

Heinrich Vahrenkamp

Metallorganische Lewis-Basen, VIII¹⁾

Ein pseudosymmetrischer zweikerniger Metall-Carbonyl-Komplex:

Die Kristallstruktur von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 14. Dezember 1971)

■
Pentacarbonylmangan(dimethylarsenid)-pentacarbonylchrom, $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (**1**), kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. In dem Komplex **1** sind das Chrom- und Manganatom kristallographisch kaum zu unterscheiden. Die beiden formal verschiedenen Bindungen $\text{As}-\text{Cr}$ (2.52 Å) und $\text{As}-\text{Mn}$ (2.54 Å) sind nahezu gleich lang, und alle anderen Molekülparameter sind mit denen des symmetrischen Komplexes $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{J}-\text{Cr}(\text{CO})_5^\ominus$ nahezu identisch. Dadurch erhält das Molekül von **1** bei freier Drehbarkeit der Metallcarbonylgruppen angenähert Spiegelbildsymmetrie. Eine Diskussion der Bindungsverhältnisse verdeutlicht die Bezeichnung von **1** als pseudosymmetrischen Komplex.

Organometallic Lewis Bases, VIII¹⁾

A Pseudosymmetrical Dinuclear Metal Carbonyl Complex:

The Crystal Structure of $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$

Pentacarbonylmanganese(dimethylarsenid)pentacarbonylchromium, $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (**1**), crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with four molecules in the unit cell. In the complex **1** the chromium and manganese atoms are almost undistinguishable by crystallography. The two formally different bonds $\text{As}-\text{Cr}$ (2.52 Å) and $\text{As}-\text{Mn}$ (2.54 Å) are of nearly equal length, and all other molecular parameters are nearly identical with those of the symmetrical complex $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{J}-\text{Cr}(\text{CO})_5^\ominus$. The molecule of **1** thus has approximately mirror symmetry when the metal carbonyl groups rotate freely. A discussion of the bonding substantiates the formulation of **1** as a pseudosymmetrical complex.

■
Bei unseren Arbeiten zur gezielten Synthese mehrkerniger, basenverbrückter Metall-Carbonyl-Komplexe¹⁾ befaßten wir uns bisher besonders mit Systemen, in denen zwei Carbonylmetall-Gruppen nur durch ein basisches Brückenatom zusammengehalten werden. Diese Verbindungen, die man vereinfacht als $\text{M}-\text{L}-\text{M}'$ formulieren kann, sind die einfachsten Vertreter der mehrkernigen Komplexe. Sie sind daher in zweifacher Hinsicht von Interesse. Zum einen sollte ausgehend von

¹⁾ VII. Mitteil.: W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 105, 1471 (1972), vorstehend.

ihnen der weitere Aufbau höhermolekularer Gebilde möglich sein. Zum anderen bieten sie sich als nicht zu komplizierte Moleküle für das Studium der Bindungsverhältnisse in basenverbrückten Metall-Carbonyl-Komplexen an.

In den Komplexen $M-L-M'$ sind die beiden Metall-Ligand-Bindungen formal verschieden²⁾. Zu der Bindung $L-M'$ tragen beide Partner je ein Elektron bei, wodurch eine normale kovalente Zweielektronen-Bindung entsteht. Das Elektronenpaar in der Bindung $M-L$ stammt dagegen ganz von dem Brückenatom L , womit eine koordinative Bindung vorliegt. Ist nun die Koordinationssphäre der beiden Metallatome M und M' gleich, so sollten die Molekülgeometrie und die $M-L$ - bzw. $L-M'$ -Bindungslängen allein durch die Art dieser beiden Bindungen bestimmt sein. Wir haben einige Verbindungen dieser Art synthetisiert^{1, 2)}.

Als Beispiele seien $(CO)_5W-P(CH_3)_2-Re(CO)_5$ und $C_3H_5(CO)_2Mn-SCH_3-Fe(CO)_2C_5H_5$ genannt, die wir als pseudosymmetrische Zweikernkomplexe bezeichneten, da sich in ihnen die beiden Metallatome nur um eine Kernladungszahl unterscheiden. Um festzustellen, inwieweit diese Komplexe wirklich pseudosymmetrisch sind und ob sich der formale Unterschied der beiden $M-L$ - und $L-M'$ -Bindungen in der Molekülstruktur widerspiegelt, wurde die Kristallstruktur von Pentacarbonylmangan(dimethylarsenid)-pentacarbonylchrom (**1**) untersucht.



1

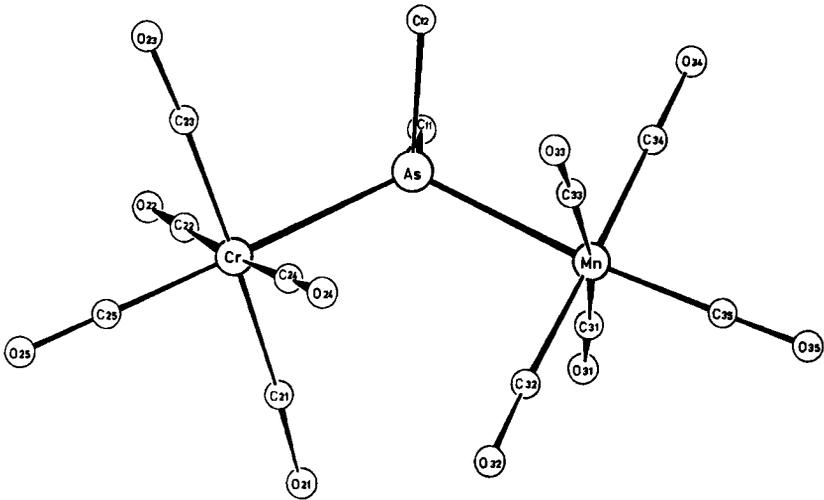
Beschreibung der Struktur

Die orangegelben Kristalle von **1** sind monoklin (Raumgruppe $P2_1/c$). Die Gitterkonstanten sind $a = 10.164 \pm 0.009$, $b = 12.327 \pm 0.011$, $c = 15.927 \pm 0.013$ Å; $\beta = 119.74 \pm 0.09^\circ$. Die gemessene Dichte von 1.88 g/cm³ entspricht der für vier Formeleinheiten in der Elementarzelle berechneten von 1.88 g/cm³. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfahren bis zu einem R -Wert von 4.9% verfeinert.

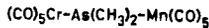
Die Tabellen 1, 2 und 3 geben die erhaltenen Atompositionen, Atomabstände und Bindungswinkel von **1** an. Abbild. 1 zeigt eine Projektion von **1** schräg zur $Cr-As-Mn$ -Ebene.

1 hat die angenommene Molekülstruktur, damit kann auch die molekulare Konfiguration aller mit **1** verwandten Komplexe²⁾ als gesichert angesehen werden. Die Moleküle von **1** sind relativ dicht gepackt. Das geht aus der hohen Dichte sowie aus den kurzen intermolekularen Kontaktabständen (vgl. Tab. 2c) hervor. Die im Kristall vorliegende Molekülkonformation führt auch zu relativ kurzen intramolekularen *van der Waals*-Kontakten. So ist zum Beispiel die Carbonylgruppe $C32-O32$ am Mangan, die in der Nähe der $Cr-As-Mn$ -Ebene liegt, zwischen den beiden Carbonylgruppen am Chrom $C21-O21$ und $C24-O24$ „gefangen“, die sich oberhalb und unterhalb dieser Ebene befinden. Die Abstände $O32 \cdots O21$ und $O32 \cdots O24$ betragen nur 3.10 und 3.33 Å. Ebenso sind die Methylgruppen am Arsen zwischen jeweils drei Carbonyl-C-Atomen fixiert (vgl. Tab. 2b).

²⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 3261 (1971).



SCHEFFL



Abbild. 1. Molekülstruktur von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (1)

Die Metallatome Chrom und Mangan haben angenähert oktaedrische Koordination. Doch treten signifikante Abweichungen von den 90° -Winkeln besonders am Manganatom auf, und zwar derart, daß die zum Arsen *cis*-ständigen Carbonylgruppen zur Molekülmitte hin gebogen sind. Diese Erscheinung wurde auch an anderen Pentacarbonylmetall-Komplexen schon beobachtet, vgl. $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ³⁾, $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ⁴⁾ und $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ ^{2e5)}, doch kennt man bisher keine einleuchtende Erklärung für sie. Eine Ausnahme von dieser Verbiegung macht die Carbonylgruppe C32—O32, bei der der As—Mn—C-Winkel 93° und der Mn—C—O-Winkel 176° beträgt, jeweils vom Arsenatom weggebogen. In diesem Fall wird der *van der Waals*-Kontakt mit den Carbonylgruppen am Chrom für die Abweichung verantwortlich sein. Alle anderen Carbonylgruppen sind nicht außergewöhnlich von der Linearität entfernt.

Sowohl am Chrom- als auch am Manganatom zeigt sich ein *trans*-Effekt darin, daß die zum Arsen *trans*-ständige Metall-Kohlenstoff-Bindung kürzer ist als die vier *cis*-ständigen M—C-Bindungen. Die Verkürzung beträgt am Chromatom durchschnittlich 0.052 \AA und am Manganatom 0.025 \AA . Darin zeigt sich, daß das Arsenatom erwartungsgemäß ein schwächerer Akzeptor und/oder stärkerer Donor ist als die Carbonylgruppen. Die Größe des *trans*-Effektes entspricht etwa derjenigen bei den vergleichbaren Komplexen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_5$ ⁶⁾ und $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ⁷⁾. Er ist jedoch am Manganatom wesentlich geringer und am Chromatom wesentlich

³⁾ L. F. Dahl und R. E. Rundle, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 419 (1963).

⁴⁾ S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton, J. A. Ibers und A. Davison, Inorg. Chem. **8**, 1928 (1969).

⁵⁾ L. B. Handy, J. K. Ruff und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7312 (1970).

⁶⁾ H. J. Plastas, J. M. Stewart und S. O. Grim, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4326 (1969).

⁷⁾ R. F. Bryan, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 696.

größer als bei den ebenfalls verwandten Komplexen $\text{ClMn}(\text{CO})_5^8$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{O})\text{C}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5^9$. Es soll deshalb hier nicht versucht werden, diesen *trans*-Effekt quantitativ zu deuten. Entsprechend der Verkürzung der M—C-Bindungen sind die *trans*-ständigen C—O-Bindungen C25—O25 und C35—O35 gegenüber den anderen C—O-Bindungen um 0.03 bzw. 0.02 Å verlängert.

Tab. 1. Atomparameter von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (I)
(Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern)

Atom	X	Y	Z	B
As	0.2512(1)	0.1726(1)	0.2911(1)	a)
Cr	0.0736(2)	0.1644(1)	0.3583(1)	a)
Mn	0.4861(2)	0.2917(1)	0.3672(1)	a)
C11	0.1472(13)	0.1992(9)	0.1500(8)	4.4(2)
C12	0.3244(13)	0.0255(10)	0.2854(8)	4.3(2)
C21	0.0732(14)	0.3141(11)	0.3701(9)	4.7(3)
O21	0.0691(11)	0.4071(8)	0.3805(7)	7.1(3)
C22	-0.0892(13)	0.1752(9)	0.2335(8)	4.3(2)
O22	-0.1950(10)	0.1784(7)	0.1553(6)	6.1(2)
C23	0.0648(13)	0.0149(10)	0.3445(8)	4.3(2)
O23	0.0550(9)	-0.0791(7)	0.3380(6)	5.6(2)
C24	0.2405(12)	0.1492(9)	0.4797(8)	3.4(2)
O24	0.3459(9)	0.1403(7)	0.5562(6)	5.3(2)
C25	-0.0503(13)	0.1534(10)	0.4084(9)	4.5(3)
O25	-0.1345(10)	0.1466(7)	0.4401(7)	6.4(2)
C31	0.3726(13)	0.3953(10)	0.2806(8)	4.2(2)
O31	0.2959(10)	0.4616(8)	0.2267(7)	6.3(2)
C32	0.4392(12)	0.3509(9)	0.4546(8)	3.9(2)
O32	0.4184(9)	0.3901(7)	0.5117(6)	5.7(2)
C33	0.5713(12)	0.1781(9)	0.4485(8)	3.9(2)
O33	0.6220(9)	0.1050(7)	0.5005(6)	5.7(2)
C34	0.5266(13)	0.2319(10)	0.2783(8)	4.2(2)
O34	0.5538(10)	0.1934(7)	0.2224(6)	5.8(2)
C35	0.6594(14)	0.3672(10)	0.4166(8)	4.5(2)
O35	0.7727(10)	0.4163(8)	0.4482(6)	6.2(2)

a) die anisotropen Temperaturfaktoren sind

	B11	B22	B33	B12	B13	B23
As	0.0099(2)	0.0034(1)	0.0038(1)	0.0001(1)	0.0039(1)	-0.0002(5)
Cr	0.0097(3)	0.0050(1)	0.0041(1)	-0.0002(1)	0.0039(1)	-0.0003(1)
Mn	0.0100(3)	0.0047(1)	0.0043(1)	-0.0001(1)	0.0040(1)	0.0002(1)

In der Kristallstruktur von 1 sind das Chrom- und Manganatom nicht zweifelsfrei zu unterscheiden. Das rührt in erster Linie daher, daß sie sich nur um eine Kernladungszahl unterscheiden und ihre Streukurven dadurch sehr ähnlich sind. Vertauschung der beiden Metallatome in der Kleinst-Quadrate-Verfeinerung ergab einen R-Wert von 5.1 %, also keinen signifikanten Unterschied zu der hier gegebenen Alternative mit 4.9 %. Die einzigen Parameter, die sich dabei um mehr als eine halbe

⁸⁾ R. F. Bryan, P. T. Greene und A. R. Manning, zitiert bei R. F. Fenske und R. L. DeKock, *Chem.* **9**, 1053 (1970).

⁹⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, *J. chem. Soc. [London] A* **1968**, 642.

Standardabweichung änderten, waren die Temperaturfaktoren der Metallatome. Die Entscheidung zugunsten der hier gegebenen Zuordnung basiert auf folgenden Argumenten:

1) Mn—C(Carbonyl)-Abstände sind im allgemeinen um etwa 0.05 Å kürzer als entsprechende Cr—C(Carbonyl)-Abstände. Das ergibt sich z. B. aus dem Vergleich von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ³⁾ mit $\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ ^{2e5)} oder von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{Cr}(\text{CO})_5$ ⁶⁾ mit $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ ⁷⁾.

2) Die Temperaturfaktoren B_{11} , B_{22} und B_{33} sind hier für das Chrom- und Manganatom etwa gleich groß, was der zu erwartenden gleichartigen thermischen Bewegung der beiden Metallatome entspricht. Bei Vertauschung von Chrom und Mangan werden sie jedoch um bis zu 50% verschieden, was uns unrealistisch erscheint.

3) Die Methylgruppen am Arsenatom sind etwas mehr zum Manganatom hin gebogen. Das entspricht der Erwartung (s. u.), denn in der (instabilen¹⁰⁾ freien metallorganischen Lewis-Base $(\text{CH}_3)_2\text{As}-\text{Mn}(\text{CO})_5$ sollte man wie in anderen Arsinen¹¹⁾ Valenzwinkel nahe bei 90° am Arsen erwarten.

Tab. 2. Atomabstände von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (1)
(Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
a) Bindungslängen		b) intramolekulare Kontaktabstände	
As—Cr	2.516 (2)	021...032	3.10 (2)
As—Mn	2.540 (2)	024...032	3.33 (1)
As—C11	1.979 (11)	024...033	3.37 (1)
As—C12	1.979 (12)	C11...C22	3.29 (2)
Cr—C21	1.855 (13)	C11...C31	3.26 (2)
Cr—C22	1.855 (12)	C11...C34	3.37 (2)
Cr—C23	1.852 (13)	C12...C23	3.23 (2)
Cr—C24	1.844 (11)	C12...C33	3.18 (2)
Cr—C25	1.800 (13)	C12...C34	3.30 (2)
Mn—C31	1.813 (12)	c) kürzeste intermolekulare Kontaktabstände	
Mn—C32	1.832 (12)	023... (033)'	3.01 (2)
Mn—C33	1.809 (12)	021... (023)'	3.05 (2)
Mn—C34	1.815 (12)	025... (C33)'	3.10 (2)
Mn—C35	1.792 (12)	025... (033)'	3.13 (2)
C21—O21	1.162 (14)	032... (034)'	3.13 (2)
C22—O22	1.175 (13)	031... (034)'	3.16 (2)
C23—O23	1.164 (13)		
C24—O24	1.161 (12)		
C25—O25	1.193 (13)		
C31—O31	1.162 (13)		
C32—O32	1.139 (12)		
C33—O33	1.158 (12)		
C34—O34	1.157 (12)		
C35—O35	1.171 (13)		

10) E. W. Abel und G. V. Hutson, J. inorg. nuclear Chem. **30**, 2339 (1968).

11) Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Herausgeber L. E. Sutton, The Chemical Society, London, Special Publications Nr. 11 (1958) und 18 (1965).

Tab. 3. Bindungswinkel in $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (1)
 (Standardabweichungen der letzten Stellen in Klammern)

Winkel	Grad	Winkel	Grad
Cr-As-Mn	121,56 (6)	C31-Mn-C32	89,5 (5)
Cr-As-C11	113,4 (3)	C31-Mn-C34	89,8 (5)
Cr-As-C12	110,4 (3)	C31-Mn-C35	94,8 (5)
Mn-As-C11	107,0 (3)	C32-Mn-C33	88,7 (5)
Mn-As-C12	105,4 (3)	C32-Mn-C35	91,6 (5)
C11-As-C12	95,8 (5)	C33-Mn-C34	91,8 (5)
As-Cr-C21	92,3 (4)	C33-Mn-C35	94,0 (5)
As-Cr-C22	89,3 (4)	C34-Mn-C35	90,0 (5)
As-Cr-C23	89,6 (4)	As-Cr-C25	177,7 (4)
As-Cr-C24	88,2 (3)	C21-Cr-C23	177,4 (5)
As-Mn-C31	87,2 (4)	C22-Cr-C24	177,0 (5)
As-Mn-C32	93,2 (3)	As-Mn-C35	174,8 (4)
As-Mn-C33	84,1 (3)	C31-Mn-C33	171,0 (5)
As-Mn-C34	85,2 (4)	C32-Mn-C34	178,3 (5)
C21-Cr-C22	89,5 (5)	Cr-C21-O21	176,3 (1,0)
C21-Cr-C24	92,4 (5)	Cr-C22-O22	177,2 (1,0)
C21-Cr-C25	89,6 (5)	Cr-C23-O23	176,7 (0,9)
C22-Cr-C23	88,8 (5)	Cr-C24-O24	179,5 (0,9)
C22-Cr-C25	91,9 (5)	Cr-C25-O25	178,9 (1,0)
C23-Cr-C24	89,3 (5)	Mn-C31-O31	177,1 (1,0)
C23-Cr-C25	88,5 (5)	Mn-C32-O32	176,0 (0,9)
C24-Cr-C25	90,5 (5)	Mn-C33-O33	178,1 (0,9)
		Mn-C34-O34	179,3 (1,0)
		Mn-C35-O35	179,4 (1,0)

Insgesamt ist jedoch einzuräumen, daß letzte Zweifel nicht zu beseitigen sind und daß die folgende Diskussion, soweit sie die Lage des einzelnen Cr- bzw. Mn-Atoms betrifft, unter diesem Vorbehalt zu verstehen ist. Eine statistische Fehlordnung von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ - und $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppen kommt jedoch nicht in Betracht, denn dann müßten die Temperaturfaktoren bei der Vertauschung der Metallatome sich auch vertauschen, und die Arsen-Metall-Bindungen müßten genau gleich lang sein.

Zur Frage der Pseudosymmetrie

Bis vor kurzem waren praktisch keine neutralen Metallcarbonylkomplexe bekannt, in denen zwei Metallatome nur durch ein Lewis-basisches Brückenatom verknüpft sind¹²⁾. Die einzigen bekannten Typen waren ionische Komplexe wie $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{SCH}_3-\text{Cr}(\text{CO})_5^{\oplus 13)}$, $(\text{CO})_5\text{Mo}-\text{PH}_2-\text{Mo}(\text{CO})_5^{\oplus 14)}$ oder $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{-Fe}-\text{J}-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5^{\oplus 15)}$. In diesen Komplexen kann ebenfalls ein formaler Unterschied zwischen den beiden Metall-Base-Bindungen wie in **1** angenommen werden. Doch die Gleichheit der beiden Metallatome erlaubt Mesomerie und damit Gleichheit

¹²⁾ W. Ehl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **103**, 3563 (1970).

¹³⁾ J. K. Ruff und R. B. King, Inorg. Chem. **8**, 180 (1969).

¹⁴⁾ G. Becker und E. A. V. Ebsworth, Angew. Chem. **83**, 172 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 186 (1971).

¹⁵⁾ E. O. Fischer und E. Moser, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 156 (1966).

der beiden Bindungslängen. Die einzige bisher vorgenommene Kristallstrukturanalyse eines derartigen Komplexes bestätigt dies: in der Verbindung $[(C_6H_5)_3P-N-P-(C_6H_5)_3][(CO)_5Cr-J-Cr(CO)_5]$ sind die beiden kristallographisch unabhängigen Cr—J-Bindungen bis auf 0.004 Å gleich lang¹⁶⁾.

Auch in einer weiteren Klasse von basenverbrückten Zweikernkomplexen unterbindet die Molekülsymmetrie eine Unterscheidung der formal verschiedenen Metall-Base-Bindungen. Es ist dies die große Gruppe der zweifach verbrückten Komplexe, für die als Beispiel die Kristallstrukturen von $[BrMn(CO)_4]_2^{17)}$ und $[(C_6H_5)_2P-Ni-C_5H_5]_2^{18)}$ angeführt seien, in denen jeweils die vier Metall-Base-Bindungen innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang sind.

Neutrale Komplexe wie **1** haben nun sowohl unter den kationischen wie unter den anionischen oben erwähnten Zweikernkomplexen isoelektronische Analoga. Im speziellen Fall von **1** sind dies die noch unbekanntenen Ionen $(CO)_5Cr-As(CH_3)_2-Cr(CO)_5^\ominus$ und $(CO)_5Mn-As(CH_3)_2-Mn(CO)_5^\ominus$, deren Synthese von uns in Angriff genommen wird. Während in diesen wiederum Gleichheit der beiden Metall-Arsen-Bindungen zu postulieren ist, ist das für das isoelektronische **1** nicht mit Sicherheit der Fall. Die Möglichkeit einer nur durch den geringen Unterschied der zwei Metallatome gestörten Spiegelbildsymmetrie in **1** und verwandten Verbindungen stimulierte ihre Bezeichnung als pseudosymmetrische Komplexe.

Die wichtigste Information aus der Struktur von **1** ist demnach der Unterschied in den beiden Metall-Arsen-Bindungslängen. Die Mangan-Arsen-Bindung ist mit 2.540 Å um 0.024 Å länger als die Chrom-Arsen-Bindung mit 2.516 Å. Dieser Unterschied ist sehr gering, liegt jedoch signifikant über den Standardabweichungen von 0.002 Å. Im Gegensatz zu der Beobachtung an **1** wird der Radius des Chromatoms in Carbonylkomplexen normalerweise etwas größer eingeschätzt als der des Manganatoms⁵⁾. Legt man z. B. Cr—P- und Mn—P-Abstände in vergleichbaren Komplexen sowie den geschätzten Radius des Mangans von 1.37 ± 0.02 Å¹⁹⁾ zugrunde, so ergibt der Vergleich von $(CH_3)(CH_3O)C \cdot Cr(CO)_4 \cdot P(C_6H_5)_3^{20)}$ (Cr—P = 2.42 Å) mit $ClMn(CO)_4 \cdot P(C_6H_5)_3^{19)}$ (Mn—P = 2.40 Å) sowie von *cis*- $(C_6H_5)_3PAu-Mn(CO)_4 \cdot P(OC_6H_5)_3^{21)}$ (Mn—P = 2.27 Å) mit $(CO)_5Cr \cdot P(OC_6H_5)_3^{6)}$ (Cr—P = 2.31 Å) einen Radienunterschied zwischen Chrom und Mangan von etwa 0.03 Å und damit einen Radius des Chroms in Pentacarbonylchrom-Komplexen von 1.40 ± 0.02 Å. Mit diesen Werten für $r(Cr) = 1.40$ Å, $r(Mn) = 1.37$ Å und $r(As) = 1.21$ Å²²⁾ errechnen sich für **1** die Bindungslängen As—Cr zu 2.61 Å und As—Mn zu 2.58 Å. Die wirklichen Bindungslängen As—Cr und As—Mn sind in **1** mit 2.52 und 2.54 Å wesentlich kürzer. Der Schluß auf $d_{\pi}-d_{\pi}$ -Metall-Arsen-Rückbindungseffekte liegt nahe, die somit die As—Cr-Bindung *und* die As—Mn-Bindung verkürzen.

¹⁶⁾ L. B. Handy, J. K. Ruff und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. **92**, 7327 (1970).

¹⁷⁾ L. F. Dahl und C. H. Wei, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 611 (1963).

¹⁸⁾ J. M. Coleman und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. **89**, 542 (1967).

¹⁹⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 449 (1971).

²⁰⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 1274.

²¹⁾ K. A. I. F. Mannan, Acta crystallogr. [Copenhagen] **23**, 649 (1967).

²²⁾ L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

Die Rückbindung ist jedoch zumindest in der As—Mn-Bindung unwahrscheinlich, denn sie würde Elektronendichte vom positivierten Manganatom der formalen Oxydationsstufe +1 zum Arsenatom transportieren. Eine ähnliche Diskrepanz zwischen gemessenem und geschätztem Abstand findet sich in der Verbindung $(C_6H_5)_3GeMn(CO)_5$ mit einem Ge—Mn-Abstand von 2.535 Å²³⁾. Das Germanium als Nachbar des Arsens hat mit 1.22 Å²²⁾ fast denselben Radius wie dieses und dementsprechend praktisch dieselbe Bindungslänge zum Mangan. Die Abschätzung der Arsen-Metall-Bindungsabstände in **1** ist damit aus noch unbekanntem Gründen unzuverlässig. Wesentlich bessere Übereinstimmung mit den Werten von **1** geben die bekannten Metall-Arsen-Abstände in Metallarseniden. So ist der durchschnittliche As—Cr-Abstand in Cr_2As 2.54 Å²⁴⁾ und der durchschnittliche As—Mn-Abstand in $MnAs$ 2.57 Å²⁵⁾, was recht genau den Größenverhältnissen in **1** entspricht.

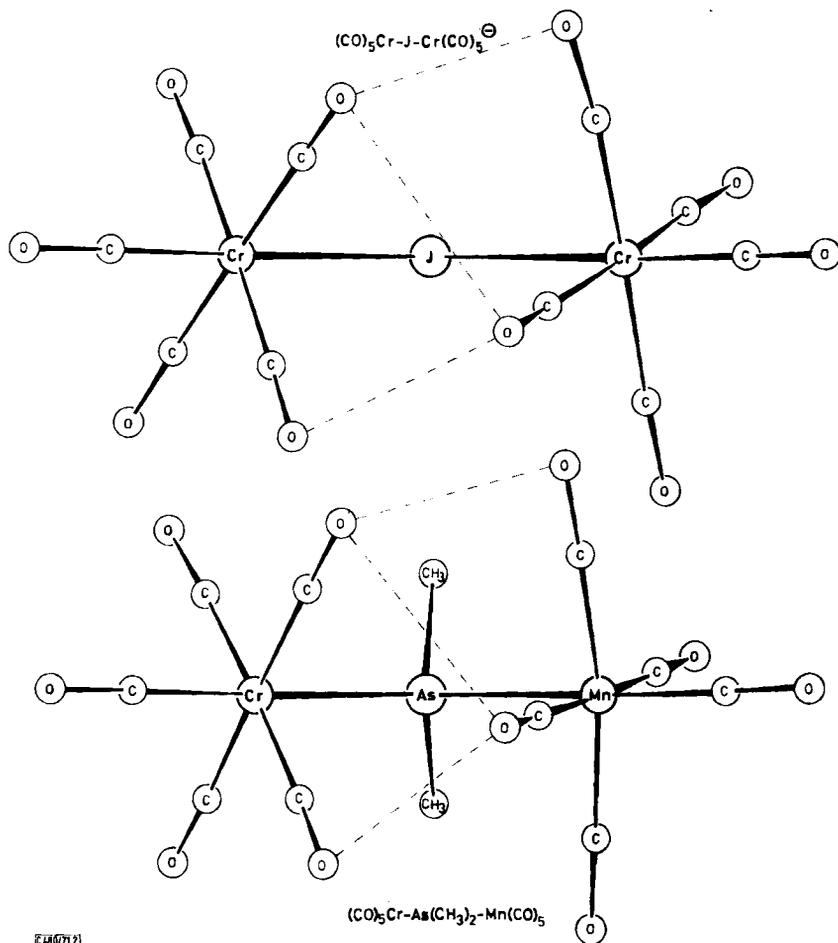
Während also die völlige Symmetrisierung der Bindungslängen in **1** nicht eintritt, verdeutlicht Abbild. 2 die enge Verwandtschaft der Molekülgeometrie von **1** mit der der symmetrischen Komplexe. In der Abbildung ist die Struktur von **1** der des analogen ionischen Komplexes $(CO)_5Cr-J-Cr(CO)_5^\ominus$ (**2**)¹⁶⁾ gegenübergestellt. Man erkennt die große Ähnlichkeit in der Konfiguration von **1** und **2**, die in einer Projektion entlang der Winkelhalbierenden des M—L—M-Winkels dargestellt sind. Die drei kurzen intramolekularen O···O-Kontaktabstände in beiden Verbindungen sind in der Abbild. gestrichelt eingezeichnet. Sie betragen (vgl. Tab. 2b) im pseudo-symmetrischen **1** 3.10, 3.33 und 3.37 Å, im symmetrischen **2** 3.01, 3.21 und 3.27 Å. Versuche am Molekülmodell zeigen ferner, daß bei gleichzeitiger Rotation der *cis*-ständigen Carbonylgruppen am Chrom und am Mangan die O···O-Kontaktabstände in **1** nicht kürzer als 3.0 Å werden. Die Carbonylmetalleinheiten in **1** und **2** sind deshalb in Lösung beschränkt drehbar, was auch aus dem Vergleich der IR- und NMR-Spektren des verwandten Komplexes $C_5H_5(CO)_2Mn-SCH_3-Fe(CO)_2C_5H_5$ ¹⁾ hervorgeht. Eine geringfügige Verdrehung aller *cis*-CO-Gruppen in **1** und **2** erzeugt aber für sie eine zweizählige Achse in der Projektionsrichtung der Abbild. 2 durch das Zentralatom J bzw. As, womit für die CO-Gruppen die volle Symmetrie gegeben ist. Bei **2** führt freie Rotation der $Cr(CO)_5$ -Gruppen darüber hinaus zur Spiegelbildsymmetrie der beiden Molekülhälften.

In erster Näherung wird demnach die Frage nach der Pseudosymmetrie in **1** durch die Lage der vier Substituenten des Arsenatoms, Cr, Mn, C11 und C12, beantwortet. Denkt man sich eine Spiegelebene entlang der Winkelhalbierenden des Cr—As—Mn-Winkels durch das Arsenatom, dann tritt bei der Spiegelung von Chrom und Mangan der Unterschied in den Bindungslängen von 0.024 Å als Fehler auf. Die beiden Methyl-Kohlenstoffatome, die im Idealfall in dieser Spiegelebene lägen, sind 0.1 Å von ihr entfernt, und zwar in Richtung auf das Manganatom. Eine Veränderung der As—Cr- und As—Mn-Bindungslängen um nur 0.01 Å und eine geringfügige Verschiebung der Methylgruppen ohne Änderung der Bindungslängen würde also Spiegelbildsymmetrie des Molekülgerüsts von **1** hervorrufen. Wir sehen damit die Hypothese von der Pseudosymmetrie weitgehend bestätigt.

²³⁾ B. T. Kilbourn, T. L. Blundell und H. M. Powell, Chem. Commun. 1965, 444.

²⁴⁾ H. Nowotny und O. Årstad, Z. physik. Chem. B 38, 461 (1938).

²⁵⁾ R. H. Wilson und J. S. Kasper, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 95 (1964).



[46(7)2]

Abbild. 2. Gegenüberstellung der Molekülstrukturen von $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_5$ (1) und $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{J}-\text{Cr}(\text{CO})_5^\ominus$ (2)

Die Verbiegung der beiden Methylgruppen zum Manganatom hin ist das einzige verbleibende Indiz dafür, daß in 1 die Gruppierung $(\text{CH}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ die Lewis-Base ist. Sie zeigt sich in den Bindungswinkeln $\text{C}-\text{As}-\text{Mn}$, die zum Unterschied von den Winkeln $\text{C}-\text{As}-\text{Cr}$ etwas kleiner als der Tetraederwinkel von 109° sind. Freie Arsine des Typs $(\text{CH}_3)_2\text{AsX}$ zeigen am Arsen stets Bindungswinkel zwischen 90 und 100° . Und bei der Koordination von Organoarsinen an Übergangsmetalle tritt wie bei den Komplexen des Triphenylphosphins¹⁹⁾ praktisch keine Änderung der Bindungswinkel am Arsen ein^{26,27)}, so daß Metall-Arsen-Kohlenstoff-Winkel normalerweise deutlich größer als der Tetraederwinkel werden. In 1 entsprechen die $\text{Cr}-\text{As}-\text{C}$ -

26) J. T. Mague, *Inorg. Chem.* **8**, 1975 (1969).

27) V. F. Duckworth und N. C. Stephenson, *Inorg. Chem.* **8**, 1661 (1969).

Winkel diesen Metall-Arsen-Kohlenstoff-Winkeln (größer als der Tetraederwinkel) und die Mn-As-C- und C-As-C-Winkel stellen die Winkel des Liganden (kleiner als der Tetraederwinkel) dar.

Drastisch über den Tetraederwinkel hinaus vergrößert ist in **1** der Cr-As-Mn-Winkel mit 122° . Dieser große Winkel am Zentralatom, der zum Teil eine Folge der sterischen Hinderung zwischen den Carbonylgruppen C32-O32 und C21-O21 sowie C24-O24 ist, findet sich wieder in den verwandten Komplexen **2** (118°)¹⁶⁾ und $(\text{CO})_5\text{Mn-Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{-Mn}(\text{CO})_5$ (117°)²⁸⁾. Während der geringe C-As-C-Winkel von 96° in **1** darauf schließen läßt, daß hier nahezu reine p-Orbitale des Arsens verwendet werden, deutet der große Cr-As-Mn-Winkel darauf hin, daß in diesen beiden vom Arsen ausgehenden Bindungen ein sehr hoher s-Anteil vorliegt. Würde das s-Elektronenpaar am Arsen allein die Bindung zum Chrom eingehen, wie es bei reiner Lewis-Basen-Funktion der Gruppe $(\text{CH}_3)_2\text{AsMn}(\text{CO})_5$ zu erwarten wäre, dann müßten die Winkel Mn-As-C und Cr-As-Mn kleiner und die Winkel Cr-As-C größer sein. Die Pseudosymmetrie von **1** ist damit auch eine Konsequenz der Umhybridisierung am Arsenatom.

Die Kristallstrukturuntersuchung von **1** zeigt, daß in mehrkernigen, Lewis-Basen-verbrückten Metall-Carbonyl-Komplexen die Metall-Base-Bindungen, die den größten Beitrag zur Stabilisierung dieser Komplexe liefern, zwar formell, aber kaum experimentell unterschieden werden können. Bisher war der Versuch einer experimentellen Unterscheidung durch die hohe Molekülsymmetrie^{17,18)} unmöglich. An **1** wurde gezeigt, daß auch ohne vorgegebene Molekül- oder Kristallgittersymmetrie die beiden Arsen-Metall-Bindungen nahezu gleich lang sind. In **1** ist somit ein Ausschnitt aus einem höher aggregierten, höhersymmetrischen Metall-Carbonyl-Cluster-System vorgebildet, wenngleich eine präparative Umsetzung dazu bisher noch nicht gelang²⁾. Die Verbindung $(\text{CO})_5\text{Mn-P}(\text{CH}_3)_2\text{-Mn}(\text{CO})_4\text{-P}(\text{CH}_3)_2$ ²⁹⁾ dagegen stellt die Vorstufe des bekannten, doppelt verbrückten Komplexes $(\text{CO})_4\text{Mn}[\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2\text{Mn}(\text{CO})_4$ ²⁹⁾ dar. Als Konsequenz aus der Strukturuntersuchung von **1** ergibt sich die Vorhersage, daß alle Mn-P-Bindungslängen in diesen beiden Verbindungen gleich lang sind. Weitere Untersuchungen an Komplexen wie **1** sind nötig, um auf Grund des Molekülbauens zu verstehen, wie der Aufbau und darüber hinaus die gezielte Synthese mehrkerniger Übergangsmetallkomplexe verläuft.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch eine Sachbeihilfe unterstützt. Weiter danke ich Herrn Prof. Dr. H. Nöth für großzügige Förderung sowie Herrn Dr. G. Huttner von der Technischen Universität München für Diskussionen und die Überlassung von Rechenprogrammen.

²⁸⁾ B. T. Kilbourn und H. M. Powell, Chem. and Ind. **1964**, 1578.

²⁹⁾ R. G. Hayter, J. Amer. chem. Soc. **86**, 823 (1964).

Beschreibung der Versuche

Die Verbindung $1^{2)}$ wurde aus Toluol umkristallisiert. Ein entlang der *c*-Achse gewachsener stäbchenförmiger Kristall der ungefähren Größe $0.2 \times 0.2 \times 0.5$ mm wurde auf dem Siemens-AED-Diffraktometer vermessen. Gitterkonstanten und Orientierungsmatrix wurden durch Zentrierung von 60 Reflexen bestimmt. Nach der 5 Punkt-Methode wurden zwei asymmetrische Einheiten bis zu einem Θ -Wert von 20° vermessen. Nach Datenreduktion und Mittelung verblieben 1350 Reflexe mit einem Untergrund/Peak-Verhältnis kleiner als 0.7, die als beobachtet klassifiziert wurden. Die Raumgruppe $P2_1/c$ ist durch die systematischen Auslöschungen eindeutig bestimmt. Zur Rechnung wurden die atomaren Streufaktoren von *Hanson et al.*³⁰⁾ verwendet.

Die Patterson-Synthese ergab die Punktlagen von Cr, As und Mn. Eine anschließende Fourier-Synthese lieferte alle anderen 22 Atompositionen. Es wurde nicht versucht, Wasserstoffatome zu lokalisieren. Drei Zyklen Blockmatrix-Parameterverfeinerung und ein Zyklus mit Vollmatrix unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für Chrom, Arsen und Mangan führten zur Konvergenz bei einem *R*-Wert von 4.9%. Das Gewichtsschema für den letzten Zyklus wurde so gewählt, daß die gewichtete Abweichung $F(\text{obs})-F(\text{calc})$ für alle *F* etwa gleich war, der gewichtete *R*-Wert wurde so 6.5%. In der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese waren die Extremwerte der Elektronendichte kleiner als $\pm 0.5 e/\text{\AA}^3$.

Die gedruckte Strukturfaktorliste ist auf Wunsch beim Autor erhältlich.

³⁰⁾ *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 1040 (1964).*