

JOM 23688

## Carbonylmangan-Cluster mit Ga-, In- und Tl-Bausteinen

Martin Schollenberger, Bernhard Nuber und Manfred L. Ziegler †

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg (Deutschland)

Evamarie Hey-Hawkins

Anorganisch Chemisches Institut der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, Gebäude Nr. 30.45, D-76131 Karlsruhe (Deutschland)

(Eingegangen den 9. März 1993)

### Abstract

The reaction of  $\text{AlCl}_3$  with  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**1**) gives the carbonylmanganese clusters  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_5(\text{CO})_{17}]^{2-}$  (**A2**) and  $[(\mu\text{-H})_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$  (**3**). Reaction of  $\text{GaCl}_3$  with  $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**4**) yields the cluster dianions  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-GaCl}_2\}]^{2-}$  (**A5**) and  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-GaCl}(\text{OH})\}]^{2-}$  (**A6**).  $\text{InCl}_3$  reacts with **4** to give the anionic complexes  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InClMn}(\text{CO})_5\}]^{2-}$  (**A7**),  $[\text{In}(\text{Mn}_3(\text{CO})_{12})_2]^{3-}$  (**A8**) and  $[(\mu_5\text{-In})(\text{Mn}(\text{CO})_4)_5]^{2-}$  (**A9**). In **A8** the indium atom functions as a spirocenter; **A9** has an idealised pentagonal-planar structure. Reaction of  $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  with **1** affords the Ti–Mn clusters  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-TiMn}(\text{CO})_5\}]$  (**10**) and  $[\text{Ti}_2\{\mu\text{-Mn}(\text{CO})_4\}(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$  (**A11**); in **A11** a Ti–Ti bond is observed. X-ray diffraction studies of the tetraphenylarsonium salts **5** and **11** of the cluster anions **A5** and **A11** and of **10** are described.

### Zusammenfassung

Durch Umsetzung von  $\text{AlCl}_3$  mit  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**1**) werden die Carbonyl-Mangancluster  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_5(\text{CO})_{17}]^{2-}$  (**A2**) und  $[(\mu\text{-H})_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$  (**3**) erhalten. Die Reaktion von  $\text{GaCl}_3$  mit  $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**4**) führt zu den Cluster-Dianionen  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-GaCl}_2\}]^{2-}$  (**A5**) und  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-GaCl}(\text{OH})\}]^{2-}$  (**A6**). Wird  $\text{InCl}_3$  mit **4** umgesetzt, so entstehen die anionischen Verbindungen  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InClMn}(\text{CO})_5\}]^{2-}$  (**A7**),  $[\text{In}(\text{Mn}_3(\text{CO})_{12})_2]^{3-}$  (**A8**) und  $[(\mu_5\text{-In})(\text{Mn}(\text{CO})_4)_5]^{2-}$  (**A9**). In **A8** fungiert das Indiumatom als Spirozentrum; in **A9** ist das Indium-Zentralmetall idealisiert pentagonal-planar koordiniert. Durch Reaktion von  $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  mit **1** werden die Cluster  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-TiMn}(\text{CO})_5\}]$  (**10**) und  $[\text{Ti}_2\{\mu\text{-Mn}(\text{CO})_4\}(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$  (**A11**) synthetisiert; in **A11** wird eine Ti–Ti-Bindung beobachtet. Von den Tetraphenylarsoniumsalzen **5** und **11** der Cluster-Anionen **A5** und **A11** sowie von **10** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

### 1. Einleitung

Durch die Umsetzungen von geeigneten Carbonylmanganverbindungen (z.B.  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  [1–4],  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  [5–15],  $[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{3-}$  (**A4**) [16\*, 17],  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$  (**A1**) [18]) mit Verbindungen der dritten Hauptgruppe sind Systeme erhältlich, in denen kovalente Übergangsmetall-Hauptgruppenmetall-Bindungen vorliegen. Die do-

minierenden Koordinationszahlen der Hauptgruppenmetallatome in diesen Komplexen oder Clustern sind 3 und 4, wobei, idealisiert betrachtet, ausschließlich trigonal-planare beziehungsweise tetraedrische Koordinationen vorliegen. Bei Indium wird in seltenen Fällen auch die Koordinationszahl 5 beobachtet. Ein interessantes Beispiel ist hierfür  $[(\mu_5\text{-In})(\text{Mn}(\text{CO})_4)_5]^{2-}$  (**A9**), in dem das Indium-Zentralmetall annähernd pentagonal-planar koordiniert ist [17]. Die Bildung von Hauptgruppenmetall-Hauptgruppenmetall-Bindungen kann

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Deutschland.

† Verstorben am 30. April 1991.

\* Die Literaturnummern mit einem Sternchen deuten eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 1. Verbindungen mit M-Mn(CO)<sub>4</sub> oder M-Mn(CO)<sub>5</sub> Gruppen (M = Ga, In, Tl)

Ga	[Cl <sub>2</sub> Ga{Mn(CO) <sub>5</sub> (THF)}] [5] [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> {μ-GaMn(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] [1] [Ga{Mn(CO) <sub>5</sub> } <sub>3</sub> ] [7] [Mn <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> {μ-GaCl <sub>2</sub> }] <sup>2-</sup> (A5) <sup>a</sup>	[Cl <sub>4-n</sub> Ga{Mn(CO) <sub>5</sub> } <sub>n</sub> ] <sup>-</sup> (n = 1-3) [6] [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> {μ-GaX <sub>2</sub> }] <sup>2-</sup> (X = Cl, Br) [4] [Mn <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> {μ-GaCl(OH)}] <sup>2-</sup> (A6) <sup>a</sup>
In	[X <sub>3-n</sub> In{Mn(CO) <sub>5</sub> } <sub>n</sub> ] (n = 1-3; X = Cl, Br) [8] [Cl <sub>4-n</sub> In{Mn(CO) <sub>5</sub> } <sub>n</sub> ] <sup>-</sup> (n = 1-3) [6] [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> {μ-InMn(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] [1] [(μ-H)Mn <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> {μ-InClMn(CO) <sub>5</sub> }] <sup>-</sup> [18] [(μ <sub>5</sub> -In){Mn(CO) <sub>5</sub> }] <sup>2-</sup> [17] [In{Mn <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> }] <sup>3-</sup> (A8) <sup>a</sup>	[(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> In{Mn(CO) <sub>5</sub> }] [6] [{Mn(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> In(μ-X)] <sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) [3] [Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> {μ-InMn(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] [15] [In{(μ-H)Mn <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> }] <sup>-</sup> [18] [Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> {μ-InClMn(CO) <sub>5</sub> }] <sup>2-</sup> [17]
Tl	[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Tl{Mn(CO) <sub>5</sub> }] [13] [(OEP)Tl{Mn(CO) <sub>5</sub> }] [14*] [Tl <sub>2</sub> {μ-Mn(CO) <sub>4</sub> }H(μ-H)Mn <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ] <sup>-</sup> (A11) <sup>a</sup>	[ClTl{Mn(CO) <sub>5</sub> } <sub>2</sub> ] [13] [(μ-H)Mn <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> {μ-TlMn(CO) <sub>5</sub> }] (A10) <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Vorliegende Arbeit.

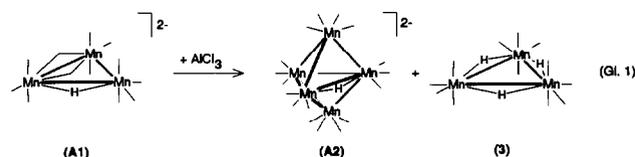
te bei diesen Reaktionen bislang nicht festgestellt werden. Einzige Ausnahme bildet nun [Tl<sub>2</sub>{μ-Mn(CO)<sub>4</sub>}H(μ-H)Mn<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> (A11); hier wurde eine Tl-Tl-Bindung röntgenstrukturanalytisch nachgewiesen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten Komplexe und Cluster, die Mn(CO)<sub>4</sub>- oder Mn(CO)<sub>5</sub>-Gruppen mit kovalenter Bindung zu Metallen der dritten Hauptgruppe enthalten.

Carbonylverbindungen mit kovalenter Mangan-Aluminium-Bindung, die mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden, werden in der Literatur nicht beschrieben.

## 2. Ergebnisse und Diskussion

### 2.1. Umsetzung von AlCl<sub>3</sub> mit [As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[(μ-H)Mn<sub>3</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>] (1)

Bei der Reaktion von 1 mit InCl<sub>3</sub> [18] und Tl(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub> entstehen Verbindungen, in denen die [(μ-H)Mn<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>2-</sup>-Einheit über kovalente Bindungen an die Metalle Indium bzw. Thallium gebunden ist (siehe Fig. 3, 4, 5 und Gl. 5). Die Umsetzung von 1 mit AlCl<sub>3</sub> ergibt keine Aluminium-haltigen Mangancluster. Es entstehen der schon bekannte Cluster [(μ-H)<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (3) [19] und ein fünfkerniges Carbonylmanganat-Clusterdianion [(μ-H)Mn<sub>5</sub>(CO)<sub>17</sub>]<sup>2-</sup> (A2) als As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>-Salz (2) (Gl. (1) [20\*]). Verbindung 2 wurde anhand ihrer Elementaranalysen, ihres Massen- und IR-Spektrums sowie ihrer <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten charakterisiert.



Die Elementaranalyse von 2 ergibt ein Molverhältnis Mn/As = 5.0/2.0, so daß ein zweifach negativ geladener, fünfkerniger Mangancluster vorliegen sollte. Die Elemente Aluminium und Chlor können nicht nachgewiesen werden. Das Massenspektrum (negative Ionen, Tab. 2) weist ebenfalls auf das Vorliegen eines fünfkernigen Carbonylmangan-Clusteranions hin.

Eine sichere Zuordnung ist nur schwer möglich, da die Masse von zwei CO-Fragmenten einer HMn-Einheit entspricht und ein Unterschied in der Isotopenverteilung praktisch nicht auftritt (<sup>55</sup>Mn und <sup>16</sup>O sind Reinelemente; <sup>12</sup>C 98.9%, <sup>13</sup>C 1.1% [21]).

Das Vorliegen von mindestens einem hydridischen Wasserstoffatom beweist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Singulett bei -18.5 ppm). Die chemische Verschiebung dieses Singuletts liegt im gleichen Hochfeldbereich wie die des Hydrido-Liganden der Ausgangsverbindung 1 (-22.29 ppm [18]). Meist ist das

TABELLE 2. Massenspektrum (Cl-negativ) von 2

m/z	rel. Int. (%)	mögliche Zuordnungen	
667	0.1	Mn <sub>5</sub> (CO) <sub>14</sub> <sup>-</sup>	
640	0.6	HMn <sub>5</sub> (CO) <sub>13</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>4</sub> (CO) <sub>15</sub> <sup>-</sup>
612	1.7	HMn <sub>5</sub> (CO) <sub>12</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>4</sub> (CO) <sub>14</sub> <sup>-</sup>
584	2.1	HMn <sub>5</sub> (CO) <sub>11</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>4</sub> (CO) <sub>13</sub> <sup>-</sup>
556	3.6	HMn <sub>5</sub> (CO) <sub>10</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> <sup>-</sup>
445	4.1	HMn <sub>4</sub> (CO) <sub>8</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>3</sub> (CO) <sub>10</sub> <sup>-</sup>
417	19.3	HMn <sub>4</sub> (CO) <sub>7</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> <sup>-</sup>
362	100.0	HMn <sub>3</sub> (CO) <sub>7</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> <sup>-</sup>
334	100.0	HMn <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> <sup>-</sup>
306	100.0	HMn <sub>3</sub> (CO) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>7</sub> <sup>-</sup>
278	16.0	HMn <sub>3</sub> (CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> <sup>-</sup>
222	27.9	HMn <sub>3</sub> (CO) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>
195	100.0	Mn(CO) <sub>5</sub> <sup>-</sup>	
168	51.3	HMn(CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
167	35.7	Mn(CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
139	4.0	Mn(CO) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	

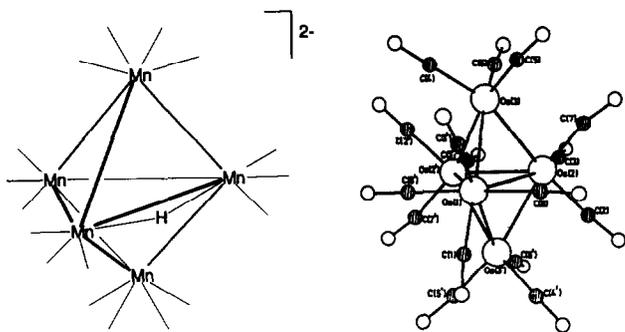


Abb. 1. Strukturvorschlag für das Clusterdianion  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_5(\text{CO})_{17}]^{2-}$  (A2) [20\*] (links), im Vergleich mit  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$  [25] (rechts).

Resonanzsignal eines verbrückenden Hydrido-Liganden, gegenüber dem eines terminalen Hydrido-Liganden, stärker hochfeldverschoben [22]. Demnach sollte in **2** ein verbrückender Hydrido-Ligand vorliegen. Aus dem IR-Spektrum (experimenteller Teil) folgt, daß an die Manganatome nur terminale CO-Liganden koordiniert sind.

In literaturbekannten fünfkernigen Carbonylmetalaten ohne Heteroatom (mit Ausnahme des Wasserstoffatoms) sind die fünf Metallatome vorwiegend in Form einer idealisierten trigonalen Bipyramide angeordnet (z.B.  $[\text{Rh}_5(\mu\text{-CO})_5(\text{CO})_{10}]^-$  [23];  $[\text{Os}_5\text{H}(\text{CO})_{15}]^-$  [24];  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$  [25];  $[\text{MRh}_4(\mu\text{-CO})_6(\text{CO})_9]^{2-}$ ,  $\text{M} = \text{Fe}$  [26],  $\text{Ru}$  [27]). Alternative Koordinationspolyeder, wie die tetragonale Pyramide (z.B.  $[\text{Fe}_2\text{Ru}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-O})]$  [28],  $[\text{Mo}_5\text{Cl}_8\text{Cl}_5]^{2-}$  [29]), die kantenverbrückte trigonale Pyramide ( $[\text{Co}_5(\text{CO})_{11}(\text{PMe}_2)_3]$  [30]) und die Spiroform mit Sanduhr-Geometrie (z.B.  $[\text{Pd}_5\text{Se}_4\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_6]$  [31]), werden erst beobachtet, wenn neben CO-Gruppen auch andere Liganden an die Metalle koordiniert sind oder keine CO-Gruppen vorliegen.

Da **A2** neben einem hydridischen Wasserstoffatom ausschließlich CO-Liganden enthält, erscheint der in Abb. 1 gezeigte Strukturvorschlag plausibel, in dem die fünf Mn-Atome in Form einer trigonalen Bipyramide angeordnet sind.

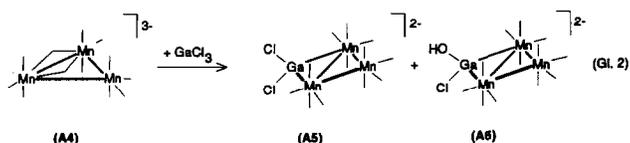
Der Cluster  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_5(\text{CO})_{17}]^{2-}$  (**A2**) mit 17 terminalen CO-Gruppen und einem verbrückenden Hydrido-Liganden besitzt die gleiche Valenzelektronenzahl (72), wie die Cluster  $[\text{Os}_5\text{H}(\text{CO})_{15}]^-$  [24] und  $[\text{Os}_5(\text{CO})_{16}]$  [25]. Diese Valenzelektronenzahl wird für fünfkernige Carbonyl-Metallcluster mit einem trigonal-bipyramidalen Metallgerüst erwartet [32]. Auch nach den Wade-Regeln [33] sollte **A2** in der vorgeschlagenen *closo*-Form vorliegen.

Die Elementaranalysen von **2** stimmen, mit Ausnahme des Kohlenstoffwertes, innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten Werten für  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2^-$

$[(\mu\text{-H})\text{Mn}_5(\text{CO})_{17}]$  überein. Daß der gemessene C-Wert zu klein ist, kann damit erklärt werden, daß sich beim Verbrennen der Substanzprobe möglicherweise Metallcarbide bilden und daher zuwenig Kohlenstoff gefunden wird. Obwohl die spektroskopischen Daten von **2** mit dem in Abb. 1 gezeigten Strukturvorschlag in Einklang zu bringen sind und für diesen Strukturtyp auch vergleichbare Cluster in der Literatur beschrieben wurden, sind eindeutige Aussagen zur Molekülstruktur von **2** nur nach einer röntgenographischen Untersuchung möglich.

## 2.2. Umsetzung von $\text{GaCl}_3$ mit $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$ (**4**)

Reaktionen von Manganclustern mit elementarem Gallium oder Galliumverbindungen wurden bislang nicht durchgeführt. Die Umsetzung von **4** mit  $\text{GaCl}_3$  führt zu dem Cluster-Dianion  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-GaCl}_2\}]^{2-}$  (**A5**), das als  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ -Salz (**5**) röntgenstrukturanalytisch charakterisiert wurde. Bei der Synthese von **5** entsteht auch stets das partielle Hydrolyseprodukt  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-GaCl}(\text{OH})\}]^{2-}$  (**A6**) (Gl. (2) [20\*]).



In **5** bilden die Manganatome ein Dreieck (analog zur Ausgangsverbindung **4**), in dem eine Kante mit einer  $\text{GaCl}_2$ -Gruppe überbrückt ist (Abb. 2).

Das Molekül liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, das mit dem Mittelpunkt der  $\text{Mn1-Mn1a}$ -Verbindungsachse zusammenfällt. Die dadurch resultierende statistische Verteilung des  $\text{GaCl}_2$ - und

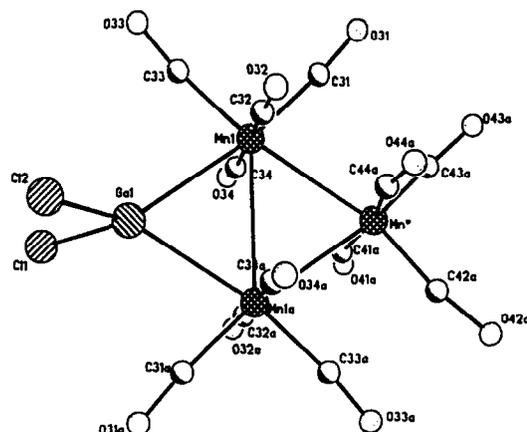


Abb. 2. Struktur des Dianions  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-GaCl}_2\}]^{2-}$  (**A5**) im Kristall. Ausgewählte Abstände (pm):  $\text{Mn1-Mn1a}$  297.5(4),  $\text{Ga1-Cl1}$  228.8(6),  $\text{Ga1-Cl2}$  232.2(11).

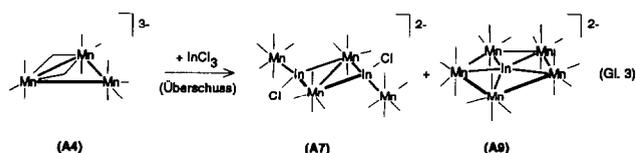
$\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Fragments führt dazu, daß die Mn–Mn- und Mn–Ga-Abstände des Vierringes innerhalb der Fehlergrenzen gleich sind (im Mittel 269.1 pm). Eine Abschätzung der in **A5** vorliegenden Mn–Mn- und Mn–Ga-Abstände ist jedoch durch einen Vergleich des hier beobachteten Mittelwertes mit Mn–Mn- und Mn–Ga-Bindungslängen verwandter Moleküle möglich (Tab. 4).

Aus Tab. 4 folgt, daß der in **A5** beobachtete Mittelwert für die Mn–Mn- und Mn–Ga-Bindungslänge (269.1 pm) gut mit dem aus bekannten Strukturfragmenten ermittelten Wert  $(d7 + d8)/2 = 270.4$  pm (Tab. 4) übereinstimmt.

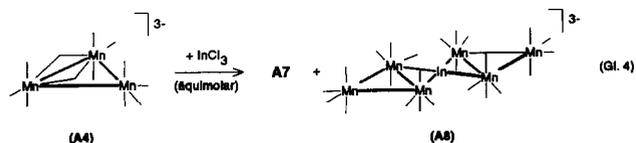
Die Ga1–Cl1- und Ga1–Cl2-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich (Abb. 2, Mittelwert: 230.5 pm); sie sind damit etwas größer als die Summe der Paulingschen kovalenten Einfachbindungsradien von Ga und Cl (Ga 126, Cl 99 pm [34]; somit Ga–Cl 225 pm). Der Mn1–Mn1a-Abstand beträgt 297.5(4) pm. Die Auswertung der Strukturdaten für die bisher bekannten  $\text{Mn}_3$ -Ringe, in denen eine Kante zusätzlich überbrückt ist (Tab. 5), ergibt, daß die Mn1–Mn2-Bindungslänge signifikant mit der Größe des Brückenatoms (kovalenter Radius) zunimmt. Diese Abhängigkeit wird auch bei symmetrisch überbrückten  $\text{Mn}_2(\text{CO})_8$ -Fragmenten beobachtet [1a].

### 2.3. Umsetzung von $\text{InCl}_3$ mit $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$ (4)

Durch Reaktion von **4** mit  $\text{InCl}_3$  im Überschuß entstehen die anionischen Verbindungen  $[\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InClMn}(\text{CO})_5\}_2]^{2-}$  (**A7**) und  $[(\mu_5\text{-In})(\text{Mn}(\text{CO})_4)_5]^{2-}$  (**A9**) [17] (Gl. (3) [20\*]). Dabei fragmentiert die eingesezte  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ -Einheit.



Wird **4** mit äquimolaren Mengen an  $\text{InCl}_3$  umgesetzt, so kann, neben **A7**, auch das Cluster-Trianion  $[\text{In}\{\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\}_2]^{3-}$  (**A8**) isoliert werden, in dem zwei unzersetzte  $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$ -Gruppen an ein Indium-Zentralmetall koordiniert sind (Gl. (4) [20\*]). **A8** wird als Na-(18-Krone-6)-Salz (**8**) isoliert. Verbindung **8** wurde anhand ihrer Elementaranalysen, ihres IR-Spektrums sowie ihrer  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten charakterisiert.



Die Elementaranalyse von **8** ergibt ein Molverhältnis  $\text{Mn}/\text{Na}/\text{In} = 6.0/3.0/0.9$ , so daß ein dreifach negativ geladener Cluster, der sechs Mangan- und ein Indiumatom enthält, vorliegen sollte. Aus den IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (experimenteller Teil) folgt, daß an die Manganatome nur terminale CO-Gruppen koordiniert sind. Die Umsetzung von  $\text{InCl}_3$  mit  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**1**) ergibt u.a. die Verbindung  $[\text{In}\{(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\}_2]^-$  (**A12**) [18]. In Analogie zur bekannten Struktur von **A12** [18] kann für

TABELLE 3. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^3$ ) von **5**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
As(1)	1386(1)	1893(1)	8950(1)	55(1)
Cl(1)	3529(8)	1695(6)	9798(5)	70(8)
C(2)	4356	1740	10637	81(8)
C(3)	4225	2124	11791	82(8)
C(4)	3266	2464	12104	76(8)
C(5)	2438	2420	11264	62(7)
C(6)	2570	2035	10111	56(7)
C(7)	-1126(8)	1414(6)	9355(5)	63(8)
C(8)	-2008	1786	9853	79(9)
C(9)	-1588	3120	10638	86(10)
C(10)	-287	4083	10925	80(9)
C(11)	595	3711	10427	69(8)
C(12)	176	2376	9641	54(7)
C(13)	-256(7)	-267(8)	6755(8)	65(8)
C(14)	-884	-1594	5894	84(9)
C(15)	-703	-2581	6057	80(8)
C(16)	105	-2241	7080	81(9)
C(17)	732	-915	7940	69(8)
C(18)	552	72	7778	49(6)
C(19)	1437(6)	3379(8)	7643(7)	78(9)
C(20)	1994	4170	7046	84(9)
C(21)	3308	4685	7065	105(11)
C(22)	4063	4409	7681	112(11)
C(23)	3506	3617	8278	85(9)
C(24)	2192	3102	8260	57(6)
Ga(1)	3719(1)	-2139(2)	4720(1)	72(1)
Cl(1)	1530(6)	-3522(8)	4165(7)	130(6)
Cl(2)	4255(7)	-3719(7)	4817(6)	102(6)
Mn(1)	4995(2)	480(3)	6264(2)	107(2)
C(31)	5758(15)	2117(20)	7449(12)	127(15)
O(31)	6195(10)	3136(13)	8286(8)	173(11)
C(32)	6372(17)	282(21)	6503(11)	180(19)
O(32)	7304(14)	233(20)	6751(9)	298(22)
C(33)	4282(17)	-382(19)	7141(12)	155(18)
O(33)	3884(13)	-816(15)	7812(10)	207(15)
C(34)	3538(13)	590(14)	5928(10)	99(11)
O(34)	2630(8)	690(10)	5831(7)	118(8)
C(41)	5199(29)	-2083(36)	5186(20)	114(29)
O(41)	6009(19)	-2288(21)	5403(15)	121(17)
C(42)	2947(26)	-2757(26)	5666(22)	94(20)
O(42)	2412(17)	-3322(18)	6258(17)	117(15)
C(43)	3155(27)	-3552(31)	3694(25)	107(22)
O(43)	2743(17)	-4684(17)	2928(16)	125(14)
C(44)	2374(24)	-1915(26)	4290(20)	86(19)
O(44)	1399(14)	-2017(18)	3979(15)	117(13)

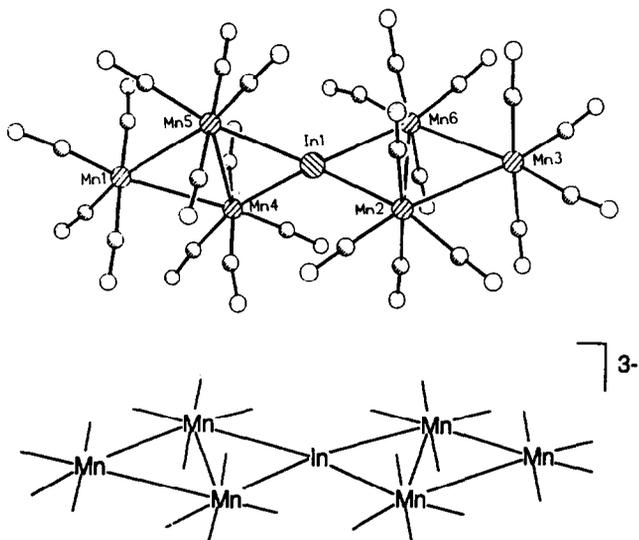


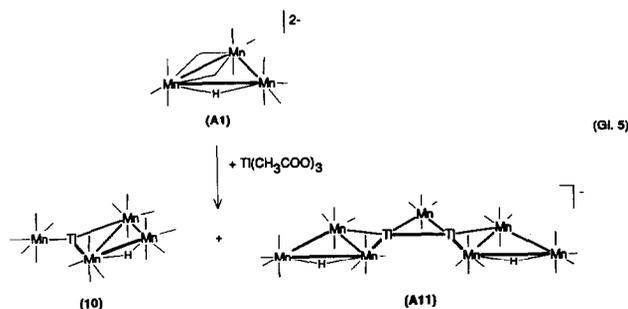
Abb. 3. Strukturvorschlag für das Trianion  $[\text{In}(\text{Mn}_3(\text{CO})_{12})_2]^{3-}$  (**A8**) [20\*] (unten), im Vergleich mit  $[\text{In}(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$  (**A12**) [18] (oben; die beiden Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet).

**A8** der folgende Strukturvorschlag mit einem  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Indiumatom als Spirozentrum gemacht werden (Abb. 3).

#### 2.4. Umsetzung von $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ mit $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2^{2-}[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^-$ (**1**)

Carbonylmanganverbindungen mit kovalenter Mangan-Thallium-Bindung wurden bislang nur durch die

Reaktion von Thalliumsalzen mit  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$  hergestellt [9–14]. Durch Umsetzung von **1** mit  $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  konnten die Cluster  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-TlMn}(\text{CO})_5)]^-$  (**10**) und  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\text{Tl}_2(\mu\text{-Mn}(\text{CO})_4)(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]_2^-$  (**11**) synthetisiert werden (Gl. (5) [20\*]). In **11** wird eine Tl–Tl-Bindung beobachtet. Beide Verbindungen wurden röntgenstrukturanalytisch und mittels ihrer  $^1\text{H-NMR}$ -Daten charakterisiert.



#### 2.4.1. $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-TlMn}(\text{CO})_5)]^-$ (**10**)

Verbindung **10** enthält einen Hydrid-Liganden. Seine Gegenwart konnte röntgenstrukturanalytisch nicht gezeigt werden, jedoch weisen  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen das Vorliegen eines Hydrido-Komplexes eindeutig nach. Abbildung 4 zeigt eine Moleküldarstellung des Clusters **10**. Das Wasserstoffatom ist nicht eingezeichnet.

TABELLE 4. Mittelwerte von Mn–Mn- und Mn–Ga-Bindungslängen

Verbindung	Metallgerüstausschnitt	
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-GaCl}_2)]^-$ ( <b>5</b> )		$d_1 = 269.5(3)$ $d_2 = 268.7(4)$ $(d_1 + d_2)/2 = 269.1$
$[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-InClMn}(\text{CO})_5)]^-$ [18]		$d_3 = 295.8(1)$ $d_4 = 294.8(1)$ $(d_3 + d_4)/2 = 295.3 = d_7$
$[\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5)]$ [1]		$d_5 = 244.9(1)$ $d_6 = 246.0(1)$ $(d_5 + d_6)/2 = 245.5 = d_8$

TABELLE 5. Mn–Mn-Bindungslänge in Abhängigkeit von der Größe des Brückenatoms

Verbindung		Mn1–Mn2-Abstand (pm)
$[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-GaCl}_2)]^{2-}$ ( <b>A5</b> ) <sup>a</sup>	M = Ga	297.5(4)
$[\text{In}(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ [18]	M = In	304.4(5)
$[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-InClMn}(\text{CO})_5)]^-$ [18]	M = In	306.0(1)
$[\text{Tl}_2(\mu\text{-Mn}(\text{CO})_4)(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ( <b>A11</b> ) <sup>a</sup>	M = Tl	311.9(4)
$[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-TlMn}(\text{CO})_5)]^-$ ( <b>10</b> ) <sup>a</sup>	M = Tl	310.1(2)

<sup>a</sup> Vorliegende Arbeit.

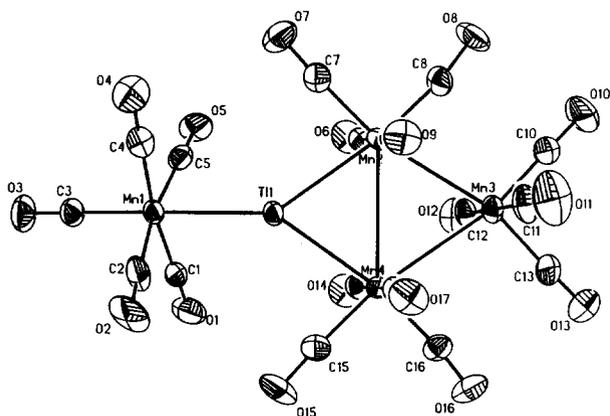


Abb. 4. Struktur von  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-TlMn}(\text{CO})_5\}]$  (**10**) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Das Wasserstoffatom ist nicht eingezeichnet.

TABELLE 6. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^3$ ) von **10**

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Tl(1)	614(1)	356(1)	2557(1)	33(1)
Mn(1)	2342(1)	-1382(1)	1802(1)	33(1)
Mn(2)	-2326(1)	1077(1)	3238(1)	30(1)
Mn(3)	-2985(2)	3905(2)	2789(1)	39(1)
Mn(4)	349(1)	2893(1)	2353(1)	30(1)
C(1)	3013(11)	34(11)	641(9)	42(5)
O(1)	3422(9)	905(9)	-87(8)	74(5)
C(2)	3828(12)	-1176(12)	2416(9)	54(6)
O(2)	4720(8)	-1028(10)	2774(8)	86(6)
C(3)	3571(11)	-2573(11)	1241(9)	45(5)
O(3)	4339(9)	-3295(8)	897(7)	68(4)
C(4)	1469(11)	-2665(11)	3023(8)	42(5)
O(4)	893(10)	-3492(9)	3736(7)	68(4)
C(5)	694(12)	-1359(10)	1241(8)	43(5)
O(5)	-296(9)	-1338(8)	888(7)	64(4)
C(6)	-2531(10)	1314(10)	1906(8)	38(4)
O(6)	-2697(9)	1400(9)	1107(6)	66(4)
C(7)	-2437(11)	-673(11)	3580(9)	43(5)
O(7)	-2562(9)	-1759(8)	3781(7)	65(4)
C(8)	-4367(11)	1353(10)	3675(9)	46(5)
O(8)	-5690(8)	1336(9)	4011(7)	68(4)
C(9)	-2018(10)	765(10)	4554(8)	37(4)
O(9)	-1858(8)	526(8)	5391(6)	56(4)
C(10)	-5027(12)	4150(11)	3074(10)	54(5)
O(10)	-6364(9)	4345(10)	3251(8)	88(6)
C(11)	-3031(12)	3654(12)	4174(10)	54(6)
O(11)	-3167(11)	3544(11)	5024(8)	96(6)
C(12)	-3013(11)	4211(11)	1407(9)	46(5)
O(12)	-3085(9)	4473(9)	554(7)	68(4)
C(13)	-2799(12)	5624(12)	2449(10)	56(6)
O(13)	-2735(11)	6706(9)	2245(9)	87(5)
C(14)	309(10)	3190(10)	983(8)	38(4)
O(14)	372(9)	3415(9)	118(6)	64(4)
C(15)	2397(11)	2609(11)	1978(9)	47(5)
O(15)	3721(8)	2505(10)	1708(7)	77(5)
C(16)	471(11)	4628(11)	2064(9)	44(5)
O(16)	712(9)	5657(8)	1888(7)	63(4)
C(17)	497(10)	2550(10)	3717(9)	40(5)
O(17)	651(9)	2398(9)	4526(6)	62(4)

TABELLE 7. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) von **10**

Tl(1)–Mn(1)	262.5(2)	Mn(2)–Mn(3)	295.0(2)
Tl(1)–Mn(2)	267.1(1)	Mn(3)–Mn(4)	302.2(2)
Tl(1)–Mn(4)	269.5(2)	Mn(4)–Mn(2)	310.1(2)
Mn(1)–C	184(1)–187(1)	Mittelwert:	185.5
Mn(2,3,4)–C(ax.)	184(1)–186(1)	Mittelwert:	185.1
Mn(2,3,4)–C(äq.)	178(1)–183(1)	Mittelwert:	180.7
Tl(1)–Mn(2)–Mn(3)	114.3(1)	Mn(1)–Tl(1)–Mn(4)	142.7(1)
Tl(1)–Mn(2)–Mn(4)	55.1(1)	Mn(2)–Tl(1)–Mn(4)	70.6(1)
Tl(1)–Mn(4)–Mn(2)	54.3(1)	Mn(2)–Mn(3)–Mn(4)	62.5(1)
Tl(1)–Mn(4)–Mn(3)	111.3(1)	Mn(3)–Mn(4)–Mn(2)	57.6(1)
Mn(1)–Tl(1)–Mn(2)	141.5(1)	Mn(4)–Mn(2)–Mn(3)	59.9(1)

Drei Manganatome besetzen die Eckpunkte eines ungleichseitigen Dreiecks. Die Mn–Mn-Einfachbindungsabstände betragen 310.1(2) (Mn2–Mn4), 295.0(2) (Mn2–Mn3) und 302.3(2) pm (Mn3–Mn4). Die Atome Mn2 und Mn4 sind zusätzlich über das Thalliumatom Tl1 miteinander verknüpft. Dabei bewirkt der große Atomradius des Thalliums den langen Bindungsabstand zwischen Mn2–Mn4. Der Winkel zwischen den beiden Ebenen Tl1–Mn2–Mn4 und Mn2–Mn3–Mn4 beträgt  $9.6^\circ$ . An Tl1 ist zusätzlich eine  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe koordiniert. Die Abstände zwischen Tl1 zu den von ihm überbrückten Manganatomen (Tl1–Mn2 267.1(1), Tl1–Mn4 269.5(2) pm) sind deutlich länger als die 262.5(2) pm betragende Mn1–Tl1-Bindungslänge. Dieser Abstand ist geringfügig kürzer als die einzige bisher bekannte Tl–Mn(CO)<sub>5</sub>-Bindungslänge (264.9(1) pm) in  $[(\text{OEP})\text{Tl}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}]$  [14\*].

Tl1 ist verzerrt trigonal-planar koordiniert. Die beiden Winkel Mn1–Tl1–Mn2 und Mn1–Tl1–Mn4 sind fast identisch und betragen 141.5(1) bzw. 142.7(1) $^\circ$ . Der sehr kleine Winkel von  $70.6(1)^\circ$  für Mn2–Tl1–Mn4 ist auf die bindende Wechselwirkung zwischen Mn2 und Mn4 zurückzuführen. Der kürzeste Abstand von Atom Mn1 zu der Ebene, die von den Atomen Tl1–Mn2–Mn4 aufgespannt wird, beträgt 67 pm. Die Normale dieser Ebene (Tl1–Mn2–Mn4) bildet mit der Tl1–Mn1-Bindungsachse einen Winkel von  $75^\circ$ .

Jedes Mn-Atom des  $\text{Mn}_3$ -Ringes trägt zwei in axialen und zwei in äquatorialen Positionen gebundene terminale CO-Liganden. Die Abstände Mn–C(äquatorial) liegen zwischen 178(1)–183(1) pm; die Bindungslängen Mn–C(axial) überspannen den Bereich von 184(1)–186(1) pm. Die entsprechenden Abstandsmittelwerte (Mn–C(äquatorial) 180.7 pm; Mn–C(axial) 185.1 pm) deuten darauf hin, daß die Abstände der axialen Mn–C-Zentren jeweils die längeren sind. Alle fünf Mn1–C-Bindungslängen sind unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen identisch (Mittelwert: 185.5 pm).

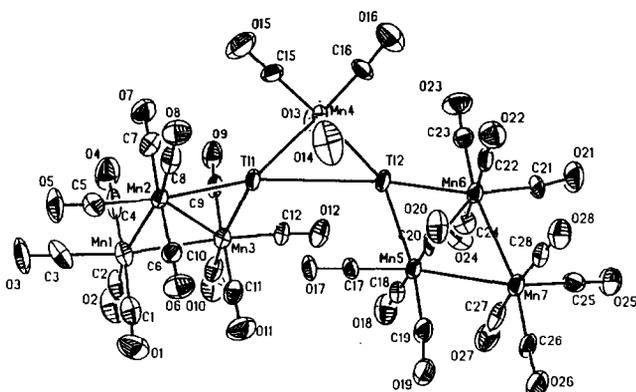


Abb. 5. Struktur des Anions  $[Tl_2(\mu-Mn(CO)_4)(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}]^-$  (A11) im Kristall. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%. Die beiden Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum erscheint das Resonanzsignal des Hydrido-Liganden als Singulett bei  $\delta = -20.9$  ppm. Die chemische Verschiebung des Hochfeldsignals von **10** stimmt gut mit der der Ausgangsverbindung **1** ( $-22.29$  ppm [18]) überein. Demnach ist die Umgebung des Hydrid-Liganden in **10** mit der der Hydrid-Liganden in **1** (H-Brücke über einer Mn-Mn-Kante) vergleichbar. Interpretiert man die Kontakte Mn3-Mn2 und Mn3-Mn4 als Einfachbindungen, dann erscheint Mn3 als 17-Elektronenzentrum, dessen  $e^-$ -Defizit folglich durch eine Mn-H-Bindung ausgeglichen werden sollte. Vermutlich ist daher der verbrückende Hydrido-Ligand über den Kanten Mn3-Mn2 oder Mn3-Mn4 zu finden. Die im Vergleich zu Mn3-Mn2 (295.0(2) pm) längere Mn3-Mn4-Bindung (302.2(2) pm) läßt eine Verbrückung dieser beiden Atome erwarten (siehe Diskussion von **11**).

#### 2.4.2. $As(C_6H_5)_4[Tl_2(\mu-Mn(CO)_4)\{(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}\}_2]$ (**11**)

Das Anion von Verbindung **11** enthält zwei Hydrid-Liganden. Ihre Gegenwart konnte kristallographisch nicht gezeigt werden; sie wurden jedoch  $^1H$ -NMR-spektroskopisch zweifelsfrei nachgewiesen. Abbildung 5 zeigt eine Moleküldarstellung von **A11**. Die beiden Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Bisher durchgeführte Umsetzungen von geeigneten Mangancarbonylen mit Verbindungen der dritten Hauptgruppe ergaben Systeme, in denen kovalente Übergangsmetall-Hauptgruppenmetall-Bindungen vorliegen. Hauptgruppenmetall-Hauptgruppenmetall-Bindungen wurden dabei bislang nicht gebildet. In **A11** jedoch fungieren zwei miteinander verbundene Thalliumatome als zentrales Bauelement. Der Tl-Tl-Abstand (369.3(2) pm) kann als bindende Wechselwirkung angesehen werden, da er nur 29 pm länger ist als der

Metall-Metall-Abstand in elementarem Thallium (340 pm [35]) [36]. Die Tl-Tl-Bindungslänge in  $[\{(PhCH_2)_5-C_5Ti\}_2]$  (363.2 pm) liegt im gleichen Bereich [37]. Viel kürzer ist der Tl-Tl-Abstand im anionischen Komplex  $[Ti_2Cl_9]^{3-}$  [38] (Tl-Tl 281 pm); dennoch wird dieser Abstand nicht als bindend angesehen, da in einem ionischen Bindungsmodell von einem sehr kleinen Ionenradius ( $Tl^{3+} = 88.5$  pm,  $2 \times Tl^{3+} = 177$  pm) ausgegangen wird.

Die Tl1-Tl2-Bindung ist über das Atom Mn4 symmetrisch verbrückt. Dabei sind die Mn4-Tl1(Tl2)-Abstände sowie die Mn4-Tl1(Tl2)-Tl2(Tl1)-Bindungswinkel innerhalb der Fehlergrenzen identisch (Mittelwerte: 258.7 pm;  $44.5^\circ$ ). Jedes Thalliumatom ist zusätzlich an zwei Mn-Atome eines gleichschenkeligen Dreiecks aus drei Manganatomen gebunden, so daß Tl1 und Tl2 Spirozentren darstellen. Die Tl-verbrückten Dreieckskanten, Mn2-Mn3 und Mn5-Mn6, sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang (Mittelwert 311.9 pm). Alle übrigen Mn-Mn-Abstände liegen zwischen 295.1(4) und 198.1(3) pm und sind damit erwartungsgemäß signifikant kürzer. Die Abstände Tl2-Mn5 und Tl2-Mn6 sind nahezu identisch (Mittelwert 272.1 pm). Im Gegensatz hierzu sind die Bindungslängen von Tl1-Mn2 und Tl1-Mn3 mit 269.5(3) und 274.2(2) pm voneinander verschieden. Demnach werden die Atome Mn5 und Mn6 symmetrisch von Tl2, die Atome Mn2 und Mn3 asymmetrisch von Tl1 überbrückt. Dies dokumentiert sich auch in den entsprechenden Bindungswinkeln (Tl2-Mn5-Mn6 ist unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen identisch mit Tl2-Mn6-Mn5, Mittelwert:  $55.0^\circ$ ; Tl1-Mn2-Mn3  $55.7(1)$ , Tl1-Mn3-Mn2  $54.2(1)^\circ$ ).

Die beiden Spirozentren Tl1 und Tl2 sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel Mn2-Tl1-Mn3 und Mn5-Tl2-Mn6 sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und betragen im Mittel  $70.0^\circ$ . Gleiches gilt für die Mn4-Tl1-Tl2- und Mn4-Tl2-Tl1-Winkel (Mittelwert  $44.5^\circ$ ). Die Normale der Ebene Tl1-Tl2-Mn4 bildet zu der Normalen der Ebene Tl1-Mn2-Mn3 (beziehungswise Tl2-Mn5-Mn6) einen Winkel von  $46^\circ$  (bzw.  $36^\circ$ ). Der Winkel zwischen den Ebenen Tl1-Mn2-Mn3 und Mn1-Mn2-Mn3 ist  $6^\circ$ , der zwischen den Ebenen Tl2-Mn5-Mn6 und Mn5-Mn6-Mn7  $2^\circ$ , d.h. jeder  $TlMn_3$ -Vierring ist annähernd planar.

Jedes der sieben Mn-Atome trägt zwei in axialen und zwei in äquatorialen Positionen gebundene terminale CO-Liganden. Die Mn-C-Abstände liegen mit 175(2) bis 188(2) pm im erwarteten Bereich.

Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **11** tritt bei  $-21.43$  ppm ein Singulett auf, das auf die Anwesenheit von verbrückenden Hydrid-Liganden schließen läßt. Die Auswertung der Röntgenstrukturanalyse von **11** zeigt, daß die Manganatome Mn1 und Mn7 nur jeweils vier

TABELLE 8. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und thermische Parameter ( $\times 10^3$ ) von **11**

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Tl(1)	-1315(1)	-2744(1)	15436(1)	43(1)
Tl(2)	1122(1)	-2150(1)	14254(1)	46(1)
Mn(1)	-3352(2)	-4776(2)	18197(2)	59(1)
Mn(2)	-3002(2)	-2940(2)	16557(2)	43(1)
Mn(3)	-1469(2)	-4390(2)	16993(2)	46(1)
Mn(4)	-382(2)	-2003(2)	13717(2)	43(1)
Mn(5)	1902(2)	-1694(2)	15370(2)	44(1)
Mn(6)	2968(2)	-2002(2)	13621(2)	44(1)
Mn(7)	3911(2)	-1448(2)	14735(2)	47(1)
C(1)	-3015(14)	-4299(12)	18956(14)	69(11)
O(1)	-2833(12)	-4043(10)	19444(10)	107(10)
C(2)	-3257(14)	-5879(11)	19077(14)	77(11)
O(2)	-3222(11)	-6592(9)	19659(10)	115(9)
C(3)	-4583(17)	-4687(13)	18719(13)	87(12)
O(3)	-5315(11)	-4663(12)	19048(11)	134(11)
C(4)	-3718(14)	-5309(14)	17546(15)	83(12)
O(4)	-3972(11)	-5701(11)	17168(12)	114(11)
C(5)	-4208(14)	-2870(11)	17175(12)	59(9)
O(5)	-4913(9)	-2708(9)	17459(10)	95(8)
C(6)	-2618(12)	-2412(10)	17215(11)	49(9)
O(6)	-2391(9)	-2043(8)	17599(9)	80(8)
C(7)	-3363(13)	-3439(11)	15878(13)	61(10)
O(7)	-3607(10)	-3739(9)	15425(9)	88(8)
C(8)	-3032(12)	-1792(12)	15638(13)	64(11)
O(8)	-3087(9)	-1053(8)	15050(8)	75(7)
C(9)	-1779(12)	-4868(11)	16253(12)	55(9)
O(9)	-1919(9)	-5225(8)	15806(9)	79(8)
C(10)	-1385(12)	-5517(11)	17867(13)	65(10)
O(10)	-1229(10)	-6256(8)	18368(9)	96(8)
C(11)	-1116(12)	-3857(11)	17698(12)	59(9)
O(11)	-860(10)	-3573(9)	18149(10)	95(9)
C(12)	-292(12)	-4265(10)	16378(12)	50(9)
O(12)	471(9)	-4217(8)	16024(9)	75(7)
C(13)	-218(11)	-3215(11)	13887(11)	50(9)
O(13)	-94(9)	-3972(8)	13988(10)	90(9)
C(14)	-456(11)	-851(12)	13796(10)	53(8)
O(14)	-470(10)	-171(8)	13872(10)	111(9)
C(15)	-1453(14)	-1884(12)	13435(12)	63(10)
O(15)	-2161(11)	-1818(10)	13248(10)	106(10)
C(16)	206(14)	-1556(12)	12543(12)	70(10)
O(16)	582(11)	-1300(10)	11770(10)	111(9)
C(17)	699(12)	-1775(11)	15894(11)	52(9)
O(17)	-74(8)	-1827(8)	16232(8)	71(7)
C(18)	1974(12)	-2901(13)	16115(12)	58(9)
O(18)	2000(10)	-3678(9)	16652(10)	92(8)
C(19)	2204(12)	-1364(12)	16195(13)	62(10)
O(19)	2304(9)	-1190(10)	16787(10)	96(9)
C(20)	1781(10)	-453(12)	14616(12)	50(9)
O(20)	1676(8)	314(8)	14191(8)	73(7)
C(21)	4125(13)	-1767(12)	12943(12)	61(10)
O(21)	4803(10)	-1616(9)	12431(10)	94(9)
C(22)	2698(11)	-806(11)	12874(11)	50(8)
O(22)	2530(9)	-95(8)	12377(8)	82(7)
C(23)	2667(12)	-2411(11)	12841(12)	58(10)
O(23)	2503(10)	-2641(9)	12314(9)	93(9)
C(24)	3217(13)	-3185(12)	14352(12)	65(10)
O(24)	3378(10)	-3938(8)	14763(9)	89(8)
C(25)	5082(14)	-1479(12)	14193(12)	64(10)
O(25)	5841(9)	-1517(10)	13865(10)	100(9)
C(26)	4175(12)	-1003(11)	15506(12)	56(9)

TABELLE 8 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
O(26)	4354(9)	-714(8)	15976(9)	78(8)
C(27)	4016(12)	-2616(12)	15589(14)	66(11)
O(27)	4140(10)	-3358(9)	16148(10)	94(9)
C(28)	3873(11)	-262(11)	13867(12)	48(9)
O(28)	3908(9)	489(8)	13298(9)	73(7)
As(1)	2533(1)	1465(1)	9449(1)	48(1)
C(31)	615(9)	1016(7)	10207(7)	69(10)
C(32)	-226	938	10835	106(14)
C(33)	-287	1170	11586	100(13)
C(34)	493	1480	11709	119(16)
C(35)	1333	1558	11081	73(11)
C(36)	1394	1326	10330	48(8)
C(37)	4023(9)	847(6)	10358(8)	69(10)
C(38)	4712	960	10745	93(13)
C(39)	4885	1829	10704	115(17)
C(40)	4369	2584	10276	114(16)
C(41)	3680	2470	9889	83(12)
C(42)	3507	1602	9930	54(8)
C(43)	3047(7)	441(6)	8310(6)	57(9)
C(44)	3121	-360	8148	68(10)
C(45)	2849	-1221	8889	66(10)
C(46)	2428	-480	9954	55(8)
C(48)	2700	2946(9)	7670(11)	113(14)
C(50)	3265	3736	6859	131(16)
C(51)	2426	4143	6733	133(17)
C(52)	1627	3760	7417	117(16)
C(53)	1667	2970	8228	81(11)
C(54)	2505	2563	8355	64(10)

CO-Gruppen sowie zwei Mn-Kontakte besitzen, während die Mangan-Atome Mn2, Mn3, Mn5 und Mn6 einen zusätzlichen Kontakt mit einem Tl-Atom haben. Demnach sollten die verbrückenden Hydrido-Liganden über den Kanten Mn1–Mn2 oder Mn1–Mn3 und Mn7–Mn6 oder Mn7–Mn5 liegen. Da die Verbrückung zweier Metallatome durch einen Wasserstoffliganden zu einer Verlängerung der Metall–Metall-Bindung führt [19,39] und die Metall–Metall–C(äquatorial)-Winkel aufgeweitet werden, können die Positionen von verbrückenden Hydrido-Liganden teilweise indirekt nachgewiesen werden (z.B.  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$  [18],  $[(\mu\text{-H})_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^-$  [39a],  $[(\mu\text{-H})\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$  [39b]). Bei Verbindung **11** ist dies nicht möglich, da die Metallbrücken selbst einen starken Einfluß auf die Metall–Metall–C(äquatorial)-Winkel ausüben.

### 3. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft unter Argon durchgeführt. Vor Benutzung wurden die verwendeten Glasgeräte mehrmals am Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Argon begast. Die Lösungsmittel wurden unter Schutzgas getrocknet und frisch destilliert verwendet. Die Tren-

TABELLE 9. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) von **11**

Tl(1)–Tl(2)	369.3(2)	Mn(1)–Mn(2)	298.1(3)
Tl(1)–Mn(2)	269.5(3)	Mn(2)–Mn(3)	312.4(4)
Tl(1)–Mn(3)	274.2(2)	Mn(3)–Mn(1)	296.8(4)
Tl(1)–Mn(4)	259.3(2)	Mn(5)–Mn(6)	311.4(4)
Tl(2)–Mn(4)	258.0(3)	Mn(6)–Mn(7)	297.2(5)
Tl(2)–Mn(5)	272.9(3)	Mn(7)–Mn(5)	295.1(4)
Tl(2)–Mn(6)	271.2(3)		
Mn–C	175(2)–188(2)	Mittelwert:	181.3
Tl(1)–Tl(2)–Mn(4)	44.6(1)	Mn(1)–Mn(3)–Mn(2)	58.5(1)
Tl(1)–Tl(2)–Mn(5)	107.4(1)	Mn(2)–Tl(1)–Mn(3)	70.1(1)
Tl(1)–Mn(2)–Mn(3)	55.7(1)	Mn(2)–Tl(1)–Mn(4)	144.1(1)
Tl(1)–Mn(3)–Mn(2)	54.2(1)	Mn(2)–Mn(1)–Mn(3)	63.3(1)
Tl(1)–Mn(4)–Tl(2)	91.1(1)	Mn(4)–Tl(2)–Mn(6)	142.6(1)
Tl(2)–Tl(1)–Mn(3)	109.8(1)	Mn(5)–Tl(2)–Mn(6)	69.8(1)
Tl(2)–Tl(1)–Mn(4)	44.3(1)	Mn(5)–Mn(6)–Mn(7)	58.0(1)
Tl(2)–Mn(5)–Mn(6)	54.8(1)	Mn(5)–Mn(7)–Mn(6)	63.4(1)
Tl(2)–Mn(6)–Mn(5)	55.3(1)	Mn(6)–Mn(5)–Mn(7)	58.6(1)
Mn(1)–Mn(2)–Mn(3)	58.1(1)		

nung der Reaktionsprodukte erfolgte säulenchromatographisch (Mitteldrucksäule der Firma Büchi (460/32 mm), stationäre Phase: Kieselgel 60 (40–63  $\mu\text{m}$ ) der Firma Merck). Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden auf einem Schmelztisch mit Monoskop VS der Firma Hans Bock ermittelt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin–Elmer 983 aufgenommen. Zur Aufnahme der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurde das Gerät Bruker AC 300 (300 MHz für  $^1\text{H}$ -NMR, 75 MHz für  $^{13}\text{C}$ -NMR) verwendet (Aceton- $d_6$ , interner Standard Aceton- $d_6$ , Raumtemperatur). Die UV-Spektren wurden mit dem UV/VIS/NIR-Spektrometer Lambda 9 der Firma Perkin–Elmer registriert. Die Aufnahme des Massenspektrums erfolgte an dem Gerät Finnigan MAT 8200. Die Gallium- und Indium-Analysen wurden vom Institut für Analytische Chemie, Dr. Roland von Nagel [40], die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlor-Analysen im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg und die Kalium-, Natrium-, Arsen- und Mangan-Analysen von der Firma Grünzweig + Hartmann AG [41] ausgeführt.

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**1**) und  $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**4**) werden nach Literaturvorschrift synthetisiert [18,42]. **4** muß in KOH-freier Form eingesetzt werden [17].

**3.1. Umsetzung von  $\text{AlCl}_3$  mit  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**1**); Darstellung von  $[(\mu\text{-H})_3\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$  (**3**) [19] und  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_5(\text{CO})_{17}]$  (**2**)**

Zu 0.615 g (0.485 mmol) **1** werden bei Raumtemperatur 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.067 g (0.503 mmol) wasser-

freies  $\text{AlCl}_3$  gegeben (sofortiger Farbumschlag von braun nach violett). Die Lösung wird 5 min gerührt, abfiltriert, auf 10 ml eingengt und chromatographiert (MPLC, Elutionsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Zuerst läuft orange-farbenes **3** [19]. Die zweite, violette Fraktion enthält **2**. Das Lösungsmittel wird bei  $10^{-1}$  mbar abgezogen und der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen. Die violette Mutterlauge wird über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt; bei  $+4^\circ\text{C}$  fällt **2** in Form eines orange-braunen, amorphen Feststoffes aus. Der Niederschlag wird durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert, dreimal mit n-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_5(\text{CO})_{17}]$  (**2**). Ausbeute: 210 mg (48% bez. **1**); Fp.  $115^\circ\text{C}$  (Zers.); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2031m, 1991s, 1956vs, 1927s, 1887m, 1870m ( $\nu(\text{CO})$ ); 657m, 625m ( $\delta(\text{MnCO})$ ); 462w ( $\nu(\text{MnC})$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )) = 374 sh (8750), 562 (4660);  $^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.84–7.94 (m, Phenyl-H, 40H); –18.5 (s, Hydrid-H, 1H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 222.4 (s, Carbonyl-C); 206.1 (LM); 135.4, 134.2, 131.9, 122.1 (Phenyl-C). Gef.: C, 48.55; H, 2.58; As, 9.43; Mn, 17.02;  $\text{C}_{65}\text{H}_{41}\text{As}_2\text{Mn}_5\text{O}_{17}$  (1518.60) ber.: C, 51.41; H, 2.70; As, 9.87; Mn, 18.09%.

**3.2. Umsetzung von  $\text{GaCl}_3$  mit  $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**4**); Darstellung von  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-GaCl}_2\}]$  (**5**) und  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-GaCl}(\text{OH})\}]$  (**6**)**

Zu 0.855 g (1.383 mmol) **1** werden bei Raumtemperatur 50 ml THF und 0.325 g (1.846 mmol) wasserfreies  $\text{GaCl}_3$  gegeben (Aufschäumen, sofortiger Farbumschlag von grün nach violett). Die Lösung wird 20 min gerührt, mit 0.200 g (0.478 mmol)  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$  versetzt, abfiltriert, im Vakuum auf 6 ml eingengt und nach Zugabe von 4 ml Methanol chromatographiert (MPLC, Elutionsmittel THF/Methanol (10/1)). Die erste, violette Fraktion wird mit 0.200 g (0.478 mmol)  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$  versetzt. Das Lösungsmittel wird bei  $10^{-1}$  mbar abgezogen und der Rückstand in 30 ml Essigsäureethylester/5 ml THF aufgenommen. Die violette Mutterlauge wird abfiltriert und im Ölpumpenvakuum etwas eingengt; bei  $+6^\circ\text{C}$  erhält man **6**. **6** wird durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert, zweimal mit n-Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Mit THF/Methanol (4/1) erhält man eine zweite, violette Fraktion. Sie wird mit 0.160 g (0.383 mmol)  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}$  versetzt. Das Lösungsmittel wird bei  $10^{-1}$  mbar abgezogen und der Rückstand in Essigsäureethylester aufgenommen. Die violette Mutterlauge wird abfiltriert; bei  $+6^\circ\text{C}$  fällt **5** in Form violetter Kristalle aus, die durch Abdekantieren der Mutterlauge, zweimaliges Waschen mit n-Hexan und

Diethylether und Trocknen im Ölpumpenvakuum isoliert werden.

$[As(C_6H_5)_4]_2[Mn_3(CO)_{12}\{\mu-GaCl_2\}]$  (5). Ausbeute: 35 mg (2% bez. 4); Fp. 152°C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2043w, 1955vs, 1895s ( $\nu(CO)$ ); 657m, 644m ( $\delta(MnCO)$ ); 466w ( $\nu(MnC)$ ); UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ )) = 265 (26500), 270 (24400), 311 (13100), 547 (6400);  $^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.9 (Phenyl-H). Gef.: C, 50.62; H, 3.18;  $C_{60}H_{40}As_2Cl_2GaMn_3O_{12}$  (1408.28) ber.: C, 51.17; H, 2.87%.

$[As(C_6H_5)_4]_2[Mn_3(CO)_{12}\{\mu-GaCl(OH)\}]$  (6). Ausbeute: 40 mg (2% bez. 1); Fp. 135°C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2043w, 1954vs, 1895s ( $\nu(CO)$ ); 657m, 644m ( $\delta(MnCO)$ ); 466w ( $\nu(MnC)$ ); UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ )) = 265 (28000), 270 (25200), 310 (13900), 547 (6600);  $^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.87–7.95 (m, Phenyl-H, 40H), 2.83 (s, Hydroxid-H, 1H). Gef.: C, 51.83; H, 3.21; As, 10.5; Cl, 4.16; Ga, 3.8; Mn, 12.3;  $C_{60}H_{41}As_2ClGaMn_3O_{13}$  (1389.84) ber.: C, 51.85; H, 2.98; As, 10.78; Cl, 2.55; Ga, 5.02; Mn, 11.86%.

3.3. Umsetzung von  $InCl_3$  mit  $K_3[Mn_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]$  (4); Darstellung von  $[Mn_2(CO)_8\{\mu-InClMn(CO)_5\}_2]^{2-}$  (A7) [17] und  $[Na-(18-Krone-6)]_3[In\{Mn_3(CO)_{12}\}_2]$  (8)

Zu 0.475 g (0.768 mmol) 4 und 0.160 g (0.754 mmol) wasserfreiem  $InCl_3$  werden bei Raumtemperatur 8.0 ml THF gegeben (sofortiger Farbumschlag von grün nach blau). Die Lösung wird 15 min gerührt, mit 2 ml Methanol versetzt und chromatographiert (MPLC, Elutionsmittel THF/Methanol (10/1)). Zuerst läuft eine violette Fraktion von A7 als Kaliumsalz. Mit THF/Methanol (4/1) läuft eine zweite, grüne Fraktion. Sie wird mit 0.270 g (1.024 mmol) 18-Krone-6-Ether versetzt, das Lösungsmittel bei  $10^{-1}$  mbar abgezogen und der Rückstand in  $CH_2Cl_2$  aufgenommen. Aus der grünen Mutterlauge fällt bei +6°C 8 in kristalliner Form aus. Die Kristalle werden durch Abdampfen der Mutterlauge isoliert, dreimal mit Diethylether gewaschen und im Argonstrom getrocknet.

$[Na-(18-Krone-6)]_3[In\{Mn_3(CO)_{12}\}_2]$  (8). Ausbeute: 120 mg (16% bez. 4); Fp. > 270°C; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 2116st, 1958vs, 1939sh, 1896st ( $\nu(CO)$ ); 656m, 631m ( $\delta(MnCO)$ ); UV/VIS ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $l$

TABELLE 10. Kristallographische Daten [45] von 5, 10 und 11

	5	10	11
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Farbe	dunkelrot	dunkelgrün	schwarz
Kristallabmessungen ( $mm^3$ )	$0.08 \times 0.15 \times 0.20$	$0.1 \times 0.2 \times 0.9$	$0.12 \times 0.5 \times 0.7$
Gitterkonstanten (pm, °)	1186.5(8), 1220.2(8), 1265.4(8); 111.86(5), 91.67(5), 116.21(5)	906.2(2), 1108.0(2), 1408.2(3); 68.44(2), 74.28(1), 80.46(2)	1506.8(6), 1589.0(5), 1622.0(5); 65.11(2), 75.95(3), 85.63(3)
Z; V ( $10^6\ pm^3$ ); F(000)	2; 1486.2; 702	2; 1262.4; 838	2; 3416.0; 1852
$d_{100}$ ( $g/cm^3$ ); $\mu$ ( $mm^{-1}$ )	1.57; 2.30	2.37; 8.37	1.91; 6.50
Mo K $\alpha$ -Strahlung (pm)	71.073	71.073	71.073
Meßbereich: $\theta$	$3.0 < 2\theta < 44.5^\circ$	$3.0 < 2\theta < 52.5^\circ$	$3.0 < 2\theta < 49^\circ$
h, k, l	0/13, -14/14, -14/14	0/12, -14/14, -18/18	0/18, -19/19, -19/19
Scan	$\Omega$	$\Omega$	$\Omega$
mögliche Reflexe	3723	5041	11950
unabhängige Reflexe [ $I > 2.5\ \sigma(I)$ ]	2034	4144	8363
Absorptionskorrektur	6 Reflexe	8 Reflexe	6 Reflexe
( $\psi$ -scans, Z. d. Refl., $\theta$ -Bereich)	$8.0 < 2\theta < 36.0^\circ$	$5.9 < 2\theta < 47.4^\circ$	$5.0 < 2\theta < 41^\circ$
Gerät (Graphit-Monochromator, Microvax II)	Siemens (Nicolet-Syntex-R3-	Siemens (Nicolet-Syntex)-R3-	Siemens (Nicolet-Syntex)-R3-
Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome	-Vierkreis-Diffraktometer anisotrop	-Vierkreis-Diffraktometer anisotrop	-Vierkreis-Diffraktometer anisotrop
Wasserstoffatome	HFIX [43]		HFIX [43]
shift/esd (max)	0.21	0.006	0.04
Restelektronendichte ( $e^-/\text{Å}^3$ )	-0.60/0.49	-1.82/2.4	-2.4/2.8
$R; R_w = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / (\sum wF_o^2)]^{1/2}$	0.059; 0.048	0.045; 0.042	0.059; 0.054
$GOOF = [\sum w( F_o  -  F_c )^2 / (NO - NV)]$	1.64	2.24	3.50
Strukturermittlung	Patterson-, Fourier-, Differenzfourier-Synthesen, Programmsystem SHELXTL [44]; Atomfaktoren aus der Literatur [43]		

$\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) = 351 sh (15500), 424 sh (3900), 603 (10800);  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 3.63 (18-Krone-6-H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 233 (Carbonyl-C), 206 (Lösungsmittel), 70.3 (18-Krone-6-C). Gef.: C, 36.44; H, 4.03; In, 4.9; Na, 3.35; Mn, 16.0;  $\text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{InMn}_6\text{Na}_3\text{O}_{42}$  (1978.76) ber.: C, 36.42; H, 3.68; In, 5.80; Na, 3.49; Mn, 16.66%.

3.4. Umsetzung von  $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  mit  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (I); Darstellung von  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{Tl}_2\{[\mu\text{-Mn}(\text{CO})_4]\{(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\}_2\}$  (II) und  $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-TlMn}(\text{CO})_5\}]$  (10)

Zu 0.650 g (0.512 mmol) **1** und 0.195 g (0.511 mmol) wasserfreiem  $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})_3$  werden bei Raumtemperatur 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben (sofortiger Farbumschlag von braun nach grün). Die Lösung wird 5 min gerührt und chromatographiert (MPLC Elutionsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Zuerst läuft eine gelbliche Fraktion in geringer Konzentration, die nicht charakterisiert werden konnte. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (10/1) erhält man eine zweite, grüne Fraktion. Das Lösungsmittel wird bei  $10^{-1}$  mbar abgezogen und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Toluol}$  (1/1) aufgenommen. Die grüne Mutterlauge wird über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt; bei  $+6^\circ\text{C}$  fällt **11** in Form schwarzer Kristalle aus. Die Kristalle werden durch Abdekantieren der Mutterlauge isoliert, dreimal mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dann erhält man eine dritte, grüne Fraktion. Das Lösungsmittel wird bei  $10^{-1}$  mbar abgezogen und der Rückstand in Essigsäureethylester/Toluol (1/1) aufgenommen. Die grüne Mutterlauge wird über eine G3-Umkehrfritte abgetrennt; bei  $+6^\circ\text{C}$  fällt **10** in Form dunkelgrüner Kristalle aus, die durch Abdekantieren der Mutterlauge, dreimaliges Waschen mit Diethylether und Trocknen bei  $10^{-1}$  mbar isoliert werden.

$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2\text{Tl}_2\{[\mu\text{-Mn}(\text{CO})_4]\{(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\}_2\}$  (II). Ausbeute: 50 mg (12% bez. **1**); Fp.  $130^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2073m, 2016vs, 1994vs, 1949s, 1925s, 1903s ( $\nu(\text{CO})$ ); 649m, 620m ( $\delta(\text{MnCO})$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )) = 265 (62600), 270 (60000), 393 (27900), 615 (31900);  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) = 7.82–7.98 (m, Phenyl-H, 10H),  $-21.43$  (s, Hydrid-H, 1H). Gef.: C, 32.49; H, 1.35;  $\text{C}_{52}\text{H}_{22}\text{AsMn}_7\text{O}_{28}\text{Tl}_2$  (1962.98) ber.: C, 31.81; H, 1.13%.

$[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\{\mu\text{-TlMn}(\text{CO})_5\}]$  (10). Ausbeute: 60 mg (18% bez. **1**); Fp.  $> 270^\circ\text{C}$ ; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2107m, 2075s, 2016vs, 2002vs, 1985vs, 1965vs, 1933s ( $\nu(\text{CO})$ ); 644m, 621m ( $\delta(\text{MnCO})$ ); UV/VIS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) ( $\epsilon$  ( $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )) = 324 (24500), 598 (13300);  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  (ppm) =  $-20.9$  (s, Hydrid-H). Gef.: C, 23.11; H, 0.44;  $\text{C}_{17}\text{HMn}_4\text{TlO}_{17}$  (901.30) ber.: C, 22.67; H, 0.11%.

Röntgenographische Daten [45], siehe Tab. 10.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahme des Massenspektrums sowie der IR-, NMR- und UV/VIS-Spektren danken wir Frau Termin, Frau Müller, Frau Fischer und Frau Dr. Emmerich. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau Weiß, Frau Rumpf, Herrn Müller und Herrn Löb zu Dank verpflichtet.

## Literatur und Bemerkungen

- (a) H. Preut und H.-J. Haupt, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2860; (b) H.-J. Haupt und F. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 74 (1974) 185.
- J. Hoyano, D.J. Patmore und W.A.G. Graham, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 201.
- H.-J. Haupt und H. Preut, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2920.
- F. Neumann und H.-J. Haupt, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 329.
- S. Onaka, T. Iwamoto und Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 22 (1970) 29.
- H.-J. Haupt, F. Neumann und B. Schwab, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 485 (1982) 234.
- (a) R.M. Campbell, L.M. Clarkson, W. Clegg, D.C.R. Hockless, N.L. Pickett und N.C. Norman, *Chem. Ber.*, 125 (1992) 55; (b) A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 1234.
- A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 516.
- A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *J. Organomet. Chem.*, 22 (1970) 29.
- A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *Inorg. Synth.*, 16 (1976) 61.
- A.T.T. Hsieh und M.J. Mays, *J. Organomet. Chem.*, 38 (1972) 243.
- H.-J. Haupt und F. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) C56.
- H.-J. Haupt und F. Neumann, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) 63.
- (a) R. Guillard, A. Zrineh, M. Ferhat, A. Tabard, P. Mitaine, C. Swistak, P. Richard, C. Lecomte und K.M. Kadish, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 697; (b) OEP = 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethylphorphyrin.
- H. Preut und H.-J. Haupt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 35 (1979) 2191.
- In den salzartigen Verbindungen, z.B.  $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$  (**4**), werden die anionischen Teile jeweils mit der Ergänzung A bezeichnet, d.h.  $[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{3-}$  entspricht A4.
- M. Schollenberger, B. Nuber und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 104 (1992) 329; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 31 (1992) 247.
- W. Schatz, H.-P. Neumann, B. Nuber, B. Kanellakopoulos und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 453.
- S.W. Kirtley, J.P. Olsen und R. Bau, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4532.
- Die Striche an den Manganatomen symbolisieren CO-Liganden.
- Handbook of Chemistry and Physics*, 67. Ausgabe, CRC Press, Boca Raton, 1986–1987.
- H.D. Kaesz und R.B. Saillant, *Chem. Rev.*, 72 (1972) 275.
- A. Fumagalli, T.F. Koetzle, F. Takusagawa, P. Chini, S. Martinengo und B.T. Heaton, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 330.
- C.R. Eady, J.J. Guy, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M.C. Malatesta und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 807.

- 25 C.R. Eady, B.F.G. Johnson, J. Lewis, B.E. Reichert und G.M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 271.
- 26 A. Ceriotti, G. Longoni, R.D. Pergola, B.T. Heaton und D.O. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 1433.
- 27 A. Fumagalli und G. Ciani, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) 91.
- 28 C.K. Schauer, E.J. Voss, M. Sabat und D.F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7662.
- 29 K. Jödden, H.G. von Schnering und H. Schäfer, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 594; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 570.
- 30 E. Keller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 738; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 731.
- 31 D. Fenske, H. Fleischer, H. Krautscheid und J. Magull, *Z. Naturforsch., Teil B*, 46 (1991) 1384.
- 32 A. Fumagalli, R.D. Pergola, F. Bonacina, L. Garlaschelli, M. Moret und A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 165.
- 33 (a) K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 792; (b) K. Wade, *Nature (London), Phys. Sci.*, 240 (1972) 71; (c) K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8 (1972) 559; 8 (1972) 563; 8 (1972) 823; (d) K. Wade, *Chem. Br.*, 11 (1975) 177; (e) K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 18 (1976) 1; (f) Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, 2. Aufl., B.G. Teubner, Stuttgart, 1988, S. 86.
- 34 A.F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91–100. Aufl., de Gruyter, Berlin, 1985, S.446 (Cl), S. 894 (Ga).
- 35 (a) R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2. Aufl., Interscience Publishers, New York, 1963, Vol. 1; (b) A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., Oxford University Press, London, 1975, S.1013.
- 36 C. Janiak und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5924.
- 37 H. Schumann, C. Janiak, J. Pickardt und U. Börner, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 788; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 789.
- 38 N.N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1988, S.297.
- 39 (a) M.R. Churchill, P.H. Bird, H.D. Kaesz, R. Bau und B. Fontal, *J. Am. Chem. Soc.*, 90 (1968) 7135; (b) G. Ciani, G.D. Alfonso, M. Freni, P. Romiti und A. Sironi, *J. Organomet. Chem.*, 157 (1978) 199; (c) B.T. Huie, S.W. Kirtley, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 45; (d) H.D. Kaesz, B. Fontal, R. Bau, S.W. Kirtley und M.R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 1021; (e) H.D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.*, 200 (1980) 145.
- 40 Dr. Roland von Nagel, Institut für Analytische Chemie, Edwin-Reis-Straße 6, D-68229 Mannheim (Friedrichsfeld).
- 41 Grünzweig und Hartmann AG, Dr.-Albert-Reimann-Straße 20, D-68526 Ladenburg.
- 42 B.F.G. Johnson, R.D. Johnston, J. Lewis und B.H. Robinson, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 105.
- 43 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, The Kynoch Press, Birmingham, 1964.
- 44 G.M. Sheldrick, *SHELXTL-Programm*, Universität Göttingen, 1983.
- 45 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57124, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.