

Zur Photoreaktion von Octacarbonyl-dimetallaheterocyclen mit Bis(phosphanen)[☆]

Horst Kisch*, Peter Holzmeier und Falk Knoch

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Egerlandstraße 1, W-8520 Erlangen

Eingegangen am 7. Dezember 1991

Key Words: Dichromium carbonyls / Diazirine complexes / Dimetallaheterocycles / Photosubstitution / Bis(phosphanes)

Transition Metal Complexes of Diazenes, XXX^[1]. – On the Photoreaction of Octacarbonyl Dimetallaheterocycles with Bis(phosphanes)[☆]

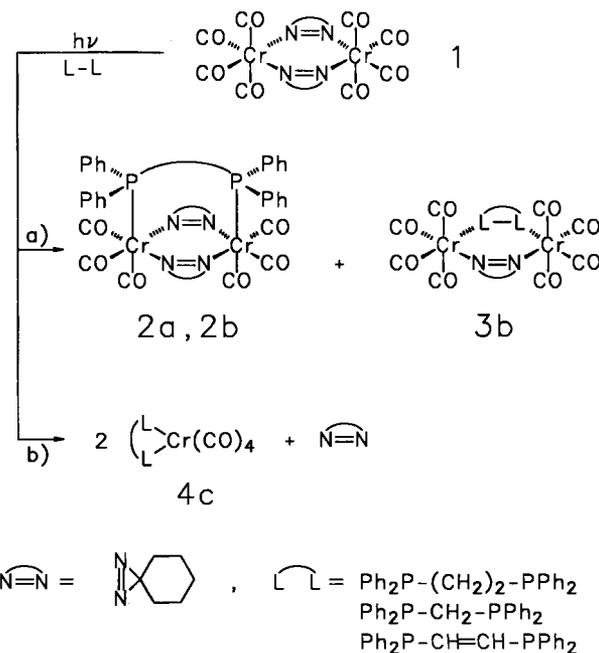
Irradiation of $(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-pmd})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**1**) (pmd = 3,3-pentamethylenediazirine) in the presence of bis(dimethylphosphanyl)methane (dppm) affords $(\text{CO})_3(\mu\text{-pmd})_2(\mu\text{-dppm})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**2b**) and $(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-pmd})(\mu\text{-dppm})\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**3b**) which both contain boat-like dimetallaheterocyclic rings as indicated by X-ray

analysis. Contrary to that, in the presence of *cis*-1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethene the reaction affords the known $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{cdpe})$ (**4c**) by complete cleavage of the dimetallaheterocycle.

Im Zuge unserer Untersuchungen^[1] zur Koordinationsweise von Diazenen mit Übergangsmetallen haben wir^[2] durch Umsetzung von 3,3-Pentamethylen diazirin (pmd) mit Metallcarbonylen der VI. Nebengruppe unabhängig von und etwa gleichzeitig mit Beck und Danzer^[3] die zweiker-nigen Komplexe $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{pmd})_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**1**, Schema 1) synthetisiert. Diese enthalten als charakteristisches Strukturelement einen sechsgliedrigen Dimetallaheterocyclen, dessen Bildung auch mit anderen cyclischen 1,2-Diazenliganden beobachtet wurde^[4–7]. Belichtung von **1** in Gegenwart potentieller Chelatliganden (L–L) wie 2,2'-Bipyridyl, 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diaza-1,3-butadien oder *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin führt unter Spaltung des Dimetallaheterocyclen zu $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{L})$. Mit 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (ddpe) entsteht dagegen als Hauptprodukt unter Erhalt des planaren Cr_2N_4 -Rings der dreifach verbrückte Komplex **2a**, während $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{ddpe})$ nur in Spuren gebildet wird^[8]. Der gleiche Unterschied tritt auch auf, wenn diese Reaktionen elektrochemisch induziert werden (Elektronen-Transfer-Katalyse)^[9].

In der Umsetzung mit ddpe konnte nachgewiesen werden^[8], daß die Photoreaktion zunächst das Zwischenprodukt $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{pmd})_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{ddpe})$ (A) ergibt, welches dann in einem thermischen Schritt durch CO-Substitution am benachbarten Metallzentrum zu **2a** reagiert (Weg a). Es wurde vermutet, daß der Angriff am gleichen Metallatom, der zu Substitution von pmd führt (Weg b), wegen der am angreifenden Phosphoratom vorhandenen sperrigen Phenylgruppen erschwert sein sollte. Um weitere Hinweise auf den selektivitätsbestimmenden Einfluß der sterischen Eigenschaften der Bis(phosphane) zu erhalten, haben wir die Reaktionen von **1** mit dem um eine Methylengruppe ärmeren Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) und mit dem

Schema 1



cis-fixierten *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethen (cdpe) untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Beim Belichten von **1** mit einer Wolfram-Halogenlampe ($\lambda > 350 \text{ nm}$) in Gegenwart von dppm wechselt die Farbe der Lösung von graugrün nach rotviolett. Die Reaktion wird beendet, wenn im IR-Spektrum die $\nu(\text{CO})$ Banden von **2b** (1967, 1919, 1888, 1868 cm^{-1}) und **3b** (2020, 2000, 1928 (sh),

1921, 1905 cm^{-1} , Toluol) nicht mehr anwachsen. Säulenchromatographische Trennung und Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Hexan ergibt **2b** (27% Ausbeute) in dunkelgrünen, metallisch schimmernden Blättchen und **3b** (40%) als graugrüne Nadeln. Beide Komplexe lösen sich in polaren Solventien wie Dichlormethan oder THF mit intensiver roter bzw. rotvioletter Farbe.

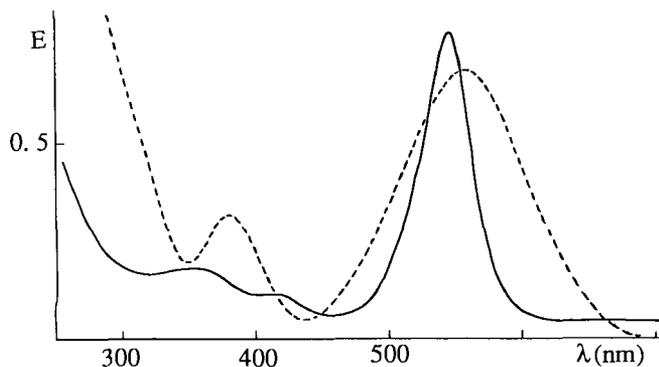


Abb. 1. UV-Vis-Absorptionsspektrum von **2b** (—) und **3b** (---) in CH_2Cl_2

Das UV-Vis Spektrum von **2b** gleicht im Habitus dem von **1** und **2a** und deutet daher auf das Vorliegen eines analogen Cr_2N_4 -Rings (Abb. 1). Die Lage der CTML-Bande ist mit 552 nm gegenüber derjenigen des dppe-Komplexes **2a** um 13 nm bathochrom verschoben. Die MC-Banden bei 357 und 420 nm entsprechen dagegen den Werten der übrigen Dimetallheterocyclen^[8]. Auch das Spektrum von **3b** spricht für das Vorliegen eines $\text{M}(\text{RN}=\text{NR})\text{M}$ -Chromophors. Damit im Einklang steht die starke Verbreiterung der CTML-Bande bei 562 nm, welche auch bei den einfach verbrückten Komplexen $\text{M}(\text{CO})_5(\mu\text{-pmd})\text{M}(\text{CO})_5$ auftritt^[2].

Tab. 1. Kristallographische Daten von **2b** und **3b**^[a]

Formel	$\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2 \cdot 0,44(2) \text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$
Molmasse	914,15	822,64
Kristallgröße [mm ³]	0,40 · 0,30 · 0,30	0,60 · 0,20 · 0,20
a [pm]	1169,1(5)	1225,9(5)
b [pm]	1207,7(5)	1769,7(13)
c [pm]	1930,2(8)	1793,6(5)
$\alpha = 107,59(3)$, $\beta = 90,23(3)$, $\gamma = 113,63(3)^\circ$		$\beta = 90,06(3)$
Zellvolumen [pm ³]	$2,355(2) \cdot 10^9$	$3,891 \cdot 10^9$
Ber.Dichte [g·cm ⁻³]	1,29	1,40
Raumgruppe	$P1$, $Z = 2$	$P2_1/n$, $Z = 4$
Meßtemp.[K]	293	293
Gemessene Reflexe	10714	11345
unabhängige Reflexe	9712	8531
beob. Refl.[$F_0 > 4\sigma(F_0)$]	6130	6127
Zahl der Parameter	528	479
R	7,2	6,2
R_w ($w = 1/\sigma^2$)	6,0	4,7
Restelektronendichte [e^-/pm^3]	$0,86 \cdot 10^{-6}$	$0,45 \cdot 10^{-6}$
keine Absorptionskorrektur		

^[a] Diffraktometer Nicolet R3m/V, Strahlung Mo- K_α (71,073 pm); weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320 374, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Anstatt zwei MC-Banden wird nur eine, ebenfalls verbreiterte, Bande bei 383 nm beobachtet.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **2a** sind in Tab. 1, 2 und in Abb. 2 zusammengefaßt. Wie erwartet, liegt in **2b** im Gegensatz zu **2a** kein planarer Dimetallaeterocyclen vor. Durch die im Vergleich zu dppe um ein C-Atom kürzere dppm-Brücke werden die Cr-Atome etwas aus der Ebene der vier N-Atome herausgehoben, was eine leichte Wannenform des Cr_2N_4 -Ringes verursacht. Dies läßt sich durch den Winkel von $152,8^\circ$ zwischen den beiden durch $\text{Cr}(1)\text{Cr}(2)\text{N}(1)\text{N}(2)$ und $\text{Cr}(1)\text{Cr}(2)\text{N}(3)\text{N}(4)$ definierten Ebenen belegen. Verglichen mit dem dppe-Komplex **2a**^[8] sind die Cr–N-Bindungsabstände durch diese leichte Abwinkelung kaum verändert (Abb. 2), wogegen die einheitliche N–N-Bindungslänge von 127 pm jetzt in zwei unterschiedliche Abstände von 130 für N(1)–N(2) und 126 pm für N(3)–N(4) zerfällt. Diese sterisch bedingte Aufweitung einer N=N-Bindung in **2b** und die damit einhergehende energetische Absenkung des $\pi_{\text{N}=\text{N}}^*$ -Niveaus dürfte auch die Ursache für die im Vergleich zu **2a** bathochrom verschobene CTML-Bande sein. Auch die Bindungswinkel des Cr_2N_4 -Rings entsprechen denen von **2a**, lediglich N(1)–Cr(1)–N(3), Cr(1)–N(1)–N(2) und Cr(2)–N(4)–N(3) sind um 10, 5 bzw. 4° kleiner.

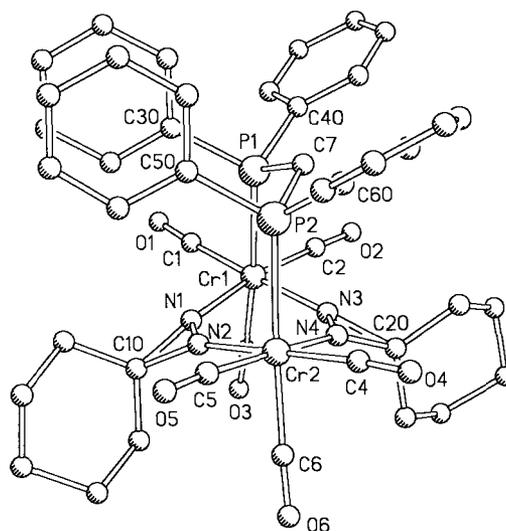


Abb. 2. Kristallstruktur von **2b**; Bindungslängen [pm]: Cr(1)–N(1) 201,8(5), Cr(1)–N(3) 199,6(5), Cr(2)–N(4) 200,0(5), Cr(2)–N(2) 199,6(4), Cr(1)–C(1) 184,8(7), Cr(1)–C(2) 185,2(7), Cr(1)–C(3) 186,0(7), N(1)–N(2) 130,0(5), N(3)–N(4), 126,3(5), N(1)–C(10) 147,8(8); Bindungswinkel [$^\circ$]: N(1)–Cr(1)–N(3) 82,0(2), N(2)–Cr(2)–N(4) 81,7(2), P(1)–Cr(1)–N(1) 90,5, Cr(1)–N(1)–N(2) 135,5(4), Cr(1)–N(3)–N(4) 138,7(4), Cr(2)–N(2)–N(1) 138,7(4), Cr(2)–N(4)–N(3) 137,6(4), N(1)–N(2)–C(10) 63,6(3), N(1)–C(10)–N(2) 52,0(3)

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **3b** ließ sich nicht entscheiden, ob $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{pmd})(\text{dppm})\text{Cr}(\text{CO})_4$ oder $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{pmd})\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{dppm})$ vorliegt, in welchem dppm entweder als Brücken- oder Chelatligand fungieren würde. Eine Röntgenstrukturanalyse (Tab. 1, 3) bestätigte das erstere, und **3b** kann somit auch als symmetrisches Disubstitutionsprodukt des einfach verbrückten Komplexes $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{pmd})\text{Cr}(\text{CO})_5$

aufgefaßt werden. Der von den Metallzentren und den beiden Brückenliganden gebildete siebengliedrige Dimetalla-heterocyclus von **3b** liegt in einer typischen Wannennorm vor. So betragen die Interplanarwinkel $\text{Cr}(1)\text{Cr}(2)\text{N}(1)\text{N}(2)/\text{Cr}(1)\text{P}(1)\text{P}(2)\text{Cr}(2)$ und $\text{Cr}(1)\text{P}(1)\text{P}(2)\text{Cr}(2)/\text{P}(1)\text{P}(2)\text{C}(9)$ 125 und 118° . Die Abstände $\text{Cr}-\text{N}$ und $\text{N}-\text{N}$ sowie die meisten Bindungswinkel entsprechen jenen von **2b**, lediglich die Winkel $\text{Cr}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2)$ und $\text{Cr}(2)-\text{N}(2)-\text{N}(1)$ wurden von 141 auf 151° und von 141 auf 148° aufgeweitet (Abb. 3).

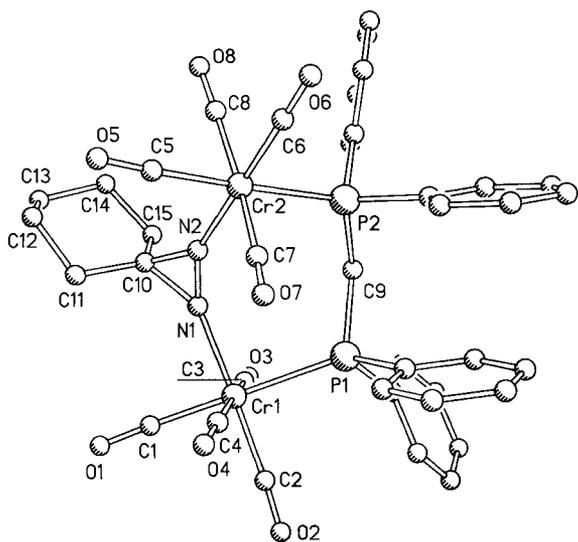
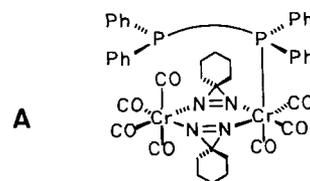


Abb. 3. Kristallstruktur von **3b**; Bindungslängen [pm]: $\text{Cr}(1)-\text{P}(1)$ 241.7(2), $\text{Cr}(2)-\text{P}(2)$ 240.5(2), $\text{Cr}(1)-\text{N}(1)$ 200.0(4), $\text{Cr}(2)-\text{N}(2)$ 199.7(4), $\text{Cr}(1)-\text{C}(1)$ 186.8(5), $\text{Cr}(1)-\text{C}(2)$ 187.8(5), $\text{Cr}(1)-\text{C}(3)$ 191.0(5), $\text{Cr}(1)-\text{C}(4)$ 192.2(5), $\text{N}(1)-\text{N}(2)$ 126.0(5), $\text{N}(1)-\text{C}(10)$ 147.1(6), $\text{N}(2)-\text{C}(10)$ 148.2(6); Bindungswinkel [$^\circ$]: $\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(10)$ 64.3(3), $\text{N}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(10)$ 65.2(3), $\text{Cr}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2)$ 150.7(3), $\text{Cr}(2)-\text{N}(2)-\text{N}(1)$ 148.2(3), $\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(10)$ 64.3(3), $\text{N}(2)-\text{N}(1)-\text{C}(10)$ 65.2(3), $\text{N}(1)-\text{C}(10)-\text{N}(2)$ 50.5(2), $\text{Cr}(1)-\text{P}(1)-\text{C}(9)$ 113.6(1), $\text{Cr}(2)-\text{P}(1)-\text{C}(9)$ 113.6(1), $\text{Cr}(2)-\text{P}(2)-\text{C}(9)$ 119.8(1), $\text{P}(1)-\text{Cr}(1)-\text{C}(1)$ 174.3(2), $\text{P}(2)-\text{Cr}(2)-\text{C}(5)$ 177.1(2), $\text{C}(3)-\text{Cr}(1)-\text{C}(4)$ 173.7(2), $\text{C}(7)-\text{Cr}(2)-\text{C}(8)$ 170.2(2)

Wird **1** in Gegenwart des *cis*-fixierten Liganden *cdpe* belichtet, ergibt die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion keinen Hinweis auf die Bildung eines zu **2b** analogen dreifach verbrückten Komplexes. Als Hauptprodukt wird dagegen gelboranges $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{cdpe})$ (**4c**)^[10] isoliert, und das zu **3b** analoge $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{pmd})(\text{cdpe})\text{Cr}(\text{CO})_4$ (**3c**) entsteht nur in Spuren. Die Strukturaufklärung von **3c** erfolgte durch Vergleich der IR-, UV-Vis- und MS-Daten mit jenen von **3b**.

UV-Vis Reaktionsspektroskopie mit monochromatischer Belichtung ($\lambda = 366$ nm) zeigt, daß aus **1** und *dppm* ein Zwischenprodukt entsteht ($\lambda_{\text{max}} = 508$ nm), welches in einem thermischen Reaktionsschritt zu den Produkten **2b** und **3b** weiterreagiert. Dies entspricht den Ergebnissen, welche mit *dpe* erhalten wurden^[8], und wir schlagen daher für das Intermediat den Strukturtyp **A** vor, in welchem ein einzähnig gebundener Bis(phosphan)-Ligand vorliegt. Im Falle von *cdpe* kann dagegen kein analoges Zwischenprodukt entdeckt werden.

Diese Ergebnisse sind weitere Hinweise dafür, daß die Produktverteilung im wesentlichen durch die sterischen Ei-



enschaften der Liganden im Zwischenprodukt bestimmt wird. Der Übergangszustand für den Angriff am benachbarten Cr-Atom (Weg a, Schema 1) muß die noch nicht koordinierte Diphenylphosphanylgruppe in *endo*-Stellung enthalten, wie in **A** angedeutet, während für den Angriff am selben Metallatom (Weg b, Schema 1) eine *exo*-Position zu erwarten ist. Das *cis*-fixierte *cdpe* besitzt die ideale Geometrie für den zweiten Reaktionsweg, so daß die vermutlich ebenfalls entstehende Zwischenstufe $(\text{CO})_4\text{Cr}(\mu\text{-pmd})_2\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{cdpe})$ zu kurzlebig ist, um mittels der UV-Vis-Spektroskopie entdeckt zu werden. Im Gegensatz dazu dürfte der Übergangszustand des ersten Reaktionsweges eine wesentlich größere Energie besitzen, da der *cis*-fixierte Ligand in der *endo*-Stellung eine starke sterische Hinderung durch die Cyclohexylgruppen und einen CO-Liganden erfahren sollte. Im Falle des beweglichen *dppm* sind die sterischen Verhältnisse für diesen Übergangszustand dagegen deutlich günstiger, und der bevorzugte Angriff am benachbarten Cr-Atom wird verständlich. Der zweifach verbrückte Komplex **3b** entsteht nicht über den dreifach verbrückten (**2b**), da dieser weder thermisch noch photochemisch zu **3b** reagiert.

Der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Manipulationen wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. **1** wurde gemäß Lit.^[2] synthetisiert, *dppm* und *cdpe* sind käuflich (Strem). Alle polychromatischen Belichtungen wurden in einer Tauchlampenapparatur aus Pyrexglas mit einer Osram-Xenophot-HLX-150-W-Lampe durchgeführt. Monochromatische Belichtungen erfolgten in einer Quarzküvette ($d = 1$ cm) mit einer Osram-HBO-500-W-Lampe und einem Kratos-Model-GM-252-Monochromator. Für weitere Einzelheiten siehe Lit.^[8].

[Bis(diphenylphosphanyl)methan]hexacarbonylbis(3,3-pentamethylendiazirin)dichrom(0) (**2b**) und [Bis(diphenylphosphino)methan]octacarbonyl(3,3-pentamethylendiazirin)dichrom(0) (**3b**): Eine Lösung von 0.55 g (1.00 mmol) **1** und 0.77 g (2.00 mmol) Bis(diphenylphosphanyl)methan (*dppm*) in 450 ml Toluol wird 17 h belichtet. Nach Einengen i. Vak. erfolgt die Isolierung durch präparative Säulenchromatographie (Kieselgel Merck, 230–240 mesh). Mit *n*-Hexan/Dichlormethan (5:1, v/v) erscheint zunächst die graugrüne Bande von nicht umgesetztem **1**, darauf folgt mit langsam steigendem Anteil an CH_2Cl_2 im Eluenten zuerst die blauviolette Fraktion von **3b** und schließlich rotviolette **2b**. Von beiden Fraktionen wird das Lösungsmittel entfernt.

a) **2b**: Der Rückstand wird in ca. 20 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die Lösung mit 150 ml *n*-Hexan überschichtet und auf -20°C abgekühlt. Nach einigen Tagen sind smaragdgrüne, metallisch glänzende Kristalle ausgefallen; 0.240 g (27%). Einer dieser Kristalle, welcher noch Anteile von CH_2Cl_2 enthielt, wurde für die Röntgenstrukturanalyse verwendet. — IR (Toluol): $\tilde{\nu} = 1967$ cm^{-1} (m),

Tab. 2. Ausgewählte Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **2b**. Äquivalente isotope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	5024(1)	-1929(1)	1574(1)	39(1)
Cr(2)	6315(1)	1387(1)	3471(1)	46(1)
P(1)	7249(1)	-912(1)	1505(1)	38(1)
P(2)	8250(1)	1604(1)	2963(1)	42(1)
N(1)	4945(3)	-212(4)	1886(2)	39(2)
N(2)	5347(4)	790(4)	2476(2)	42(2)
N(3)	5437(4)	-1474(4)	2656(2)	45(2)
N(4)	5830(4)	-490(4)	3223(2)	46(2)
C(7)	8342(5)	110(4)	2373(3)	41(2)
C(1)	4668(5)	-2394(5)	566(3)	49(2)
O(1)	4422(4)	-2797(4)	-68(3)	77(2)
C(2)	5039(6)	-3513(6)	1419(3)	57(3)
O(2)	4992(5)	-4526(4)	1312(3)	93(3)
C(3)	3282(6)	-2751(5)	1517(3)	63(3)
O(3)	2214(5)	-3286(5)	1426(3)	106(3)
C(4)	7164(6)	1831(6)	4392(4)	64(3)
O(4)	7649(5)	2160(6)	4985(3)	104(3)
C(5)	6630(6)	3094(6)	3643(3)	64(3)
O(5)	6778(6)	4124(5)	3779(3)	111(3)
C(6)	4892(7)	1293(6)	3948(3)	69(3)
O(6)	4103(5)	1297(7)	4274(3)	118(4)

Tab. 3. Ausgewählte Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotope thermische Parameter ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von **3b**. Äquivalente isotope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	1059(1)	1660(1)	5552(1)	39(1)
Cr(2)	-1176(1)	2024(1)	7652(1)	45(1)
P(1)	1713(1)	957(1)	6618(1)	33(1)
P(2)	545(1)	1578(1)	8123(1)	36(1)
N(1)	215(3)	2351(2)	6219(2)	42(1)
N(2)	-386(3)	2460(2)	6779(2)	43(1)
C(9)	1728(3)	1514(2)	7495(2)	35(1)
C(1)	683(4)	2257(3)	4733(2)	57(2)
O(1)	475(4)	2610(2)	4211(2)	92(2)
C(2)	1839(4)	1028(3)	4910(2)	47(2)
O(2)	2306(3)	668(2)	4489(2)	71(1)
C(3)	2351(4)	2254(3)	5648(2)	50(2)
O(3)	3126(3)	2597(2)	5659(2)	82(2)
C(4)	-212(4)	1061(2)	5340(2)	41(2)
O(4)	-931(3)	720(2)	5145(2)	61(1)
C(5)	-2502(4)	2417(3)	7308(3)	63(2)
O(5)	-3317(3)	2652(2)	7125(3)	103(2)
C(6)	-1894(4)	1630(3)	8480(3)	60(2)
O(6)	-2333(3)	1393(2)	8992(2)	87(2)
C(7)	-1571(4)	1128(3)	7135(3)	54(2)
O(7)	-1953(3)	611(2)	6858(2)	84(2)
C(8)	-1041(4)	2945(3)	8197(3)	63(2)
O(8)	-1047(4)	3488(2)	8526(2)	103(2)

1919 (vs), 1888 (m), 1868 (s) (CO). — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 357 nm (10.5), 417 (7.1), 552 (45.0). — Kristallstrukturanalyse: Abb. 2, Tab. 1, 2.

$\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2$ (876.8) Ber. C 58.91 H 4.38 N 6.39
Gef. C 60.02 H 4.92 N 6.11

b) **3b**: Der Rückstand wird 1 h in 100 ml *n*-Hexan gerührt. Danach wird bei 35°C gerade soviel CH_2Cl_2 zugegeben, bis vollständige Auflösung eintritt, und über eine G4-Fritte filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats auf -20°C fallen graugrüne, metallisch glänzende Nadeln aus, die mit wenig kaltem *n*-Hexan gewaschen und im Hochvak. getrocknet werden; 0.33 g (40%). Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Übersichten einer gesättigten CH_2Cl_2 -Lösung mit *n*-Hexan und Abkühlen auf -20°C erhalten. — IR (Toluol): $\tilde{\nu}$ = 2029 cm^{-1} (m), 2000 (s), 1928 (s, sh), 1921 (vs), 1905 (s). — UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\epsilon \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 383 nm (9.3), 562 (17.1). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 1.5 (m, 4H), 1.8 (m, 6H), 3.4 (t, 2H), 7.2 (m, 20H). — Kristallstrukturanalyse: Abb. 3, Tab. 1, 3.

$\text{C}_{39}\text{H}_{32}\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_2$ (822.64) Ber. C 56.94 H 3.92 N 3.41
Gef. C 57.09 H 3.82 N 2.97

Photoreaktion von **1** mit *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethen-(*cdpe*): 0.20 g (0.37 mmol) **1** werden zusammen mit 0.29 g (0.73 mmol) *cdpe* in 200 ml Toluol belichtet. Die Reaktionslösung färbt sich dabei braungelb. Nach 5 h wird die Belichtung abgebrochen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand chromatographiert. Mit *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (2:1, v/v) wird zunächst wenig unverändertes Edukt und danach die kleine, rotviolette Bande von **3c** eluiert. — IR (Toluol): $\tilde{\nu}$ = 2025 cm^{-1} (w), 1998 (vs), 1934 (s, sh), 1911 (s, sh), 1885 (vs), 1876 (vs) (CO). — MS (FD): m/z = 834 [M^+]. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} = 527, 352 (sh). — Eluieren mit *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 (1:1, v/v) ergibt schließlich die tiefgelbe Hauptfraktion von $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{cdpe})$ (**4c**)^[10]. — IR (Toluol): $\tilde{\nu}$ = 2010 cm^{-1} , 1920, 1908, 1890 (CO).

* Herrn Professor Dr. Wolfgang Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] XXIX. Mitteilung: H. Kisch, P. Holzmeier, *Adv. Organomet. Chem.*, im Druck.

[2] R. Battaglia, H. Matthäus, H. Kisch, *J. Organomet. Chem.* **1980**, **193**, 57–67.

[3] [3a] W. Beck, W. Danzer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1975**, **30**, 716–719. — [3b] W. P. Fehlhammer, A. Liu, Privatmitteilung.

[4] A. Albin, H. Kisch, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, **37**, 468–471.

[5] M. Herberhold, W. Golla, K. Leonhard, *Chem. Ber.* **1974**, **107**, 3209–3221.

[6] M. N. Ackermann, K. J. Kou, *J. Organomet. Chem.* **1975**, **86**, C7–C9; *Inorg. Chem.* **1976**, **15**, 1423–1427.

[7] J. F. Nixon, M. Kooti, *J. Organomet. Chem.* **1978**, **149**, 71–79.

[8] P. Holzmeier, H. Görner, F. Knoch, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1989**, **122**, 1457–1463.

[9] P. Holzmeier, H. Kisch, J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* **1989**, **382**, 129–141.

[10] R. B. King, C. A. Eggers, *Inorg. Chim. Acta* **1968**, **2**, 33–36.

[476/91]

CAS-Registry-Nummern

1: 75194-41-1 / **2b**: 139731-64-9 / **2b** · 0.44 CH_2Cl_2 : 139731-66-1 / **3b**: 139731-65-0 / **4c**: 21034-84-4