

Übergangsmetallstabilisierte As^I- und Sb^I-Chelate

A. Strube, G. Huttner* und L. Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Mai 1990)

Abstract

The dimetallaarsacumuleniumion $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+$, **2**, ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) obtained from the arsinidene compound $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1a**, reacts with dipy to give the cationic arsenic(I) chelate compound $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}[\text{dipy}]^+$, which has been isolated and structurally characterized as its CF_3SO_3^- salt, **3a**. *ortho*-Phenanthroline as the chelate ligand gives the corresponding *o*-phen chelate, isolated as its triflate **3b**.

In contrast to the arsinidene compound $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1a**, which has first to be transformed into the cumulenic system $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+$, **2**, in order to synthesize **3a**, **3b**, the "inidene" compounds $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Cr}(\text{CO})_5$, **1b**, and $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sb}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1c**, undergo a spontaneous reaction with dipy to form the salts $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{Xdipy}^+[\text{L}_n\text{M}]_2\text{XCl}_2^-$ ($\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{X} = \text{As}$: **3c**; $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$, $\text{X} = \text{Sb}$: **3d**). X-ray analyses of **3c**, **3d** reveal the tetrahedral coordination around the main group centers X(I) in the cationic as well as in the anionic constituents of **3a** ($\text{X} = \text{As}$) and **3d** ($\text{X} = \text{Sb}$).

Comparison of the structures known for chelate compounds of the type $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{dipy}^+$ ($\text{X} = \text{As}$, Sb , Bi) shows a systematic trend in the relative importance of X–N- vs. X–M-bonding for these species.

Zusammenfassung

Das Dimetallaarsacumulenium-Ion $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+$, **2**, ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) das sich aus $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1a**, erhalten läßt, reagiert mit dipy zum kationischen As^I-Chelatkomplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}[\text{dipy}]^+$, der als CF_3SO_3^- -Salz **3a** isoliert und strukturell charakterisiert wurde. *Ortho*-Phenanthrolin als Chelatligand führt zum entsprechenden *o*-phen-Chelat, das als Triflat **3b** isoliert wurde.

Im Gegensatz zum Arsinidenkomplex $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1a**, der zunächst in das Cumulenium-System **2** übergeführt werden muß, um **3a**, **3b** darzustellen, unterliegen die "Iniden"-Komplexe $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Cr}(\text{CO})_5$, **1b**, und $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sb}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1c**, einer spontanen Reaktion mit dipy unter Bildung der Salze $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{Xdipy}^+[\text{L}_n\text{M}]_2\text{XCl}_2^-$ ($\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$, $\text{X} = \text{As}$: **3c**; $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$, $\text{X} = \text{Sb}$: **3d**). Röntgenstrukturanalysen von **3c**, **3d** belegen die tetraedrische Koordination der Hauptgruppenzentren X(I) in den kationischen sowohl als auch in den anionischen Bestandteilen von **3c** ($\text{X} = \text{As}$) und **3d** ($\text{X} = \text{Sb}$).

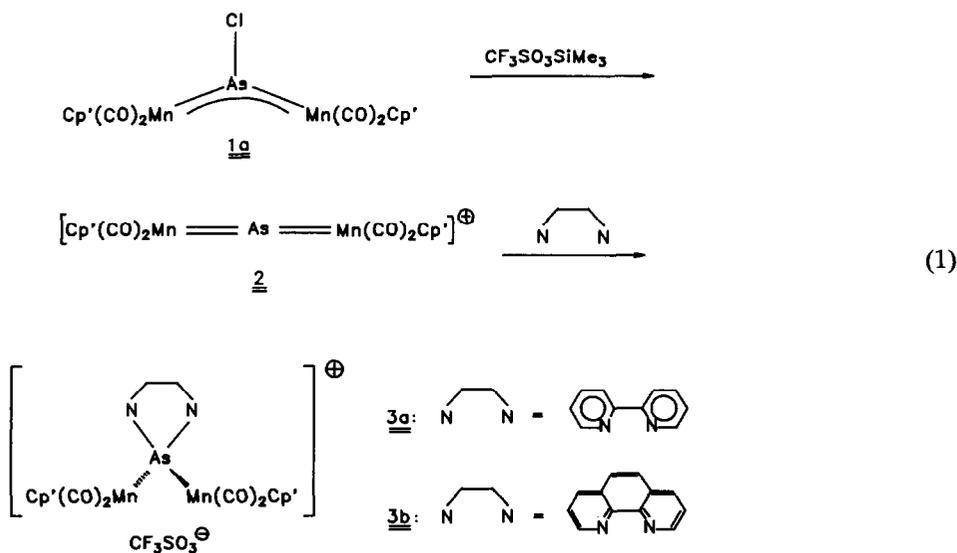
Ein Vergleich der Strukturen, die für Chelatkomplexe des Typs $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{Xdipy}^+$ ($\text{X} = \text{As}$, Sb , Bi) bekannt sind, zeigt einen systematischen Gang für die relative Bedeutung der X–N- im Vergleich zu den X–M-Bindungen für diese Komplexe.

Der Chlorarsinidenkomplex $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1a**, läßt sich mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in das Dimetallaarsacumulenum-Ion des Kations von **2a** umwandeln [1] (Gl. 1).

Dimetallaarsacumulenum-Ionen sind elektrophile Substanzen, welche mit Nucleophilen zu Arsinidenkomplexen zurückreagieren [2]. Mit neutralen zweizähligen 4-Elektronen-Liganden reagieren sie zu kationischen Chelatkomplexen vom Typ A (**3a**, **3b**, Gl.1) (Fig. 1). In den Bindungsverhältnissen entsprechen die kationischen Addukte A den schon länger bekannten neutralen Chelatkomplexen B, die aus Halogen-"Iniden"-Komplexen und einwertigen zweizähligen Chelatliganden einfach zugänglich sind [3]. Bei A wie bei B enthalten die als Komplexliganden auftretenden Chelatringe das Element der 5. Hauptgruppe jeweils in der formalen Oxidationsstufe +I.

Die rotbraunen Verbindungen **3a**, **3b** lassen sich durch Umkristallisieren analysenrein erhalten. Der Molekülbau wurde am Beispiel von **3a** durch Strukturanalyse bestimmt [4*] (Fig. 2, Tab. 1). Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle enthält zwei Ionenpaare **3a**; die Strukturen der beiden kristallographisch unabhängigen komplexen Kationen stimmen auch in den feineren Details gut überein (Tab. 1).

Die Koordination des Arsens ist wie in den elektronisch entsprechenden neutralen Chelatkomplexen [3b] idealisiert tetraedrisch. Weitere Strukturcharakteristika werden weiter unten im Zusammenhang diskutiert.



* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

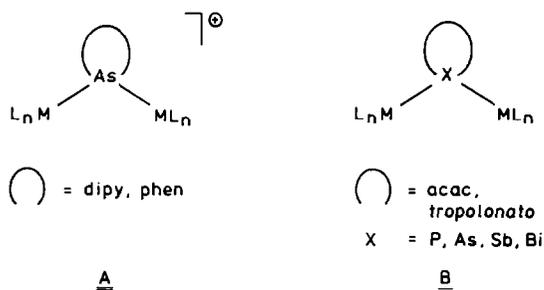


Fig. 1.

Für das Phenanthrolinderivat **3b** kann auf der Basis der spektroskopischen Daten (Tab. 2) eine zum Bau von **3a** äquivalente Gerüstgeometrie angenommen werden.

Während die Salze **3a**, **3b** an sich sehr beständige Verbindungen sind, ist die direkte Bildung der chelatisierten Kationen, wie sie in **3a**, **3b** vorliegen, aus **1a** und den Chelatliganden nicht möglich: Chelatligand und Arsinidenkomplex liegen in Lösung ihrer Gemische unverändert nebeneinander vor. Die primäre Bildung des

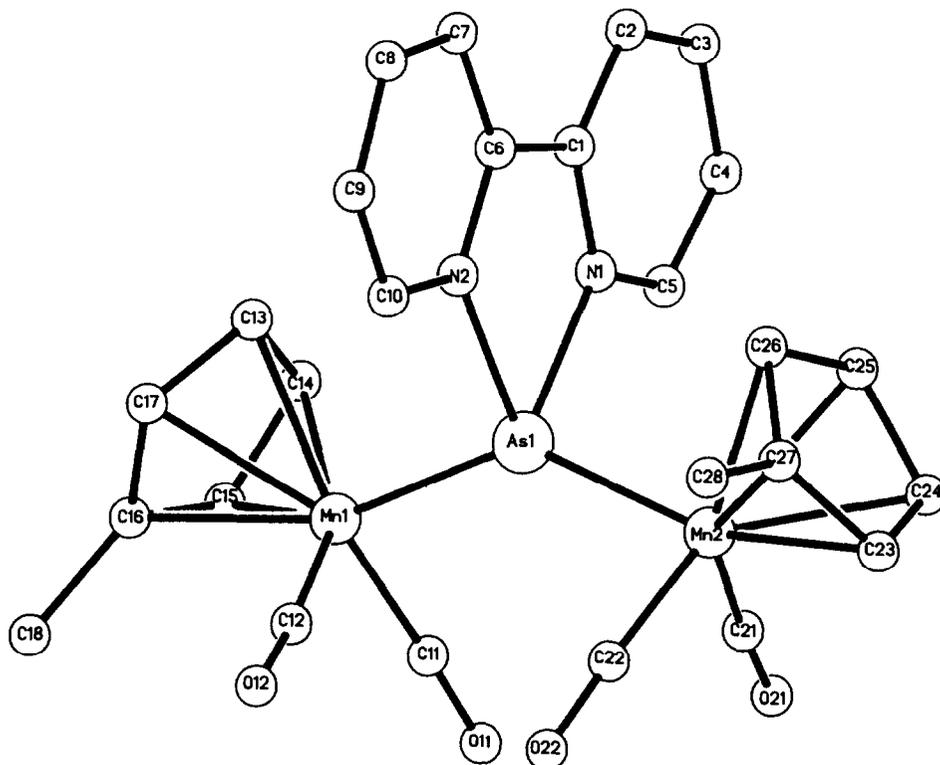
Fig. 2. Struktur des Kations von **3a**.

Tabelle 1

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) im Kation von **3a**^a

As(1)–Mn(1):	225.0(2)	As(1)–Mn(2):	227.2(2)
As(2)–Mn(3):	225.5(3)	As(2)–Mn(4):	227.3(2)
As(1)–N(1):	207.4(12)	As(1)–N(2):	210.5(10)
As(2)–N(3):	206.3(13)	As(2)–N(4):	209.9(11)
Mn–CO: Mn(1)–C(11):	179.9(18)	Mn(1)–C(12):	176.4(19)
Mn–CO: Mn(2)–C(21):	177.1(16)	Mn(2)–C(22):	175.0(18)
Mn–CO: Mn(3)–C(31):	180.0(18)	Mn(3)–C(32):	177.9(17)
Mn–CO: Mn(4)–C(41):	174.8(17)	Mn(4)–C(42):	179.0(15)
Mn(1)–Z(1):	177.6	Mn(2)–Z(2):	178.0
Mn(3)–Z(3):	178.6	Mn(4)–Z(4):	177.8
Mn(1)–As(1)–Mn(2):	137.6(1)	Mn(1)–As(1)–N(2):	105.8(3)
Mn(3)–As(2)–Mn(4):	138.1(1)	Mn(3)–As(2)–N(4):	106.8(3)
N(1)–As(1)–N(2):	76.2(5)	Mn(2)–As(1)–N(1):	104.8(3)
N(3)–As(2)–N(4):	75.7(5)	Mn(4)–As(2)–N(3):	105.3(3)
Mn(1)–As(1)–N(1):	108.3(3)	Mn(2)–As(1)–N(2):	107.1(3)
Mn(3)–As(2)–N(3):	107.5(3)	Mn(4)–As(2)–N(4):	106.0(3)
Z(1)–Mn(1)–Mn(2)–Z(2):	19.6	N(2)–C(6)–C(1)–N(1):	0.2
Z(3)–Mn(3)–Mn(4)–Z(4):	–22.3	N(4)–C(56)–C(55)–N(3):	–1.6

Abweichungen von der besten Ebene (pm):

Ebene Mn(1), As(1), Mn(2); Abw.: N(1): –128, N(2): 130

Ebene Mn(3), As(2), Mn(4); Abw.: N(3): –127, N(4): 129

^a Im Kristall liegen zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten vor; die Daten für die zweite Einheit (As(2), Mn(3), Mn(4), N(3), N(4)) sind jeweils blockweise unter den Daten für die in Fig.2 dargestellte Einheit zum Vergleich aufgeführt; Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

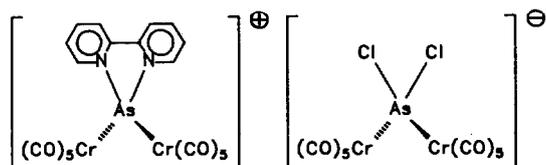
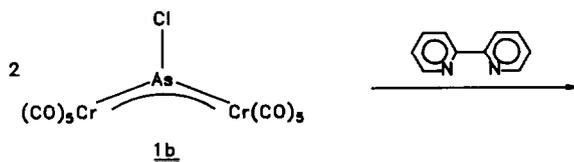
Cumulenium-Ion-Komplexes **2** ist für die Bildung von **3a**, **3b** notwendige Voraussetzung.

Im Gegensatz dazu reagiert der Arsinidenkomplex $(\text{CO})_5\text{Cr} \equiv \text{As}(\text{Cl}) \equiv \text{Cr}(\text{CO})_5$, **1b**, mit Dipyridin bereits ohne weitere Aktivierung zum Salz **3c** (Gl.2).

Tabelle 2

IR- und UV/VIS-Daten von **1a–1c**, **2**, **3a–3d** (CH_2Cl_2)

IR	UV/VIS
$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	λ (nm) (ϵ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$])
1a 1994(s) 1951(vs) 1928(s) 1912(sh)	336 (4500) 512 (11000)
1b 2098(w) 2051(s) 1995(vs) 1964(sh)	397 (4840) 586 (16300)
1c 1980(m) 1941(vs) 1918(s) 1898(sh)	404 (3900) 591(8200)
2 2037(s) 2006(vs) 1983(s) 1951(sh)	304 (9600,sh) 380 (13200)
	423 (6600,sh)
3a 1976(s) 1959(s) 1940(vs) 1901(vs)	302 (15500) 423 (4300)
	495 (7000)
3b 1980(s) 1962(s) 1937(vs) 1902(vs)	319 (9000,sh) 354 (5600,sh)
	432 (4900) 498 (9300)
3c 2083(m) 2067(w) 2057(s) 2047(m) 2042(sh)	
2001(m) 1988(sh) 1970(vs) 1949(vs) 1916(s)	443 (8000)
3d 1977(m) 1954(sh) 1935(vs) 1903(s) 1862(s)	431 (9300)
	495 (8700)

3c

(2)

In ihrer elektronischen Struktur sind Kation und Anion von **3c** miteinander vergleichbar: in beiden Verbindungen erhält das Arsen durch Wechselwirkung mit einer Lewis-Base ($=\text{N}-$ im Kation, $|\text{Cl}|^-$ im Anion) zwei Elektronen mehr als ihm in Arsinidenkomplexen zur Verfügung stehen. Die Bildung von Basenaddukten aus "Iniden"-Komplexen ist eine vielfach dokumentierte Reaktionsweise dieser Verbindungen [5]. Das Anion von **3c** wurde entsprechend schon früher durch Chloridaddition an **1b** erhalten und auch strukturanalytisch charakterisiert [6].

Die Strukturanalyse von **3c** (Tab. 3a, b, Figs. 3a, b) belegt die idealisiert tetraedrische Koordination der As-Atome in den beiden im weiteren Sinne isoelektronischen Komponenten der Verbindung.

Durch den sterischen Zwang im Chelatliganden des Kations von **3c** beträgt der N-As-N-Winkel nur 78.0° (Tab. 3a), während der elektronisch entsprechende

Tabelle 3a

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) im Kation von **3c**

As(1)-Cr(1): 239.5(2)	As(1)-Cr(2): 238.4(2)
As(1)-N(1): 202.6(7)	As(1)-N(2): 202.9(7)
Cr-CO: Cr(1)-C(11): 191.5(13)	Cr(2)-C(21): 188.3(11)
Cr-CO: Cr(1)-C(12): 186.4(11)	Cr(2)-C(22): 189.5(12)
Cr-CO: Cr(1)-C(13): 188.4(10)	Cr(2)-C(23): 189.1(13)
Cr-CO: Cr(1)-C(14): 193.6(14)	Cr(2)-C(24): 191.2(12)
Cr-CO: Cr(1)-C(15): 183.2(14)	Cr(2)-C(25): 191.4(12)
Cr(1)-As(1)-Cr(2): 133.9(1)	N(1)-As(1)-N(2): 78.0(3)
Cr(1)-As(1)-N(1): 110.7(2)	Cr(1)-As(1)-N(2): 105.3(2)
Cr(2)-As(1)-N(1): 105.7(2)	Cr(2)-As(1)-N(2): 109.1(2)

N(1)-C(10)-C(5)-N(2): -5.3

Abweichung von der besten Ebene

Cr(1), As(1), Cr(2) [pm]: N(1): -122, N(2): 132

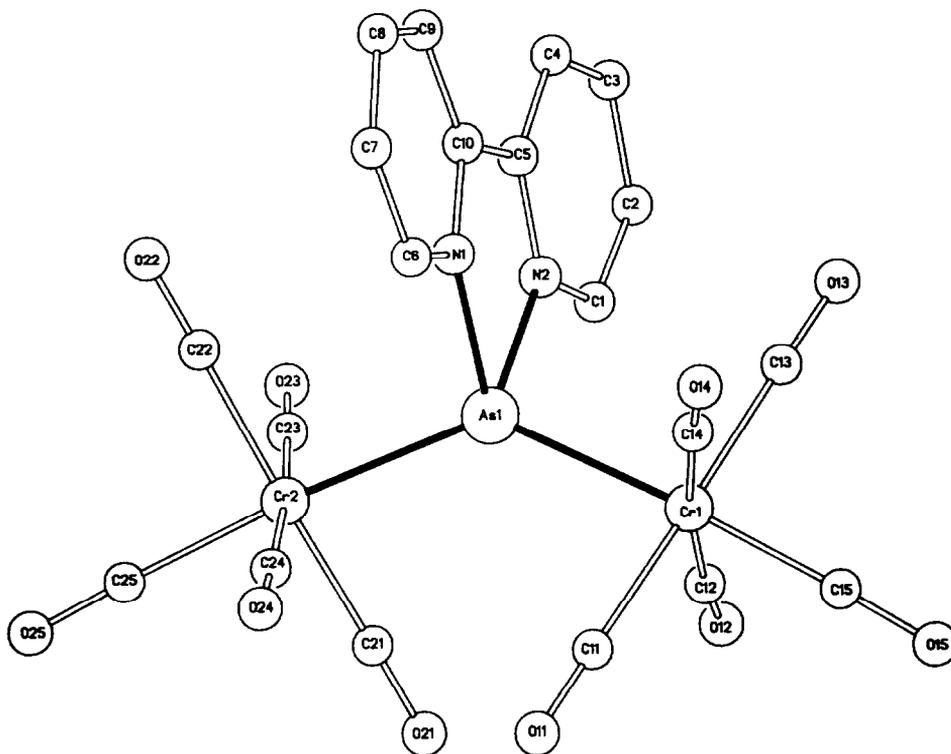
Tabelle 3b

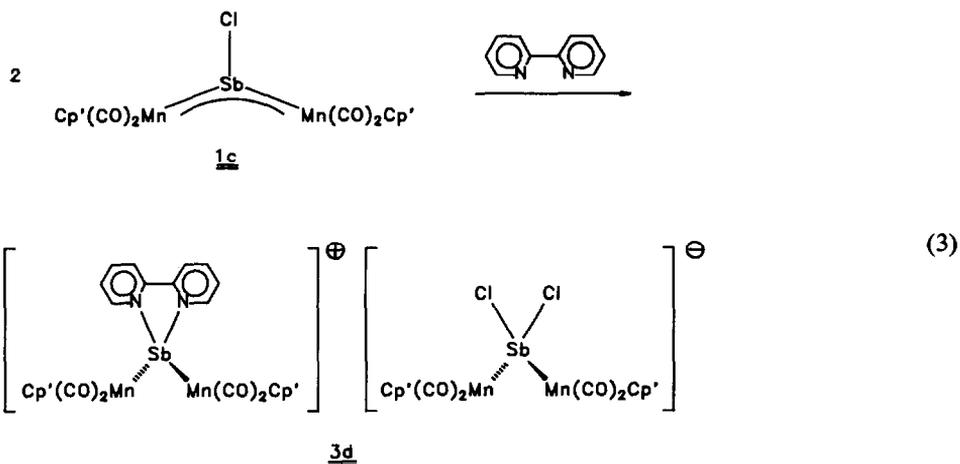
Abstände (pm) und Winkel (°) im Anion von **3c**

As(2)–Cr(3): 242.1(2)	As(2)–Cr(4): 244.7(2)
As(2)–Cl(1): 228.1(3)	As(2)–Cl(2): 225.2(3)
Cr–CO: Cr(3)–C(31): 187.5(11)	Cr(4)–C(41): 188.5(10)
Cr–CO: Cr(3)–C(32): 188.7(11)	Cr(4)–C(42): 190.5(11)
Cr–CO: Cr(3)–C(33): 189.6(12)	Cr(4)–C(43): 185.4(12)
Cr–CO: Cr(3)–C(34): 188.6(12)	Cr(4)–C(44): 181.3(12)
Cr–CO: Cr(3)–C(35): 187.3(12)	Cr(4)–C(45): 187.4(11)
Cr(3)–As(2)–Cr(4): 131.1(1)	Cl(1)–As(2)–Cl(2): 92.6(1)
Cr(3)–As(2)–Cl(1): 104.8(1)	Cr(3)–As(2)–Cl(2): 107.2(1)
Cr(4)–As(2)–Cl(1): 106.5(1)	Cr(4)–As(2)–Cl(2): 107.9(1)

Cl–As–Cl-Winkel im Anion von **3c** 92.6° beträgt (Tab. 3b). Auf den Cr–As–Cr-Winkel hat diese geometrische Veränderung nur wenig Einfluß; er beträgt im Anion von **3c** 131.1° (Tab. 3b) und ist im Kation mit 133.9° (Tab. 3a) nur geringfügig größer. In beiden Ionen stehen dabei die Cr(CO)₅-Einheiten auf Lücke.

In ähnlicher Weise wie **1b** reagiert der Chlorstibinidenkomplex Cp'(CO)₂-Mn≡Sb(Cl)≡Mn(CO)₂Cp', **1c**, mit Dipyridin direkt zum Salz **3d** (Gl.3).

Fig. 3a. Struktur des Kations von **3c**.



Beim Zusammengeben der Komponenten in CH_2Cl_2 entsteht aus violetterm **1c** sofort die rotbraune Lösung von **3d**. Fügt man zu einer Lösung von **1c** in n-Pentan Dipyridin zu, so fällt **3d** als ockerfarbenes, sehr feinkörniges Pulver aus. Kristalle von **3d** lassen sich durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /n-Pentan erhalten. Setzt man als metallorganische Komponente das Cp*-analoge $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbCl}$ des Cp'-Komplexes **1c** ein, so beobachtet man mit Dipyridin keine Reaktion. Beide Komponenten liegen unverändert nebeneinander in Lösung vor.

Setzt man solchen CH_2Cl_2 -Lösungen TIPF_6 zu, so beobachtet man einen Umschlag der Farbe von violett nach rotbraun; das IR-Spektrum der Lösung

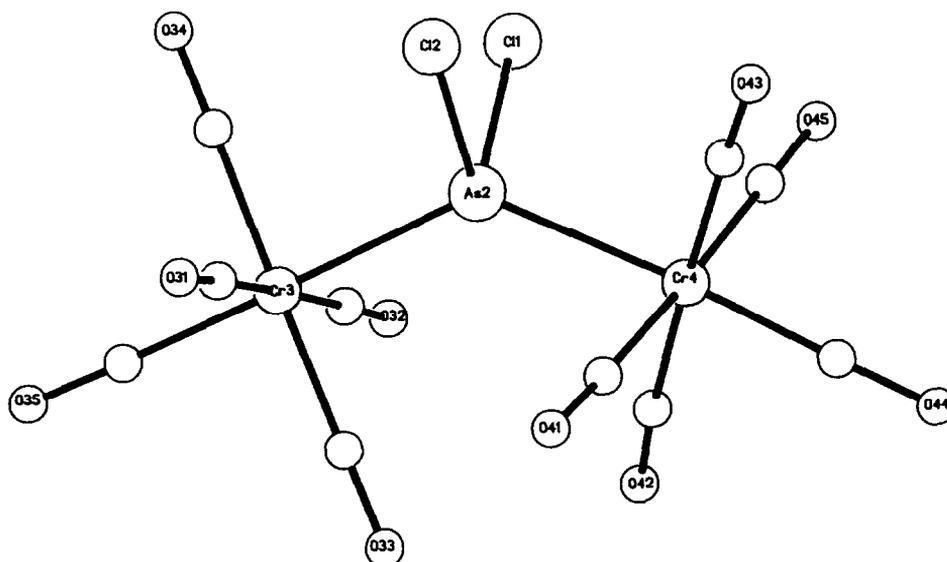


Fig. 3b. Struktur des Anions von **3c**.

($\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 1954(sh), 1941(m), 1919(vs), 1884(s)) deutet auf die Bildung eines zum Kation von **3d** analogen Komplexes hin. Wandelt man den Chlorstibinidenkomplex $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbCl}$ zunächst mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ in das Cumulenium-Ion $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Sb}^+$ um [7] und fügt dann Dipyridin zu, so zeigt das IR-Spektrum der CH_2Cl_2 -Lösung ($\nu(\text{CO})$ (cm^{-1}): 1955(w), 1939(m), 1919(vs), 1882(s)) die Bildung der gleichen Verbindung an, wie sie bei der Aktivierung mit TIPF_6 entsteht. Versuche, die Verbindungen kristallin und analysenrein zu erhalten, hatten bisher keinen Erfolg.

Die Strukturanalyse von **3d** zeigt, daß das Antimon in beiden ionischen Komponenten idealisiert tetraedrisch koordiniert ist. Der Cl–Sb–Cl-Winkel (93.4° , Tab. 4b) und der Mn–Sb–Mn-Winkel im Anion von **3d** (134.4° , Tab. 4b) entsprechen gut den vergleichbaren Winkeln am Arsen im Anion von **3c** (Tab. 3b).

Dipyridin-Addukte an Dimetallaheterocumulenium-Ionen sind für die Hetero-Elemente As, Sb und Bi [8] (Fig. 5) aus der 5. Hauptgruppe strukturell und spektroskopisch charakterisiert.

Im Vergleich der Strukturen (Fig. 5) fällt zunächst auf, daß die Mn–X–Mn-Winkel in der Reihenfolge X = As, Sb, Bi systematisch zunehmen. In der gleichen Reihenfolge nimmt der Unterschied in den Abständen $d(\text{X–Mn})$, $d(\text{X–N})$ systematisch ab (Fig. 5). Für X = Bi sind Bi–N- und Bi–Mn-Bindungen bereits praktisch gleichlang. Der beobachtete Gang der geometrischen Parameter deutet an,

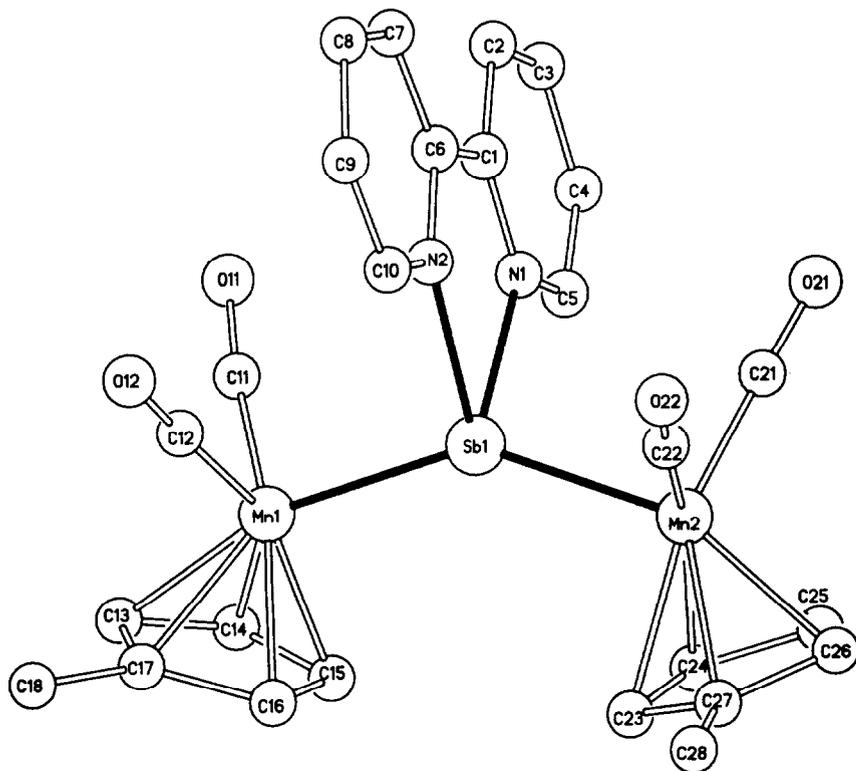


Fig. 4a. Struktur des Kations von **3d**.

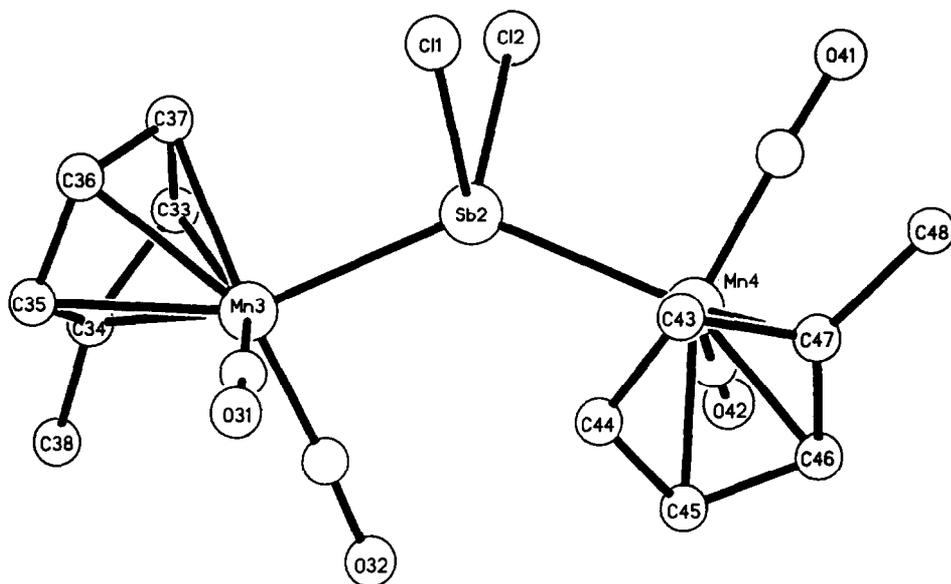


Fig. 4b. Struktur des Anions von 3d.

daß die Wechselwirkungen zwischen dem Dipyridin-Liganden und dem Cumulenium-Ion innerhalb der Gruppe mit zunehmender Kernladung von X systematisch schwächer wird.

Je schwächer die Wechselwirkung ist, desto näher ist die Anordnung Mn–X–Mn der für die Cumulenium-Ionen charakteristischen linearen Struktur. Bei der Bi-Verbindung beträgt die Abweichung von der linearen Anordnung nurmehr 27° (Fig. 5).

Mit dieser Beobachtung korrelieren die ¹H-NMR-Spektren der Dipyridin-Liganden (Tab. 5).

Tabelle 4a

Abstände (pm) und Winkel (°) im Kation von 3d^a

Sb(1)–Mn(1): 244.0(2)	Sb(1)–Mn(2): 242.7(2)
Sb(1)–N(1): 226.6(7)	Sb(1)–N(2): 226.9(7)
Mn–CO: Mn(1)–C(11): 178.0(14)	Mn(2)–C(21): 177.3(11)
Mn–CO: Mn(1)–C(12): 174.9(13)	Mn(2)–C(22): 178.6(11)
Mn(1)–Z(1): 170.4	Mn(2)–Z(2): 176.9
Mn(1)–Sb(1)–Mn(2): 145.2(1)	N(1)–Sb(1)–N(2): 72.0(3)
Mn(1)–Sb(1)–N(1): 100.4(2)	Mn(1)–Sb(1)–N(2): 103.6(2)
Mn(2)–Sb(1)–N(1): 104.8(2)	Mn(2)–Sb(1)–N(2): 106.7(2)
Z(1)–Mn(1)–Mn(2)–Z(2): 2.3	N(2)–C(6)–C(1)–N(1): 0.5

Abweichung von der besten Ebene

Mn(1), Sb(1), Mn(2) [pm]: N(1): 154, N(2): –110

^a Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

Tabelle 4b

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) im Anion von **3d**^a

Sb(2)–Mn(3):	244.2(2)	Sb(2)–Mn(4):	244.3(2)
Sb(2)–Cl(1):	248.6(3)	Sb(2)–Cl(2):	246.9(2)
Mn–CO: Mn(3)–C(31):	176.0(12)	Mn(4)–C(41):	176.3(10)
Mn–CO: Mn(3)–C(32):	177.3(11)	Mn(4)–C(42):	176.6(12)
Mn(3)–Z(3):	177.4	Mn(4)–Z(4):	176.3
Mn(3)–Sb(2)–Mn(4):	134.4(1)	Cl(1)–Sb(2)–Cl(2):	93.4(1)
Mn(3)–Sb(2)–Cl(1):	104.6(1)	Mn(3)–Sb(2)–Cl(2):	106.9(1)
Mn(4)–Sb(2)–Cl(1):	104.5(1)	Mn(4)–Sb(2)–Cl(2):	105.6(1)
Z(3)–Mn(3)–Mn(4)–Z(4): 153.8			

^a Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

Tabelle 5

Vergleichende Übersicht über die ¹H-NMR-Daten der dipy-Liganden^a in **3a**, **3c**, **3d** und [Cp'(CO)₂Mn]₂Bi[dipy]⁺

dipy, unkomplexiert ^b	[Cp'(CO) ₂ Mn] ₂ - Bi[dipy] ⁺ ^c [8]	[Cp'(CO) ₂ Mn] ₂ - Sb[dipy] ⁺ ^b (Kation v. 3d)	[Cp'(CO) ₂ Mn] ₂ - As[dipy] ⁺ ^b (Kation v. 3a)	[(CO) ₅ Cr] ₂ - As[dipy] ⁺ ^b (Kation v. 3c)
7.37(C5 u. C5')	8.01	8.22	8.37	8.67
7.88(C4 u. C4')	8.56	8.73	8.81	9.07
8.50(C3 u. C3')	8.80	9.07	9.20	9.52
8.67(C6 u. C6')	9.12	9.22	9.32	9.69

^a Signale der Cp'-Liganden s. Exp. Teil. ^b Aceton-d₆. ^c CD₂Cl₂.

Die Abweichung der Signallage von den für freies Dipyridin charakteristischen Werten erfolgt für alle Komplexe nach tieferem Feld. Die Tieffeldverschiebung ist für das Bi-Derivat am kleinsten; am größten ist sie für das von einem [(CO)₅Cr=As=Cr(CO)₅]⁺-Arsacumulenium-Ion abgeleitete Derivat des Kations von **3c**. Nach den Ergebnissen der Strukturanalyse findet man hier auch die kürzesten As–N-Abstände (Tab. 3a).

Aufschlußreich ist hier der Vergleich der Daten der Kationen von **3a** und **3c**. Der Cr(CO)₅-Rest (**3c**) ist ein schlechterer Donor als der Cp'(CO)₂Mn-Rest (**3a**). Das Elektronendefizit am Arsen wird daher in dem Cumulenium-Ion [(CO)₅Cr=As=Cr(CO)₅]⁺, das **3c** zugrunde liegt, größer sein als im in Substanz isolierten Cumulenium-Ion [Cp'(CO)₂Mn=As=Mn(CO)₂Cp']⁺, welches **3a** zugrunde liegt. Das unterschiedliche Elektronendefizit der Cumulene wird durch entsprechend un-

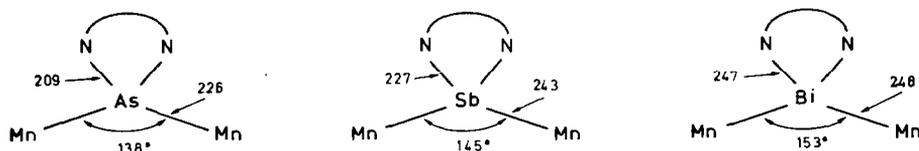


Fig. 5.

terschiedlich starke Wechselwirkungen mit dem Dipyridin-Donorliganden ausgeglichen.

Analoge Beobachtungen macht man für die Cumulene der 4. Hauptgruppe [9].

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden und Geräte

Sämtliche Arbeiten wurden unter Argon als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G, CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, EI: Elektronenstoß-Ionisation, FD: Felddesorptions-Ionisation. UV/VIS-Spektren; Perkin-Elmer Lambda 9. NMR-Spektren: Bruker AC 200. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

3a, 3b: 83 mg **2** (0.14 mmol) und 22 mg 2,2'-Dipyridin (0.14 mmol) oder 25 mg 1,10-Phenanthrolin (0.14 mmol) werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und 2 h bei 20 °C gerührt; die braune Farbe der Lösung hellt sich dabei geringfügig auf. Anschließend wird über Glaswolle abfiltriert und dem Filtrat 1 ml Et₂O zugesetzt. Bei -30 °C kristallisieren aus dieser Lösung **3a** bzw. **3b** als rotbraune Kristalle. Ausbeuten: **3a**: 55 mg (52% bzgl. **2**), **3b**: 63 mg (57% bzgl. **2**). Elementaranalysen **3a**: Gef.: C, 42.62; H, 2.86; N, 3.59; S, 3.94. C₂₇H₂₂AsF₃Mn₂N₂O₇S ber.: C, 42.65; H, 2.92; N, 3.68; S, 4.22%. **3b**: Gef.: C, 44.56; H, 3.00; N, 3.47; S, 4.09. C₂₉H₂₂AsF₃Mn₂N₂O₇S ber.: C, 44.40; H, 2.83; N, 3.57; S, 4.09%. Schmelzpunkte: **3a**: 153 °C (Zersetzung), **3b**: 112 °C (Zersetzung). ¹H-NMR, 20 °C, Aceton-*d*₆, δ (ppm): **3a**: Cp' 1.74 (S,6H) 4.34 (M,4H) 4.41 (M,4H), dipy s. Tab. 5; **3b**: 1.73 (S,6H) 4.36 (M,4H) 4.43 (M,4H), phen 8.61–8.68 (M,4H) 9.38 (M,2H) 9.69 (M,2H). FD-MS (pos. Ionen): **3a**: M⁺ (611, 100%), **3b**: M⁺ (635, 100%).

3c: 115 mg **1b** (0.23 mmol) und 36 mg 2,2'-Dipyridin (0.23 mmol) werden bei 20 °C mit 20 ml n-Pentan/Et₂O 1:1 versetzt. Die blaue Lösung entfärbt sich, gleichzeitig bildet sich ein orangefarbener, pulveriger Niederschlag. Nach 3 h Rühren wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Niederschlag wird zweimal mit je 20 ml n-Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Orangerote Einkristalle von **3c** erhält man durch Überschichten einer CH₂Cl₂-Lösung von **3c** mit Et₂O bei -30 °C. Ausbeute: 37 mg (28% bzgl. **1b**). Elementaranalyse: Gef.: C, 31.50; H, 1.20; Cl, 5.86; N, 2.68. C₃₀H₈As₂Cl₂Cr₄N₂O₂₀ ber.: C, 31.46; H, 0.70; Cl, 6.19; N 2.45% Schmelzpunkt: 128 °C (Zersetzung). ¹H-NMR, 20 °C, Aceton-*d*₆, δ (ppm): dipy s. Tab. 5. FD-MS (pos. Ionen): M⁺ (615, 100%).

3d: 330 mg **1c** (0.61 mmol) und 96 mg 2,2'-Dipyridin (0.61 mmol) werden gemischt und bei 20 °C mit 50 ml Et₂O versetzt. Es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, gleichzeitig entfärbt sich die tiefviolette Lösung. Nach 3 h Rühren wird die überstehende Lösung abdekantiert, das zurückbleibende orangefarbene Pulver, **3d**, wird 3mal mit je 20 ml n-Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Rotbraune Einkristalle von **3d** erhält man durch Überschichten einer konzentrierten THF-Lösung von **3d** mit n-Pentan bei 20 °C. Ausbeute: 340 mg (91% bzgl. **1c**). Elementaranalyse: Gef.: C, 40.91; H, 2.95; Cl, 5.33; N, 2.46; C₂₄H₃₆Cl₂Mn₄N₂O₈Sb₂ ber.: C, 40.98; H, 2.95; Cl, 5.76; N, 2.28% Schmelzpunkt: 140 °C (Zersetzung zu **1c**). ¹H-NMR, 20 °C, *d*₆-Aceton, δ (ppm): Cp' 1.85 (br,12H) 4.51 (M,8H) 4.65 (M,8H), dipy s. Tab. 5. FD-MS (pos. Ionen) M⁺ (659, 100%).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause danken wir für die Mühe bei der Durchführung der Elementaranalysen. Frau S. Fiedler und Herrn St. Pitter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar. Frau M. Scholz und Frau C. Emmerich danken wir für die Hilfe bei der Anfertigung des Manuskripts.

Literatur

- 1 A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1586; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1529.
- 2 A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 281.
- 3 (a) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B*, 40 (1985) 500; (b) J. von Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1407; (c) A. Lombard, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 303; (d) S.G. Davies, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, in Vorbereitung.
- 4 Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL-PLUS (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftliche technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54577, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}[\text{dipy}]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$, **3a**: Triklin, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{AsF}_3\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$, Molmasse 760, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $a = 1208.6(5)$, $b = 1443.5(7)$, $c = 1769.5(8)$ pm, $\alpha = 91.81(4)$, $\beta = 89.56(4)$, $\gamma = 109.05(3)^\circ$, $V = 2961(2) \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $T = 293$ K, θ -Bereich $2 < 2\theta < 44^\circ$, scan-Geschwindigkeit, ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.3 < \dot{\omega} < 29.3$, 7301 beobachtete Reflexe, 5202 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 302 verfeinerte Parameter, $R_1 = 8.5\%$, $R_2 = 7.4\%$.
 $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{As}[\text{dipy}]^+[(\text{CO})_5\text{Cr}]_2\text{AsCl}_2^-$, **3c**: Monoklin, $\text{C}_{30}\text{H}_8\text{As}_2\text{Cl}_2\text{Cr}_4\text{N}_2\text{O}_{20}$, Molmasse 1145, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/c$ (14), $a = 967.6(3)$, $b = 2934.0(12)$, $c = 1485.4(5)$ pm, $\beta = 96.83(3)^\circ$, $V = 4186(3) \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $T = 293$ K, θ -Bereich $2 < 2\theta < 50^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.3 < \dot{\omega} < 29.3$, 7426 beobachtete Reflexe, 4453 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 317 verfeinerte Parameter, $R_1 = 6.6\%$, $R_2 = 5.3\%$.
 $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Sb}[\text{dipy}]^+[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbCl}_2^-$, **3d**: Monoklin, $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{Mn}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{Sb}_2$, Molmasse 1231, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/c$ (14), $a = 1598.3(6)$, $b = 1384.8(5)$, $c = 2086.7(4)$ pm, $\beta = 105.03(2)^\circ$, $V = 4462(2) \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $T = 293$ K, θ -Bereich $2 < 2\theta < 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$, 7031 beobachtete Reflexe, 5482 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 472 verfeinerte Parameter, $R_1 = 5.2\%$, $R_2 = 4.8\%$.
- 5 (a) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; (b) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- 6 J. von Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 727.
- 7 A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 267.
- 8 S.G. Davies, G. Huttner und S.E. Garner, unveröffentlicht.
- 9 F. Ettl, G. Huttner und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 299.