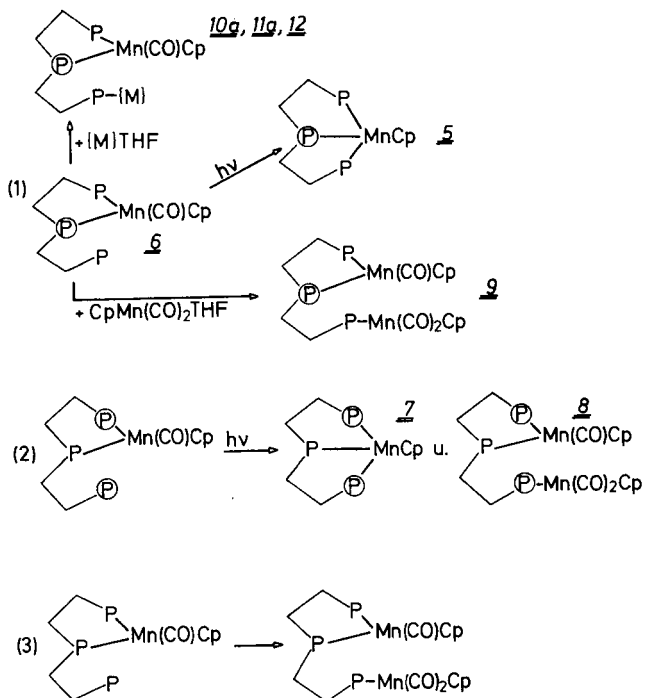
### Komplexe mit *p*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$ (*p*-ppb)

Erwartungsgemäß reagiert dieser Ligand mit Carbonylkomplexen  $\{\text{M}\}\text{CO}$  unter UV-Bestrahlung zu den zweikernigen Formen  $\{\text{M}\}_2\mu\text{-}(p\text{-ppb})$  [ $\text{M} = \text{V}(\text{CO})_5$  (**1**),  $\text{CpV}(\text{CO})_3$  (**2**),  $\text{CpMo}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2$  (**3**),  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$  (**4**)]. In Substanz sind diese Verbindungen nur wenig luftempfindlich. Die spektroskopischen Daten (Tab. 1) sind vergleichbar denen einkerniger Komplexe mit Liganden, welche die  $\text{PPh}_2$ -Gruppe enthalten<sup>4)</sup>.

### Reaktion zwischen $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ und $\text{pph}(\text{pcy}_2)_2$ bzw. $\text{pcy}(\text{pph}_2)_2$

Zehnstündige Bestrahlung von Toluollösungen, die  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  und den Liganden in äquimolaren Mengen enthalten, führt zur Bildung der einkernigen Komplexe  $\text{CpMnpcy}(\text{pph}_2)_2$  (**5**),  $\text{CpMn}(\text{CO})\text{pcy}(\text{pph}_2)_2$  (**6**) und  $\text{CpMnpph}(\text{pcy}_2)_2$  (**7**) sowie des Zweikernkomplexes  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-pph}(\text{pcy}_2)_2(\text{CO})_2\text{MnCp}$  (**8**) (vgl. Schema 2). **6** bildet

Schema 2. Koordinationsverhalten dreizähliger Phosphane gegenüber  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ . (1) und (2): diese Arbeit, (3): Lit.<sup>10</sup>.  $\text{Ⓟ} = \text{PCy}_2$  bzw.  $\text{PCy}$



mit  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{THF}$  ebenfalls einen Zweikernkomplex  $[\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-pcy}(\text{pPh}_2)_2(\text{CO})_2\text{MnCp}$  (9)]. Wie Experimente mit  $^{13}\text{C}$  markiertem  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  gezeigt haben, erfolgt weder in situ, noch nachträglich inter- oder intramolekular ein CO-Austausch zwischen den beiden Mangangruppierungen. Die Umsetzung von 6 mit  $\text{CpMn}(\text{CO})(^{13}\text{CO})\text{THF}$  führt ausschließlich zu  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-pcy}(\text{pPh}_2)_2\text{Mn}(\text{CO})(^{13}\text{CO})\text{Cp}$  (9a); ein  $^{13}\text{C}$ -Satellit für die  $\{\text{CpMn}(\text{CO})\}$ -Einheit fehlt im IR-Spektrum. 5 und 6 bzw. 7 und 8 fallen im Gemisch an, können aber durch fraktionierte Fällung mit Heptan getrennt isoliert werden (die dreifach substituierten Komplexe sind im Toluol/Heptan-Gemisch weniger gut löslich). Die Komplexe erhält man in Form hellbrauner (6, 8, 9) bis schwarzbrauner (5, 7), nur mäßig sauerstoffempfindlicher Pulver. Im Unterschied zum Koordinationsverhalten dieser Liganden gegenüber  $\text{CpV}(\text{CO})_4$ , in dem maximal zwei Kohlenmonoxidmoleküle substituiert werden<sup>6</sup>, können im sterisch weniger beanspruchten, trigonal-pyramidalen Mangankomplex alle drei Positionen durch Phosphangruppierungen besetzt sein. In  $\text{CpV}(\text{CO})_4$  ist das nur mit dem räumlich weniger anspruchsvollen  $\text{pPh}(\text{pPh}_2)_2$  möglich<sup>5</sup>. 6, 8, 9 und 9a zeigen charakteristische CO-Valenzschwingungsbanden (Tab. 2).

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum treten komplexe, auch bei tiefen Temperaturen nur zum Teil aufgelöste Multipletts im Bereich koordinierter tertiärer Phosphangruppen auf, die bei +114 und +84 (8) bzw. +117 und +88 (9) ppm zentriert sind. 5, 6 und 7 zeigen Signa-

le bei +118 ppm, so daß die bei tieferem Feld liegende Resonanz offenbar den Chelatstrukturen, die bei höherem Feld liegende der  $\{\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{R}_2\text{P}-\}$  Einheit zuzuordnen ist. Dieser zu einer zusätzlichen Entschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns führende Ringeffect in Chelatfünfringen ist von einer größeren Zahl anderer Übergangsmetallkomplexe mit mehrzähligen Phosphanen her bekannt<sup>12,13</sup>. Daß auch hier tatsächlich 5-Ringe vorliegen, beweist die bei -15 ppm liegende, einer nicht-kordinierten Diphenylphosphinogruppe zuzuordnende Resonanz im Komplex **6** [freier Ligand bei 210 K: -12.0 (t) und -14.5 (d)].

Tab. 1. Spektroskopische Daten der Komplexe  $\{\text{M}\}_2\mu\text{-}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}$ 

	$\{\text{M}\}$	$\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{a}}$ [ppm]	$\delta(^{51}\text{V})$ [ppm]		
1	$\text{V}(\text{CO})_5^-$	1963 w	1855 m	1820 vs	b)	-1814 <sup>c)</sup>
2	$\text{CpV}(\text{CO})_3$	1952 m	1852 vs <sup>d)</sup>		87	-1319 <sup>e)</sup>
3	$\text{CpMo}(\text{Me})(\text{CO})_2$	1931	1869		93	-
4	$\text{CpMn}(\text{CO})_2$	1935	1852		73	-

a) Freier Ligand: -8 ppm. - b) Nicht beobachtet. - c) Dublett,  $^1J(^{51}\text{V}-^{31}\text{P}) = 210$  Hz. - d) Zufällig entartet ( $A^{(2)} + A'$ ). - e) Halbwertsbreite 390 Hz.

Tab. 2. Spektroskopische Daten für mono- und homodinukleare Mangankomplexe ( $L^1 = \text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PCy}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$ ,  $L^2 = \text{Cy}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}[\text{CH}_2]_2\text{PCy}_2$ , Cy = Cyclohexyl)

Komplex	$\nu(\text{CO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Phase	$\delta(^{31}\text{P})^{\text{b}}$ [ppm]
5 $\text{CpMnL}^1$	-		118
6 $\text{CpMn}(\text{CO})\text{L}^1$		Toluol	118 -15
7 $\text{CpMnL}^2$	-		118
8 $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-L}^2\text{-CpMn}(\text{CO})_2$	1925	1860 1831	Toluol 114 84
9 $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-L}^1\text{-CpMn}(\text{CO})_2$	1928	1863 1835	THF 117 88
9a $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-L}^1\text{-CpMn}(^{13}\text{C})(\text{CO})$	1938	1897 1868 1839	THF
$\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-L}^3\text{-CpMn}(\text{CO})_2^{\text{a}}$	1929	1865 1834 1845	$\text{CS}_2$

a)  $L^3 = \text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2$ , aus Lit.<sup>10</sup>; zwei Diastereomere. - b) Die Signale sind zu komplizierten Multipletts aufgespalten.

### Komplexe mit $\text{CpMn}(\text{CO})\text{pcy}(\text{pPh}_2)_2$ (**6**)

Die freie Phosphorfunktion in **6** kann an andere Übergangsmetallcarbonyle der allgemeinen Form  $\{\text{M}\}\text{CO}$  gekoppelt werden. Das geschieht entweder durch Bestrahlung einer THF-Lösung, die **6** und  $\{\text{M}\}\text{CO}$  im äquimolaren Gemisch enthält ( $\{\text{M}\}\text{CO} = \text{CpV}(\text{CO})_4$ ,  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ) oder in einer Dunkelreaktion mit den zuvor photochemisch erzeugten Komplexen  $\{\text{M}\}\text{THF}$  [ $\{\text{M}\}\text{CO} = \text{Cr/Mo/W}(\text{CO})_6$  und  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ ]. Für  $\{\text{M}\}\text{CO} = \text{CpMn}(\text{CO})_3$  und  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  werden dabei die reinen Komplexe  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-pcy}(\text{pPh}_2)_2\{\text{M}\}$  (**9** bzw. **14**) erhalten; bei den Umsetzungen mit anderen Metallcarbonylen entstehen neben  $\text{CpMn}(\text{CO})\mu\text{-pcy}(\text{pPh}_2)_2\{\text{M}\}$  (**10a**, **11a**, **13a**) zusätzlich die Komplexe  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\mu\text{-pcy}(\text{pPh}_2)_2\{\text{M}'\}$  (**10b**, **11b**, **13b**;  $\{\text{M}'\}$  ist die gegenüber  $\{\text{M}\}$  um eine CO-Gruppe ärmere Einheit). Eine Trennung gelang nicht; beide Formen

können aber im Gemisch durch ihre spektroskopischen Daten (Tab. 3) einwandfrei identifiziert werden. Die Abwesenheit von Signalen für nicht koordinierte Phosphorgruppen zeigt, daß es sich in jedem Falle um zweikernige Spezies handelt. Dagegen fällt bei der Umsetzung mit  $W(CO)_5THF$  ein Gemisch aus zweikernigem  $CpMn(CO)\mu\text{-pcy}(pPh_2)_2W(CO)_5$  (**12**) und einkernigem  $cis\text{-}[W(CO)_4pcy(pPh_2)_2]$  an (mit einem Dublett für die nichtkoordinierte  $PPh_2$ -Gruppe bei  $-14.2$  ppm;  $^3J(PP) = 25$  Hz). Im CO-Valenzschwingungsbereich der Komplexe **10a**, **11a** und **12** tritt um  $2070\text{ cm}^{-1}$  eine scharfe, den zum Phosphor *cis*-ständigen CO-Gruppen zuzuordnende  $A_1^{(2)}$ -Schwingung und auch (um  $1980\text{ cm}^{-1}$ ) die eigentlich IR-inaktive  $B_1$ -Schwingung auf (sie kann bei großräumigen Liganden im IR-Spektrum geringe Intensität erhalten; vgl. z. B. auch Lit. <sup>11,14</sup>). Unter der sehr starken Absorptionsbande bei ca.  $1940\text{ cm}^{-1}$  liegen die Schwingungen der Rassen  $A_1^{(1)}$  und E, die lediglich im Chromkomplex **10a** noch getrennt angedeutet sind. Die IR-Daten sind im übrigen vergleichbar denen von  $CpMn(CO)\mu\text{-pph}(pPh_2)_2Cr(CO)_5$ <sup>10</sup>. In den Komplexen **10b** und **11b** sind zwei der  $\nu(CO)$ -Banden ( $A_1$  und  $B_1$ ; vgl. Lit. <sup>12,13</sup>) durch die sehr intensive und breite Absorption von  $\{CpMn(CO)_2\}$  bei  $1928\text{ cm}^{-1}$  überlagert.

Die Position der  $^{31}P$ -NMR-Signale für die koordinierten Phosphoratome ist auch hier wieder charakteristisch für offene bzw. Chelatstrukturen [s. etwa  $\{C_5H_4(Me)Mn(CO)_2\}_2\mu\text{-dppe}$  (+ 91) und  $C_5H_4(Me)Mn(CO)dppe$  (+ 122)<sup>15</sup>;  $Cr(CO)_5Ph_2P[CH_2]_2AsPh_2$  (+ 50)<sup>14</sup> und  $Cr(CO)_4dppe$  (+ 79)<sup>16</sup>,  $dppe = Ph_2P[CH_2]_2PPh_2$ ; vgl. auch Lit. <sup>10,17</sup>].

Tab. 3. Spektroskopische Daten für die Komplexe  $CpMn(CO)_n\mu\text{-L}\{M\}$   
( $L = Ph_2P[CH_2]_2PCy[CH_2]_2PPh_2$ )

	{M}	n		$\nu(CO)^a$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]			$\delta(^{31}P)^{a,b}$ [ppm]
<b>10a</b>	$Cr(CO)_5$	1	2062 m	1980 w	1940 sh	1937 vs	48
<b>11a</b>	$Mo(CO)_5$	1	2073 m	1980 w	1943 vs		28
<b>12</b>	$W(CO)_5$	1	2070 m	1980 w	1938 vs		12
<b>13a</b>	$CpV(CO)_3$	1	1950 m	1863 sh	1845 sh		27
<b>14</b>	$CpCo(CO)$	1	1920 vs				64
<b>10b</b>	$Cr(CO)_4$	2	2005 w	1880 s			64
<b>11b</b>	$Mo(CO)_4$	2	2020 m	1900 s			41
<b>13b</b>	$CpV(CO)_2$	2	1774 sh	1765 s			88

a) Angegeben sind hier die Daten für die Einheit M; zu den zusätzlich auftretenden Banden siehe Tab. 2. – b) Die Signale haben meist angedeutete Multipllettstruktur.

### Komplexe mit $CpV(CO)_2p_3(m)$

Bei der Bestrahlung von  $CpV(CO)_4$  in Gegenwart der dreizähligen Phosphane  $pPh(pPh_2)_2$  [ $p_3(2)$ ] und  $Ph_2P[CH_2]_3PPh[CH_2]_3PPh_2$  [ $p_3(3)$ ] entstehen, wie wir früher schon gezeigt haben, die Komplexe  $CpV(CO)_2p_3(2)$  (**16**)<sup>5,18</sup> bzw.  $CpV(CO)_2p_3(3)$  (**21**)<sup>19</sup>. Mit  $p_3(3)$  bleibt die Reaktion auf der Stufe des zweifach substituierten Komplexes stehen. Die nicht koordinierte Diphenylphosphinogruppe kann auch hier wieder in andere Übergangsmetallkomplexe eingefügt werden. Die Umsetzung mit  $\{M\}THF$  verläuft insgesamt übersichtlicher als beim Mangan und führt in glatter Reaktion zu den zweikernigen Spezies  $CpV(CO)_2\mu\text{-}p_3(m)\{M\}$  (**15**, **17** – **20**, **22**), deren spektroskopische

Tab. 4. Spektroskopische Daten für die Komplexe CpV(CO)<sub>2</sub>μ-P<sub>3</sub>(m){M}<sup>a)</sup>

	{M}	m	CpV(CO) <sub>2</sub>	v(CO) [cm <sup>-1</sup> ]	{M}	<sup>51</sup> V-NMR <sup>b)</sup> δ[ppm] (Δν <sub>1/2</sub> [Hz])	CpV(CO) <sub>2</sub> δ[ppm] (Δν <sub>1/2</sub> [Hz])	<sup>31</sup> P-NMR <sup>b)</sup> δ[ppm]	{M}	<sup>3</sup> J(PP) [Hz]
15	CpMn(CO) <sub>2</sub>	2	1861	1790	1926	1868	116, 103 (317, 233)	87.4		22.0
16	—	2	1862	1792	—	—	116, 103 <sup>e)</sup> (299, 241)	—		—
17a	Cr(CO) <sub>5</sub> <sup>d)</sup>	2	1865	1795	2058	1935	117, 105 (221, 202)	47.7		20.0
18	Mo(CO) <sub>5</sub>	2	1861	1791	2062	1936	117, 105 (620)	28.9		22.2
19a	W(CO) <sub>5</sub> <sup>d)</sup>	2	1861	1790	2061	1930	117, 105 (730)	10.6 <sup>e)</sup>		22.2
20	η <sup>6</sup> -MesCr(CO) <sub>2</sub>	2	1862	1790	1870	1880	116, 103 (830)	84.3		19.5
21	—	3	1845	1768	—	—	949, 1023 (950, 830)	—		—
22	Cr(CO) <sub>5</sub>	3	1850	1770	2060	1935	949, 1020 (910, 680)	44.0 43.4		—

a) P<sub>3</sub>(2) = Ph<sub>2</sub>P[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PPh[CH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> [pph(pph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>P<sub>3</sub>(3) = Ph<sub>2</sub>P[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>PPh[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>. — b) In Klammern: Halbwertsbreite Δν<sub>1/2</sub> der Kernresonanzsignale. — c) Unkoordinierter Phosphor (PPh<sub>2</sub>): — 15.0 ppm (d, J = 26.8 Hz). — d) Zusätzlich werden hier in geringen Mengen auch die Komplexe CpV(CO)<sub>2</sub>μ-P<sub>3</sub>(2){M(CO)<sub>4</sub>} (17b und 19b, s. Text) beobachtet. — e) Zentrallinie; daneben wird ein Satellitenpaar [<sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>183</sup>W) = 262 Hz] beobachtet. — f) Unkoordinierter Phosphor: — 19.8 und — 21.5 ppm.

Daten in Tab. 4 zusammengestellt sind. Bei der Reaktion mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  und  $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$  werden zusätzlich geringe, NMR-spektroskopisch charakterisierbare Mengen an  $\text{CpV}(\text{CO})_3\mu\text{-p}_3(2)\text{M}(\text{CO})_4$  beobachtet [ $\text{M} = \text{W}$  (**19b**):  $\delta(^{31}\text{P}) = +25.7$  (d),  $J = 20$  Hz,  $\delta(^{51}\text{V}) = -1335$ ;  $\text{M} = \text{Cr}$  (**17b**):  $\delta(^{31}\text{P}) = +63.9$  (dd),  $J = 25$  Hz,  $\delta(^{51}\text{V}) = -1358$ ].

Die IR-Spektren der Komplexe **17a**, **18** und **19a** zeigen neben einer scharfen Absorption mittlerer Intensität um  $2060$  ( $\text{A}^{(2)}$ ) und einer sehr intensitätsstarken Bande bei  $1930 - 1936$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{A}^{(1)} + \text{E}$ ) die schwache  $\text{B}_1$ -Schwingung (ca.  $1980$   $\text{cm}^{-1}$ ) als Schulter.

Im  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektrum wird für die  $\text{p}_3(2)$ -Komplexe **15**, **16**, **17a**, **18**, **19a** und **20** ein Signal in dem für die Chelat-5-Ringe zu erwartenden Bereich [ $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{dpe}$ :  $-1110$   $\text{ppm}^{(13)}$ ] beobachtet. In den mit  $\text{p}_3(3)$  gebildeten Chelat-6-Ring-Komplexen **21** und **22** mit jeweils zwei Resonanzen ist der  $^{51}\text{V}$ -Kern zusätzlich um ca.  $140$  bzw.  $210$   $\text{ppm}$  entschirmt. Derartige relative Entschirmungen des Metallkerns werden immer dann beobachtet, wenn im System Spannungen auftreten<sup>12,13,19</sup>; das Vorliegen zweier Resonanzen ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß beide für den Sechsring denkbaren Konformeren (Sessel- und Wannenform) nebeneinander auftreten, wobei die bei tieferem Feld liegende Absorption ( $-947$   $\text{ppm}$ ) der energiereicheren<sup>20</sup> Wannen- oder verdrehten Wannenform zuzuordnen wäre. Prinzipiell denkbar wären auch die von *Butler* und *Coville*<sup>10</sup> für  $\text{CpMn}(\text{CO})\text{p}_3(2)$  diskutierten zwei Diastereomeren. Wir haben solche Isomeren aber weder bei  $\text{CpV}(\text{CO})\text{p}_3(2)$  beobachtet, noch wäre das Ausmaß des Effektes auf die Abschirmverhältnisse des  $^{51}\text{V}$ -Kerns in dieser Größenordnung zu erwarten.

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (vgl. Abb. 1) zeigen im Tieffeldbereich zwei in charakteristischer Weise verbreitete Signale für die an das Vanadium koordinierten Phosphorato-

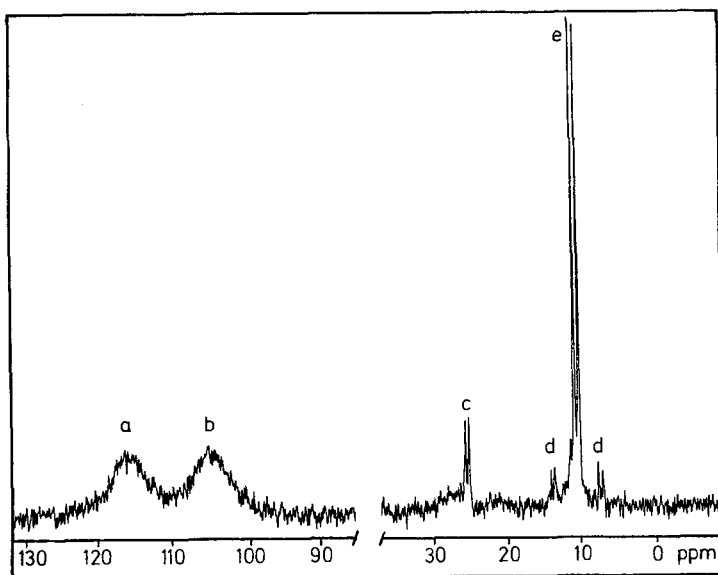


Abb. 1. 36.44-MHz- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von  $\text{CpV}(\text{CO})_2\text{Ph}_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}[\text{CH}_2]_2\text{PPh}_2\text{W}(\text{CO})_5$  (**19a**). a: V-PPh, b: V-PPh<sub>2</sub>, c (Nebenprodukt): W-PPh, e: W-PPh<sub>2</sub> mit (d)  $^{183}\text{W}$ -Satelliten



me. Die Verbreiterung kommt durch Wechselwirkung zwischen dem Spin  $\frac{1}{2}$ -Kern  $^{31}\text{P}$  und dem Spin  $\frac{7}{2}$ -Kern  $^{51}\text{V}$  zustande; die beiden Kerne sind unter den Aufnahmebedingungen noch nicht vollständig entkoppelt. Dagegen sind die Signale für die an Chrom, Molybdän, Wolfram und Mangan gebundenen  $\text{PPh}_2$ -Gruppen der Komplexe **17–20** und **15** durch scharfe Dubletts [ $^3J(\text{PP})$ -Kopplung] charakterisiert. Diese Metallkerne liegen entweder überwiegend in Form nicht-magnetischer Nuklide vor (Cr, Mo, W) oder die Quadrupolwechselwirkung ist so stark, daß vollständige Entkopplung der Kerne erfolgt [ $^{55}\text{Mn}$ ; das elektrische Kernquadrupolmoment von  $^{55}\text{Mn}$  ist mit  $0.55 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$  <sup>21)</sup> wesentlich größer als das von  $^{51}\text{V}$  ( $0.05 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$  <sup>22)</sup>]. Die  $^3J$ -Kopplungskonstanten sind um ca. 10 Hz kleiner als in heterodinuklearen Komplexen ( $\text{CO}$ )<sub>5</sub>-M( $\mu$ -dppe)M'(CO)<sub>5</sub> (M, M' = Cr, Mo, W)<sup>11)</sup>. Im Wolframkomplex **19a** treten neben der Hauptresonanz bei +10.6 ppm [ $^3J(\text{PP}) = 22 \text{ Hz}$ ] zwei weitere schwache Dubletts bei 14.5 bzw. 7.3 ppm auf, die durch  $^{31}\text{P}$ - $^{183}\text{W}$ -Kopplung [ $^1J(\text{PW}) = 262 \text{ Hz}$ ] mit dem zu 14.28% im Isotopengemisch vorliegenden Nuklid  $^{183}\text{W}$  bewirkt wird. Die Größe der Kopplungskonstante ist vergleichbar z. B. mit der für W(CO)<sub>5</sub>PPh<sub>2</sub>Et (240 Hz)<sup>23)</sup> und (CO)<sub>5</sub>Mo( $\mu$ -dppe)W(CO)<sub>5</sub> (242 Hz)<sup>11)</sup>.

Die Komplexe **21** und **22** zeigen im Bereich für nicht koordinierten (**21**) bzw. an Chrom koordinierten Phosphor (**22**) zwei Resonanzen mit einem Abstand von ca. 55 bzw. 20 Hz. Eine Phosphor-Phosphor-Kopplung über vier Bindungen liegt in der Größenordnung von 1 Hz<sup>24)</sup>; hier handelt es sich also ganz offenbar um zwei chemisch verschiedenen P-Atomen zuzuordnende Signale, wie sie etwa für ein Sessel/Wanne-Isomerengemisch (s. o.) oder für Isomere mit äquatorialer bzw. axialer Position der nicht an V koordinierten -[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>PPh<sub>2</sub>-Gruppe erwartet werden können.

## Experimenteller Teil

*Allgemeine Arbeitsmethoden:* Die photochemischen Umsetzungen wurden entweder in Schlenk-Rohren aus Duranglas (ca. 50 ml Kapazität), ausgestattet mit einem Gaseinleitungsrohr, das Fortführung abgespaltenen Kohlenmonoxids während der Reaktion und Durchmischung der Lösung gestattet (I), durchgeführt oder in DEMA-Bestrahlungsapparaturen (Fa. Mangels, Bonn) von 100 ml Kapazität, ausgerüstet entweder mit einer am Boden des Reaktionsgefäßes eingelassenen Fritte (13/21, II) oder einer magnetisch geführten Teflon-Umwälzpumpe (13/11, III). Als UV-Quelle diente eine Quecksilberhochdrucklampe (Philips H.P.K. 125) im wassergekühlten Quarztauchrohr (DE-MA 13/40, 45), das entweder in die unmittelbare Nähe des Schlenk-Rohres plaziert wurde (I) oder direkt in die Reaktionslösung eintauchte (II u. III).

Alle Operationen wurden unter Stickstoff und in absoluten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Komplexe wurden nach ihrer Isolierung 4 h bei ca. 0.01 Torr getrocknet. Ausgangsubstanzen wurden über den Handel bezogen (Merck, Strem), die Phosphane ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>PCy und (Cy<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh wie in <sup>6)</sup>, ( $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>PPh wie in <sup>25)</sup> beschrieben dargestellt. *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurde analog zu der von Zorn et al.<sup>26)</sup> beschriebenen Methode aus *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub> und Ph<sub>2</sub>PK in THF dargestellt. Zur Darstellung der Komplexe **16** und **21** s. Lit.<sup>18)</sup> bzw. <sup>19)</sup>.

*Spektren:* IR: Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325, ca. 0.01 M in THF oder THF/Acetonitril (Vanadium-Komplexe) bzw. Toluol (Mangan-Komplexe) in 0.1-mm-KBr-Küvetten. -  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ ; Bruker WH 90 PFT-Spektrometer bei 36.44 MHz und 210 (V-Komplexe) bzw.  $250 \pm 2 \text{ K}$  (Mn-Komplexe), Standard 80proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ca. 0.1 M in 7.5-mm-Röhrchen; absoluter Fehler  $\pm 1 \text{ ppm}$  (für nicht an V koordinierte P-Atome) bzw. bis  $\pm 5 \text{ ppm}$  (für an V gebundenen Phosphor). -

$^{51}\text{V}\{^1\text{H}\}$ ; Bruker WH 90 (ausgerüstet mit Multikernpulstransmitter) bei 23.66 MHz und  $298 \pm 1$  K, Standard  $\text{VOCl}_3$ , ca. 0.1 M in 7.5-mm-Röhrchen, eingepaßt in 10-mm-Röhrchen mit  $[\text{D}_6]$ Aceton als externem Lock; Pulsbreite 8  $\mu\text{s}$ , Sweepbreite 25 KHz, durchschnittliche Scan-Zahl ca. 1000; absoluter Fehler zwischen  $\pm 2$  und  $\pm 8$  ppm (in Abhängigkeit von der Linienbreite).

*Spezielle Arbeitsvorschriften:* Im folgenden ist die Darstellung der Komplexe **6**, **7** und **8** sowie, stellvertretend für **1–4**, die des Komplexes **4** beschrieben. Für **9–12**, **13** und **14** bzw. **15** und **17–22** werden allgemeine Vorschriften gegeben. Einzelheiten der Reaktionsbedingungen und einige Eigenschaften sind in Tab. 5, analytische Daten ausgewählter Komplexe in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 5. Präparative Details

Komplex	Farbe	eingesetzte Mengen [mmol]	Rührzeit [h]	Ausb. [%]
<b>9</b>	gelbes Pulver	1.45	18	78
<b>10</b>	braunes Pulver	1.45	22	61
<b>11</b>	rotbraunes Pulver	4.35	15	63
<b>12</b>	gelbes Pulver	2.46	20	57
<b>15</b>	braunorange	1.32	20	95
<b>17</b>	orangebraun	1.32	1.2	64
<b>18</b>	orangebraun	1.45	1.4	58
<b>19</b>	rotbraun	1.45	3	68
<b>20</b>	braunrot	1.01	2	71
<b>22</b>	gelblichbraun	1.05	3.5	46

$[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\mu\text{-}\{p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2\}$  (**4**): Eine Lösung von 300 mg  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (1.5 mmol) und 370 mg  $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{PPh}_2)_2$  (0.80 mmol) in 15 ml THF wurde 3 h bestrahlt (App. I). Die rote Lösung wurde sodann auf 1 ml eingengt, tropfenweise unter Rühren mit 10 ml *n*-Heptan versetzt und 2 h gerührt. Der orangerote Niederschlag wurde abfiltriert, zweimal aus THF/Heptan umkristallisiert und getrocknet.

Die Bestrahlungszeiten für die Komplexe **1–3** betragen (bei vergleichbaren molaren Ansätzen) 2 h (**1**), 1 h (**2**) und 3 h (**3**). **1**, isoliert als Tetraethylammoniumsalz, fällt als ockerfarbendes Pulver bereits im Verlauf der Bestrahlung aus und ist in THF schwer, in Acetonitril etwas löslich. **2** wird in rotbraunen Kristallen, **3** als rotorangefarbenes Pulver gewonnen.

$\text{CpMn}(\text{CO})\text{PCy}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$  (**6**): Eine Lösung von 3.0 g  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (14.7 mmol) und 7.9 g  $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2)_2\text{PCy}$  in 100 ml Toluol wurde 9 h bestrahlt (App. III), wobei sich die Farbe von gelb nach tiefrot veränderte. Die Lösung wurde dann auf 15 ml konzentriert und mit zunächst 10, dann weiteren 40 ml Heptan versetzt. Während der Zugabe der ersten ca. 10 ml Heptan fielen geringe Mengen an dunkelbraunem **5** aus, das abfiltriert wurde. **6** wurde sodann als harzartiges Produkt gefällt. Nach 30 min Rühren wurde die überstehende Lösung dekantiert, der Rückstand mit 10 ml THF wieder aufgenommen und die Lösung bis zur schwachen Trübung tropfenweise und unter Rühren mit ca. 70 ml Heptan versetzt. Nach eintägigem Stehenlassen bei  $20^\circ\text{C}$  war die Hauptmenge des Komplexes in Form eines orangeroten Pulvers ausgefallen, das abfiltriert, einmal mit Heptan gewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 8.6 g (85%). Der Komplex enthält noch geringe Mengen **5**, das jedoch durch einmaliges Umkristallisieren aus THF/Heptan entfernt werden kann.

Tab. 6. Analytische Daten rein isolierter Komplexe

Komplex	Bruttoformel (Molmasse)	Analyse				
		C	H	P	Mn	M <sup>a)</sup>
<b>1</b>	Bis(tetraethylammonium)- $\mu$ -[1,4-bis(diphenylphosphino)-benzoll]-bis(pentacarbonylvanadat(-))	Ber. 61.77 Gef. 61.9	5.92 5.5	5.69 5.5		9.36 9.8
<b>2</b>	$\mu$ -[1,4-Bis(diphenylphosphino)benzoll]-bis(tricarbonyl- $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)vanadium(I))	Ber. 65.26 Gef. 64.4	4.05 4.5	7.32 7.2		12.03 12.0
<b>3</b>	$\mu$ -[1,4-Bis(diphenylphosphino)benzoll]-bis(dicarbonyl- $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)methylmolybdän)	Ber. 60.67 Gef. 61.4	4.43 4.7	6.80 7.0		21.07 21.9
<b>4</b>	$\mu$ -[1,4-Bis(diphenylphosphino)benzoll]-bis(dicarbonyl- $(\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan)	Ber. 66.18 Gef. 67.2	4.29 4.6	7.76 7.6	13.76 14.1	
<b>6</b>	Carbonyl(4-cyclohexyl-1,1,7,7-tetraphenyl-1,4,7-triphasphaheptan- $P^1$ )( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan	Ber. 69.77 Gef. 69.7	6.44 6.6	13.51 12.5	7.99 8.0	
<b>7</b>	( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl)(1,1,7,7-tetracyclohexyl-4-phenyl-1,4,7-triphasphaheptan- $P^1$ )mangan	Ber. 69.02 Gef. 69.0	9.17 9.1	13.63 13.2	8.11 7.8	
<b>8</b>	Dicarbonyl[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]-4-phenyl-1,4,7-triphasphaheptan- $P^1, P^1$ -mangan	Ber. 63.95 Gef. 64.5	7.65 7.8	10.52 10.2	12.45 12.9	
<b>9</b>	Dicarbonyl[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]- $\mu$ -(4-cyclohexyl-1,1,7,7-tetraphenyl-1,4,7-triphasphaheptan- $P^1, P^1$ )-(1,1,7,7-tetracyclohexyl-4-phenyl-1,4,7-triphasphaheptan- $P^1, P^1$ )-mangan	Ber. 65.28 Gef. 65.5	5.71 6.1	10.75 10.2	11.78 12.6	
<b>10a</b>	Pentacarbonyl[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]- $\mu$ -(4-cyclohexyl-1,1,7,7-tetraphenyl-1,4,7-triphasphaheptan- $P^1, P^1$ )-chrom <sup>b)</sup>	Ber. 61.38 Gef. 62.2	5.03 5.7	10.56 10.4	6.25 6.9	

Tab. 6 (Fortsetzung)

Komplex	Bruttoformel (Molmasse)	C	H	P	Analyse	Mn	M <sup>a)</sup>
<b>11a</b>	Pentacarbonyl[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]- $\mu$ -(4-cyclohexyl-1,1,7,7-tetra-phenyl-1,4,7-triphosphaheptan- $P',P'$ )-molybdän <sup>b)</sup>	Ber. 58.44 Gef. 59.1	4.76 4.9	10.06 9.7	10.38 9.7		
<b>12</b>	Pentacarbonyl[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]- $\mu$ -(4-cyclohexyl-1,1,7,7-tetra-phenyl-1,4,7-triphosphaheptan- $P',P'$ )-wolfram <sup>c)</sup>	Ber. 53.35 Gef. 54.3	4.34 5.1	9.18 9.7	5.43 5.2		
<b>13a</b>	Tricarbonyl[carbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan]- $\mu$ -(4-cyclohexyl-1,1,7,7-tetra-phenyl-1,4,7-triphosphaheptan- $P',P'$ )-vanadium <sup>b)</sup>	Ber. 64.86 Gef. 65.3	5.51 6.0	10.47 10.2	5.74 5.8		
<b>15</b>	Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)mangan)- $\mu$ -(1,1,4,7,7-pentaphenyl-1,4,7-triphosphaheptan- $P',P'$ )-vanadium	Ber. 65.32 Gef. 65.2	4.91 4.9	10.53 10.2	6.22 5.9	5.77 6.0	
<b>17a</b>	Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(pentacarbonylchrom)- $\mu$ -(1,1,4,7,7-pentaphenyl-1,4,7-triphosphaheptan- $P',P'$ )-vanadium	Ber. 61.48 Gef. 61.4	4.26 4.8	10.34 10.1	5.67 <sup>d)</sup> 6.3		
<b>18</b>	Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(pentacarbonylmolybdän)- $\mu$ -(1,1,4,7,7-pentaphenyl-1,4,7-triphosphaheptan- $P',P'$ )-vanadium	Ber. 58.62 Gef. 59.0	4.06 4.4	9.86 9.7	10.18 10.7		
<b>20</b>	Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)(dicarbonyl( $\eta^6$ -1,3,5-trimethylbenzol)chrom)- $\mu$ -(1,1,4,7,7-pentaphenyl-1,4,7-triphosphaheptan- $P',P'$ )-vanadium	Ber. 66.81 Gef. 67.1	5.39 5.5	9.94 9.5	5.45 <sup>e)</sup> 5.4		

a) M = V: **1**, **2**, **13a**, **15**, **17a**, **20**; M = Mo: **3**, **11a**, **18**. — <sup>b)</sup> Die Komplexe enthalten Beimischungen von **10b**, **11b** bzw. **13b**. — <sup>c)</sup> Im Gemisch mit etwas  $W(CO)_4PCy(CH_2CH_2PPH_2)_2$ . — <sup>d)</sup> Chromwert: Ber. 5.79, gef. 5.4. — <sup>e)</sup> Chromwert: Ber. 5.56, gef. 5.2.

$CpMnPPh(CH_2CH_2PCy_2)_2$  (**7**) und  $CpMn(CO)_\mu\{PPh(CH_2CH_2PCy_2)_2\}CpMn(CO)_2$  (**8**): Eine Lösung von 2.55 g  $CpMn(CO)_3$  (10 mmol) und 7.0 g  $PPh(CH_2CH_2PCy_2)_2$  (10 mmol) in 100 ml Toluol wurde 11 h bestrahlt (App. III). Nach Einengen auf 25 ml (Raumtemp., Ölpumpenvakuum) wurde durch langsame Zugabe von *n*-Heptan zunächst **7** (als hellbraunes Pulver), dann **8** (gelbes Pulver) ausgefällt. Die beiden Fraktionen wurden getrennt isoliert und jeweils einmal aus THF/Heptan umgefällt. Ausb. 2.1 g (19%) **7**, 6.4 g (57%) **8**.

$CpMn(CO)_\mu\{PCy(CH_2CH_2PPh_2)_2\}(CO)_3VCp$  (**13a**) und  $CpMn(CO)_\mu\{PCy(CH_2CH_2PPh_2)_2\}(CO)CoCp$  (**14**): 2.3 mmol  $CpV(CO)_4$  bzw.  $CpCo(CO)_2$  und eine äquimolare Menge an **6** wurden in 100 ml THF gelöst, **20** (**13a**) bzw. **110** (**14**) min bestrahlt (App. II) und nach Einengen auf 10 ml mit 30 ml Heptan versetzt, wobei **13a** (im Gemisch mit etwas **13b**) als rotbraunes, luftempfindliches Pulver, **14** als harzartiges, dunkelvioletttes Produkt gefällt wurden. Ausb. 1.35 g (68%) **13**, 1.53 g (74%) **14**.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe  $CpMn(CO)_n\mu\text{-pcy}(pPh_2)_2\{M\}$  (**9**–**12**): Die Carbonylverbindung  $\{M\}CO$  wurde in etwa 100 ml THF durch UV-Strahlung (90 min, App. III) in  $\{M\}THF$  übergeführt und sogleich unter Rühren in eine Lösung der äquimolaren Menge **6** in THF (20 ml je 1 mmol) gegeben. Nach ca. eintägigem Rühren wurde auf 5–10 ml eingengt und mit ca. 30 ml Heptan gefällt. Einmaliges Umfällen aus THF/Heptan lieferte die Komplexe in Form mäßig luftempfindlicher Pulver. **9** fällt rein, **10a** und **11a** im Gemisch mit **10b** und **11b** (ca. 2:1), und **12a** im Gemisch mit  $W(CO)_4\text{pcy}(pPh_2)_2$  an.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe  $CpV(CO)_2\mu\text{-p}_3(m)\{M\}$  (**15**, **17**–**20**, **22**): Lösungen von 1–1.5 mmol  $CpV(CO)_4$  und einer äquimolaren Menge Phosphan wurden in etwa 40 ml THF 2 h bestrahlt (App. I). Zu der so erhaltenen Lösung von **16** bzw. **21** wurde unter Rühren etwa 100 ml einer THF-Lösung, enthaltend eine äquimolare Menge  $\{M\}THF$  (s. o.), gegeben. Nach längerem Rühren (Rührzeiten s. Tab. 5) wurde i. Vak. auf ca. 15 ml eingengt und der Komplex durch Zugabe von ca. 90 ml Heptan ausgefällt, abfiltriert, zweimal mit je 5 ml Heptan gewaschen und getrocknet. Die Lösungen sind stark, die getrockneten pulvrigen Produkte mäßig sauerstoffempfindlich (Dunkelfärbung nach einigen min). Bei der Darstellung von **18** und **22** wurden zunächst harzartige Produkte erhalten, die aber durch Kratzen und Rühren allmählich in eine feinkristalline Form gebracht werden konnten. **17a** und **19a** enthalten geringe Beimischungen an **17b** und **19b**.

- 1) H.-Ch. Bechthold und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **172**, 331 (1979).
- 2) D. Rehder, L. Dahlenburg und I. Müller, *J. Organomet. Chem.* **122**, 53 (1976).
- 3) W. Roose, D. Rehder, H. Lüders und K. H. Theopold, *J. Organomet. Chem.* **157**, 311 (1978).
- 4) R. Talay und D. Rehder, *Z. Naturforsch.*, Teil B **36**, 451 (1981).
- 5) K. von Deuten, D. Rehder und W. Roose, *J. Organomet. Chem.* **214**, 71 (1981).
- 6) G. Mühlbach, B. Rausch und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **205**, 343 (1981).
- 7) H. Behrens und H. Brandl, *Z. Naturforsch.*, Teil B **22**, 1353 (1967).
- 8) R. Borowski, K. von Deuten und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **220**, 45 (1981).
- 9) H. Baumgarten, H. Johannsen und D. Rehder, *Chem. Ber.* **112**, 2650 (1979).
- 10) I. S. Butler und N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **80**, 235 (1974).
- 11) R. L. Keiter, S. L. Kaiser, N. P. Hansen, J. W. Brodack und L. W. Cory, *Inorg. Chem.* **20**, 283 (1981).
- 12) P. E. Garrou, *Inorg. Chem.* **14**, 1435 (1975).
- 13) D. Rehder, *J. Magn. Reson.* **38**, 419 (1980).
- 14) J. A. Connor, J. P. Day, E. M. Jones und G. K. McEwen, *J. Chem. Soc.*, Dalton Trans. **1973**, 347.
- 15) D. A. Edwards und J. Marshalsea, *J. Organomet. Chem.* **96**, C50 (1975).
- 16) S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman und J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* **13**, 1095 (1974).

- 17) R. B. King und J. C. Cloyd jr., *Inorg. Chem.* **14**, 1550 (1975).
- 18) I. Müller und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **139**, 293 (1977).
- 19) D. Rehder, H.-Ch. Bechthold, A. Keçeci, H. Schmidt und M. Siewing, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 631 (1982).
- 20) J. Dale in *Stereochemie und Konfigurationsanalyse*, S. 122, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 21) R. G. Kidd in *Annual Reports on NMR Spectroscopy (G. A. Webb)*, Bd. 10A, S. 23, Academic Press, New York 1978.
- 22) W. J. Childs und L. S. Godman, *Phys. Rev.* **156**, 64 (1967).
- 23) S. O. Grim, D. A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5573 (1967).
- 24) D. L. Dubois, W. H. Myers und D. W. Meek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1011.
- 25) E. Arpac und L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 146 (1980).
- 26) H. Zorn, H. Schindlbauer und H. Hagen, *Monatsh. Chem.* **95**, 427 (1964).

[37/82]