

JOM 23117

Verbrückte Diarsinidenkomplexe $\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}_2\text{E}$ (E = O, S, Se) und deren nukleophile Spaltung

Ch. Emmerich, G. Huttner und A. Asam

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

(Eingegangen den 24. Juli 1992)

Abstract

On reaction with Na_2S and Li_2Se the chloroarsinidene compound $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (**1**) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) forms the "inidene" type substitution products $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsE}^-$ (**4**) (E = S, **4a**; E = Se, **4b**). The bonding situation in **4** is analysed by spectroscopic methods, structural (X-ray analysis of $\{\text{Na}222\text{-Krypt}\}^+ \cdot \mathbf{4a}$) and EHT methods. The transformation of **1** into **4** involves the diarsinidene complexes $\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}_2\text{E}$ (**2**) (E = S, **2b**; E = Se, **2c**) as intermediates; **2b** has been characterized by X-ray analysis. In a similar way, **1** reacts with NaOH to give the anionic adduct $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}(\text{OH})_2^-$ (**3**); the oxygen bridged complex $\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}_2\text{O}$ (**2a**) can be identified as an intermediate.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung des Arsinidenkomplexes $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (**1**) ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$) mit Na_2S und Li_2Se entstehen die chalcogenidsubstituierten "Iniden"-Komplexe $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsE}^-$ (**4**) (E = S, **4a**; E = Se, **4b**). Die Bindungssituation in **4** wird mit Hilfe spektroskopischer, strukturanalytischer (Röntgenstrukturanalyse von $\{\text{Na}222\text{-Krypt}\}^+ \cdot \mathbf{4a}$) sowie durch EHT-Methoden analysiert. Intermediär entstehen bei der Reaktion von **1** nach **4** die Diarsinidenkomplexe $\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}_2\text{E}$ (**2**) (E = S, **2b**; E = Se, **2c**), von denen **2b** isoliert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden konnte. Entsprechend reagiert **1** mit NaOH über die Stufe des sauerstoff-verbrückten Diarsinidenkomplexes $\{[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}\}_2\text{O}$ (**2a**) zu dem anionischen Adduktkomplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}(\text{OH})_2^-$ (**3**).

1. Einleitung

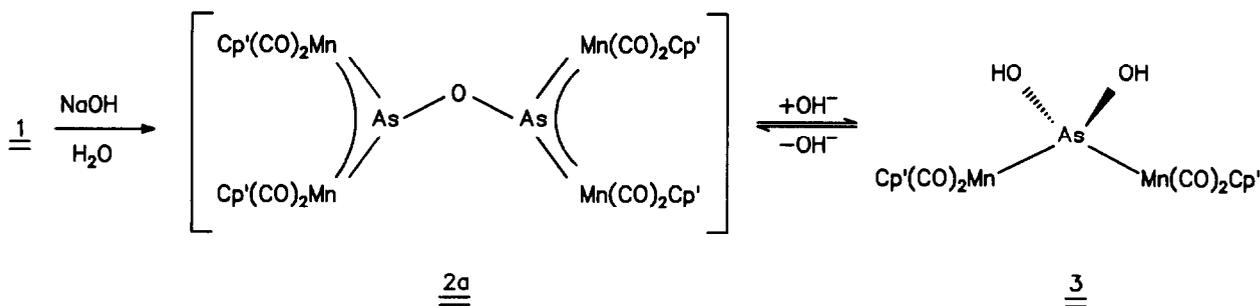
Bindung und Reaktionsverhalten von "Iniden"-Komplexen $[\text{L}_n\text{M}]_2\text{EX}$ ($\text{L}_n\text{M} = 16\text{e-Metallkomplex-fragment}$; E = P, As, Sb, Bi; X = einbindiger Rest) werden durch die Eigenschaften des 3-Zentren-4 π -Systems $\text{M}=\text{E}=\text{M}$ bestimmt [1]. Vielfältige Untersuchungen an verschieden substituierten Inidenkomplexen (X = R, OR, SR, NR_2 , Hal) scheinen zu belegen, daß zwischen diesem π -System und potentiell konjugationsfähigen Substituenten Konjugation kaum eintritt.

Die Einführung π -überlappungsfähiger Substituenten, die besonders aus bindungstheoretischer Sicht interessant erschien, sollte bei der Umsetzung des Arsinidenkomplexes $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (**1**) mit S^{2-} , Se^{2-} und OH^- untersucht werden.

2. Umsetzungen mit NaOH

Zu Beginn dieser Arbeit war bekannt, daß sich der Chlorarsiniden-Komplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (**1**) [2] unter verschiedenen Bedingungen zum Sauerstoffverbrückten Derivat **2a** umsetzen läßt [3]. Wir fanden nun, daß die As–O–As-Brücke mit NaOH als Reagenz nukleophil geöffnet werden kann (Gleichung 1). Als Produkt dieser Reaktion entsteht der Addukt-Komplex **3**, der als die wasserreichere *ortho*-Form des ebenfalls denkbaren Produktes $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsO}^-$ aufgefaßt werden kann. Zur Darstellung von **3** wird eine THF-Lösung von **1** direkt mit $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ behandelt; das sich dabei intermediär **2a** bildet, kann am Farbumschlag von rot-violett (**1**) nach rot (**2a**) und am Auftreten des für **2a** charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrums erkannt werden [3]. Innerhalb weniger Minuten ist die rote Farbe von **2a** verschwunden und es hat sich gelbes **3** gebildet. Durch Zusatz von 222-Krypt [4*] kann **3** als kristallines Salz $\{\text{Na}222\text{-Krypt}\}^+ \cdot \mathbf{3}$

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.



Gleichung 1

analysenrein erhalten werden. Lösungen von **3** neigen zur Rückbildung von **2a**, was beispielsweise bei der Filtration der Reaktionslösungen über Kieselgur am

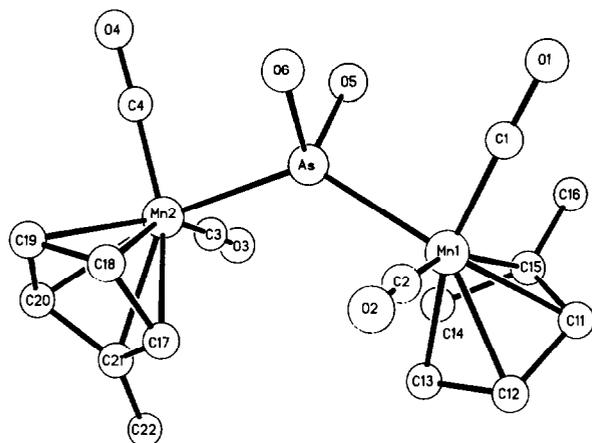
Farbumschlag nach rot beobachtet werden kann. Eine Kristallisation von **3** gelingt deshalb nur im Gegenwart von überschüssigen OH^- -Ionen. Das IR-Spektrum zeigt im $\nu(\text{CO})$ -Bereich Absorptionen, die nach Lage und Muster den $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen anionischer Addukte $[Cp'(CO)_2Mn]_2AsR_2^-$ entsprechen [5]. Ebenfalls charakteristisch für Anionen dieses Typs ist die Lage der

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

TABELLE 1. IR-, UV/vis- und ^1H -NMR-Daten der Komplexe **2**, **3**, **4**

Verbindung	IR ^a $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	UV/vis λ (nm) ($\epsilon(1 \text{ cm}^{-1}\text{mol}^{-1})$)	^1H -NMR δ (ppm)
2a	1981w 1964m 1936vs 1906s	495 (37,000) ^b 366 (17,000)	1.45 (s,6H) ^c 1.60 (S,6H) 4.16 (M,4H) 4.33 (M,4H) 4.52 (M,4H) 4.86 (M,4H)
2b	1985w ^e 1968m 1940vs 1908s	527 (ϵ_1) ^e 379 (ϵ_2) $\epsilon_1/\epsilon_2 = 2.2$	1.89 (S,12H) ^d 4.64 (M,8H) 5.04 (M,8H)
2a	1978w 1963m 1935vs 1906s	496 ^a 318	
{Na222-Krypt} ⁺ · 3	1910sch 1897vs 1838s 1821sch 3551 ($\nu(\text{OH})$ Nujol) 3575 ($\nu(\text{OH})$ Nujol)		1.88 (S,6H) ^d 2.69 (M,12H) 2.94 (S,2H) 3.67 (M,24H) 4.23 (M,4H) 4.43 (M,4H)
{Na222-Krypt} ⁺ · 4a	1927sch 1905vs 1860s 1843m	524 (2200) ^a 398 (7930) 313 (sch)	1.78 (S,6H) ^d 2.69 (M,12H) 3.64 (M,24H) 4.29 (M,4H)
Li^+ · 4b	1942vs 1899vs 1873s	535 (ϵ_1) ^a 418 (ϵ_2) 327 (sch) $\epsilon_1/\epsilon_2 = 0.5$	4.63 (M,4H)

^a THF. ^b Toluol. ^c C_6D_6 . ^d Aceton- d_6 . ^e CH_2Cl_2 .

Abb. 1. Struktur des Anions **3** in $\{\text{Na}_{222}\text{-Krypt}\}^+\cdot\mathbf{3}$.

NMR-Signale der ringständigen Cp'-Protonen (Tabelle 1), die gegenüber den entsprechenden Signalen des Komplexes **1** zu höherem Feld verschoben sind [2]. Die OH-Gruppen von **3** führen zu einer $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz bei 2.94 ppm; im IR-Spektrum der kristallinen Substanz (Nujolverreibung) geben sie sich durch zwei scharfe Banden um 3550 cm^{-1} zu erkennen (Tabelle 1).

Die Struktur von **3** (Abb. 1, Tabelle 2) [6*] entspricht in ihrem Grundmuster der, die für Addukte von Lewisbasen an Arsinidenkomplexe charakteristisch ist [5]. Das As-Atom ist tetraedrisch umgeben; der von den beiden Metallatomen am As aufgespannte Winkel

TABELLE 2. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **3** in $\{\text{Na}_{222}\text{-Krypt}\}^+\cdot\mathbf{3}$ ^a

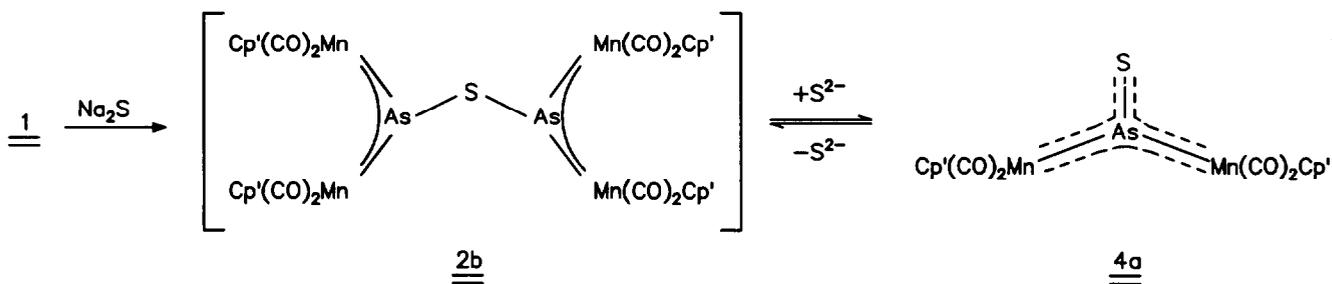
As–Mn(1)	232.6(6)	Mn(1)–C(1)	174.4(7)
As–Mn(2)	232.9(6)	Mn(1)–C(2)	176.0(8)
As–O(5)	182.6(6)	Mn(2)–C(3)	173.8(7)
As–O(6)	182.7(6)	Mn(2)–C(4)	174.8(7)
Mn(1)–As–Mn(2)	130.5(1)	Mn(1)–As–O(5)	106.3(2)
O(5)–As–O(6)	96.1(2)	Mn(1)–As–O(6)	106.5(2)
Mn(2)–As–O(5)	106.4(2)	Mn(2)–As–O(6)	105.8(2)
Z(1)–Mn(1)–Mn(2)–Z(2)	94.5		

^a Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

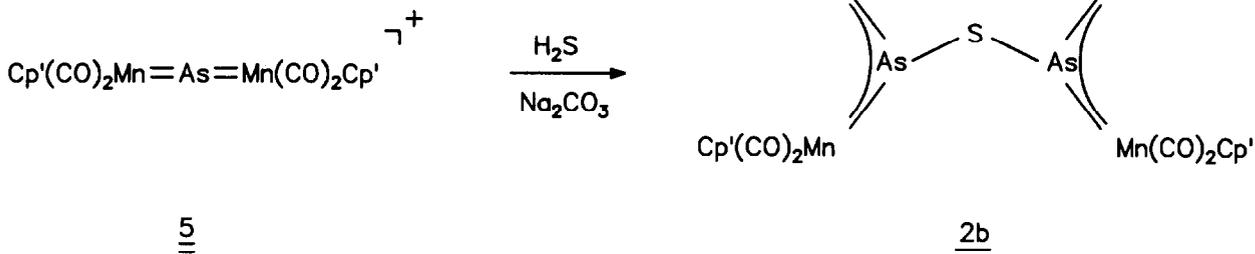
Mn(1)–As–Mn(2) ist, wie üblich, groß ($130.5(1)^\circ$); der Winkel O(5)–As–O(6) liegt bei $96.1(2)^\circ$, die übrigen Bindungswinkel am As liegen bei 106° .

3. Umsetzungen mit Na_2S und $\text{H}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{CO}_3$

Die wasserärmere Form von **3**, $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsO}^-$, konnte bei keinem der Versuche erhalten werden, dagegen ließen sich Schwefel- und Selenanalogue dieses Bindungstyps gewinnen: THF-Lösungen von **1** setzen sich mit Na_2S zunächst zu **2b** um, das von weiterem Na_2S unter Bildung von **4a** nukleophil gespalten wird (Gleichung 2). Die intermediäre Bildung von **2b**, das wegen der Weiterreaktion zu **4a** aus solchen Lösungen nicht rein erhalten werden kann, ergibt sich durch Vergleich mit authentischem **2b**, das für diesen Zweck



Gleichung 2



Gleichung 3

wie folgt erstmals dargestellt wurde (Gleichung 3). Der leicht zugängliche Dimanganarsacumulenumkomplex **5** [7] reagiert in Form seines Triflat-Salzes mit H_2S in Gegenwart von Na_2CO_3 als Hilfsbase zum vierkernigen Komplex **2b**. Die Hilfsbase ist erforderlich, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. **2b** wurde als mikrokristalliner Feststoff isoliert. Das $\nu(CO)$ -IR-Spektrum von **2b** entspricht quantitativ dem von **2a** und deutet ebenso auf das Vorliegen verschiedener rotamerer Formen in Lösung hin. Während für **2a** zwei unterschiedliche Cp'-Gruppen im 1H -NMR-Spektrum detektiert werden können, findet man für die Cp'-Protonen von **2b** nur ein gemittelttes Signalmuster bei 1.89, 4.64 und 5.04 ppm (Aceton- d_6) [3] (Tabelle 1); offensichtlich sind die Rotationsbarrieren in **2a** höher als in **2b**. Die intensiv rot-violett gefärbten Lösungen von **2b** zeigen im UV/vis-Spektrum (CH_2Cl_2) die für "Iniden"-Komplexe charakteristischen π - π^* -Absorptionen bei 527 nm (ϵ_1) und 379 nm (ϵ_2). Wegen der leichten Zersetzlichkeit von **2b** in Lösung konnten keine zuverlässigen Extinktionswerte ermittelt werden ($\epsilon_1/\epsilon_2 = 2.2$) (Tabelle 1).

Eine für **2b** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse konnte zeigen, daß im Kristall zwei rotationsisomere Formen des Komplexes nebeneinander existieren [6*]; in jeder kristallographisch unabhängigen Einheit liegen zwei Moleküle mit deutlich unterschiedlichen Rotationsstellungen der beiden $Mn(CO)_2Cp'$ -Fragmente vor ("Rotamer A": Z(1)-Mn(1)-Mn(2)-Z(2): 167.1° (Tabelle 3, Abb. 2); "Rotamer B": Z(3)-Mn(3)-Mn(4)-Z(4): 66.5° (Tabelle 3)). In Tabelle 3 sind die sich jeweils entsprechenden Bindungswinkel und -abstände beider Konformere einander gegenüber ge-

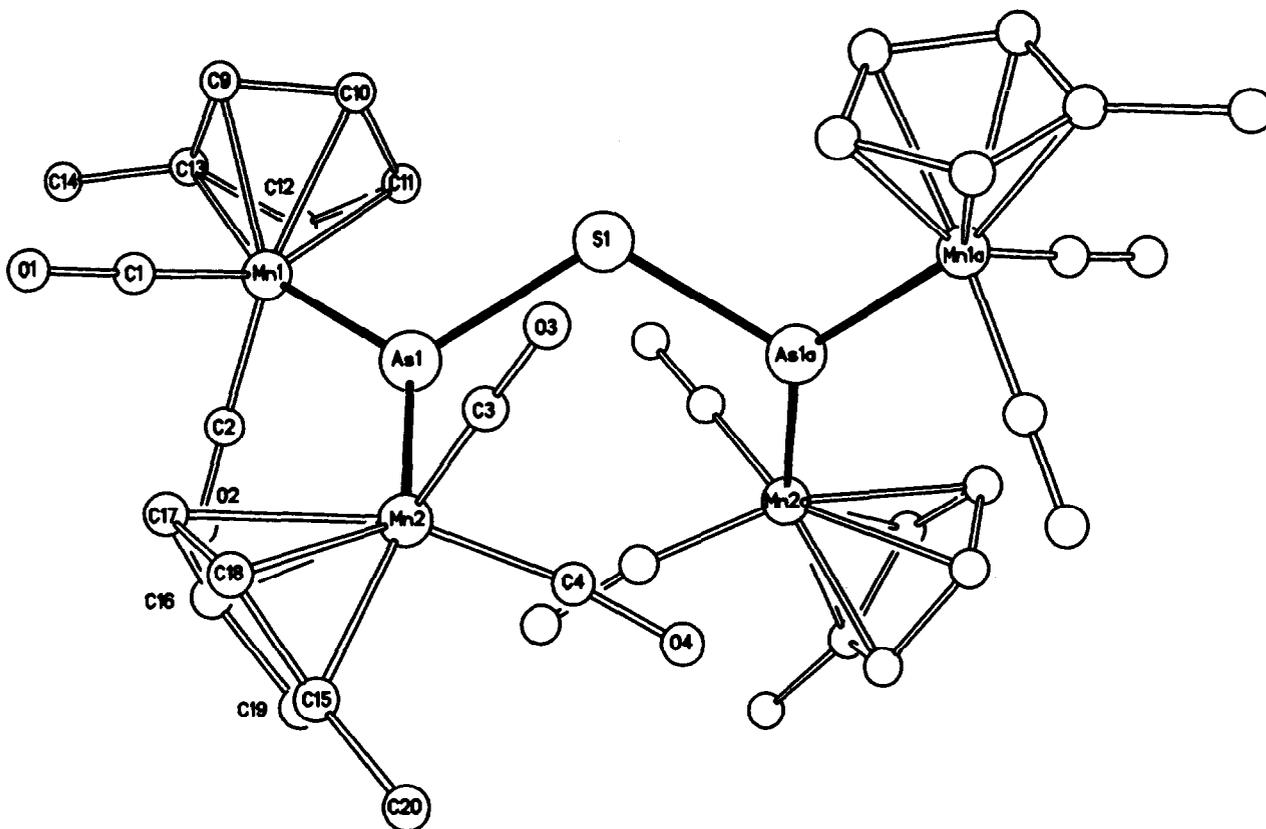
stellt. Die Existenz zweier Rotationsisomere in der Festkörperstruktur bestätigt die nach Fenske-Hall-Rechnungen geringen Energieunterschiede zwischen beiden isomeren Formen [8]. Die beiden Rotamere A und B besitzen kristallographische C_2 -Symmetrie, wobei die zweizählige Achse den As-S-As-Winkel von $118.1(2)^\circ$ (A) bzw. $121.2(2)^\circ$ (B) halbiert. Wegen des kleineren Kovalenzradius des Sauerstoffatoms ist der Winkel der Chalkogenidbrücke in **2a** deutlich größer als in **2b** (**2a** $138.7(4)^\circ$) [3]. Die Schwefelbrücke im analogen Komplex $\{[Cp'(CO)_2Mn]_2Pb\}_2S^{2-}$ besitzt einen Winkel von $115.9(2)^\circ$ der nur wenig kleiner ist als der entsprechende Winkel in **2b** [9]. Die Arsenatome sind in der für Arsinidenkomplexe typischen Weise trigonal planar koordiniert; die vom Arsenatom ausgehenden Bindungen weisen keine Besonderheiten auf. In den jeweils unterschiedlichen Mn-As-S-Bindungswinkeln drückt sich die hohe sterische Spannung innerhalb der Moleküle aus (B $108.5(1)$, $117.2(1)^\circ$). Die Koordinationsebenen der beiden trigonal planar koordinierten Arsenatome sind gegenüber der Ebene As-S-As um 49.8° in A und um 44.2° in B gedreht, so daß die $Cp'(CO)_2Mn$ -Einheiten an den beiden Arsenzentren nahezu ideal auf Lücke stehen.

Durch die Charakterisierung von authentischem **2b** konnte sichergestellt werden, daß bei der Umsetzung von **1** zu **4a** die Verbindung **2b** als Intermediat auftritt. Die dabei zunächst entstehenden rot-violetten Lösungen von **2b** wandeln sich bei längerem Rühren über Na_2S in die rot-braunen Lösungen um, die **4a** enthalten. Diese sind gegen Sauerstoff sehr empfindlich: bei Luftzutritt schlägt die rotbraune Farbe von **4a** sehr rasch in die grüne Farbe von $[Cp'(CO)_2Mn]_2S$ um [10].

TABELLE 3. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **2b**^a

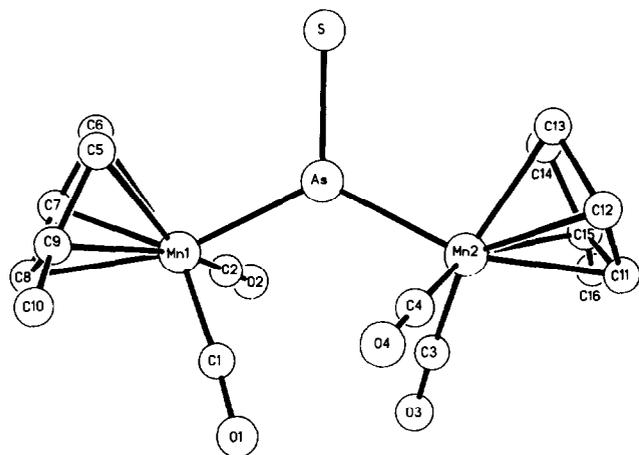
Rotamer A		Rotamer B	
As(1)-S(1)	225.5(3)	As(2)-S(2)	227.0(3)
As(1)-Mn(1)	226.9(3)	As(2)-Mn(3)	225.1(3)
As(1)-Mn(2)	226.3(3)	As(2)-Mn(4)	225.4(3)
Mn(1)-C(1)	167.2(15)	Mn(3)-C(5)	170.0(15)
Mn(1)-C(2)	171.9(17)	Mn(3)-C(6)	170.5(16)
Mn(2)-C(3)	168.9(23)	Mn(4)-C(7)	171.6(12)
Mn(2)-C(4)	170.4(19)	Mn(4)-C(8)	171.1(17)
As(1)-S(1)-As(1A)	118.1(2)	As(2)-S(2)-As(2A)	121.2(2)
Mn(1)-As(1)-Mn(2)	137.2(1)	Mn(3)-As(2)-Mn(4)	133.6(1)
S(1)-As(1)-Mn(1)	107.7(1)	S(2)-As(2)-Mn(3)	108.5(1)
S(1)-As(1)-Mn(2)	114.3(1)	S(2)-As(2)-Mn(4)	117.2(1)
Mn(1)-As(1)-As(1A)-Mn(1A)	-73.8	Mn(3A)-As(2A)-As(2)-Mn(3)	-86.1
Mn(2)-As(1)-As(1A)-Mn(2A)	117.6	Mn(4A)-As(2A)-As(2)-Mn(4)	83.9
Z(1)-Mn(1)-Mn(2)-Z(2)	167.1	Z(3)-Mn(3)-Mn(4)-Z(4)	66.5

^a Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe; der Zusatz A bei der Atombezeichnung beschreibt ein durch die zweizählige Drehachse im Molekül symmetrieerzeugtes Atom.

Abb. 2. Struktur von **2b** (Rotamer A).

Aus seinen Lösungen kann **4a** nach Zugabe von 222-Krypt in Form des braunen kristallinen Salzes $\{Na222-Krypt\}^+ \cdot 4a$ analysenrein erhalten werden.

Die Röntgenstrukturanalyse dieses Salzes zeigt, daß das Anion **4a** die in Abb. 3 angegebene Konstitution aufweist (Tabelle 4) [6*].

Abb. 3. Struktur des Anions **4a** in $\{Na222-Krypt\}^+ \cdot 4a$.

Das As-Atom ist trigonal planar koordiniert (max. Abweichung von der besten Ebene Mn(1), Mn(2), As, S: 3.8 pm).

Die Konjugation zwischen dem S^- -Substituenten und dem π -System $Mn=As=Mn$ wird durch folgende Daten belegt:

(1) Der As–S-Abstand ist mit 212.3(3) pm sehr kurz und deutet eine hohe As–S-Bindungsordnung an. Alle bisher bestimmten As(I)–S-Bindungslängen sind deutlich länger (vgl. **2b**) [5a]. Die As–S-Abstände in As(V)-Verbindungen R_3AsS sind nur wenig kürzer (kürzester Abstand: 207.4 pm in $(^iPrCl-C_6H_5)_3AsS$ [11]).

TABELLE 4. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **4a** in $\{Na222Krypt\}^+ \cdot 4a$

As–Mn(1)	230.6(3)	Mn(1)–C(1)	176.0(10)
As–Mn(2)	230.1(3)	Mn(1)–C(2)	175.4(18)
As–S	212.3(3)	Mn(2)–C(3)	177.2(10)
		Mn(2)–C(4)	178.3(10)
Mn(1)–As–Mn(2)	127.1(1)	Z(1)–Mn(1)–Mn(2)–Z(2) ^a	–72.5
Mn(1)–As–S	116.9(1)	Z(1)–Mn(1)–As–S	–28.3
Mn(2)–As–S	115.8(1)	Z(2)–Mn(2)–As–S	–17.9

^a Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

(2) Die As–Mn-Abstände sind signifikant länger als die entsprechenden Abstände in allen anderen bisher untersuchten Arsinidenkomplexen $[^R C_p(CO)_2Mn]_2AsR$ ($^R C_p = Cp, Cp', Cp^*$) [3,5,12].

(3) Der Winkel Mn(1)–As–Mn(2) ist mit 127.1° deutlich kleiner als der entsprechende Winkel in anderen Arsinidenkomplexen $[^R C_p(CO)_2Mn]_2AsR$ [3,5,12].

Alle drei Beobachtungen entsprechen dem, was man erwartet, wenn sich π -Bindungsanteile zwischen dem S^- -Substituenten und dem Arsen ausbilden. Im weiteren Sinne entspricht die Veränderung der Bindungsverhältnisse von **4a** relativ zu denen von $[^R C_p(CO)_2Mn]_2AsR$ dem Unterschied zwischen NO_3^- und RNO_2 oder auch zwischen CO_3^{2-} und RCO_2^- .

Wenngleich weniger direkt, erlauben auch IR- und UV/vis-Spektren den Schluß auf einen konjugativen Effekt (Tabelle 1).

Da durch Konjugation die π -Bindung zwischen As und Mn in **4a** geschwächt wird, können die für Arsinidenkomplexe charakteristischen rotameren Formen wegen der nun geringeren Rotationsbarriere leichter ineinander übergehen. Während für Arsinidenkomplexe $[Cp'(CO)_2Mn]_2AsR$ diese Rotamere stabil genug sind, um sich im $\nu(CO)$ -IR-Spektrum zu erkennen zu geben (die einander überlagernden Spektren führen in der Regel zu 5 bis 6 $\nu(CO)$ -Banden in THF), findet man für **4b** ein Bandenmuster, wie es für Basenaddukte von Arsinidenkomplexen typisch ist; in diesen Komplexen ist die As-Metall- π -Bindung durch Addition einer Lewisbase aufgehoben (vgl. 3 und [5]).

Das in diesem Sinne ungewöhnliche $\nu(CO)$ -IR-Spektrum von **4a** könnte zunächst auch die Deutung zulassen, daß **4a** in Lösung zu einem Dimeren assoziierte, das als Lewisbasenaddukt aufgefaßt werden kann (Gleichung 4). Diese Hypothese konnte durch temperaturabhängige UV/vis-Spektroskopie (Bereich 293–193 K, THF) nicht bestätigt werden. Mit abnehmender Temperatur wurden die UV-Banden zwar schärfer, zeigten sonst aber keine Veränderung der Intensitätsverhältnisse; ein temperaturabhängiges Monomer-

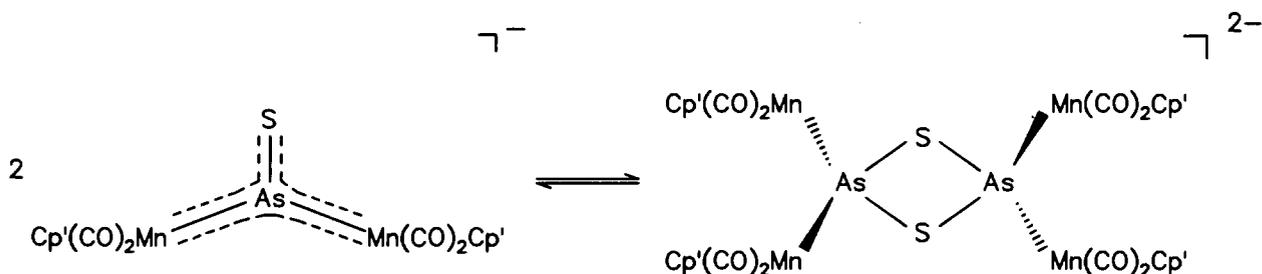
Dimer-Gleichgewicht kann damit ausgeschlossen werden.

Das Erscheinungsbild des Elektronenspektrums von **4a** unterscheidet sich dennoch charakteristisch von dem, wie es für $[Cp'(CO)_2Mn]_2AsR$ typisch ist. Während üblicherweise die langwellige Absorption um 500 nm mit einer Extinktion von $10,000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ deutlich intensiver ist als die kurzwelligere um 400 nm (ca. $4000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), findet man für **4a** ein anderes Intensitätsverhältnis; die langwellige Bande bei 524 nm ($\epsilon = 2200 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) hat nur etwa 1/4 der Intensität der kürzerwelligen Bande bei 398 nm (vgl. Tabelle 1). Da die Abfolge—langwellige Bande: intensiv, kurzwellige Bande: weniger intensiv—bisher für alle Arsinidenkomplexe gefunden wurde und ebenso für alle "Iniden"-Komplexe $[L_nM]_2ER$ ($E = P, As, Sb, Bi$) [1], deutet ihre für **4a** beobachtete Umkehrung auf eine erhebliche Störung des chromophoren π -Systems durch den S^- -Substituenten hin.

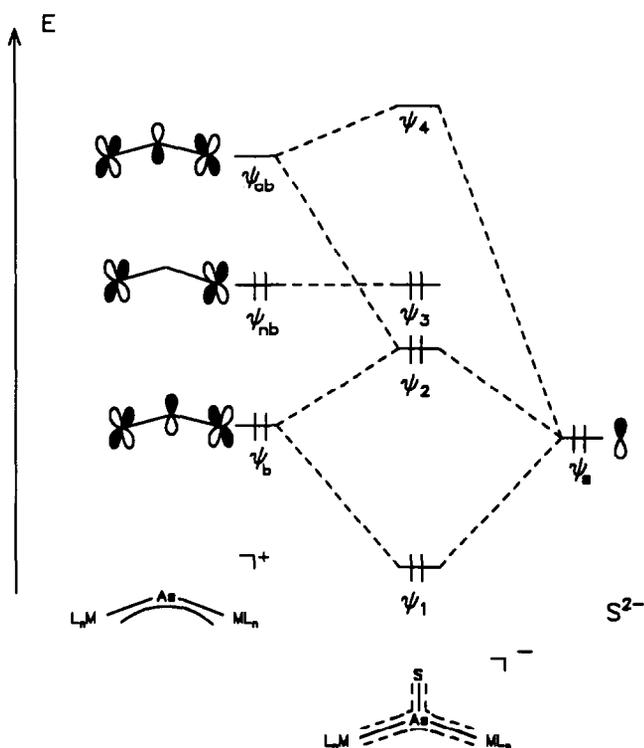
Die Konjugation zwischen Schwefel und Arsen wird also auch indirekt durch das Elektronenspektrum belegt.

Eine Analyse der Bindungssituation in **4a** sollte Aufschluß geben über die unterschiedlichen strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften von Komplexen des Typs **4** und den Arsinidenkomplexen $[Cp'(CO)_2Mn]_2AsR$ ($R = \text{Hal, OR, SR, NR}_2$).

Das Molekül **4a** sowie seine Fragmente $[Cp'(CO)_2Mn=As=Mn(CO)_2Cp]^+$ und S^{2-} wurden nach Extended Hückel-Methoden berechnet, wobei die wichtigsten Wechselwirkungen in einem Korrelationsdiagramm dargestellt sind (Abb. 4) [13,14*]. Aus Symmetriegründen kann die p-Funktion ψ_s nur mit der bindenden allylischen Funktion ψ_b und der antibindenden Funktion ψ_{ab} wechselwirken. Wegen der energetischen Lage von ψ_s ist eine starke Wechselwirkung nur mit ψ_b möglich. Eine der daraus resultierenden Funktionen (ψ_2) erfährt durch die zusätzliche schwache Wechselwirkung von ψ_s mit ψ_{ab} eine energetische Absenkung, so daß insgesamt ein Energiegewinn zu verzeichnen ist. Für das π -System in **4a**



Gleichung 4

Abb. 4. Korrelationsdiagramm von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsS}^-$ (4a).

ergeben sich so ein bindendes, zwei nicht bindende und ein antibindendes Molekülorbital, wobei die drei untersten Molekülorbitale mit 6 Elektronen besetzt sind. Eine Beschreibung des π -Systems als 4-Zentren- 6π -System ist also gerechtfertigt.

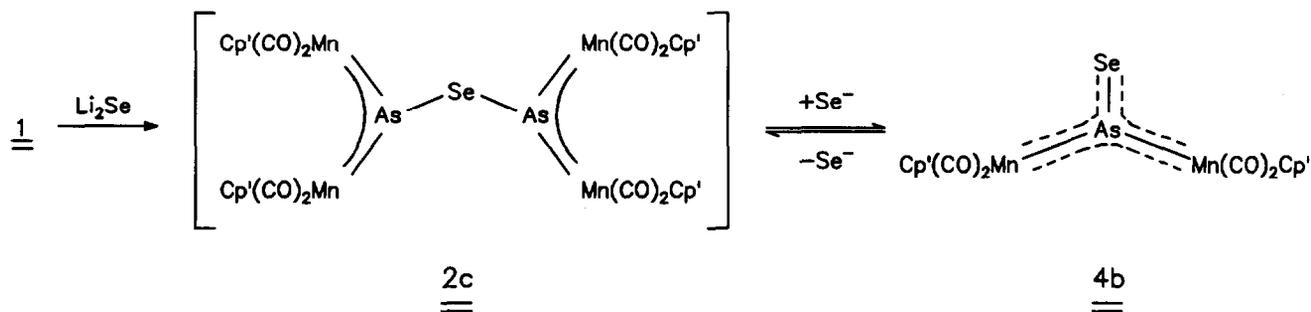
Aus einer für $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSPh}$ exemplarisch durchgeführten EHT-Berechnung ist ersichtlich, daß die ψ_s -Funktion des SPh^- -Fragmentes energetisch deutlich höher liegt als die entsprechende Funktion des S^{2-} -Fragmentes. Die folglich nur schwache Wechselwirkung zwischen ψ_s und ψ_b bedingt, daß die As-S-Bindungsordnung in $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSPh}$ deutlich kleiner ist als in 4a, entsprechend ist die As-Mn-Bin-

dungsordnung in 4a kleiner als in $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSPh}$. Allgemein läßt sich für Komplexe $[\text{R}'\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}$ ableiten, daß mit zunehmender π -Überlappung zwischen Substituent und 3-Zentren- 4π -System die Konjugation As-Mn schwächer wird.

Der HOMO-LUMO-Abstand in den π -Systemen für 4a und $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSPh}$ wird durch die unterschiedlich starke Wechselwirkung von ψ_s mit ψ_b und ψ_{ab} nur wenig beeinflusst. In der Tat ist die Lage der langwelligsten Absorptionsbanden in den Elektronenspektren von 4a und $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSPh}$ sehr ähnlich (4a, 524 nm (THF); $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSPh}$, 539 nm (CH_2Cl_2)) [5a].

4. Umsetzungen mit Li_2Se

Die für 4a getroffenen Feststellungen lassen sich auf 4b übertragen (Gleichung 5). 1 reagiert mit Li_2Se [15] in THF zunächst zu 2c. Die Bildung von 2c gibt sich durch einen rasch erfolgenden Farbumschlag von rotviolett (1) nach violett (2c) zu erkennen. Das $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum der Lösung von 2c entspricht im Typ dem von 2b (Tabelle 1), die Bandenlagen sind nur geringfügig gegenüber denen von 2b verschoben. Das Elektronenspektrum von 2c entspricht dem Spektrum von 2b (Tabelle 1) (bei der Darstellung von 2c entsteht immer zugleich 4b, so daß sich kein Spektrum von reinem 2c erhalten läßt). Durch seine langwellige Bande bei 496 nm ist 2c als "Iniden"-Komplex ausgewiesen. Eine Darstellung von reinem 2c wurde nicht versucht. 2c setzt sich mit Li_2Se spontan zu 4b um. Nach Zugabe von 12-Krone-4 kann 2c als Salz $\{\text{Li}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot 4b$ in Form brauner Kristalle analysenrein erhalten werden. Ein entsprechend zusammengesetztes Salz kann auch von 4a erhalten werden. Beide Salze kristallisieren isotyp [6*]. Die Struktur des Salzes $\{\text{Na}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot 4a$ konnte kristallographisch nicht befriedigend gelöst werden ($R = 20\%$); der Bau des Anions 4a, der sich aus der näherungsweise Lösung dennoch zweifelsfrei ergab, entspricht dabei genau



Gleichung 5

dem, der für **4a** in seinem Na222-Krypt-Salz (s.o.) ermittelt werden konnte. Durch diese Kette von Befunden ist sichergestellt, daß **4b** eine Gerüstgeometrie hat, die der von **4a** entspricht. Das $\nu(CO)$ -IR-Spektrum von **4b** (Tabelle 1) zeigt wie das von **4a** weniger Banden als man üblicherweise für Arsinidenkomplexe in THF erwartet. Die Intensitätsverteilung ist hier allerdings anders als für **4a**, was darauf schließen läßt, daß die Störung des die Rotationsisomerie fixierenden π -Systems durch den Se⁻-Substituenten anders ist als die, welche der S⁻-Substituent in **4a** bewirkt. Das UV/vis-Spektrum von **4b** entspricht in seiner Intensitätsverteilung dem von **4a**; auch hier ist die langwellige Bande bei 535 nm weniger intensiv als die kürzerwellige bei 418 nm (Tabelle 1). Die Abweichung von dem für einen "normalen" Arsinidenkomplex typischen Muster ist dabei nicht so groß wie die, die für **4a** beobachtet wird. Dies läßt zusammen mit der Beobachtung, daß die $\nu(CO)$ -Absorptionen in **4b** weniger langwellig verschoben sind als die von **4a**, darauf schließen, daß die Konjugation zwischen Se⁻ und As in **4b** schwächer ist als die zwischen S⁻ und As in **4a**.

5. Experimenteller Teil

5.1. Arbeitsmethoden und Geräte

Sämtliche Arbeiten werden unter Argon als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. IR-Spektren: Bruker IFS 66, CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, FD-Felddesorption. UV/vis-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 9. NMR-Spektren: Bruker AC 200. Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

5.2. Darstellung von $\{Na222-Krypt\}^+ \{[Cp'(CO)_2Mn]_2-As(OH)_2\}^-$, $\{Na222-Krypt\}^+ \cdot 3$

100 mg **1** (0.2 mmol) werden in 20 ml THF (Wassergehalt 1%) gelöst und mit einem NaOH-Plätzchen versetzt. Bei 20°C wird eine Stunde lang gerührt, wobei die zunächst rot-violette Farbe von **1** nach rot und dann nach gelb umschlägt. 80 mg 222-Krypt (0.21 mmol) [4*] werden in 10 ml THF gelöst und zu der gelben Lösung getropft. Für weitere 10 Minuten wird gerührt, von unlöslichen Bestandteilen wird die gelbe Lösung abdekantiert und im Hochvakuum auf etwa 8 ml eingengt. Die Lösung wird auf zwei in Schlenkrohre eingebrachte Reagenzgläser ($\varnothing = 1$ cm) verteilt und mit der dreifachen Menge an n-Pentan überschichtet. Bei 20°C wachsen innerhalb von 2 Tagen orangefarbene, im durchscheinenden Licht gelbe Kristalle.

Ausbeute: 55 mg (30% bzgl. **1**). Elementaranalyse, gef.: C, 46.13; H, 6.15; N, 3.25. C₃₄H₅₂AsMn₂N₂NaO₁₂ ber.: C, 45.95; H, 5.90; N, 3.15%. Schmelzpunkt 154–156°C (Zersetzung).

5.3. Darstellung von $\{Na222-Krypt\}^+ \{[Cp'(CO)_2Mn]_2-AsS\}^-$, $\{Na222-Krypt\}^+ \cdot 4a$

Eine Lösung von 200 mg **1** (0.41 mmol) in 40 ml THF wird bei 20°C mit 100 mg Na₂S (pulverisiert, 3 Tage im Hochvakuum getrocknet) solange gerührt, bis die Farbe der Reaktionslösung nach rotbraun umschlägt und im IR-Spektrum die $\nu(CO)$ -IR-Banden von **1** und intermediär gebildetem **2b** verschwunden sind (Tabelle 1). Ungelöste Bestandteile werden durch Abdekantieren entfernt, 150 mg 222-Krypt (0.4 mmol) [4*] werden fest zugesetzt und die Lösung wird für weitere 5 Minuten gerührt. Im Hochvakuum wird auf 20 ml eingengt und die so konzentrierte Lösung auf 5 Reagenzgläser ($\varnothing = 1$ cm) verteilt. Mit der dreifachen Menge an n-Pentan wird überschichtet und bei 20°C wachsen innerhalb von 1–2 Tagen dunkelrotbraune Kristalle.

Die Durchführung der Reaktion muß unter strengstem Luftausschluß erfolgen wegen der leichten Bildung von grünem $[Cp'(CO)_2Mn]_2S$ [10].

Ausbeute: 160 mg (45% bzgl. **1**) Elementaranalyse, gef.: C, 45.53; H, 5.63; N, 3.25. C₃₄H₅₀AsMn₂N₂NaO₁₀S ber.: C, 46.06; H, 5.68; N, 3.16%. Schmelzpunkt 133°C (Zersetzung).

5.4. Darstellung von $\{Li(12-Krone-4)_2\}^+ \{[Cp'(CO)_2Mn]_2-AsSe\}^-$, $\{Li(12-Krone-4)_2\}^+ \cdot 4b$

100 mg **1** (0.2 mmol) werden in 20 ml THF gelöst und unter Rühren tropfenweise mit einer Suspension von Li₂Se in THF [15] versetzt. Bereits wenige Tropfen führen zu einem Farbumschlag nach violett, was die Bildung von **2c** anzeigt. Nach Zusatz von weiterem Li₂Se wird die Reaktionslösung braun. Zeigt das $\nu(CO)$ -IR-Spektrum die vollständige Umsetzung von **1** zu **4b** an, werden 88 mg 12-Krone-4 (0.5 mmol) [4*] unter Rühren zugetropft. Die Lösung wird auf 8 ml eingengt, auf zwei Reagenzgläser ($\varnothing = 1$ cm) verteilt und mit der dreifachen Menge an n-Pentan überschichtet. Bei –30°C wachsen innerhalb von 2–3 Tagen kleine dunkelbraune Kristalle.

Wegen der extremen Empfindlichkeit der Lösungen von **4b** muß unter sorgfältigem Luftausschluß gearbeitet werden (leichte Bildung von $[Cp'(CO)_2Mn]_2Se$ [16]).

Ausbeute: 30 mg (17% bzgl. **1**) Elementaranalyse, gef.: C, 42.02; H, 5.24. C₃₂H₄₆AsLiMn₂O₁₂Se ber.: C, 43.02; H, 5.19%. Schmelzpunkt 115°C (Zersetzung).

5.5. Darstellung von $\{[Cp'(CO)_2Mn]_2As\}_2S$ (**2b**)

150 mg **5** · triflat (0.25 mmol) [7] werden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 80 mg Na₂CO₃ versetzt. Anschließend wird 30 Sekunden lang H₂S über die Lösung geleitet, wobei die Farbe der Reaktionslösung sofort von braun nach rot-violett umschlägt. Die Lösung wird

eine halbe Stunde lang bei 20°C gerührt und dann über 2 cm Kieselgur filtriert. Im Hochvakuum wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand aus Ether/Pentan (1 : 2) umkristallisiert. **2b** erhält man in Form eines schwarz-violetten mikrokristallinen Pulvers.

Ausbeute: 40 mg (34% bzgl. **5** · triflat). Elementaranalyse, gef.: C, 40.54; H, 3.19. $C_{32}H_{28}As_2Mn_4O_8S$ ber.: C, 40.79; H, 2.99%. Schmelzpunkt 126°C (Zersetzung), FD-MS: M^+ 942 (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 danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Frau M. Schaade für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Literatur und Bemerkungen

- (a) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, **19** (1986) 406; (b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, **58** (1986) 585.
- (a) 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; (b) K. Plöbl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28** (1989) 446.
- (a) B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **235** (1982) 43; (b) J. v. Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **114** (1981) 1392.
- Verwendete Kronenether und Kryptanden; es bedeuten, 12-K-4, 12-Krone-4 = $C_8H_{16}O_4$; 222-Krypt, $C_{18}H_{36}N_2O_6$.
- (a) Ch. Emmerich und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **447** (1993) 81; (b) J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **114** (1981) 727.
- Röntgenstrukturanalyse: Messung auf 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 mgH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnr. CSD-56517, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. $\{Na222\text{-Krypt}\}^+ \cdot 3$: Orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), $a = 1008.5(11)$, $b = 2639.9(62)$, $c = 2927.5(31)$ pm, $V = 7794 \times 10^6$ pm³, $z = 8$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$, 6111 unabhängige Reflexe, 4384 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 454 verfeinerte Parameter, $R_1 = 4.95\%$, $R_2 = 3.99\%$. **2b**: Monoklin, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15), $a = 1830.5(11)$, $b = 1688.0(9)$, $c = 2293.6(12)$ pm, $\beta = 104.26(4)^\circ$, $V = 6869 \times 10^6$ pm³, $z = 8$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 46^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.8 < \dot{\omega} < 29.3$, 4793 unabhängige Reflexe, 3986 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 388 verfeinerte Parameter, $R_1 = 7.57\%$, $R_2 = 7.10\%$. In der asymmetrischen Einheit liegen zwei halbe Moleküle vor, wobei die Schwefelatome auf einer zweizähligen Drehachse sitzen. $\{Na222\text{-Krypt}\}^+ \cdot 4a$: Monoklin, Raumgruppe *P2/c* (Nr. 13), $a = 1936.6(22)$, $b = 882.9(7)$, $c = 2261.6(15)$ pm, $\beta = 91.69(8)^\circ$, $V = 3865 \times 10^6$ pm³, $z = 4$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.6 < \dot{\omega} < 29.3$, 6063 unabhängige Reflexe, 3785 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 445 verfeinerte Parameter, $R_1 = 6.08\%$, $R_2 = 4.91\%$. In der asymmetrischen Einheit findet man zwei halbe Na-Atome (auf einer zweizähligen Drehachse), die an je ein halbes Kronenethermolekül koordiniert sind. Elementarzelle von $\{Li(12\text{-Krone-4})_2\}^+ \cdot 4b$: $a = 1921(1)$, $b = 1493.2(6)$, $c = 3824(1)$ pm, $\beta = 90.90(4)^\circ$, Raumgruppe *C2/c* (Nr. 15).
- A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 1586; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 1529.
- N. M. Kostić und R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, **233** (1982) 337.
- F. Ettl, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1991.
- M. Höfer und A. Baitz, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 3147.
- V. K. Belsky und V. E. Zavadnik, *J. Organomet. Chem.*, **265** (1984) 159.
- (a) A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **399** (1990) 281; (b) L.-R. Frank, *Dissertation*, Universität Konstanz, 1987; (c) G. Huttner, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, L. Zsolnai und O. Omara, *Organometallics*, **4** (1985) 326.
- (a) J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Evertz und H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, **327** (1987) 223; (b) A. Asam, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 1992.
- Die Berechnungen wurden auf einem Apple Macintosh IIx mit Hilfe des CACHe Systems der Firma CACHe Scientific Inc/Tektronix durchgeführt. Für **4a** und $[Cp'(CO)_2Mn]_2AsPh$ wurde eine optimierte Geometrie angenommen (die Cp-Ringe sind jeweils cis-ständig). Parameter: (Funktion, H_{ij} (eV)): H_{1s} , -13.606, 1.2; C_{2s} , -16.59, 1.576; C_{2p} , -11.26, 1.453; S_{3s} , -20.20, 2.035; S_{3p} , -10.36, 1.691; As_{4s} , -17.0, 2.222; As_{4p} , -9.81, 1.757; Mn_{4s} , -7.434, 1.344; Mn_{4p} , -4.884, 1.113; Mn_{4d} , -5.7674, 2.5097.
- J. A. Gladysz, J. L. Hornby und J. E. Garbe, *J. Organomet. Chem.*, **43** (1978) 1204.
- M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch., Teil B*, **35** (1980) 1281.