

Ein neuer Zugang zu Arsinidenkomplexen aus Dimetallaarsacumulenum-Ionen

A. Strube, G. Huttner ^{*}, L. Zsolnai und W. Imhof

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

(Eingegangen den 7. Mai 1990)

Abstract

The dimetallaarsacumulenumion $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+$, **2**, which is easily obtained by halide abstraction from the arsinidene complex $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1a**, reacts with nucleophiles X^- to give the arsinidene species $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{X})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1c–1f** (**1c**: $\text{X} = \text{I}$, **1d**: $\text{X} = \text{NCO}$, **1e**: $\text{X} = \text{NCS}$, **1f**: $\text{X} = \text{N}_3$); with BH_4^- as the nucleophile the parent compound $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{H})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1b**, is obtained.

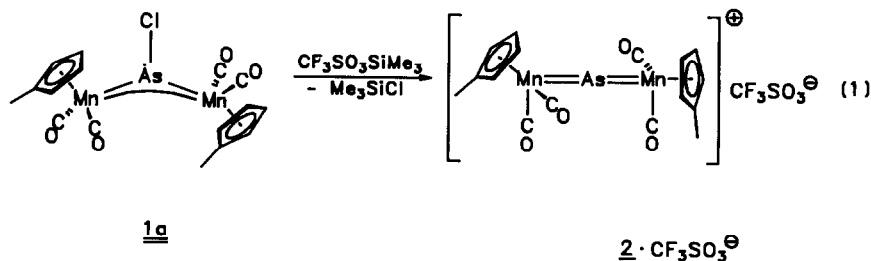
The new arsinidene compounds **1b–1f** are characterized by the standard analytic and spectroscopic techniques; in addition X-ray analyses are reported for **1b**, **1c** and **1e**.

Zusammenfassung

Das Dimetallaarsacumulenum-Ion $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^+$, **2**, das leicht durch Halogenidabstraktion aus dem Arsinidenkomplex $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1a**, zugänglich ist, reagiert mit Nucleophilen X^- unter Bildung der Arsinidenkomplexe $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{X})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1c–1f** (**1c**: $\text{X} = \text{I}$, **1d**: $\text{X} = \text{NCO}$, **1e**: $\text{X} = \text{NCS}$, **1f**: $\text{X} = \text{N}_3$); mit BH_4^- als Nucleophil wird die Stammverbindung $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{H})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1b**, erhalten.

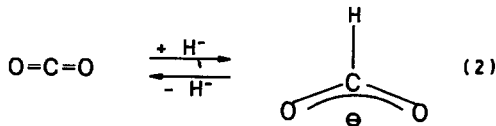
Die neuen Arsinidenkomplexe **1b–1f** sind durch die analytischen und spektroskopischen Standardtechniken charakterisiert; zusätzlich werden Strukturanalysen für **1b**, **1c** und **1e** beschrieben.

Der Arsinidenkomplex $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$, **1a**, [**1**] ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) reagiert mit halogenidabstrahierenden Reagentien zum Dimetallaarsacumulenum-Ion **2** [**2**] (Gl.1).

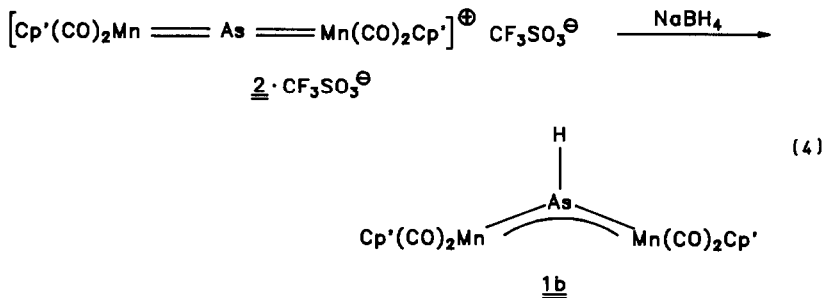
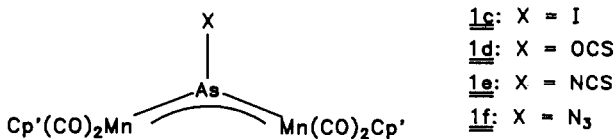
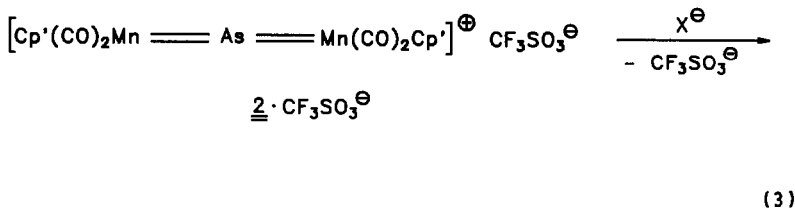


Da das Cumulenium-Ion **2** seinerseits mit Nucleophilen X^- zu Arsinidenkomplexen **1** zurückreagiert, eröffnet sich so ein präparativer Zugang zu neuen Arsinidenkomplexen $Cp'(CO)_2Mn \equiv As(X) \equiv Mn(CO)_2Cp'$, **1b–1f**.

Die Wechselbeziehung zwischen Arsinidenkomplexen $L_nM \equiv As(X) \equiv ML_n$, **1**, und Cumulenium-Ionen $L_nM = As = ML_n^+$, **2**, ($ML_n = 16$ -Elektronenkomplexfragment) entspricht der Beziehung zwischen dem 3-Zentren- 4π -System des Formiat-Ions $O \equiv C(H) \equiv O^-$ und dem Cumulensystem des Kohlendioxids $O=C=O$ (Gl.2): die Verbindungen **1** sind mit ihrem 3-Zentren- 4π -System [3,4] isolobale Äquivalente [5] zu Formiat-Ionen; ebenso entspricht **2** als Cumulenium-Ion auch in seiner Reaktivität den gut untersuchten Cumulenen aus der organischen Chemie.



Wir berichten hier über die Umsetzung von $2 \cdot CF_3SO_3^-$ mit anionischen Nucleophilen, die zu den Arsinidenkomplexen **1b–1f** führt (Gl.3 und 4).



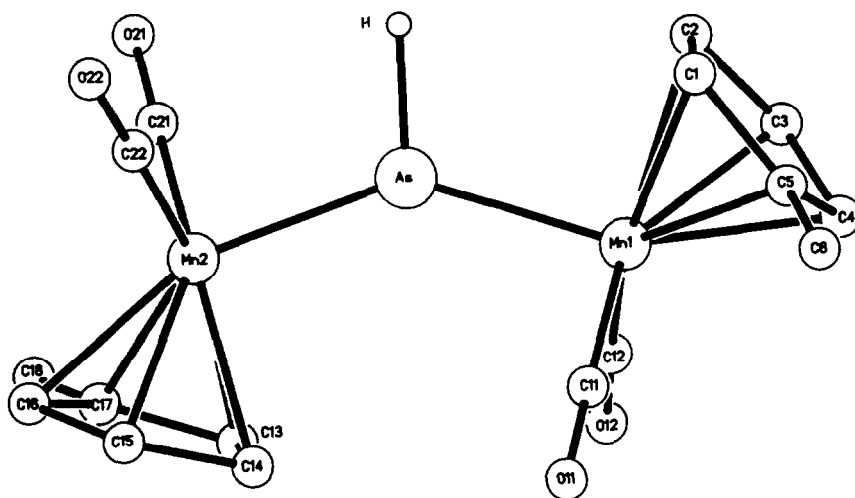


Fig. 1. Struktur von **1b**.

Das Cumulenium-Ion **2**, das aus **1a** leicht zugänglich ist [2], reagiert mit Halogeniden und Pseudohalogeniden zu den entsprechend substituierten Arsinidenkomplexen **1c–1f** (Gl.3).

Mit Boranat als Nukleophil entsteht aus **2** die Stammverbindung **1b**.

Die Analogverbindung zu **1b** mit $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$) anstelle von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ ist bekannt [6].

Die Struktur von **1b** [7*] (Fig.1, Tab.1) entspricht in ihren Charakteristika derjenigen anderer Arsinidenkomplexe [4].

Die Lage des As-ständigen Wasserstoffatoms konnte aus den Beugungsdaten nur mit geringer Zuverlässigkeit ermittelt werden (As–H: 140(10) pm, Mn–As–H: 92 bzw. 126°); für die abschließende Verfeinerung wurde dieses Wasserstoffatom daher in einer idealisierten Position festgehalten (As–H: 150 pm, Mn–As–H: 108,9°). Die Rotationsstellung der beiden $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente um die As–Mn-Bindung entspricht wie für "Iniden"-Komplexe erwartet [4] einer Stellung in der die "besseren" Donororbitale [10] der $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente in das 3-Zentren-4 π -System $\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}$ einbezogen sind (Fig.1, Tab.1).

IR- und ^1H -NMR-Spektren (Tab.2) belegen, daß im Gegensatz zu der im Festkörper eingefrorenen Rotationsstellung in Lösung ein Konformerengleichgewicht vorliegt [4]. Die Einstellung dieses Gleichgewichts ist auf der NMR-Zeitskala rasch, sodaß für die Protonen der Cp' -Liganden nur ein gemittelttes Signalmuster beobachtet wird; im IR-Spektrum belegt das Auftreten von fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden die rasche Einstellung des Rotamerengleichgewichts. Im ^1H -NMR-Spektrum tritt das Resonanzsignal für den As-ständigen Wasserstoff bei 15.23 ppm auf (Tab.2). Die chemische Verschiebung entspricht damit derjenigen, die für die zu **1b** analoge

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

Tabelle 1

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von **1b**, **1c**, **1e**^a. (In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle)

[Cp'(CO) ₂ Mn] ₂ AsX	1b (X = H)	1c (X = I) ^b	1e (X = NCS)
As–X	150	267.2(1)	190.3(3)
As–Mn(1)	224.0(2)	223.2(1)	222.9(1)
As–Mn(2)	224.2(2)	–	223.7(1)
Mn(1)–C _{CO}	175.6(16) 180.7(12)	178.4(4) 179.6(5)	179.4(4) 178.7(4)
Mn(2)–C _{CO}	174.3(16) 176.1(12)	–	179.8(4) 179.1(4)
Mn(1)–Z(1)	175.9	177.6	177.5
Mn(2)–Z(2)	176.7	–	176.7
N–C(17)			116.3(5)
C(17)–S			159.0(4)
Mn(1)–As–Mn(2)	142.3(1)	139.3(0)	142.8(1)
Mn(1)–As–X	108.9	110.3(0)	107.3(1)
Mn(2)–As–X	108.9	–	109.4(1)
As–N–C(17)			158.7(3)
S–C(17)–N			177.1(4)
Z(1)–Mn(1)–Mn(2)–Z(2)	–153.5	68.6	–179.0
X–As–Mn(1)–Z(1)	23.5	23.1	175.4
X–As–Mn(2)–Z(2)	–179.0	–	–0.3

^a Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe. ^b **1c** besitzt kristallographische C₂-Symmetrie.

Tabelle 2

Spektroskopische Daten von **1b–1f**

	IR ^a $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)	UV/VIS ^b λ (nm) (ϵ [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹])	¹ H-NMR ^c δ (ppm)
1b	1994 (m) 1905 (s)	587 (12100)	1.84 (S,6H)
	1968 (m) 1918 (vs)	449 (3100)	4.75 (M,4H)
	1940 (vs)	373 (2500)	4.92 (M,4H) 15.23 (S,1H)
1c	2002 (s) 1944 (s)	504 (9500)	1.87 (S,6H)
	1988 (m) 1914 (m)	386 (6000)	4.56 (M,4H)
	1955 (vs)		4.90 (M,4H)
1d	2002 (s) 1944 (s)	512 (12400)	1.89 (S,6H)
	1991 (m) 1913 (s)	342 (4400)	4.60 (M,4H)
	1955 (vs)		4.94 (M,4H)
1e	2009 (m) 1943 (s)	524 (11500)	1.90 (S,6H)
	1981 (m) 1916 (m)	376 (5700)	4.67 (M,4H)
	1956 (vs)		4.99 (M,4H)
1f	1993 (m) 1933 (s)	517 (10700)	1.86 (S,6H)
	1973 (m) 1910 (s)	373 (3800)	4.63 (M,4H)
	1950 (vs)		4.94 (M,4H)

^a n-Pentan. ^b Toluol. ^c CDCl₃.

Verbindung $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsH}$ beobachtet wird [6]. Seine Lage bei tiefem Feld [8*] ist vergleichbar mit der großen chemischen Verschiebung in Derivaten des Formiat-Ions [9*]: die Verschiebung wird durch die Stellung des Wasserstoffs am zentralen Atom eines 3-Zentren-4 π -Systems erklärbar.

1b besitzt die für Arsinidenkomplexe charakteristische intensive langwellige Absorption, die als π/π^* -Übergang im 3-Zentren-4 π -System $\text{Mn}\equiv\text{As}\equiv\text{Mn}$ zu deuten ist [3]. Der blauviolette Komplex **1b** zeigt die entsprechende Absorption bei 587 nm. Seine π/π^* -Bande ist gegenüber dem π/π^* -Übergang anderer Arsinidenkomplexe (vgl. **1c–1f**, Tab.2) langwellig verschoben. Von den bisher untersuchten Arsinidenderivaten des 16-Elektronenkomplexfragments $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ zeigt er die längstwellige Absorption.

Die Umsetzung von $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ mit Alkalisalzen von Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden führt in glatter Reaktion zu den Komplexen **1c–1f**. Trotz der heterogenen Reaktionsführung (Lösungsmittel THF) ist der Reaktionsfortgang an der Farbänderung ($2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$: rotbraun, **1c–1f**: rotviolett) schon in den ersten Minuten zu erkennen. Aus den Lösungen werden **1c–1f** durch Umkristallisieren rein erhalten.

Als kovalente Verbindungen sind die Komplexe **1c–1f** auch in unpolaren Solventien (z.B. n-Pentan) löslich. Massenspektren, in denen das Molekülion M^+ deutlich auftritt, lassen sich entsprechend schon unter EI-Bedingungen erhalten (Tab.3, Exp. Teil).

In ihren Eigenschaften entsprechen die Komplexe **1c–1f** dem für Arsinidenkomplexe üblichen Muster [4]. Rotamerengleichgewichte (vgl. **1b**) führen zum Auftreten von jeweils fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden. Die π/π^* -Absorptionen der rotvioletten Verbindungen **1c–1f** treten zwischen 504 und 524 nm auf (Tab.2).

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beobachtet man das für im zeitlichen Mittel äquivalente Cp' -Liganden charakteristische Muster.

Die Pseudohalogenid-Substituenten von **1e** und **1f** geben sich durch charakteristische IR-Absorptionen (**1e**: 2071 cm^{-1} (w), **1f**: 2070 cm^{-1} (s)) zu erkennen [11].

Für **1c** und **1e** wurden Einkristall-Röntgenstrukturanalysen durchgeführt [7*] (Tab.1, Fig. 2 und 3).

Tabelle 3

EI-Massenspektren von **1b–1f** (Wichtigste Bruchstücke und relative Intensitäten in %)

	1b ^a	1c	1d	1e	1f ^b
M^+	456 (22)	582 (21)	497 (2)	513 (9)	497 (0.3)
$(M-X)^+$	455 (-)	455 (97)	455 (43)	455 (12)	455 (0.3)
$(M-2\text{CO})^+$	400 (30)	526 (-)	441 (-)	457 (-)	441 (-)
$(M-X-2\text{CO})^+$	399 (-)	399 (12)	399 (20)	399 (6)	399 (0.1)
$(M-4\text{CO})^+$	344 (100)	470 (-)	385 (-)	401 (-)	385 (-)
$(M-X-4\text{CO})^+$	343 (-)	343 (18)	343 (42)	343 (14)	343 (0.2)
$(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnAs})^+$	265 (13)	265 (100)	265 (100)	265 (100)	265 (0.5)

^a Mit jeweils etwa 10% der relativen Intensität beobachtet man für die Signale bei 456, 400 und 344 (m/z) Signale, die mit einer Masseneinheit mehr die Anlagerung eines Wasserstoffs an die den Hauptsignalen zugrunde liegenden Ionen anzeigen. ^b Basis Peak: $(\text{Cp}'\text{Mn})^+$, 134.

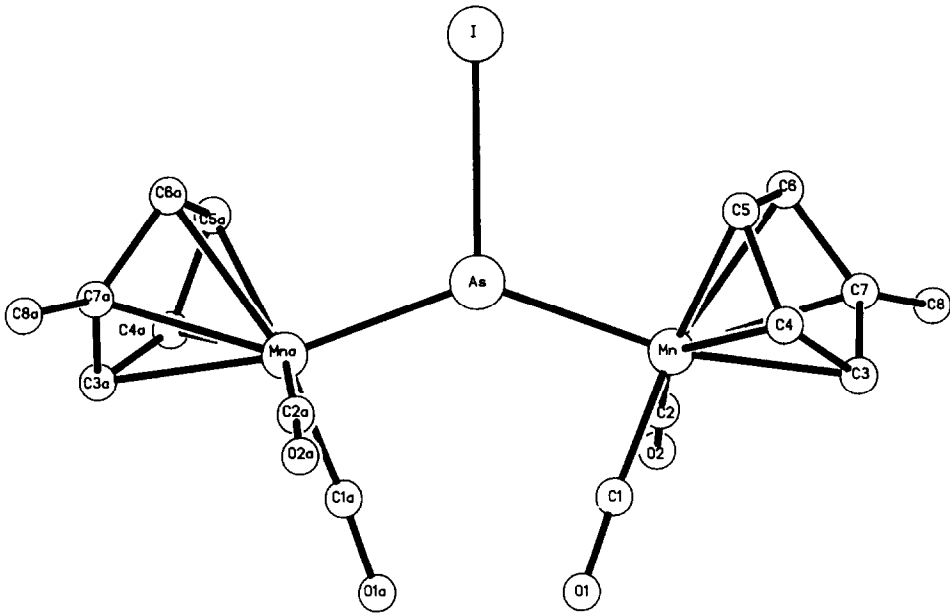


Fig. 2. Struktur von 1c.

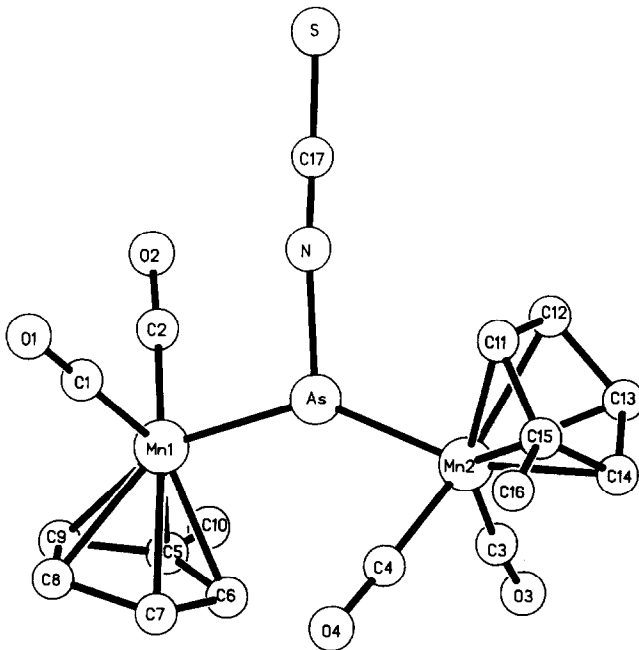


Fig. 3. Struktur von 1e.

Für die Verbindung **1e** konnte auf diese Weise festgelegt werden, daß die Thiocyanatgruppe über den Stickstoff an das Arsen gebunden ist. Für das "weiche" Arsen-Zentrum war zunächst das andere Bindungsisomere mit As-ständigem Schwefel erwartet worden. Eine Deutung für die beobachtete Koordination könnte darin bestehen, daß das Arsenatom in Arsinidenkomplexen ein π -Akzeptor-Zentrum ist und daher mit dem "besseren" π -Donorende des SCN-Substituenten, also dem Stickstoff, in Wechselwirkung tritt. Als Indiz für diese Deutung kann auch der große As-N-C-Winkel von 158.7° in **1e** gesehen werden (Tab.1).

Für den Iodarsinidenkomplex **1c**, der kristallographische C_2 -Symmetrie besitzt, fällt die beträchtliche Torsion der $Cp'(CO)_2Mn$ -Fragmente aus der Ideallage (idealisierte Spiegelebene der $Cp'(CO)_2Mn$ -Fragmente in der Ebene MnAsMn) auf: Während in der Struktur von **1e** diese Idealstellung nahezu realisiert wird (s. Torsionswinkel Tab.1), sind die metallorganischen Bausteine in **1c** um jeweils 34.3° herausgedreht (Fig.2).

Im Arsinidenkomplex **1b** (Fig.1) liegt eine der beiden symmetrisch verschiedenen $Cp'(CO)_2Mn$ -Einheiten in der Ideallage, die andere ist um 23.5° um die As-Mn-Achse gegenüber dieser Stellung verdreht. Für **1b** dürften hierfür Gitterkräfte verantwortlich sein; bei **1c** wird die Störung vermutlich durch innermolekulare abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem großen Iod-Substituenten und den Cp' -Liganden verursacht. Abstände und Winkel innerhalb des konjugierten Systems $Mn \cdots As \cdots Mn$ sind einander in den drei Komplexen **1b**, **1c**, **1e** sehr ähnlich; auch die anderen vergleichbaren Parameter stimmen für die drei Verbindungen gut überein (Tab.1).

Die hier beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß sich die As-ständigen Substituenten in Arsinidenkomplexen in einer Eliminierungs-Additions-Sequenz substituieren lassen (Fig.4).

Isolierbares Zwischenprodukt ist dabei das Dimetallaarsacumulonium-Ion. In früheren Arbeiten [12,13] war gezeigt worden, daß die Substitution an Arsinidenkomplexen auch im Sinne einer Additions-Eliminierungs-Sequenz erfolgen kann (Fig.4). Auch hier sind die anionischen Basenaddukte als Zwischenprodukte isolierbar [12].

Hier sind also an einem Substrat je nach den Bedingungen dissoziative oder assoziative Reaktionswege realisierbar (Fig.4).

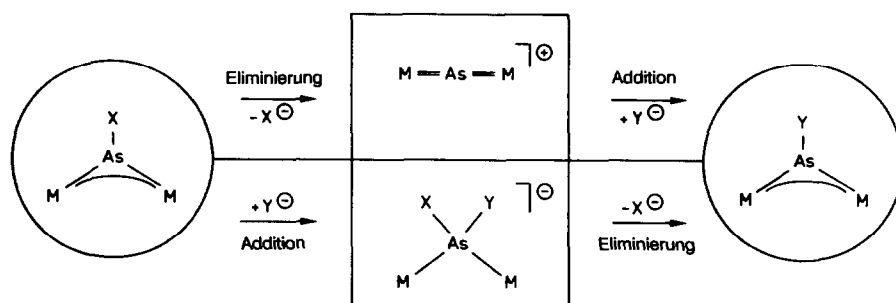


Fig. 4. Dissoziativ bzw. assoziativ eingeleitete Substitution an Arsinidenkomplexen ($M = 16$ -Elektronenkomplexfragment, z.B. $Cp'(CO)_2Mn$, $(CO)_5Cr$).

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden

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: Feld-desorptions-Ionisation. UV/VIS-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 9. NMR-Spektren: Bruker AC 200. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1b: 200 mg $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (0.33 mmol) und 13 mg NaBH₄ (0.33 mmol) werden zusammengegeben und mit 20 ml Et₂O versetzt. Die tiefviolette Suspension wird bei 20 °C 3 h gerührt und anschließend über 2 cm Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt, der violette Rückstand bei -30 °C aus 15 ml n-Pentan umkristallisiert. **1b** wird in Form schwarz-violetter Kristalle erhalten. Ausbeute: 90 mg (60% bzgl. $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Elementaranalyse: Gef. C, 41.59; H, 3.35; C₁₆H₁₅AsMn₂O₄ Schmelzpunkt: 61 °C, ber. C, 42.13; H, 3.32%.

1c: 80 mg $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (0.13 mmol) und 100 mg NaI (0.67 mmol) werden gemischt. Die nach Zugabe von 14 ml THF bei 20 °C entstehende braune Suspension wird schnell rotviolett; es wird 1 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum verbleibt ein rotvioletter Rückstand, der in Toluol aufgenommen wird; die Lösung wird über 2 cm Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt, der Rückstand bei -30 °C aus 7 ml n-Pentan/Et₂O 10:1 umkristallisiert, wobei man **1c** in Form schwarz-violetter Kristalle erhält. Ausbeute: 70 mg (91% bzgl. $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Elementaranalyse: Gef. C, 33.22; H, 2.55; I, 22.03; C₁₆H₁₄AsIMn₂O₄ Schmelzpunkt: 88 °C, ber. C, 33.02; H, 2.43; I, 21.80%.

1d: 160 mg $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (0.26 mmol) und 63 mg KOCN (0.78 mmol) werden gemischt. Unter Rühren werden bei 20 °C 15 ml THF zugegeben. Nach ca. 10 Minuten färbt sich die braune Suspension rotviolett. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der rotviolette Rückstand wird in 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und auf silanisierteres Kieselgel aufgezogen. Man chromatographiert über 10 cm silanisierteres Kieselgel. Mit n-Pentan als Laufmittel eluiert man **1d** als rotviolette Zone, die auf ca. 7 ml eingeengt wird. Bei -30 °C kristallisieren aus dieser Lösung schwarzviolette Mikrokristalle von **1d**. Ausbeute: 38 mg (29% bzgl. $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Elementaranalyse: Gef. C, 40.96; H, 2.78; N, 2.28; C₁₇H₁₄AsMn₂NO₅ Schmelzpunkt: 81 °C, ber. C, 41.07; H, 2.84; N, 2.82%.

1e: 120 mg $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (0.20 mmol) und 97 mg KSCN (1.00 mmol) werden gemischt. Unter Rühren werden bei 20 °C 15 ml THF zugegeben. Nach 5 Minuten färbt sich die zuvor braune Suspension rotviolett. Nach 2 h Rühren wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der rotviolette Rückstand wird in 10 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und auf silanisierteres Kieselgel aufgezogen. Man chromatographiert über 10 cm silanisierteres Kieselgel; mit n-Pentan als Laufmittel eluiert man eine rotviolette Zone. Bei sehr langsamem Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum fällt dunkelrotviolettes **1e** mikrokristallin an. Einkristalle von **1e** erhält man durch Umkristallisieren aus n-Pentan bei -30 °C. Ausbeute: 70 mg (68% bzgl. $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Elementaranalyse Gef.: C, 39.80; H, 2.77; N, 2.63; S, 6.28; C₁₇H₁₄AsMn₂NO₄S Schmelzpunkt: 45 °C, ber.: C, 39.78; H, 2.75; N, 2.73; S, 6.25%.

1f: 140 mg $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ (0.23 mmol) und 75 mg NaN₃ (1.16 mmol) werden gemischt. Unter Rühren werden bei 20 °C 13 ml THF zugegeben. Nach 3 Minuten

färbt sich die zuvor braune Suspension himbeerrot. Nach 30 Minuten Rühren wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der rotviolette Rückstand wird in 10 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen. Man chromatographiert über 10 cm silanisiertes Kieselgel; mit n-Pentan als Laufmittel eluiert man eine rotviolette Zone. Die Lösung wird am Hochvakuum auf ca. 4 ml eingeeengt. Bei -30°C kristallisieren aus dieser Lösung rote, metallisch glänzende Mikrokristalle von **1f**. Ausbeute: 40 mg (35% bzgl. $2 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Elementaranalyse: Gef. C, 38.96; H, 2.99; N, 7.83; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{AsMn}_2\text{N}_3\text{O}_4$ Schmelzpunkt: 59°C , ber. C, 38.65; H, 2.84; N, 8.45.

In den FD-Massenspektren von **1b** und **1f** erscheint das Signal für das Molekülion (456 bzw. 497) jeweils als Basis Peak.

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 danken wir für die Hilfe bei der Anfertigung von Zeichnungen.

Literatur

- (a) J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 844; (b) K. Plöchl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 446.
- (a) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1586; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1529; (b) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 263.
- G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 455; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 434.
- (a) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; (b) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- (a) W.A. Herrmann, B. Koumbouris, T. Zahn und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 802; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 812; (b) W.A. Herrmann, B. Koumbouris, A. Schäfer, T. Zahn, M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2472.
- 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 Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54558, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
1b: Triklin, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{AsMn}_2\text{O}_4$, Molmasse 456, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $a = 728.6(4)$, $b = 1094.4(7)$, $c = 1261.5(8)$ pm, $\alpha = 63.48(4)^\circ$, $\beta = 71.96(5)^\circ$, $\gamma = 79.04(4)^\circ$, $V = 8543(9) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 293$ K, θ -Bereich $2 < 2\theta < 45^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$, 2576 beobachtete Reflexe, 1860 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 196 verfeinerte Parameter, $R_1 = 7.0\%$, $R_2 = 6.3\%$.
1c: Monoklin, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{AsMn}_2\text{O}_4$, Molmasse 582, Raumgruppe (Nr.) $C2/c$ (15), $a = 1415.2(3)$, $b = 1246.6(3)$, $c = 1145.7(3)$ pm, $\beta = 110.67(2)^\circ$, $V = 1891(1) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 293$ K, θ -Bereich $2 < 2\theta < 54^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.3 < \dot{\omega} < 29.3$, 2078 beobachtete Reflexe, 1700 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 112 verfeinerte Parameter, $R_1 = 3.1\%$, $R_2 = 2.8\%$.
1e: Triklin, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{AsMn}_2\text{NO}_4\text{S}$, Molmasse 513, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $a = 745.3(4)$, $b = 1086.1(6)$, $c = 1279.3(7)$ pm, $\alpha = 105.15(4)^\circ$, $\beta = 94.58(4)^\circ$, $\gamma = 109.13(4)^\circ$, $V = 928.7(8) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$,

- T = 218 K, θ -Bereich $2 < 2\theta < 52^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.2 < \dot{\omega} < 29.3$, 3683 beobachtete Reflexe, 3235 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 237 verfeinerte Parameter, $R_1 = 2.8\%$, $R_2 = 2.6\%$.
- 8 Vgl. $\text{Ph}_2\text{As}_2\text{H}_2[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{C}_3\text{H}_5]_2$: 5.08 ppm, G. Huttner, H.-G. Schmid und H. Lorenz, Chem. Ber., 109 (1976) 3741.
 - 9 Vgl. HCOOMe: 8.03 ppm, E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl und W. Simon, Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Springer Verlag, Heidelberg, 1981.
 - 10 B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und D.L. Lichtenberger, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 585.
 - 11 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, Thieme Verlag, Stuttgart, 1981.
 - 12 J. von Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, Chem. Ber., 114 (1981) 727.
 - 13 J. Von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, Chem. Ber., 114 (1981) 1392.