

Darstellung von dreikernigen Carbonylmanganaten sowie deren Reaktionsprodukten mit InCl_3 ; Röntgenstrukturanalysen von $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]_2(\mu_4\text{-In})$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}](\mu_3\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}\text{Cl}$

Wolfgang Schatz^a, Hans-Peter Neumann^a, Bernhard Nuber^a, Basil Kanellakopulos^b und Manfred L. Ziegler^{a*}

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^a,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH^b,
Postfach 3640, D-7500 Karlsruhe 1

Eingegangen am 16. Juli 1990

Key Words: Manganates, carbonyl, trinuclear / Indium-manganese clusters / Spiro cluster

Synthesis of Trinuclear Carbonylmanganates and Their Reaction Products with InCl_3 ; X-ray Structure Determinations of $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]_2(\mu_4\text{-In})$, and $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}](\mu_3\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}\text{Cl}$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ reacts with KOH in aqueous solution to give the potassium carbonylmanganate $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$ (**1**). The trianion **1** is isoelectronic with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ and is protonated with methanol to form the μ -hydrido cluster $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{3-}$, which is precipitated with $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}_2\text{Cl}$ as $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{N}_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]$ (**2**), whereas the carbonyl-

bridged μ -hydrido species $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ seems to be trapped as the $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]^+$ salt **3**. The reaction of **3** with InCl_3 yields the Mn-In clusters $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]_2(\mu_4\text{-In})$ (**4**) and $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}](\mu_3\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}\text{Cl}$ (**5**). X-ray structure analyses have been carried out for the compounds **1–5**.

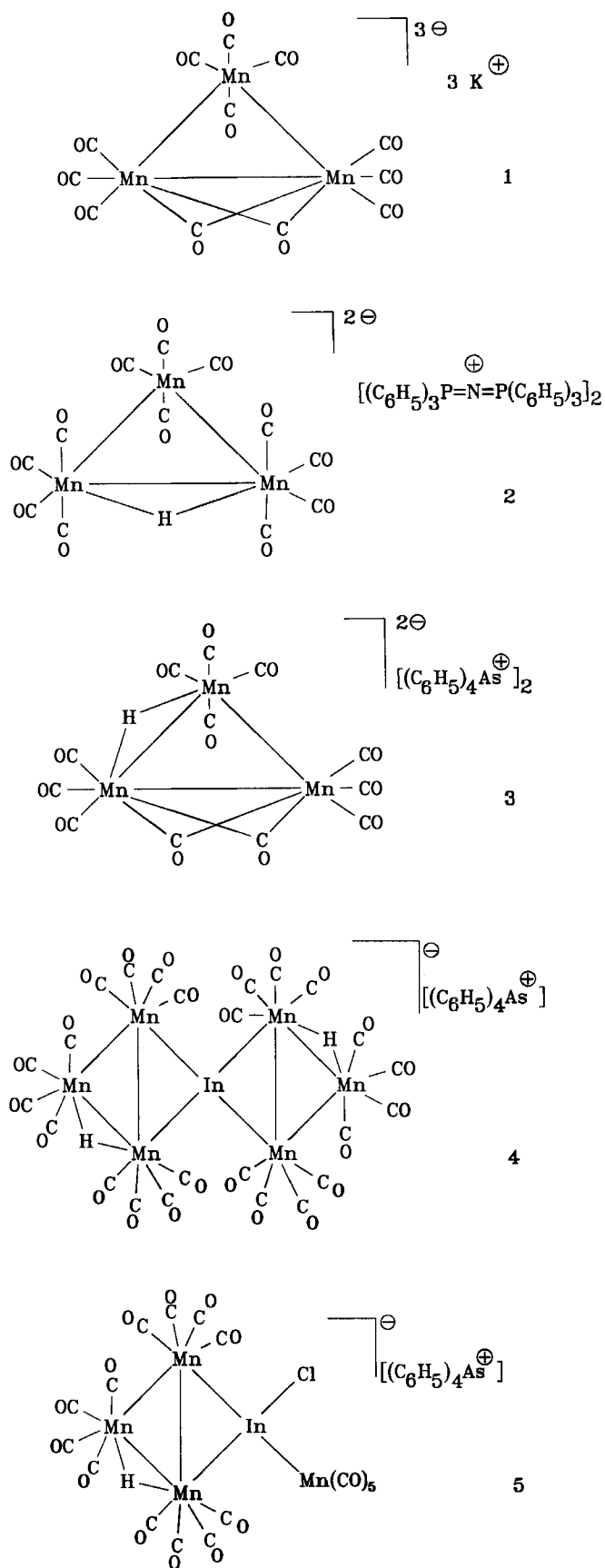
1967 berichteten Lewis et al.¹⁾ über die Umsetzung von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ mit KOH in wäßriger Lösung zu einem smaragdgrünen kristallinen Produkt, das bislang noch nicht aufgeklärt werden konnte. Aus 16 N KOH erhielten wir Einkristalle, die für eine röntgenstrukturanalytische Charakterisierung geeignet waren. Demnach handelt es sich bei dem Basenreaktionsprodukt um das dreikernige Kalium-carbonylmanganat $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$ (**1**). Diese Spezies sowie neue dreikernige Monohydrido-Carbonylmanganate, die aus **1** durch Protonierung synthetisierbar sind, werden in dieser Arbeit vorgestellt. Weiterhin berichten wir über die Umsetzung einer dieser Hydrido-Spezies mit Indium(III)-chlorid. Allgemein stellen Carbonyl-Metallate wertvolle Synthesebausteine für den Aufbau von Systemen dar, in welchen Übergangsmetall- und Hauptgruppenmetallatome miteinander verknüpft sind. So reagiert $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$ mit InCl_3 unter Bildung von $[(\text{CO})_5\text{Mn}]_n\text{InCl}_{3-n}^{2,3)}$. Es war deshalb anzunehmen, daß auch **1** bzw. sein Protonierungsprodukt $[\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}(\mu\text{-H})]^{2-}$ mit InCl_3 reagiert. Indiumcarbonylmanganate, wie $[\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3]$, entstehen auch mit elementarem Indium und $[\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3]^{4)}$. Elementares Indium setzt sich auch mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}^{5,6)}$, $\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2^{6)}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Hg}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2^{7)}$ zu $[\text{In}[\text{Mn}(\text{CO})_5]_3]$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5]_2$ um; die entsprechenden Rheniumverbindungen verhalten sich ähnlich^{8–10)}. Auch Subhalogenide des Indiums wurden als Edukte für die Darstellung von In-Mn-Clustern eingesetzt, wobei InCl in die Metallbindungen von $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ -Spezies

($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$)^{2,11)} bzw. in die Metall-Halogen-Bindung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Re}$)^{2,11)} inseriert wird.

A. Molekülstruktur von $\text{K}_3[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$ (**1**)

In der Elementarzelle liegen neben vier $[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{3-}$ -Einheiten und 12 K^+ -Ionen noch vier H_2O -Moleküle (Wa, Tab. 2) vor. Auffällig ist die strukturelle Ähnlichkeit zum isoelektronischen $\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}^{12,13)}$. Drei Manganatome (Abb. 1) bilden ein ungleichseitiges Dreieck mit Mn–Mn-Einfachbindungsabständen¹⁴⁾ von 278.3(1) [Mn(1)–Mn(3)], 279.5(1) [Mn(2)–Mn(3)] und 260.9(1) pm [Mn(1)–Mn(2)]. Die Innenwinkel sind 61.9° [Mn(1)–Mn(2)–Mn(3)], 62.3° [Mn(2)–Mn(1)–Mn(3)] und 55.8° [Mn(1)–Mn(3)–Mn(2)]. Die Atome Mn(1) und Mn(2) sind außer durch direkte Mn–Mn-Bindung noch über zwei symmetrische Carbonylbrücken miteinander verknüpft. Aus der Verbrückung resultiert ein mit 260.9(1) pm im Vergleich zu den beiden anderen Mn–Mn-Abständen signifikant verkürzter Mn(1)–Mn(2)-Abstand. Dieser sogenannte „Klammer-Effekt“ verbrückender Carbonyl-Liganden ist auch in Dodecacarbonyltriseisen¹²⁾ und einer Reihe weiterer Carbonyl-Komplexe^{5–17)} anzutreffen. In $\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}$ besetzen drei Eisenatome die Ecken eines gleichschenkligen Dreiecks. Der gemittelte „unverbrückte“ Fe–Fe-Abstand beträgt 268.0(2) pm, während die Bindung zwischen den durch zwei CO-Gruppen verbrückten Eisenatomen nur 255.8(1) pm lang ist. Die Manganatome Mn(1) und Mn(2) tragen jeweils drei terminale CO-Gruppen. An das Atom Mn(3)

Schema 1



sind zwei endständige CO-Gruppen in axialen und zwei in äquatorialen Positionen gebunden. Bezüglich der Carbonyl-Liganden kann die Koordinationsgeometrie im $\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_8$ -Fragment von **1** durch zwei annähernd quadratisch-pyramidale Einheiten beschrieben werden, deren Basisflächen jeweils von den CO-Kohlenstoffatomen C(4) und C(5) und von C(1), C(2) bzw. C(7), C(8) aufgespannt werden. Die Atome C(3) und C(6) nehmen die jeweils apikale Position ein. Beide Pyramiden besitzen als gemeinsame Kante die gedachte Verbindungslinie zwischen den Brückenatomen C(4) und C(5). Der mittlere C—Mn—C(apikal)-Winkel beträgt ca. 95° . Demnach liegen die beiden Metallatome Mn(1) und Mn(2) nicht in den basalen Ebenen, sondern sind geringfügig zu den apikalen Carbonyl-Kohlenstoffatomen hin verschoben.

Der auffälligste strukturelle Unterschied zwischen **1** und $\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}$ besteht in den Carbonyl-Brückensystemen beider Spezies. Im $\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})_2$ -Fragment liegt ein mittlerer Mn—C-Abstand von 200.1(6) pm vor. Die Mn(1)—C—Mn(2)-Winkel betragen im Mittel $81.4(2)^\circ$. Die den angegebenen Mittelwerten zugrundeliegenden Bindungslängen und -winkel stimmen innerhalb 3σ überein. Demnach sind die CO-Brücken symmetrisch, während in $\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}$ zwei asymmetrisch verbrückende CO-Liganden vorliegen¹³. Abb. 1 zeigt eine Moleküldarstellung des Trianions, Tab. 1 Bindungslängen und -winkel, Tab. 2 die thermischen Parameter und Lageparameter der Atome.

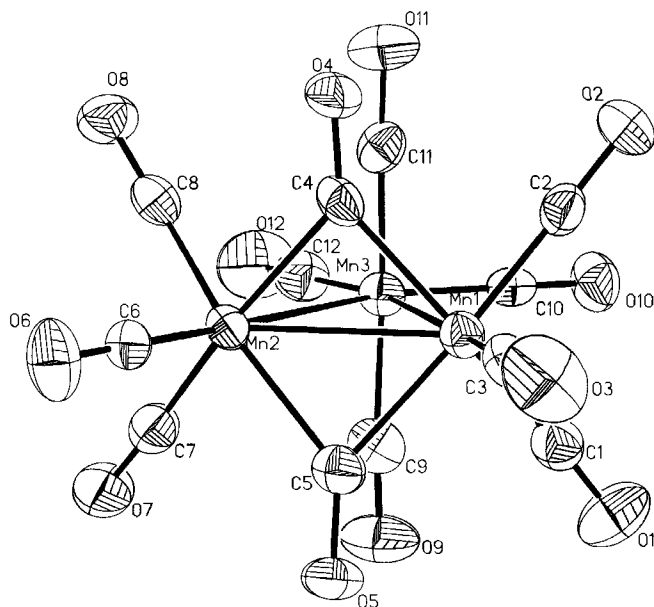


Abb. 1. Moleküldarstellung des Anions $[\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{3-}$ von **1**; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** ($[\text{D}_6]$ Aceton, Raumtemperatur) geben die terminalen CO-Liganden ein Singulett bei $\delta = 210.08$, die verbrückenden ein Singulett bei $\delta = 247.13$. Dieses bedeutet, daß bei **1** im Gegensatz zu $[\text{Fe}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{18}$ bei Raumtemperatur kein Brücken/Termi-

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **1**

Mn(1)–Mn(2)	260,9(1)	Mn(1)–Mn(3)	278,3(1)
Mn(1)–C(1)	177,0(6)	Mn(1)–C(2)	178,1(6)
Mn(1)–C(3)	175,5(5)	Mn(1)–C(4)	198,3(6)
Mn(1)–C(5)	199,6(5)	Mn(2)–Mn(3)	279,5(1)
Mn(2)–C(4)	201,6(6)	Mn(2)–C(5)	200,9(5)
Mn(2)–C(6)	175,2(5)	Mn(2)–C(7)	177,0(6)
Mn(2)–C(8)	178,3(5)	Mn(3)–C(9)	182,0(6)
Mn(3)–C(10)	174,3(5)	Mn(3)–C(11)	178,4(6)
Mn(3)–C(12)	177,6(6)	C(1)–O(1)	117,6(7)
C(2)–O(2)	116,5(7)	C(3)–O(3)	116,9(7)
C(4)–O(4)	119,5(7)	C(5)–O(5)	119,9(6)
C(6)–O(6)	117,9(6)	C(7)–O(7)	118,6(7)
C(8)–O(8)	116,5(7)	C(9)–O(9)	115,8(7)
C(10)–O(10)	117,1(6)	C(11)–O(11)	117,3(7)
C(12)–O(12)	116,7(7)		
Mn(2)–Mn(1)–Mn(3)	62,3	Mn(3)–Mn(1)–C(4)	81,7(1)
Mn(2)–Mn(1)–C(4)	49,8(2)	C(2)–Mn(1)–C(4)	83,7(2)
C(1)–Mn(1)–C(4)	168,3(2)	Mn(2)–Mn(1)–C(5)	49,6(2)
C(3)–Mn(1)–C(4)	94,1(2)	C(1)–Mn(1)–C(5)	84,4(2)
Mn(3)–Mn(1)–C(5)	84,5(1)	C(3)–Mn(1)–C(5)	93,2(2)
C(2)–Mn(1)–C(5)	172,0(2)	Mn(1)–Mn(2)–Mn(3)	61,9
C(4)–Mn(1)–C(5)	94,6(2)	Mn(3)–Mn(2)–C(4)	80,9(1)
Mn(1)–Mn(2)–C(4)	48,7(2)	Mn(3)–Mn(2)–C(5)	84,0(1)
Mn(1)–Mn(2)–C(5)	49,1(2)	C(4)–Mn(2)–C(6)	93,6(2)
C(4)–Mn(2)–C(5)	93,1(2)	C(4)–Mn(2)–C(7)	169,1(2)
C(5)–Mn(2)–C(6)	94,4(2)	C(5)–Mn(2)–C(8)	168,0(2)
C(5)–Mn(2)–C(7)	85,5(2)		
C(4)–Mn(2)–C(8)	84,2(2)		
Mn(1)–Mn(3)–Mn(2)	55,8	Mn(1)–C(5)–Mn(2)	81,3(2)

Tab. 2. Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von **1**. $U_{eq} = 1/3$ der Spur von \tilde{U}

Atom	x	y	z	U_{eq}
Mn(1)	2467(1)	3336(1)	4448(1)	26(1)*
Mn(2)	3488(1)	1598(1)	4492(1)	26(1)*
Mn(3)	1314(1)	2170(1)	3052(1)	29(1)*
K(1)	6728(2)	884(1)	7909(1)	52(1)*
K(2)	8058(2)	2372(1)	5495(1)	66(1)*
K(3)	1803(2)	342(1)	6405(1)	51(1)*
C(1)	2786(6)	4188(4)	3682(4)	37(2)*
O(1)	3026(5)	4740(3)	3167(3)	60(2)*
C(2)	519(7)	3674(4)	4448(3)	34(2)*
O(2)	–752(4)	3881(3)	4470(3)	51(2)*
C(3)	3252(6)	3982(4)	5378(4)	32(2)*
O(3)	3744(5)	4419(3)	5998(3)	64(2)*
C(4)	1939(6)	2222(4)	5097(3)	30(2)*
O(4)	1139(4)	2005(3)	5595(2)	36(1)*
C(5)	4524(6)	2831(4)	4318(3)	33(2)*
O(5)	5757(4)	3109(3)	4209(2)	43(1)*
C(6)	4768(6)	1326(4)	5455(3)	30(2)*
O(6)	5653(4)	1137(3)	6093(2)	48(2)*
C(7)	4604(6)	1116(4)	3781(3)	37(2)*
O(7)	5369(5)	763(3)	3327(3)	56(2)*
C(8)	2266(6)	587(4)	4465(3)	33(2)*
O(8)	1503(4)	–78(3)	4507(2)	46(2)*
C(9)	3016(6)	2541(4)	2646(3)	43(2)*
O(9)	4009(4)	2816(3)	2328(3)	62(2)*
C(10)	121(6)	3027(4)	2470(3)	31(2)*
O(10)	–677(5)	3608(3)	2084(3)	49(2)*
C(11)	–150(6)	1823(4)	3625(3)	36(2)*
O(11)	–1181(5)	1597(3)	3950(3)	54(2)*
C(12)	951(7)	1193(4)	2334(4)	46(2)*
O(12)	672(6)	571(3)	1843(3)	87(2)*
Ha(1)	6747(6)	1888(5)	1743(5)	96(3)*

nal-CO-Austausch stattfindet, oder daß er im Sinne der NMR-Zeitskala langsam verläuft. Dagegen deutet das Singulett im endständigen CO-Bereich auf ein „Scrambling“ der terminalen CO-Gruppen hin.

B. 1. Protonierung von **1**

Das Einbringen von **1** in Methanol bei Raumtemperatur führte zu einer Lösung, deren Farbe sich innerhalb weniger Minuten von dunkelgrün nach purpurrot änderte. Mit $[(C_6H_5)_3P]_2N]Cl$ wurde aus der purpurroten Lösung

der zweifach negativ geladene μ -Hydrido-Cluster $[(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}]^{2-}$ als $[(C_6H_5)_3P]_2N[(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}]$ (**2**) gefällt. Bei Verwendung von $[As(C_6H_5)_4]Cl$ anstelle von $[(C_6H_5)_3P]_2N]Cl$ wird offensichtlich die CO-verbrückte μ -Hydrido-Spezies $[(\mu-H)Mn_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]^{2-}$ in Form des Tetraphenylarsoniumsalzes $[As(C_6H_5)_4]_2[(\mu-H)Mn_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]$ (**3**) erhalten. Unklar ist, weshalb in Abhängigkeit von dem gewählten Kation strukturverschiedene Hydrido-Carbonylmanganate isoliert werden, wobei – wie im folgenden ausgeführt – die Festlegung der einzelnen CO-Gruppen als endständig bzw. als verbrückend aufgrund einer statistischen Verteilung der Moleküle in **2** und **3** nicht mit absoluter Sicherheit vorgenommen werden konnte.

B. 2. Molekülstruktur von $[(C_6H_5)_3P]_2N[(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}]$ (**2**)

In der Elementarzelle befinden sich ein diskretes Cluster-Anion, zwei $[(C_6H_5)_3P]_2N^+$ -Ionen und ein Molekül Diethylether, das fehlgeordnet ist.

Die Cluster-Anionen besetzen im Kristall statistisch zwei verschiedene Lagen, die gleich wahrscheinlich sind und durch das Symmetriezentrum der Raumgruppe $P\bar{1}$ auseinander hervorgehen. Dadurch sind die Manganatome in Form eines David-Sterns angeordnet (Abb. 3); die „Zuordnung“ der CO-Gruppen zu den Manganatomen war deshalb schwierig und mit einiger Sicherheit nur mit Hilfe der ν_{CO} -Banden im IR-Spektrum vorzunehmen (in **2** ν_{CO} -Banden nur im Bereich endständiger CO-Gruppen, Exp. Teil). Die Anionen von **2** sind jeweils so gebaut, daß drei Manganatome die Eckpunkte eines ungleichseitigen Dreiecks besetzen. Die Mn–Mn-Abstände betragen 288.1(3) [Mn(1)–Mn(2)], 283.3(4) [Mn(1)–Mn(3)] und 275.5(3) pm [Mn(2)–Mn(3)]. An jedes Manganatom sind zwei terminale Carbonyl-Gruppen in axialen und zwei in äquatorialen Positionen gebunden. Die Mn–C-Bindungslängen variieren zwischen 168(2) und 184(1) pm [Mittelwert 177(2) pm]. Im Gegensatz zu den Re–C-Abständen im homologen Rhenat $[(\mu-H)Re_3(CO)_{12}]^{19}$ differieren die Mn–C-Abstände axial und äquatorial koordinierter CO-Liganden in **2** nicht systematisch. Die Mn–Mn–C(axial)-Winkel unterliegen mit 70.2(5) bis 103.4(8)° [Mittelwert 86.8(6)°] einer etwas stärkeren Schwankung als die entsprechenden Winkel in der Re-Verbindung [82(2) bis 96(2)°, Mittelwert 88(2)°]. Die C(axial)–Mn–C(axial)- und C(axial)–Mn–C(äquatorial)-Winkel betragen im Mittel 171.4(9) und 92.2(9)°. Die Mittelwerte der entsprechenden Winkel im Re-Homologen sind 173(3) und 91(3)°. Die Winkel Mn(1)–Mn(2)–C(7) und Mn(2)–Mn(1)–C(4) zeigen mit 113.5(5) und 116.6(4)° eine ausgeprägte Abwinkelung der Carbonyl-Gruppen C(7)O(7) und C(4)O(4) von der Mn(1)–Mn(2)-Kante des Mn₃-Dreiecks an. Demnach ist zu erwarten, daß der Hydrido-Ligand, dessen ¹H-NMR-Signal im Hochfeldbereich bei $\delta = -22.24$ erscheint, eine die Atome Mn(1) und Mn(2) verbrückende Position einnimmt. Der im Vergleich zu den beiden anderen Mn–Mn-Abständen lange Mn(1)–Mn(2)-Abstand bestätigt diese Annahme^{19–23}.

Abb. 2 zeigt eine Moleküldarstellung eines der beiden statistisch verteilten Dianionen, Abb. 3 die Projektion der bei-

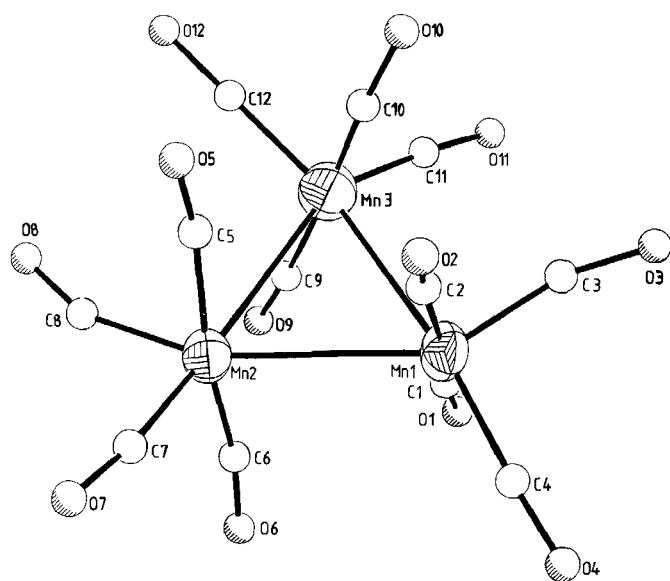


Abb. 2. Moleklarstellung eines der beiden statistisch verteilten Anionen $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]^{2-}$ von **2**; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

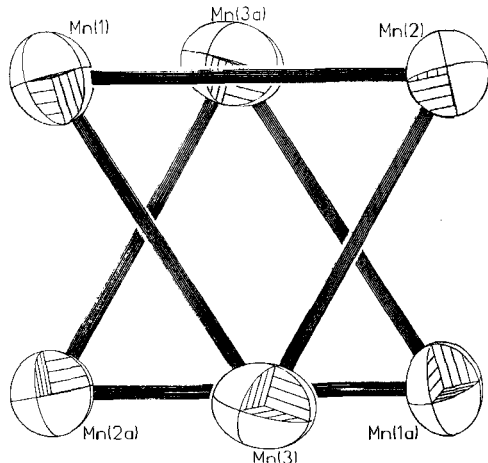


Abb. 3. Darstellung der statistischen Verteilung des Anions in **2** (und **3**) anhand der Mn_3 -Einheiten

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ von **2**

Mn(1)–Mn(2)	288,1(3)	Mn(1)–Mn(3)	283,3(4)
Mn(1)–C(1)	177,0(15)	Mn(1)–C(2)	180,1(16)
Mn(1)–C(3)	172,4(18)	Mn(1)–C(4)	179,8(15)
Mn(2)–Mn(3)	275,5(3)	Mn(2)–C(5)	183,9(14)
Mn(2)–C(6)	181,0(18)	Mn(2)–C(7)	174,7(16)
Mn(2)–C(8)	181,4(31)	Mn(3)–C(9)	178,6(22)
Mn(3)–C(10)	173,3(24)	Mn(3)–C(11)	167,8(16)
Mn(3)–C(12)	178,2(18)	C(1)–O(1)	117,7(20)
C(2)–O(2)	110,9(21)	C(3)–O(3)	118,4(27)
C(4)–O(4)	112,1(19)	C(5)–O(5)	115,9(18)
C(6)–O(6)	115,4(24)	C(7)–O(7)	109,6(20)
C(8)–O(8)	113,7(37)	C(9)–O(9)	131,0(25)
C(10)–O(10)	128,3(31)	C(11)–O(11)	121,4(23)
C(12)–O(12)	125,3(23)		

Mn(2)–Mn(1)–Mn(3)	57,6(1)	Mn(1)–Mn(2)–Mn(3)	60,3(1)
Mn(1)–Mn(3)–Mn(2)	62,1(1)		

den unterschiedlich orientierten Mn_3 -Dreiecke entlang der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte, Tab. 3 Bindungslängen und -winkel, Tab. 4 die thermischen Parameter und Lageparameter der Atome.

Tab. 4. Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von **2**. $U_{\text{eq}} = 1/3$ der Spur von U

Atom	x	y	z	U_{eq}
P(1)	7069(2)	–357(1)	2223(1)	42(1)*
P(2)	9043(2)	–1679(1)	1454(1)	40(1)*
Mn(1)	4832(2)	3776(2)	5224(1)	48(1)*
Mn(2)	3656(2)	5681(2)	5609(1)	48(1)*
Mn(3)	5825(2)	5403(2)	4623(2)	63(1)*
N	7677(4)	–1322(3)	1618(3)	46(2)*
C(1)	4251(14)	3517(11)	4051(10)	71(4)
O(1)	3799(13)	3212(10)	3278(10)	98(5)
C(2)	5608(16)	4285(13)	6378(11)	58(5)
O(2)	6009(12)	4466(9)	7108(9)	119(4)
C(3)	6120(17)	3125(14)	4757(12)	62(5)
O(3)	6879(16)	2518(14)	4722(11)	107(6)
C(4)	3903(12)	2727(10)	5411(9)	51(4)
O(4)	3341(11)	2027(9)	5451(9)	90(4)
C(5)	5067(14)	6268(11)	6399(11)	67(4)
O(5)	5796(12)	6661(9)	7026(8)	72(4)
C(6)	2442(19)	5005(13)	4704(13)	77(5)
O(6)	1529(16)	4625(12)	4247(12)	115(6)
C(7)	2616(14)	5888(11)	6514(11)	45(4)
O(7)	2021(13)	6128(9)	7112(9)	103(4)
C(8)	3405(28)	6935(21)	5519(18)	119(10)
O(8)	3668(17)	7700(14)	5412(12)	118(7)
C(9)	4529(20)	5389(16)	3818(15)	96(8)
O(9)	3695(10)	5433(8)	3167(7)	90(3)
C(10)	7020(22)	5471(18)	5468(17)	117(8)
O(10)	7991(18)	5474(13)	6011(12)	122(6)
C(11)	6649(15)	4741(12)	3731(12)	79(5)
O(11)	7155(16)	4214(12)	3058(12)	124(6)
C(12)	6397(16)	6689(13)	4763(11)	78(5)
O(12)	6802(13)	7583(11)	4828(10)	113(5)
C(13)	8301(5)	251(4)	3986(4)	71(4)*
C(14)	9136(5)	874(4)	4712(4)	102(5)*
C(15)	9764(5)	1758(4)	4627(4)	119(6)*
C(16)	9556(5)	2021(4)	3818(4)	103(5)*
C(17)	8721(5)	1398(4)	3092(4)	69(3)*
C(18)	8093(5)	514(4)	3176(4)	50(3)*
C(19)	6884(4)	74(3)	564(3)	54(3)*
C(20)	6534(4)	667(3)	13(3)	62(3)*
C(21)	5890(4)	1541(3)	396(3)	74(4)*
C(22)	5595(4)	1822(3)	1332(3)	81(4)*
C(23)	5945(4)	1229(3)	1883(3)	70(4)*
C(24)	6589(4)	355(3)	1499(3)	44(3)*
C(25)	5215(5)	–226(3)	3511(3)	67(4)*
C(26)	4181(5)	–605(3)	3889(3)	83(4)*
C(27)	3616(5)	–1590(3)	3440(3)	87(5)*
C(28)	4085(5)	–2196(3)	2613(3)	81(4)*
C(29)	5118(5)	–1818(3)	2235(3)	61(3)*
C(30)	5683(5)	–833(3)	2684(3)	49(3)*
C(31)	10392(4)	–3(4)	1218(3)	56(3)*
C(32)	11256(4)	862(4)	1472(3)	68(4)*
C(33)	12052(4)	1093(4)	2284(3)	80(4)*
C(34)	11984(4)	457(4)	2841(3)	84(4)*
C(35)	11120(4)	–408(4)	2586(3)	60(3)*
C(36)	10324(4)	–638(4)	1775(3)	40(2)*
C(37)	10237(4)	–2432(3)	–188(3)	65(3)*
C(38)	10268(4)	–2987(3)	–1134(3)	90(4)*
C(39)	9142(4)	–3460(3)	–1651(3)	96(5)*
C(40)	7985(4)	–3378(3)	–1223(3)	84(4)*
C(41)	7954(4)	–2823(3)	–277(3)	59(3)*
C(42)	9079(4)	–2351(3)	241(3)	46(3)*
C(43)	8454(3)	–2782(3)	2636(3)	56(3)*
C(44)	8709(3)	–3485(3)	3097(3)	67(4)*
C(45)	9861(3)	–3945(3)	2989(3)	69(4)*
C(46)	10758(3)	–3702(3)	2421(3)	75(4)*
C(47)	10503(3)	–2998(3)	1960(3)	65(4)*
C(48)	9351(3)	–2538(3)	2068(3)	42(3)*
Ca	6365(19)	4405(15)	500(14)	167(2)
Oa	7683(12)	4674(10)	332(9)	167(2)
Ob	5389(11)	3814(9)	30(8)	167(2)
Oc	5879(12)	4908(9)	1278(9)	167(2)
Cb	6742(19)	3763(15)	–280(15)	167(2)

B. 3. Molekülstruktur von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]$ (**3**)

Wie bei **2** sind auch bei **3** die Cluster-Anionen im Kristall fehlgeordnet („David-Stern“-Fehlordnung). Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit.

Wie in **2** spannen in **3** die Manganatome ein Dreieck auf, dessen Kantenlängen 288.0(6) [Mn(1)–Mn(3)], 281.4(6) [Mn(1)–Mn(2)] und 266.5(7) pm [Mn(2)–Mn(3)] betragen. Die Innenwinkel sind 55.8(1) [Mn(2)–Mn(1)–Mn(3)], 60.9(1) [Mn(1)–Mn(3)–Mn(2)] und 63.3(2)° [Mn(1)–Mn(2)–Mn(3)]. An das Atom Mn(1) sind zwei terminale CO-Gruppen in axialen und zwei in äquatorialen Positionen gebunden. Die Manganatome Mn(2) und Mn(3) koordinieren mit je drei endständigen Carbonyl-Liganden und sind zusätzlich zur direkten Metall-Metall-Bindung über zwei CO-Brücken miteinander verknüpft. Im IR-Spektrum tritt im Gegensatz zu dem von **2** im Brückenbereich der ν_{CO} -Valenzschwingungen eine Bande bei 1688 cm^{-1} auf. Durch die um eine Einheit gegenüber **1** erniedrigte negative Ladung der Anionen in **2** und **3** sind deren ν_{CO} -Banden allgemein nach höheren Wellenzahlen verschoben. ^{13}C -NMR-Spektren ergaben weder für **2** noch für **3** Signale für die CO-Gruppen! Bezüglich der CO-Gruppen läßt sich die Koordinationsgeometrie des $\text{Mn}_2(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_6$ -Fragments, wie bereits im Falle des Carbonylmanganat-Ions von **1** diskutiert, durch zwei kantenverknüpfte Pyramiden mit viereckigen Grundflächen beschreiben. Die Kohlenstoffatome C(4a), C(11), C(10), C(8), C(7) und C(5) spannen die Basisflächen auf, C(4a) und C(11) stellen die gemeinsame Kante dar (Abb. 4). Die Atome C(6) und C(9) besetzen die Pyramidenspitzen. Die C–Mn–C-Winkel zwischen direkt benachbarten basalen CO-Gruppen betragen 74(2) bis 102(2)°. Die C–Mn–C(apikal)-Winkel variieren von 86(1) bis 99(1)°.

Die Mn–C-Bindungslängen lassen aufgrund der Statistik innerhalb 3 σ weder die Konstruktion symmetrischer, noch „ausgewogener“²⁴⁾ asymmetrischer CO-Brücken zu. Kennzeichnend für die Verbrückung ist der mit 266.5(7) pm sehr kurze Mn(2)–Mn(3)-Abstand [260.9(1) pm in **1**]. Der Mn(1)–Mn(2)-Abstand in **3** stimmt mit dem Abstand Mn(1)–Mn(3) in **2** innerhalb 3 σ überein. Gleiches gilt für

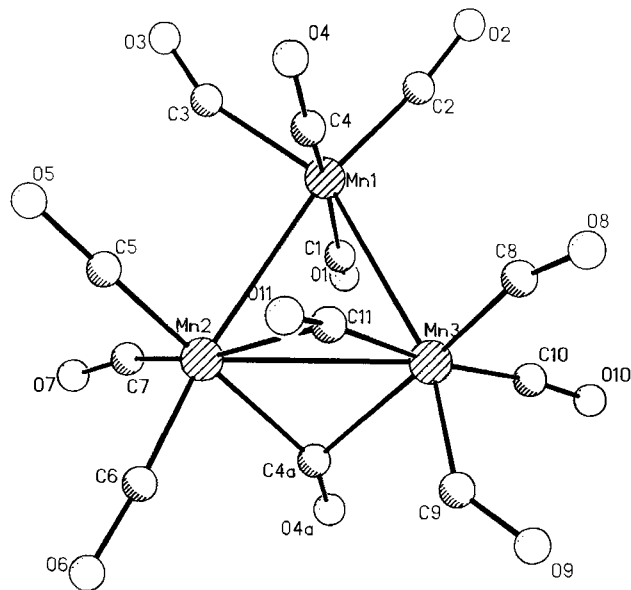


Abb. 4. Moleküldarstellung eines der beiden statistisch verteilten Anionen $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ in **3**; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **3**

Mn(1)–Mn(2)	281.4(6)	Mn(1)–Mn(3)	288.0(6)
Mn(1)–C(2)	171(3)	Mn(1)–C(3)	171(2)
Mn(1)–C(4)	186(1)	Mn(1)–C(1)	173(2)
Mn(2)–Mn(3)	266.5(7)	Mn(2)–C(6)	168(3)
Mn(2)–C(7)	182(5)	Mn(2)–C(5)	168(3)
Mn(2)–C(11)	219(3)	Mn(2)–C(4a)	206(2)
Mn(3)–C(9)	163(3)	Mn(3)–C(10)	185(4)
Mn(3)–C(8)	183(4)	Mn(3)–C(11)	173(3)
Mn(3)–C(4a)	228(2)		

Mn(2)–Mn(1)–Mn(3)	55.8(1)	Mn(1)–Mn(2)–Mn(3)	63.4(1)
Mn(3)–Mn(2)–C(11)	40.2(9)	Mn(1)–Mn(2)–C(11)	76.9(9)
C(7)–Mn(2)–C(11)	166.0(16)	C(6)–Mn(2)–C(11)	99.0(13)
Mn(1)–Mn(2)–C(4a)	88.0(5)	C(5)–Mn(2)–C(11)	88.9(13)
C(6)–Mn(2)–C(4a)	86.3(10)	Mn(3)–Mn(2)–C(4a)	55.8(5)
C(5)–Mn(2)–C(4a)	178.5(12)	C(7)–Mn(2)–C(4a)	86.1(13)
Mn(1)–Mn(3)–Mn(2)	60.9(1)	C(11)–Mn(2)–C(4a)	92.3(9)
Mn(1)–Mn(3)–C(11)	82.1(10)	Mn(2)–Mn(3)–C(11)	54.9(11)
C(9)–Mn(3)–C(11)	88.9(14)	C(8)–Mn(3)–C(11)	73.7(16)
C(10)–Mn(3)–C(11)	172.8(15)	Mn(1)–Mn(3)–C(4a)	82.6(4)
Mn(2)–Mn(3)–C(4a)	48.5(4)	C(9)–Mn(3)–C(4a)	85.6(11)
C(8)–Mn(3)–C(4a)	172.3(13)	C(10)–Mn(3)–C(4a)	84.1(11)
C(11)–Mn(3)–C(4a)	99.0(12)		
Mn(2)–C(11)–Mn(3)	84.9(12)	Mn(2)–C(11)–O(11)	118.5(22)
Mn(3)–C(11)–O(11)	152.3(25)		

Tab. 6. Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von **3**. $U_{\text{eq}} = 1/3$ der Spur von \bar{U}

Atom	x	y	z	U_{eq}
As(1)	4621(1)	2286(1)	1143(1)	43(1)
C(21)	4500(7)	2919(10)	125(6)	50(3)
C(22)	5208(8)	2691(11)	–257(6)	69(3)
C(23)	5084(9)	3010(12)	–1033(7)	86(4)
C(24)	4284(9)	3507(12)	–1369(8)	82(4)
C(25)	3588(9)	3737(12)	–985(7)	75(4)
C(26)	3678(8)	3399(11)	–209(6)	68(4)
C(27)	5846(7)	1673(10)	1420(6)	45(3)
C(28)	6010(8)	364(11)	1486(6)	60(3)
C(29)	6911(9)	–72(13)	1651(7)	84(4)
C(30)	7594(9)	820(13)	1729(7)	78(4)
C(31)	7458(9)	2077(13)	1662(7)	81(4)
C(32)	6533(8)	2546(12)	1496(6)	71(4)
C(33)	4390(7)	3597(10)	1847(6)	45(3)
C(34)	3684(8)	4447(11)	1676(7)	69(4)
C(35)	3529(9)	5366(12)	2203(7)	78(4)
C(36)	4063(8)	5414(12)	2894(7)	72(4)
C(37)	4743(8)	4562(12)	3065(7)	73(4)
C(38)	4939(8)	3611(11)	2547(6)	62(3)
C(39)	3803(7)	885(10)	1168(6)	43(3)
C(40)	3720(8)	311(11)	1834(7)	61(4)
C(41)	3152(8)	–743(12)	1863(7)	69(4)
C(42)	2645(8)	–1170(12)	1221(7)	75(4)
C(43)	2729(9)	–619(12)	556(7)	75(4)
C(44)	3302(8)	430(11)	497(7)	63(3)
Mn(1)	4648(3)	–1589(4)	5155(2)	60(1)
Mn(2)	5645(3)	287(4)	4485(3)	71(2)
Mn(3)	4458(3)	1164(4)	5342(2)	80(2)
O(1)	3820(17)	–1480(22)	4365(13)	41(6)
O(2)	3229(17)	–1835(26)	3848(14)	115(11)
O(3)	3935(16)	–2445(26)	5635(13)	66(7)
O(4)	3490(13)	–3137(18)	5913(11)	83(6)
O(5)	5272(23)	–2984(39)	4883(19)	70(12)
O(6)	5446(14)	–3972(21)	4830(12)	84(6)
O(7)	5579(10)	–1163(14)	5932(8)	99(5)
O(8)	6129(6)	–1347(8)	6433(5)	77(3)
O(9)	6632(22)	–462(29)	4812(16)	66(10)
O(10)	7319(25)	–1036(37)	5028(20)	80(12)
O(11)	6144(19)	1542(28)	4113(16)	78(8)
O(12)	6536(12)	2386(19)	3833(10)	79(5)
O(13)	5483(27)	–660(37)	3619(27)	95(14)
O(14)	5485(18)	–1056(27)	3025(16)	100(9)
O(15)	4647(26)	1230(36)	6367(24)	79(12)
O(16)	4731(15)	1559(21)	6954(15)	73(7)
O(17)	4558(19)	2734(29)	5282(15)	44(8)
O(18)	4299(14)	3613(24)	5487(12)	94(7)
O(19)	3199(24)	1069(33)	5100(18)	59(10)
O(20)	2439(21)	1163(34)	4957(19)	88(13)
O(21)	5625(23)	1065(29)	5619(17)	92(10)
O(22)	6484(17)	1512(22)	6055(14)	74(7)

den Mn(1)–Mn(3)-Abstand in **3** und den Abstand zwischen den beiden H-verbrückten Metallatomen Mn(1) und Mn(2) in **2**. Aufgrund dieser Übereinstimmungen der Bindungslängen kann angenommen werden, daß in **3** ein die Atome Mn(1) und Mn(3) verbrückender Hydrido-Ligand vorliegt. Während der Mn(3)–Mn(1)–C(1A)-Winkel 111.9(9)° beträgt, ist der gegenüberliegende Mn(2)–Mn(1)–C(1B)-Winkel nur 96(1)°. Dieses deutliche Wegdrehen der äquatorialen CO-Gruppe C(1A)O(1A) von der Mn(1)–Mn(3)-Kante spricht für die vorgeschlagene Position des Hydrido-Liganden.

Das Resonanzsignal des Hydrido-Liganden erscheint im ¹H-NMR-Spektrum bei $\delta = -22.23$. Abb. 4 zeigt eines der beiden statistisch verteilten Cluster-Dianionen von **3**, Tab. 5 Bindungslängen und -winkel, Tab. 6 die thermischen Parameter und Lageparameter der Atome.

C. 1. Reaktion von **3** mit InCl₃

Cluster **3** wurde mit InCl₃ in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur umgesetzt. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung konnten das einfach negativ geladene Spiro-Cluster-Anion $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]_2(\mu_4\text{-In})^\ominus$ und das ebenfalls einfach negativ geladene Cluster-Anion $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}](\mu_3\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}\}^\ominus$ als $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]_2(\mu_4\text{-In})$ (**4**) und $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}](\mu_3\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}\}$ (**5**) isoliert werden.

C. 2. Molekülstruktur von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]_2(\mu_4\text{-In})$ (**4**)

In der Elementarzelle liegen vier diskrete Spiro-Cluster-Anionen und vier Tetraphenylarsonium-Kationen sowie statistisch verteilt insgesamt drei Moleküle Essigester vor. Das Metallgerüst besteht aus zwei von je drei Manganatomen aufgespannten ungleichseitigen Dreiecken, die durch ein als Spirozentrum fungierendes Indiumatom miteinander verknüpft sind. Die In-verbrückten Dreiecksseiten Mn(2)–Mn(6) und Mn(4)–Mn(5) sind innerhalb 3 σ gleich lang und betragen im Mittel 304.4(5) pm. Alle übrigen bindenden Mn–Mn-Abstände liegen zwischen 294.1(5) und 298.4(5) pm [Mittelwert 296.1(5) pm] und sind damit signifikant kürzer. Die Abstände In(1)–Mn(4) und In(1)–Mn(5) stimmen innerhalb 3 σ überein, ihr Mittelwert ist 271.5(4) pm. Im Gegensatz hierzu sind die In(1)–Mn(2)- und In(1)–Mn(6)-Abstände mit 270.6(4) und 274.8(4) pm voneinander verschieden. Demnach werden die Atome Mn(4) und Mn(5) symmetrisch, die Atome Mn(2) und Mn(6) unsymmetrisch von In(1) überbrückt. Dies dokumentiert sich auch in den Mn–Mn–In(1)-Winkeln von 55.8(1) [Mn(4)–Mn(5)–In(1) und Mn(5)–Mn(4)–In(1)], 56.8(1) [Mn(6)–Mn(2)–In(1)] und 55.5(1)° [Mn(2)–Mn(6)–In(1)]. Das Spirozentrum In(1) ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel Mn(1)–In(1)–Mn(6) und Mn(4)–In(1)–Mn(5) betragen 67.7(1) und 68.4(1)°. Für die verbleibenden vier Mn–In(1)–Mn-Winkel ist der Bereich von 129.8(1) bis 136.2(1)° anzugeben. Die beiden Ebenen In(1), Mn(2), Mn(6) und In(1), Mn(4), Mn(5) sind um 84.6° gegeneinander verdreht. Der Winkel zwischen den Ebenen In(1), Mn(2), Mn(6) und Mn(2), Mn(6), Mn(3) ist 177.9°, der zwischen In(1), Mn(4),

Mn(5) und Mn(4), Mn(5), Mn(1) 174.9°. Mn(3) ist zu Mn(5) hin orientiert, Mn(1) zu Mn(2). Jedes der sechs Manganatome trägt zwei in axialen und zwei in äquatorialen Positionen gebundene terminale CO-Liganden. Die Mn–C-Abstände unterliegen mit 166(3) bis 196(2) pm einer ausgeprägten Schwankung. Die Mn–C(axial)- und Mn–C(äquatorial)-Bindungslängen differieren nicht systematisch.

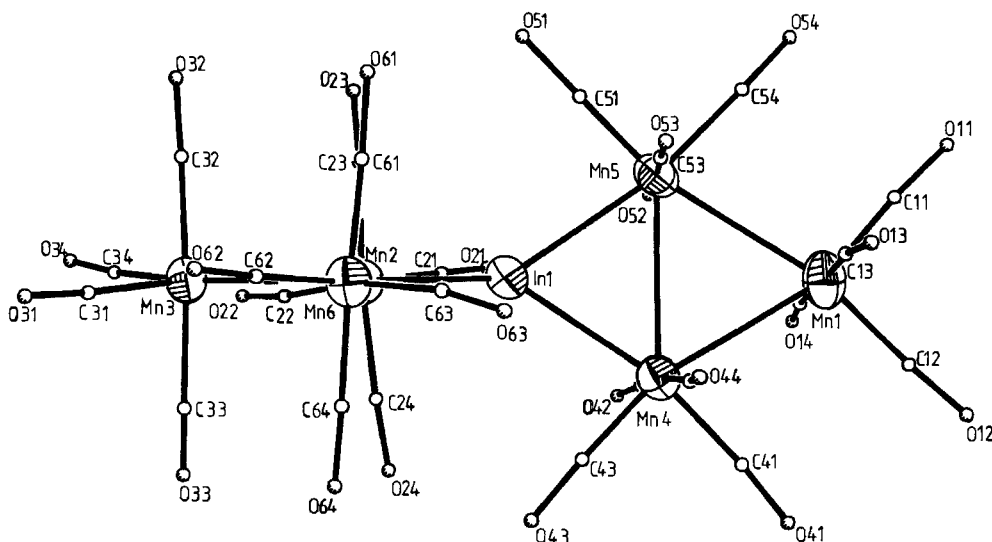
Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Phenylprotonensignale des Tetraphenylarsonium-Kations in Form eines Dubletts und zweier Triplets zwischen $\delta = 7.46$ und 7.87. Bei $\delta = -21.81$ ist ein Singulett zu finden, das mit den Signalen der Phenylprotonen im Verhältnis 1:10 integriert. Diesem Singulett sind zwei äquivalente Hydrido-Liganden zuzuordnen. Die chemische Verschiebung des Hochfeldsignals von **4** stimmt gut mit der des Hochfeldsignals der Ausgangsverbindung **3** ($\delta = -22.23$) überein. Demnach ist die Umgebung der Hydrido-Kerne in **4** mit der des Hydrido-Kerns in **3** vergleichbar. Aus der Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß die Manganatome Mn(1) und Mn(3) ohne Berücksichtigung der Hydrido-Liganden elektronisch ungesättigt sind (17-e-Systeme). Demnach sollten die μ -Hydrido-Liganden entlang der Kanten Mn(1)–Mn(4) oder Mn(1)–Mn(5) bzw. Mn(3)–Mn(2) oder Mn(3)–Mn(6) angenommen werden. Die Lagen der Hochfeldsignale einiger Hydrido-Verbindungen des Mangans und Rheniums (Tab. 7) bestätigen die Annahme²⁵⁾, daß für Verbindungen desselben Metalls das Resonanzsignal eines μ -Hydrido-Liganden gegenüber dem eines terminal gebundenen Hydrido-Liganden hochfeldverschoben ist.

Tab. 7. ¹H-NMR-Daten für einige Carbonylhydridomanganate und -rhenate mit endständigem bzw. verbrückendem Hydridoliganden (δ -Werte)

	M = Mn	M = Re
HM(CO) ₅	7.5 ²⁵⁾	–5.7 ²⁵⁾
HM(CO) ₄ PPh ₃	–6.94 ²⁶⁾	–4.33 ³⁰⁾
HM(CO) ₃ diphos	–7.8 ²⁷⁾	–5.2 ²⁹⁾
($\mu\text{-H}$) ₃ M ₃ (CO) ₁₂	–24.0 ²⁸⁾	–17.1 ²⁵⁾
($\mu\text{-H}$) ₃ M ₂ (CO) ₉ ²⁾		–17.2 ²⁰⁾
($\mu\text{-H}$)M ₃ (CO) ₁₂ ²⁾	–22.24 ^{a)}	–17.7 ¹⁹⁾

a) Diese Arbeit.

Die angegebenen Werte lassen eine deutliche Abgrenzung der Hochfeldbereiche beider Hydrido-Koordinationen zu und bestätigen die Brückenfunktionen in **4**. Es sei darauf hingewiesen, daß die beschriebenen Korrelationen zwischen Hydrido-Koordinationstyp und Resonanzsignallage nicht von strenger Allgemeingültigkeit ist²⁵⁾. Anhand der Mn–Mn-Abstände und einiger ausgewählter Mn–Mn–C(äquatorial)-Winkel konnten die Positionen der Hydrido-Brücken in **2** und **3** eindeutig ermittelt werden. Bei **4** ist eine derartige indirekte Lokalisierung nicht möglich. Abb. 5 zeigt eine Moleküldarstellung des Spiro-Cluster-Anions, Tab. 8 Bindungslängen und -winkel, Tab. 9 Lageparameter der Atome und die thermischen Parameter.


 Abb. 5. Moleküldarstellung des Anions $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}]_2(\mu_4\text{-In})^-$ in **4**; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

 Tab. 8. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ von **4**

$\text{In}(1)\text{-Mn}(2)$	270,6(4)	$\text{In}(1)\text{-Mn}(4)$	271,5(4)
$\text{In}(1)\text{-Mn}(5)$	271,4(4)	$\text{In}(1)\text{-Mn}(6)$	274,8(4)
$\text{Mn}(1)\text{-Mn}(4)$	294,2(5)	$\text{Mn}(1)\text{-Mn}(5)$	298,4(5)
$\text{Mn}(2)\text{-Mn}(3)$	294,1(5)	$\text{Mn}(2)\text{-Mn}(6)$	303,8(4)
		$\text{Mn}(4)\text{-Mn}(5)$	305,0(5)
$\text{Mn}(2)\text{-In}(1)\text{-Mn}(4)$	135,4(1)	$\text{Mn}(2)\text{-In}(1)\text{-Mn}(5)$	132,4(1)
$\text{Mn}(4)\text{-In}(1)\text{-Mn}(5)$	68,4(1)	$\text{Mn}(2)\text{-In}(1)\text{-Mn}(6)$	67,7(1)
$\text{Mn}(4)\text{-In}(1)\text{-Mn}(6)$	129,8(1)	$\text{Mn}(5)\text{-In}(1)\text{-Mn}(6)$	136,2(1)
$\text{Mn}(4)\text{-Mn}(1)\text{-Mn}(5)$	61,9(1)	$\text{In}(1)\text{-Mn}(2)\text{-Mn}(3)$	116,5(1)
$\text{Mn}(5)\text{-Mn}(1)\text{-C}(11)$	99,7(8)	$\text{Mn}(3)\text{-Mn}(2)\text{-Mn}(6)$	59,7(1)
$\text{In}(1)\text{-Mn}(2)\text{-Mn}(6)$	56,8(1)	$\text{In}(1)\text{-Mn}(4)\text{-Mn}(1)$	115,3(1)
$\text{Mn}(2)\text{-Mn}(3)\text{-Mn}(6)$	61,8(1)	$\text{Mn}(1)\text{-Mn}(4)\text{-Mn}(5)$	59,7(1)
$\text{In}(1)\text{-Mn}(4)\text{-Mn}(5)$	55,8(1)	$\text{In}(1)\text{-Mn}(5)\text{-Mn}(4)$	55,8(1)
$\text{In}(1)\text{-Mn}(5)\text{-Mn}(1)$	114,0(1)	$\text{In}(1)\text{-Mn}(6)\text{-Mn}(2)$	55,5(1)
$\text{Mn}(1)\text{-Mn}(5)\text{-Mn}(4)$	58,4(1)	$\text{Mn}(2)\text{-Mn}(6)\text{-Mn}(3)$	58,5(1)
$\text{In}(1)\text{-Mn}(6)\text{-Mn}(3)$	114,0(1)		

C. 3. Molekülstruktur von $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4][\{(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}\}_2(\mu\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}\}]$ (**5**)

Die Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten. Im Cluster besetzen drei Manganatome die Eckpunkte eines ungleichseitigen Dreiecks. Die Mn-Mn -Einfachbindungsabstände betragen 306,0(1) [Mn(2)–Mn(3)], 295,8(1) [Mn(2)–Mn(4)] und 294,8(1) pm [Mn(3)–Mn(4)]. Außer durch die lange Mn-Mn -Einfachbindung sind die Atome Mn(2) und Mn(3) durch das Indiumatom In(1) miteinander verknüpft. Das Vorliegen einer unsymmetrischen In-Brücke zeigen die Mn-In -Abstände von 268,7(1) [Mn(2)–In(1)] und 270,9(1) pm [Mn(3)–In(1)]. An In(1) sind noch ein Chloratom und eine $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppe koordiniert. Die Abstände zwischen In(1) und den verbrückten Manganatomen Mn(2) und Mn(3) sind deutlich länger als der 266,2(1) pm betragende Mn(1)–In(1)-Abstand, der innerhalb 2σ mit dem gemittelten Mn-In -Abstand in $[(\text{CO})_5\text{Mn}]_2(\mu\text{-InCl})_2$ [266,5(1) pm] übereinstimmt. Der In(1)–Cl(1)-Abstand in **5** beträgt 246,1(2) pm und stimmt gut mit der Summe der Paulingschen kovalenten Einfachbindungsradien von In und Cl überein (In–Cl 243 pm). In(1) ist verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Winkel um In(1) betragen 69,1 [Mn(2)–In(1)–Mn(3)], 102,5 [Cl(1)–In(1)–Mn(1)], 108,6 [Mn(2)–In(1)–Cl(1)], 131,2 [Mn(1)–In(1)–Mn(3)], 132,6 [Mn(1)–In(1)–Mn(2)] und 109,5° [Mn(3)–In(1)–Cl(1)]. Diese

 Tab. 9. Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von **4**. $U_{\text{eq}} = 1/3$ der Spur von \hat{U}

Atom	x	y	z	U_{eq}
As(1)	1090(2)	9907(1)	1977(1)	56(1)
C(72)	342(9)	8732(8)	1540(6)	81(9)
C(73)	–396(9)	8283(8)	1388(6)	103(11)
C(74)	–1423(9)	8446(8)	1415(6)	94(10)
C(75)	–1710(9)	9058(8)	1595(6)	63(8)
C(76)	–971(9)	9507(8)	1746(6)	54(7)
C(71)	55(9)	9344(8)	1719(6)	47(7)
C(78)	2126(9)	9828(6)	832(8)	70(8)
C(79)	2974(9)	9736(6)	468(8)	73(9)
C(80)	3933(9)	9665(6)	725(8)	90(10)
C(81)	4044(9)	9685(6)	1345(8)	62(8)
C(82)	3196(9)	9777(6)	1709(8)	68(8)
C(77)	2237(9)	9849(6)	1453(8)	67(8)
C(84)	1080(8)	9094(6)	3027(6)	58(7)
C(85)	1356(8)	8917(6)	3606(6)	63(7)
C(86)	1988(8)	9312(6)	3944(6)	67(8)
C(87)	2343(8)	9884(6)	3703(6)	54(7)
C(88)	2067(8)	10061(6)	3123(6)	63(8)
C(83)	1435(8)	9666(6)	2785(6)	57(7)
C(90)	115(14)	11030(9)	2465(6)	92(10)
C(91)	–308(14)	11640(9)	2446(6)	145(14)
C(92)	–279(14)	11993(9)	1917(6)	105(11)
C(93)	173(14)	11736(9)	1407(6)	107(11)
C(94)	597(14)	11126(9)	1425(6)	78(9)
C(89)	568(14)	10773(9)	1954(6)	70(8)
In(1)	3574(1)	3871(1)	1095(1)	40(1)*
Mn(1)	5177(3)	1962(2)	1790(2)	60(2)*
Mn(2)	3120(3)	5093(2)	1383(1)	43(1)*
Mn(3)	2047(3)	5844(2)	468(2)	48(1)*
Mn(4)	5286(3)	3149(2)	1089(2)	46(1)*
Mn(5)	3297(3)	2749(2)	1680(2)	50(1)*
Mn(6)	2635(3)	4508(2)	173(1)	45(1)*
C(11)	4745(18)	1382(11)	2271(10)	66(8)
O(11)	4525(12)	954(8)	2614(7)	83(6)
C(12)	6416(19)	1620(11)	1701(10)	71(8)
O(12)	7181(12)	1368(7)	1649(7)	83(6)
C(13)	4683(21)	1547(13)	1195(12)	109(11)
O(13)	4457(14)	1219(9)	775(7)	110(7)
C(14)	5669(20)	2423(12)	2421(11)	89(10)
O(14)	6042(13)	2677(8)	2812(8)	104(7)
C(21)	3628(20)	4839(12)	2098(10)	97(10)
O(21)	3944(13)	4696(7)	2554(7)	91(6)
C(22)	3054(18)	5926(11)	1686(10)	74(8)
O(22)	2938(12)	6398(7)	1912(7)	83(6)
C(23)	1867(17)	4842(11)	1687(9)	61(8)
O(23)	1098(12)	4718(7)	1669(6)	72(5)
C(24)	4430(16)	5293(9)	1130(9)	50(7)
O(24)	5244(11)	5399(7)	1008(7)	76(5)
C(31)	1558(18)	6127(11)	–243(9)	69(7)
O(31)	1205(13)	6268(8)	–692(7)	91(6)
C(32)	773(19)	5557(12)	687(10)	65(8)
O(32)	–41(13)	5370(8)	787(7)	97(6)
C(33)	3368(17)	6209(11)	249(9)	64(8)
O(33)	4065(14)	6436(8)	181(7)	107(7)
C(34)	1746(22)	6606(14)	827(12)	116(12)
O(34)	1469(14)	7046(7)	1027(8)	103(6)
C(41)	6584(19)	2864(11)	1104(11)	61(7)
O(41)	7424(13)	2735(8)	1112(8)	87(6)
C(42)	5630(22)	3573(13)	1716(12)	81(10)

Tab. 9 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U _{eq}
O(42)	5854(13)	3957(9)	2091(7)	95(7)
C(43)	5640(18)	3727(11)	599(10)	55(8)
O(43)	5930(12)	4112(8)	252(7)	74(6)
C(44)	5100(21)	2674(12)	456(12)	78(9)
O(44)	4844(13)	2407(9)	-6(8)	85(6)
C(51)	2138(20)	3051(12)	1743(12)	78(9)
O(51)	1274(15)	3300(9)	1848(8)	107(7)
C(52)	3641(17)	3113(10)	2383(9)	59(7)
O(52)	3896(12)	3314(7)	2825(7)	82(6)
C(53)	2863(18)	2381(10)	957(10)	58(8)
O(53)	2569(14)	2136(8)	523(8)	95(7)
C(54)	2854(22)	2036(12)	2076(12)	84(10)
O(54)	2580(14)	1639(8)	2349(8)	91(7)
C(61)	1507(18)	4143(10)	435(9)	69(8)
O(61)	704(14)	3911(9)	617(7)	93(6)
C(62)	1986(18)	4728(11)	-493(10)	65(8)
O(62)	1540(12)	4840(7)	-923(7)	77(6)
C(63)	2949(19)	3718(11)	-172(10)	82(9)
O(63)	3306(15)	3284(9)	-365(8)	116(7)
C(64)	3796(17)	4817(10)	-134(9)	56(7)
O(64)	4506(13)	5019(8)	-347(7)	76(6)
C(1)	6508(33)	6884(19)	986(19)	120(16)
C(2)	6971(48)	6861(30)	547(26)	185(26)
O(1)	7886(34)	6786(24)	706(20)	274(25)
O(2)	7872(24)	6981(13)	57(12)	130(11)
C(3)	8950(33)	6930(20)	89(18)	111(15)
C(4)	8756(31)	7047(18)	-655(16)	105(14)

Werte spiegeln eine im Vergleich zum Spiro-Cluster-Anion **4** merklich verringerte Tetraeder-Deformation wider. Die Ebenen In(1), Mn(2), Mn(3) und Mn(2), Mn(3), Mn(4) bilden zueinander einen Winkel von 177.3°. Jedes Manganatom des Mn₃-Rings trägt zwei terminale CO-Gruppen in axialen und zwei in äquatorialen Positionen. Mit einem Mittelwert von 179.9(6) pm sind die Mn–C(äquatorial)-Abstände erwartungsgemäß kürzer als die Mn–C(axial)-Abstände [Mittel 184.2(6) pm]. Bezüglich der CO-Liganden ist die Koordinationsgeometrie der Mn(CO)₅-Gruppe als annähernd quadratisch-pyramidal zu bezeichnen. Die Carbonyl-Kohlenstoffatome C(12) bis C(15) besetzen die Eckpunkte der Pyramidengrundfläche, C(11) nimmt die apikale Position ein. Alle Mn(1)–C-Bindungslängen sind innerhalb 3 σ gleich und ergeben einen Mittelwert von 182.9(6) pm. Die C–Mn(1)–C-Winkel cis zueinander stehender basaler CO-

Liganden liegen zwischen 88.2(3) und 92.3(3)° [Mittelwert 89.5(3)°]. Für die C(11)–Mn(1)–C(basal)-Winkel ist der Bereich von 94.7(3) bis 96.6(2)° anzugeben [Mittelwert 95.7(2)°]. Demnach sind die basalen CO-Gruppen im Mittel um 5.7° zum Atom In(1) hin geneigt („Umbrella“-Effekt¹⁴). Im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen die Resonanzsignale der Phenylprotonen als Multipllett zwischen δ = 7.55 und 7.80. Der Hydrido-Ligand absorbiert bei δ = –22.21. Die Lage dieses Hochfeldsignals läßt in Anbetracht der vorausgegangenen Argumentation auf eine Hydrido-Verbrückung der Atome Mn(1) und Mn(2) oder Mn(1) und Mn(3) schließen. Wie bei **4** ist auch bei **5** eine Lokalisierung der vorgeschlagenen Hydrido-Brücke mittels der Mn–Mn-Abstände und Mn–Mn–C(äquatorial)-Winkel nicht möglich. Abb. 6 zeigt eine Moleküldarstellung des Cluster-Anions, Tab. 10

Tab. 10. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **5**

In(1)–C(1)	246,1(2)	In(1)–Mn(1)	266,2(1)
In(1)–Mn(2)	268,7(1)	In(1)–Mn(3)	270,9(1)
Mn(1)–C(11)	182,1(5)	Mn(1)–C(12)	183,0(5)
Mn(1)–C(13)	183,0(6)	Mn(1)–C(14)	183,1(8)
Mn(1)–C(15)	183,4(7)	C(11)–O(11)	114,3(6)
C(12)–O(12)	113,7(7)	C(13)–O(13)	114,5(7)
C(14)–O(14)	113,5(10)	C(15)–O(15)	113,8(8)
Mn(2)–C(21)	185,5(6)	Mn(2)–C(22)	184,3(6)
Mn(2)–C(23)	180,4(6)	Mn(2)–C(24)	178,5(6)
Mn(2)–Mn(3)	306,0(1)	Mn(2)–Mn(4)	295,8(1)
C(21)–O(21)	112,9(7)	C(22)–O(22)	113,4(7)
C(23)–O(23)	112,9(7)	C(24)–O(24)	115,2(7)
Mn(3)–C(31)	184,8(6)	Mn(3)–C(32)	178,2(6)
Mn(3)–C(33)	179,9(6)	Mn(3)–C(34)	184,9(7)
Mn(3)–Mn(4)	294,8(1)	C(31)–O(31)	114,4(7)
C(32)–O(32)	116,1(8)	C(33)–O(33)	115,3(8)
C(34)–O(34)	113,0(8)	Mn(4)–C(41)	186,3(6)
Mn(4)–C(42)	180,4(8)	Mn(4)–C(43)	183,5(6)
Mn(4)–C(44)	180,1(7)	C(41)–O(41)	112,4(8)
C(42)–O(42)	112,8(9)	C(43)–O(43)	113,3(7)
C(44)–O(44)	113,5(9)		

C1(1)–In(1)–Mn(1)	102,5	C1(1)–In(1)–Mn(2)	108,6
Mn(1)–In(1)–Mn(2)	132,6	C1(1)–In(1)–Mn(3)	109,5
Mn(1)–In(1)–Mn(3)	131,2	Mn(2)–In(1)–Mn(3)	69,1
In(1)–Mn(2)–Mn(3)	55,8	In(1)–Mn(2)–Mn(4)	114,4
Mn(3)–Mn(2)–Mn(4)	58,6	In(1)–Mn(3)–Mn(2)	55,1
In(1)–Mn(3)–Mn(4)	114,0	Mn(2)–Mn(3)–Mn(4)	58,9
Mn(2)–Mn(4)–Mn(3)	62,4		

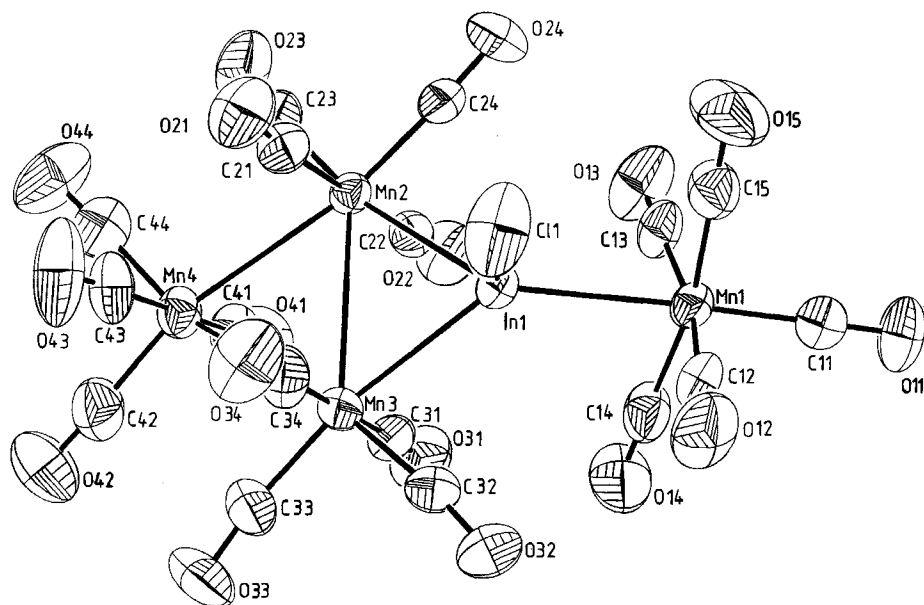


Abb. 6. Moleküldarstellung des Anions $[(\mu\text{-H})\text{Mn}_3(\text{CO})_{12}](\mu_3\text{-In})\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}\text{Cl}]^-$ in **5**; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 50%

Tab. 11. Lageparameter ($\times 10^4$) und thermische Parameter ($\times 10^3$) von **5**. $U_{eq} = 1/3$ der Spur von \hat{U}

Atom	x	y	z	U_{eq}
In(1)	2802(1)	6647(1)	2751(1)	35(1)
Cl(1)	2159(2)	6728(1)	1331(1)	83(1)
Mn(1)	5415(1)	5577(1)	2838(1)	40(1)
C(11)	7224(5)	4882(4)	2892(3)	52(2)
O(11)	8363(4)	4453(3)	2924(3)	79(2)
C(12)	5581(5)	6404(4)	1898(3)	54(2)
O(12)	5683(4)	6916(3)	1313(3)	86(2)
C(13)	4854(6)	4860(4)	3743(4)	55(2)
O(13)	4495(5)	4403(3)	4301(3)	93(2)
C(14)	5711(6)	6442(5)	3420(4)	64(3)
O(14)	5894(5)	7000(4)	3756(3)	105(3)
C(15)	4784(5)	4865(4)	2220(3)	57(2)
O(15)	4415(5)	4414(3)	1837(3)	101(2)
Mn(2)	553(1)	6565(1)	3692(1)	35(1)
C(21)	-632(6)	6921(4)	2797(3)	51(2)
O(21)	-1352(4)	7079(3)	2257(3)	75(2)
C(22)	1740(6)	6208(4)	4576(3)	48(2)
O(22)	2452(5)	5953(3)	5129(3)	78(2)
C(23)	-790(5)	6243(4)	4365(3)	58(2)
O(23)	-1556(4)	5940(3)	4781(3)	97(2)
C(24)	1138(5)	5416(4)	3420(3)	51(2)
O(24)	1436(5)	4671(3)	3247(3)	88(2)
Mn(3)	1659(1)	8345(1)	3204(1)	47(1)
C(31)	2690(5)	8028(4)	4155(4)	59(3)
O(31)	3352(4)	7866(3)	4732(3)	91(2)
C(32)	3159(6)	8511(4)	2627(4)	63(3)
O(32)	4097(5)	8701(3)	2255(3)	93(2)
C(33)	1137(6)	9560(4)	3356(4)	77(3)
O(33)	930(5)	10357(3)	3389(4)	123(3)
C(34)	632(6)	8652(4)	2252(4)	63(3)
O(34)	21(5)	8884(3)	1662(3)	91(2)
Mn(4)	-897(1)	8390(1)	4182(1)	50(1)
C(41)	43(6)	7976(5)	5176(4)	64(3)
O(41)	530(5)	7724(3)	5798(3)	92(2)
C(42)	-1342(7)	9593(5)	4376(4)	79(3)
O(42)	-1681(6)	10348(4)	4489(4)	127(3)
C(43)	-1928(6)	8815(4)	3239(4)	68(3)
O(43)	-2644(5)	9116(4)	2691(3)	112(2)
C(44)	-2445(7)	8121(5)	4664(4)	69(3)
O(44)	-3442(5)	7993(4)	4969(3)	109(3)
As(1)	1487(1)	2252(1)	965(1)	41(1)
C(51)	1627(4)	434(3)	573(2)	67(3)
C(52)	2104(4)	-301(3)	135(2)	80(3)
C(53)	3026(4)	-200(3)	-511(2)	73(3)
C(54)	3472(4)	636(3)	-718(2)	73(3)
C(55)	2995(4)	1372(3)	-280(2)	60(3)
C(56)	2073(4)	1271(3)	366(2)	44(2)
C(57)	870(3)	3732(2)	-427(2)	48(2)
C(58)	1009(3)	4562(2)	-943(2)	52(2)
C(59)	1930(3)	5059(2)	-743(2)	59(3)
C(60)	2713(3)	4725(2)	-27(2)	69(3)
C(61)	2574(3)	3895(2)	490(2)	56(2)
C(62)	1652(3)	3398(2)	290(2)	40(2)
C(63)	2457(3)	2655(2)	2414(2)	61(3)
C(64)	3290(3)	2446(2)	3108(2)	64(3)
C(65)	4284(3)	1575(2)	3287(2)	72(3)
C(66)	4445(3)	915(2)	2771(2)	73(3)
C(67)	3613(3)	1124(2)	2077(2)	55(2)
C(68)	2619(3)	1994(2)	1898(2)	44(2)
C(69)	-1384(4)	2438(2)	694(2)	54(2)
C(70)	-2774(4)	2502(2)	913(2)	65(3)
C(71)	-3161(4)	2436(2)	1730(2)	72(3)
C(72)	-2156(4)	2306(2)	2328(2)	86(4)
C(73)	-766(4)	2243(2)	2109(2)	67(3)
C(74)	-380(4)	2309(2)	1292(2)	44(2)

Bindungslängen und -winkel, Tab. 11 die thermischen Parameter und Lageparameter der Atome.

D. Magnetische Untersuchungen an **3** und **4**

Sowohl **3** als auch **4** sind paramagnetisch. Die temperaturabhängigen paramagnetischen Suszeptibilitäten beider Verbindungen wurden zwischen 4 und 330 K mit einer Faraday-magnetischen Waage gemessen (Abb. 7). Bei keiner der beiden Verbindungen ist das Curie-Weiss-Gesetz im untersuchten Temperaturbereich erfüllt. Dies deutet auf eine

stark delokalisierte negative Ladung im Molekül hin. Das magnetische Moment des Mn-Clusters beträgt bei Raumtemperatur ca. $1.42 \mu_B$ ($\mu_{eff}^2 = 2.0 \mu_B^2$) und sinkt mit abnehmender Temperatur. Der In-Cluster hat bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von ca. $1.50 \mu_B$. Die μ_{eff}^2/T -Kurve von **4** (Kurve B) verläuft parallel zum Doppelten von **3** (Kurve A). Durch die teilweise Neutralisation der negativen Ladung von **3** durch das dreiwertige Indium ist der verbleibende Magnetismus des In-Clusters kleiner als der aus der Summe der Suszeptibilitäten der beiden Teilcluster berechnete (Kurve C). In beiden Verbindungen müssen die Mn-Atome eine relativ niedrige Wertigkeit besitzen, sie steht mit dem hohen Carbonylgruppengehalt in Einklang.

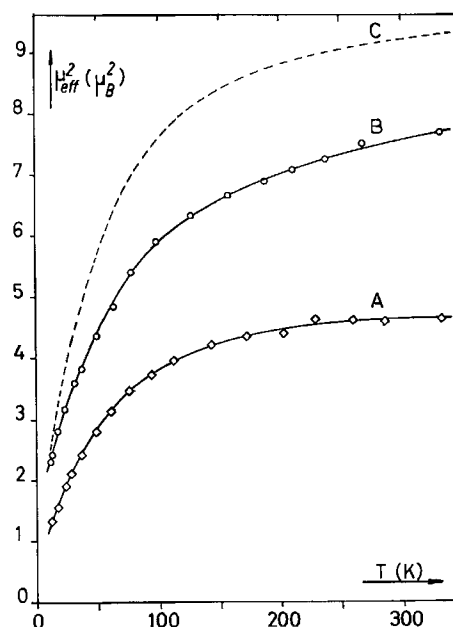


Abb. 7. Verlauf von μ_{eff}^2 (μ_B^2) als Funktion der Temperatur T [K]; **3** (A), **4** (B) und $2\mu_{Mn(A)}^2$ (C)

ESR-Untersuchungen an dem In-Cluster unterstützen die Annahme einer stark delokalisierten negativen Ladung. Neben der für die negative Ladung des Indium-Clusters charakteristischen, bei 3359.5 Gauss auftretenden Resonanz ($g = 2.011$) wurden bei Temperaturen unterhalb 10 K sechs Resonanzlinien registriert, die durch die Kopplung des Elektrons mit dem Kernspin von ^{55}Mn ($I = 3/2$) hervorgerufen werden (Tab. 12).

Um weiterhin auszuschließen, daß der gemessene Paramagnetismus bei **4** und damit auch bei **3** auf Verunrei-

Tab. 12. ESR-Meßwerte des In-Clusters **4** bei $T = 2 \text{ K}^a$

Magnet. Feld [Gauss]	g -Faktor
3142.9	2.150
3223.6	2.096
3310.3	2.041
3359.5	2.011

^a) Feinverpulverte polykristalline Probe verdünnt mit KCl.

gungen von Mn(II)-Verbindungen zurückzuführen ist — die Verunreinigungen müßten bei **4** einen Anteil von etwa 24% [High-spin-Mn(II)] bzw. 70% (Low-spin) ausmachen —, haben wir für die Messungen Einkristalle verwendet. Außerdem haben wir den zu **4** homologen Cluster des paramagnetischen dreiwertigen Ytterbiums ($4f^{13}$) synthetisiert und sein magnetisches Verhalten untersucht³¹. Zieht man vom Paramagnetismus des Yb-Clusters den des In-Clusters **4** ab, so bleibt im ganzen Temperaturbereich (4–330 K) der Paramagnetismus des tetraedrisch koordinierten Yb(III)-Ions übrig.

E. Ausblick

Die präparativ leicht zugänglichen Carbonylmanganate **1–3** sind sicherlich als Schlüsselverbindungen zur Synthese höherer Mangan-Übergangsmetall- und Mangan-Hauptgruppenmetall-Cluster von Interesse; Untersuchungen mit Lanthanoidchloriden deuten auf die Existenz von Spiroverbindungen mit einem Lanthanoid als Spiroelement hin³¹.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Inertgas (N_2 oder Ar) durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer 283 und 983 G. — 1H -NMR: Jeol FX 90 Q (90 MHz) und Bruker AC 200 (200 MHz). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. — Schmelzpunkte: H. Bock Monoscop VS. — FD-MS: Varian MAT 311 A. — EI-MS: Varian MAT 711 (100 eV).

A. Darstellung von **1–5**

1. $K_3[Mn_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]$ (**1**) wird nach Literaturvorschrift³² aus $Mn_2(CO)_{10}$ und KOH in wäßriger Lösung synthetisiert und als dunkelgrünes Kristallat auf einer G3-Umkehrfritte gesammelt. Nach dreimaligem Waschen mit *n*-Hexan werden die vollständig mit KOH-Lösung benetzten Kristalle im Ölpumpenvak. getrocknet. In KOH-freier Form ist **1** nicht isolierbar. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 1990$ sch, 1935 sch, 1875 sst, 1835 st, 1815 st, 1780 st, 1670 m, 1635 st. — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, 25°C, $[D_6]Aceton$ Lösungsmittel und Standard): $\delta = 210.08, 247.1$ (alle s).

2. $[\{ (C_6H_5)_3P \}_2 N]_2 [(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}]$ (**2**): 2.0 g KOH-haltiges **1** werden unter Rühren in 50 ml Methanol gelöst. Innerhalb weniger min ändert sich die Farbe der Lösung von anfänglich dunkelgrün nach purpurrot. Es wird noch 30 min gerührt. Anschließend tropft man die purpurrote Lösung über eine G4-Umkehrfritte zu einer Lösung von 3.92 g (6.8 mmol) $[\{ (C_6H_5)_3P \}_2 N]Cl$ in 50 ml Methanol. Der gebildete dunkelviolette Niederschlag wird nach 30 min. Rühren mittels einer G3-Umkehrfritte von der schwach grünen Lösung abgetrennt und in 100 ml Methanol 45 min gerührt. Anschließend wird über eine G3-Umkehrfritte filtriert und der nahezu schwarze Feststoff auf der Fritte dreimal mit 40 ml Methanol und einmal mit 40 ml *n*-Hexan gewaschen. Die Trocknung des Produkts erfolgt im Ölpumpenvakuum. **2** kann aus Ether/Aceton bei 0°C umkristallisiert werden. Ausb. 3.1 g [1.96 mmol, 57%, bezogen auf $Mn_2(CO)_{10}$], Schmp. > 280°C. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2012.5$ s, 2005 s, 1983 m, 1955.5 st, 1913 sst, 1886 sch, 1853.5 st. — 1H -NMR (90 MHz, 25°C, $[D_6]Aceton$ Lösungsmittel und Standard): $\delta = 7.61–7.82$ (m), –22.24 (s).

$C_{84}H_{61}Mn_3N_2O_{12}P_4$ (1579.1) Ber. C 63.84 H 3.93 N 1.77 P 7.85
Gef. C 63.72 H 4.35 N 1.58 P 6.90

3. $[As(C_6H_5)_4]_2[(\mu-H)Mn_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]$ (**3**): Unter Rühren werden 1.56 g KOH-haltiges **1** in 60 ml Methanol gelöst. Nachdem die Farbe der Lösung von smaragdgrün nach purpurrot umgeschlagen ist, läßt man noch 30 min rühren. Die purpurrote Lösung wird über eine G4-Umkehrfritte zu einer Lösung von 2.38 g (5.5 mmol) $[As(C_6H_5)_4]Cl \cdot H_2O$ in 60 ml Methanol getropft. Der entstandene braune Niederschlag wird nach 45 min. Rühren auf einer G4-Umkehrfritte gesammelt, das schwach gelbe Filtrat verworfen. Das erhaltene Produkt wäscht man auf der Umkehrfritte zweimal mit 40 ml Methanol und einmal mit 40 ml *n*-Hexan. **3** wird im Ölpumpenvak. getrocknet und aus Essigester/Aceton bei –11°C umkristallisiert. Ausb. 2.2 g [1.74 mmol, 67%, bezogen auf $Mn_2(CO)_{10}$], Schmp. > 280°C. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2020$ s, 1954 st, 1908 sst, 1878 st, 1860 st, 1841 st, 1688 m. — 1H -NMR (200 MHz, 25°C, $[D_6]Aceton$ Lösungsmittel und Standard): $\delta = 7.86, –22.29$ (s).

$C_{60}H_{41}As_2Mn_3O_{12}$ (1268.0) Ber. C 56.81 H 3.26
Gef. C 56.14 H 3.34

4. $[As(C_6H_5)_4]_2[\{ (\mu-H)Mn_3(CO)_{12} \}_2 (\mu-In)]$ (**4**) und $[As(C_6H_5)_4]_2[\{ (\mu-H)Mn_3(CO)_{12} \} (\mu_3-In) \{ Mn(CO)_5 \} Cl]$ (**5**): 1.27 g (1.0 mmol) **3** und 0.88 g (4.0 mmol) $InCl_3$ werden in einer 100-ml-Rührapparatur in 50 ml Dichlormethan suspendiert. Nach 1 stdg. Rühren bei Raumtemp. filtriert man die tiefblaue Reaktionsmischung über eine G4-Umkehrfritte. Das Filtrat wird i. Vak. auf ca. 10 ml eingengt und chromatographiert (MPLC, Säule 46×2.6 cm, Kieselgel 40–63 μm , Elutionsmittel Dichlormethan). Zuerst entwickelt sich eine gelbe Zone, die $Mn_2(CO)_{10}$ enthält. Die beiden nachfolgenden, türkisfarbenen bzw. violetten Zonen trennen sich nur unzureichend voneinander und werden gemeinsam aufgefangen. In der Vorsäule verbleibt ein dunkler, nicht eluierbarer Rückstand. Das die zweite und dritte Fraktion enthaltende Eluat wird i. Vak. auf 10 ml eingengt und in Portionen zu 2 ml nachchromatographiert (MPLC, Säule 46×2.6 cm, Kieselgel 40–63 μm , Elutionsmittel Dichlormethan). **4** wird als türkisfarbene Zone eluiert, die sich deutlich von der nachfolgenden, **5** enthaltenden, violetten Zone absetzt. Bei 0°C wird **4** aus *n*-Hexan/Essigester und **5** aus Toluol/Dichlormethan umkristallisiert. Ausb. 210 mg **4** (0.14 mmol, 28%, bez. auf **3**) und 240 mg **5** (0.20 mmol, 26%, bez. auf **3**).

4: Schmp. > 300°C. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2085$ sch, 2066 sst, 2023 sst, 2013 sst, 2000 sch, 1993 sst, 1974 sch, 1957 sst, 1945 sst, 1934 sch, 1915 st. — 1H -NMR (200 MHz, 25°C, $CDCl_3$ Lösungsmittel und Standard): $\delta = 7.46–7.87$ (m, 20H), –28.81 (s, 2H).

$C_{48}H_{22}AsInMn_6O_{24}$ (1502.1) Ber. C 38.38 H 1.48
Gef. C 38.90 H 1.95

5: Schmp. > 300°C. — IR (KBr, ν_{CO} , cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2088$ s, 2065 st, 2005 sst, 1989 sch, 1978 sst, 1960 sst, 1940 st, 1916 m, 1998 m. — 1H -NMR (200 MHz, 25°C, $CDCl_3$ Lösungsmittel und Standard): $\delta = 7.55–7.80$ (m, 20H), –22.21 (s, 1H).

$C_{41}H_{21}AsClInMn_4O_{17}$ (1230.6) Ber. C 40.02 H 1.72
Gef. C 40.65 H 2.06

B. Röntgenstrukturanalysen von **1–5**³³⁾

$K_3[Mn_3(CO)_{10}(\mu-CO)_2]$ (**1**): $C_{12}K_3Mn_3O_{12}$ (618.2). Dunkelgrüner, nadelförmiger Kristall ($0.17 \times 0.22 \times 0.50$ mm³); monoklin $C_{2h}^2-P2_1/c$ (Nr. 14), Gitterkonstanten $a = 880.9(4)$, $b = 1412.1(4)$, $c = 1583.1(4)$ pm, $\beta = 101.27(3)^\circ$, $V = 1931.27 \times 10^6$ pm³, $Z = 4$. Empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans, 6 Reflexe, $9 < 2\theta < 45^\circ$), $\mu = 25.68$ cm^{–1}, $F(000) = 1240$, $d_x = 2.187$ Mgcm^{–3}. Syntax R3³⁴⁾, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Θ -2 Θ -Messung (h 0/12, k 0/19, l –21/21; $3 \leq 2\theta \leq 55^\circ$), im vermessenen Bereich mögliche Reflexe 5000, 2206 unabhängige mit $I \geq 2.5 \sigma(I)$, $R_{merge} = 0.021$. Strukturlösung: Patterson-, Fourier-,

Differenz-Fourier-Synthesen, anisotrope Verfeinerung aller Atome nach der Methode der kleinsten Quadrate $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2]$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o)$; $R = 0.038$, $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2} = 0.031$, shift/esd (mean/max) = 0.14/0.67, Goof = $[\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 1.58$, Restelektronendichte (min/max) = $-0.46/0.65 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Alle Rechnungen basieren auf dem Programmsystem SHELXTL-PLUS³⁵⁾, die Atomformfaktoren wurden der Literatur entnommen³⁶⁾.

$[(C_6H_5)_3P]_2[(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}]$ (2): $C_{84}H_{61}Mn_3N_2O_{12}P_4$ (1597.1). Grüner, quaderförmiger Kristall ($0.28 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}^3$); triklin $C_1^1-P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 1052.9(5)$, $b = 1381.7(14)$, $c = 1511.6(19) \text{ pm}$, $\alpha = 108.46(6)$, $\beta = 92.20(4)$, $\gamma = 95.88(6)^\circ$, $V = 2060 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$. Empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans, 9 Reflexe, $3 \leq 2\theta \leq 39^\circ$), $\mu = 5.7 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 857$, $d_x = 1.51 \text{ Mg m}^{-3}$. Messung wie bei 1 (Ω -Scans, h 0/9, k $-18/18$, l $-19/19$, $3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$), 10000 mögliche Reflexe, 4155 unabhängige [$I \geq 2.5\sigma(I)$], Strukturlösung wie bei 1, Verfeinerung analog 1 [C(13) bis C(48), Mn, N, O, P anisotrop; C(1) bis C(12), C(A), C(B), O(A) bis O(C) isotrop, H auf idealen Positionen festgehalten ($d_{C-H} = 0.95$) aber nicht verfeinert]. $R = 0.079$, $R_w = 0.072$, shift/esd (mean/max) = 0.05/0.4, Goof = 3.3, Restelektronendichte (min/max) = $-0.5/0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

3) $[(C_6H_5)_4As]_2[(\mu-H)(\mu-CO)_2Mn_3(CO)_{10}]$ (3): $C_{60}H_{41}As_2Mn_3O_{12}$ (1268.0). Schwarzer, nadelförmiger Kristall ($0.32 \times 0.28 \times 0.25 \text{ mm}^3$); monoklin $C_{2h}^2-P2_1/n$ (Nr. 14); $a = 1481.8(8)$, $b = 1032.1(7)$, $c = 1792.1(9) \text{ pm}$, $\beta = 98.84(4)^\circ$, $V = 2707.99 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$. Empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans, 5 Reflexe, $11 \leq 2\theta \leq 39^\circ$), $\mu = 19.32 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1274$, $d_x = 2.15 \text{ Mg m}^{-3}$. Messung wie bei 1 (Θ - 2Θ -Scans; h 0/17, k 0/15, l $-26/26$; $3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$), 7900 mögliche Reflexe, 2433 unabhängige [$I > 2.5\sigma(I)$], $R_{\text{merge}} = 0.040$. Strukturlösung analog 1 (As, Mn anisotrop; C, O isotrop, H auf idealen Positionen). $R = 0.087$, $R_w = 0.072$, shift/esd (max) = 0.45, Goof = 2.67, Restelektronendichte (min/max) = $-0.7/1.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

4) $[(C_6H_5)_4As][(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}](\mu_4-In)$ (4): $C_{48}H_{22}AsInMn_6O_{24}$ (1502.1). Braunroter, nadelförmiger Kristall ($0.30 \times 0.38 \times 0.61 \text{ mm}^3$), rhombisch $D_{2h}^2-P2_12_1$ (Nr. 19); $a = 1316.7(4)$, $b = 2094.5(7)$, $c = 2235.0(8) \text{ pm}$, $V = 6163.72 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$. Empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans, 6 Reflexe, $7 \leq 2\theta \leq 40^\circ$), $\mu = 21.11 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 3048$, $d_x = 1.68 \text{ Mg m}^{-3}$. Messung wie bei 1 (Ω -Scans; h 0/16, k $-25/0$, l 0/27; $7 \leq 2\theta \leq 40^\circ$), 6382 mögliche Reflexe, 2650 unabhängige [$I > 2.5\sigma(I)$], Stoe-Siemens AED II³⁷⁾. Strukturlösung analog 1 (As, In, Mn anisotrop; C, O isotrop, H auf idealen Positionen). $R = 0.060$, $R_w = 0.049$, shift/esd (mean/max) = 0.06/0.27, Goof = 2.41, Restelektronendichte (min/max) = $-0.60/0.69 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

5) $[(C_6H_5)_4As]_2[(\mu-H)Mn_3(CO)_{12}](\mu-In)\{Mn(CO)_5\}Cl$ (5): $C_{41}H_{21}AsClInMn_4O_{17}$ (1230.6). Braunroter, nadelförmiger Kristall ($0.25 \times 0.30 \times 0.50 \text{ mm}^3$), triklin $C_1^1-P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 991.4(3)$, $b = 1476.6(5)$, $c = 1673.0(7) \text{ pm}$, $\alpha = 79.18(3)$, $\beta = 87.48(3)$, $\gamma = 75.20(2)^\circ$, $V = 2325.73 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$. Empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scans, 6 Reflexe, $4.4 \leq 2\theta \leq 35^\circ$), $\mu = 23.25 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1202$, $d_x = 1.76 \text{ Mg m}^{-3}$. Messung analog 1 (Ω -Scans; h 0/14, k $-21/21$, l $-24/24$; $3 \leq 2\theta \leq 60^\circ$), 14000 mögliche Reflexe, 6415 unabhängige [$I > 2.5\sigma(I)$]. Strukturlösung analog 1 (C, As,

Cl, In, Mn, O anisotrop, H auf idealen Positionen). $R = 0.041$, $R_w = 0.035$, shift/esd (mean/max) = 0.06/0.19, Goof = 1.63, Restelektronendichte (min/max) = $-0.49/0.54 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

CAS-Registry-Nummern

1: 130934-60-0 / 2: 130953-97-8 / 3: 130934-62-2 / 4: 130934-64-4 / 5: 130934-66-6 / Mn: 7439-96-5 / In: 7440-74-6

- ¹⁾ B. F. G. Johnson, R. D. Johnston, J. Lewis, B. H. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **10** (1967) 105.
- ²⁾ A. T. T. Hsieh, M. J. Mays, *J. Organomet. Chem.* **37** (1972) 9.
- ³⁾ A. T. T. Hsieh, M. J. Mays, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 516.
- ⁴⁾ A. T. T. Hsieh, M. J. Mays, *J. Organomet. Chem.* **22** (1970) 29.
- ⁵⁾ H. J. Haupt, F. Neumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394** (1972) 67.
- ⁶⁾ H. J. Haupt, F. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **74** (1974) 185.
- ⁷⁾ H. Preut, H. J. Haupt, *Acta Cryst., Sect. B*, **35** (1979) 2191.
- ⁸⁾ H. Preut, H. J. Haupt, *Chem. Ber.* **108** (1975) 1447.
- ⁹⁾ H. J. Haupt, F. Neumann, H. Preut, *J. Organomet. Chem.* **99** (1975) 439.
- ¹⁰⁾ H. Preut, H. J. Haupt, *Acta Cryst., Sect. B*, **35** (1979) 1205.
- ¹¹⁾ A. T. T. Hsieh, M. J. Mays, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7** (1971) 223.
- ¹²⁾ C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1351.
- ¹³⁾ F. A. Cotton, J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4155.
- ¹⁴⁾ H. Preut, H.-J. Haupt, *Chem. Ber.* **107** (1974) 2860.
- ¹⁵⁾ C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3960.
- ¹⁶⁾ C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3969.
- ¹⁷⁾ C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3977.
- ¹⁸⁾ F. A. Cotton, D. L. Hunter, *Inorg. Chim. Acta* **11** (1974) L9-10.
- ¹⁹⁾ G. Ciani, G. D'Alfonso, M. Freni, P. Romiti, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* **157** (1978) 199.
- ²⁰⁾ M. R. Churchill, P. H. Bird, H. D. Kaesz, R. Bau, B. Fontal, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 7135.
- ²¹⁾ B. T. Huie, S. W. Kirtley, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) 45.
- ²²⁾ H. D. Kaesz, B. Fontal, R. Bau, S. W. Kirtley, M. R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 1021.
- ²³⁾ H. D. Kaesz, *J. Organomet. Chem.* **200** (1980) 145.
- ²⁴⁾ F. A. Cotton, *Progr. Inorg. Chem.* **21** (1976) 1.
- ²⁵⁾ H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **72** (1972) 275.
- ²⁶⁾ W. Hieber, H. Duchatsch, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2933.
- ²⁷⁾ B. L. Booth, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 157.
- ²⁸⁾ E. O. Fischer, R. Aumann, *J. Organomet. Chem.* **8** (1967) P.1.
- ²⁹⁾ N. Filtcroft, J. M. Leach, F. J. Hopton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32** (1970) 137.
- ³⁰⁾ H.-J. Haupt, W. Wolfes, H. Preut, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 2920.
- ³¹⁾ M. Schollenberger, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, 1989.
- ³²⁾ Synthese von $[(\mu-H)_3Mn_3(CO)_{12}]$ über $K_3[Mn_3(\mu-CO)_2(CO)_{10}]$ als Zwischenprodukt: H. Brunner, W. A. Herrmann, *Anorganisch-Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene, Metallorganische Chemie*, S. 85ff., Fachbereich Pharmazie, Universität Regensburg 1979.
- ³³⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54648, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁴⁾ Nicolet P3/V Data Collection System, Release 3.42, Nicolet Instrument Corporation, USA, 1988.
- ³⁵⁾ SHELXTL-PLUS, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA, 1989.
- ³⁶⁾ *International Tables for X-ray Crystallography*, Bd. IV, The Kynoch Press, Birmingham 1974.
- ³⁷⁾ DIF 4, Version 6.1, Meßprogramm für Siemens-Stoe-Diffraktometer AED II, Darmstadt 1984.

[249/90]