

Journal of Organometallic Chemistry, 236 (1982) 71–81
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DOPPELT PHOSPHOR- BZW. ARSEN-VERBRÜCKTE HETERO-METALL—METALL-BINDUNGEN

ARMIN TRENKLE und HEINRICH VAHRENKAMP *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-7800 Freiburg
(Deutschland)*

(Eingegangen den 14. April 1982)

Summary

Reaction of complexes with two functional ligands $(CO)_4M(EMe_2X)_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $E = P, As$; $X = H, Li, Cl$) with functional carbonyl iron compounds $Y_2Fe(CO)_4$ ($Y = I, K$) gives the heterodinuclear complexes $(CO)_4M(\mu-EMe_2)_2-Fe(CO)_3$ with $Cr-Fe$, $Mo-Fe$, and $W-Fe$ bonds, while $(CO)_3Fe(\mu-PMe_2, \mu-I)Fe(CO)_3$ is formed as a by-product. The electronic spectra and redox properties of these complexes are discussed in relation to similar homo- and hetero-dinuclear metal—metal bonded compounds.

Zusammenfassung

Durch Reaktion der Komplexe mit zwei funktionellen Liganden $(CO)_4M(EMe_2X)_2$ ($M = Cr, Mo, W$; $E = P, As$; $X = H, Li, Cl$) mit dem entsprechenden funktionellen Eisencarbonyl $Y_2Fe(CO)_4$ ($Y = I, K$) bilden sich die Hetero-Zweikernkomplexe $(CO)_4M(\mu-EMe_2)_2Fe(CO)_3$ mit $Cr-Fe$ -, $Mo-Fe$ - und $W-Fe$ -Bindungen. Unter den Nebenprodukten ist die Verbindung $(CO)_3Fe(\mu-PMe_2, \mu-I)Fe(CO)_3$. Die Elektronenspektren und Redox Eigenschaften dieser Komplexe werden im Vergleich zu denen ähnlicher homo- und hetero-dinuklearer Metall—Metall-verknüpfter Verbindungen diskutiert.

Einleitung

Die Polarität und Reaktivität von Hetero-Metall—Metall-Bindungen erlauben vielfältige Umsetzungen bis hin zur Anwendung als Katalysatoren [1–4]. Aus diesem Grund ist die Synthese von Hetero-Metall—Metall-Bindungen ein aktuelles Arbeitsgebiet [3–8]. Die Zahl systematischer Synthesen solcher Verbindungen ist dennoch gering, und viele der beschriebenen Komplexe sind das Ergebnis von Zufallsreaktionen. Gezielte Darstellungen waren meistens nur

möglich, wenn durch Brückenliganden der Zusammenhalt der Moleküle unterstützt wurde. Auf diese Weise haben wir zahlreiche einfach arsenverbrückte Hetero-Zweikernkomplexe gewonnen [9]. Auch doppelte Phosphor- bzw. Arsen-Verbrückung sollte für diese Zwecke nutzbar sein. Sie ist aber bei Hetero-Metall-Metall-Bindungen bisher wenig angewendet worden [10–12], da entsprechende bifunktionelle Ausgangskomplexe nicht in sehr grosser Zahl bekannt waren [11–15]. Wir haben nun die Serie der am einfachsten zugänglichen Ausgangskomplexe $(\text{CO})_4\text{M}(\text{ER}_2\text{X})_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) vervollständigt und ihre Nutzbarkeit zur Metall-Metall-Verknüpfung überprüft. Über einen Teil der hier beschriebenen Ergebnisse ist schon kurz berichtet worden [16].

Ausgangskomplexe

Von den bifunktionellen Phosphan- bzw. Arsan-Komplexen I und II des Chroms, Molybdäns und Wolframs waren Ia [15], Ib [14], Id [15], IIb [14] und IId–IIf [13] von uns bzw. von Stelzer beschrieben. Die neuen Komplexe Ic, IIa und IIc entstanden problemlos aus den entsprechenden Tetracarbonylmetall-Norbornadien-Komplexen und Me_2PH bzw. Me_2PCl . Zur Gewinnung von Ie, dem ersten Komplex mit PH- und AsH-Liganden, wurde zunächst $(\text{CO})_5\text{-Cr}(\text{PMe}_2\text{H})$ photochemisch aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Dimethylphosphan hergestellt und dieses dann in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge Dimethylarsan erneut bestrahlt.

$(\text{CO})_4\text{M} \begin{array}{l} / \text{EMe}_2\text{H} \\ \backslash \text{E}'\text{Me}_2\text{H} \end{array}$		$(\text{CO})_4\text{M} \begin{array}{l} / \text{EMe}_2\text{Cl} \\ \backslash \text{EMe}_2\text{Cl} \end{array}$				
M	E	E'	M	E		
Ia	Cr	P	P	Ia	Cr	P
Ib	Mo	P	P	IIb	Mo	P
Ic	W	P	P	IIc	W	P
Id	Mo	As	As	IId	Cr	As
Ie	Cr	P	As	IIe	Mo	As
				IIf	W	As

Alle Komplexe I und II sind gelb gefärbte, niedrig schmelzende Feststoffe von hoher Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit. Die IR- und NMR-Daten der neuen Vertreter sind in Tab. 1 zusammengefasst. Sie entsprechen denen der

TABELLE 1

NMR (Benzol, int. TMS bzw. ext. H_3PO_4 , ppm, Hz)- UND IR-DATEN (C_6H_{12} , cm^{-1}) DER NEUEN KOMPLEXE I UND II

Komplex	$\delta/J(\text{H})$	$\delta/J(\text{Me})$	$\delta/J^{31}\text{P}$	$\nu(\text{CO})$			
Ic	4.91/6.8, 322	1.67/6.8, 8.2	−68.1/322	2020m	1922st	1904sst	
Ie	4.47/6.3, 312	1.52/6.3, 8.0	−15.2/312	2010m	1922st	1094sst	
	3.32/6.0	1.44/6.0					
IIa	—	1.62/4.2	154.0	2029m	1954m	1944m	1923st
IIc	—	1.72/4.2	88.5	2030m	1955m	1943m	1920st

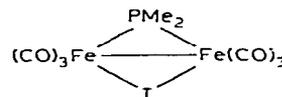
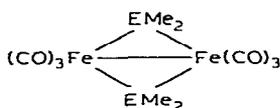
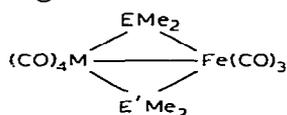
beschriebenen Verbindungen I bzw. II. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren treten speziell für die Me_2PH -Komplexe I komplizierte Multipletts auf, die von den P—H- und H—H-Kopplungen herrühren [14,15]. Die IR-Daten belegen durch das Auftreten von drei bzw. vier CO-Valenzschwingungen die *cis*-Anordnung der zwei EMe_2X -Liganden.

Umsetzungen

Als bifunktionelle Reaktionspartner der Komplexe I und II kommen zweifach negativ geladene Carbonylmetallate oder Dihalogenometallkomplexe in Frage. Von ersteren sind $\text{Na}_2\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ [17] gut zugänglich. Wir setzten nur $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ein, da $\text{Na}_2\text{M}(\text{CO})_5$ in die gut erschlossene Klasse der Verbindungen $(\text{CO})_4\text{M}(\mu\text{-EMe}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) [10] zurückführen würde. Im Bereich der Metallcarbonyle ist $\text{I}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ [18] der einzige leicht erhältliche Dihalogenokomplex, so dass wir uns auf ihn beschränkten. Beide Reagenzien waren damit Ausgangsmaterialien zur Synthese von Fe—M-Bindungen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$).

Zur Reaktion der Komplexe I mit $\text{I}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ bedarf es der HI-Abspaltung. Um diese zu bewirken, deprotonierten wir zunächst alle Komplexe I mit LiCH_3 bei -25°C [19]. Die so erzeugten Komplexe $(\text{CO})_4\text{M}(\text{EMe}_2\text{Li})_2$ wurden dann in situ mit $\text{I}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ umgesetzt. Die Reaktionen verliefen unübersichtlich und unter weitgehender Zersetzung. In geringer Ausbeute lieferten sie jedoch die erwarteten Zweikernkomplexe IIIa—III d. Als chromatographisch abtrennbare Produkte traten dabei noch das bekannte IVa [20] und das ungewöhnliche V mit zwei verschiedenen Brückenliganden auf.

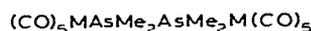
Erfolglos waren Versuche, durch Umsetzung der Me_2PCl -Komplexe IIa—IIc mit $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ebenfalls zu den Zweikernkomplexen IIIa—IIIc zu kommen. Wie schon früher beobachtet [21], ist Me_2PCl in komplexgebundener Form so wenig reaktiv, dass zur Umsetzung mit Carbonylmetallaten bis oberhalb der Zersetzungstemperatur erhitzt werden muss. Die AsMe_2Cl -Verbindungen II d—II f setzten sich dagegen mit $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ im gewünschten Sinne um. Die Ausbeuten der Hetero-Zweikernkomplexe III e—III g waren jedoch wiederum sehr gering. Nebenprodukte waren bei diesen Reaktionen die bekannten Verbindungen IVb und VIa—VIc [20].



	M	E	E'
III a	Cr	P	P
III b	Mo	P	P
III c	W	P	P
III d	Cr	P	As
III e	Cr	As	As
III f	Mo	As	As
III g	W	As	As

(IV a E = P;
IV b E = As)

(V)



(VI a M = Cr;
VI b M = Mo;
VI c M = W)

Alle Komplexe III sowie V sind braun bis rot gefärbt, kristallin und weitgehend luftstabil. IIIa–IIIg sind sieben Vertreter eines neuen Verbindungstyps mit doppelt verbrückter M–Fe-Bindung. Ihre geringen Ausbeuten und die mit ihnen zusammen entstehenden Nebenprodukte deuten an, dass während ihrer Bildung Fragmentierungen und Umlagerungen der hochreaktiven Ausgangsverbindungen eintreten. Dies entspricht der allgemeinen Erfahrung, dass bifunktionelle Reagenzien in der Anorganischen Chemie nur selten gezielt miteinander umgesetzt werden können. Es lässt erwarten, dass die Synthese weiterer, doppelt verbrückter Hetero-Zweikernkomplexe auf diesem Wege schwierig sein wird. Entsprechende Vorversuche mit Bis-dimethylphosphan-Derivaten von $\text{BrMn}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$, $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sowie Bis-dimethylchlorarsan-Derivaten von $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ verliefen negativ [22].

IR- und NMR-Daten, Strukturen

Die Komplexe III nehmen eine Mittelstellung ein zwischen den symmetrischen homodinuklearen Verbindungen $[(\text{CO})_4\text{M}-\text{EMe}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) und $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{EMe}_2]_2$. Systematische Strukturuntersuchungen ergaben, dass erstere stets ein ebenes M_2E_2 -Viereck [23] und letztere stets eine entlang der Fe–Fe-Bindung gefaltete Fe_2E_2 -Einheit [24] enthalten. Die IR- und NMR-Daten der homodinuklearen Komplexe sind damit in Übereinstimmung [20], wobei speziell die ^1H -NMR-Daten von IVa und IVb die Gerüstfaltung durch zwei Signale für die EMe_2 -Gruppen anzeigen. Die IR- und NMR-Spektren von IIIa–IIIg (vgl. Tab. 2) lassen jedoch nur wenig Verwandtschaft zu denen ihrer homodinuklearen Analoga erkennen. Aus der Bandenzahl der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen sind keine Symmetrieaussagen möglich, und die EMe_2 -Einheiten geben nur ein NMR-Signal. Da keine sinnvolle Anordnung der Metallatome und Liganden denkbar ist, die zu chemischer Äquivalenz der zwei Methylgruppen an einem Phosphor- bzw. Arsenatom in den Komplexen III führt, müssen molekulare Fluktuationsprozesse für die Einfachheit der ^1H -NMR-Spektren verantwortlich sein, wie sie auch in IVa und IVb oberhalb von Raumtemperatur auftreten [25]. Ein Einfrieren dieser Fluktuation bei tiefer Temperatur liess sich

TABELLE 2

NMR (Benzol, int. TMS bzw. ext. H_3PO_4 , ppm, Hz)- UND IR-DATEN (C_6H_{12} , cm^{-1}) DER KOMPLEXE III UND V

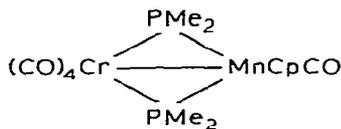
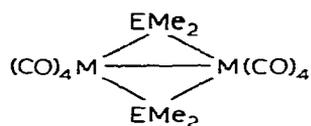
Komplex	$\delta/J(\text{Me})$	$\delta^{31}\text{P}$	$\nu(\text{CO})$					
IIIa	1.72/9.8	215.1	2008st	1980m	1970m	1958st	1951st	1923st
IIIb	1.78/9.0	179.6	2020st	1980st	1974st	1963st	1930st	
IIIc	1.80/9.3	152.0	2017st	1981m	1968st	1954st	1922st	
IIId	1.73/9.8	226.1	2009st	1984m	1973m	1961st	1951st	1926st
	1.69							
IIIe	1.67	—	2004st	1979st	1972Sch	1950Sch	1945st	1921st
IIIf	1.70	—	2014st	1978st	1964Sch	1958st	1930st	
IIIg	1.73	—	2013st	1978st	1972Sch	1958m	1950st	1921st
V	1.32/12.8	130.3	2070m	2032sst	2003st	1986st		
	1.29/11.4							

jedoch nicht beobachten: das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IIIe in CH_2Cl_2 bleibt bis herab zu -90°C unverändert. Erst eine Kristallstrukturanalyse von IIIe [26] klärte daher die Geometrie der Komplexe III auf. Sie zeigt für IIIe ein CrAs_2Fe -Viereck, das entlang der Cr-Fe-Bindung fast ebenso stark gefaltet ist wie das Fe_2As_2 -Viereck von IVb. Die $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale von IIIa–IIIId geben durch ihre charakteristisch tiefe Lage [10,27] zu erkennen, dass die PMe_2 -Liganden Metall–Metall-Bindungen überbrücken. Eine P–P-Wechselwirkung, wie sie nur bei Faltung der MP_2Fe -Vierecke zu erwarten ist [20], zeigt sich indirekt in der Pseudotriplettform der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von IIIa–IIIc, die bei IIIId einem Dublett für die PMe_2 -Einheit weicht. Diese Pseudotriplets enthalten die einzigen den IR- und NMR-Spektren der Komplexe III zu entnehmende Information zur Molekülgeometrie.

Das Nebenprodukt V gehört zu der geringen Zahl von Metall–Metall-verknüpften Komplexen mit zwei verschiedenen Brückenliganden [28–30], ist aber nicht der einzige $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplex mit Phosphido- und Halogenbrücke [31]. Dass V wie alle $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})_2$ -Komplexe ein gefaltetes Schweratomgerüst besitzt, liess sich aus seinem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entnehmen, das zwei Dublettsignale für den PMe_2 -Liganden zeigt, während sein IR-Spektrum denen von IVa und IVb [20] sehr ähnlich ist. Die so vorhergesagte Molekülgeometrie von V wurde durch eine Kristallstrukturanalyse [32] bestätigt.

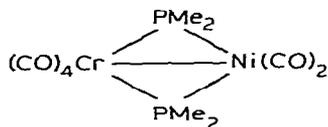
Elektronenspektren und Redoxpotentiale

Das Auftauchen einer intensiven Absorptionsbande im nahen UV-Bereich hat sich als wichtiges Indiz zur Auffindung einer Metall–Metall-Bindung erwiesen [6,33]. Innerhalb verwandter Verbindungsreihen besteht eine Beziehung zwischen der Frequenz dieser Absorption und der Stärke der Metall–Metall-Bindung [34,35]. Zur analytischen Charakterisierung und systematischen Einordnung wurden deshalb die Elektronenspektren der Komplexe IIIa–IIIg und V aufgenommen. Zu Vergleichszwecken wurden in diese Messungen die homodinuklearen Komplexe IVa, IVb und VIIa–VIIf sowie die heterodinuklearen Komplexe VIIIa und VIIIb [36] mit einbezogen.



(VIII a)

	M	E
VII a	Cr	P
VII b	Mo	P
VII c	W	P
VII d	Cr	As
VII e	Mo	As
VII f	W	As



(VIII b)

Aussagen zur Natur der Metall–Metall-Bindung ergeben sich auch aus dem

Redoxverhalten, speziell der Reduzierbarkeit ligandenverbrückter Zweikernkomplexe [3]. Da in diesem Zusammenhang die homodinuklearen Verbindungen IVa und VIIa gut untersucht sind [37–39], lag Vergleichsmaterial zur Untersuchung der hier beschriebenen Zweikernkomplexe vor. Es wurden deshalb acht ausgewählte chrom- bzw. eisen-haltige Zweikernkomplexe auch elektrochemisch vermessen. Diese Messungen sollten auch überprüfen helfen, inwieweit die Aussagen zur Metall–Metall-Bindungsstärke aus den Elektronenspektren und aus dem Redoxverhalten korrelierbar sind [34,40].

Die Elektronenspektren (vgl. Tab. 3) zeigen wie erwartet einen wenig intensiven $d_{\pi} \rightarrow \sigma^*$ -Übergang um 450–500 nm, der für die gelbe bis rote Farbe der Komplexe verantwortlich ist sowie die starke $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Absorption bei 350–400 nm. Letztere ist für die Mo- und W-haltigen Komplexe kürzerwellig, entsprechend der grösseren Stärke der Metall–Metall-Bindungen für schwere Übergangsmetalle. Die diesbezügliche Abstufung ist aber für die homodinuklearen Komplexe VII viel deutlicher als für die heterodinuklearen Komplexe III. Eine weitergehende Systematik ist bei Variation der Metallatome nicht zu erkennen. So ordnen sich die M–Fe-Systeme (M = Cr, Mo, W) in der Regel nicht in der Mitte zwischen den entsprechenden M_2 - bzw. Fe_2 -Systemen ein, die M_2 -Systeme (M = Cr, Mo, W) haben kürzerwellige $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge als die Fe_2 -Systeme trotz ihrer längeren und vermutlich schwächeren Metall–Metall-Bindungen [23,24,26], und die Serie VIIa, VIIa, IIIa, VIIIb, mit Cr–Cr-, Cr–Mn-, Cr–Fe- und Cr–Ni-Bindung zeigt einen sehr unregelmässigen Gang der $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Banden. Interessant ist, dass die isoelektronischen, aber strukturverschiedenen Komplexe IVa und VIIIb [32] bei sehr ähnlicher Wellenlänge absor-

TABELLE 3

ELEKTRONENSPEKTREN DER DOPPELT VERBRÜCKTEN ZWEIKERNKOMPLEXE (in n-Hexan, λ in nm, ϵ in $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Komplex	M–M	E, E'	$d_{\pi} \rightarrow \sigma^*$		$\sigma \rightarrow \sigma^*$	
			λ	ϵ	λ	ϵ
VIIa	Cr–Cr	P, P	536	104	366	8620
VIIb	Mo–Mo	P, P	496	110	351	6620
VIIc	W–W	P, P	504	232	350	3450
VIIId	Cr–Cr	As, As	544	127	392	8480
VIIe	Mo–Mo	As, As	476	199	353	7710
VIIIf	W–W	As, As	498	336	350	4610
IVa	Fe–Fe	P, P	—	—	392	4230
IVb	Fe–Fe	As, As	—	—	400	3640
IIIa	Cr–Fe	P, P	476	1320	361	6610
IIIb	Mo–Fe	P, P	472	1620	362	8200
IIIc	W–Fe	P, P	464	1560	358	6590
IIIId	Cr–Fe	P, As	469	1070	363	5830
IIIe	Cr–Fe	As, As	480	1110	387	6410
IIIIf	Mo–Fe	As, As	468	1020	376	7660
IIIIfg	W–Fe	As, As	480	1430	377	7080
VIIIa	Cr–Mn	P, P	570	421	390	4870
VIIIb	Cr–Ni	P, P	444	1540	395	3620
V	Fe–Fe	P, I	512	2170	400	2620

bieren. Bezüglich der verbrückenden Liganden ist festzustellen, dass bei schwereren Brückenatomen (As, I) längerwellig absorbiert wird, was auf eine Schwächung der Metall—Metall-Bindungen durch Dehnung [24] oder auf Beteiligung der Brückenatome am HOMO oder LUMO der Komplexe [39] hindeuten kann.

Bei den elektrochemischen Messungen (vgl. Tab. 4) zeigte sich, dass sich mit Ausnahme von VIIIb die Komplexe zum zweifach geladenen Anion reduzieren lassen. Die Beobachtung, dass diese Reduktionen nur chemisch, aber nicht elektrochemisch reversibel sind, entspricht der damit einhergehenden strukturellen Veränderung [38]. Diese rührt von der Lösung der Metall—Metall-Bindung her, die durch Zufuhr von zwei Elektronen bewirkt wird, was auch die Basis für Aussagen zur Metall—Metall-Bindungsstärke aus Reduktionspotentialen ist [34, 37]. Es zeigt sich, dass die Cr₂-Komplexe VII leichter zu reduzieren sind als die Fe₂-Komplexe IV und dass die CrFe-Komplexe III sich nicht regelmässig zwischen diese einordnen. Für die Metall—Metall-Bindungen würde dies bedeuten, dass die kürzeren Fe—Fe-Bindungen schwerer zu lösen sind als die längeren Cr—Cr-Bindungen. Diese Aussage steht im Gegensatz zu derjenigen aus den Elektronenspektren. Bei Variation der Brückenliganden fällt auf, dass sich die arsenhaltigen Komplexe leichter reduzieren lassen als die phosphorhaltigen, was dem Trend bei den Elektronenspektren entspricht, sich aber hier über die Variation der Elektronendichte im Komplex erklären lässt. Es bleibt festzustellen, dass die vereinfachende Diskussion mit Bezug auf die Metall—Metall-Bindungsstärken bei so grosser Variation der beteiligten Metallatome und Komplexgeometrien nicht möglich ist [40] und dass Proportionalitäten zwischen $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Anregungsenergie, Reduktionspotential, Metall—Metall-Bindungslänge und kinetischer Metall—Metall-Bindungsstärke [35] nur innerhalb engerer Verbindungsreihen erwartet werden dürfen.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass neben den unverbrückten [6] und einfach

TABELLE 4

ELEKTROCHEMISCHE DATEN AUSGEWÄHLTER KOMPLEXE (in Benzonitril, Potentiale gegen Ag/AgCl)

Komplex	M—M	E, E'	erreichte Oxidationsstufe	$E_{1/2}$ [V]	Reversibilität
VIIa	Cr—Cr	P, P	+1	+1.06	rev.
			—2	—1.36	chem. rev.
VIIId	Cr—Cr	As, As	+1	+1.14	rev.
			—2	—1.02	chem. rev.
IVa	Fe—Fe	P, P	+2	+1.08	chem. rev.
			—2	—1.50	chem. rev.
IVb	Fe—Fe	As, As	+2	+1.00	chem. rev.
			—2	—1.34	chem. rev.
IIIa	Cr—Fe	P, P	+2	+0.64	irrev.
			—2	—1.21	chem. rev.
IIIId	Cr—Fe	P, As	+2	+0.64	irrev.
			—2	—1.11	irrev.
IIIe	Cr—Fe	As, As	+2	+0.67	irrev.
			—2	—1.04	chem. rev.
VIIIb	Cr—Ni	P, P	+2	+0.95	irrev.
			—1	—1.30	chem. rev.

verbrückten [41] auch die zweifach verbrückten Komplexe, wenn auch mit Einschränkungen, systematisch zugänglich sind. Die grosse Zahl der erhaltenen Verbindungen mit Hetero-Metall–Metall-Bindungen erlaubt es nun, sich systematischen Studien zu ihrer Bindung und Reaktivität zuzuwenden.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Luftausschluss in frisch destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die allgemeinen Arbeits- und Spektroskopie-Techniken waren wie beschrieben [42]. Die Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturstellen dargestellt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180°C im Hochvakuum getrocknet. Zu Bestrahlungen diente ein Hanau TQ150-Z3-Hg-Hochdruckbrenner. Die elektrochemischen Messungen in Benzotrinitril geschahen auf die übliche Weise [34]. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 5 charakterisiert.

(CO)₅Cr(PMe₂H). In 120 ml THF wurden 2.2 g (10.0 mmol) Cr(CO)₆ 3 h bestrahlt. Anschliessend wurde die Reaktionslösung in einen Tropftrichter überführt und unter Rühren zu einer auf 0°C gekühlten benzolischen PMe₂H-Lösung (0.99 g; 16 mmol in 4 ml C₆H₆) getropft. Nach ca. 30 Min wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 30 ml n-Hexan behandelt und vom überschüssigen Cr(CO)₆ abfiltriert. Dann wurde das Filtrat im Vakuum vom Hexan befreit, das restliche Cr(CO)₆ absublimiert (10⁻² Torr, 30°C) und schliesslich das so erhaltene gelbe Öl destilliert (10⁻² Torr, 80°C). In der Vorlage sammelten sich 1.54 g (60%) öliges, hellgelbes (CO)₅Cr(PMe₂H), siehe Tab. 5.

Darstellung von Ic, IIa und IIc und Ie

Ic: 1.94 g (5.08 mmol) W(CO)₄C₇H₈ (C₇H₈ = Norbornadien) und 0.93 g (15.0 mmol) Me₂PH in 10 ml Benzol wurden im Einschlussrohr 3 h auf 80–85°C erhitzt. Dann wurde filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der 12 h im Hochvakuum von flüchtigen Produkten befreite Rückstand in 15 ml heissem Hexan gelöst. Bei –30°C kristallisierten daraus 1.20 g (56%) Ic.

IIa: 2.96 g (11.7 mmol) Cr(CO)₄C₇H₈ und 2.89 g (30.0 mmol) Me₂PCL in 80 ml Hexan wurden 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie bei Ic ergab 2.71 g (69%) IIa.

IIc: 3.88 g (10.0 mmol) W(CO)₄C₇H₈ und 2.89 g (30.0 mmol) Me₂PCL in 80 ml Hexan wurden 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Aufarbeitung wie bei Ic ergab 2.12 g (43%) IIc.

Ie: 1.61 g (6.31 mmol) Cr(CO)₅(PMe₂H) und 0.67 g (6.30 mmol) AsMe₂H in 120 ml THF in einer Quarzapparatur wurden bei 0°C 90 Min bestrahlt. Aufarbeitung wie bei Ic ergab 0.60 g (29%) Ie.

Darstellung der Komplexe III und IV

IIIa: 0.80 g (2.78 mmol) Ia wurden in 20 ml Ether vorgelegt und bei –25°C in 15 Min 5.55 mmol einer 1 M-Lösung von LiCH₃ in Ether zugetropft, wobei Methan-Gas entwich. Es wurde 60 Min bei 0°C gerührt, dann auf –78°C mit Trockeneis gekühlt und 1.17 g (2.78 mmol) I₂Fe(CO)₄ in fester Form zugegeben. Innerhalb von 4 h wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur

TABELLE 5
CHARAKTERISIERUNG DER NEUEN KOMPLEXE

Nr.	Name	Farbe	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysen (Ber. (Gef.) (%))			
					C	H	X	
—	Pentacarbonyl- (dimethylphosphan)chrom	gelb	+1	$C_7H_8CrO_5P$ (255,1)	32,96 (33,10)	3,16 (2,89)		Cl 19,86 Cl (19,24)
Ic	cis-Tetracarbonyl-bis- (dimethylphosphan)wolfram	farblos	47	$C_8H_{14}O_4P_2W$ (420,0)	22,88 (23,01)	3,36 (3,54)		Cl 14,50 Cl (14,70)
Ie	cis-Tetracarbonyl-(dimethyl- arsan)(dimethylphosphan)chrom	gelb- braun	35—37	$C_8H_{14}AsCrO_4P$ (332,1)	28,93 (28,94)	4,25 (4,35)		Fe 13,11 Fe (13,45)
IIa	cis-Tetracarbonyl-bis-(chloro- dimethylphosphan)chrom	gelb	65	$C_8H_{12}Cl_2CrO_4P_2$ (357,0)	26,91 (27,30)	3,39 (3,40)		Mo 20,42 Mo (20,94)
IIc	cis-Tetracarbonyl-bis-(chloro- dimethylphosphan)wolfram	gelb- orange	44	$C_8H_{12}Cl_2O_4P_2W$ (488,9)	19,66 (19,77)	2,47 (2,59)		Fe 10,01 Fe (9,77)
IIIa	Tetracarbonyl[tricarbonyl-bis- μ - (dimethylphosphido)eisen]chrom	dunkel- braun	206 Zers.	$C_{11}H_{12}CrFeO_7P_2$ (426,0)	31,01 (31,11)	2,84 (2,91)		Fe 11,89 Fe (12,07)
IIIb	Tetracarbonyl[tricarbonyl-bis- μ - (dimethylphosphido)eisen]molybdän	rot- braun	199 Zers.	$C_{11}H_{12}FeMoO_7P_2$ (470,0)	28,11 (28,20)	2,57 (2,45)		Mo 20,42 Mo (20,94)
IIIc	Tetracarbonyl[tricarbonyl-bis- μ - (dimethylphosphido)eisen]wolfram	weil- rot	223—224 Zers.	$C_{11}H_{12}FeO_7P_2W$ (557,9)	23,68 (23,74)	2,17 (2,13)		Fe 10,01 Fe (9,77)
IIId	Tetracarbonyl[tricarbonyl- μ - (dimethylarsenido)- μ -(dimethyl- phosphido)eisen]chrom	rot- braun	191—192	$C_{11}H_{12}AsCrFeO_7P$ (469,8)	28,12 (28,83)	2,58 (2,68)		Fe 11,89 Fe (12,07)
IIIe	Tetracarbonyl[tricarbonyl-bis- μ - (dimethylarsenido)eisen]chrom	schwarz- rot	168 Zers.	$C_{11}H_{12}As_2CrFeO_7$ (513,9)	25,71 (25,94)	2,35 (2,35)		Fe 10,87 Fe (10,61)
IIIf	Tetracarbonyl[tricarbonyl-bis- μ - (dimethylarsenido)eisen]molybdän	rot- braun	174 Zers.	$C_{11}H_{12}As_2FeMoO_7$ (557,8)	23,68 (23,66)	2,17 (2,17)		Fe 10,01 Fe (9,87)
IIIg	Tetracarbonyl[tricarbonyl-bis- μ - (dimethylarsenido)eisen]wolfram	rot- braun	163 Zers.	$C_{11}H_{12}As_2FeO_7W$ (645,8)	20,46 (20,95)	1,87 (1,90)		Fe 8,65 Fe (8,59)
V	Tricarbonyl[tricarbonyl- μ -(dimethyl- arsenido)- μ -(iodo)-eisen]	weil- rot	136 Zers.	$C_8H_6Fe_2IO_6P$ (467,7)	20,54 (20,64)	1,29 (1,22)		Fe 23,88 Fe (23,47)

erwärmt. Es wurde filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingengt und der ölige Rückstand in 20 ml Benzol aufgenommen. Nach erneuter Filtration und Einengen im Vakuum zur Trockne wurde in 15 ml Hexan/Benzol (3/1) gelöst und auf eine 2.5×90 cm-Kieselgel-Säule aufgetragen. Hexan/Benzol (3/1) eluierten als 1. Fraction IIIa als braune Lösung. Einengen des Eluats auf 3 ml und Kühlen auf -30°C brachten 0.03 g (3%) IIIa zur Kristallisation.

IIIb: Wie IIIa aus 1.34 g (4.00 mmol) Ib, 8.00 mmol LiCH_3 und 1.75 g (4.00 mmol) $\text{I}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$. Ausbeute 0.07 g (4%). Aus der zweiten Fraktion der Chromatographie hinterblieben 0.02 g (3%) IVa.

IIIc und V: Wie IIIa aus 2.10 g (5.00 mmol) Ic, 10.00 mmol LiCH_3 und 2.11 g (5.00 mmol) $\text{I}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$. Die Chromatographie erbrachte als erste, rote Fraktion V, von dem nach Einengen auf 2 ml und Kühlen auf -30°C 0.01 g (1%) kristallisierten. Aus der zweiten, roten Fraktion fielen ebenso 0.05 g (2%) IIIc und aus der dritten, roten Fraktion 0.01 g (1%) IVa an.

IIId: Wie IIIa aus 0.80 g (2.41 mmol) Ie, 4.82 mmol LiCH_3 und 1.02 g (2.41 mmol) $\text{I}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$. Chromatographie wie bei IIIc lieferte nacheinander 0.02 g (4%) V, 0.03 g (3%) IIId und 0.01 g (2%) IVa.

IIIe: 0.74 g (3.00 mmol) $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in 10 ml THF wurden bei 0°C innerhalb von 15 Min tropfenweise mit 1.32 g (3.00 mmol) IId in 40 ml THF unter Rühren versetzt. Es wurde 7 h bei Raumtemperatur gerührt und dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Hexan/Toluol (1/1) über eine auf -15°C gekühlte 2.5×75 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Aus der ersten, roten Fraktion kristallisierten nach Einengen auf 3 ml und Kühlen auf -30°C 0.09 g (6%) IIIe, aus der zweiten 0.01 g (1%) IVb und aus der dritten 0.02 g (2%) VIa.

IIIf: Wie IIIe aus 0.58 g (2.34 mmol) $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und 1.00 g (2.04 mmol) IIf. Die Chromatographie ergab nacheinander 0.07 g (6%) IIIf, 0.01 g (1%) IVb und 0.03 g (4%) VIb.

IIIg: Wie IIIa aus 0.56 g (2.25 mmol) $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und 1.17 g (2.02 mmol) IIf. Die Chromatographie ergab nacheinander 0.18 g (14%) IIIg, 0.01 g (1%) IVb und 0.01 g (1%) VIc.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. H. Beurich für die ^{31}P -NMR-Spektren, Herrn Dr. T. Madach für die elektrochemischen Messungen und Herrn A. Hasenhindl für die Tieftemperatur-NMR-Messung. Die Firma Ciba-Geigy, Marienberg, stellte grosszügigerweise Tributylphosphan für die Synthese von Me_2PH zur Verfügung.

Literatur

- 1 vgl. H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 112 (1979) 3773 und darin zitierte Arbeiten.
- 2 H.J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem., 171, (1979) 259.
- 3 H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90 (1978) 403; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 379.
- 4 M.H. Chisholm (Hrsg.), Reactivity of Metal-Metal Bonds, ACS Symposium Series no. 155, American Chemical Society, Washington, D.C. 1981.
- 5 F.G.A. Stone, Acc. Chem. Res., 14 (1981) 318.

- 6 T. Madach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 113 (1980) 2675.
- 7 R.J. Haines, N.D.C.T. Steen und R.B. English, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1981) 587.
- 8 P. Braunstein, D. Matt, E. Bars, M. Louer, D. Grandjean, J. Fischer und A. Mitschler, J. Organometal. Chem., 213 (1981) 79.
- 9 M. Börner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 111 (1978) 2190 sowie darin zitierte Arbeiten.
- 10 M. Brockhaus, F. Staudacher und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 105 (1972) 3716.
- 11 K. Yasufuku und H. Yamzaki, Bull. Chem. Soc. Jap., 46 (1973) 1502.
- 12 R.G. Finke, G. Gaughan, C. Pierpont und M.E. Cass, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 1394.
- 13 J. Hirt, M. Börner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 1187.
- 14 O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber., 108 (1975) 1246.
- 15 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 114 (1981) 1343.
- 16 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, J. Organometal Chem., 155 (1978) C51.
- 17 J.A. Gladysz und W. Tam, J. Org. Chem., 43 (1978) 2279.
- 18 W. Hieber und G. Baader, Chem. Ber., 61 (1928) 1717.
- 19 O. Stelzer und E. Unger, Chem. Ber., 110 (1977) 3430.
- 20 R.G. Hayter, Inorg. Chem., 3 (1964) 711.
- 21 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 104 (1971) 3261.
- 22 A. Trenkle, Dissertation, Universität Freiburg 1980.
- 23 H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 111 (1978) 3472.
- 24 E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 430.
- 25 R.D. Adams, F.A. Cotton, W.R. Cullen, D.L. Hunter und L. Mihichuk, Inorg. Chem., 14 (1975) 1395.
- 26 H. Vahrenkamp und E. Keller, Chem. Ber., 112 (1979) 1991.
- 27 H. Schäfer, Privatmitteilung.
- 28 S. Aime, G. Gervasio, L. Milone, R. Rosetti und P.L. Stanghellini, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1978) 534.
- 29 A. Agapiou, R.F. Jordan, L.A. Zyzyck und J.R. Norton, J. Organometal. Chem., 141 (1977) C35.
- 30 W.S. Arabi, P. Mathieu und R. Poilblanc, J. Organometal. Chem., 177 (1979) 199.
- 31 N.J. Taylor, G.N. Mott und A.J. Carty, Inorg. Chem., 19 (1980) 560.
- 32 K. Fischer und H. Vahrenkamp, Z. Anorg. Allg. Chem., 475 (1981) 109.
- 33 M.S. Wrighton, Topics Curr. Chem., 65 (1976) 37.
- 34 T. Madach und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., B, 34 (1979) 573.
- 35 R.A. Jackson und A.J. Poë, Inorg. Chem., 17 (1978) 997.
- 36 A. Trenkle und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 114 (1981) 1366.
- 37 R.E. Dessy und L. Bares, Acc. Chem. Res., 5 (1972) 415.
- 38 R.E. Ginsburg, R.K. Rothrock, R.G. Finke, J.P. Collman und L.F. Dahl, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 6550.
- 39 T. Madach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 114 (1981) 513.
- 40 U. Honrath und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., B, 34 (1979) 1190.
- 41 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 106 (1973) 2563.
- 42 R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 113 (1980) 3517.