

JOM 23243

Reaktionen von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ mit Kohlenstoff-Nukleophilen

Ch. Emmerich und G. Huttner

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

(Eingegangen den 16. September 1992)

Abstract

The chloroarsinidene compound $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (**1**) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)$) reacts with NaR ($\text{R} = \text{C}_2\text{Ph}$) or LiR ($\text{R} = \text{Ph}$, C_2^tBu), respectively, to give the anionic adduct complexes $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}_2^-$ (**4**) ($\text{R} = \text{Ph}$; **4a**, $\text{R} = \text{C}_2^t\text{Bu}$; **4b**, $\text{R} = \text{C}_2\text{Ph}$; **4c**). The complexes **4** reveal interesting redox properties. The structures of $\{\text{Li}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot \mathbf{4a}$ and $\{\text{Li}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot \mathbf{4b}$ have been determined by X-ray crystallography. The transformation of **1** into **4** involves the substitution products $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}$ (**2**) ($\text{R} = \text{Ph}$; **2a**) as intermediates.

Zusammenfassung

Der Chlorarsinidenkomplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (**1**) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)$) reagiert mit NaR ($\text{R} = \text{C}_2\text{Ph}$) bzw. LiR ($\text{R} = \text{Ph}$, C_2^tBu) zu den anionischen Addukt-Komplexen $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}_2^-$ (**4**) ($\text{R} = \text{Ph}$; **4a**, $\text{R} = \text{C}_2^t\text{Bu}$; **4b**, $\text{R} = \text{C}_2\text{Ph}$; **4c**). Diese Komplexe zeichnen sich durch ein interessantes elektrochemisches Verhalten aus. Die Kristallstrukturen von $\{\text{Li}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot \mathbf{4a}$ und $\{\text{Li}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot \mathbf{4b}$ konnten röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden. Bei der Umwandlung von **1** in **4** entstehen intermediär die Substitutionsprodukte $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}$ (**2**) ($\text{R} = \text{Ph}$; **2a**).

1. Einleitung

Substitutionsreaktionen an Chlorarsinidenkomplexen $[\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, $\text{Cp}'(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3))$, $\text{Cp}^*(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5)$) sind grundsätzlich auf zwei Wegen möglich. Die Chloridabstraktion mit Hilfe geeigneter Chlorid-abstrahierender Reagentien wie $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$ oder GaCl_3 führt zur Bildung isolierbarer Dimetallaarsacumulenum-Komplexe $\{[\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}\text{CF}_3\text{SO}_3$ bzw. $\{[\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}\text{GaCl}_4$ [1]. Aufgrund ihrer großen Elektrophilie werden an die Arsacumulenum-Ionen leicht anionische Nukleophile X^- ($\text{X} = \text{H}$, J , NCO , NCS , N_3) unter Bildung neuer Arsiniden-Komplexe addiert [2]. Neben dieser Eliminierungs/Additions-Sequenz kann eine Substitution auch über einen Additions/Eliminierungsmechanismus verlaufen, der bisher nur für den Halogen/Halogenaustausch an $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{AsCl}$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Cr}(\text{CO})_5$) nachgewiesen werden konnte [3]. Über die

Substitution des Chlors gegen Kohlenstoff-Nukleophile auf diesem Wege ist bisher nichts bekannt, so daß die gut zugängliche Verbindung $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (**1**) [4] mit verschiedenen Kohlenstoff-Nukleophilen zur Reaktion gebracht wurde.

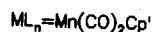
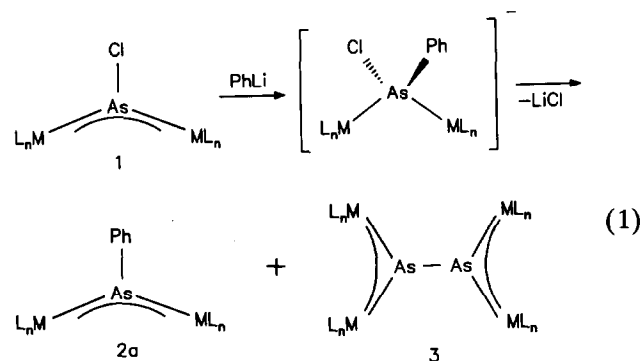
2. Resultate und Diskussion

2.1. Umsetzungen von **1** mit *PhLi*

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (**1**) mit einem Äquivalent *PhLi* beobachtet man eine sofortige Farbänderung der Reaktionslösung von rot-violett nach violett. Aus dem Reaktionsgemisch können nach chromatographischer Aufarbeitung zwei Produkte isoliert werden.

Neben dem Substitutionsprodukt $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ (**2a**) entsteht durch reduktive Kopplung der Diarsiniden-Komplex $\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}_2$ (**3**) als Nebenprodukt. Beide Verbindungen konnten bereits auf verschiedenen Wegen in weitaus höheren Ausbeuten synthetisiert werden [1,3,5,6], so daß die Charakterisierung durch Vergleich der spektroskopischen Daten mit authentischem **2a** und **3** erfolgte.

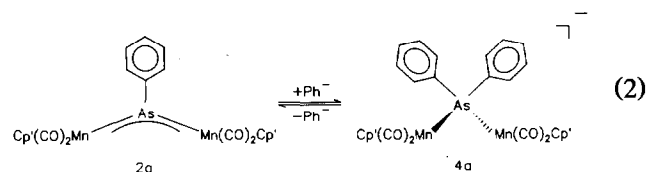
Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.



Die bei dieser Reaktion postulierte Additionszwischenstufe konnte auch bei unterschiedlicher Wahl der Lösungsmittel und der Stöchiometrie nicht nachgewiesen werden. Die LiCl-Abspaltung erfolgt offensichtlich spontan und läßt sich durch die Reaktionsbedingungen nicht steuern.

Allgemein läßt sich daraus für Substitutionsreaktionen an $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{AsCl}$ ($\text{L}_n\text{M} = 16$ -Elektronen-Übergangsmetall-Komplexfragment) ableiten, daß durch ein hohes Rückbindungsvermögen der ML_n -Fragmente (z.B. $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^{\text{R}}$) die Addition eines Nucleophils zwar erschwert ist (beispielweise bilden die Nucleophile $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, SCN^- , CN^- bei 20°C mit $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ keine Addukte), die sich anschließende Eliminierung jedoch leicht verläuft; bei schlecht rückbindenden Fragmenten (z. B. $\text{Cr}(\text{CO})_5$) hingegen gelingt eine Addition auch schwacher Nucleophile bereitwillig, eine Eliminierung ist jedoch schwierig [7,8].

Setzt man Verbindung 1 mit einem Überschuß an PhLi in THF um, so wird die Reaktionslösung innerhalb weniger Minuten orange und nach Zusatz von 12-Krone-4 und Übersichten mit n-Pentan kann der dabei entstehende anionische Komplex 4a als $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{AsPh}_2]$ in kristalliner Form erhalten werden.



An den sich zunächst bildenden Komplex 2a läßt sich also ein Ph-Anion addieren. Offensichtlich ist die Addition von Lewisbasen an $[\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}$ nur dann möglich, wenn starke anionische Nucleophile als Basen eingesetzt werden und wenn der bereits vorhandene Substituent R eine schlechte Abgangsgruppe ist. Daraus ergibt sich, daß die Addukte $[\text{Cp}'(\text{CO})_2$

$\text{Mn}]_2\text{AsClR}^-$ sofort zerfallen zu $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}$ und Cl^- .

In kristalliner Form ist das Basenaddukt 4a relativ stabil und bei -30°C unter Argon wochenlang haltbar. Lösungen des anionischen Komplexes 4a sind in Gegenwart von Ph^- ebenfalls stabil, wohingegen verdünnte Lösungen von 4a unter Rückbildung von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ leicht violett werden. UV/vis-Spektren solcher Lösungen zeigen die charakteristischen langwelligeren Absorptionen von 2a [3,5]. Filtration der Reaktionslösungen über Kieselgur führt ebenfalls leicht zur Abspaltung eines Phenyl-Anions und zur Bildung von 2a: die dabei erhaltenen violetten Lösungen von 2a werden nach erneutem Zusatz von PhLi orangefarben; IR-spektroskopisch läßt sich darin 4a nachweisen.

Um eine quantitative Ph-Abspaltung aus 4a zu erreichen, wurden Umsetzungen von 4a mit Protonensäuren und Alkylierungsreagentien in THF durchgeführt. Der Verlauf der Reaktion wurde dabei IR-spektroskopisch verfolgt. Mit Eisessig konnte auch nach längerem Rühren keine Reaktion beobachtet werden. CCl_3COOH , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ und H_2SO_4 (konz.) bewirkten einen sofortigen Farbumschlag von orange nach violett, nach mehreren Stunden wurden die Reaktionslösungen weinrot. Das $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum deutet auf ein kompliziertes Reaktionsgemisch hin, in dem zwar die Verbindung 2a nachgewiesen werden konnte, als Hauptprodukt entstand jedoch der Komplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnAsHPh}]_2$ (IR(THF), $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] (Int.): 1932s, 1869s; vgl. auch [9]). Alkylierungen von 4a brachten ebenfalls keinen Erfolg; so zeigte CH_3I auch im Überschuß mit 4a keine Reaktion.

2.2. Spektroskopie von $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+ \cdot 4a$

Der anionische Adduktkomplex 4a zeichnet sich im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums (THF) durch zwei intensive Banden bei 1886 und 1816 cm^{-1} aus; Bandenmuster und -lage sind charakteristisch für Addukt-komplexe dieses Typs [10] (Tab. 1). Die Beobachtung, daß Lösungen des Komplexes 4a weniger $\nu(\text{CO})$ -Banden zeigen als die Arsiniden-Komplexe $[\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}$ [11] deutet darauf hin, daß in 4a die Rotation der $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$ -Fragmente um die As-Mn-Bindung leichter erfolgt als in den Arsinidenkomplexen $[\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}$, in denen die Rotation um die As-Mn-Bindung durch das 3-Zentren-4 π -System eingeschränkt ist. Die gegenüber der Neutralverbindung 2a langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen um 50 cm^{-1} ist eine Folge der negativen Ladung und der nun fehlenden Rückbindung Mn-As.

Wegen der Aufhebung des chromophoren π -Systems fehlen im UV/vis-Spektrum von 4a die für "Ini-

TABELLE 1. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Adduktkomplexe 4

Verbindung	$\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+ \cdot 4\mathbf{a}$	$\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+ \cdot 4\mathbf{b}$	$\{\text{Na}(222\text{-Krypt})\}^+ \cdot 4\mathbf{c}$
$^1\text{H-NMR}$	1.57 (s, 6H)	1.20 (s, 18H)	1.94 (s, 6H)
δ (ppm)	3.71 (s, 32H)	1.91 (s, 6H)	2.69 (m, 12H)
(Aceton- d_6)	3.93 (m, 4H)	3.68 (m, 32H)	3.66 (m, 24H)
	4.03 (m, 4H)	4.12 (m, 4H)	4.24 (m, 4H)
	7.06 (m, 6H)	4.30 (m, 4H)	4.44 (m, 4H)
	7.79 (m, 4H)		7.24 (m, 6H)
			7.40 (m, 4H)
IR	1900m	1904m	1905m
$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	1876vs	1887vs	1888vs
(THF)	1816s	1829s	1836s
		2023 ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, Nujol)	1828sch
			2047 ($\nu(\text{C}\equiv\text{C})$, Nujol)

den"-Komplexe charakteristischen langwelligen Absorptionen [11].

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Aceton- d_6) drückt sich die anionische Natur von $4\mathbf{a}$ in der Lage der Signale der ringständigen Protonen der Cp'-Liganden im Vergleich zu denen von $2\mathbf{a}$ aus (Tab. 1): die Resonanzen sind um etwa 0.5 ppm nach höherem Feld verschoben ($2\mathbf{a}$: δ [ppm] (CDCl_3): 2.25 (s, 6H), 4.5 (m, 8H), 7.2 (m, 5H)) [5], vgl. auch [3]). Neben Elementar- und Röntgenstrukturanalyse belegt auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Vorhandensein von 2 Kronenethermolekülen pro Li-Atom.

2.3. Kristallstruktur von $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+ \cdot 4\mathbf{a}$

Die Verbindung $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+ \cdot 4\mathbf{a}$ bildet eine salzartige Struktur, in der das Anion $4\mathbf{a}$ und das Kation $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+$ getrennt vorliegen [12]. Die Li-Ionen liegen auf Inversionszentren der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$ und sind von zwei 12-K-4-Kronenethermolekülen umgeben. Da die 12-Krone-4-Moleküle über zwei Rotationspositionen fehlgeordnet sind, kann, trotz der Lage des Li-Ions auf einem Inversionszentrum, nicht entschieden werden, ob die Koordination des Lithiums durch die beiden 12-K-4-Liganden quadratisch-prismatisch oder antiprismatisch ist.

Die Anionen $4\mathbf{a}$ nehmen eine allgemeine Lage in der Raumgruppe $P2_1/n$ ein (Tab. 2, Abb. 1). Ein Vergleich des Baus von $4\mathbf{a}$ mit der Struktur von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ [3] zeigt, daß durch die Addition eines Phenyl-Anions der As-Mn-Bindungsabstand um mehr als 10 pm auf 239 pm verlängert wird ($4\mathbf{a}$: 238.7(3), 239.2(2) pm; $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$: 227.3(3), 226.6(3) pm). Dies entspricht sowohl der Erhöhung der Koordinationszahl des Arsens von drei im Arsiniden-Komplex auf vier im Addukt-Anion $4\mathbf{a}$, als auch der Aufhebung

TABELLE 2. Wichtige Winkel ($^\circ$) und Abstände (pm) des Anions $4\mathbf{a}$ in $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+ \cdot 4\mathbf{a}$

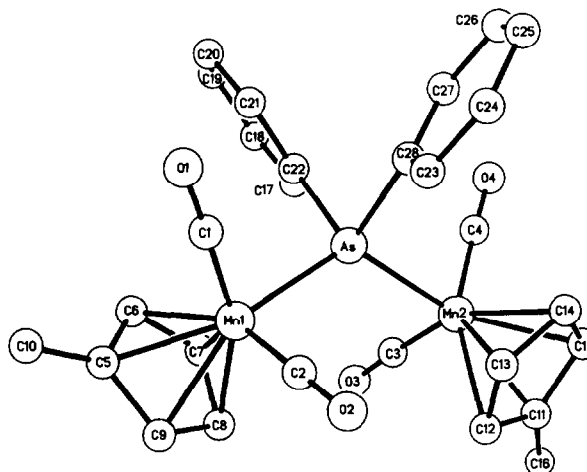
As-Mn(1)	238.7 (3)	Mn(1)-C(1)	172.9(14)
As-Mn(2)	239.2 (2)	Mn(1)-C(2)	171.4(16)
As-C(22)	197.1(10)	Mn(2)-C(3)	172.1(14)
As-C(28)	198.0 (8)	Mn(2)-C(4)	176.0(14)
Mn(1)-As-Mn(2)	122.2 (1)	Mn(2)-As-C(22)	112.4 (2)
Mn(2)-As-C(28)	104.3 (2)	Mn(1)-As-C(22)	105.2 (3)
Mn(1)-As-C(28)	112.6 (2)	C(28)-As-C(22)	97.5 (3)
Z(1)-Mn(1)-Mn(2)			
-Z(2)	-114.6		

Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe

des π -Systems Mn-As-Mn von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ bei der Bildung des Adduktes $4\mathbf{a}$. Beim Übergang von der trigonal planaren zur tetraedrischen Koordination des zentralen Arsenatoms verkleinert sich der Mn-As-Mn-Bindungswinkel erwartungsgemäß, von 138.3° in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ [3] auf 122.2° im Addukt $4\mathbf{a}$ (Tab. 2). Die C_{Ph} -As-Bindungsabstände in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ und $4\mathbf{a}$ entsprechen einander ($4\mathbf{a}$: 197.1(10), 198.0(8); $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$: 196.0(2) pm); das bestätigt die schon früher getroffene Aussage, daß eine konjugative Wechselwirkung des Phenyl-Liganden in $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ mit dem π -System $\text{Mn}\equiv\text{As}\equiv\text{Mn}$ vernachlässigbar ist [3].

2.4. Umsetzungen von 1 mit $\text{LiC}\equiv\text{C}^i\text{Bu}$ und $\text{NaC}\equiv\text{C}^i\text{Ph}$

Tropft man zu einer Lösung von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (1) eine frisch dargestellte Lösung von $\text{LiC}\equiv\text{C}^i\text{Bu}$ bzw. $\text{NaC}\equiv\text{C}^i\text{Ph}$ in THF, so tritt eine sofortige Reaktion ein, erkennbar am Farbumschlag von rot-violett nach violett. Weiteres Zutropfen führt zu orangefarbenen Reaktionslösungen, aus denen nach Zusatz von 12-Krone-4 bzw. 222-Krypt und Übersichten mit n-Pen-

Abb. 1. Struktur des Anions $4\mathbf{a}$ in $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+ \cdot 4\mathbf{a}$

tan die anionischen Komplexe **4b** und **4c** in kristalliner Form erhalten werden können.

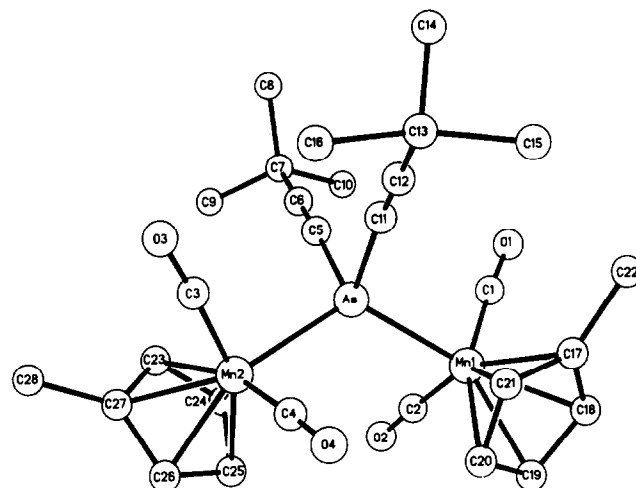
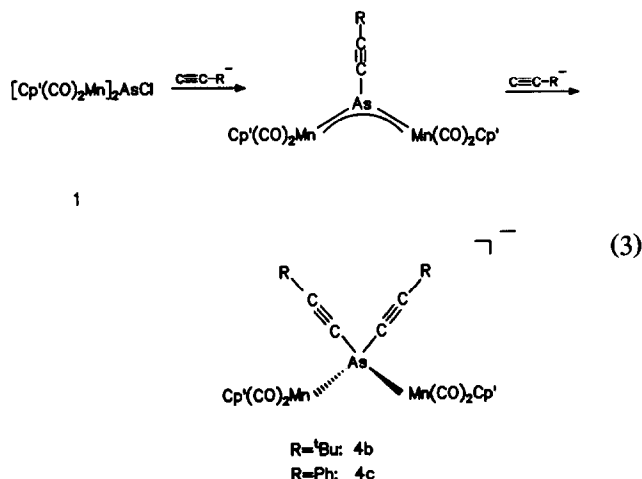


Abb. 2. Struktur des Anions **4b** in $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+\cdot\mathbf{4b}$

Die Reaktion verläuft offensichtlich analog zu der Umsetzung von **1** mit PhLi, wobei hier allerdings eine Isolierung der intermediär auftretenden Acetylid-substituierten Arsinidenkomplexe nicht versucht wurde. Die Addition eines weiteren Acetylides gelingt wie dort nur mit einem deutlichen Überschuß an $\text{NaC}\equiv\text{CPh}$ bzw. $\text{LiC}\equiv\text{C}^t\text{Bu}$.

2.5. Spektroskopie der Verbindungen $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+\cdot\mathbf{4b}$ und $\{\text{Na}(222\text{-Krypt})\}^+\cdot\mathbf{4c}$

Die $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren (THF) der Verbindungen $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+\cdot\mathbf{4b}$ und $\{\text{Na}(222\text{-Krypt})\}^+\cdot\mathbf{4c}$ unterscheiden sich nur geringfügig von den entsprechenden Spektren für $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+\cdot\mathbf{4a}$ (Tab. 1); auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stimmen in den vergleichbaren Daten gut überein (Tab. 1). Die Valenzschwingung der C–C-Dreifachbindung bewirkt eine Absorption bei 2023 cm^{-1} (**4b**) bzw. bei 2047 cm^{-1} (**4c**) (Nujol). Diese Absorptionen sind im Vergleich zu denen der freien Liganden langwellig verschoben ($\text{PhC}\equiv\text{CH}$: 2112 cm^{-1} , $^t\text{BuC}\equiv\text{CH}$: 2106 cm^{-1} , Nujol) (Tab. 1).

2.6. Kristallstruktur von $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+\cdot\mathbf{4b}$

Die in Abb. 2 wiedergegebene Struktur des anionischen Adduktes **4b** entspricht in ihren wesentlichen Merkmalen der Struktur von **4a** [12*]. In den jeweils vergleichbaren Daten sind die Anionen **4a** und **4b** einander in Bindungswinkeln und -abständen sehr ähnlich (Tab. 3, vgl. Tab. 2).

Die Bindungen der Acetylde an das Arsenatom sind mit $192.6(10)$ bzw. $192.1(9)$ pm um 5 pm kürzer als die $\text{As}-\text{C}_{\text{Ph}}$ -Bindungen in **4a** (Tab. 2), worin sich die

unterschiedlichen Hybridisierungszustände der koordinierenden C-Atome ausdrückt. Auffällig an der Koordination der Acetylde ist die deutliche Abweichung von der Linearität: die Winkel am α -C-Atom der Liganden betragen $162.9(9)^\circ$ ($\text{As}-\text{C}(11)-\text{C}(12)$) und $169.0(9)^\circ$ ($\text{As}-\text{C}(5)-\text{C}(6)$). Sterische Ursachen sind möglicherweise für das Abknicken der Acetylid-Liganden verantwortlich.

Die nicht lineare Koordination von Acetylid-Liganden an einem Arsen-Zentrum scheint nicht ungewöhnlich zu sein. Man findet sie ebenso in der Struktur von $[\text{As}(\text{C}\equiv\text{C}-p\text{PhNO}_2)_3]$ [13].

2.7. Elektrochemie der Verbindungen **4**

Die Verbindungen **4** wurden in CH_2Cl_2 bei 20°C cyclovoltammetrisch untersucht. Überraschenderweise waren alle drei Adduktkomplexe zweifach reversibel oxidierbar; die Einelektronenredoxprozesse erfolgen bei relativ niedrigen Halbstufenpotentialen (Tab. 4).

TABELLE 3. Wichtige Winkel ($^\circ$) und Abstände (pm) des Anions **4b** in $\{\text{Li}(12\text{-K-}4)_2\}^+\cdot\mathbf{4b}$

As–Mn(1)	237.9 (2)	Mn(1)–C(1)	172.6(12)
As–Mn(2)	238.6 (3)	Mn(1)–C(2)	173.4(12)
As–C(5)	192.6(10)	Mn(2)–C(3)	174.2(11)
As–C(11)	192.1 (9)	Mn(2)–C(4)	173.6(12)
C(5)–C(6)	120.7(14)	C(11)–C(12)	116.6(14)
Mn(1)–As–Mn(2)	121.9 (1)	C(5)–As–C(11)	99.4 (4)
Mn(1)–As–C(5)	108.5 (3)	As–C(11)–C(12)	162.9 (9)
Mn(1)–As–C(11)	110.2 (3)	As–C(5)–C(6)	169.0 (9)
Mn(2)–As–C(5)	109.0 (3)	C(11)–C(12)–C(13)	175.7(11)
Mn(2)–As–C(11)	105.5 (3)	C(5)–C(6)–C(7)	179.1(11)
Z(1)–Mn(1)–Mn(2)			
–Z(2)	–123.2		

Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe

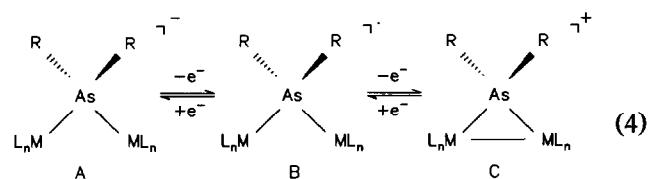
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 4. Elektrochemische Daten der Verbindungen 4

Verbindung	$\{\text{Li}(12\text{-K-4})_2\}^+$ ·4a	$\{\text{Li}(12\text{-K-4})_2\}^+$ ·4b	$\{\text{Na}(222\text{-Krypt})\}^+$ ·4c
$E_{1/2(1)}$ [V]	-0.33	-0.29	-0.18
ΔE [mV]	124	102	107
$E_{1/2(2)}$ [V]	-0.06	-0.08	-0.01
ΔE [mV]	131	105	98

10^{-3} m in 0.1 m $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei 20°C , Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV/s

Die elektrochemische Oxidation läßt sich folgendermaßen durch zwei Einelektronenprozesse beschreiben.



$\text{ML}_n = \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$ R = Ph, C_2H_5 , C_2Ph

Im ersten Oxidationsschritt entsteht aus A der radikalische Neutralkomplex B, der stabil genug ist, um bei der Reduktion A und bei der Oxidation C zu ergeben. In Verbindung C erfordert die Edelgasregel die Formulierung einer Mn-Mn-Bindung.

Ein analoges Oxidationsverhalten kann bei den anionischen Adduktcomplexen $\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}_2\}^-$ mit R = SePh, SPh nicht beobachtet werden [10]; hier findet man jeweils nur einen irreversiblen Elektronenübergang. Ebenfalls irreversibel ist die Oxidation von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}(\text{OH})_2^-$ [10].

Schon seit Beginn der 70er Jahre sind von H. Vahrenkamp *et al.* zahlreiche zweikernige Metallkomplexe bekannt, in denen eine $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ -Brücke ein 16- und ein 17-Elektronen-Übergangsmetall-Komplexfragment überbrückt [14]. Bei einigen dieser einfach verbrückten Komplexe gelingt photochemisch eine Decarbonylierung unter Ausbildung einer Metall-Metall-Bindung. Die Struktur von $(\text{CO})_4\text{Mn-As}(\text{CH}_3)_2\text{-Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2$ konnte röntgenographisch aufgeklärt werden und zeigt, daß trotz des sterischen Gedränges der Liganden um die Metallzentren die Verbindung relativ stabil ist [14e].

Die Redoxumwandlung $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ findet ihre Parallele in der Redoxaktivität der zu C, $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}_2^+$ im weiteren Sinne isoelektronischen Verbindungen $[\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SR}^+$ [15]. Die Kationen $[\text{Cp}^{\text{R}}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SR}^+$ lassen sich in zwei Stufen zwischen 0 und -0.6 V reversibel reduzieren. Trotz der unterschiedlichen Koordinationszahl verhalten sich in diesem Bezug die Liganden R_2As und RS offenbar sehr ähnlich.

3. Experimenteller Teil

3.1. Arbeitsmethoden und Geräte

Sämtliche Arbeiten werden unter Argon als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt (anstelle von n-Pentan kann auch Petrolether 40/60 verwendet werden). IR-Spektren: Bruker IFS 66, CaF_2 -Küvetten. UV/vis-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 9. NMR-Spektren: Bruker AC 200. Chromatographie: Säulen mit 2.5 cm Innendurchmesser und Kühlmantel. Cyclovoltammogramme: Universal Meß- und Titiergefäß mit Thermostatmantel der Fa. Metrohm, Gegenelektrode: Pt-Draht ($\varnothing = 3$ mm), Arbeitselektrode: Scheibenelektrode Typ RDE 628 der Fa. Metrohm ($\varnothing = 3$ mm, Glassy Carbon), Referenzelektrode: gesättigte Kalomelektrode (SCE) Typ Radiometer K401, Potentiostat/Galvanostat Modell 273 der Fa. EG & G Princeton Applied Research. Schmelzpunkte: Schmelzpunktsapparat MFB-595 der Fa. Gallenkamp, Werte sind nicht korrigiert. 12-K-4, 12-Krone-4 = $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$; 222-Krypt = $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$.

3.2. Darstellung von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ (2a) und $\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}_2$ (3)

200 mg $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (1) (0.4 mmol) werden in 30 ml THF gelöst, und bei -50°C wird unter Rühren eine PhLi-Lösung (PhLi in Cyclohexan/Ether 70/30 (*ca.* 2 m)) (0.4 mmol) langsam zugetropft. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich dabei von rotviolett nach violett. Anschließend wird bei 20°C für weitere 10 Minuten gerührt, dann die Lösung im Hochvakuum auf etwa 10 ml eingengt, mit silanisierendem Kieselgel versetzt und das Lösungsmittel vollständig entfernt. Bei -30°C wird über 20 cm Kieselgel chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (5:1 bis 2:1) wird 2a als violette Zone und mit Toluol 3 ebenfalls als violette Zone eluiert. 2a wird aus n-Pentan, 3 aus n-Pentan/ CH_2Cl_2 (3:1) bei -30°C umkristallisiert, wobei beide Produkte als dunkelviolette, mikrokristalline Pulver anfallen.

3.2.1. $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsPh}$ (2a)

Ausbeute: 43 mg (20% bzgl. 1). Elementaranalyse, gef.: C, 49.11; H, 3.48; $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{AsMn}_2\text{O}_4$ ber.: C, 49.65; H, 3.60%. Schmelzpunkt 101°C (Zersetzung). IR, $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]: 1973w, 1941vs, 1919s, 1902m, 1874vw; als Lösung in n-Pentan. MS [m/z (rel. Int.)]: M^+ 532 (18), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 476 (34), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 420 (100), $\text{Mn}(\text{Cp}')^+$ 134 (20).

3.2.2. $\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}_2$ (3)

Ausbeute: 20 mg (11% bzgl. 1). Elementaranalyse, gef.: C, 42.01; H, 3.05; $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{As}_2\text{Mn}_4\text{O}_8$ ber.: C, 42.22; H, 3.10%. Schmelzpunkt 180°C (Zersetzung).

IR, $\nu(CO)$ [cm^{-1}]: 1982m, 1969s, 1949m, 1927vs, 1898m; als Lösung in Toluol. FD-MS [m/z (ref. Int.)]: M^+ 910 (100).

3.3. Darstellung der Komplexe 4

Die rotviolette Lösung von 100 mg $[Cp'(CO)_2Mn]_2AsCl$ (1) (0.2 mmol) in 20 ml THF wird bei 20°C unter Rühren tropfenweise mit einer LiR- bzw. NaR-Lösung versetzt. Die zunächst violette Reaktionslösung wird durch weiteres Zutropfen orange. Bleibt die orange Farbe auch nach 10 minütigem Rühren noch bestehen, wird das Zutropfen beendet und die Lösung mit der entsprechenden Menge an 12-Krone-4 bzw. 222-Krypt versetzt (die vollständige Umsetzung wird IR-spektroskopisch kontrolliert, Tab. 1). Die Lösung wird nach weiteren 5 Minuten Rühren von ungelösten Bestandteilen abdekantiert, auf ca. 8 ml eingengt und auf 2 Reagenzgläser ($\varnothing = 1$ cm), die sich in einem Schlenkrohr unter Argon befinden (Reagenzglaswände wurden vorher mit einem Glasstab angeritzt), verteilt. Nach Überschichten mit der dreifachen Menge an n-Pentan wachsen innerhalb von 1–2 Tage bei 20°C orangefarbene Kristalle.

Eine Oxidation der Komplexe 4 im präparativen Maßstab gelang bisher nicht; mit Ag^+ und $FeCp_2^+$ als Oxidationsmittel ergaben die $\nu(CO)$ -IR-Spektren keinen Hinweis auf die Bildung der gewünschten Produkte vom Typ C (s. Text).

3.3.1. $\{Li(12-K-4)_2\}\{[Cp'(CO)_2Mn]_2AsPh_2\}, \{Li(12-K-4)_2\}^+ \cdot 4a$

Ansatz: PhLi in Cyclohexan/Ether (70/30) (ca. 2 ml), 88 mg 12-Krone-4 (0.5 mmol). Ausbeute: 60 mg (30% bzgl. 1). Elementaranalyse, gef.: C, 54.08; H, 5.87; $C_{44}H_{56}AsLiMn_2O_{12}$ ber.: C, 54.55; H, 5.83%. Schmelzpunkt 110°C (Zersetzung).

3.3.2. $\{Li(12-K-4)_2\}\{[Cp'(CO)_2Mn]_2As(C\equiv C^tBu)_2\}, \{Li(12-K-4)_2\}^+ \cdot 4b$

Ansatz: $LiC\equiv C^tBu$ -Lösung (Darstellung aus 0.5 g $H-C\equiv C^tBu$ in 5 ml THF, bei $-78^\circ C$ werden 2.5 ml $nBuLi$ (2.2 n) zutropft und 0.5 Std. gerührt); 88 mg 12-Krone-4 (0.5 mmol). Ausbeute: 80 mg (40% bzgl. 1). Elementaranalyse, gef.: C, 53.64; H, 6.70; $C_{44}H_{64}AsLiMn_2O_{12}$ ber.: C, 54.10; H, 6.60%. Schmelzpunkt 112°C (Zersetzung).

3.3.3. $\{Na(222-Krypt)\}\{[Cp'(CO)_2Mn]_2As(C\equiv CPh)_2\}, \{Na(222-Krypt)\}^+ \cdot 4c$

Ansatz: $NaC\equiv CPh$ -Lösung (1 ml $HC\equiv CPh$ in 10 ml THF wird mit 0.2 g Na versetzt und über Nacht gerührt); 75 mg 222-Krypt (0.2 mmol). Ausbeute: 75 mg (35% bzgl. 1). Elementaranalyse, gef.: C, 55.70; H,

5.73; N, 2.68; $C_{50}H_{60}AsMn_2N_2NaO_{10}$ ber.: C, 56.82; H, 5.72; N, 2.65%. Schmelzpunkt 137°C (Zersetzung).

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. Herrn D. Günauer danken wir für die cyclovoltammetrischen Messungen.

Literatur und Bemerkungen

- (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, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 267; (c) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 263.
- A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 281.
- J. v. Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1392.
- (a) K. Plöbl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 446; (b) J. v. Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 912; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 844.
- L.-R. Frank, Dissertation, Universität Konstanz, 1987.
- G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai und O. Orama, *Organometallics*, 4 (1985) 326.
- B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 43.
- J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 727.
- G. Huttner, H.-G. Schmid und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3741.
- (a) Ch. Emmerich und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht; (b) Ch. Emmerich, G. Huttner und A. Asam, *J. Organomet. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- (a) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; (b) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- Röntgenstrukturanalyse: Messung auf einem Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL-PLUS (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1988). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnr. CSD-56648 der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
 $\{Li(12-K-4)_2\}^+ \cdot 4a$: Monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/n$ (14), $a = 1499.4(5)$, $b = 1883.0(4)$, $c = 1556.5(4)$ pm, $\beta = 91.20(6)^\circ$, $V = 4393 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 46^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$, 6122 unabhängige Reflexe, 3876 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 331 verfeinerte Parameter, $R_1 = 8.40\%$, $R_2 = 7.54\%$. Zur Fehlordnung der Kronenethermoleküle: s. Text.
 $\{Li(12-K-4)_2\}^+ \cdot 4b$: Monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/n$ (14), $a = 1314.9(9)$, $b = 1845.1(11)$, $c = 1968.5(13)$ pm, $\beta = 91.62(6)^\circ$, V

= $4774 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $T = 213 \text{ K}$, 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 47^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$, 7027 unabhängige Reflexe, 5067 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 411 verfeinerte Parameter, $R_1 = 8.36\%$, $R_2 = 7.62\%$. Beide Kronenethermoleküle, eine ^tBu -Gruppe und ein Cp' -Ring sind fehlgeordnet; die Li-Atome liegen auf Inversionszentren.

13 D. Mootz, W. Look, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 356 (1968) 244.

14 (a) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 3261; (b)

H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1486; (c) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2550; (d) H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2570; (e) H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3867; (f) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, 33 (1978) 537.

15 P. Lau, H. Braunwarth, G. Huttner, D. Günauer, K. Evertz, W. Imhof, Ch. Emmerich und L. Zsolnai, *Organometallics*, 10 (1991) 3861.