

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, XII¹⁾

Erzeugung und Komplexstabilisierung von Arsiniden- und Diarsen-Fragmenten durch metallinduzierten Abbau von Monoarsan

Wolfgang A. Herrmann^{*a}, Basile Koumbouris^a, Adolf Schäfer^a,
Thomas Zahn^b und Manfred L. Ziegler^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^a,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, und

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 27. Juni 1984

Unter Wasserstoff-Eliminierung wird die Lewis-Base Monoarsan in Gegenwart des Solvens-Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (**1**; Me = CH₃) zum Arsiniden-Liganden AsH abgebaut, der in der neuen zweikernigen Komplexverbindung **2** als symmetrischer Brückenligand vorliegt und mit den beiden Metallatomen ein gewinkeltes Dreizentren-Vierelektronen-Bindungssystem bildet ($d\text{Mn}-\text{As} = 224.7(1)$ pm, $\angle \text{Mn}-\text{As}-\text{Mn}' = 139.3(1)^\circ$; Einkristall-Röntgenstrukturanalyse). Die in **2** vorliegende Arsen-Wasserstoff-Bindung ist kinetisch labil und erlaubt Carben-Insertionen sowie As-As-Kupplungsreaktionen. Umsetzung mit Diazoalkanen $\text{N}_2 = \text{CRR}'$ ergibt unter N_2 -Eliminierung die Carben-Insertionsprodukte $(\mu, \eta^2\text{-AsCHR}'')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (**3a-c**), in denen eine der beiden Mangan-Arsen-Bindungen des Edukts **2** alkylverbrückt ist. Vakuumthermolyse von festem **2** bei 120–140 °C führt unter H_2 -Abspaltung glatt zum μ, η^2 -Diarsen-Komplex **4**, der eine Mn_2As_2 -Butterfly-Struktur mit einer sehr kurzen As-As-Bindung besitzt ($d\text{Mn}-\text{As} = 255.5$ pm, Mittelwert; $d\text{As}-\text{As} = 222.5(2)$ pm, Doppelbindung; keine Mn-Mn-Bindung; Einkristall-Röntgenstrukturanalyse). Konsekutive H_2 -Eliminierungsschritte begleiten auch die Reaktion des substitutionslabilen THF-Komplexes **5** mit Monoarsan zum vierkernigen Diarsen-Komplex **8**, der als intermolekulares Kupplungsprodukt zweier μ -Arsiniden-Komplexvorstufen vom Typ **6** aufzufassen ist.

Multiple Bonds Between Main Group Elements and Transition Metals, XII¹⁾

Generation and Complex Stabilization of Arsinidene and Diarsene Fragments by Complex-Induced Degradation of Monoarsane

The Lewis base monoarsane is degraded in the presence of the solvens complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$ (**1**; Me = CH₃) to yield, under elimination of hydrogen, the arsinidene fragment AsH which latter species acts as a symmetrically bridging ligand in the novel dinuclear organometallic compound **2**, thus forming a bent Mn, As, Mn' three-center four-electron system ($d\text{Mn}-\text{As} = 224.7(1)$ pm, $\angle \text{Mn}-\text{As}-\text{Mn}' = 139.3(1)^\circ$; single-crystal X-Ray structure analysis). The arsenic-hydrogen bond present in **2** is kinetically labile, allowing carbene insertion and As-As coupling reactions. Thus, treatment of **2** with diazoalkanes $\text{N}_2 = \text{CRR}'$ leads to N_2 -elimination and formation of the carbene insertion products $(\mu, \eta^2\text{-AsCHR}'')[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$

(3a–c); in these products, one of the two manganese-arsenic bonds originally present in the precursor compound **2** is bridged by the respective alkyl groups. Vacuum thermolysis of solid **2** cleanly proceeds at 120–140 °C with elimination of hydrogen and formation of the μ, η^2 -diarsane complex **4** that has a butterfly-type Mn_2As_2 -structure with a very short As–As bond ($d(\text{Mn}–\text{As}) = 255.5$ pm; av., $d(\text{As}–\text{As}) = 222.5(2)$ pm, double bond; no Mn–Mn bond; single crystal X-Ray structure analysis). Consecutive H_2 -elimination reactions are also observed when the THF complex **5** reacts with monoarsane; here, the tetranuclear diarsane complex **8** is formed which is structurally derived from coupling of two μ -arsinidene precursor species of type **6**.

Die Chemie der Metall-Metall-Mehrfachbindungen befindet sich immer noch in einer stürmischen Entwicklungsphase und hat auch für die nahe Zukunft die Erforschung wichtiger Teilaspekte offen gelassen²⁾. Auf der Grundlage des mittlerweile verfügbaren strukturchemischen Datenmaterials muß insbesondere die vielseitige Reaktivität solcher Strukturen systematisch untersucht werden. Die Erarbeitung von Methoden zur Knüpfung von Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und den höheren ligandfreien Hauptgruppenelementen hat mit der rapiden Expansion der Metall-Metall-Mehrfachbindungen nicht Schritt gehalten, und erst jetzt beginnt sich eine Synthesplanung auch für solche Verbindungsklassen abzuzeichnen^{3,4)}. Aus präparativer Sicht erscheinen für die planmäßige Einführung von „nackten“ Hauptgruppenelementen in Organometall-Komplexe nicht nur die Elementmodifikationen erfolgversprechend, sondern auch die binären Hydride. Nachdem kürzlich Monogerman und Tellurwasserstoff zur Synthese ungewöhnlich strukturierter Germanium- bzw. Tellur-Komplexe herangezogen worden waren^{5,6)}, berichten wir jetzt über die Eignung von Monoarsan zum Aufbau neuer Arsiniden- und Diarsen-Komplexe sowie über deren strukturchemische Charakterisierung.

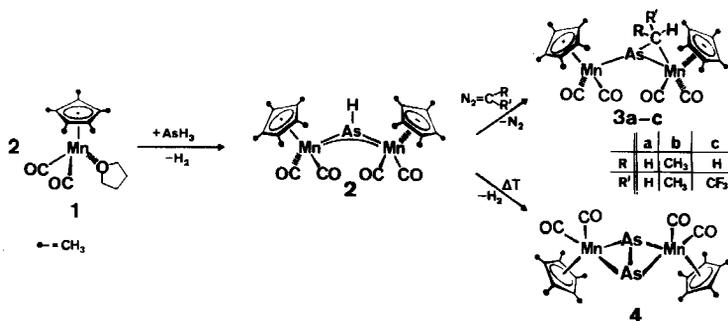
A. Präparative Ergebnisse

Mit vereinzelt Beispielen haben *Fischer* et al. die Lewis-Base Monoarsan als Komplexliganden charakterisiert und gleichzeitig auf die notorische Instabilität von Organometall-Komplexen des Typs $\text{L}_x\text{M}–\text{AsH}_3$ hingewiesen⁷⁾. Hinsichtlich seiner Komplexbildungseigenschaften reiht sich Monoarsan lückenlos in die Serie der homologen Elementhydride Ammoniak, Monophosphan und Monostibian ein, wobei die abnehmende Stabilität isostruktureller Komplexe in der Reihenfolge $\text{PH}_3 \gg \text{AsH}_3 > \text{SbH}_3$ auffällt⁷⁾. Während ein- und zweikernige Monophosphan-Komplexe längerfristig in Substanz lagerfähig sind^{8,9)}, sind die viel schlechter zugänglichen Monoarsan-Komplexe nur bei tiefen Temperaturen haltbar⁷⁾. Die Kurzlebigkeit von Monostibian-Komplexen^{7b)} hat die Erforschung dieser Verbindungsklasse bisher verhindert. Monobismutan-Komplexe sind in der Literatur noch überhaupt nicht aufgetreten.

Die Instabilität von Monoarsan-Komplexen läßt sich wegen des mit dem PH_3 -Liganden vergleichbaren π -Akzeptorvermögens von Monoarsan^{7b)} kaum thermodynamisch verstehen, sondern legt eher den Verdacht auf die kinetische Labilität der Arsen-Wasserstoff-Bindungen nahe. Falls dies zutrifft, sollten AsH_3 -Komplexe gute Vorstufen für die Erzeugung von ligandfreien As_x -Fragmenten in Organometall-Komplexen sein.

Läßt man Monoarsan bei Raumtemperatur auf den substitutionslabilen Solvens-Komplex **1** einwirken, so schlägt die anfangs weinrote Lösungsfarbe binnen 15 h nach Tiefblau um. Dabei entsteht der in Lösung extrem luftempfindliche zweikernige Kom-

plex **2**, der nach säulenchromatographischer Aufarbeitung an Kieselgel bei -10°C mit $>80\%$ Reinausbeute isolierbar ist.

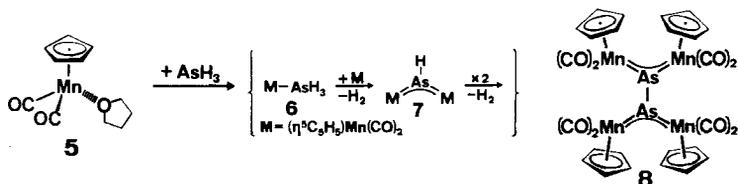


Spektroskopische Daten und Röntgenstrukturanalyse weisen ihm die Struktur eines μ -Arsiniden-Komplexes zu (vgl. Abschnitt B). Die AsH-Brücke ist NMR-spektroskopisch durch ein Tieffeldsignal bei $\delta_{\text{AsH}} = 15.08$ ausgewiesen (CDCl_3). Obwohl die IR-Spektren für gelöstes **2** wie im Falle substituierter μ -Arsiniden-Komplexe¹⁰⁻¹⁷ gleichen Bautyps das Vorliegen eines Rotamerengemisches anzeigen, weist das ^1H -NMR-Spektrum nur *ein* scharfes Singulett-Signal für alle zehn Methyl-Gruppen der beiden π -gebundenen Ringliganden auf, was eine auf der NMR-Zeitskala rasche gegenseitige Umwandlung der rotameren Formen nahelegt.

Von besonderer chemischer Bedeutung ist die Möglichkeit zur Funktionalisierung der unsubstituierten Arsiniden-Brücke. Sehr übersichtlich verlaufen Umsetzungen mit Diazoalkanen. So ergeben Diazomethan, 2-Diazopropan und 1,1,1-Trifluordiazoethan bereits bei Temperaturen um -80°C schlagartig und quantitativ unter spontaner Stickstoff-Eliminierung die neuen Komplexverbindungen **3a-c** der Bruttozusammensetzung $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{AsCHRR}'$. In den Kernresonanzspektren dieser Verbindungen fehlen die für den ursprünglichen AsH-Liganden diagnostischen Protonensignale bei niedrigem Feld (s. o.); vielmehr findet man im üblichen Verschiebungsbereich von Alkylgruppen Signale, die in ihrer Erscheinungsform die erfolgte Insertion der von den Diazoalkanen übertragenen Carben-Fragmente auf die AsH-Funktion des Komplexedukts **2** beweisen. Da jedoch die beiden C_5Me_5 -Liganden zwei separate Methyl-Signale ergeben, sind symmetrische Molekülstrukturen mit μ, η^1 -Alkylarsiniden-Brückenliganden nach dem Vorbild der *Huttnerschen* Komplexe vom Typ $(\mu\text{-AsR})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_9)\text{-Mn}(\text{CO})_2$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_4\text{H}_9$)¹⁰ sicher auszuschließen. Der in den NMR-Spektren dokumentierte Verlust der C_2 -Symmetrie des Edukts **2** läßt sich nur mit einer Alkyl-Verbrückung einer Mangan-Arsen-Bindung erklären. Die auffällige Signalverbreiterung könnte einer unsymmetrischen Alkyl-Koordination zuzuschreiben sein. Auch die ^{13}C -NMR-Spektren weisen verdoppelte Signalsätze auf (vgl. **3b**, Exp. Teil) und schließen ihrerseits eine μ, η^1 -Komplexierung der AsR-Fragmente aus. Da das $3z, 4e$ -Bindungssystem der μ -Arsiniden-Komplexe grundsätzlich elektrophile Aktivität besitzt^{10,14}, darf für die Bildung von **3a-c** eine Adduktbildung mit den endständigen basischen Stickstoffatomen der Diazoalkane mit nachfolgender oder synchroner Cycloaddition als einleitendem Reaktionsschritt angenommen werden.

Die Labilität der Arsen-Wasserstoff-Bindung des Arsiniden-Komplexes **2** hat eine weitere, präparativ besonders wertvolle Konsequenz: Feststoff-Thermolyse des in Substanz isolierten Komplexes **2** im Vakuum führt bei 120–140°C mit 85% Ausbeute unter gaschromatographisch nachgewiesener Wasserstoff-Eliminierung zum rotbraunen, luftbeständigen Komplex **4** mit der unerwarteten Zusammensetzung $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{As}_2$. Diese Verbindung ist mit Molekül-Ion ($m/e = 642$) und Fragmentierungssequenz auch beim elektronenstoßinduzierten Zerfall der Vorstufe **2** im Massenspektrometer beobachtbar, wenn die Massenspektren von **2** bei Quellentemperaturen >120°C aufgenommen werden. Die einfachen Signalmuster der IR- sowie $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Thermolyseprodukts **4** deuteten auf eine starre Molekülstruktur hoher Symmetrie hin, was sich mit dem röntgenstrukturanalytischen Befund einer Butterfly-artigen Gerüstgeometrie bestätigen sollte (vgl. Abschnitt C).

Der anhand der Schrittfolge **1** \rightarrow **2** \rightarrow **4** erstmals erzielte, unter Abspaltung von Wasserstoff verlaufende stufenweise Abbau von Monoarsan zu AsH- bzw. As_2 -Komplexen veranlaßte auch die Überprüfung der literaturbekannten Umsetzung des Solvens-Komplexes **5** mit Monoarsan. Nach Fischer et al. bildet Monoarsan mit **5** in 1.5proz. Ausbeute den thermolabilen, lichtempfindlichen Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{AsH}_3$ (**6**), der in Substanz bei Raumtemperatur nur wenige Stunden haltbar ist und sich in Hexanlösung in Minutenfrist zersetzt^{7a)}. Wir erhielten bei Umsetzungen unter vergleichbaren Bedingungen als Hauptprodukt ($\geq 80\%$ Ausbeute) den vierkernigen, tiefvioletten Komplex **8**, dem die IR- und NMR-Spektren eine hochsymmetrische Struktur



zuweisen. Unter Berücksichtigung der Folgeprodukte von **2** sowie der Molekülstruktur von **4** steht außer Frage, daß **8** einen Diarsen-Liganden enthält, der in μ, η^2 -Koordination an vier $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragmente gebunden ist*). Sehr wahrscheinlich entsteht **8** durch intermolekulare Kupplung zweier hier nicht isolierbarer μ -Arsiniden-Komplexe vom Typ **7** unter Wasserstoff-Eliminierung. Darüber hinaus darf angenommen werden, daß **8** ein Modell für eine Zwischenstufe der oben beschriebenen Umwandlung **2** \rightarrow **4** ist. Die konstitutionsanaloge Verbindung der Zusammensetzung $(\mu, \eta^2\text{-As}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_4$ (**8'**) würde wegen der viel größeren Sperrigkeit der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden mit Sicherheit thermodynamisch instabil sein; dieser Sachverhalt geht aus maßstabsgetreuen Molekülmodellen hervor (vgl. auch Abb. 1). Somit wäre plausibel, daß aus **8'** $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragmente unter Bruch zweier Mangan-Arsen-Bindungen abgespalten werden und damit nach Umkoordination der verbleibenden As_2 -Brücke die in Substanz isolierte Verbindung **4** entsteht.

*) Anmerkung bei der Korrektur (9. 1. 1985): Der Komplex **8** wurde auf andere Weise auch von G. Huttner et al. erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert (B. Sigwarth, Dissertation, Univ. Konstanz 1983; G. Huttner, persönl. Mitteil.).

B. Molekülstruktur des μ -Arsiniden-Komplexes 2

Durch Einkristall-Röntgenbeugung konnte für den Komplex **2** die spektroskopisch abgeleitete Struktur eines μ -Arsiniden-Komplexes erhärtet werden (Tab. 1 und 4). Demzufolge liegt hier erstmals der Grundkörper AsH der von *Huttner* et al. komplex-chemisch charakterisierten nitrenanalogen Arsiniden-Liganden AsR (R = Halogen, Phenyl, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio)¹⁰⁻¹⁷ in symmetrischer Brückenstellung vor (Abb. 1). Wie in den substituierten Derivaten gleicher Konstitution^{10,14} ist auch im vorliegenden Fall die Mangan-Arsen-Bindung erheblich kürzer (224.7(1) pm) als für typische Einfachbindungen zwischen diesen beiden Elementen aufgrund bekannter Kovalenzradien zu erwarten wäre (As 121 pm; Mn ca. 133 pm)¹⁸⁻²³. Diese Abstandsverkürzung entspricht auch quantitativ der Erwartung, die man aufgrund bindungstheoretischer Vorstellungen an Zweikernkomplexe mit trigonal-planar koordinierten Arsen-Brücken stellt^{10,24}. Danach beschreiben die beiden Manganatome und das Arsenatom ein gewinkeltes allylartiges Dreizentren-Vierelektronen-Bindungssystem ($\angle \text{Mn}-\text{As}-\text{Mn}' = 139.3(1)^\circ$, Tab. 1). Die für **2** gefundenen Mangan-Arsen-Abstände nehmen eine Mittelstellung zwischen jenen der konstitutionsanalogen Phenylarsiniden- und Chlorarsiniden-Derivate ein (227.3(3) bzw. 221.2(2) pm)¹⁴. Dieser Effekt kann sowohl den unterschiedlichen Arsen-Substituenten als auch der elektronenschiebenden Wirkung von insgesamt zehn Methylgruppen zuzuschreiben sein.

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$), thermische Parameter U_{equiv} ($\times 10^4$)^a und ausgewählte Molekülparameter des μ -Arsiniden-Komplexes **2**

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{equiv}	Bindungslängen [pm]	
Mn	-972(2)	544(1)	463(2)	380(3)		
As	0	0	0	463(3)	Mn-As	224.7(1)
H(1)	1889	0	0	-	As-H(1)	152.0(0)
C(1)	-2736(11)	889(5)	260(2)	540(3)	Mn-C(1)	173.7(8)
O(1)	-3943(7)	-1126(4)	136(1)	880(3)	Mn-C(2)	172.6(9)
C(2)	-1968(13)	-401(5)	559(2)	721(4)	C(1)-O(1)	116.1(10)
O(2)	-2653(13)	-1027(4)	639(1)	1231(4)	C(2)-O(2)	116.9(11)
C(3)	1409(11)	727(4)	709(1)	444(2)	Mn-C(3...7)	211.2 - 220.4 ^b
C(4)	135(11)	577(4)	937(1)	485(2)		
C(5)	-1075(11)	1219(5)	901(1)	510(3)		
C(6)	-509(10)	1798(4)	657(1)	463(3)		
C(7)	1024(9)	1489(4)	541(1)	439(3)		
C(8)	3004(11)	262(5)	687(2)	763(4)		
H(8A)	2952(11)	-350(5)	708(2)	-		
H(8B)	3894(11)	479(5)	818(2)	-	Mn-As-Mn'	139.3(1)
H(8C)	3199(11)	412(5)	467(2)	-	H(1)-As-Mn	110.4(0)
C(9)	147(16)	-112(5)	1189(2)	817(4)	As-Mn-C(1)	89.1(2)
H(9A)	710(16)	-610(5)	1109(2)	-	Mn-C(1)-O(1)	177.3(7)
H(9B)	-978(16)	-258(5)	1243(2)	-	Mn-C(2)-O(2)	176.9(6)
H(9C)	707(16)	95(5)	1378(2)	-		
C(10)	-2579(14)	1350(6)	1110(2)	914(4)		
H(10A)	-3470(14)	1602(6)	985(2)	-		
H(10B)	-2372(14)	1687(6)	1294(2)	-		
H(10C)	-2880(14)	778(6)	1168(2)	-		
C(11)	-1340(13)	2625(5)	552(2)	828(4)		
H(11A)	-2500(13)	2554(5)	597(2)	-		
H(11B)	-1186(13)	2692(5)	325(2)	-		
H(11C)	-932(13)	3125(5)	660(2)	-		
C(12)	2135(11)	1922(5)	304(2)	745(4)		
H(12A)	2845(11)	1584(5)	169(2)	-		
H(12B)	2798(11)	2314(5)	427(2)	-		
H(12C)	1366(11)	2237(5)	173(2)	-		

^a) Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte(n) Ziffer(n). - U_{equiv} entspricht einem Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix. - ^b) Die Abstände der Methylgruppen von den Kohlenstoffatomen der Ringliganden betragen 147.7 - 151.8 pm.

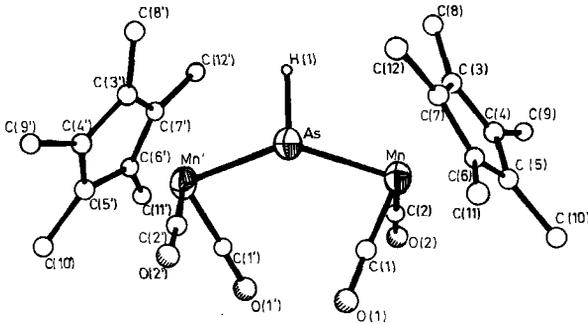


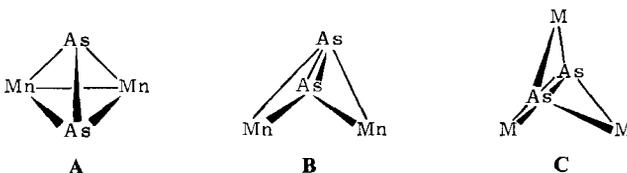
Abb. 1. Molekülstruktur von μ -Arsiniden-bis[dicarbonyl](η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] (**2**) im Kristall (ohne Wasserstoffatome der C_5Me_5 -Liganden)

Grundsätzlich gleichartige Bindungsverhältnisse liegen in den analogen Stibiniden-Komplexen (μ -SbR)[(η^5 - C_5H_5)Mn(CO) $_2$] $_2$ vor, bei denen die um ca. 20 pm längeren Mangan-Antimon-Bindungen²⁶⁾ dem um diesen Betrag größeren Kovalenzradius von Antimon im Vergleich zu Arsen Rechnung tragen^{19,20)}. Auch das Ausmaß der Abwinkelung der Mn–E–Mn'-Gerüststrukturen (E = AsR) ist bei allen bisher bekannten Verbindungen dieses Typs vergleichbar und beträgt 138–142°, selbst unter Einschluß gruppenhomologer Derivate (E = PR, SbR, BiR)^{10–17,25–27)}.

Die im Kristall vorliegende Rotationsstellung der (η^5 - C_5Me_5)Mn(CO) $_2$ -Fragmente relativ zur Koordinationsebene des Brückenatoms entspricht nach Abb. 1 einer Anordnung, bei der das Metall-Molekülorbital mit dem stärksten σ -Donor-Charakter annähernd parallel zum leeren Akzeptor-p-Orbital des angenähert sp^2 -hybridisierten Arsen-Zentrums orientiert ist. Die Torsionswinkel Cp–Mn–As–H betragen 16.0° bzw. 164° (Cp = Zentren der π - C_5Me_5 -Liganden); demzufolge liegen die Symmetrie-Ebenen der (η^5 - C_5Me_5)Mn(CO) $_2$ -Fragmente annähernd parallel zur Koordinationsebene des Arsens und folglich sind die in Frage kommenden Mangan-Donor- und Arsen-Akzeptor-Orbitale zueinander nahezu parallel orientiert. Die Aktivierungsbarrieren für die Umwandlung der verschiedenen Rotameren müssen relativ klein sein, da die NMR-Spektren selbst bei tiefen Temperaturen (–80°C) nur ein einziges scharfes Signal für alle zehn Methylgruppen aufweisen. Zugleich beweisen aber in allen bisher bekannten Fällen die IR-Spektren (kürzere Zeitskala!), daß verschiedene Rotamere nebeneinander vorliegen.

C. Molekülstruktur des Diarsen-Komplexes **4**

Für die durch Thermolyse des μ -Arsiniden-Komplexes **2** in überraschend guten Ausbeuten zugängliche Verbindung **4** war je nach den Bindungsverhältnissen in der Diarsen-Brücke entweder die Tetraederan-Struktur **A** oder die Butterfly-Geometrie **B** zu



erwarten. Eine Entscheidung ließ sich nur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse herbeiführen.

Die Verbindung kristallisiert aus *n*-Hexan/CH₂Cl₂ monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*n* mit *Z* = 4. Die Atomkoordinaten und thermischen Parameter sowie ausgewählte geometrische Daten sind in Tab. 2 zusammengefaßt, während Tab. 4 kristallographische Informationen enthält*).

Wie ein Blick auf Abb. 2 zeigt, besitzt **4** aufgrund des großen, eine bindende Mangan-Mangan-Wechselwirkung sicher ausschließenden Atomabstandes (402 pm)²⁸⁾ das Strukturgerüst eines „Butterfly“-Moleküls vom Typ **B**, bei der die beiden As₂Mn-Ebenen entlang der Arsen-Arsen-Bindung dachartig gefaltet sind und miteinander einen Winkel von 121.8° einschließen. Die beiden Ringliganden (Interplanarwinkel 48.0°) befinden sich auf derselben Molekülseite wie die As₂-Brücke, während die vier Carbonyl-Gruppen hierzu transoide Positionen einnehmen. Auf diese Weise resultiert eine angenähert C₂-symmetrische Molekülgeometrie (Abb. 2).

Von Bedeutung beim Vergleich mit anderen As₂-Komplexen sind besonders die Bindungslängen innerhalb der Mn₂As₂-Gerüststruktur: Die Arsen-Arsen-Bindung ist mit 222.5(1) pm ebenso kurz wie beim bislang einzigen authentischen Beispiel eines Moleküls mit freier As-As-Doppelbindung (222.4(2) pm, Tab. 3)²⁸⁾. Für die wenigen literaturbekannten As₂-Komplexe werden Atomabstände im Bereich 227–231 pm mitgeteilt (Tab. 3). Obwohl eine strikte Korrelation zwischen Bindungsordnung und -längen in der Strukturchemie der Organoarsen-Verbindungen auch wegen des bisher limitierten Datenmaterials nicht möglich ist³⁰⁾, läßt der im Vergleich zu typischen As-As-Einfachbindungen (243–246 pm)³¹⁾ um mehr als 20 pm verkürzte Abstand auf das Vorliegen erheblicher Mehrfachbindungsanteile schließen. Eine ähnliche Situation findet man im sternförmig gebauten Komplex (μ,η²-As₂)[W(CO)₅]₃ (**9**) mit seinem zentralen As₂-Brückenliganden (*d*As-As = 227.9(4) pm)³²⁾ sowie in den tetraedranartigen Molekülen (μ,η²-As₂)[(η⁵-C₅H₅)M(CO)₂]₂ (*d*As-As = 231.2(3) pm, M = Mo; 232.3(5) pm, M = W)³³⁾ und (μ,η²-As₂)[Co₂(CO)₃P(C₆H₅)₃]₂ (*d*As-As = 227.3(3) pm)³⁴⁾. Der Strukturvergleich der Komplexe **4** und **9** zeigt erstmals, daß sich die Elektronenbilanz des As₂-Brückenliganden auf den Bindungsabstand zwischen den beiden Arsenatomen signifikant niederschlägt (Tab. 3): Während das im freien Zustand instabile Molekül im *Huttner*schen Wolfram-Komplex **9** als 6-Elektronen-Ligand fungiert³²⁾, steuert es im Mangan-Komplex **4** nur vier seiner Valenzelektronen zum Aufbau des Gerüstfragments bei. Hinsichtlich ihrer Komplexbildungskapazität sollten daher Butterfly-Moleküle vom Typ **B** ein weiteres Organometall-Fragment in grundsätzlich gleichwertiger Koordination aufzunehmen imstande sein und damit den Strukturtyp **C** erreichen, wie er im Komplex **9** vorliegt (π-Komplexierung von drei 16e-Fragmenten). Es ist denkbar, daß die Bildung der (unbekannten) Analogverbindung (μ,η²-As₂)[(η⁵-C₅Me₅)Mn(CO)₂]₃ deshalb ausbleibt, weil in dem als mögliche Vorstufe in Betracht zu ziehenden Komplex **4** die As₂-Brücke durch die sperrigen Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sterisch abgeschirmt ist.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50943, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

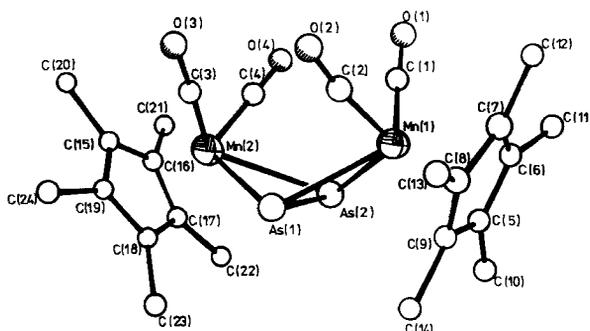


Abb. 2. Molekülstruktur des Butterfly-Moleküls μ, η^2 -Diarsen-bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] (4) im Kristall (ohne Wasserstoffatome)

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$), thermische Parameter U_{equiv} ($\times 10^4$)^a und ausgewählte Molekülparameter des Diarsen-Komplexes 4

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{equiv}	Bindungslängen (pm)					
As (1)	2460 (2)	1961 (1)	3314 (1)	531 (8)	As (1)–As (2)	222.5 (1)	C (1)–O (1)	118.7 (17)		
As (2)	2104 (2)	694 (1)	3822 (1)	504 (6)	As (1)–Mn (1)	254.4 (3)	C (2)–O (2)	115.3 (17)		
Mn (1)	0580 (2)	823 (1)	2680 (1)	338 (7)	As (1)–Mn (2)	254.5 (3)	C (3)–O (3)	113.9 (20)		
Mn (2)	1287 (3)	2132 (2)	4347 (1)	383 (10)	As (2)–Mn (1)	257.5 (2)	C (4)–O (4)	114.7 (22)		
C (1)	-1068 (17)	467 (9)	3062 (6)	531 (58)	As (2)–Mn (2)	255.8 (3)				
O (1)	-2227 (12)	120 (7)	3280 (4)	770 (43)	Mn (1)–C (1)	176.0 (14)	Mn (1)–C (5...9)	215.1–221.2	1)	
O (2)	-613 (16)	1823 (9)	2465 (5)	519 (54)	Mn (1)–C (2)	180.8 (13)	Mn (2)–C (15...19)	210.6–222.0	2)	
C (2)	-1457 (15)	2418 (8)	2291 (5)	861 (56)	Mn (2)–C (3)	174.4 (14)				
C (3)	-106 (20)	2757 (9)	3857 (6)	880 (69)	Mn (2)–C (4)	179.3 (17)				
O (3)	-1146 (20)	3219 (9)	3583 (6)	1815 (84)						
C (4)	-351 (20)	1385 (11)	4467 (7)	933 (83)						
O (4)	-1351 (17)	908 (9)	4593 (6)	1409 (78)						
C (5)	2209 (17)	-273 (9)	2450 (5)	459 (55)						
C (6)	512 (15)	-485 (8)	2244 (5)	391 (52)						
C (7)	-132 (19)	185 (11)	1792 (7)	342 (65)	Mn (1)–As (1)–Mn (2)	104.5 (1)	Mn (1)–C (1)–O (1)	175.3 (10)		
C (8)	1155 (16)	815 (9)	1728 (6)	455 (52)	Mn (1)–As (2)–Mn (2)	103.2 (1)	Mn (1)–C (2)–O (2)	174.3 (11)		
C (9)	2620 (15)	554 (9)	2135 (5)	476 (54)	Mn (1)–As (1)–As (2)	65.0 (1)	Mn (2)–C (3)–O (3)	173.7 (13)		
C (10)	3533 (18)	-810 (10)	2867 (6)	675 (65)	Mn (2)–As (1)–As (2)	64.4 (1)	Mn (2)–C (4)–O (4)	174.7 (13)		
C (11)	-322 (19)	-1314 (9)	2430 (7)	624 (68)	As (1)–Mn (1)–As (2)	51.5 (1)				
C (12)	-1811 (14)	199 (9)	1383 (5)	556 (57)	As (1)–Mn (2)–As (2)	51.7 (1)				
C (13)	1071 (20)	1604 (10)	1260 (6)	697 (71)						
C (14)	4351 (15)	985 (10)	2185 (6)	666 (65)						
C (15)	1357 (15)	3058 (8)	5094 (5)	508 (54)						
C (16)	1796 (17)	2195 (9)	5367 (5)	591 (59)						
C (17)	3297 (18)	1932 (10)	5143 (6)	637 (63)						
C (18)	3783 (17)	2640 (10)	4731 (6)	622 (62)						
C (19)	2588 (21)	3326 (12)	4712 (7)	512 (72)						
C (20)	-99 (20)	3629 (11)	5244 (8)	950 (79)						
C (21)	900 (22)	1745 (12)	5847 (6)	1130 (83)						
C (22)	4310 (23)	1106 (10)	5342 (8)	1386 (92)						
C (23)	5386 (15)	2660 (12)	4460 (7)	1050 (80)						
C (24)	2688 (21)	4239 (9)	4397 (7)	920 (81)						

Bindungswinkel [grad]					
Mn (1)–As (1)–Mn (2)	104.5 (1)	Mn (1)–C (1)–O (1)	175.3 (10)		
Mn (1)–As (2)–Mn (2)	103.2 (1)	Mn (1)–C (2)–O (2)	174.3 (11)		
Mn (1)–As (1)–As (2)	65.0 (1)	Mn (2)–C (3)–O (3)	173.7 (13)		
Mn (2)–As (1)–As (2)	64.4 (1)	Mn (2)–C (4)–O (4)	174.7 (13)		

Beste Ebenen und Interplanarwinkel					
Ebene A	Mn (1)	As (1)	As (2)		
Ebene B	Mn (2)	As (1)	As (2)		
Ebene C	Mn (1)	C (1)	C (2)		
Ebene D	Mn (2)	C (3)	C (4)		
Ebene E	C (5)	C (6)	C (7)	C (8)	C (9)
Ebene F	C (15)	C (16)	C (17)	C (18)	C (19)

Interplanarwinkel [grad]					
B	C	D	E	F	
Ebene A	58.2	102.0	137.5	143.1	95.2
B		43.9	79.4	85.0	37.3
C			35.5	41.1	7.4
D				5.7	42.3
E					48.0

^a U_{equiv} ist definiert als ein Drittel der Spur der orthogonalisierten U -Matrix. – ^b Standardabweichungen ± 1.1 bis ± 1.7 pm.

Wenngleich das verfügbare Datenmaterial noch limitiert ist, so zeichnet sich bei As_2 -Komplexen als Trend eine Abhängigkeit des As–As-Abstandes von der Gerüstgeometrie und der Elektronenbilanz des As_2 -Liganden ab: Trägt die As_2 -Brücke vier Elektronen zur Gerüststruktur bei, so sind in Tetraeder-Molekülen A die As–As-Bindungen um 5–9 pm länger als bei der Butterfly-Struktur B. Der in Tab. 3 vorgenommene Datenvergleich^{29, 31d, 32, 33, 34b, 35–37} zeigt ferner, daß die Bindungslängen in te-

Tab. 3. As₂-Verbindungen mit As – As-Bindungen^{a)}

Verbindung	Komplextyp; Elektronenbilanz ^{b)}	dAs—As [pm]	Lit.
[2.4.6-(^t But) ₃ C ₆ H ₂] ₂ As=AsCH(SiMe ₃) ₂	-	222.4 (2)	29)
[2.4.6-(^t But) ₃ C ₆ H ₂] ₂ As=AsCH(SiMe ₃) ₂ Cr(CO) ₅	σ	224.6 (1)	35)
(C ₆ H ₅ As=AsC ₆ H ₅) [Cr(CO) ₅] ₃	2xσ, 1xπ	237.1 (-)	36)
(C ₆ F ₅ As=AsC ₆ F ₅) [Fe(CO) ₄]	π	238.8 (7)	37)
[(C ₆ H ₅) ₂ As=As(H)C ₆ H ₅](η ⁵ -C ₅ H ₅)Mn(CO) ₂) ₂	2xσ	246.0 (1)	31d)
(μ, η ² -As ₂)[(η ⁵ -C ₅ Me ₅)Mn(CO) ₂] ₂ (4)	2xπ; 4e (Butterfly)	222.5 (1)	diese Arbeit
(μ, η ² -As ₂) [W(CO) ₅] ₃ (9)	3xπ; 6e (sternförmig; D _{3h})	227.9 (4)	32)
(μ, η ² -As ₂) [(η ⁵ -C ₅ H ₅)Mo(CO) ₂] ₂	Tetrahedran; 4e	231.2 (3)	33)
(μ, η ² -As ₂) [Co ₂ (CO) ₅] ₂ (C ₆ H ₅) ₃	Tetrahedran; 4e	227.3 (3)	34b)

^{a)} Die Kovalenzradien für Arsen betragen nach Pauling 121 pm (Einfachbindung) und 111 pm (Doppelbindung)^{18b)}.

^{b)} Zahl der vom As₂-Brückenliganden den Komplexfragmenten bilanzmäßig beigesteuerten Bindungselektronen (Edelgasregel).

trahedranartig strukturierten As₂-Komplexen um 3 – 10 pm länger als in Diarsenen vom Typ RAs = AsR' (As – As-Doppelbindung) und um 10 – 15 pm kürzer als typische Einfachbindungen sind. Weiterhin ist erkennbar, daß die σ-Komplexierung von Diarsenen, R – As = As – R', eine nur geringfügige Aufweitung der Arsen-Arsen-Doppelbindungen nach sich zieht, während bei π-Komplexierung dieser Effekt stark ausgeprägt ist (ca. 15 pm) und die Bindungsordnung solcher Systeme ähnlich wie bei der analogen Olefin-Komplexierung in Richtung auf eine Einfachbindung erniedrigt. Für bekannte As₂-Komplexe gemessene Atomabstände lassen den vorsichtigen Schluß zu, daß im bisher strukturchemisch nicht charakterisierten und nur in der Gasphase frei existenzfähigen As₂-Molekül eine Bindungslänge von ca. 210 pm vorliegen sollte, woraus ein 3°-Kovalenzradius von 105 pm resultiert³⁸⁾. Diese Abstandsabstufung zwischen Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen bei As₂-Verbindungen würde den für die elementhomologen Stickstoff- und Phosphor-Systeme gefundenen Trend in erwarteter Weise fortsetzen^{18b)}.

Hatten die zu 224.7(1) pm ermittelten Mangan-Arsen-Abstände im μ-Arsiniden-Komplex **2** als untrügliches Indiz für Mehrfachbindungsanteile gegolten und die Bindungsvorstellung einer 3z,4e-Bindung gestützt (vgl. Abschnitt B), so sind die um durchschnittlich 31 pm längeren Mangan-Arsen-Bindungen im Butterfly-Molekül **4** in erster Näherung als Einfachbindungen zu klassifizieren (Tab. 2). Diese Betrachtungsweise erscheint gerechtfertigt, wenn man den Kovalenzradius von Mangan in vergleichbaren Verbindungen zu ca. 133 pm ansetzt^{19,20)} und damit einen Mn – As-Einfachbindungsabstand von ca. 254 pm voraussagt. Nach gängigen Bindungsvorstellungen wird die Fixierung des As₂-Fragments an die beiden voneinander unabhängigen Organometall-Fragmente in Analogie zur μ, η²-Komplexierung von Alkinen auch auf π-Akzeptor-Anteilen beruhen.

D. Feststoff-Thermolyse der Arsiniden-Komplexe

Der Aufbau des Diarsen-Komplexes **4** erfolgt im Zuge einer H_2 -Eliminierung aus der AsH-Vorstufe **2**. Eine quantitative Gasanalyse ergab, daß bei der Thermolyse von festem **2** bei $200^\circ C$ etwas mehr als das Doppelte der theoretisch zu erwartenden Wassermenge freigesetzt wird (vgl. Exp. Teil). Dieses Ergebnis ist nur so zu deuten, daß an der H_2 -Abspaltung auch Methylgruppen der beiden stöchiometrisch verbleibenden $(\eta^5-C_5Me_5)Mn(CO)_2$ -Fragmente beteiligt sind. Prozesse dieser Art sind bei C_5Me_5 -Komplexen bekannt³⁹. Auf Wasserstoff-Übertragungsreaktionen läßt auch das Produktspektrum der Thermolyse des Isopropylarsiniden-Komplexes **3b** schließen: Oberhalb des Zersetzungspunktes treten neben Kohlenmonoxid stets die Disproportionierungsprodukte Propen und Propan auf, wobei letzteres mengenmäßig stark dominiert. Da der Propan-Anteil mit steigender Temperatur zunimmt, liegt der Verdacht nahe, daß die AsC_3H_7 -Brücke von **3b** zunächst in einen (noch komplexierten) AsH-Baustein und Propen (C_3H_6) zerfällt und letzteres von Wasserstoff hydriert wird, der aus der Thermolyse des intermediär gebildeten Komplexes **2** stammt (s. o.); für diese Annahme spricht die völlig ausbleibende Propen-Bildung bei Ausführung der Thermolyse von **3b** in H_2 -Atmosphäre (vgl. Exp. Teil).

Schlußfolgerung

Nach den hier beschriebenen Reaktionen scheint die notorische Instabilität von metallorganischen AsH_3 -Komplexen kinetischer Natur zu sein und auf spontanen H_2 -Eliminierungsprozessen zu beruhen, welche die Metall-Arsen-Bindungen zunächst intakt lassen. Die im isolierbaren Derivat **2** vorliegende AsH-Brücke besitzt eine reaktive Wasserstoff-Funktion, die sowohl Carben-Insertionen als auch intermolekulare As-As-Verknüpfungen zuläßt. Die übersichtlichen Reaktivitätsmuster weisen das leicht zugängliche Monoarsan als leistungsfähige Vorstufe für Organometall-Komplexe aus, die AsH- oder substituentenfreie As_x -Gerüstbausteine enthalten. Die Synthesemöglichkeiten für solche Verbindungen sind damit um eine weitere, besonders bequeme und ausbeutestarke Methode erweitert worden, die sich sinngemäß auf die höheren elementhomologen Hydride anwenden lassen sollte.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung von seiten der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Hoehchst Aktiengesellschaft*, der *Degussa AG Hanau*, der *Herbert-Quandt-Stiftung* der *VARTA AG* sowie des *Fonds der Chemischen Industrie*. Hierfür danken wir an dieser Stelle herzlich.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter strengem Ausschluß von Luft- und Feuchtigkeit und unter Verwendung stickstoffgesättigter, absolut wasserfreier Lösungsmittel durchgeführt (Schlenkrohr-Technik). Monoarsan wurde durch Umsetzung einer alkalischen Lösung von Arsen(III)-oxid und Natriumboratan mit Schwefelsäure bei $-78^\circ C$ nach Lit.⁴⁰ generiert, über Phosphorpentoxid (Granusic A) getrocknet, in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle umkondensiert (Ölpumpenvakuum) und alsbald nach der Herstellung für die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen verwendet. Dabei wurde gasförmiges Monoarsan unter Normaldruck bei Raumtemperatur in die entsprechenden Reaktionslösungen eingeleitet. Wegen der *außergewöhnlichen Giftigkeit von Mono-*

arsan müssen seine Synthesen und die nachfolgenden Umsetzungen unbedingt in einem gut ziehenden Abzug durchgeführt werden, wobei die einschlägigen Sicherheitsvorschriften zu beachten sind⁴⁰⁾.

Analysenreine Proben der neuen Komplexverbindungen für Infrarot- und Kernresonanz-Messungen wurden entweder an einer Hochvakuum-Apparatur (Endvakuum ca. $5 \cdot 10^{-6}$ Torr) oder in einer Hochleistungs-Glovebox (Fa. Braun, Typ MB 200; O₂-Gehalt < 1 ppm) bereitet. Um jegliche durch Luftsauerstoff bedingte Zersetzung während der Messungen zu vermeiden, wurden die NMR-Proben in abgeschmolzenen Röhrchen spektroskopiert. – NMR: Bruker WH-270. – IR: Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrophotometer Modell 483-B. – EI-MS: Varian MAT CH 7. – FD-MS: Varian MAT 311-A. – Schmelz- und Zersetzungspunkte: In offenen Kapillaren, Apparatür Büchi SMP-20, nicht korrigiert.

Ausgangsverbindungen: ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₃⁴¹⁾, ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Mn(CO)₃²²⁾. Diazomethan⁴²⁾, 2-Diazopropan⁴³⁾ und 1,1,1-Trifluordiazoethan⁴⁴⁾ wurden in ca. 1 M Etherlösung hergestellt und gehandhabt. Photoreaktionen [Synthese der Edukte ($\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$)Mn(CO)₂(THF), R = H bzw. CH₃] wurden unter Verwendung eines Quecksilber-Hochdruckbrenners (TQ 150, Original Hanau Quarzlampengesellschaft mbH) ausgeführt; die Bestrahlungsapparatur ist in Lit.⁴⁵⁾ beschrieben; 1 und 5 wurden im 3–5-mmol-Maßstab hergestellt und in THF-Lösung weiterverarbeitet⁴⁶⁾.

Elementaranalysen: Mikrolabor der Universität Frankfurt (Institut für Organische Chemie, Prof. Dr. W. Ried) und Analytische Laboratorien, vorm. A. Bernhardt, 5270 Gummersbach/Elbach 1.

1. *μ -Arsiniden-bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] (2):* Eine Lösung von 3.6 mmol des Solvens-Komplexes 1 in 150 ml THF wird unter kräftigem magnetischem Rühren bei Raumtemp. einer Monoarsan-Atmosphäre ausgesetzt. Nach ca. 15 h hat die ursprünglich weinrote Lösung einen intensiven dunkelblauen Farbton angenommen und wird dann im Ölpumpenvak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird in 10 ml *n*-Hexan aufgenommen und so einer mit Kieselgel/*n*-Hexan beschickten Chromatographiesäule aufgegeben (Merck 7734, Akt. II–III, Säule 60 × 1.3 cm, –10°C). Mit *n*-Hexan/Toluol (5:1) eluiert man in einer gemeinsamen gelben Zone den Halbsandwich-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Mn(CO)₃ (Me = CH₃) sowie den neuen Monoarsan-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$)Mn(CO)₂AsH₃. Letzterer ist im Gemisch mit ersterem anhand der IR- und Massenspektren charakterisiert: ν_{AsH} 2140 cm⁻¹ [*n*-Hexan], EI-MS (70 eV): *m/e* = 324 (Molekül-Ion mit Fragmentierung); eine Reinisolierung gelang wegen ähnlicher Löslichkeitseigenschaften und Flüchtigkeiten bisher nicht.

Mit Toluol entwickelt sich die langgezogene intensivblaue Zone des μ -Arsiniden-Komplexes 2, der durch Umkristallisation aus *n*-Hexan bei –35°C in Form analysenreiner, schwarzer Kristalle isolierbar ist. Ausb. \geq 820 mg (\geq 80%). Schmp. 173°C. – IR (ν_{CO} , cm⁻¹): 1983 st, 1960 s, 1930 sst, 1908 st, 1884 s [*n*-Hexan]; 1978 st, 1960 Sch, 1923 sst, 1998 s [THF]; 1960 st, 1915 st, 1896 st [KBr]. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, 25°C): δ_{CH_3} 1.77 [s, 30H], δ_{AsH} 15.08 [s, 1H].

C₂₄H₃₁AsMn₂O₄ (568.3) Ber. C 50.72 H 5.50 As 13.18 Mn 19.33

Gef. C 50.90 H 5.52 As 13.19 Mn 19.48

Molmasse 568 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

Molmasse 571 (dampfdruckosmometrisch in Benzol)

2. *μ -(η^2 -Methylarsiniden)-bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] (3a):* Eine Lösung von 568 mg (1.0 mmol) 2 in 20 ml THF wird bei –78°C (Aceton/Trockeneis-Bad) unter Rühren mit einem Überschuß an Diazomethan (ca. 1 M Etherlösung) versetzt; die tiefblaue Lösungsfarbe schlägt dabei sofort nach Dunkelrot um. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. engt man die Lösung im Ölpumpenvak. zur Trockne ein und reinigt das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel 60 (Akt. II–III, Merck 7734; l = 90, \varnothing = 1.2 cm, –10°C). Wenig (η^5 -

$C_5Me_5Mn(CO)_3$ (Me = CH_3) wird dabei mit *n*-Hexan als gelbe Zone eluiert. Mit Toluol als Elutionsmittel entwickelt sich eine langgezogene rote Zone, deren Eluat im Ölpumpenvak. eingengt wird. Den verbleibenden mikrokristallinen Rückstand kristallisiert man aus *n*-Hexan bei $-35^\circ C$ um zu rotbraunen, luftempfindlichen Kristallen, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien gut löslich sind. Zers. $117^\circ C$. Ausb. 400 mg (70%). – IR (ν_{CO} , cm^{-1}): 1960 st, 1910 st, 1854 st [KBr]; 1972 st, 1920 sst, 1862 st [Toluol]; 1978 st, 1930 sst, 1908 Sch, 1864 st [*n*-Hexan]. – 1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): $\delta_{C_5(CH_3)_5}$ 1.75 und 1.80 [2 \times s, breit; 2 \times 15H], δ_{AsCH_3} nicht beobachtet.

$C_{25}H_{33}AsMn_2O_4$ (582.3) Ber. C 51.56 H 5.71 As 12.86 Mn 18.87
Gef. C 51.66 H 5.82 As 12.90 Mn 18.99
Molmasse 582 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

3. μ -(η^2 -Isopropylarsiniden)-bis(dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] (**3b**): Eine Lösung von 568 mg (1.0 mmol) **2** in 30 ml Ether wird bei $-78^\circ C$ (Aceton/Trockeneis-Bad) unter Rühren auf einmal mit überschüssigem 2-Diazopropan (Etherlösung) versetzt. Dabei schlägt die anfangs tiefblaue Lösungsfarbe sofort nach Rotbraun um. Man läßt auf Raumtemp. erwärmen und zieht dann alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. ab. Der feste Rückstand wird an einer Kieselgel-Säule chromatographiert (Kieselgel 60, Akt. II–III, Merck 7734; $l = 80$, $\varnothing = 1.2$ cm; $-10^\circ C$). Mit *n*-Hexan eluiert man zunächst wenig (η^5 - C_5Me_5)Mn(CO) $_3$ (Me = CH_3) als hellgelbe Zone. Das Produkt **3b** folgt mit Toluol in einer orangefarbenen Zone, die aufgefangen und im Ölpumpenvak. zur Trockne eingedampft wird. Der mikrokristalline Rückstand wird aus Ether bei $-35^\circ C$ umkristallisiert zu 480 mg (80%) orangefarbenen, glänzenden Blättchen (Zers. $130^\circ C$), die in *n*-Hexan mäßig, in Ether, THF und Dichlormethan sehr gut löslich sind. – IR (ν_{CO} , cm^{-1}): 1957 st, 1915 sst, 1895 m, 1855 st [KBr]; 1950 st, 1905 sst, 1895 Sch, 1850 st [Ether]. – 1H -NMR (270 MHz, CD_2Cl_2 , $25^\circ C$): δ_{Me} 1.54 [s, 3H], $\delta_{C_5Me_5}$ 1.77 [s, 15H], $\delta_{C_5Me_5}$ 1.85 [s, 15H]. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta_{C_5(CH_3)_5}$ 9.99 und 10.37, $\delta_{C(CH_3)_2}$ 31.69 und 32.75, $\delta_{C(CH_3)_2}$ 69.90, $\delta_{C_5(CH_3)_5}$ 91.47 und 96.23, δ_{CO} 226.26, 234.11, 235.33 und 236.38.

$C_{27}H_{37}AsMn_2O_4$ (610.4) Ber. C 53.13 H 6.11 As 12.27 Mn 18.00 O 10.49
Gef. C 53.04 H 5.95 As 12.18 Mn 17.95 O 10.88
Molmasse 610 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

4. μ -(η^2 -2,2,2-Trifluorethylarsiniden)-bis(dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] (**3c**) wurde analog **3a** und **3b** dargestellt. Braunrote Kristalle (aus *n*-Hexan), Schmp. $115^\circ C$. Ausb. 390 mg (60%). – IR (ν_{CO} , cm^{-1}): 1982 sst, 1938 Sch, 1925 st, 1890 st [Ether]; 1975 sst, 1920 Sch, 1917 st, 1878 st [Toluol]; 1962 st, 1905 sst, 1860 st [KBr]. – 1H -NMR (270 MHz, $CDCl_3$, $25^\circ C$): $\delta_{C_5Me_5}$ 1.68 [s, 15H], 1.76 [s, 15H]; $\delta_{CH_2CF_3}$ 2.97–3.10 [m, $^3J_{H,F} = 12.4$ Hz].

$C_{26}H_{32}AsF_3Mn_2O_4$ (650.3) Ber. C 48.02 H 4.95 As 11.52 Mn 16.89
Gef. C 48.21 H 5.00 As 11.76 Mn 16.75
Molmasse 650 (FD-Massenspektrum, Toluollösung)

5. μ , η^2 -Diarsen-bis(dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] (**4**): 796 mg (1.4 mmol) analysenreines **2** werden in einem kleinen Schlenkrohr ohne Lösungsmittel unter Ölpumpenvak. gesetzt und anschließend auf $120^\circ C$ erhitzt. Der blaue Feststoff hat sich nach ca. 60 min braun verfärbt. Man läßt das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. abkühlen und chromatographiert das Produkt an einer Kieselgel-Säule (Merck 7734, Akt. II–III, Säule 60×1.3 cm, $-5^\circ C$). Dabei wird mit *n*-Hexan/Toluol (1 : 1) eine kleine Menge unumgesetztes **2** eluiert (blaue Zone), nach dessen Entfernung man mit reinem Toluol die rotbraune Zone des μ -Diarsen-Komplexes **4** entwickelt. Ausb. 382 mg (85%). Schmp. $238^\circ C$ (Zers.). – IR (ν_{CO} , cm^{-1}): 1963 sst, 1920 Sch,

1910 st, 1880 Sch [KBr]; 1972 sst, 1918 st, 1890 Sch [Toluol]; 1972 sst, 1918 st [THF]. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δCH_3 1.54 [s].

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (642.2) Ber. C 44.88 H 4.70 As 23.33 Mn 17.10

Gef. C 44.61 H 4.68 As 23.46 Mn 17.05

Molmasse 616 (dampfdruckosmometrisch in Benzol)

Molmasse 642 (EI-Massenspektrum, Varian MAT CH 7, 70 eV)

6. μ, η^2 -Diarsen-tetrakis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] (**8**): Eine Lösung von 4.0 mmol des Solvens-Komplexes **5** in 150 ml THF wird unter intensivem magnetischem Rühren bei Raumtemp. einer Arsan-Atmosphäre ausgesetzt. Im verschlossenen Reaktionsgefäß (Schlenkrohr) nimmt die ursprünglich weinrote Lösung binnen 60 min eine intensiv violette Farbe an. Das Lösungsmittel wird nun im Ölpumpenvak. (Kühlfalle) abgezogen und der Rückstand nach Auflösen in 10 ml *n*-Hexan einer mit Kieselgel (Merck 7734, Akt. II – III; Säule 60×1.3 cm, –20 °C) beschickten Chromatographiersäule aufgegeben. Die Kühlung der Säule während der Chromatographie ist zur Vermeidung spontaner Produktzersetzung unbedingt erforderlich. Die Säule wird nun zunächst mit *n*-Hexan/Toluol (5:1) gespült, um Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan abzutrennen (gelbe Zone). Mit Toluol wird anschließend eine langgezogene violette Zone eluiert, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels durch Umkristallisation aus Dichlormethan/Ether der Diarsen-Komplex **8** in violetten Kristallen erhalten wird. Ausb. 683 mg (80%). Schmp. 218 °C (Zers.). – IR (νCO , cm^{-1}): 1960 st, 1910 sst, 1845 st [Toluol]; 1980 sst, 1935 st [THF]; 1970 st, 1930 sst, 1910 st [KBr]. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta\text{C}_5\text{H}_5$ 4.85 [s].

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{As}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ (854.1) Ber. C 39.37 H 2.36 As 17.54 Mn 25.73

Gef. C 39.63 H 2.26 As 17.76 Mn 25.55

Molmasse 852 (dampfdruckosmometrisch in Benzol)

Molmasse 854 (FD-Massenspektrum, Toluollösung;

Fadenheizung 12 mA)

Bei der FD-MS-Messung ist insbesondere bei geringerer Fadenheizung (10 mA) das Ion $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Mn}_2(\text{CO})_4\text{As}]^+$ mit dem Molekül-Ion bei $m/e = 427$ beobachtbar.

7. Thermolytischer Abbau der Komplexe **2** und **3a, b**

Kohlenwasserstoff-Analysen: Gaschromatograph Sigma 3B (Perkin-Elmer) mit Sigma 15-Datenstation; Säule Squalan, 100-m-Stahlkapillare, 0.25 mm I. D.; Temp. 49 °C, isotherm; Vordruck 290 kpa, N_2 ; Dauer 30 min; Detektor: FID, 65 ml H_2 , 450 ml O_2 , 175 °C; Injektortemp. 125 °C; Head-Space-Technik. – **CO-Analysen:** Gaschromatograph F 20H (Perkin-Elmer) mit Sigma 15-Datenstation; Säule Molekularsieb 5 Å, 2.5 m \times 1/8"; Temp. 75 °C; Trägergas Helium, 25 ml min^{-1} ; Dauer 7 min; Detektor: TCD, 80 °C; Injektortemp. 100 °C. – **H_2 -Analysen:** Gaschromatograph F 20H (Perkin-Elmer), Sigma 15-Datenstation; Säule Molekularsieb 5 Å, 2.5 m \times 1/8"; Temp. 50 °C; Trägergas Argon, 25 ml min^{-1} ; Dauer 4 min; Detektor: TCD, 80 °C; Injektortemp. 100 °C. – **Massenspektren:** Varian MAT CH5 und Varian MAT CH7. – **IR-Spektren:** Beckman Acculab und Perkin-Elmer 283-B.

Thermolyse von 2: Die Thermolyse wurde 1 h bei 200 °C in Head-Space-Gläschen (Perkin-Elmer) unter N_2 -Atmosphäre durchgeführt; Einwaage 62.4 mg (1.10 mmol) **2**. Die Vorbereitung der Probe erfolgte in einer Glove Box (Fa. M. Braun, MB 200; O_2 -Gehalt < 1 ppm). Als gasförmiges Thermolyseprodukt trat nur Wasserstoff auf; eine quantitative Bestimmung ergab 1.20 mmol (1.22 ml) H_2 (218% bzgl. **2**). Aus dem festen Thermolyseprodukt konnte gelbes (η^5 - C_5Me_5)Mn(CO)₃ absublimiert und IR- sowie massenspektroskopisch identifiziert werden. Der dann noch verbleibende Rückstand besteht aus **4** (Charakterisierung: IR und MS).

Die Thermolyse von 3a wurde in einem Head-Space-Gläschen i. Vak. 1 h bei 200 °C vorgenommen. Dabei bildete sich Methan nur spurenweise; andere Spaltfragmente waren gaschromatogra-

phisch nicht nachweisbar (100-m-Dünnschicht-Stahlkapillare, Squalan, I. D. 0.25 mm, 27°C isotherm, 30 min; Detektor: FID, 175°C; Injektortemp. 80°C; Trägergas N₂, 300 kpa).

Die Thermolyse von **3b** wurde 15 min in Head-Space-Gläschen i. Vak. bei 100, 140 und 180°C ausgeführt. Bei 100°C traten keine gaschromatographisch charakterisierbaren Kohlenwasserstoff-Fragmente auf, sondern nur ein unbekanntes Spaltprodukt mit einer Retentionszeit von 11.33 min; CO wurde nicht beobachtet. Bei 140°C bestand das gasförmige Produktgemisch aus 28.8% Propen, 52.9% Propan sowie der unbekannt Komponente (Retentionszeit 11.33 min); CO-Abspaltung war nachweisbar. Bei 180°C trat zu 87.5% Propan auf, neben 7.4% Propen und 3.9% der unbekannt Komponente; CO-Abspaltung war nachweisbar. In allen Fällen enthielt der Rückstand den Komplex **4** (Charakterisierung: MS und IR).

Thermolyse von festem **3b** bei 200°C unter H₂-Atmosphäre (1 at) ergibt nach 15 min folgendes Produktspektrum: 86.1% Propan, 0.4% Methan, 0.3% 2,3-Dimethylbutan, 3.2% 2,3-Dimethyl-2-buten, 0.3% Buten (Rest: unbekannt Spaltprodukte). Propen ist nicht nachweisbar.

Tab. 4. Kristallographische Daten des μ -Arsiniden-Komplexes **2** und μ, η^2 -Diarsen-Komplexes **4**

	2	4
Molekülformel	C ₂₄ H ₃₂ AsMn ₂ O ₆	C ₂₄ H ₃₂ As ₂ Mn ₂ O ₆
Molmasse	568.3 a.m.u.	642.2 a.m.u.
Farbe	schwarz	rot
Kristallgröße	0.1 mm x 0.3 mm x 0.5 mm	0.2 mm x 0.2 mm x 0.4 mm
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	F2dd-C _{2v} ¹⁹ ; Z = 8	P2 ₁ /n
Dichte $\rho_{\text{röntg}}$	1.44 Mg · m ⁻³	1.65 Mg · m ⁻³
Gitterkonstanten	a 804.8(2) pm b 1559.7(3) pm c 4167.0(8) pm	818.9(2) pm 1495.1(3) pm 2132.1(4) pm β 98.60(2)°
Zellvolumen	5230 · 10 ⁶ pm ³	2581 · 10 ⁶ pm ³
Lin. Absorptionskoeff.	μ 22.05 cm ⁻¹	35.06 cm ⁻¹
Opt. Kristalldicke $\underline{L}_{\text{opt}}$	0.09 cm	0.06 cm
Messbereich (Mo-K α -Strahlung)	3° ≤ 2 θ ≤ 60°	3° ≤ 2 θ ≤ 60°
Diffraktometer	Syntex P3	Syntex P3
Reflexzahl (unabhängige)	1182	2097 mit I > 2.5 σ (I)
$\underline{R}_{\text{aniso}}$	0.039	0.0550
\underline{R}_w	0.034	0.0475

8. Röntgenstrukturanalyse des Komplexes 2: Ein Kristall der Größe 0.1 × 0.3 × 0.5 mm wurde in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt. Zur Ermittlung der vorläufigen Gitterkonstanten wurden Weißberg-Aufnahmen der nullten und ersten Zone hergestellt. Die genauen Gitterkonstanten wurden über eine Gittermatrix bestimmt, die aus den Einstellwinkeln von 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen berechnet wurde. Die Zentrierung wie auch die Intensitätsmessung (Θ -2 Θ -Abtastung; 3° ≤ 2 Θ ≤ 60°) erfolgte auf dem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Syntex R3 (monochromatisierte Mo-K α -Strahlung: 71.069 pm). Es wurden nur

Reflexe mit der Intensitätsbedingung $I > 2.5\sigma(I)$ für die Rechnung herangezogen und mit Gewichtsfaktoren $w = 1/\sigma^2(F)$ versehen. Es wurden LP-Korrekturen und eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen. Scan-Breite: $\Delta\Theta = (1.10 + 0.35 \tan \Theta)$, Scan-Geschwindigkeit $0.4 - 4.0^\circ \text{ min}^{-1}$. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Fdd2-C_{2v}^{19}$ mit $Z = 8$. Die Lage des Arsen-Atoms wurde bei $x, y, z = 0$ fixiert, die Lagen der Mangan-Atome wurden der Patterson-Synthese entnommen, die der restlichen Nichtwasserstoffatome der Differenz-Fourier-Synthese. Das Arsen-Wasserstoffatom wurde mit einem As-H-Abstand von 152 pm fixiert, was den R -Wert um 0.06% verbesserte, die restlichen Wasserstoffe wurden mit dem Programm H-FIX⁴⁷⁾ festgelegt. Sie wurden in einem Zyklus mit gemeinsamem isotropem U -Wert ($U = B/8\pi^2$) verfeinert. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL⁴⁷⁾. Die Atomfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography⁴⁸⁾ entnommen. Die isotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome ergab $R = 0.092$, die anisotrope Verfeinerung ergab $R = 0.039$ und $R_w = 0.034$ [$R_w = \Sigma |F_o - F_c| \sqrt{w} / \Sigma F_o \sqrt{w}$; $w = 1/\sigma^2(F)$]. Der „Goodness of fit“-Wert beträgt 2.328.

9. Röntgenstrukturanalysen des Komplexes 4: Geeignete Einkristalle wurden in üblicher Weise auf einem Goniometerkopf befestigt. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 Reflexen. Die Intensitätsmessung erfolgte durch Θ - 2Θ -Abtastung (Syntex P3, monochromatisierte Mo-K_α -Strahlung, 3-Wert-Messung, $3^\circ \leq 2\Theta \leq 60^\circ$). Nur die Reflexe mit einer Intensität $I > 2.5\sigma(I)$ wurden für die Rechnungen herangezogen und mit Gewichtsfaktoren $w = 1/\sigma^2(F)$ versehen. Es wurden LP-Korrekturen und eine empirische Absorptionskorrektur durchgeführt (Ψ -scans von 6 Reflexen). Scan-Breite: $\Delta\Theta = (1.10 + 0.35 \tan \Theta)$, Scan-Geschwindigkeit $0.4 - 4.0^\circ \text{ min}^{-1}$. Die Lageparameter der Arsen- und Mangan-Atome wurden den 3d-Patterson-Synthesen entnommen, jene der C- und O-Atome wurden durch 3d-Fourier- bzw. Differenz-Fourier-Rechnungen bestimmt. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Programm H-FIX⁴⁷⁾ festgelegt. Sie wurden in einem Zyklus mit gemeinsamem U -Wert verfeinert ($U = B/8\pi^2$). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Alle Rechnungen basieren auf dem Programm SHELXTL⁴⁷⁾. Die Atomfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography⁴⁸⁾ entnommen. Definition der R_w -Faktoren: $R_w = \Sigma |F_o - F_c| \sqrt{w} / \Sigma F_o \sqrt{w}$ mit $w = 1/\sigma^2(F)$. Weitere kristallographische Daten finden sich in Tab. 4.

1) XI. Mittel.: W. A. Herrmann, B. Koumbouris, Th. Zahn und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **96**, 802 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 812 (1984).

2) Neuere Übersichtsartikel und Monographien: ^{2a)} F. A. Cotton und M. H. Chisholm, *Chem. Eng. News*, **28**, 6, 1982, S. 40–54. – ^{2b)} Reactivity of Metal–Metal Bonds (M. H. Chisholm, Hrsg.), ACS Symposium Series, Bd. 155, American Chemical Society, Washington, D. C. 1981. – ^{2c)} Inorganic Chemistry Towards the 21st Century (M. H. Chisholm, Hrsg.), ACS Symposium Series, Bd. 211, American Chemical Society, Washington, D. C. 1983.

3) Vgl. W. A. Herrmann, in: Organometallic Compounds: Synthesis, Structure, and Theory (B. L. Shapiro, Hrsg.), Bd. 1, S. 383 ff., Texas/USA 1983, und die dort zitierte Literatur.

4) Neuere Beispiele: ^{4a)} J. Schiemann, P. Hübener und E. Weiss, *Angew. Chem.* **95**, 1021 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 980 (1983). – ^{4b)} L. Y. Goh, T. W. Hambley und G. B. Robertson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1458. – ^{4c)} W. A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* **265**, C1 (1984). – ^{4d)} W. A. Herrmann, J. Rohrmann, M. L. Ziegler und Th. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **273**, 221 (1984).

5) ^{5a)} W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, Ch. Hecht, E. Voss und R. Serrano, *Angew. Chem.* **95**, 1019 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 979 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1543. – ^{5b)} J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano und W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **118**, 340 (1985).

6) ^{6a)} M. Herberhold, D. Reiner und D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **95**, 46 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 59 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 10. – ^{6b)} W. A. Herrmann, Ch. Hecht, M. L. Ziegler und B. Balbach, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 686.

- 7) ^{7a)} E. O. Fischer, W. Bathelt, M. Herberhold und J. Müller, *Angew. Chem.* **80**, 625 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 634 (1968). – ^{7b)} E. O. Fischer, W. Bathelt und J. Müller, *Chem. Ber.* **103**, 1815 (1970).
- 8) ^{8a)} E. O. Fischer, E. Louis und R. J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **80**, 122 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 136 (1968). – ^{8b)} E. O. Fischer, E. Louis und J. Müller, *Chem. Ber.* **102**, 2457 (1969). – ^{8c)} E. O. Fischer und W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **105**, 286 (1972). – ^{8d)} E. O. Fischer, E. Louis, W. Bathelt, E. Moser und J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **14**, P9 (1968). – ^{8e)} E. O. Fischer, E. Louis und W. Bathelt, *J. Organomet. Chem.* **20**, 147 (1969). – ^{8f)} E. Moser und E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **15**, 157 (1968). – ^{8g)} E. O. Fischer, E. Louis und C. G. Kreiter, *Angew. Chem.* **81**, 397 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 377 (1969). – ^{8h)} G. Huttner und S. Schelle, *J. Organomet. Chem.* **19**, P29 (1969). – ⁸ⁱ⁾ E. O. Fischer und E. Louis, *J. Organomet. Chem.* **18**, P26 (1969).
- 9) ^{9a)} F. Klanberg und E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3296 (1968). – ^{9b)} J. H. Sabherwal und A. B. Burg, *Chem. Commun.* **1969**, 853; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **5**, 259 (1969). – ^{9c)} I. M. Campbell und F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **81**, 120 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 140 (1969).
- 10) B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **235**, 43 (1982).
- 11) ^{11a)} G. Huttner und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 454 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 433 (1975). – ^{11b)} G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* **87**, 455 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 434 (1975).
- 12) J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.* **114**, 727 (1981).
- 13) J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.* **114**, 1407 (1981).
- 14) J. v. Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.* **114**, 1392 (1981).
- 15) G. Huttner, B. Sigwarth, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **115**, 2035 (1982).
- 16) G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **87**, 714 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 705 (1975).
- 17) G. Huttner, G. Mohn und A. Frank, *Angew. Chem.* **88**, 719 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 682 (1976).
- 18) ^{18a)} A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 236 (Tab. 7.4), Clarendon Press, Oxford 1975. – ^{18b)} L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 19) Pauling gibt als metallischen Einfachbindungsradius für Mangan den Wert 117.6 pm an (Lit. ^{18b)}, S. 245); nach der in Lit. ²⁰⁾ (*Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363) geführten Diskussion ist der kovalente 1°-Radius von Mangan in niederwertigen Verbindungen sicher größer und im Bereich um 130–133 pm angesiedelt. Unter der Voraussetzung, daß die Komplexe $(\mu_2\text{-Te})\{[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3]\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ und $(\mu_2\text{-Te})\{[\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5]\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2$ ($d(\text{Mn}-\text{Te})$ 248.5 bzw. 245.9(2) pm) $\text{Te}=\text{Mn}$ -Doppelbindungen aufweisen ^{6a, b)}, läßt sich für Mangan ein kovalenter Zweifachbindungsradius von ca. 120 pm angeben (2°-Radius von Te: 127 pm ^{18b)}). Die bisher einzige Verbindung mit Mn–Mn-Dreifachbindung ist $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})_2$ ²¹⁾; der hier kristallographisch zu 217.0(1) pm ermittelte Metall-Metall-Abstand ²²⁾ würde für Mangan zu einem 3°-Kovalenzradius von ca. 109 pm führen, was trotz der durch die dreifache CO-Verbrückung zu befürchtenden Unsicherheit trendmäßig vernünftiger erscheint. Gleichzeitig sei jedoch auf die breite, größtenteils durch Ligandeffekte bedingte Variation von Mn–Mn-Einfachbindungs-längen hingewiesen ²³⁾.
- 20) W. A. Herrmann, R. Serrano, K. Blechschmitt, H. Pfisterer und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95**, 331 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 314 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363.
- 21) W. A. Herrmann, R. Serrano und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **246**, C57 (1983).
- 22) I. Bernal, J. D. Korp, W. A. Herrmann und R. Serrano, *Chem. Ber.* **117**, 434 (1984).
- 23) ^{23a)} I. Bernal, M. Creswick und W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch., Teil B* **34**, 1345 (1979). – ^{23b)} M. Creswick, I. Bernal, B. Reiter und W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **21**, 645 (1982).
- 24) N. M. Kostić und R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **233**, 337 (1982).
- 25) J. v. Seyerl und G. Huttner, *Angew. Chem.* **90**, 912 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 843 (1978).
- 26) U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **260**, 281 (1984), und die dort zitierte Literatur.
- 27) J. v. Seyerl und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **193**, 207 (1980).
- 28) Bindende Metall-Metall-Abstände in Organomangan-Verbindungen sind stets kürzer als ca. 320 pm, vgl. Lit. ^{23a)}.

- 29) A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman und M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5506 (1983).
- 30) ^{30a)} H. C. Nelson, *J. Chem. Educ.* **54**, 718 (1977). – ^{30b)} A. S. Levinson, *J. Chem. Educ.* **54**, 718 (1977).
- 31) Beispiele für As – As-Einfachbindungen: ^{31a)} L. K. Maxwell, S. B. Hendricks und V. M. Moseley, *J. Chem. Phys.* **3**, 699 (1935). – ^{31b)} J. H. Burns und J. Waser, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 859 (1957). – ^{31c)} K. Hedberg, E. W. Hughes und J. Waser, *Acta Crystallogr.* **14**, 369 (1961). – ^{31d)} G. Huttner, H.-G. Schmid und H. Lorenz, *Chem. Ber.* **109**, 3471 (1976). – ^{31e)} A. L. Rheingold und P. Sullivan, *Organometallics* **2**, 327 (1983).
- 32) B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **226**, C 5 (1982).
- 33) P. Sullivan und A. L. Rheingold, *Organometallics* **1**, 1547 (1982).
- 34) ^{34a)} A. S. Foust, M. S. Foster und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5633 (1969). – ^{34b)} A. S. Foust, C. F. Campana, J. D. Sinclair und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **18**, 3047 (1979).
- 35) A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman und M. Pakulski, *Angew. Chem.* **95**, 1019 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 978 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1493.
- 36) G. Huttner, H.-G. Schmid, A. Frank und O. Orama, *Angew. Chem.* **88**, 255 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 234 (1976).
- 37) P. S. Elmes, P. Leverett und B. O. West, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 747.
- 38) Im gasförmigen Tetraarsen betragen die As – As-Abstände 244 pm, im kristallinen grauen Arsen 250 pm. Der Einfachbindungs-Kovalenzradius von Arsen ist zu 121 pm allgemein akzeptiert, der Doppelbindungsradius zu 111 pm (Lit.^{18b)}, S. 217).
- 39) A. Schäfer, Diplomarbeit, Univ. Frankfurt 1983.
- 40) R. Steudel und P. W. Schenk, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 1. Band, S. 520f. (Arbeitsvorschrift III.), Enke-Verlag, Stuttgart 1975.
- 41) W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 3. Band, S. 1866f. (Arbeitsvorschrift I.), Enke-Verlag, Stuttgart 1982.
- 42) Th. I. DeBoer und H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **73**, 229 (1954); *Org. Synth., Coll. Vol. IV*, 943 (1963).
- 43) A. C. Day und M. C. Whiting, *Org. Synth.* **50**, 27 (1970).
- 44) H. Gilman und R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1458 (1943).
- 45) Lit.⁴¹⁾, S. 1805.
- 46) Vgl. E. O. Fischer und M. Herberhold, Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienylmangan-tricarbononyl, in: W. Schneider, G. Anderegg, R. Gut: *Essays in Coordination Chemistry, Exper. Suppl. IX*, S. 259 – 305, Birkhäuser Verlag, Basel 1964.
- 47) G. M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Revision 1980, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen.
- 48) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974.