

Reaktionen von Arsiniden-Komplexen: Arsen als trigonal planar koordiniertes Brückenelement in dreikernigen Metallkomplexen

Gottfried Huttner*, Beate Sigwarth, Joachim von Seyerl und Laszlo Zsolnai

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 22. Mai 1981

Die erstmalige Synthese von Verbindungen, in denen alle fünf Valenzelektronen eines μ_3 -verbrückenden Arsenatoms in die Bindung zu drei Metall-Ligand-Fragmenten einbezogen sind, gelingt durch Umsetzung von Arsiniden-Komplexen $\text{ClAs}[\text{ML}_n]_2$ ($\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$) mit $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'^-$ ($\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$). In den unter Substitution der Chlorfunktion und Ausbildung einer $\text{M}'\text{M}$ -Bindung unter CO-Abspaltung entstandenen Komplexen **3**, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\overline{\text{M}'-\text{ML}_n-\text{As}-\text{ML}_n}$ (**3a**, $\text{M}' = \text{Mo}$, $\text{ML}_n = \text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$); **3b**, $\text{M}' = \text{Mo}$, $\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$; **3c**, $\text{M}' = \text{W}$, $\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$) besitzt das Arsen kein freies Elektronenpaar mehr. Es ist daher trigonal planar koordiniert; sein Elektronendefizit wird, wie in Arsiniden-Komplexen, durch π -Bindungsanteile in den Metall-Arsen-Bindungen ausgeglichen. Röntgenstrukturanalysen für **3a–c** belegen dies.

Reaction of Arsinidene Complexes: Arsenic Atoms as Trigonal Planar Coordinated Bridging Elements within Trinuclear Metal Complexes

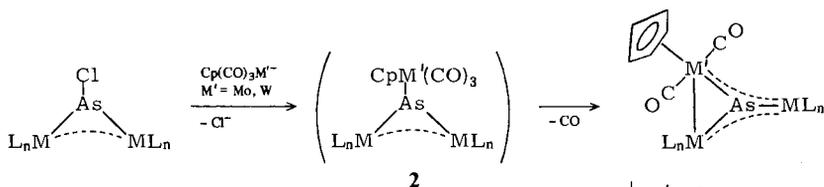
The synthesis of compounds in which all five valence electrons of a μ_3 -bridging arsenic atom are involved in bonding to three metal ligand fragments is achieved for the first time by the reaction of arsinidene complexes $\text{ClAs}[\text{ML}_n]_2$ ($\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$) with $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{M}'^-$ ($\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$); chlorine substitution and MM' bond formation with accompanying loss of one carbonyl group leads to the complexes **3**, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\overline{\text{M}'-\text{ML}_n-\text{As}-\text{ML}_n}$ (**3a**, $\text{M}' = \text{Mo}$, $\text{ML}_n = \text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$); **3b**, $\text{M}' = \text{Mo}$, $\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$; **3c**, $\text{M}' = \text{W}$, $\text{ML}_n = \text{Cr}(\text{CO})_5$). In compounds **3** there is no lone pair left at the μ_3 -arsenic atom which therefore shows trigonal planar coordination. The electron deficiency at the arsenic atom is compensated for by metal-arsenic π -bonding in a manner similar to the bonding situation in arsinidene complexes. X-ray analyses for **3a–c** confirm this statement.

Arsenatome können als μ_3 -Brückenelemente in Übergangsmetallclustern auftreten¹⁾. Stets wird dabei eine trigonal pyramidale Koordination am Arsen beobachtet, das nur mit drei seiner fünf Valenzelektronen an der Bindung im Cluster beteiligt ist. Daß in solchen Verbindungen das verbleibende „freie Elektronenpaar“ am Arsen noch zur koordinativen Bindung befähigt ist, zeigt etwa die Reaktion von $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{As}$ zu $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{As} \rightarrow \text{Cr}(\text{CO})_5$ ²⁾, einem Komplex, in dem $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{As}$ als Arsanligand an eine Pentacarbonylchromgruppe gebunden ist.

Der „normalen“ pyramidalen Umgebung des μ_3 -Arsens läßt sich eine trigonal planare Koordination gegenüberstellen, die dann auftreten sollte, wenn das p-Orbital eines

sp²-hybridisierten Arsenatoms in stabilisierende π -Bindungsbeziehungen zu wenigstens einem seiner Substituenten treten kann. Bislang sind Beispiele für diese Verknüpfungsart jedoch nicht bekannt.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur Synthese und Reaktivität von μ_2 -Chlorarsiniden-Komplexen³⁾ (**1**), in denen trigonal planar koordiniertes Arsen vorliegt, versuchten wir durch Reaktion der As–Cl-Funktion mit metallorganischen Nucleophilen Komplexe mit trigonal planar koordinierten μ_3 -Arsenliganden darzustellen. Mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}'^-$ ($\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) als metallorganischen Reagenzien wurden, vermutlich über die Stufe der Substitutionsprodukte **2**, die Cluster **3** erhalten, die erstmals trigonal planar koordinierte μ_3 -As-Liganden enthalten.



1a: $\text{L}_n\text{M} = \text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}$

b: $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$

| | M' | L_nM |
|-----------|-------------|---|
| 3a | Mo | $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}$ |
| b | Mo | $(\text{CO})_5\text{Cr}$ |
| c | W | $(\text{CO})_5\text{Cr}$ |

Die Halogenfunktion an den Komplexen **1** läßt sich nucleophil gegen RO-, RS-, RSe-, Br- oder I-Substituenten austauschen. Dem Austausch geht eine Addition des Nucleophils an das koordinativ ungesättigte Arsenatom voraus⁴⁾. Die Stabilität dieser Addukte ist zum Teil so hoch, daß sich Substitution nur auf Umwegen erreichen läßt: Alkyl- oder Arylsubstitution von **1** gelingt daher im allgemeinen nicht auf dem Weg über die Reaktion mit Organolithium-Verbindungen, da sich hierbei nur die stabilen Addukte bilden; sie ist durch Umsetzung von **1** mit elektrophilen Organometalreagenzien wie R_3Al in guten Ausbeuten möglich^{4,5)}.

Bei der Reaktion von **1** mit den metallorganischen Nucleophilen $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}'^-$ ($\text{M}' = \text{Mo}, \text{W}$) lassen sich keine stabilen ionischen Addukte der Form $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}' - \text{As}(\text{Cl})(\text{ML}_n)_2]^-$ nachweisen; die Umsetzung verläuft in THF bei 20°C vielmehr spontan unter Cl^- -Abspaltung. Die vermutlich zunächst gebildeten Substitutionsprodukte **2** decarbonylieren unmittelbar zu den Komplexen **3**, die als einzige Reaktionsprodukte isoliert werden können. Der Fortgang der Reaktion ist jeweils am spontanen Farbumschlag der Lösungen erkennbar, da aus den intensiv blauen⁶⁾ Komplexen **1** die braunen Lösungen der Komplexe **3** entstehen. Bei der Reaktion von $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{AsCl}$ mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}^-$ bei -65°C tritt an der Eintropfstelle kurzzeitig ein grünes Zwischenprodukt auf, in dem wir ein Substitutionsprodukt der Form **2** vermuten, das sich jedoch unter Bildung von **3** zersetzt. Die Verbindungen **3** sind in Lösung braune, im kristallinen Zustand schwarze, metallisch glänzende Substanzen, die bei 20°C beständig und auch einige Stunden an Luft haltbar sind.

Die IR-Spektren der Komplexe **3** zeigen im ν_{CO} -Bereich ein breites, wenig aufgelöstes Bandenmuster, das auf das Vorliegen mehrerer verschieden koordinierter L_nM -Fragmente schließen läßt. In den ¹H-NMR-Spektren gibt sich der $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Rest der

Cp(CO)₂M'-Gruppierung jeweils durch ein scharfes Singulett bei 4.95 ppm für **3a** bzw. 4.50 ppm für **3b, c** zu erkennen.

Für **3a** zeigen gleich starke Signale bei 1.68 und 1.88 ppm zwei verschiedene Methylgruppen an, die zwei chemisch verschiedenen η⁵-CH₃C₅H₄-Gruppen zugehören müssen. Deren Ringprotonen geben überlagernde Multipletts zwischen 4.30 und 4.85 ppm.

Die Massenspektren von **3** zeigen jeweils das für das Molekül-Ion erwartete Signal. Die Fragmentierung erfolgt bei **3a** über den paarweisen Verlust von bis zu sechs CO-Gruppen, bei **3b** und **c** über die schrittweise Abspaltung von bis zu 12 CO-Gruppen. Während analytische und spektroskopische Daten die Zusammensetzung von **3** zweifelsfrei belegen, wurde die Frage nach dem Vorliegen eines trigonal planar koordinierten μ₃-As-Liganden durch Strukturanalysen der Komplexe **3a–c** entschieden.

Strukturbestimmung von **3a–c***)

3a [CH₃C₅H₄(CO)₂Mn]₂AsMo(CO)₂C₅H₅, Molmasse 672.14; *a* = 809.5 (5), *b* = 913.6 (5), *c* = 1735.0 (8) pm, α = 91.52 (4), β = 100.58 (4), γ = 69.56 (4)°, *V* = 1181 · 10⁶ pm³; Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *Z* = 2, *d*_{ber.} = 1.89 g cm⁻³; μ = 31.2 cm⁻¹, *T* = -43°C, 2420 unabhängige Reflexe (*I* ≥ 4σ), *R*₁ = 0.042, *R*₂ = 0.049.

3b [(CO)₅Cr]₂AsMo(CO)₂C₅H₅, Molmasse 676.08; *a* = 729.6 (4), *b* = 1780 (1), *c* = 1724 (2) pm, β = 103.29 (7)°, *V* = 2178 · 10⁶ pm³; Raumgruppe *P*2₁/*c*, monoklin, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 2.06 g cm⁻³, μ = 32.3 cm⁻¹, *T* = -35°C, 2005 unabhängige Reflexe, (*I* ≥ 4σ), *R*₁ = 0.043, *R*₂ = 0.049.

3c [(CO)₅Cr]₂AsW(CO)₂C₅H₅, Molmasse 763.99; *a* = 724.0 (7), *b* = 1772 (3), *c* = 1979 (3) pm, β = 121.90 (8)°, *V* = 2155 · 10⁶ pm³; Raumgruppe *P*2₁/*c*, monoklin, *Z* = 4, *d*_{ber.} = 2.35 g cm⁻³, μ = 83.4 cm⁻¹, *T* = -45°C, 2230 unabhängige Reflexe, (*I* ≥ 4σ), *R*₁ = 0.040, *R*₂ = 0.049.

Die für die Strukturanalyse verwendeten Kristalle (maximale Kantenlänge 0.3 mm) wurden bei -30°C aus CH₂Cl₂/*n*-Pentan-Lösungen von **3a–c** erhalten.

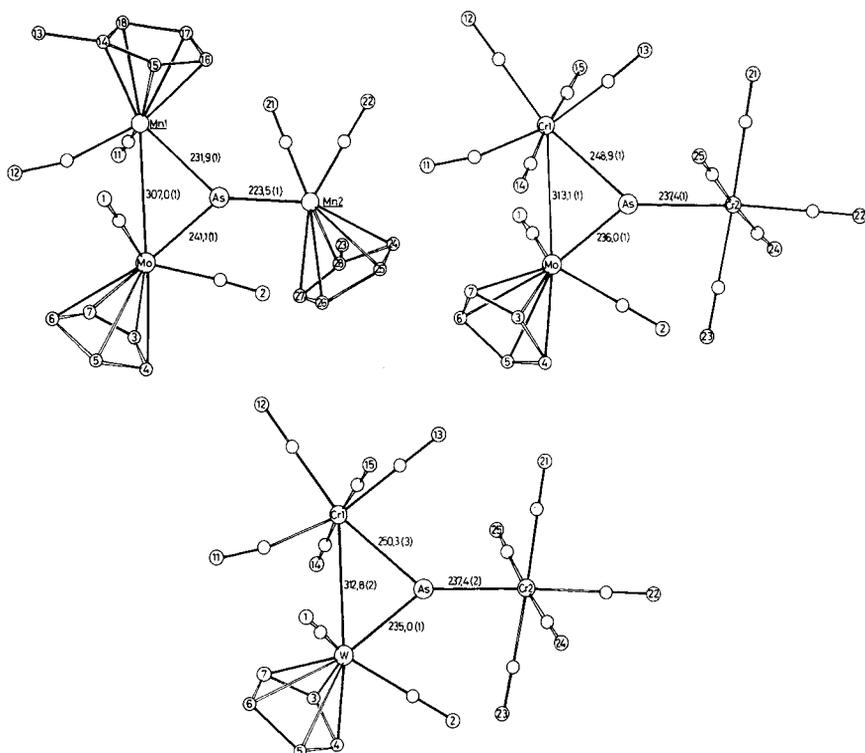
Die Zellkonstanten wurden auf einem Syntex P3-Diffraktometer (λ(Mo-K_α) Graphitmonochromator) bei den jeweils angegebenen Temperaturen bestimmt. Auf dem gleichen Gerät erfolgte die Sammlung der Beugungsintensitäten unter folgenden weiteren Bedingungen: ω-Scan, Δω = 1°, 1 ≤ ω̇ ≤ 29.3° min⁻¹, 2.5 ≤ 2Θ ≤ 40°, Untergrundmeßzeit = 0.4 · Peakmeßzeit. Die Lösung des Phasenproblems auf der Basis absorptionskorrigierter Daten (experimentelle Absorptionskorrektur, Ψ-Scan) erfolgte mit direkten Methoden (Programmsystem SHELXTL), die Verfeinerung des Strukturmodells durch Differenz-Fourier-Synthesen und Anpassungsrechnungen mit voller Matrix wurde mit dem Programmsystem Syntex EXTL durchgeführt.

Tab. 1 gibt die wichtigsten Abstände und Winkel wieder; Tab. 2 enthält die Strukturparameter; eine Ansicht der Moleküle zeigt Abb. 1.

Diskussion

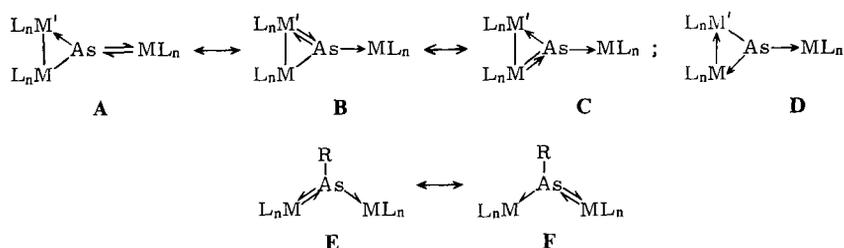
Die im weiteren Sinne isoelektronischen Komplexe **3a–c** zeigen analogen Gerüstaufbau. Sie enthalten jeweils ein annähernd trigonal planar umgebenes Arsenatom, das

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50037, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. Ansicht der Moleküle **3a**, **b** und **c**

zwei Bindungen innerhalb eines dreigliedrigen $MM'As$ -Ringes ausbildet und zusätzlich exocyclisch an ein 16-Elektronen-Komplexfragment L_nM gebunden ist. Das Gerüst $(L_nM)_2As$ der Ausgangs-Arsinidenkomplexe ist jeweils erhalten; ihre Chlorfunktion ist durch eine $Cp(CO)_2M'$ -Gruppierung ($M' = Mo, W$) ersetzt, deren Metallatom M' mit einem der beiden Metallatome M der Edukte eine Bindungsbeziehung eingeht. Die trigonal planare Koordination des Arsens in **3** läßt eine Arsen- $p\pi$ -Metall- $d\pi$ -Bindungsbeteiligung erwarten, die sich in vergleichsweise kurzen Arsen-Metall-Abständen widerspiegelt. Im Valenzstrichbild muß man für die Bindungsverhältnisse wenigstens die mesomeren Formeln **A – C** in Betracht ziehen, in denen das leere Arsen- p -Orbital durch Rückbindung aus gefüllten Metall- d -Orbitalen ähnlich in die Stabilisierung des Gesamtsystems einbezogen wird, wie in der für zweikernige Arsinidenkomplexe angebrachten Beschreibungsweise⁶⁾ **E, F**.

Zusätzlich ist für das σ -Bindungsgerüst von **3** die Alternative **D** zu diskutieren, in die eine MM' -Donor-Bindung anstelle der in **A – C** symbolisierten kovalenten MM' -Verknüpfung eingeht. Aus den beobachteten $M – M'$ -Abständen läßt sich nicht ableiten, welche der beiden Beschreibungsformen des σ -Gerüsts höheres Gewicht hat, da beide gleiche Bindungslängen erwarten lassen und da zudem Metall-Metall-Abstände sich den sterischen Bedürfnissen der Umgebung sehr gut anpassen⁷⁾. Der $Cr – Mo$ -Abstand



in **3b** entspricht mit 313.1 pm der Summe der hypothetischen Einfachbindungsradien ($r_{Cr} = 148 \text{ pm}^8$; $r_{Mo} = 162 \text{ pm}^9$). Diese Übereinstimmung ist jedoch eher zufällig, da – um nur ein Beispiel zu nennen – etwa Strukturuntersuchungen an $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$ ¹⁰ und ligandverbrückten Komplexen $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2\text{-}\mu_2\text{-Ligand}^{11}$ die sterisch bedingte breite Variabilität des Mo – Mo-Abstandes aufgezeigt haben.

Diese Anpassungsfähigkeit von Metall-Metall-Abständen kommt auch in den für **3** gefundenen MM'-Bindungslängen zum Ausdruck, da die Länge der W – Cr-Bindung in **3c** innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Mo – Cr-Abstand in **3b** übereinstimmt und

Tab. 1. Abstände und Winkel der Verbindungen **3a** – **c** in pm bzw. Grad (Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale in Klammern)

| 3a $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoAs}[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{MeCp})]_2$ | | 3b $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MoAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ | | 3c $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ | |
|--|----------------------------------|---|----------------------------------|--|------------------------------|
| Mo – As | 241.1(1) | Mo – As | 236.0(1) | W – As | 235.0(1) |
| Mo – Mn1 | 307.0(1) | Mo – Cr1 | 313.1(1) | W – Cr1 | 312.8(2) |
| Mn1 – As | 231.9(1) | Cr1 – As | 248.9(1) | Cr1 – As | 250.3(3) |
| Mn2 – As | 223.5(1) | Cr2 – As | 237.4(1) | Cr2 – As | 237.4(2) |
| Mo – C12 | 277.7(8) | Mo – C11 | 291.2(8) | W – C11 | 295 (2) |
| Mn1 – C12 | 180.8(8) | Cr1 – C11 | 190.9(9) | Cr1 – C11 | 192 (2) |
| Mn1 – C11 | 177 (1) | Cr1 – C _{CO} | 187(1)–191(1) Mittel: 189 | Cr1 – C _{CO} | 186(2)–193(2) Mittel: 189 |
| Mn1 – C _{Cp} | 212.7(8)–216.8(9) Mittel: 215 | | | | |
| Mo – C _{CO} | 196(1), 199(1) | Mo – C _{CO} | 197(1), 198(1) | W – C _{CO} | 197(2), 198(2) |
| Mo – C _{Cp} | 230(1)–238(1) Mittel: 234 | Mo – C _{Cp} | 230(1)–236(1) Mittel: 233 | W – C _{Cp} | 230(2)–238(2) Mittel: 234 |
| Mo – As – Mn2 | 143.19(5) | Mo – As – Cr2 | 142.44(5) | W – As – Cr2 | 142.84(9) |
| Mo – As – Mn1 | 80.93(4) | Mo – As – Cr1 | 80.39(4) | W – As – Cr1 | 80.19(7) |
| Mo – Mn1 – As | 50.84(3) | Mo – Cr1 – As | 48.01(3) | W – Cr1 – As | 47.76(5) |
| Mn1 – As – Mn2 | 135.27(6) | Cr1 – As – Cr2 | 136.45(6) | Cr1 – As – Cr2 | 136.3(1) |
| C _{CO} – Mo – C _{CO} | 82.1(4) | C _{CO} – Mo – C _{CO} | 86.7(4) | C _{CO} – W – C _{CO} | 86.2(7) |
| O12 – C12 – Mn1 | 165.4(7) | O11 – C11 – Cr1 | 168.7(8) | O11 – C11 – Cr1 | 169 (2) |
| O11 – C11 – Mn1 | 178.6(8) | O _n – C _n – Cr1 | 175.7(7)–179.0(8) (n = 12–15) | O _n – C _n – Cr1 | 176(2)–179(2) (n = 12–15) |
| | | C12 – Cr1 – C11 | 82.6(4) | C12 – Cr1 – C11 | 82.9(7) |
| | | C12 – Cr1 – C13 | 84.9(4) | C12 – Cr1 – C13 | 83.4(8) |
| | | C12 – Cr1 – C14 | 90.6(4) | C12 – Cr1 – C14 | 90.0(7) |
| | | C12 – Cr1 – C15 | 92.3(4) | C12 – Cr1 – C15 | 92.6(8) |
| Max. Abweichung aus der idealen Ebene: | | | | | |
| Mo, As, Mn1, Mn2 | 6 | Mo, As, Cr1, Cr2 | 7 | W, As, Cr1, Cr2 | 7 |

auch der Abstand Mo–Mn in **3a** mit 307.0 pm nur geringfügig kürzer ist als die Mo–Cr- oder W–Cr-Bindungslänge in **3b** bzw. **c**. Weiterhin stimmt der Mo–Mn-Abstand gut mit dem in MoCp(CO)₃Mn(CO)₅ (308 pm)¹² überein. Unabhängig von der Polarität des σ -Bindungsgerüsts (vgl. A–C und D) muß den Arsen-Metall-Bindungen in **3** entsprechend den Formeln A–C ein partieller Arsen- $p\pi$ -Metall- $d\pi$ -Bindungscharakter zukommen, der sich in besonders kurzen Arsen-Metall-Bindungen äußern sollte. Dies wird auch durchweg gefunden.

Tab. 2. Lageparameter und Temperaturfaktoren (10^4 pm^2 der Verbindungen **3a** – **c***) (Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimale in Klammern)

| Atom | x/a | y/b | z/c | B | Atom | x/a | y/b | z/c | B | Atom | x/a | y/b | z/c | B |
|------|-----------|-----------|------------|-----------|------|-----------|-----------|------------|-----------|------|------------|------------|------------|------------|
| Mo | 0.4051(9) | 0.4098(7) | 0.18418(4) | 0.4098(1) | Mo | 0.5009(1) | 0.3292(4) | 0.3596(4) | 0.5009(1) | Mo | 0.61475(9) | 0.17339(3) | 0.35769(3) | 0.61475(9) |
| As | 0.2089(1) | 0.2033(0) | 0.2528(4) | 0.4931(9) | As | 0.4931(9) | 0.3943(4) | 0.23816(4) | 0.4931(9) | As | 0.4846(2) | 0.10670(6) | 0.23814(8) | 0.4846(2) |
| Cr2 | 0.5172(2) | 0.1243(1) | 0.1750(6) | 0.6749(2) | Cr2 | 0.6749(2) | 0.4958(3) | 0.12021(7) | 0.6749(2) | Cr2 | 0.8665(4) | 0.0047(1) | 0.1019(1) | 0.8665(4) |
| Mn2 | 0.3216(2) | 0.285(1) | 0.39818(7) | 0.3378(2) | Mn2 | 0.3378(2) | 0.3777(4) | 0.10231(7) | 2.3(2) | Cr2 | 0.1522(1) | 0.1522(1) | 0.018(1) | 0.1522(1) |
| C1 | 0.646(1) | 0.460(9) | 0.1564(5) | 0.427(1) | C1 | 0.427(1) | 0.3621(5) | 0.424(1) | 2.4(2) | Cr2 | 0.686(2) | 0.1151(7) | 0.473(1) | 1.9(3) |
| C2 | 0.520(1) | 0.339(7) | 0.1544(5) | 0.375(1) | C2 | 0.375(1) | 0.2705(5) | 0.3049(5) | 2.0(2) | C2 | 0.735(2) | 0.2381(9) | 0.3045(8) | 1.7(3) |
| C3 | 0.5814(9) | 0.610(7) | 0.3376(3) | 0.2542(9) | C3 | 0.2542(9) | 0.2343(3) | 0.2741(3) | 2.0(2) | C2 | 0.796(2) | 0.2684(5) | 0.2738(6) | 1.7(3) |
| C4 | 0.168(1) | 0.721(1) | 0.1818(5) | 0.675(5) | C4 | 0.675(5) | 0.4688(5) | 0.4304(5) | 2.5(2) | C2 | 0.303(3) | 0.228(1) | 0.3440(5) | 2.8(4) |
| C5 | 0.258(1) | 0.331(1) | 0.1658(5) | 0.318(5) | C5 | 0.318(5) | 0.489(2) | 0.399(2) | 2.9(2) | C2 | 0.601(3) | 0.187(1) | 0.228(1) | 2.8(4) |
| C6 | 0.135(1) | 0.631(1) | 0.1765(5) | 0.302(2) | C6 | 0.302(2) | 0.458(5) | 0.395(5) | 2.7(2) | C5 | 0.640(3) | 0.209(1) | 0.2356(9) | 3.0(3) |
| C7 | 0.1395(1) | 0.546(9) | 0.1925(9) | 0.880(1) | C7 | 0.880(1) | 0.6394(3) | 0.3786(4) | 2.7(2) | C6 | 0.609(3) | 0.219(1) | 0.470(1) | 3.2(4) |
| C8 | 0.2399(1) | 0.1245(9) | 0.1544(5) | 0.610(1) | C8 | 0.610(1) | 0.5442(4) | 0.221(5) | 2.2(2) | C7 | 0.405(3) | 0.181(1) | 0.416(1) | 3.1(4) |
| C9 | 0.335(1) | 0.265(1) | 0.1564(5) | 0.312(2) | C9 | 0.312(2) | 0.5763(3) | 0.1824(3) | 2.5(2) | C11 | 0.601(2) | 0.031(1) | 0.4321(9) | 1.9(3) |
| C10 | 0.466(1) | 0.244(9) | 0.0824(5) | 0.895(1) | C10 | 0.895(1) | 0.458(5) | 0.299(4) | 2.4(2) | C11 | 0.405(3) | 0.117(1) | 0.324(9) | 1.9(3) |
| C11 | 0.152(8) | 0.232(3) | 0.1352(8) | 0.445(1) | C11 | 0.445(1) | 0.5371(5) | 0.3420(5) | 2.7(2) | C12 | 0.408(3) | 0.086(1) | 0.356(9) | 2.1(3) |
| C12 | 0.801(1) | 0.243(1) | 0.1365(8) | 0.0529(5) | C12 | 0.0529(5) | 0.5571(4) | 0.3511(4) | 2.7(2) | O12 | 0.375(2) | 0.1390(7) | 0.3792(6) | 2.1(3) |
| C13 | 0.801(1) | 0.243(1) | 0.1365(8) | 0.0529(5) | C13 | 0.0529(5) | 0.5571(4) | 0.3511(4) | 2.7(2) | O12 | 0.375(2) | 0.1390(7) | 0.3792(6) | 2.1(3) |
| C14 | 0.752(1) | 0.0165(6) | 0.1326(4) | 0.217(1) | C14 | 0.217(1) | 0.4734(5) | 0.0974(5) | 2.7(2) | O13 | 0.755(2) | 0.047(7) | 0.1636(6) | 1.5(3) |
| C15 | 0.808(1) | 0.054(9) | 0.1399(4) | 0.148(1) | C15 | 0.148(1) | 0.5294(5) | 0.0854(6) | 3.0(2) | O14 | 0.830(2) | 0.052(7) | 0.280(2) | 1.5(3) |
| C16 | 0.745(1) | 0.071(9) | 0.1339(5) | 0.177(1) | C16 | 0.177(1) | 0.4476(4) | 0.0731(3) | 3.0(2) | O15 | 0.741(3) | 0.032(9) | 0.3912(9) | 2.1(3) |
| C17 | 0.654(1) | 0.1036(9) | 0.1529(5) | 0.202(2) | C17 | 0.202(2) | 0.3476(4) | 0.1128(5) | 2.9(2) | O15 | 0.895(2) | 0.0572(7) | 0.3501(7) | 2.3(3) |
| C18 | 0.654(1) | 0.1036(9) | 0.1529(5) | 0.202(2) | C18 | 0.202(2) | 0.3476(4) | 0.1128(5) | 2.9(2) | O15 | 0.895(2) | 0.0572(7) | 0.3501(7) | 2.3(3) |
| C19 | 0.284(1) | 0.035(1) | 0.13514(5) | 0.522(1) | C19 | 0.522(1) | 0.2254(4) | 0.1208(4) | 2.3(2) | O21 | 0.489(3) | 0.026(1) | 0.092(9) | 2.4(3) |
| C20 | 0.542(1) | 0.144(1) | 0.14336(6) | 0.117(9) | C20 | 0.117(9) | 0.3373(5) | 0.1269(5) | 2.3(2) | O22 | 0.257(2) | 0.143(9) | 0.007(1) | 2.4(3) |
| C21 | 0.258(1) | 0.069(1) | 0.1326(4) | 0.550(1) | C21 | 0.550(1) | 0.4204(5) | 0.0739(5) | 2.5(2) | O22 | 0.182(2) | 0.1499(7) | 0.0731(7) | 2.4(3) |
| C22 | 0.258(1) | 0.069(1) | 0.1326(4) | 0.550(1) | C22 | 0.550(1) | 0.4204(5) | 0.0739(5) | 2.5(2) | O22 | 0.182(2) | 0.1499(7) | 0.0731(7) | 2.4(3) |
| C23 | 0.066(2) | 0.257(3) | 0.1456(7) | 0.677(1) | C23 | 0.677(1) | 0.4448(4) | 0.0665(4) | 3.8(2) | O23 | 0.257(3) | 0.218(1) | 0.1106(9) | 2.4(3) |
| C24 | 0.206(1) | 0.323(1) | 0.14873(5) | 0.924(1) | C24 | 0.924(1) | 0.3115(5) | 0.4168(6) | 3.8(2) | O23 | 0.215(2) | 0.2753(8) | 0.1200(7) | 1.8(3) |
| C25 | 0.429(1) | 0.429(1) | 0.14726(6) | 0.881(1) | C25 | 0.881(1) | 0.2714(6) | 0.3246(6) | 3.2(2) | O24 | 0.597(2) | 0.1682(6) | 0.1307(6) | 1.8(3) |
| C26 | 0.207(1) | 0.303(1) | 0.14816(6) | 0.903(1) | C26 | 0.903(1) | 0.3431(5) | 0.4251(5) | 3.2(2) | O25 | 0.094(3) | 0.0735(8) | 0.0735(8) | 1.8(3) |
| C27 | 0.429(1) | 0.429(1) | 0.14726(6) | 0.881(1) | C27 | 0.881(1) | 0.2714(6) | 0.3246(6) | 3.2(2) | O25 | 0.094(3) | 0.0735(8) | 0.0735(8) | 1.8(3) |
| C28 | 0.067(1) | 0.339(1) | 0.14225(5) | 0.925(1) | C28 | 0.925(1) | 0.2794(5) | 0.4684(5) | 3.4(2) | O25 | 0.071(2) | 0.0547(7) | 0.0547(7) | 1.8(3) |
| Mo | 2.11(3) | 1.52(3) | 1.74(3) | 0.74(2) | Mo | 2.16(4) | 2.16(3) | 1.92(3) | 0.16(2) | Mo | 1.37(3) | 0.56(3) | 1.29(3) | 0.23(2) |
| As | 2.03(4) | 1.38(3) | 1.10(4) | 0.64(3) | As | 2.00(4) | 1.57(6) | 1.57(6) | 0.23(3) | As | 1.46(6) | 0.31(7) | 0.53(5) | 0.08(5) |
| Cr2 | 2.67(5) | 2.29(5) | 1.30(5) | 1.12(5) | Cr2 | 2.38(7) | 1.77(6) | 1.18(6) | 0.19(5) | Cr2 | 1.56(1) | 0.6(1) | 0.81(3) | 0.10(8) |
| Mn2 | 1.29(5) | 1.29(5) | 1.03(5) | 0.71(4) | Cr2 | 2.38(7) | 1.77(6) | 1.18(6) | 0.19(5) | Cr2 | 1.56(1) | 0.6(1) | 0.81(3) | 0.10(8) |
| O1 | 3.1(3) | 4.6(3) | 5.9(4) | 1.8(3) | O1 | 3.4(4) | 5.1(3) | 3.4(3) | 1.5(3) | O1 | 1.6(6) | 3.7(6) | 3.3(5) | 0.8(5) |
| O2 | 5.3(4) | 4.0(3) | 2.4(3) | 2.0(3) | O2 | 3.7(3) | 2.5(3) | 3.0(3) | 0.2(2) | O2 | 3.2(5) | 1.7(5) | 2.4(5) | 0.6(5) |
| O3 | 4.8(3) | 2.4(3) | 1.2(3) | 1.3(3) | O3 | 4.1(3) | 2.5(3) | 3.5(3) | 0.3(3) | O3 | 3.4(5) | 2.4(6) | 1.4(5) | 0.3(5) |
| O4 | 3.5(3) | 3.5(3) | 3.3(3) | 1.0(3) | O4 | 3.5(3) | 3.5(3) | 3.5(3) | 0.3(3) | O4 | 3.4(5) | 2.4(6) | 1.4(5) | 0.3(5) |
| O5 | 5.6(4) | 3.5(3) | 3.3(3) | 0.8(3) | O5 | 5.9(4) | 2.5(3) | 2.2(3) | 0.3(3) | O5 | 3.1(5) | 1.4(6) | 2.7(5) | 0.8(5) |
| O6 | 3.4(3) | 3.4(3) | 0.4(3) | 0.4(3) | O6 | 3.4(4) | 4.1(4) | 6.2(4) | 0.3(3) | O6 | 2.4(6) | 2.9(7) | 5.1(6) | 0.4(6) |
| O7 | 7.9(5) | 5.2(4) | 1.6(4) | 0.4(3) | O7 | 3.4(4) | 3.9(3) | 5.2(4) | 0.3(3) | O7 | 5.4(6) | 2.9(7) | 5.4(6) | 0.7(6) |
| O8 | 4.7(4) | 4.7(4) | 4.7(4) | 1.9(4) | O8 | 5.0(4) | 2.3(3) | 5.6(4) | 1.9(3) | O8 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O9 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O9 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O9 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O10 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O10 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O10 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O11 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O11 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O11 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O12 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O12 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O12 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O13 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O13 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O13 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O14 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O14 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O14 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O15 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O15 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O15 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O16 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O16 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O16 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O17 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O17 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O17 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O18 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O18 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O18 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O19 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O19 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O19 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O20 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O20 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O20 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O21 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O21 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O21 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O22 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O22 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O22 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O23 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O23 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O23 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O24 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O24 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O24 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O25 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O25 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O25 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O26 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O26 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O26 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O27 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O27 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O27 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |
| O28 | 5.0(4) | 5.0(4) | 5.0(4) | 2.6(3) | O28 | 5.0(4) | 2.6(3) | 5.6(4) | 1.1(3) | O28 | 5.4(7) | 2.0(8) | 6.6(6) | 0.0(6) |

* Der anisotrope Temperaturfaktor ist gegeben durch $\exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2 + \dots + 2B_{23}klb^*c^*)]$.

Für **3a** beträgt der Abstand As – Mn 223.5 (1) pm; er gehört damit zu den kürzesten bislang beobachteten Mn – As-Bindungslängen. Vergleichbar kurze Abstände werden in den Arsiniden-Komplexen $\text{PhAs}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (227 pm⁴⁾ bzw. $\text{ClAs}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]_2$ (222 pm⁴⁾) beobachtet, in denen ebenfalls notwendig Arsen- π -Metall- $d\pi$ -Bindungsanteile vorliegen müssen. Ähnlich kurz sind die exocyclischen As – Cr-Bindungen in **3b** (237.4 (1) pm) und **3c** (237.4 (2) pm), deren Länge sich wieder gut mit den Bindungsabständen in den Arsiniden-Komplexen $\text{PhAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (238 pm⁴⁾) und $\text{ClAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (232 pm⁴⁾) vergleichen läßt („normale“ As – Cr-Abstände betragen in $(\text{CO})_5\text{AsPh}_3$ 249.72 (5) pm¹³⁾ und in $(\text{CO})_5\text{CrAsPhH}_2$ 246.2 (3) pm¹⁴⁾). Die kurzen exocyclischen Arsen-Metall-Bindungen in **3** geben somit einer Formulierung der Bindungsverhältnisse entsprechend **A** ein deutliches Gewicht. Mit der so geforderten π -Donor-Wirkung der exocyclischen Metallkomplexfragmente stimmt zudem die Orientierung des $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Restes in **3a** überein, die mit einer annähernd spiegelsymmetrischen Lage der beiden CO-Gruppen relativ zur Ringebene das Orbital mit der größten Donorkapazität in Wechselwirkung mit dem Arsen-Akzeptor-Orbital bringt¹⁵⁾.

Gegenüber den exocyclischen Arsen-Metall-Bindungen sind die Arsen-Mangan- bzw. Arsen-Chrom-Abstände im Ring jeweils deutlich länger (**3a** = As – Mn 1 231.9 (1) pm; **3b** = As – Cr 1 248.9 (1) pm; **3c** = As – Cr 1 250.3 (3) pm); dies mag eine Folge der Hyperkoordination der $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}$ - bzw. $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragmente sein, die in **3a** zur Fünffach-Koordination des Mangans ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ als ein Ligand betrachtet) statt der in Komplexen sonst üblichen Vierfach-Koordination und in **3b, c** zur Koordinationszahl sieben für die Chromatome der ringständigen Pentacarbonylchrom-Einheiten gegenüber der normalen Koordinationszahl sechs in $(\text{CO})_5\text{CrL}$ -Komplexen führt. Die As – Mn- bzw. As – Cr-Abstände im Ring zeigen jedenfalls, daß eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse entsprechend der Formel **C** nur geringes Gewicht hat.

Die im Metallacyclus gebundenen Pentacarbonylchromgruppen sind so orientiert, daß zwei zueinander *trans*-ständige Carbonylgruppen jeweils annähernd in der Ebene des dreigliedrigen Rings liegen. Diese sterisch ungünstige Stellung wird durch eine stark unsymmetrische Brückenbindungsbeziehung der Carbonylgruppe C11O11 zum Mo- bzw. W-Atom im Ring fixiert (**3b**: Cr 1 – C11 190.9 (9) pm, Mo – C11 291.2 (8) pm; **3c**: Cr 1 – C11 192 (2) pm, W – C11 295 (2) pm). Nach den von Cotton¹⁶⁾ vorgeschlagenen Regeln für unsymmetrische Carbonylbrücken könnten diese unsymmetrisch gebundenen Brückenliganden einen Ausgleich der durch das σ -Bindungsgerüst nach Formel **D** hervorgerufenen Polarität bewirken. Da ohne erkennbare sterische Notwendigkeit auch in **3a** eine der beiden Carbonylgruppen der ringständigen $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheit nahezu in der Ebene des Metallacyclus liegt und damit notwendig in enge Nachbarschaft zum Molybdänatom im Ring gerät (**3a** Mn 1 – C12 180.8 (8) pm; Mo – C12 277.7 (8) pm), muß die für die $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}$ - bzw. $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Einheit in den Metallacyclen **3a** bzw. **3b** und **c** gefundene Orientierung aus elektronischen Erfordernissen folgen. Neben dem Effekt der unsymmetrischen CO-Brücke sollte dann auch die Orientierung der Donor- und Akzeptororbitale der den Ring aufbauenden Fragmente im Sinne der von Hoffmann et al.¹⁵⁾ angestellten Überlegungen strukturbestimmend sein. Die für die brückenbildenden CO-Gruppen beobachtete Abwinkelung der M – C – O-Einheiten auf Werte zwischen 165 und 169° (Tab. 1) entspricht den Erwartungen¹⁷⁾. Die As – Mo- bzw. As – W-Abstände in **3a** – **c** sind übereinstimmend kurz¹⁸⁾ und deuten

an, daß die $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}'$ -Einheiten in **3** als $d\pi$ -Donatoren auftreten. Die besondere Fähigkeit dieser Fragmente zur Rückbindung mit Elektronendefizit-Spezies der fünften Hauptgruppe wurde vor kurzem von *Paine et al.*¹⁹⁾ durch Isolierung und Charakterisierung von $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}$ -Derivaten von Phosphenium-Ionen $(\text{R}_2\text{N})_2\text{P}^+$ deutlich gemacht.

Die beobachteten Abstände sprechen somit für einen erheblichen Anteil der Formel **B** für die Beschreibung der Bindungsverhältnisse in **3**.

Die sehr ähnlichen Werte für einander chemisch entsprechende Abstände in den dreigliedrigen Ringen von **3** fixieren die Bindungswinkel im Ring bei jeweils nahezu gleichen Werten für **3a** – **c**. Auffällig ist jedoch die Konstanz der Winkel zwischen den exocyclischen As – M-Bindungen und den As – M- bzw. As – M'-Bindungen im Ring (Tab. 1). Wegen des unterschiedlichen Raumbedarfs von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ in **3b** bzw. **c** und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4(\text{CO})_2\text{Mn}$ in **3a** kann diese Konstanz nicht als Folge sterischer Erfordernisse angesehen werden; vielmehr muß sie eine Folge der elektronischen Gegebenheiten für die ebene Koordination der μ_3 -As-Liganden sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau *R. Naserke* sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Inertgas (N_2) mit frisch destillierten und absolutierten Reagenzien durchgeführt. Zum Filtrieren und zur Chromatographie wurde Silicagel (0.063 – 0.2 mm, Fa. Merck) verwendet, das vorher im Ölpumpenvakuum getrocknet und unter N_2 aufbewahrt wurde. **1a** wurde analog zu $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ dargestellt⁴⁾.

IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten. – Massenspektren: Atlas CH 7 und Varian MAT 312, Einlaß Ofenschiffchen. – ^1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 CW.

μ_3 -Arsen-dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis[dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan]molybdän(Mn – Mo) (**3a**): Zu einer Lösung von 200 mg (0.40 mmol) $\text{ClAs}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3]_2$ (**1a**) in 10 ml THF wird bei 20°C unter Rühren eine Lösung von 110 mg (0.40 mmol) $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{C}_5\text{H}_5$ ²⁰⁾ in THF getropft. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag von rotviolett nach braun. Das Reaktionsprodukt wird auf 3 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit aufgezogen und bei –25°C chromatographiert. Mit *n*-Pentan/Toluol (1 : 1) eluiert man eine braune Zone von **3a**, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /*n*-Pentan schwarze, metallisch glänzende Kristalle erhalten werden. Ausb. 120 mg (45%, bez. auf **1a**), Schmp. 113°C (Zers.). – ^1H -NMR (C_6D_6 rel. int. TMS (7.25 ppm)): $\delta = 4.95$ (s) (5H), 4.85 – 4.3 (m) (8H), 1.88 (s) (3H), 1.68 (s) (3H). – IR (*n*-Pentan): ν_{CO} 1977 (m), 1942 (s), 1932 (s), 1920 (m), 1908 (m), 1883 (m), 1874 (sh) cm^{-1} . – MS [*m/e* (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 672$ (20), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 616 (30), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 560 (30), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 504 (30), $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}^+$ 134 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{AsMn}_2\text{MoO}_6$ (672.1) Ber. C 41.10 H 2.85 Gef. C 41.04 H 2.80

μ_3 -Arsen-dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(pentacarbonylchrom)molybdän(Cr – Mo) (**3b**): Darstellung analog zu **3a** aus 200 mg (0.40 mmol) $\text{ClAs}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ (**1b**). Die Farbe schlägt von blau nach braun um. Ausb. 135 mg (50%, bez. auf **1b**), Schmp. 175°C (Zers.). – ^1H -NMR (C_6D_6 rel. int. TMS (7.25 ppm)): $\delta = 4.50$ (s) (5H). – IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2077 (m), 2044 (m), 1996 (s), 1965 (s) cm^{-1} . – MS [*m/e* (rel. Int.)]: $\text{M}^+ 676$ (70), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 620 (10), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 564 (10), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 536 (30), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 508 (40), $\text{M}^+ - 7\text{CO}$ 480 (30), $\text{M}^+ - 8\text{CO}$ 452 (50),

$M^+ - 9 CO$ 424 (40), $M^+ - 10 CO$ 396 (60), $M^+ - 11 CO$ 368 (40), $M^+ - 12 CO$ 340 (60), $M^+ - 12 CO - Cr$ 288 (50), $MoCrAs^+$ 223 (100).

$C_{17}H_5AsCr_2MoO_{12}$ (676.1) Ber. C 30.20 H 0.75 Gef. C 30.11 H 0.68

μ_3 -Arsen-dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)bis(pentacarbonylchrom)wolfram(Cr – W) (3c): Eine Lösung von 150 mg (0.30 mmol) $ClAs[Cr(CO)_5]_2$ (1b) wird mit 110 mg (0.30 mmol) $NaW(CO)_3C_5H_5^{20}$ in THF versetzt. Dabei verändert sich die Farbe von blau nach braun. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Toluol über 4 cm Silicagel filtriert. Nach Umkristallisieren aus Toluol/*n*-Pentan erhält man metallisch glänzende Kristalle, Ausb. 100 mg (45%, bez. auf 1b), Schmp. 145 °C (Zers.). – 1H -NMR (C_6D_6 rel. int. TMS (7.25 ppm)): $\delta = 4.50$ (s) (5H). – IR (CH_2Cl_2): ν_{CO} 2077 (m), 2044 (m), 1989 (s), 1962 (s) cm^{-1} . – MS [*m/e* (rel. Int.)]: M^+ 764 (70), $M^+ - CO$ 736 (10), $M^+ - 2 CO$ 708 (50), $M^+ - 3 CO$ 680 (50), $M^+ - 4 CO$ 652 (50), $M^+ - 5 CO$ 624 (50), $M^+ - 6 CO$ 598 (10), $Cr(CO)_5^+$ 192 (100).

$C_{17}H_5AsCr_2O_{12}W$ (764.0) Ber. C 26.72 H 0.66 Cr 13.61 Gef. C 26.68 H 0.60 Cr 13.12

- 1) L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski und D. W. Mc Bride, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1973**, 307; A. S. Foust, M. S. Forster und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5633, 5631 (1969).
- 2) A. Vizi-Orosz, V. Galamb, I. Ötvös, G. Palyi und L. Marko, Transition Met. Chem. (Weinheim, Ger.) **3**, 294 (1979); A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi und L. Marko, J. Organomet. Chem. **107**, 234 (1976).
- 3) J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, Chem. Ber. **114**, 727, 1407 (1981).
- 4) J. v. Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, Chem. Ber. **114**, 1392 (1981).
- 5) G. Huttner und B. Sigwarth, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 6) J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, Angew. Chem. **90**, 912 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 844 (1978).
- 7) H. Vahrenkamp und E. Keller, Chem. Ber. **112**, 1991 (1979).
- 8) F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).
- 9) F. A. Cotton und R. M. Wing, Inorg. Chem. **4**, 314 (1965).
- 10) R. D. Adams, D. M. Collins und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **13**, 1086 (1974); J. Am. Chem. Soc. **96**, 749 (1974).
- 11) W. I. Bailey jr., M. H. Chisholm, F. A. Cotton und L. A. Rankel, J. Am. Chem. Soc. **100**, 5764 (1978).
- 12) B. P. Biryukov und Yu. T. Struchkov, J. Struct. Chem. USSR **9**, 568 (1968).
- 13) A. J. Carty, N. J. Taylor, A. W. Coleman und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 639.
- 14) J. v. Seyerl, A. Frank und G. Huttner, Cryst. Struct. Commun. **10**, 97 (1981).
- 15) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann und D. L. Lichtenberger, J. Am. Chem. Soc. **101**, 585 (1979).
- 16) F. A. Cotton, Prog. Inorg. Chem. **21**, 1 (1976).
- 17) H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **107**, 3867 (1974).
- 18) F. A. Cotton, P. E. Fanwick, J. W. Fitch, H. D. Glicksman und R. A. Walton, J. Am. Chem. Soc. **101**, 1752 (1979); P. D. Brotherton, C. L. Raston, A. H. White und S. B. Wild, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1193; M. G. B. Drew und A. P. Wolters, Acta Crystallogr., Sect. B **33**, 205 (1977); E. Röttinger und H. Vahrenkamp, J. Chem. Res. (S) **1977**, 76; (M) **1977**, 0818.
- 19) L. D. Hutchins, R. T. Paine und C. F. Campana, J. Am. Chem. Soc. **102**, 4521 (1980); R. W. Light, R. T. Paine und D. E. Maier, Inorg. Chem. **18**, 2345 (1979); R. W. Light und R. T. Paine, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2230 (1978).
- 20) T. S. Piper und G. Wilkinson, J. Inorg. Nuclear Chem. **3**, 104 (1956).

[209/81]