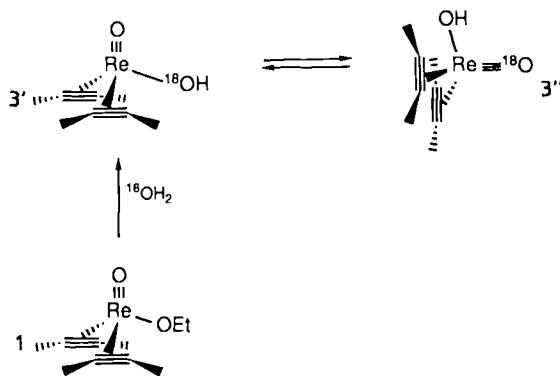


produzierbarkeit und katalytische Effekte beim Rühren in Pyrex-Gefäßen unmöglich gemacht. Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten scheinen nicht davon abzuhängen, ob **3** aus **1** oder aus **2** gebildet wurde und werden auch durch Gegenwart oder Abwesenheit stöchiometrischer Mengen Ethanol oder Methylamin oder katalytischer Mengen Benzoesäure oder Protonenschwamms nicht wesentlich beeinflußt. Dagegen bewirken Spuren von Trifluormethansulfonsäure die vollständige Einstellung der Gleichgewichtsverteilung der  $^{18}\text{O}$ -Atome, bevor überhaupt ein Spektrum aufgenommen werden kann. Die Säurekatalyse verläuft wahrscheinlich über die Protonierung des Oxo-Liganden in **2** zum Bishydroxo-Komplex; am verwandten Ethyl-Komplex  $[\text{Re}(\text{O})\text{Et}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]$  wurde die Protonierung des Oxo-Liganden durch Trifluormethansulfonsäure nachgewiesen<sup>[8]</sup>.



Schema 1.

Die langsame Tautomerisierung von **3** ist insofern überraschend, als die Reaktion letztlich ein Protonentransfer zwischen basischen Sauerstoffatomen ist. Der Protonenaustausch zwischen Sauerstoffatomen verläuft gewöhnlich schnell, da die Addition eines Protons an ein freies Elektronenpaar eines Sauerstoffatoms keine besonderen Strukturänderungen nach sich zieht<sup>[9]</sup>. Die Tautomerisierung von Carbonsäuren z. B., die formal analog zu **3** sind, geht sehr leicht vonstatten. In **3** geht jedoch die Wanderung des Protons vom Hydroxo- zum Oxo-Liganden mit einer starken Änderung von Struktur und Bindung einher, da eine Rhenium-Sauerstoff-Mehrfachbindung, die sich doch stark von einer Carbonylgruppe unterscheidet, betroffen ist.

Die Rhenium-Oxo-Bindung in **3** ist nach einer theoretischen Untersuchung am Iodid-Derivat<sup>[5]</sup> ( $\bar{v}_{\text{Re}-\text{O}}=971$  und  $975\text{ cm}^{-1}$  für  $[\text{Re}(\text{O})\text{X}(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]$ ,  $\text{X}=\text{OH}$  bzw.  $\text{I}$ ) am besten als Dreifachbindung zu beschreiben. Aufgrund der besonderen Bindung des Sauerstoffatoms an das Rheniumatom stehen die Acetylen-Liganden senkrecht zur  $\text{Re}\equiv\text{O}$ -Bindung; ihrer Rotation steht eine beträchtliche Barriere entgegen<sup>[5]</sup>. Die Tautomerisierung von **3** erfordert eine Umordnung der Acetylen-Liganden (siehe **3''** in Schema 1); diese Umordnung ist wahrscheinlich wesentlich verantwortlich für die Höhe der Aktivierungsschwelle und somit für die niedrige Geschwindigkeit des Protonenaustausches. Die Änderung der Re-O-Bindungslängen beim Protonentransfer (ca.  $0.25\text{ \AA}$  im Phenolat-Komplex mit  $\text{Re}\equiv\text{O}$   $1.712(13)$ ,  $\text{Re}-\text{OPh}$   $1.966(14)\text{ \AA}$ <sup>[4]</sup>) dürfte einen weiteren Beitrag zur Energiebarriere erbringen.

Langsamer Protonenaustausch zwischen Sauerstoff- oder Stickstoffatomen wurde auch an anderen Systemen beobachtet<sup>[10]</sup>, in denen die Protonen sich an ein  $\pi$ -bindendes Orbital anlagern, z. B. bei Reaktionen an der Vanadyl-Oxogruppe<sup>[11]</sup> oder beim Protonenaustausch zwischen Imi-

do-, Amido- und Ammin-Liganden in Wolfram-Komplexen<sup>[12]</sup>. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Tautomerisierung von **3** so langsam ist, weil das Proton nicht zu einem einsamen Elektronenpaar am Sauerstoff, sondern zu einem bindenden Rhenium-Sauerstoff- $\pi$ -Orbital wandert, so daß der Transfer mit bedeutenden Änderungen von Bindungsverhältnissen und Struktur einhergeht.

Ein eingegangen am 9. Juni 1988 [Z 2809]

- [1] R. A. Sheldon, J. K. Kochi: *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York 1981.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- [3] P. R. Ortiz de Montellano (Hrsg.): *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York 1986.
- [4] T. K. G. Erikson, J. C. Bryan, J. M. Mayer, *Organometallics* 7 (1988) 1930.
- [5] J. M. Mayer, D. L. Thorn, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7454.
- [6] IR (Nujol):  $\bar{v}=1789\text{ w}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $1779\text{ w}$  ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ),  $1156\text{ s}$ ,  $1040$ ,  $958\text{ s}$  ( $907$ ,  $\text{Re}^{18}\text{O}$ ),  $946\text{ vs}$  ( $896$ ,  $\text{Re}^{18}\text{O}$ ),  $799\text{ vs}$  ( $756$ ,  $\text{Re}^{18}\text{O}$ ),  $621\text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=2.53$ ,  $1.99$  (2q,  $J=1\text{ Hz}$ )  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=157.4$ ,  $144.9$  ( $2\text{s}$ ,  $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ ),  $17.5$ ,  $7.2$  (2q,  $J=129\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ); MS:  $m/z$   $584$  ( $M^{\oplus}$   $-\text{MeCCMe}$ ),  $530$  ( $M^{\oplus}$   $-\text{2MeCCMe}$ ). **4** wurde nicht isoliert, da es sich schon in Lösung leicht zersetzt.
- [7]  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=4.66$  (s, OH),  $2.39$ ,  $2.26$  (2q,  $J=1\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ );  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]\text{-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta=152.2$ ,  $141.2$  ( $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ ),  $16.3$ ,  $7.3$  ( $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ); MS:  $m/z$   $328$  ( $M^{\oplus}$ ),  $274$  ( $M^{\oplus}$   $-\text{MeCCMe}$ , Basispeak).
- [8] E. Spaltenstein, T. K. G. Erikson, S. C. Critchlow, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [9] A. J. Kresge, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 354; M. Liler, *Adv. Phys. Org. Chem.* 11 (1975) 267; R. F. Jordan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1255; R. G. Pearson, P. C. Ford, *Comments Inorg. Chem.* 1 (1982) 279.
- [10] Die zu **3** analogen Amido- und Hydrogensulfido-Komplexe  $[\text{Re}(\text{O})(\text{EH})(\text{MeC}\equiv\text{CMe})_2]$  ( $\text{E}=\text{NH}$ ,  $\text{NMe}$ ,  $\text{S}^{[4]}$ ) lagern sich innerhalb von Wochen bei  $70^{\circ}\text{C}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) oder durch Zugabe von 0.1 Äquivalent Trifluormethansulfonsäure nicht in entsprechende Hydroxo(imido)- bzw. sulfido-Komplexe um. Die Imido- und Sulfido-Komplexe sind wahrscheinlich thermodynamisch ungünstiger als die Oxo-Tautomere.
- [11] M. D. Johnson, R. K. Murmann, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1068; S. P. Harmalkar, M. T. Pope, *J. Inorg. Biochem.* 28 (1986) 85.
- [12] D. M.-T. Chan, W. C. Fultz, W. A. Nugent, D. C. Roe, T. H. Tulip, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 251.

## Lineare Zweifachkoordination von Arsen in $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^{\oplus}**$

Von Albert Strube, Gottfried Huttner\* und Laszlo Zsolnai  
Professor Ernst Otto Fischer zum Geburtstag gewidmet

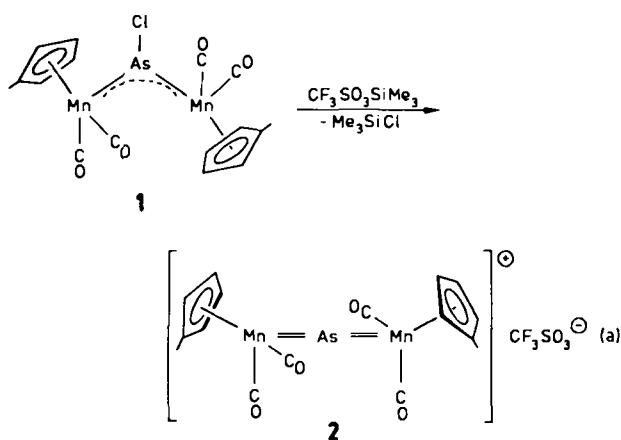
Für die schwereren Elemente der vierten<sup>[1]</sup> und sechsten<sup>[2]</sup> Hauptgruppe ist die lineare  $\mu_2$ -Koordination durch die Arbeiten von E. Weiss et al.<sup>[1a]</sup> und L. Sacconi et al.<sup>[2a]</sup> erstmals nachgewiesen worden. In der fünften Hauptgruppe fehlten entsprechende Beispiele bisher. Wir berichten hier über den Dimangankomplex **2** ( $\text{Cp}'=\eta^5\text{-MeC}_5\text{H}_4$ ), die erste Verbindung einer neuen, ungewöhnlichen Substanzklasse.

Der Zugang zu Komplexen dieser Art schien mit der Verfügbarkeit von  $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{EHal}]^{[3]}$  ( $\text{E}=\text{P}^{[4]}$ ,  $\text{As}^{[5]}$ ,  $\text{Sb}^{[6]}$ ,  $\text{Bi}^{[7]}$ ) offenzustehen; alle Versuche, aus solchen potentiellen Vorstufen mit  $\text{AlCl}_3^{[8]}$ ,  $\text{BHal}_3^{[9]}$ ,  $\text{TiPF}_6^{[10]}$  oder  $\text{AgPF}_6^{[11]}$  Halogenid unter Bildung von  $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{E}]^{\oplus}$  abzuspalten, wa-

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. A. Strube, Dr. L. Zsolnai  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

ren jedoch gescheitert. In  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$  wurde nun ein Reagens gefunden, das mit **1** glatt zu **2** reagiert [Gl. (a)].



**2** ist ein dunkelbrauner, kristalliner, hydrolyseempfindlicher Festkörper. Unter Inertgas ist kristallines **2** bei 20°C über Wochen beständig; seine braunen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen reagieren bereits mit Spuren von Feuchtigkeit.

Die  $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden von **2** sind gegenüber denen von **1** um jeweils etwa  $40 \text{ cm}^{-1}$  zu größeren Wellenzahlen verschoben [IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\bar{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] für **2**: 2037 s, 2006 vs, 1983 s, 1951 m; für **1**: 1994 s, 1951 vs, 1928 s, 1912 sh] und zeigen damit die positive Ladung des Organometall-Ions an.

Entsprechend sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **2** relativ zu denen von **1** tieffeldverschoben [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 293 K):  $\delta$  für **2**: 1.97 (s, 6 H), 4.93 (m, 4 H), 5.32 (m, 4 H); für **1**: 1.89 (s, 6 H), 4.60 (m, 4 H), 4.94 (m, 4 H)].

Daß die Bindungen in **1** und **2** durch unterschiedliche Mn-As-Mn- $\pi$ -Systeme<sup>[12, 13]</sup> beschrieben werden müssen, dokumentieren die Elektronenspektren: Die Wellenlänge für den  $\pi\pi^*$ -Übergang ist bei **2** wesentlich kleiner als bei **1** [UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda$  [nm] ( $\epsilon$  [ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])<sup>[14]</sup> für **2**: 380 (13.000); für **1**: 512 (14.000)]. Die Röntgenstrukturanalyse von **2** wurde durch die Fehlordnung des  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Ions erschwert; die lineare Anordnung der Mn-As-Mn-Einheit in

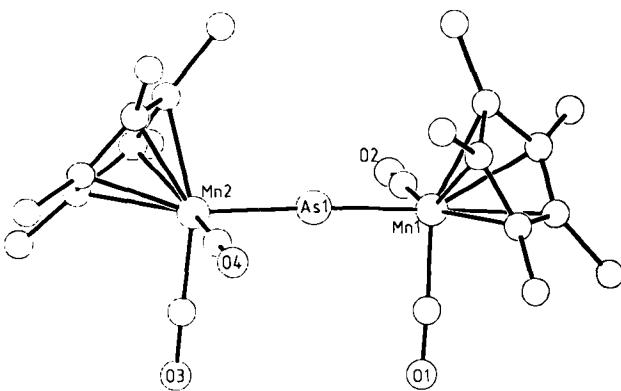


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall.  $d_{\text{MnAs}} = 214.2(2)$ ,  $215.1(2)$  pm;  $\angle \text{MnAsMn} = 176.3(1)^\circ$ ; Torsionswinkel  $Z1\text{Mn1Mn2Z2}$  88.5° ( $Z1, Z2$ : Mittelpunkte von  $\text{Cp}^*$ ).

**2** konnte jedoch zweifelsfrei ermittelt werden. Bessere Resultate ergaben sich für **3** ( $\text{Cp}^* = \eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5$ )<sup>[15]</sup> (Abb. 1).

### $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]\text{BF}_4^-$ **3**

Die Kationen in **2** und **3** sind isoelektronisch zu den Verbindungen mit linear koordinierten Elementen der vier-

ten<sup>[1]</sup> und sechsten<sup>[2]</sup> Hauptgruppe. Entsprechend findet man sehr kurze Mn-As-Abstände (Abb. 1), die noch deutlich kürzer sind als die ohnehin durch  $\pi$ -Wechselwirkung verkürzten Mn-As-Bindungen<sup>[3, 12]</sup> in Arsandiylkomplexen (vgl.  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$ ,  $d_{\text{MnAs}} = 222.3$  pm<sup>[9]</sup>). Die  $\{\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}\}$ -Fragmente ( $\text{L} = \text{Cp}'$ ,  $\text{Cp}^*$ ) in **2** und **3** sind bezüglich der Mn-As-Mn-Achse um etwa 90° gegeneinander verdreht, wie es für eine Formulierung der Kationen als Allen-Analoga<sup>[13]</sup> erwartet wird.

### Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon mit wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.  $^1\text{H-NMR}$ : Bruker AC 200; IR: Perkin-Elmer 983 G; UV/VIS: Perkin-Elmer Lambda 9; Fp nicht korrigiert.

- 1 wurde analog zu  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{AsCl}$  [9] hergestellt.
- Zu einer tiefroten Lösung von 180 mg (0.37 mmol) **1** in 17 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei 20°C unter Rühren 0.23 mL (283 mg, 1.27 mmol)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$  gegeben (Farbaufhellung nach ca. 1 min erkennbar). Nach 3 h Rühren werden alle flüchtigen Bestandteile bei  $T \leq 20^\circ\text{C}$  im Hochvakuum entfernt. Der ölige, braune Rückstand wird nach wiederholtem Waschen mit  $n$ -Pentan und Trocknen im Hochvakuum fest. Kristallisation bei  $-80^\circ\text{C}$  aus 6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (3/1) ergibt analysenreine braune Kristalle von **2**. Fp = 73°C; Ausbeute: 155 mg (69% bezogen auf **1**); korrekte C,H,F,S-Analyse für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{AsF}_3\text{Mn}_2\text{O}_4$ .
- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 293 K):  $\delta = 2.01$  (s, 30 H); korrekte C,H,F-Analyse für  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{AsBF}_4\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Eingegangen am 27. Juni 1988 [Z 2824]

- [1] a) W. Gädé, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451; b) J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörllein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* 118 (1985) 340; c) W. A. Herrmann, H. J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1062; d) C. Zybill, D. L. Wilkinson, G. Müller, *ibid.* 100 (1988) 574 bzw. 27 (1988) 583.
- [2] a) C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 632; b) T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *ibid.* 18 (1979) 3543; c) C. Potvin, J.-M. Manoli, J.-M. Brégeault, *Inorg. Chim. Acta* 72 (1983) 103; d) J. Schiemann, P. Hübener, E. Weiss, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 980; e) D. L. Lichtenberger, J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2718; f) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.* 265 (1984) C1; g) S. Lincoln, S.-L. Soong, S. A. Koch, M. Sato, J. H. Enemark, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1355; h) N. Albrecht, P. Hübener, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4059.
- [3] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 406; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 585.
- [4] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch.* B40 (1985) 500.
- [5] J. von Seyerl, U. Moering, A. Wagner, A. Frank, G. Huttner, *Angew. Chem.* 90 (1978) 912; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 844.
- [6] U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 260 (1984) 281.
- [7] J. von Seyerl, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 195 (1980) 207.
- [8] Enthalogenierung von  $[(\text{CO})_2\text{Cr}]_2\text{AsCl}$  mit  $\text{AlCl}_3$  ergab eine Verbindung, der aufgrund IR-spektroskopischer Daten eine kationische Struktur zugeschrieben ist. Die durch Diffusionsversuche erhaltenen Kristalle eignen sich jedoch nicht für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung.
- [9] J. von Seyerl, B. Sigwarth, H.-G. Schmid, G. Mohr, A. Frank, M. Marsili, G. Huttner, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1392.
- [10] G. Huttner, A. Strube, unveröffentlicht.
- [11] A. Strube, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1987.
- [12] G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87 (1975) 455; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 434.
- [13] Siehe hierzu auch N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* 233 (1982) 337.
- [14] Die angegebenen  $\epsilon$ -Werte sind wegen der Zersetzung der Verbindungen nur untere Grenzwerte.
- [15] Röntgenstrukturanalyse von **3**:  $a = 1325.8(9)$ ,  $b = 1458.7(8)$ ,  $c = 1562.1(9)$  pm,  $\beta = 113.17(4)^\circ$ , Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ . Das  $\text{BF}_4^-$ -Tetraeder zeigt eine Rotationsfehlordnung, die durch Anpassung anisotroper Temperaturparameter mit einem in sich starren  $\text{BF}_4^-$ -Tetraeder annähernd modelliert werden konnte. Lösung und Verfeinerung der Struktur [Programmsysteme SHELLX 76 und SHELLX 86 (G. Sheldrick, Universität Göttingen)], führten zu  $R_1 = 0.091$ ;  $R_2 = 0.074$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53186, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.