

JOM 23118

Substitution, nukleophile und oxidative Addition an Arsinidenkomplexe. Zur Reaktion von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ mit PhSeH und verwandten Chalkogenverbindungen

Ch. Emmerich und G. Huttner

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

(Eingegangen am 24. Juli 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 PhSeH in excess in the presence of Na_2CO_3 to give the product of an oxidative addition process $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnAs}(\text{SePh})_3$ (**4b**) and the dimeric species $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSePh}]_2$ (**5b**). The arsinidene complex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSePh}$ (**2b**), which is an intermediate in this reaction, can be isolated. The reaction of **1** with PhSe^- leads to the adduct-complex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}(\text{SePh})_2^-$ (**3b**), which does not undergo an oxidative addition of PhSeH . The sulphur-containing analogues of **2b** and **3b** are the compounds $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSPh}$ (**2a**) and $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}(\text{SPh})_2^-$ (**3a**); they are obtained in a similar way by reaction of **1** with PhSH or PhS^- , respectively. With catechol and 1,2-benzenedithiol, the anionic chelate compounds $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}(\text{E}_2\text{C}_6\text{H}_4)^-$ (**7**) ($\text{E} = \text{O}$ (**7a**), $\text{E} = \text{S}$ (**7b**)) are formed. The structures of **2b**, **3b**, **4b** and **7b** have been determined by X-ray crystallography.

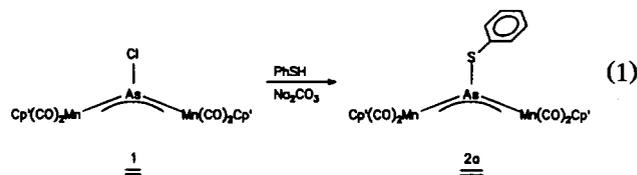
Zusammenfassung

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 einem Überschuß von PhSeH in Gegenwart von Na_2CO_3 zu $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnAs}(\text{SePh})_3$ (**4b**)—dem Produkt eines oxidativen Additionsprozesses—und zu der dimeren Verbindung $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSePh}]_2$ (**5b**). Der bei dieser Reaktion intermediär auftretende Arsinidenkomplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSePh}$ (**2b**) konnte isoliert werden. Mit PhSe^- als Reagenz entsteht ausschließlich der Adduktkomplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}(\text{SePh})_2^-$, **3b**, der einer oxidativen Addition von PhSeH nicht mehr zugänglich ist. Die zu **2b** und **3b** analogen Schwefelverbindungen $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsSPh}$ (**2a**) und $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}(\text{SPh})_2^-$ (**3a**) sind entsprechend durch Reaktion von **1** mit PhSH bzw. PhS^- zugänglich. Brenzkatechin und 1,2-Benzoldithiol koordinieren jeweils mit beiden funktionellen Gruppen an das Arsenzentrum von **1**, wobei die anionischen Chelatkomplexe $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{As}(\text{E}_2\text{C}_6\text{H}_4)^-$ (**7**) ($\text{E} = \text{O}$ (**7a**), $\text{E} = \text{S}$ (**7b**)) gebildet werden. Die Kristallstrukturen von **2b**, **3b**, **4b** und **7b** wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

1. Einleitung

Bei der Reaktion des Stibinidenkomplexes $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbI}$ mit PhSH war beobachtet worden, daß anstelle der erwarteten Substitution von I durch SPh eine Oxidation von Sb^{I} zu Sb^{III} eintrat [1]. Um die mechanistische Deutung dieses unerwarteten Redoxvorganges experimentell zu belegen, haben wir die Reaktion des Arsinidenkomplexes $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ (**1**) [2] mit PhSH bzw. PhSeH genauer untersucht. **1**

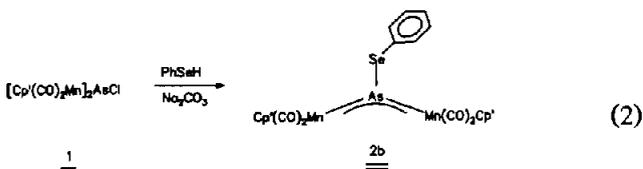
reagiert mit PhSH in CH_2Cl_2 nur in Gegenwart einer Base quantitativ (IR-Kontrolle) zu **2a**.



Ohne Zusatz einer Hilfsbase erfolgt die Bildung von **2a** zwar ebenfalls spontan, die Reaktion ist jedoch nicht quantitativ; die Aufarbeitung des Gemisches ergibt unverändertes **1** neben **2a**. Diese Beobachtung deutet

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

darauf hin, daß die Substitutionsreaktion $1 \rightarrow 2a$ durch die Addition von PhSH an **1** eingeleitet wird; das Additionsprodukt bildet durch Eliminierung von HCl das Produkt **2a**, die Eliminierung von PhSH führt zu **1** zurück. Erst beim Abfangen des Protons kann **2a** quantitativ entstehen. Analog zu PhSH reagiert PhSeH mit **1** zum Substitutionsprodukt **2b**.



Die Verbindungen **2a,b** zeigen die für das 3-Zentren-4 π -System von "Iniden"-Komplexen typischen intensiven Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich: **2a** ist rot-violett, **2b** violett (λ_{max} (nm)/ ϵ (l mol⁻¹ cm⁻¹) **1**, 512/11000; **2a**, 539/8370; **2b**, 540/8750) (Tabelle 1). Die $\nu(\text{CO})$ -Spektren von **2a,b** zeigen das für "Iniden"-Komplexe typische Muster (Tabelle 1) [3], in dem Massenspektren (Tabelle 2) findet man die Molekulationen und charakteristische Fragmente von **2**.

Für **2b** belegt zusätzlich eine Röntgenstrukturanalyse die trigonal-planare Koordination des Arsens (Abb. 1, Tabelle 3 [4*]). Der Torsionswinkel Mn(2)-As-Se-C(22) beträgt 21.6°, die Ph-Se-Bindung (C(22)-Se) liegt also annähernd in der Koordinationsebene des Arsens. Eine π -Wechselwirkung zwischen Se-Atom und 3-Zentren-4 π -System ist aus geometrischen Überlegungen heraus durchaus denkbar. Gestützt wird diese Annahme durch die Beobachtung, daß der As-Se Bindungsabstand mit 238.1(1) pm um 5 pm kürzer ist als die entsprechenden Bindungen in dem Addukt-Komplex [Cp'(CO)₂Mn]₂As(SePh)₂⁻ (**3b**) (vgl. Tabelle 4). Durch die besondere Stellung des PhSe-Liganden (Abb. 1) kommt der Phenylring in enge Nachbarschaft mit dem Cp'-Liganden am Mn(2). Das System weicht der so erzeugten repulsiven Wechselwirkung durch eine

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

TABELLE 1. IR-, UV/VIS- und ¹H-NMR-Daten der neutralen Komplexe **1**, **2** und **4**

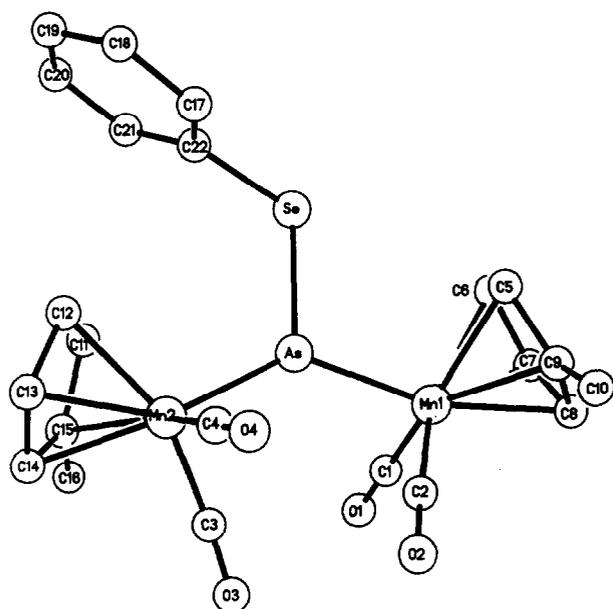
Verbindung	IR $\nu(\text{CO})$ [cm ⁻¹]	UV/vis λ [nm] (ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹])	¹ H-NMR δ [ppm]
1	1994s	512 (11000)	1.89 (S, 6H)
	1951vs	336 (4500)	4.60 (M, 4H)
	1928s		4.94 (M, 4H)
	1912sh		
2a	1980s	539 (8370)	1.84 (S, 6H)
	1936vs	399 (5800)	4.48 (M, 4H)
	1914m		4.74 (M, 4H)
	1894sh		7.40 (M, 3H)
			7.57 (M, 2H)
2b	1981s	540 (8750)	1.84 (S, 6H)
	1937vs	409 (7070)	4.53 (M, 4H)
	1913m		4.79 (M, 4H)
	1895sh		7.43 (M, 3H)
			7.77 (M, 2H)
4a	1956vs	480 (730)	1.52 (S, 3H)
	1898vs	303 (8320)	3.59 (M, 2H)
4b			3.65 (M, 2H)
			7.42 (M, 9H)
			7.80 (M, 6H)
	1949vs	510 (780)	1.51 (S, 3H)
	1895vs	339 (9200)	3.49 (M, 2H)
		3.64 (M, 2H)	
		7.41 (M, 9H)	
		7.78 (M, 6H)	
	(CH ₂ Cl ₂)	(CH ₂ Cl ₂)	(CDCl ₃)

Deformation der Bindungswinkel Mn-As-Se aus. Der Winkel Mn(2)-As-Se ist mit 119.9(1)° wesentlich größer als der Winkel Mn(1)-As-Se (106.5(1)°). Die Struktur von **2b** stellt also einen Kompromiß dar zwischen elektronisch und sterisch günstigster Konformation. Ähnliche Verhältnisse liegen in den "Iniden"-Komplexen der 4. Hauptgruppe [Cp'(CO)₂Mn]₂SnS^tBu⁻ und [Cp'(CO)₂Mn]₂PbS^tBu⁻ vor [5]. Der Winkel, den die beiden Mangan-Atome am Arsen aufspannen, liegt mit 133.6(1)° im üblichen Bereich, ebenso die As-Mn-Bindungsabstände von 225.9(1) pm und 224.9(1) pm [6].

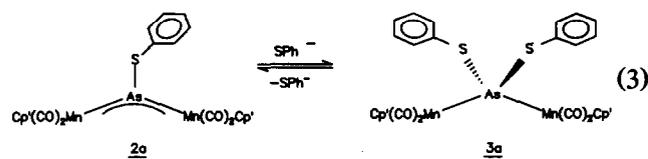
TABELLE 2. EI-Massenspektren der Komplexe **2** und **4** (wichtigste Bruchstücke und relative Intensitäten in %)

Bruchstücke	2a	2b	Bruchstücke	4a	4b
M ⁺	564(2)	612(4)	M' ⁺ ^a	402(12)	546(6)
(M - EPh) ⁺	455(8)	455(28)	(M' - EPh) ⁺	293(44)	389(36)
(M - 4CO) ⁺	452(6)	500(12)	(M' - 2EPh) ⁺	184(10)	232(34)
(M - EPh - 2CO)	399(18)	399(8)	Cp'MnAs ⁺	209(8)	209(12)
(M - EPh - 4CO)	-	343(12)	Cp'Mn ⁺	134(6)	134(18)
Cp'MnEPh ⁺	243(100)	291(100)	EPh ⁺	109(10)	157(75)
Cp'(CO) ₂ MnAs ⁺	265(8)	265(14)	Cp'MnEPh ⁺	243(100)	291(100)

^a M'⁺ = M⁺ - Mn(CO)₂Cp' = EPh₃⁺.

Abb. 1. Struktur von **2b**.

Die Reaktion von **2a** mit aus PhSH und Na frisch dargestelltem NaSPh führt zum anionischen Addukt **3a**, das durch Komplexierung des Na-Ions mit 12-Krone-4 als kristallines Salz erhalten werden kann. (Im präparativen Maßstab wurde **3a** aus **1** und NaSPh dargestellt, wobei hier die intermediäre Bildung von **2a** als Vorstufe zu **3a** IR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Entsprechend wurde bei der präparativen Darstellung von **3b** aus **1** verfahren.)



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, Elementaranalyse und der Vergleich mit **3b** (s.u.) zeigen, daß das kristalline Salz

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

As–Se	238.1(1)	Mn(1)–C(1)	179.1(4)
As–Mn(1)	225.9(1)	Mn(1)–C(2)	177.9(4)
As–Mn(2)	224.9(1)	Mn(2)–C(3)	177.7(3)
		Mn(2)–C(4)	179.9(4)
Mn(1)–As–Mn(2)	133.6(1)	Se–As–Mn(2)	119.9(1)
Se–As–Mn(1)	106.5(1)	C(22)–Se–As	109.3(1)
Z(1)–Mn(1)–Mn(2)–Z(2) ^a	80.6		
Mn(2)–As–Se–C(22)	21.6		
Mn(1)–As–Se–C(22)	–161.0		

^a Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

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

As–Se(1)	243.8(3)	Mn(1)–As–Mn(2)	124.9(1)
As–Se(2)	243.3(3)	Mn(1)–As–Se(1)	102.6(1)
As–Mn(1)	235.7(4)	Mn(1)–As–Se(2)	110.9(1)
As–Mn(2)	238.2(4)	Mn(2)–As–Se(1)	113.0(1)
Mn(1)–C(1)	180.1(17)	Mn(2)–As–Se(2)	101.0(1)
Mn(1)–C(2)	177.1(18)	Se(1)–As–Se(2)	102.6(1)
Mn(2)–C(3)	179.1(23)	As–Se(1)–C(28)	106.1(3)
Mn(2)–C(4)	177.1(20)	As–Se(2)–C(22)	110.4(4)
Se(1)–C(28)	193.1(14)	Z(1)–Mn(1)–Mn(2)–Z(2) ^a	111.0
Se(2)–C(22)	193.4(14)		

^a Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

$\{\text{Na}(12\text{-Krone-4})_2\}^+ \cdot 3a$ zwei Moleküle Kronenether je Natrium-Ion enthält, die vermutlich beide an das Na-Ion koordiniert sind (vgl. Tabelle 5; Exp. Teil und Lit. 4*). Das chromophore System des Arsinidenkomplexes **2a** ist durch Addition der Lewisbase PhS^- in **3a** aufgehoben: während **2a** eine intensiv rot-violette Farbe zeigt, ist **3a** nur mehr orangefarben. Die anionische Natur von **3a** spiegelt sich deutlich in der Lage der $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden (Tabelle 5) im Vergleich zu denen von **2a** (Tabelle 1) wieder: die Absorptionen von **3a** sind gegenüber denen von **2a** um etwa 60 cm^{-1} langwellig verschoben. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet

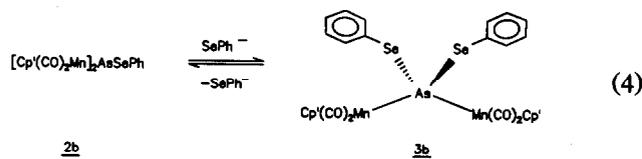
TABELLE 5. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der anionischen Komplexe **3** und **7**

Verbindung	$\{\text{Na}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot 3a$	$\{\text{Li}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot 3b^a$	$\{\text{Na}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot 7a$	$\{\text{Na}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot 7b$
$^1\text{H-NMR}$	1.67 (S, 6H)	1.66 (S, 6H)	1.82 (S, 6H)	1.82 (S, 6H)
δ [ppm]	3.71 (S, 32H)	3.71 (S, 32H)	3.73 (S, 32H)	3.71 (S, 32H)
(Aceton- d_6)	3.86 (M, 4H)	3.87 (M, 4H)	4.19 (M, 4H)	4.19 (M, 4H)
	4.30 (M, 4H)	4.34 (M, 4H)	4.39 (M, 4H)	4.47 (M, 4H)
	7.18 (M, 4H)	7.19 (M, 6H)	6.38 (M, 2H)	6.70 (M, 2H)
	7.79 (M, 4H)	7.90 (M, 4H)	6.55 (M, 2H)	7.13 (M, 2H)
IR	1901vs	1902vs	1937m	1934m
$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	1844s	1845s	1925m	1918m
(THF)			1905vs	1903vs
			1853vs	1849s

^a Im Kristall des Salzes ist nur ein 12-Krone-4-Molekül an das Lithium-Ion koordiniert; das zweite Molekül liegt als Solvat vor.

man entsprechend eine Verschiebung der Signale der ringständigen Protonen der Cp'-Liganden nach höherem Feld (~ 0.5 ppm) (vgl. Tabellen 1 und 5).

Der Umwandlung von **2a** in **3a** entspricht die Reaktion von **2b** mit LiSePh zum anionischen Addukt **3b**.



Aus seinen Lösungen wird **3b** nach Zugabe von 12-Krone-4 als analysenreines orangefarbenes kristallines Salz $\{\text{Li}(12\text{-K-4})\}^+ \cdot \mathbf{3b} \cdot (12\text{-K-4})$ erhalten. IR- und NMR-Spektren von **3b** (Tabelle 5) unterscheiden sich von denen von **2b** (Tabelle 1 und 2) in gleicher Weise wie das für das Verbindungspaar **2a/3a** gezeigt wurde. Die Röntgenstrukturanalyse von **3b** (Abb. 2, Tabelle 4) belegt die idealisiert tetraedrische Koordination des Arsens. Die vom Arsen ausgehenden Bindungen sind im anionischen Addukt **3b** durchwegs deutlich länger als die entsprechenden Abstände im "Iniden"-Komplex **2b** (Tabelle 3) [4]. Das Li-Ion ist an ein Kronenethermolekül koordiniert, ein weiteres Molekül 12-Krone-4 ist als Solvat im Kristall enthalten.

Die Addukte **3a** und **3b** sind in Form ihrer kristallinen Salze unter Inertgas bei -30°C über Wochen unverändert haltbar; konzentrierte Lösungen der Salze in THF sind unter Inertgas ebenfalls problemlos und ohne Zersetzung zu handhaben. Werden solche Lösungen, etwa zur Aufnahme von UV/vis-Spektren

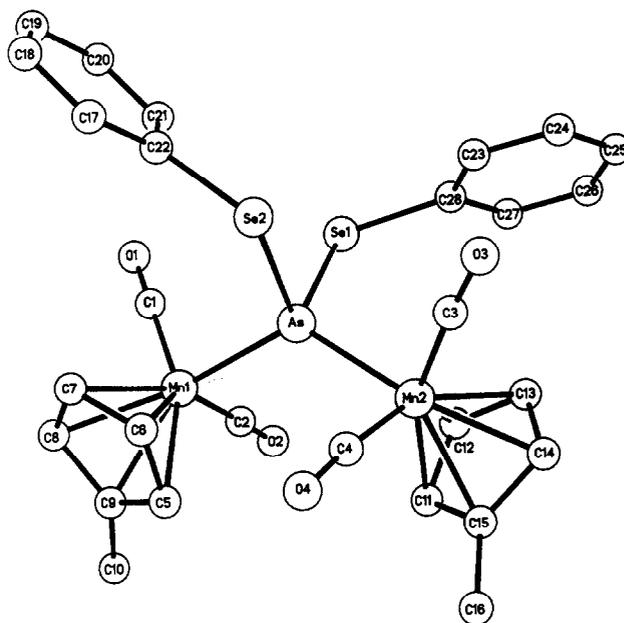
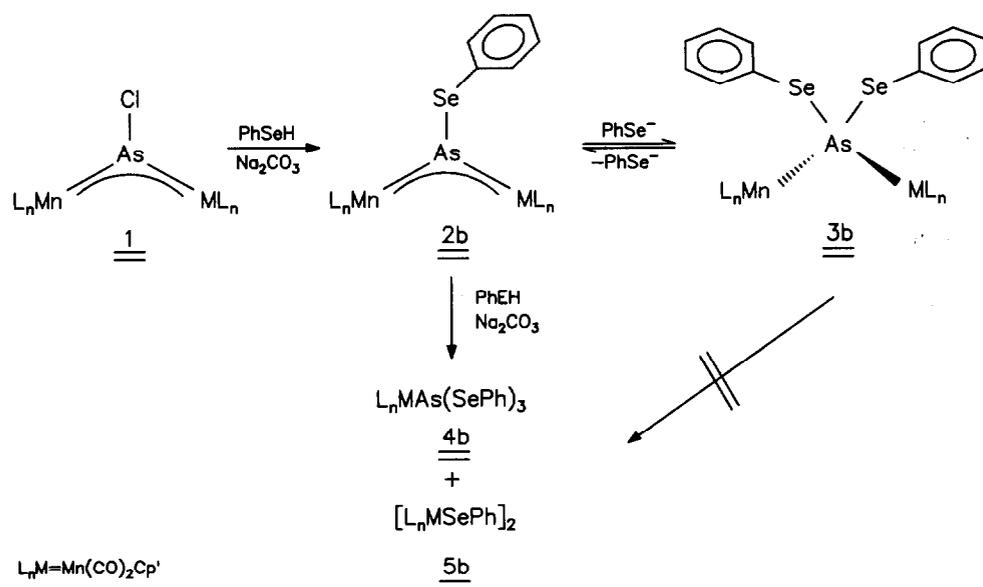


Abb. 2. Struktur des Anions **3b** in $\{\text{Li}(12\text{-K-4})\}^+ \cdot \mathbf{3b} \cdot (12\text{-K-4})$.

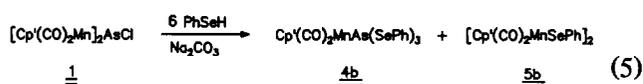
stark verdünnt (10^{-4} m), so zerfallen die Addukte **3** offenbar unter Rückbildung von **2**: die für die π -Systeme von **2** charakteristischen Absorptionsbanden (s.o.) treten in solchen Lösungen deutlich hervor.

Setzt man **1** bei 20°C mit 6 Äquivalenten PhSeH in Gegenwart von Na_2CO_3 als Hilfsbase um, so kann man IR-spektroskopisch zunächst die Bildung von **2b** nachweisen. Im weiteren Reaktionsverlauf nimmt die



Schema 1. Reaktionen von **1** mit PhSeH.

Konzentration von **2b** wieder ab und man erhält nach 5 Stunden Reaktionsdauer die beiden Produkte **4b** und **5b**.



Die Bildung dieser Produkte entspricht der Reaktion von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{SbI}$ mit PhSH zu $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSb}(\text{SPh})_3$ und $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSPh}]_2$ [1]. Die Entstehung von **4b**, die der Oxidation von As^{I} in **1** zu As^{III} in **4b** entspricht, erfordert offenbar neben einem Überschuß an PhSeH die gleichzeitige Verfügbarkeit von PhSe^- , was durch die schwache Base Na_2CO_3 ermöglicht wird. Diese Aussage wird dadurch belegt, daß **1** auch mit einem großen Überschuß an LiSePh über die Stufe **2b** hinweg nur bis zum Basenaddukt **3b** reagiert. Gestützt wird sie weiter durch die Beobachtung, daß **2b** beim Fehlen einer Hilfsbase auch mit einem Überschuß an PhSeH (10:1) und bei langer Reaktionszeit (12 Std.) unter sonst gleichen Bedingungen nicht reagiert. Ebenso wenig kann **2a** mit PhSH zur Reaktion gebracht werden, wenn keine Hilfsbase zugegen ist (Schema 1). **4b**, das durch Chromatographie aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden kann, ist eine orangefarbene Festsubstanz, deren $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum in Muster und Bandenlage (Tabelle 1) dem von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSb}(\text{SPh})_3$ entspricht [1]; auch die Lage der $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die Protonen des Cp'-Restes von **4b** (Tabelle 1) entspricht der, die für die analoge Sb-Verbindung beobachtet wird [1]. Unter EI-Bedingungen entstehen im Massenspektrometer sowohl aus **2** als auch aus **4** sehr leicht die von den Verbindungen **5** abgeleiteten Ionen $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnEPh}]^+$ (Tabelle 2).

Der blaue Komplex **5b**, der ebenfalls durch Chromatographie rein erhalten wird, wurde im Vergleich zu

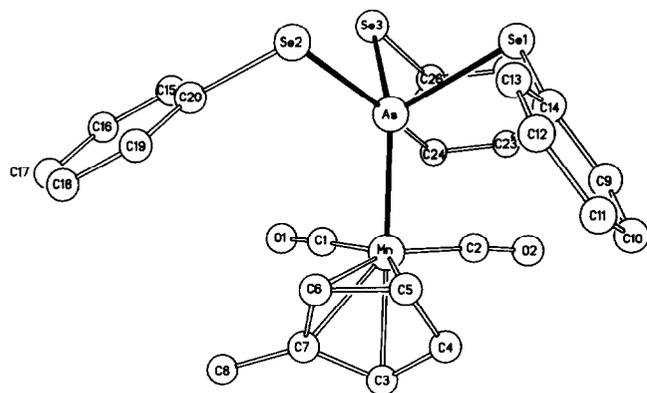


Abb. 3. Struktur von **4b**.

TABELLE 6. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) in **4b**

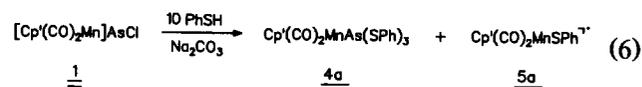
Mn-As	227.5(1)	Se(1)-As-Se(2)	96.4(1)
As-Se(1)	239.3(1)	Se(1)-As-Se(3)	92.5(1)
As-Se(2)	239.9(1)	Se(2)-As-Se(3)	95.4(1)
As-Se(3)	238.5(1)	Mn-As-Se(1)	121.7(1)
Mn-C(1)	177.5(7)	Mn-As-Se(2)	120.2(1)
Mn-C(2)	179.3(7)	Mn-As-Se(3)	123.6(1)
C(14)-Se(1)-As-Mn	-50.2	Z-Mn-As-Se(1) ^a	81.1
C(20)-Se(2)-As-Mn	-48.6	Z-Mn-As-Se(2)	-39.5
C(26)-Se(3)-As-Mn	-42.8	Z-Mn-As-Se(3)	-160.7

^a Z = Mittelpunkt des Cp'-Ringes.

$[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSePh}]_2$ [7] sowie durch Spektren und Analysen eindeutig charakterisiert.

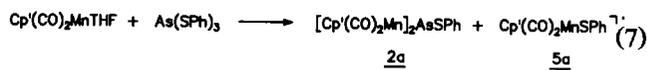
Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **4b** zeigt Abb. 3. Während Abstände und Winkel (Tabelle 6) den üblichen Werten entsprechen, fällt die ungewöhnliche Konformation des $\text{As}(\text{SPh})_3$ -Liganden auf. Bei Torsionswinkeln $\text{Mn-As-Se-C}_{\text{Ph}}$ zwischen -40° und -50° bilden die Phenylgruppen eine abschirmende Hülle um den metallorganischen Baustein. Betrachtet man lediglich das Fragment $\text{Mn-As}(\text{SPh})_3$, so hat dieses annähernd dreizählige Symmetrie (Abb. 3). Die Anordnung der Ph-Gruppen in **4b** entspricht damit ungefähr der Anordnung, die man für die Ph-Substituenten in $\text{As}(\text{SPh})_3$ findet [8]. Für **4b** und sein Sb-homologes $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSb}(\text{SPh})_3$ ist diese Stellung dagegen deutlich verschieden [1].

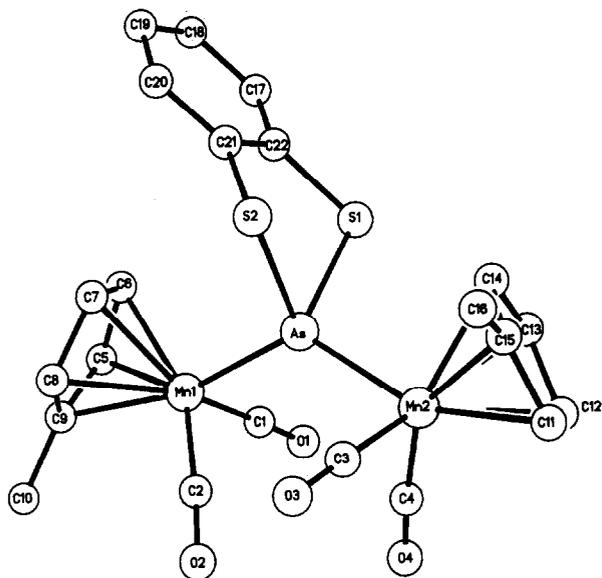
Unter den gleichen Bedingungen, unter denen **1** mit einem Überschuß an PhSeH in guten Ausbeuten zu **4b** und **5b** reagiert, wird mit PhSH als Reagenz zunächst nur **2a** erhalten. Die Bildung einer zu **4b** analogen Substanz **4a** deutet sich im $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum erst nach mehreren Stunden Reaktionsdauer an und selbst nach 48 Stunden Reaktionszeit erhält man nur geringe Mengen an **4a** und **5a**, während die Hauptmenge an **2a** sich zu undefinierten Produkten zersetzt hat.



4a wurde durch Elementaranalyse und Spektroskopie (Tabelle 1) eindeutig charakterisiert. Auf gleiche Weise wurde **5a** identifiziert, dessen Identität zusätzlich durch den Vergleich mit $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSPh}]_2$ gesichert werden konnte [7].

Beim Versuch, größere Mengen von **4a** durch Umsetzung von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ mit $\text{As}(\text{SPh})_3$ darzustellen, wurde beobachtet, daß sich unter den angewendeten Bedingungen dabei ausschließlich **2a** und **5a** als isolierbare Produkte bilden.



Abb. 4. Struktur des Anions **7b** in $[\text{Na}(12\text{-K-4})_2]^+ \cdot 7b$.

Während die Bildung von **2a** aus $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ und $\text{As}(\text{SPh})_3$ der Bildung von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ aus dem THF-Komplex und AsCl_3 entspricht [2], steht sie im Gegensatz zu der Beobachtung, daß $\text{Sb}(\text{SPh})_3$ mit dem gleichen Edukt einen zu **4a** analogen Sb-Komplex $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSb}(\text{SPh})_3$ bildet [1].

Die relative Labilität der anionischen Basenaddukte **3a** und **3b** (s.o.) läßt sich durch Chelatbildung erheblich vermindern. So reagiert **1** mit Brenzkatechin in Gegenwart von Na_2CO_3 zum stabilen anionischen Chelatkomplex **7a**. Sein Schwefelanalogen bildet unter sonst gleichen Bedingungen die Chelatverbindung **7b**.

Der stufenweise Verlauf der Reaktion läßt sich durch IR-Spektren belegen; im Verlauf der Reaktion baut sich zu Beginn eine IR-spektroskopisch zweifelsfrei nachweisbare Konzentration von **6a** bzw. **6b** auf, die im Zuge der Bildung von **7a** bzw. **7b** wieder verschwindet ($\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] (Intensität) in THF: **6a**:

TABELLE 7. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **7b** in $[\text{Na}(12\text{-K-4})_2]^+ \cdot 7b$

As–Mn(1)	233.9(2)	Mn(1)–As–Mn(2)	127.4(1)
As–Mn(2)	233.0(2)	Mn(1)–As–S(1)	109.5(1)
As–S(1)	234.4(3)	Mn(1)–As–S(2)	111.8(1)
As–S(2)	234.8(2)	Mn(2)–As–S(1)	108.9(1)
Mn(1)–C(1)	177.7(6)	Mn(2)–As–S(2)	106.1(1)
Mn(1)–C(2)	176.4(6)	S(1)–As–S(2)	85.0(1)
Mn(2)–C(3)	178.0(6)	As–S(1)–C(22)	97.2(1)
Mn(2)–C(4)	176.8(7)	As–S(2)–C(21)	96.5(1)

$$\text{Z}(1)\text{--Mn}(1)\text{--Mn}(2)\text{--Z}(2)^a \quad -69.4$$

$$\text{As--S}(2)\text{--C}(21)\text{--C}(22) \quad -33.6$$

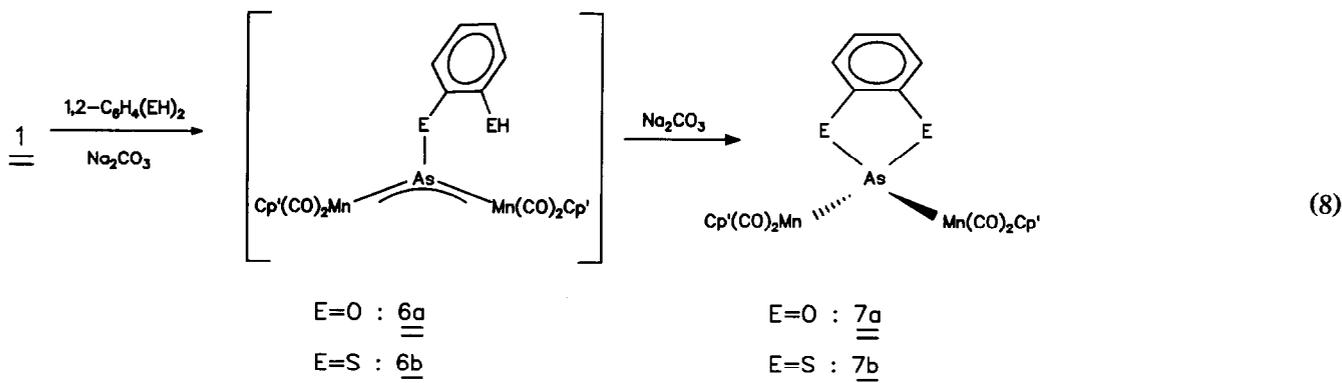
^a Z = Mittelpunkte der Cp'-Ringe.

1987m, **1976s**, **1944s**, **1930vs**, **1902m**; **6b**: **1989m**, **1979s**, **1947s**, **1932vs**, **1905m**). Die "Iniden"-Komplexe **6a** und **6b** geben sich außerdem durch ihre Farbe zu erkennen (**6a** ist rot, **6b** violett), deren Intensität mit zunehmender Bildung von **7a** bzw. **7b** geringer wird, um schließlich der gelben Farbe von **7a** bzw. der orangen Farbe von **7b** zu weichen.

Durch die Chelatbildung wird offensichtlich eine oxidative Addition, wie sie bei der Umsetzung von **1** mit PhSeH erfolgt (s.o.), verhindert [9]. Die Komplexe **7a** und **7b** sind die ersten Vertreter anionischer As^{I} -Chelatkomplexe; neutrale und positiv geladene Komplexe dieses Typs sind vielfach bekannt [10].

Die Verbindungen **7** zeigen das für Chelatkomplexe typische 4-Bandenmuster im $\nu(\text{CO})$ -IR-Bereich (Tabelle 5) [10]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind denen der anionischen Adduktkomplexe $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsR}_2^-$ sehr ähnlich (Tabelle 5).

Im Gegensatz zu den bislang untersuchten As^{I} -Chelatkomplexen [10], die sämtlich einen ebenen Chelatring aufweisen, ist der Chelatring in **7b** gewinkelt (Abb. 4). Seine Briefumschlagkonformation ist durch einen Diederwinkel von 43.8° und durch den Torsionswinkel $\text{As--S}(2)\text{--C}(21)\text{--C}(22)$ von -33.6° charakterisiert (Abb. 4, Tabelle 7). Ein Vergleich mit der Struk-



tur von [AsCl(tdt)] (tdt = toluol-3,4-dithiolato) zeigt, daß solche nicht ebenen fünfgliedrigen Ringe auch bei nicht komplex-gebundenen As^{III}-Verbindungen auftreten [11].

2. Experimenteller Teil

2.1. 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, CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, EI: Elektronenstoß-Ionisation. UV/vis-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 9. NMR-Spektren: Bruker AC 200. Bestrahlungen: kühlbare Duran-50-Apparaturen mit einer Quecksilberhochdrucklampe (Hanau TQ 150). Chromatographie: Säulen mit 2.5 cm Innendurchmesser und Kühlmantel. Cyclovoltammogramme: Universal Meß- und Titriergefäß mit Thermostatmantel der Fa. Metrohm, Gegenelektrode: Pt-Draht (Ø = 3 mm), Arbeitselektrode: Scheibenelektrode Typ RDE 628 der Fa. Metrohm (Ø = 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 = C₈H₁₆O₄

2.1.1. Cyclovoltammetrie

Das elektrochemische Verhalten der neu dargestellten Verbindungen wurde durch die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen untersucht (0.001 M Lösungen der elektroaktiven Spezies, bei 20°C in 0.1 M Bu₄NPF₆/CH₂Cl₂, Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV s⁻¹). Reversible Redoxprozesse wurden nur bei den Chelatkomplexen **7a**/**b** beobachtet, die in einem oder zwei aufeinanderfolgenden Schritten reversibel oxidiert werden können: {Na(12-K-4)}⁺ · **7a**: E_{1/2}(1) = -0.01 V (ΔE = 97 mV), E_{1/2}(2) = +0.14 V (ΔE = 105 mV); {Na(12-K-4)}⁺ · **7b**: E_{1/2}(1) = +0.02 V (ΔE = 130 mV).

2.2. Darstellung von [Cp'(CO)₂Mn]₂AsSPh (**2a**)

150 mg **1** (0.31 mmol) werden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 55 mg Thiophenol (0.50 mmol) versetzt, wobei die rot-violette Farbe der Ausgangslösung nahezu unverändert bleibt. Nach Zugabe von 100 mg Na₂CO₃ wird die Suspension 2 Stunden lang bei 20°C gerührt, dann über 2 cm Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrates wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand aus Ether/n-Pentan (1:3) bei -30°C umkristallisiert. **2a** erhält man dabei als ein schwarz-violettes kristallines Pulver. Ausbeute: 120 mg

(70% bzgl. **1**). Elementaranalyse, gef.: C, 46.74; H, 3.52, C₂₂H₁₉AsMn₂O₄S ber.: C, 46.83; H, 3.39%. Schmelzpunkt 63°C.

2.3. Darstellung von [Cp'(CO)₂Mn]₂AsSePh (**2b**)

Zu einer Lösung von 200 mg **1** (0.41 mmol) in 40 ml CH₂Cl₂ werden unter Rühren 80 mg Selenophenol (0.5 mmol) zugetropft, was sich durch einen spontanen Farbumschlag von rot-violett nach violett bemerkbar macht. Nach Zusatz von 100 mg Na₂CO₃ wird eine halbe Stunde lang bei 20°C gerührt, die tiefviolette Suspension wird über 2 cm Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird aus Ether/n-Pentan (1:3) bei -30°C umkristallisiert, wobei man **2b** in Form dunkelvioletter Kristalle erhält. Ausbeute: 225 mg (90% bzgl. **1**). Elementaranalyse, gef.: C, 43.09; H, 3.18, C₂₂H₁₉AsMn₂O₄Se ber.: C, 43.23; H, 3.13%. Schmelzpunkt 72°C.

2.4. Darstellung von {Na(12-Krone-4)}₂⁺{[Cp'(CO)₂Mn]₂As(SPh)₂}⁻, {Na(12-K-4)}₂⁺ · **3a**

Zu einer rot-violetten Lösung von 100 mg **1** (0.2 mmol) in 20 ml THF wird unter Rühren soviel einer Lösung von Natriumthiophenolat in THF (80 mg PhSH, 10 ml THF, Na: Rühren, bis die Gasentwicklung beendet ist) bei 20°C zugetropft, bis die orange-braune Farbe der Reaktionslösung auch nach 10 minütigem Rühren noch bestehen bleibt. Nach Zugabe von 90 mg 12-Krone-4 (0.51 mmol) wird die Lösung für weitere 10 Minuten gerührt, von Ungelöstem abdekantiert und auf 8 ml eingeeengt. Die so erhaltene Lösung wird auf zwei in Schlenkrohre eingebrachte Reagenzgläser (Ø = 1 cm) verteilt und mit der dreifachen Menge an n-Pentan überschichtet. Innerhalb von 2-3 Tagen erhält man **3a** in Form von orangen, analysenreinen Kristallen. Ausbeute: 85 mg (40% bzgl. **1**). Elementaranalyse, gef.: C, 49.79; H, 5.32, C₄₄H₅₆AsMn₂NaO₁₂S₂ ber.: C, 50.38; H, 5.38%. Schmelzpunkt 120°C (Zersetzung).

2.5. Darstellung von {Li(12-K-4)}⁺{[Cp'(CO)₂Mn]₂As(SePh)₂}⁻(12-K-4), {Li(12-K-4)}⁺ · **3b** · (12-K-4)

150 mg **1** (0.31 mmol) werden in 30 ml THF gelöst und 125 mg PhSeLi (0.75 mmol) [12] werden zugesetzt. Schon nach wenigen Minuten Rühren bei 20°C wird eine Farbänderung von rot-violett über blau-violett nach orange-braun beobachtet. Die Suspension wird solange gerührt, bis die orange Farbe der Reaktionslösung bestehen bleibt. Dann wird von Ungelöstem abdekantiert und die Lösung mit 125 mg 12-Krone-4 (0.71 mmol) versetzt, für weitere 10 Minuten gerührt und auf etwa 12 ml eingeeengt. Die so erhaltene Lösung wird auf 3 Reagenzgläser verteilt und mit der dreifachen Menge an n-Pentan überschichtet (s.o.).

Innerhalb von 2 Tagen erhält man **3b** in Form von dunkelrot-braunen analysenreinen Kristallen. Ausbeute: 95 mg (28% bzgl. **1**). Elementaranalyse, gef.: C, 46.79; H, 5.06. $C_{44}H_{56}AsLiMn_2O_{12}Se_2$ ber.: C, 46.91; H, 5.01%. Schmelzpunkt 88°C (Zersetzung).

2.6. Darstellung der Komplexe **4b** und **5b**

200 mg **1** (0.41 mmol) werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 400 mg $PhSeH$ (2.5 mmol) und 240 mg Na_2CO_3 versetzt. Bei 20°C läßt man 5 Stunden rühren. Die Reaktion ist dann beendet, wenn im IR-Spektrum lediglich die $\nu(CO)$ -Banden der Komplexe **4b** und **5b** (Tabelle 1) zu erkennen sind. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst, auf silanisierter Kieselgel aufgezogen und bei -30°C über 20 cm Kieselgel chromatographiert (Lösungsmittel: n-Pental/Toluol = 10:1 bis 1:1). Nach einer orangen Zone von **4b** wird eine cobaltblaue Zone mit **5b** eluiert. Beide Fraktionen werden aus Ether/n-Pentan (1:3) bei -30°C umkristallisiert; **4b** erhält man in Form oranger Kristalle, **5b** in Form schwarzer Nadeln.

4b Ausbeute: 70 mg (23% bzgl. **1**). Elementaranalyse, gef.: C, 42.70; H, 3.06. $C_{26}H_{22}AsMnO_2Se_3$ ber.: C, 42.59; H, 3.02%. Schmelzpunkt 84–86°C.

5b Ausbeute: 30 mg (21% bzgl. **1**). Elementaranalyse, gef.: C, 48.17; H, 3.66. $(C_{14}H_{12}MnO_2Se)_2$ ber.: C, 48.57; H, 3.49%. Schmelzpunkt 91°C.

IR($\nu(CO)$ [cm^{-1}], CH_2Cl_2): 1987vs, 1923vs. MS [m/e (rel. Int.)]: M^+ 347 (12), $M^+ - 2CO$ 291 (98), Cp^+Mn^+ 134 (20), $Cp'^+ 79$ (20), Mn^+ 55 (100). $M^+ = Cp'(CO)_2MnSePh^+$.

2.7. Darstellung der Komplexe **4a** und **5a**

200 mg **1** (0.41 mmol) werden in 40 ml CH_2Cl_2 gelöst und 440 mg Thiophenol (4 mmol) werden zutropft. Nach Zusatz von 300 mg Na_2CO_3 wird die Suspension bei 20°C 48 Stunden lang gerührt. Ein langsamer Farbumschlag von rot-violett nach blauviolett zeigt den Ablauf der Reaktion an. Diese ist dann beendet, wenn im IR-Spektrum die "Iniden"-banden von **2a** verschwunden sind (Tabelle 1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird der Rückstand in CH_2Cl_2 gelöst, auf silanisierter Kieselgel aufgezogen und bei -20°C über 20 cm Kieselgel chromatographiert. Mit Toluol/Pentan (1:5) wird **4a** als orange Zone eluiert, mit CH_2Cl_2 /n-Pentan (1:3) läuft **5a** als blaue Zone von der Säule. **4a** kristallisiert in Form orangefarbener Blättchen aus Ether/n-Pentan (1:3) bei -30°C. **5a** wird ebenfalls aus Ether/n-Pentan (1:3) bei -30°C umkristallisiert.

4a Ausbeute: 20 mg (8% bzgl. **1**). Elementaranalyse, gef.: C, 52.53; H, 3.62. $C_{26}H_{22}AsMnO_2S_3$ ber.: C, 52.70; H, 3.74%. Schmelzpunkt 99°C.

5a Ausbeute: 18 mg (15% bzgl. **1**). Elementaranalyse,

gef.: C, 56.02; H, 4.20. $C_{14}H_{12}MnO_2S$ ber.: C, 56.19; H, 4.04%. Schmelzpunkt 63°C (Zersetzung).

IR ($\nu(CO)$ [cm^{-1}], CH_2Cl_2): 1992vs, 1929vs. MS [m/e (rel.Int.)]: M^+ 299 (10), $M^+ - 2CO$ 243 (100), Cp^+Mn^+ 134 (10), $Cp'^+ 79$ (8), Mn^+ 55 (36).

2.8. Umsetzung von $Cp'(CO)_2MnTHF$ mit $As(SPh)_3$

4.5 ml $Cp^+Mn(CO)_3$ werden in 400 ml THF 4 Stunden lang bestrahlt. Die so erhaltene rote Lösung von $Cp'(CO)_2MnTHF$ wird auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingengt und mit 2 g $As(SPh)_3$ (5 mmol) [13] versetzt. Der Ansatz wird bei 20°C über Nacht gerührt, wobei schon innerhalb weniger Minuten ein Farbumschlag nach violett zu beobachten ist. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen, auf silanisierter Kieselgel aufgezogen und über 20 cm Kieselgel chromatographiert. Mit n-Pentan läuft $Cp^+Mn(CO)_3$ als gelbe Zone; mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (7:1–5:1) wird $[Cp'(CO)_2Mn]_2AsSPh$, **2a** und mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (2:1) wird $Cp'(CO)_2MnSPh^-$, **5a** eluiert. Da sich in den Rückständen der Fraktionen von **2a** und **5a** noch unumgesetztes $As(SPh)_3$ befindet, werden diese mit etwa 30 ml n-Pentan versetzt und über 2 cm Kieselgur filtriert ($As(SPh)_3$ ist in n-Pentan nahezu unlöslich). Das Filtrat wird jeweils bis zur Trockene eingengt und aus Ether/n-Pentan (1:3) bei -30°C umkristallisiert. Zur Synthese von **2a** ist die Umsetzung von **1** mit $PhSH/Na_2CO_3$ vorzuziehen. Ausbeute (bzgl. $As(SPh)_3$): **2a** 200 mg (7%), **5a** 150 mg (10%).

2.9. Darstellung von $\{Na(12-Krone-4)_2\}^+ \{[Cp'(CO)_2Mn]_2AsC_6H_4O_2\}^- \cdot \{Na(12-K-4)_2\}^+ \cdot 7a$

100 mg **1** (0.2 mmol) werden in 20 ml THF gelöst, 30 mg Brenzkatechin (0.27 mmol) und 100 mg Na_2CO_3 werden als Feststoff zugesetzt. Bei 20°C läßt man eine Stunde rühren, wobei die Farbe der Reaktionslösung von rot-violett über himbeerrot nach gelb umschlägt. Von unlöslichen Bestandteilen wird die Lösung abdekantiert und nach Zusatz von 88 mg 12-Krone-4 (0.5 mmol) für weitere 10 Minuten gerührt. Die dann auf etwa 10 ml eingengte Lösung wird auf 2 Reagenzgläser ($\varnothing = 1$ cm) verteilt und mit der dreifachen Menge an n-Pentan überschichtet (s.o.). Innerhalb von 2 Tagen wachsen orangefarbene, im durchscheinenden Licht gelbe, analysenreine Kristalle. Ausbeute: 80 mg (42% bzgl. **1**). Elementaranalyse, gef.: C, 48.08; H, 5.05. $C_{38}H_{50}AsMn_2NaO_{14}$ ber.: C, 48.62; H, 5.37%. Schmelzpunkt 124°C (Zersetzung).

2.10. Darstellung von $\{Na(12-Krone-4)_2\}^+ \{[Cp'(CO)_2Mn]_2AsC_6H_4S_2\}^- \cdot \{Na(12-Krone-4)_2\}^+ \cdot 7b$

Zu einer Lösung von 200 mg **1** (0.41 mmol) in 30 ml THF tropft man bei 20°C 60 mg 1,2-Benzoldithiol (0.42

mmol), wobei ein sofortiger Farbumschlag von rot-violett nach violett stattfindet. Nach Zusatz von 150 mg Na_2CO_3 und einstündigem Rühren erfolgt ein langsamer Farbwechsel der Lösung nach orange und im IR-Spektrum sind die $\nu(\text{CO})$ -“Iniden“-Banden vollständig verschwunden. Ungelöste Bestandteile werden durch Abdekantieren entfernt und die so erhaltene Lösung mit 160 mg 12-Krone-4 (0.8 mmol) versetzt. Nach 10 Minuten Rühren wird im Hochvakuum auf 16 ml eingengt und in 4 Reagenzgläsern ($\varnothing = 1$ cm) mit der dreifachen Menge an n-Pentan überschichtet (s.o.). Innerhalb von 1-2 Tagen wachsen orangefarbene, auch an Luft für kurze Zeit stabile Kristalle. Ausbeute: 140 mg (35% bzgl. 1). Elementaranalyse, gef. C, 47.24; H, 5.31. $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{AsMn}_2\text{NaO}_{12}\text{S}_2$ ber.: C, 47.02; H, 5.19%. Schmelzpunkt 128°C (Zersetzung).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) für 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 Frau B. Termin sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar.

Literatur und Bemerkungen

- 1 A. Lombard und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 243.
- 2 (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.
- 3 (a) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; (b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- 4 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 Physik Mathematik W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56518, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. **2b**: Triklin, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $a = 934.9(3)$, $b = 1097.0(4)$, $c = 1191.8(5)$ pm, $\alpha = 91.14(3)$, $\beta = 102.94(3)$, $\gamma = 110.11(3)^\circ$, $V = 1112 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$, 3902 unabhängige Reflexe, 3468 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 246 verfeinerte Parameter, $R_1 = 2.58\%$, $R_2 = 2.51\%$ $\{\text{Li}(12\text{-K-4})\}^+ \cdot 3\text{b} \cdot (12\text{-K-4})$: Monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/c$ (14), $a = 1122.5(8)$, $b = 3063.2(31)$, $c = 1349.8(6)$ pm, $\beta = 97.57(5)^\circ$, $V = 4601 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2 < 2\theta < 42^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$, 4963 unabhängige Reflexe, 3764 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 526 verfeinerte Parameter, $R_1 = 5.90\%$, $R_2 = 4.72\%$ Das Li-Atom ist nur an eines der beiden Kronenethermoleküle koordiniert, ein 12-Krone-4 Molekül liegt als Solvat vor. **4b**: Triklin, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $a = 893.8(2)$, $b = 1139.6(4)$, $c = 1312.0(3)$ pm, $\alpha = 85.48(2)$, $\beta = 88.21(2)$, $\gamma = 89.79(2)^\circ$, $V = 1331 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 193$ K, 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 46^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$, 3702 unabhängige Reflexe, 2831 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 258 verfeinerte Parameter, $R_1 = 3.33\%$, $R_2 = 2.83\%$. $\{\text{Na}(12\text{-K-4})_2\}^+ \cdot 7\text{b}$: Triklin, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $a = 1099.1(6)$, $b = 1144.1(7)$, $c = 1801.3(14)$ pm, $\alpha = 103.75(5)$, $\beta = 101.98(5)$, $\gamma = 100.33(4)^\circ$, $V = 2089 \times 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 52^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$, 8271 unabhängige Reflexe, 6707 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 486 verfeinerte Parameter, $R_1 = 4.90\%$, $R_2 = 4.36\%$. Das Na-Atom ist an beide Kronenethermoleküle koordiniert.
- 5 (a) F. Ettl, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1991; (b) F. Ettl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1496.
- 6 A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 281.
- 7 (a) A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck und M. Gottlieb, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 986; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 1975; (b) A. Winter, G. Huttner, M. Gottlieb und J. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 317.
- 8 G. C. Pappalardo, R. Chakravorty, K. Irgolic und E. Meyers, *Acta Crystallogr. Sect. C*, 39 (1983) 1618.
- 9 A. Lombard und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 352 (1988) 303.
- 10 (a) J. v. Seyerl, B. Sigwarth und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1407; (b) B. Sigwarth, L. Zsolnai, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 235 (1982) 43; (c) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 255.
- 11 J. Kisenyi, G. Willey, M. Drew und S. Wandiga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 69.
- 12 J. E. Drake und R. T. Hemmings, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1730.
- 13 T. B. Brill und N. C. Campbell, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1884.