

Metallorganische Lewis-Basen, XXXIV¹⁾

Nucleophile Öffnung von Metall-Metall-Bindungen durch Phosphine: Strukturen zweier isomerer Reaktionsprodukte mit Fe–As–Mn–P-Gerüst

Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 25. Februar 1977

Die beiden isomeren Komplexe $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{P}(\text{CH}_3)_3$, die durch Öffnung der Fe–Mn-Bindung in $\text{FeMn}(\text{CO})_8[\mu-\text{As}(\text{CH}_3)_2]$ mit Trimethylphosphin entstehen²⁾, wurden röntgenographisch charakterisiert. Sie unterscheiden sich durch die *cis*- bzw. *trans*-Stellung der P- und As-Atome am Mangan. Stereochemie und Bindung dieser neuen Fe–As–Mn–P-Verbindungen werden diskutiert. Aus der Sequenz der Bildung der Komplexe lassen sich Schlüsse über den Mechanismus der Fe–Mn-Spaltung ziehen.

Organometallic Lewis Bases, XXXIV¹⁾

Nucleophilic Cleavage of Metal-Metal Bonds by Phosphines:

Structures of Two Isomeric Reaction Products with Fe–As–Mn–P Backbone

The two isomeric complexes $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{As}(\text{CH}_3)_2-\text{Mn}(\text{CO})_4-\text{P}(\text{CH}_3)_3$ which are formed by opening of the Fe–Mn bond in $\text{FeMn}(\text{CO})_8[\mu-\text{As}(\text{CH}_3)_2]$ by trimethylphosphine²⁾ were characterized by X-ray crystallography. They are distinguished by the *cis* resp. *trans* arrangements of the P and As atoms at manganese. Stereochemistry and bonding of these new Fe–As–Mn–P compounds are discussed. From the sequence of formation of the complexes conclusions can be drawn about the mechanism of the Fe–Mn cleavage.

Zweikern-Carbonylkomplexe mit kettenförmiger Anordnung von zwei Metallatomen und zwei Atomen aus der fünften Hauptgruppe sind selten. Neben den unerwarteten Synthesen von **1**³⁾ und **2**⁴⁾ wurden sie hauptsächlich von uns durch nucleophile Spaltung von Metall-Metall-Bindungen mit Phosphinen in arsenverbrückten Zweikernkomplexen gewonnen^{2, 5–7)}. Da solche Komplexe Zwischenstufen beim Aufbau höher aggregierter Gebilde sind, erscheint es lohnend, ihre Bindung, Struktur und Reaktivität zu untersuchen.

¹⁾ XXXIII. Mitteil.: E. Röttinger, R. Müller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **89**, 341 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 332 (1977).

²⁾ H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 1195 (1977).

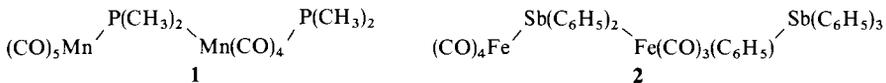
³⁾ R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 823 (1964).

⁴⁾ D. J. Caine, E. J. Forbes und T. A. Hamor, *J. Organomet. Chem.* **117**, C 101 (1976).

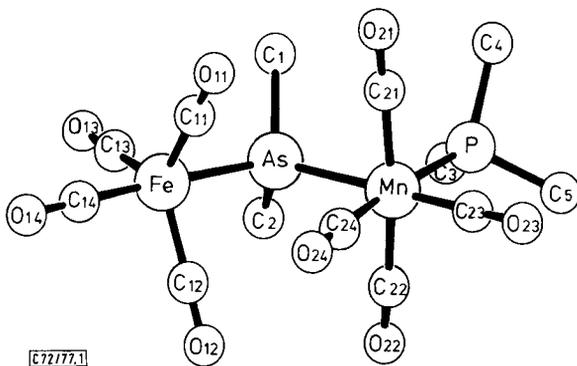
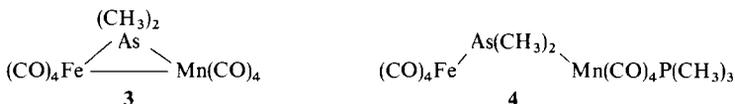
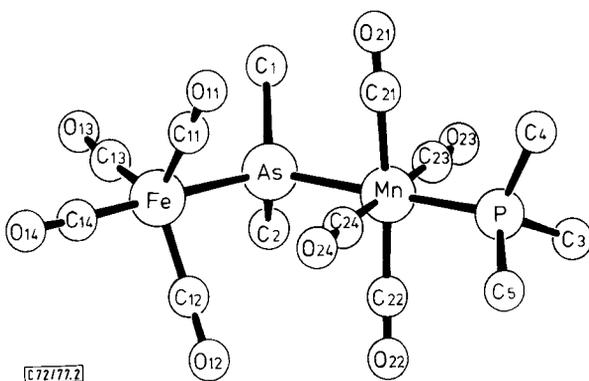
⁵⁾ A. Mayr, W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **107**, 3860 (1974).

⁶⁾ H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 1206 (1977).

⁷⁾ U. Richter und H. Vahrenkamp, *J. Chem. Res.* **1977**, (S) 156, (M) 1775.



Im Rahmen dieser Fragestellung beschreiben wir hier die Kristallstrukturbestimmung der beiden isomeren Komplexe **4**, die durch Öffnung der Fe–Mn-Bindung in **3** mit Trimethylphosphin entstehen und von denen **4a** ein Vorläufer von **4b** ist²⁾. Da die Strukturen von **4a** und **b** aus ihren Spektren und Reaktionen nicht eindeutig abzulesen sind, war ein weiterer Anlaß zu ihrer kristallographischen Untersuchung gegeben, die sich in eine systematische Studie kettenförmiger Komplexe mit mehreren Metall- und Arsenatomen^{8,9)} einordnet.

Abb. 1. Molekülstruktur von **4a**Abb. 2. Molekülstruktur von **4b**

⁸⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **105**, 1486 (1972).

⁹⁾ E. Röttinger und H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. **1977**, (S) 76, (M) 0818.

Die Strukturen

Die Lösung der beiden Strukturen von **4a** und **b** geschah nach konventionellen Methoden. Sie ergab, daß trotz des großen Unterschieds in den Spektren²⁾ die beiden Komplexe sich nur durch die Stellung des P(CH₃)₃-Liganden unterscheiden. Im zuerst gebildeten Komplex **4a** sind am Mangan das P- und As-Atom *cis*-ständig, im Endprodukt **4b** dagegen *trans*-ständig. Die Tabellen 1–4 geben die relevante Strukturinformation, die Abbildungen 1 und 2 die Molekülgeometrie der beiden Komplexe.

Diskussion

Beiden Komplexen **4** ist gemeinsam, daß in ihnen das Schweratomgerüst Fe–As–Mn–P eine nicht-kristallographische Spiegelebene bildet, wenn man freie Rotation der P(CH₃)₃-Gruppen annimmt. Weiterhin ist in beiden der Fe–Mn-Abstand im Vergleich zum Ausgangskomplex **3** (2.85 Å)¹⁰⁾ auf den nichtbindenden Wert von 4.20 bzw. 4.18 Å aufgeweitet, was einer Aufspreizung des Fe–As–Mn-Winkels um über 40° von 74.5° auf 117.6° bzw. 119.5° entspricht. Die Fe(CO)₄-Gruppen sind in beiden Fällen sehr ähnlich und in guter Näherung trigonal-bipyramidal konfiguriert, wobei die äquatorialen Carbonylliganden jeweils leicht zum Arsen hin geneigt sind.

Der Unterschied zwischen **4a** und **b** liegt im wesentlichen in der verschiedenen Koordination der Manganatome. Während in **4b** mit der *trans*-Geometrie nahezu ideale oktaedrische Koordination erreicht wird, ergeben sich in **4a** mit der *cis*-Geometrie Verzerrungen (Tab. 2, 4). Diese rühren daher, daß die sterische Hinderung zwischen den Phosphin- und Arsin-Liganden den As–Mn–P-Winkel auf 96.5° aufweitet, was ein geringfügiges Ausweichen aller CO-Gruppen zur Folge hat. Auch auf Seiten des Mangans sind in **4a** und **b** zwei äquatoriale CO-Gruppen zum Arsen hin geneigt.

Die verschiedene Anordnung der P- und As-Atome bewirkt verschiedene Erscheinungen des *trans*-Effektes am Manganatom. So ist in **4a** die Mn–As-Bindung um 0.05 Å länger als in **4b**, wo ihr keine CO-Gruppe als starker π-Akzeptor gegenübersteht, und analog ist die Mn–P-Bindung in **4a** um 0.06 Å länger als in **4b**. Entsprechend sind Mn–C23 und Mn–C24 in **4a** etwas kürzer als Mn–C21 und Mn–C22, während in **4b** die vier äquatorialen Mn–C-Bindungen nur im Rahmen der Standardabweichungen schwanken. Die für **4a** (2.35 Å) und **4b** (2.28 Å) gefundenen Mn–P-Abstände fügen sich in die aus der Literatur bekannten Daten für Mangankomplexe, in denen *trans* zum Phosphoratom einmal CO-Liganden^{11–13)}, zum anderen Liganden mit geringerem π-Akzeptorvermögen^{14–16)} stehen, ein. Für Mn–As-Bindungen stehen noch keine Daten für eine solche Gegenüberstellung zur Verfügung.

Im Vergleich zum Komplex **3** (2.36 Å)¹⁰⁾ sind die Fe–As-Abstände in **4a** (2.40 Å) und **4b** (2.38 Å) geringfügig verlängert und stehen damit am oberen Ende des für Fe–As-Bindungslängen beobachteten Bereichs¹⁷⁾. Die Mn–As-Bindungslängen in **4a** (2.51 Å)

¹⁰⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2570 (1973).

¹¹⁾ A. Mawby und G. E. Pringle, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 877 (1972).

¹²⁾ R. J. Doedens, J. T. Veal und R. G. Little, Inorg. Chem. **14**, 1138 (1975).

¹³⁾ H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **104**, 449 (1971).

¹⁴⁾ M. Laing, E. Singleton und G. Kruger, J. Organomet. Chem. **54**, C 30 (1973).

¹⁵⁾ M. Laing, E. Singleton und R. Reimann, J. Organomet. Chem. **56**, C 21 (1973).

¹⁶⁾ M. Laing, T. Ashworth, P. Sommerville, E. Singleton und R. Reimann, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 1251.

¹⁷⁾ Vgl. E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **109**, 229 (1976).

Tab. 1. Atomare Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren von 4a

Atom	X	Y	Z	Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
As	0.3695(1)	0.1197(1)	0.1849(1)	As	2.38(4)	2.90(4)	3.15(4)	0.21(4)	-0.05(4)	0.08(4)
Fe	0.2613(1)	0.0611(1)	0.2729(1)	Fe	2.82(6)	3.36(6)	3.54(7)	0.04(6)	0.17(6)	0.64(6)
Mn	0.3298(1)	0.2538(1)	0.1047(1)	Mn	2.75(6)	2.54(6)	2.96(7)	0.29(6)	-0.03(6)	-0.01(6)
P	0.46594(2)	0.2606(2)	0.0317(2)	P	3.1(1)	3.3(1)	3.9(1)	-0.3(1)	0.4(1)	0.0(1)
C11	0.1907(7)	0.0477(7)	0.1891(8)	C11	3.6(5)	3.9(5)	4.9(6)	-0.1(4)	1.4(5)	-0.2(5)
O11	0.1446(6)	0.0385(7)	0.1360(5)	O11	5.8(5)	7.1(5)	5.3(5)	-0.7(4)	-0.8(4)	-0.5(4)
C12	0.2672(7)	0.1659(9)	0.3219(7)	C12	3.5(5)	5.9(7)	3.8(6)	0.0(5)	0.6(5)	1.7(5)
O12	0.2721(6)	0.2331(6)	0.3545(6)	O12	7.3(6)	5.7(5)	6.7(5)	-1.0(4)	1.3(5)	-2.4(4)
C13	0.3387(8)	-0.0210(9)	0.3010(8)	C13	4.5(6)	4.7(6)	6.7(8)	0.3(5)	1.5(6)	1.8(6)
O13	0.3883(7)	-0.0741(7)	0.3207(7)	O13	6.6(6)	7.2(6)	11.7(8)	3.0(5)	0.6(6)	3.5(6)
C14	0.1817(8)	0.0214(8)	0.3400(8)	C14	4.0(6)	3.8(5)	5.8(7)	0.1(5)	-0.4(5)	0.3(5)
O14	0.1288(6)	-0.0027(6)	0.3835(6)	O14	4.9(5)	7.2(5)	6.8(5)	-0.6(4)	1.3(4)	2.2(4)
C21	0.2841(7)	0.1733(7)	0.0335(6)	C21	3.1(5)	4.1(5)	3.2(5)	0.2(4)	0.0(4)	0.7(4)
O21	0.2534(6)	0.1243(6)	-0.0093(5)	O21	6.0(5)	5.0(4)	4.5(4)	-1.2(4)	-0.5(4)	-0.7(4)
C22	0.3875(8)	0.3191(7)	0.1824(7)	C22	5.2(6)	3.5(5)	4.0(5)	0.7(5)	0.5(5)	0.1(5)
O22	0.4214(6)	0.3572(6)	0.2313(6)	O22	6.6(5)	5.1(4)	5.9(5)	-0.5(4)	-1.3(4)	-1.8(4)
C23	0.2920(8)	0.3485(8)	0.0484(7)	C23	4.2(5)	4.1(5)	3.7(6)	0.4(5)	0.0(4)	-0.7(5)
O23	0.2642(7)	0.4066(6)	0.0130(5)	O23	8.1(6)	4.2(4)	5.8(5)	2.1(4)	-0.9(4)	0.7(4)
C24	0.2252(7)	0.2606(7)	0.1565(6)	C24	4.1(5)	3.5(5)	3.5(5)	0.6(4)	-0.4(4)	0.0(4)
O24	0.1579(5)	0.2692(6)	0.1843(6)	O24	4.0(4)	7.1(5)	7.2(5)	1.8(4)	1.8(4)	1.3(4)
C1	0.4111(8)	0.0230(7)	0.1158(7)	C1	4.8(6)	3.8(5)	4.6(6)	1.2(5)	0.7(5)	-1.0(5)
C2	0.4758(7)	0.1365(8)	0.2506(7)	C2	3.0(5)	5.6(6)	4.5(6)	-0.2(5)	-1.5(4)	0.1(5)
C3	0.5622(7)	0.2325(9)	0.0789(7)	C3	2.5(4)	6.5(7)	5.4(7)	-0.6(5)	0.1(4)	0.5(5)
C4	0.4622(8)	0.1943(9)	-0.0590(7)	C4	4.3(6)	6.8(7)	4.5(6)	-1.1(5)	1.5(5)	-1.8(6)
C5	0.4826(9)	0.3728(8)	-0.0051(9)	C5	7.0(8)	3.9(6)	8.1(9)	-1.1(6)	1.8(7)	1.6(6)

C72/77.Tab.1

Tab. 2. Atomabstände und Bindungswinkel in 4a

Abstand	Länge (Å)	Abstand	Länge (Å)	Winkel	Grad	Winkel	Grad
1. am Arsen		C12-O12	1.16(2)	1. am Arsen		P-Mn-C21	90.4(3)
As-Fe	2.399(2)	C13-O13	1.16(2)	Fe-As-Mn	117.62(7)	P-Mn-C22	86.8(4)
As-Mn	2.510(2)	C14-O14	1.15(2)	Fe-As-C1	108.6(3)	P-Mn-C23	87.7(4)
As-C1	1.98(1)	C21-O21	1.14(2)	Fe-As-C2	105.6(3)	P-Mn-C24	173.4(4)
As-C2	1.99(1)	C22-O22	1.13(2)	Mn-As-C1	110.7(3)	C21-Mn-C22	170.4(5)
		C23-O23	1.14(2)	Mn-As-C2	113.4(4)	C21-Mn-C23	93.1(5)
		C24-O24	1.14(2)	C1-As-C2	99.2(5)	C21-Mn-C24	90.9(5)
2. am Eisen						C22-Mn-C23	96.0(5)
Fe-C11	1.80(1)	6. intermolekulare Kontaktabstände		2. am Eisen		C22-Mn-C24	92.9(5)
Fe-C12	1.79(1)	O14-(O21) ¹	3.15(1)	As-Fe-C11	88.3(4)	C23-Mn-C24	85.8(5)
Fe-C13	1.78(1)	O12-(O21) ¹	3.16(1)	As-Fe-C12	85.8(4)		
Fe-C14	1.77(1)	O11-(O23) ¹	3.20(1)	As-Fe-C13	87.7(4)	4. am Phosphor	
		O13-(O22) ¹	3.22(1)	As-Fe-C14	177.9(4)	Mn-P-C3	119.7(4)
3. am Mangan						Mn-P-C4	115.9(4)
Mn-P	2.345(3)	7. intramolekulare Kontaktabstände		C11-Fe-C12	119.7(5)	Mn-P-C5	112.5(5)
Mn-C21	1.85(1)	Fe-Mn	4.200(2)	C11-Fe-C13	122.3(6)	C3-P-C4	102.7(6)
Mn-C22	1.87(1)			C11-Fe-C14	92.9(6)	C3-P-C5	101.2(6)
Mn-C23	1.81(1)	C24-C11	3.30(2)	C12-Fe-C13	117.2(6)	C4-P-C5	102.5(7)
Mn-C24	1.83(1)	C24-C12	3.21(2)	C12-Fe-C14	92.2(5)		
		O24-C12	3.26(2)	C13-Fe-C14	93.1(6)	5. an den C-Atomen	
4. am Phosphor		O11-O21	3.24(1)			Fe-C11-O11	179(1)
P-C3	1.82(1)	C1-C21	3.30(2)	3. am Mangan		Fe-C12-O12	179(1)
P-C4	1.83(1)	C2-C22	3.28(2)	As-Mn-P	96.52(9)	Fe-C13-O13	179(1)
P-C5	1.84(1)	C2-C13	3.29(2)	As-Mn-C21	85.1(3)	Fe-C14-O14	178(1)
		C5-C23	3.08(2)	As-Mn-C22	86.0(4)		
5. an den C-Atomen				As-Mn-C23	175.4(4)	Mn-C21-O21	178(1)
C11-O11	1.15(2)			As-Mn-C24	90.0(3)	Mn-C22-O22	178(1)
						Mn-C23-O23	177(1)
						Mn-C24-O24	175(1)

C72/77.Tab.2

Tab. 3. Atomare Lageparameter und anisotrope Temperaturfaktoren von 4b

Atom	X	Y	Z	Atom	B11	B22	B33	B12	B13	B23
As	0.4528(1)	0.4219(1)	0.2500	As	3.92(4)	3.86(4)	4.61(5)	-0.28(4)	0.01(5)	-0.47(6)
Fe	0.3584(1)	0.5577(2)	0.3464(2)	Fe	5.04(8)	3.94(7)	4.66(8)	0.27(7)	-0.21(8)	-0.90(7)
Mn	0.3955(1)	0.2198(2)	0.1733(2)	Mn	4.16(7)	3.62(7)	3.96(6)	-0.05(6)	-0.27(7)	-0.28(7)
P	0.3488(3)	0.0302(3)	0.0996(3)	P	6.91(2)	4.1(1)	5.4(2)	-0.4(1)	-0.6(2)	-0.9(1)
C11	0.2900(8)	0.5654(13)	0.2378(12)	C11	5.4(6)	5.9(6)	5.6(7)	1.5(5)	-0.2(6)	-0.4(7)
O11	0.2453(9)	0.5709(10)	0.1698(9)	O11	8.0(6)	9.0(6)	6.8(6)	2.4(5)	-2.3(5)	-0.1(6)
C12	0.3516(9)	0.4220(14)	0.4303(11)	C12	5.7(7)	6.2(7)	4.9(6)	0.7(6)	0.0(6)	-1.6(6)
O12	0.3476(8)	0.3323(10)	0.4829(8)	O12	9.5(7)	6.6(5)	6.4(6)	-0.3(5)	0.5(5)	1.1(5)
C13	0.4441(8)	0.6699(13)	0.3577(12)	C13	5.5(7)	4.9(6)	6.5(7)	-0.5(5)	-1.6(7)	-0.4(6)
O13	0.4986(8)	0.7472(11)	0.3606(11)	O13	8.8(7)	6.9(6)	11.3(9)	-1.2(5)	-1.6(7)	-0.2(7)
C14	0.2842(10)	0.6531(14)	0.4186(12)	C14	7.4(9)	5.0(7)	7.0(9)	0.5(6)	-1.7(8)	-1.0(7)
O14	0.2359(9)	0.7162(11)	0.4610(9)	O14	9.9(8)	8.5(6)	9.6(8)	4.2(7)	0.9(6)	-3.7(6)
C21	0.3688(8)	0.0603(12)	0.0603(10)	C21	4.3(6)	4.7(6)	5.2(7)	-0.5(5)	0.3(5)	-1.2(5)
O21	0.3526(7)	0.3830(10)	-0.0070(8)	O21	8.6(6)	7.5(6)	5.4(5)	1.1(5)	-0.4(5)	1.9(5)
C22	0.4219(10)	0.1299(13)	0.2902(11)	C22	7.8(8)	4.2(6)	6.3(8)	0.5(6)	0.0(7)	0.3(6)
O22	0.4389(9)	0.0735(11)	0.3605(9)	O22	15.7(11)	6.7(6)	7.3(7)	1.2(6)	-2.9(7)	2.4(6)
C23	0.5091(10)	0.1924(13)	0.1254(11)	C23	6.2(8)	4.9(6)	6.7(8)	0.1(6)	-0.9(7)	-0.6(6)
O23	0.5748(7)	0.1734(12)	0.0958(10)	O23	4.9(5)	11.9(8)	10.2(8)	2.4(5)	1.6(5)	-2.0(7)
C24	0.2844(9)	0.2473(12)	0.2226(10)	C24	5.9(7)	4.3(6)	5.9(8)	-0.9(5)	-0.3(6)	-0.4(5)
O24	0.2155(6)	0.2622(10)	0.2522(11)	O24	5.6(5)	8.3(6)	10.3(7)	-1.0(5)	2.4(6)	-0.5(7)
C1	0.5112(10)	0.5268(13)	0.1459(11)	C1	8.3(8)	5.6(7)	6.2(8)	-2.4(6)	1.6(7)	-0.8(6)
C2	0.5569(8)	0.3815(14)	0.3325(13)	C2	4.1(5)	7.7(8)	9.0(9)	0.2(5)	-1.8(7)	-2.7(8)
C3	0.4341(14)	-0.0955(16)	0.0872(16)	C3	14(2)	6(1)	12(2)	2(1)	-2(1)	-5(1)
C4	0.3078(18)	0.0447(16)	-0.0266(16)	C4	30(3)	5(1)	11(1)	-2(1)	-12(2)	-1(1)
C5	0.2651(14)	-0.0546(17)	0.1638(19)	C5	12(1)	9(1)	17(2)	-6(1)	6(1)	-5(1)

[E 72/77, Tab. 3]

Tab. 4. Atomabstände und Bindungswinkel in 4b

Abstand	Länge (Å)	Abstand	Länge (Å)	Winkel	Grad	Winkel	Grad
1. am Arsen				1. am Arsen			
As-Fe	2.381(2)	C11-O11	1.14(2)	Fe-As-Mn	119.47(7)	P-Mn-C22	90.7(4)
As-Mn	2.462(2)	C12-O12	1.15(2)	Fe-As-C1	110.0(4)	P-Mn-C23	91.2(4)
As-C1	1.97(1)	C13-O13	1.15(2)	Fe-As-C2	108.3(5)	P-Mn-C24	89.5(4)
As-C2	1.98(1)	C14-O14	1.13(2)	Mn-As-C1	109.0(4)	C21-Mn-C22	176.2(6)
2. am Eisen				Mn-As-C2	110.2(4)	C21-Mn-C23	90.7(6)
Fe-C11	1.79(2)	C21-O21	1.13(2)	C1-As-C2	97.7(6)	C21-Mn-C24	90.0(6)
Fe-C12	1.78(2)	C22-O22	1.13(2)	2. am Eisen			
Fe-C13	1.75(1)	C23-O23	1.10(2)	As-Fe-C11	87.0(5)	4. am Phosphor	
Fe-C14	1.78(2)	C24-O24	1.14(2)	As-Fe-C12	85.6(5)	Mn-P-C3	113.8(6)
3. am Mangan				As-Fe-C13	88.1(5)	Mn-P-C4	116.2(6)
Mn-P	2.283(4)	6. intermolekulare Kontaktabstände		As-Fe-C14	177.3(5)	Mn-P-C5	115.7(7)
Mn-C21	1.87(1)	O12-(O21) ⁺	3.12(2)	C11-Fe-C12	120.4(6)	C3-P-C4	103(1)
Mn-C22	1.85(2)	O11-(O14) ⁺	3.16(2)	C11-Fe-C13	118.9(7)	C3-P-C5	103(1)
Mn-C23	1.88(2)	O13-(O23) ⁺	3.18(2)	C11-Fe-C14	92.1(7)	C4-P-C5	104(1)
Mn-C24	1.85(1)	C11-(O21) ⁺	3.27(2)	C12-Fe-C13	119.8(7)	5. an den C-Atomen	
7. Intramolekulare Kontaktabstände				C12-Fe-C14	92.7(7)	Fe-C11-O11	179(1)
Fe-Mn	4.183(2)	C5-(O23) ⁺	3.29(2)	C13-Fe-C14	94.6(7)	Fe-C12-O12	178(1)
C11-C24	3.25(2)	3. am Mangan				Fe-C13-O13	176(1)
C11-O24	3.30(2)	As-Mn-P	177.3(1)	As-Mn-C21	87.3(4)	Fe-C14-O14	177(1)
C3-C23	3.19(2)	As-Mn-C21	89.2(4)	As-Mn-C22	89.2(4)	Mn-C21-O21	179(1)
C4-C21	3.18(2)	As-Mn-C22	86.1(4)	As-Mn-C23	86.1(4)	Mn-C22-O22	179(1)
C5-C24	3.19(2)	As-Mn-C24	93.2(4)	As-Mn-C24	93.2(4)	Mn-C23-O23	178(1)
				P-Mn-C21	92.9(4)	Mn-C24-O24	179(1)

[E 72/77, Tab. 4]

und **4b** (2.46 Å) sind dagegen gegenüber **3** (2.35 Å) drastisch vergrößert und liegen oberhalb der Werte, die man für Mangankomplexe mit Arsin-Donoren kennt¹⁷⁾. Vergleichbar lange Mn–As-Abstände findet man nur in den beiden Komplexen **5**⁸⁾ und **6**⁹⁾, die wie **4a** und **b** von der metallorganischen Lewis-Base (CO)₅Mn–As(CH₃)₂ ableitbar sind. Es drängt sich auf, daraus Schlüsse über eine Unterscheidung der Metall-Arsen-Bindungen in den Komplexen **4** in Donorbindungen (As→Fe) und Bindungen, zu denen das Metall- und das Arsenatom je ein Elektron beitragen (As–Mn), zu ziehen. Dieser Schluß scheint unterstützt zu werden durch die Beobachtungen an dem Komplex **2**, in dem auch die beiden Donor-Fe–Sb-Bindungen um 0.1 Å kürzer sind als die einfache Fe–Sb-Bindung. Eine konsistente Deutung der Metall-Arsen-Bindungslängen in den Komplexen **3**¹⁷⁾ und **4** läßt sich jedoch auf diese Weise nicht erzielen. Denn es ist nicht einzusehen, daß beim Übergang von **3** nach **4** nur die Mn–As-Bindung ihre Elektronenverteilung ändert und verlängert wird, während die Fe–As-Bindung keine Änderung in der entgegengesetzten Richtung erfährt.



Die Strukturen von **4a** und **b** (vgl. Abb. 1 und 2) lassen erkennen, daß die Atomanordnung durch intramolekulare sterische Hinderung geprägt ist. Wie in den verwandten Verbindungen **5**⁸⁾ und **6**⁹⁾ besteht Kontakt zwischen den Carbonylgruppen der benachbarten Metall-Carbonyl-Einheiten. In **4a** und **b** (vgl. Tab. 2 und 4) führt dies zu Verzahnungen zwischen den Carbonylgruppen 11, 24 und 12, die die Molekül-Konformation fixieren und Rotationen um die Metall-Arsen-Bindungen bestenfalls bei synchroner Bewegung beider Metall-Carbonyl-Einheiten zulassen. Gleichzeitig dürften die relativ großen Fe–As–Mn-Winkel in **4a** und **b** und der deutlich über 90° aufgeweitete As–Mn–P-Winkel in **4a** eine Folge dieser Abstoßung jeweils benachbarter Atomgruppierungen sein. Mit zunehmender Zahl von Metall- und Brückenatomen werden die intramolekularen Spannungen zahlreicher. Die thermische Stabilität der Komplexe nimmt dementsprechend von **5** (Cr–As–Mn) über **4** (Fe–As–Mn–P) nach **6** (Mn–As–W–As–Mn) ab.

Die Reaktionssequenz **3** → **4a** → **4b** erlaubt Schlüsse über den Reaktionsmechanismus der Öffnung der Metall-Metall-Bindung durch Phosphine. Die Tatsache, daß zunächst der *cis*-konfigurierte Komplex **4a** entsteht, ist vereinbar mit der Annahme, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion die Fe–Mn-Bindung gelöst wird. Dabei sollte eine 16-Elektronen-Mangan-Spezies mit einer freien Koordinationsstelle in *cis*-Stellung zum (CO)₄Fe–As(CH₃)₂-„Liganden“ entstehen. Ein schneller Angriff des Trimethylphosphins würde die vorgegebene Geometrie zur Bildung von **4a** nutzen. Ein Mechanismus ohne vorherige Öffnung der Metall-Metall-Bindung sollte auf Grund der Geometrie von **3** und der damit gegebenen Eintrittsmöglichkeiten für das Nucleophil auch die sofortige Bildung von **4b** erlauben. **4b** entsteht aber eindeutig erst durch Umlagerung von **4a**, wobei als treibende Kraft die Abstoßung zwischen den Phosphin- und Arsinliganden in **4a** anzusehen ist. Die Signifikanz dieser Beobachtungen liegt dann darin, daß sie die Bildung und kurzfristige Existenz von aktiven Spezies durch

Öffnung von Metall-Metall-Bindungen wahrscheinlich machen. Reaktivität und katalytische Aktivität¹⁸⁾ von Komplexen wie **3** sind dann in der Metall-Metall-Bindung lokalisiert. Die kinetische Untersuchung der Phosphinreaktionen von **3** zur Überprüfung des hier angenommenen Reaktionsmechanismus ist in Arbeit¹⁹⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Das *Rechenzentrum der Universität Freiburg* stellte Rechenzeit zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Kristalle von **4a** wurden aus der Reaktionslösung der Umsetzung von **3** mit $P(CH_3)_3$ in Benzol erhalten, **4b** wurde aus heißem Cyclohexan umkristallisiert. Kristalle der Größe $0.13 \times 0.16 \times 0.32 \text{ mm}^3$ (**4a**) und $0.17 \times 0.18 \times 0.38 \text{ mm}^3$ (**4b**) wurden zur Datensammlung mit einem Nonius CAD4-Diffraktometer verwendet. Die kristallographischen Daten sind:

4a: Raumgruppe *Pbca*, $Z = 8$, $a = 15.351(10)$, $b = 15.086(2)$, $c = 16.903(3) \text{ \AA}$, $d_{\text{ber.}} = 1.75$, $d_{\text{gef.}} = 1.74 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 33.2 \text{ cm}^{-1}$, 2101 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

4b: Raumgruppe *Pca2*₁, $Z = 4$, $a = 15.370(1)$, $b = 10.190(2)$, $c = 13.318(3) \text{ \AA}$, $d_{\text{ber.}} = 1.64$, $d_{\text{gef.}} = 1.62 \text{ g/cm}^3$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 31.1 \text{ cm}^{-1}$, 1592 unabhängige absorptionskorrigierte Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$.

Die Strukturen wurden über die Patterson-Synthese gelöst und nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren anisotrop verfeinert. Die abschließenden *R*-Werte bei Einheitswichtung sind 0.044 (**4a**) und 0.040 (**4b**). Die Extrema der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese liegen in beiden Fällen zwischen $+0.6$ und -0.4 e/\AA^3 .

Die geringere Dichte von **4b** läßt auf eine ungünstigere Packung der Moleküle im Kristall schließen. Damit dürfte zusammenhängen, daß die Temperaturfaktoren bei **4b** um durchschnittlich 50% höher sind als bei **4a**. Weiterhin deuten die großen Temperaturfaktoren der *P*-Methyl-C-Atome von **4b** und ihre starke Anisotropie auf eine mit der lockeren Packung zusammenhängende Beweglichkeit des Trimethylphosphin-Liganden hin. Die $P(CH_3)_3$ -Liganden in **4a** sind dagegen fixiert.

¹⁸⁾ H. J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **89**, 197 (1977), *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 188 (1977).

¹⁹⁾ R. A. Jackson und A. J. Poë, unveröffentlicht.

[72/77]