

Chem. Ber. 117, 95–106 (1984)

Metallcarbonyl-Synthesen, XV^{1,2)}

Heterodinucleare Organometall-Komplexe mit Wasserstoff-Brücken

Wolfgang A. Herrmann^{*a}, Helmut Biersack^a, Barbara Balbach^b
und Manfred L. Ziegler^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^a,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50, und

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg^b,
Im Neuenheimer Feld, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 15. März 1983

Photolyse der Hydridoniob- und Hydridotantal-Komplexe **1a** bzw. **1b** in Gegenwart von Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan (**3**) führt unter H₂-Eliminierung und Carbonyl-Übertragung auf die Niob- und Tantal-Komplexe zu den neuartigen, extrem luftempfindlichen Heterozweikern-Organometallkomplexen **4a** bzw. **4b**, in denen unterschiedliche Metallzentren über gewinkelte Hydrid-Brücken verknüpft sind (Röntgenstrukturanalyse). Der große Mangan-Niob-Abstand in **4a** (333.0(2) pm) ist auf den bindungsaufweitenden Effekt des metallverbrückenden Hydrid-Liganden zurückzuführen. Die ausgeprägte Bildungstendenz von Verbindungen des Strukturtyps **4** erweist sich auch bei der Entstehung von **4a** aus **1a** und dem Diphenylcarben-Komplex (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂[C(C₆H₅)₂] (**2**). Der Zweikernkomplex **4a** bildet sich in einer Dunkelreaktion aus den unmittelbaren Vorläufer-Spezies (η^5 -C₅H₅)₂Nb(CO)H und (η^5 -C₅H₅)-Mn(CO)₂S (S = Solvens, z. B. THF), die ihrerseits der gemeinsamen Photolyse von **1a** und **3** entstammen.

Syntheses of Metal Carbonyls, XV^{1,2)}

Heterodinuclear Organometallic Complexes Having Hydrido Bridges

Photolysis of the hydridoniobium and hydridotantalum complexes **1a** and **1b**, resp., in the presence of tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)manganese (**3**) leads to hydrogen elimination and carbonyl transfer to the niobium and tantalum complexes with formation of the novel, extremely air-sensitive heterodinuclear organometallic complexes **4a** and **4b**, respectively. In these complexes different metal centers are connected *via* hydrido bridges (single crystal X-Ray diffraction study). The large manganese-to-niobium distance of the derivative **4a** amounting to 333.0(2) pm is due to the bond-lengthening effect of the metal-bridging hydrido ligand. The pronounced tendency of forming type **4**-compounds is also emphasized by the formation of **4a** from **1a** and the diphenylcarbene complex (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂[C(C₆H₅)₂] (**2**). The dinuclear complex **4a** is formed in a dark-reaction from the immediate precursor species (η^5 -C₅H₅)₂Nb(CO)H and (η^5 -C₅H₅)-Mn(CO)₂S (S = solvent, e.g., THF) that in turn are generated by preceding photolysis of **1a** and **3**, respectively.

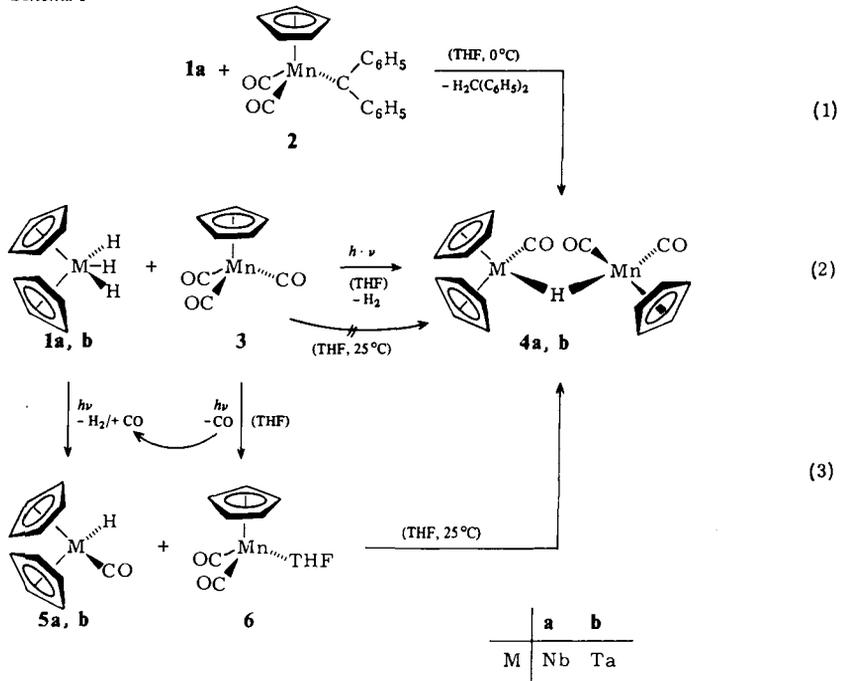
In der vorangehenden Arbeit¹⁾ wurde anhand der Reaktivität des nucleophilen Hydridoniob-Komplexes (η^5 -C₅H₅)₂NbH₃ (**1a**) gegenüber den photolabilen Carbonyl-

Komplexen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) ein neues Syntheseprinzip zum gezielten Aufbau von Wasserstoffbrücken in metallorganischen Homo- und Heterozweikern-Komplexen beschrieben. Anknüpfend an diese Befunde sollte die Verallgemeinerungsfähigkeit dieser Methode ausgelotet werden. Während wir hier zunächst exemplarisch das Reaktionsverhalten der Niob-Verbindung **1a** jenem des Tantal-Homologen **1b** gegenüberstellen, berichten wir in einer nachfolgenden Publikation³⁾ über die lichtinduzierten Reaktionen von **1a** mit Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram als den Schulbeispielen der unsubstituierten Metallcarbonyle.

Präparative Ergebnisse

Der Trihydridoniob-Komplex **1a** reagiert mit Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan (Cymantren; **3**) bei photochemischer Reaktionsführung in Tetrahydrofuran oder aromatischen Solventien (Benzol, Toluol) unter H_2 -Eliminierung. Gemäß der idealisierten Gleichung (2) bildet sich hierbei die säulenchromatographisch von Neben- und Zersetzungsprodukten abtrennbare und durch Tieftemperatur-Kristallisation als braunschwarze Kristalle gewinnbare Zweikern-Verbindung **4a**, die sowohl kristallin als auch gelöst extrem luftempfindlich ist. Während sie rasche thermische Belastung bis ca. 147°C kurzfristig übersteht, zersetzt sie sich bei der Lagerung selbst unter Schutzgas (N_2) in der Kühltruhe (-35°C) in Wochenfrist. Die Bruttozusammensetzung des neuen μ -Hydrido-Komplexes **4a** ist durch Elementaranalyse sowie massenspektroskopisch gesichert; sowohl in den EI- als auch in den FD-Massenspektren treten intensive Mole-

Schema 1



külpeaks bei $m/e = 428$ auf. Durch die Infrarot-Spektren sind sämtliche Carbonyl-Gruppen als terminale Liganden ausgewiesen (Tab. 1), was wegen des durch die Wasserstoff-Brücke erfahrungsgemäß stark aufgeweiteten Metall-Metall-Abstandes^{1,4)} zu erwarten war. Mit der Konstitutionsformel im Einklang weist das ¹H-NMR-Spektrum von **4a** neben drei gleichintensiven Cyclopentadienyl-Signalen eine extrem hochfeldverschobene Resonanz auf, die aufgrund ihrer Lage und Intensität nur einem (verbrückenden) Hydrido-Liganden zugeordnet werden kann (Tab. 1).

Das Tantal-Derivat **1b** bildet bei der Reaktion mit **3** analog zur homologen Niob-Verbindung den Mangan-Tantal-Komplex **4b**. Letzterer ist in Lösung thermisch noch erheblich labiler als das röntgenstrukturanalytisch charakterisierte Derivat **4a**, und so ist teilweise Zersetzung während der chromatographischen Reinigung dieses Produkts nicht vermeidbar; hierbei bildet sich als Zersetzungsprodukt der einkernige Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂Ta(CO)H⁵⁾. Lösungen von **4b** in Methylenchlorid und Aceton sind zudem extrem luftempfindlich. Trotz ihrer Instabilität konnte diese Komplexverbindung durch Elementaranalyse sowie anhand der IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren charakterisiert (Tab. 1) und als weiteres Beispiel des für **4a** ermittelten Strukturtyps erkannt werden.

Tab. 1. ¹H-NMR-Spektren sowie Auszug aus den IR-Spektren der neuen μ -Hydrido-Komplexe **4a, b**

	IR-Daten (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (90 MHz, 27°C; δ -Werte, int. TMS)
4a	[KBr]: 3110 s, 2015 s; 1925 st-sst, 1890 m, 1882 m (Sch), 1817 st-sst (vCO); 1432 s, 1416 s, 1366 s, 1107 s, 1065 s, 1018 s, 995 s, 846 s, 848 s, 818 m, 796 m, 655 s-m, 606 m, 590 s-m, 579 s-m, 476 s-m [CH ₂ Cl ₂]: 2015 m, 1948 st, 1895 m-st, 1827 st (vCO)	[D ₅]Pyridin: MnC ₅ H ₅ 4.97 [s, 5H] NbC ₅ H ₅ 5.81 [„s“, 10H] MnHNb - 30.2 [br, 1H] [D ₆]Aceton: MnC ₅ H ₅ 4.30 [s, 5H] NbC ₅ H ₅ 5.28 [„s“, 10H] MnHNb - 26.1 [br, 1H]
4b^{a)}	[KBr]: 3174 s, 2074 s; 1915 st-sst, 1888 s-m (Sch), 1829 st-sst (vCO); 1428 s, 1417 s, 1367 s, 1108 s, 1066 s, 1017 s, 994 s, 895 s, 850 s, 824 m, 799 m, 656 s, 607 s-m, 583 s-m [CH ₂ Cl ₂]: 2015 m, 1937 st, 1898 m (Sch), 1828 st (vCO)	[D ₅]Pyridin: MnC ₅ H ₅ 5.10 [s, 5H] TaC ₅ H ₅ 5.99, 6.02 [2 x s, 10H] MnHTa - 29.3 [br, 1H]

^{a)} Auszug aus dem Massenspektrum von **4b** (Varian MAT CH5; 70 eV, 0.3 mA; $T_0 = 140^\circ\text{C}$, $T_E = 70^\circ\text{C}$): $m/e = 516$, [(C₅H₅)₃TaMn(CO)₃H]⁺, rel. Int. 11%; 460 [(C₅H₅)₃TaMn(CO)H]⁺, 10; 432, [(C₅H₅)₃TaMnH]⁺, 31; 366, [(C₅H₅)₂TaMn]⁺, 2; 340, [(C₅H₅)₂Ta(CO)H]⁺, 13; 312, [(C₅H₅)₂TaH]⁺, 100; 311, [(C₅H₅)₂Ta]⁺, 45%.

In geringen Ausbeuten bildet sich der Heterozweikern-Komplex **4a** nach Gl. (1) auch durch Umsetzung des (Diphenylcarben)mangan-Komplexes **2** mit dem Metallhydrid **1a**, dessen stark hydridischer Charakter mit der bereits bei 0°C zügig erfolgenden reduktiven Abspaltung des Carben-Liganden ausgeprägt zur Geltung kommt. Die reduktive Eliminierung von Carben-Liganden mithilfe von Hydriden der Hauptgruppenelemente (z.B. Red-Al[®], LiAlH₄, Et₂AlH) ist bekannt⁶⁻⁸⁾; Übergangsmetall-Hydride wurden für diesen Zweck unseres Wissens bisher nicht eingesetzt. Bezüglich des Carben-Komplexes **2** sind die Ausbeuten an Diphenylmethan quantitativ (vgl. Exp.

Teil). Mit seinem Auftreten unter den Produkten dieser Reaktion beweist der μ -Hyrido-Zweikernkomplex **4a** eine hohe Bildungstendenz, zumal die stöchiometrischen Voraussetzungen für Gl. (1) seitens der Edukte **1a** und **2** nicht gegeben sind. Die fehlende Carbonyl-Gruppe muß deshalb aus der teilweisen Zersetzung des Carben-Komplexes **2** bezogen werden, was die verhältnismäßig geringen Ausbeuten von **4a** erklärt.

Zur Bildungsweise der Hydrid-Brücken

Die in Schema 1 nachvollzogene Photoreaktion der Hydridoniob- und Hydridotantal-Komplexe **1a, b** mit dem Carbonyl-Komplex **3** weist die folgenden, bei der Formulierung des Bildungsmechanismus in Betracht zu ziehenden Merkmale auf:

- Die Reaktionen verlaufen unter Wasserstoff-Entwicklung.
- Es erfolgt eine CO-Übertragung von der Mangan- auf die Niob- bzw. Tantal-Komponente.
- Den Zusammenhalt der beiden Metallfragmente in den Produkten **4a, b** gewährleistet eine Hydrido-Brücke (vgl. Kristallstrukturbestimmung).

Diese Beobachtungen legen wie bei der Bildung analoger Komplexe¹⁾ einen zweistufigen, durch unabhängige Parallelexperimente verifizierten Reaktionsmechanismus nahe, der die folgenden Einzelschritte umfaßt (Schema 1): 1. Die Trihydrido-Komplexe **1a, b** sind photolabil und verlieren bei der Bestrahlung ebenso wie die analogen Dihydrido-Derivate $(\eta^5-C_5H_5)_2MH_2$ (M = Mo, W) Wasserstoff^{9,10)}; dabei treten die hochreaktiven Intermediärspezies $(\eta^5-C_5H_5)_2MH$ (M = Nb, Ta) bzw. $(\eta^5-C_5H_5)_2M$ (M = Mo, W) auf. **1a, b** sind durch Photolyse in Gegenwart von Kohlenmonoxid in präparativ befriedigender Weise in die Carbonylhydrido-Derivate **5a, b** überführbar¹¹⁾. – 2. Andererseits unterliegt **3** einer lichtinduzierten CO-Eliminierung und ergibt in Gegenwart koordinationsfähiger Lösungsmittel das solvensstabilisierte Komplexfragment $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2$ ^{12,13)}. So sollte auch in der vorliegenden Reaktion gemäß Schema 1 zunächst der THF-Komplex **6** entstehen, der bekanntermaßen Derivate des Typs $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2L$ liefert^{12–14)}. – 3. Die Einkernkomplexe **5a, b** und **6** verkörpern für sich getrennt die beiden Strukturelemente der zweikernigen Hydridbrücken-Komplexe **4a, b**. Beide Komponenten reagieren bereits unter *Ausschluß von Licht* (!) bei ansonsten gleichbleibender Reaktionsführung (Gl. (3), Schema 1) im Sinne einer Substitution des Ether-Liganden von **6**¹³⁾ durch den konstitutionell intakten Hydrido-Komplex **5a, b**. Dagegen reagieren die Edukte **1a, b** und **3** unter Lichtausschluß nicht (Schema 1). Diese Befunde sind als präparative Stütze für die Anschauung zu werten, daß im Strukturtypus von **4** die Metallcarbonyl-Fragmente als 16-Elektronen-Spezies durch die bilanzmäßig als Donator-Liganden fungierenden 18-Elektronen-Systeme **5a, b** stabilisiert werden. Der so zustandekommende Strukturtyp konnte bisher mit folgenden Metallcarbonyl-Fragmenten L_xM realisiert werden: $(\eta^5-C_5H_5)V(CO)_3$ ^{1,15)}, $(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)_3$ ^{1,15)}, $(\eta^5-C_5H_5)Nb(CO)^+$ ¹⁶⁾, $M(CO)_5$ [M = Cr, Mo, W]³⁾, $Mn_2(CO)_9$ ¹⁷⁾, $Fe(CO)_4$ ¹⁸⁾, $Ni(CO)_3$ ¹⁹⁾. Diese Verbindungen besitzen wie **4a** die Konstitution $L_xM-H-Nb(CO)(\eta^5-C_5H_5)_2$ und wurden meist analog Gl. (2) synthetisiert. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion ist somit hinreichend nachgewiesen. Die thermischen Reaktionen von **1a** mit elektrophilen Metallcarbonylen (z. B. $Fe(CO)_5$ ^{18,20,21)}) sind in einem neueren Übersichtsartikel besprochen²²⁾.

Kristallstrukturbestimmung*)

Zur zweifelsfreien Absicherung der Struktur und aus Vergleichsgründen mit anderen Derivaten dieses Verbindungstyps wurde der gut kristallisierende Mangan-Niob-

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50410, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Komplex **4a** trotz seiner großen Luftempfindlichkeit einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse unterzogen (Tab. 2, 3 und exp. Teil). Abb. 1 bringt zum Ausdruck, daß das Molekül strukturchemisch aus $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ - und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragmenten aufgebaut ist, deren Verknüpfung durch eine gewinkelte Wasserstoffbrücke erfolgt (Knickwinkel Nb,H(1),Mn 141(5)°; Tab. 3). Es erscheint abermals sinnvoll, das Ensemble $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})\text{H}$ als Liganden des ihm gegenüberstehenden koordinativ ungesättigten Komplexfragments aufzufassen, wobei der Wasserstoffbrücke die Gerüstposition L im tetraedrischen Koordinationspolyeder der Baugruppe $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}$ zuzuordnen ist. Die in Tab. 4 aufgelisteten Bindungswinkel weisen die weitgehende strukturchemische Invarianz der pseudotetraedrischen Geometrie trotz breitester Variation der Ligandensysteme L nach^{23–28}. Andererseits sprechen die Mn–CO- sowie C–O-Abstände sehr empfindlich auf das relative π -Akzeptor/ σ -Donor-Vermögen der Liganden L an; diese Strukturparameter weisen die Hydridoniob-Baugruppe in die Reihe der wirkungsvollen σ -Donator-Systeme ein, zu denen auch der kürzlich strukturchemisch aufgeklärte Acetonazin-Ligand $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ zählt²⁷. Das ausgeprägte Donor-Vermögen der Hydridoniob-Komponente schlägt sich auf die Molekülstruktur nieder. Die letztgenannten Effekte sollten zwar nicht überbewertet werden, sind aber mit der infrarotspektroskopischen Abschätzung des π -Akzeptor/ σ -Donator-Verhältnisses der genannten Liganden im Einklang.

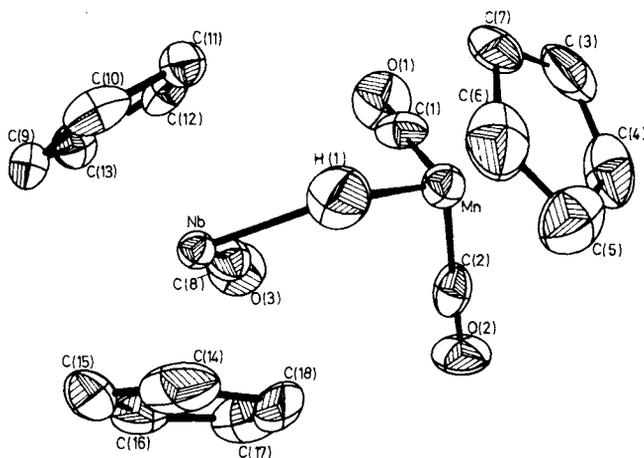


Abb. 1. Molekülstruktur des μ -Hydrido-Komplexes **4a** (ORTEP-Darstellung). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Wahrscheinlichkeit

Die Wasserstoff-Brücke ist unsymmetrisch angeordnet. Der um 42 pm kürzere Mangan-Wasserstoff-Abstand (156(8) pm; Tab. 3) erscheint zwar wegen des im Vergleich zu Niob entsprechend kleineren Atomradius von Mangan zunächst nicht überraschend²⁹, zumal der Mn–H-Abstand im einkernigen Komplex $(\text{CO})_5\text{MnH}$ 160 pm beträgt³⁰. Andererseits sind Nb–H-Bindungen in der Regel deutlich kürzer als im vorliegenden Beispiel; die Verbindungen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{NbH}_3$ (Nb–H 169 pm³¹) und $[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{NbH}_2]$ (Nb–H 170 pm³²) verdeutlichen diese Aussage. Wenngleich vor

der Überbewertung solcher Beobachtungen wegen der verhältnismäßig großen Unsicherheit bei der röntgenographischen Ermittlung von Metall-Wasserstoff-Abständen gewarnt werden muß, ist die tendenzmäßig unbestreitbare Verlängerung der Nb-H-Bindung mit dem Modell einer σ -Donator-Stabilisierung des Mangan-Zentrums konsistent⁴⁾.

Tab. 2. Lageparameter (in Bruchteilen der Zellkonstanten; Nb, Mn $\times 10^5$, C, O, H $\times 10^4$) und thermische Schwingungsparameter des μ -Hydrido-Zweikernkomplexes **4a**^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Nb	30341 (9)	25443 (7)	34874 (6)	288 (4)	329 (4)	278 (3)	20 (6)	21 (3)	20 (6)
Mn	55619 (15)	38745 (10)	24091 (11)	296 (8)	327 (8)	391 (8)	19 (7)	61 (7)	7 (7)
C (1)	4363 (10)	3891 (6)	1343 (6)	487 (60)	349 (55)	349 (51)	41 (47)	58 (46)	93 (52)
O (1)	3640 (8)	3921 (5)	0527 (5)	724 (50)	775 (52)	530 (42)	51 (43)	-35 (39)	21 (48)
C (2)	6340 (11)	2829 (7)	2099 (8)	345 (59)	574 (70)	363 (57)	-05 (49)	100 (47)	-45 (52)
O (2)	6919 (8)	2130 (5)	1840 (6)	667 (54)	390 (39)	714 (56)	-32 (36)	109 (45)	180 (42)
C (3)	6349 (13)	5243 (7)	2165 (9)	807 (90)	326 (64)	802 (90)	106 (62)	-74 (72)	-275 (65)
C (4)	7532 (13)	4641 (7)	2474 (9)	604 (72)	601 (75)	817 (79)	-250 (75)	421 (65)	-181 (74)
C (5)	7407 (13)	4351 (8)	3486 (10)	551 (77)	712 (87)	682 (83)	-214 (77)	-168 (73)	-39 (73)
C (6)	6149 (13)	4741 (8)	3810 (10)	667 (88)	607 (84)	753 (91)	-337 (73)	213 (74)	-178 (73)
C (7)	5460 (12)	5303 (7)	3033 (11)	508 (78)	165 (58)	1227 (114)	-153 (68)	-38 (82)	-95 (57)
C (8)	2941 (11)	2012 (6)	2008 (8)	437 (61)	334 (58)	515 (64)	-17 (51)	-24 (53)	-49 (51)
O (3)	2795 (8)	1642 (5)	1199 (6)	832 (58)	602 (51)	607 (48)	-213 (43)	41 (46)	-28 (45)
C (9)	0698 (10)	2809 (6)	4082 (7)	352 (55)	438 (69)	610 (63)	155 (52)	216 (51)	70 (48)
C (10)	1536 (10)	3638 (7)	4365 (8)	411 (61)	467 (66)	451 (62)	-105 (53)	-65 (50)	196 (54)
C (11)	1849 (9)	4085 (6)	3441 (7)	289 (51)	292 (57)	565 (64)	10 (49)	-12 (48)	-41 (47)
C (12)	1272 (9)	3541 (7)	2620 (7)	290 (54)	553 (68)	437 (61)	-8 (52)	25 (45)	123 (52)
C (13)	0502 (9)	2765 (6)	2984 (6)	252 (47)	338 (62)	449 (52)	-54 (43)	-30 (45)	-87 (41)
C (14)	4261 (13)	2043 (9)	5125 (8)	811 (89)	851 (91)	286 (59)	194 (59)	1 (60)	418 (75)
C (15)	3119 (13)	1429 (8)	4845 (8)	592 (80)	776 (95)	600 (77)	391 (69)	250 (69)	175 (71)
C (16)	3434 (12)	0952 (7)	3926 (8)	641 (76)	438 (69)	701 (76)	109 (63)	111 (65)	170 (65)
C (17)	4771 (12)	1273 (7)	3655 (8)	710 (82)	642 (81)	487 (70)	68 (63)	91 (63)	258 (71)
C (18)	5299 (11)	1940 (9)	4385 (8)	257 (60)	1114 (102)	684 (78)	573 (74)	-119 (55)	39 (67)

Atom	x/a	y/a	z/c	U	Atom	x/a	y/b	z/c	U
H (1)	4502 (91)	3539 (56)	3286 (61)	700	H (11)	2374	4666	3396	189 (198)
H (3)	6171	5551	1498	900 (353)	H (12)	1376	3673	1895	465 (256)
H (4)	8312	4464	2055	271 (210)	H (13)	-0051	2300	2571	30 (175)
H (5)	8086	3950	3894	470 (263)	H (14)	4325	2463	5714	1392 (409)
H (6)	5795	4637	4486	881 (347)	H (15)	2251	1342	5212	359 (230)
H (7)	4573	5663	3067	1625 (465)	H (16)	2829	0486	3558	445 (266)
H (9)	0351	2363	4566	398 (233)	H (17)	5266	1072	3061	534 (273)
H (10)	1824	3852	5064	633 (287)	H (18)	6216	2276	4395	592 (279)

^{a)} Die anisotropen Temperaturfaktoren sind definiert als $T = \exp\{4(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)\}$.

Wie in den bisher beschriebenen Derivaten bilden auch im vorliegenden Fall die beiden Metallatome, die Niob-Carbonyl-Baugruppe sowie die Wasserstoff-Brücke eine Ebene, welche annähernd eine Spiegelebene des gesamten Moleküls repräsentiert. Im Einklang mit heutigen Anschauungen über metallverbrückende Hydrido-Funktionen dürfte die Nb-H-Mn-Einheit am treffendsten als Dreizentren-Bindung zu charakterisieren sein. Der für eine unverbrückte Niob-Mangan-Bindung trotz der erheblichen Unsicherheiten bei der Zuweisung kovalenter Metallradien zu erwartende Abstand von ca. 304 pm^{29b)} wird in Verbindung **4a** um 29 pm überschritten (Tab. 3). Diese Beobachtung spricht allerdings nicht gegen das Vorliegen einer bindenden Metall-Metall-Wechselwirkung, sondern geht mit der Interpretation des Brückengerüsts als Dreizentren-System konform; der bindungsaufweitende Effekt von Hydrid-Brücken ist in der metallorganischen Literatur im übrigen wohldokumentiert⁴⁾. Dieses Modell wird auch den elektronischen Gegebenheiten sehr gut gerecht. Nach dem üblichen Formalismus zur Erstellung der Elektronenbilanz kommen dem Nb-Fragment 17 Elektronen zu,

Tab. 3. Ausgewählte Strukturdaten des μ -Hyrido-Komplexes **4a**

Bindungslängen [pm] ^{a)}			
Mn-Nb	333.0 (2)	Nb-C (9)	234.8 (9)
		Nb-C (10)	241.0 (10)
Mn-H (1)	156 (8)	Nb-C (11)	244.2 (9)
Nb-H (1)	198 (8)	Nb-C (12)	234.5 (9)
Mn-C (1)	172.9 (8)	Nb-C (13)	235.6 (8)
Mn-C (2)	173.2 (10)	Nb-C (14)	239.5 (10)
Nb-C (8)	203.5 (10)	Nb-C (15)	235.1 (11)
		Nb-C (16)	235.6 (11)
Mn-C (3)	212.3 (10)	Nb-C (17)	240.0 (11)
Mn-C (4)	209.6 (12)	Nb-C (18)	242.6 (10)
Mn-C (5)	214.1 (12)		
Mn-C (6)	214.4 (12)		
Mn-C (7)	216.3 (11)		
C (1)-O (1)	118.5 (10)		
C (2)-O (2)	118.6 (12)		
C (8)-O (3)	115.8 (12)		
Bindungswinkel [grad]			
Nb-H (1)-Mn	141 (5)	C (3)-C (4)-C (5)	109.0 (11)
		C (4)-C (5)-C (6)	107.7 (11)
C (1)-Mn-H (1)	101 (3)	C (5)-C (6)-C (7)	110.8 (12)
C (2)-Mn-H (1)	102 (3)	C (6)-C (7)-C (3)	105.8 (10)
C (8)-Nb-H (1)	97 (2)	C (7)-C (3)-C (4)	106.7 (10)
		C (9)-C (10)-C (11)	107.8 (8)
Mn-C (1)-O (1)	174.5 (8)	C (10)-C (11)-C (12)	107.4 (8)
Mn-C (2)-O (2)	177.6 (9)	C (11)-C (12)-C (13)	110.9 (8)
		C (12)-C (13)-C (9)	105.8 (7)
Nb-C (8)-O (3)	173.3 (8)	C (13)-C (9)-C (10)	107.9 (8)

a) Die CC-Abstände innerhalb der C_5H_5 -Liganden variieren zwischen 136.8 und 143.3 pm.

während das Mn-System nur 16 Valenzelektronen aufweist, wenn der Hyrido-Ligand unberücksichtigt bleibt. In Analogie zur Chemie der Borhydride wäre dann das Fragment $Cp_2Nb(CO)H$ als selbständige Struktureinheit mit 18 Elektronen anzusehen, und könnte im Sinne einer Säure/Base-Reaktion dem Mangan-Atom gegenüber als Zweielektronendonator wirken. Mit der Größe des Winkels M-H-M in direktem Zusammenhang steht die Länge der M-M-Bindung. Dasselbe Bindungsmodell ist auf Komplexaddukte wie $(\eta^5-C_5H_5)_2(CO)Nb-H-Zn(BH_4)_2$ anzuwenden³³⁾.

In Übereinstimmung mit dieser Bindungsbeschreibung stellt die Mangan-Wasserstoff-Bindung eine „Sollbruchstelle“ dieser Moleküle dar: **4a** und **b** zerfallen im festen Zustand, insbesondere aber in Lösung, unter Bildung der Einkern-Komplexe $(\eta^5-C_5H_5)_2M'(CO)H$ ($M' = Nb$ bzw. Ta) und unlöslicher, nicht identifizierbarer mangan-

haltiger Zersetzungsprodukte. Das gleiche Verhalten zeigen sämtliche von uns untersuchten Derivate des Typs $L_xM - H - M'(CO)(\eta^5-C_5H_5)_2$ [$M' = Nb, Ta$]^{1,3)}.

Tab. 4. Strukturvergleich typischer Verbindungen des Typs $(\eta^5-C_5H_5)_2Mn(CO)_2L^a)$

L	$d(Mn-L)$	Winkel (OC, Mn, CO)	Winkel (L, Mn, CO)	$d(C-O)$	$d(Mn-CO)$	Lit.
$(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(CO)H^b)$	156(8)	91.5(4)	101(3) 102(3)	118.5(10) 118.6(12)	172.9(8) 173.2(10)	diese Arbeit
CO	179.7	91 91	94	112.9 114.2 113.1	176 178 180	23)
$C(C_6H_5)_2$	188.5(2)	90.80(9)	90.85(9) 94.04(9)	114.8(3) 114.8(3)	179.3(2) 178.3(2)	24)
$C(C_6H_5)F$	183.0(5)	90.8(3)	90.0(3) 93.7(3)	113.6(7) 114.8(7)	179.5(6) 178.4(6)	25)
$N_2 = C(CO_2CH_3)_2$	179.6(5)	90.3(3)	93.4(4) 96.1(3)	115.1(7) 114.5(10)	180.8(6) 178.5(8)	26)
$(CH_3)_2C=N-N=C(CH_3)_2$	206.3(3)	90.1(1)	93.9(1) 97.5(1)	116.5(5) 116.9(4)	177.1(4) 176.8(4)	27)
$(\eta^5-C_5H_5)_2Mn(CO)_2(N_2)$	187.5(5)	90.5(3)	95.9(3) 90.5(3)	115.2(9) 115.6(9)	178.1(7) 177.8(7)	28)

^{a)} Bindungslängen in pm, Winkel in grad. Alle Liganden weisen die η^1 -Koordination auf. – ^{b)} Als Ligand wird das die beiden Metallatome verbrückende H-Atom betrachtet.

Kaum beeinflusst durch die Koordination an das $(\eta^5-C_5H_5)_2Mn(CO)_2$ -Fragment wird die Geometrie des als selbständiges Molekül existierenden Strukturbausteins $(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(CO)H$ ³⁴⁾. Neben dem mittleren $C(Cp) - Nb$ -Abstand (238.3 pm), den Bindungslängen der streng linearen Atomsequenz $Nb - C - O$ (203.5 bzw. 115.8 pm; Tab. 3) sowie des Interplanarwinkels der C_5H_5 -Liganden (42.3°) bleibt auch die im freien Molekül gefundene verzerrt tetraedrische Ligandenanordnung um das Niobatom erhalten, wenn man den Komplex **4a** dem Molekültyp Cp_2NbX_2 zuschlägt ($X = CO$ bzw. $CpMn(CO)_2H$) und damit die Mangan-Niob-Wechselwirkung formal vernachlässigt. Andererseits fügt sich die Molekülgeometrie von **4a** auch den geometrischen Ansprüchen eines Cp_2NbX_3 -Systems mit seiner planaren NbX_3 -Baugruppe; die letztgenannte Bedingung ist im vorliegenden Molekül **4a** erfüllt, wenn den Atomen H(1), C(8) und Mn die Positionen der Liganden X zugewiesen werden. Der Prototyp dieser Verbindungsklasse ist der Trihydridoniob-Komplex $(\eta^5-C_5H_5)_2NbH_3$ ^{5,31)}.

Schlußfolgerung

Unter Berücksichtigung früherer Ergebnisse^{1,15,18)} ist das basische Übergangsmetallhydrid $(\eta^5-C_5H_5)_2Nb(CO)H$ als Komplexligand zu klassifizieren, der sich in homo- und heterodinuclearen Zweikernkomplexen am Aufbau von Hydrido-Brücken beteiligt und das ihm gegenüberstehende 16e-Komplexfragment im Sinne einer Dreizentren-Zweielektronenbindung stabilisiert. Das für die Darstellung solcher Hydrido-Komplexe wiederholt eingesetzte Syntheseverfahren ist auch auf binäre Metallcarbonyle anwendbar^{3,17)}.

Für großzügige und fortwährende Unterstützung unserer Arbeiten durch Sach- und Personal-mittel danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Degussa Aktiengesellschaft*, der *Hoechst Aktiengesellschaft* und der *Merck-Stiftung*.

Experimenteller Teil

Allgemeine Arbeitstechnik wie in Lit.¹⁾ Die Edukte **1a**³⁵⁾, **1b**³⁶⁾, **2**³⁵⁾ und **3**³⁵⁾ wurden nach der Literatur dargestellt. Photochemische Reaktionen: 150-Watt-Quecksilberhochdruckbrenner (TQ 150/Z1, Fa. Original Quarzlampen-Gesellschaft mbH, Hanau. – Säulenchromatographische Aufarbeitung: N₂-gesättigtes Kieselgel 60 (Fa. Merck, Darmstadt; Art.-Nr. 7734).

1. *Carbonylbis*(η^5 -cyclopentadienyl)[*dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*mangan*]- μ -hydrido-niob (**4a**): In einer wassergekühlten Tauchlampenapparatur wird eine magnetisch gerührte Lösung von 1.50 g (7.4 mmol) **3** in 230 ml Benzol mit 1.50 g (6.6 mmol) **1a** versetzt. Die klare, gelbbraune Lösung wird 4 h bestrahlt, wobei sie unter Gasentwicklung (120 ml) einen rotbraunen Farbton annimmt. Beim Einengen im Wasserstrahlvak. erhält man ein teilweise noch öliges Produkt, das an einer wassergekühlten Säule (Kieselgel 60, Akt. II – III; Säule 70 × 1.4 cm) chromatographiert wird. Mit *n*-Pentan eluiert man in einer gelben Zone nicht umgesetztes **3**. Eine rote Zone fängt mit Benzol bereits langsam zu wandern an, setzt sich allerdings nicht immer mit anschließend verwendetem Benzol/Diethylether (2:1) deutlich ab. Es erwies sich als vorteilhaft, nach der Abtrennung von **3** die rote Zone schnell mit Aceton zu eluieren, die dann im Wasserstrahlvak. zur Trockne eingengt und aus Diethylether/Methylenchlorid oder Aceton/Methylenchlorid umkristallisiert wird. Hinsichtlich der Ausbeuten ist die Synthese des neuen Komplexes in Benzol bei Raumtemp. (29%, bez. auf eingesetztes **1a**) der Reaktionsführung in Tetrahydrofuran (21%) bzw. in Toluol (24%) überlegen. – **3a** bildet braunschwarze Rhomboeder aus Diethylether/Methylenchlorid oder metallisch blau glänzende Quader aus Aceton/Methylenchlorid, die selbst bei –35°C unter Schutzgas langsam verwittern. Die Verbindung ist unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, kaum löslich in Diethylether, gut dagegen in Methylenchlorid und Aceton. Zers. ab 147°C unter teilweisem Schmelzen und Gasentwicklung.

C₁₈H₁₆MnNbO₃ (428.2) Ber. C 50.49 H 3.77 Mn 12.83 Gef. C 50.24 H 3.72 Mn 12.39
Molmasse 428 (FD-MS; Aceton-Lösung)

2. *Carbonylbis*(η^5 -cyclopentadienyl)[*dicarbonyl*(η^5 -cyclopentadienyl)*mangan*]- μ -hydrido-tantal (**4b**): In einer auf –30°C abgekühlten Tauchlampenapparatur mit ca. 230 ml Lösungsmittel werden in Toluol 1.00 g (3.2 mmol) **1b** und 1.50 g (7.4 mmol) **3** 4–5 h unter kräftigem Rühren bestrahlt. Die ursprünglich gelbe Lösung verfärbt sich dabei unter Gasentwicklung (80–90 ml) dunkelrot. Am Lampenschacht scheiden sich braune Zersetzungsprodukte ab. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvak. abgezogen. Der Rückstand wird an einer wassergekühlten Säule chromatographiert (Kieselgel 60, Akt. II – III; Säule 60 × 1.4 cm), wobei das Produkt als Suspension in Benzol aufgetragen wird. Mit *n*-Pentan eluiert man als gelbe Zone unverbrauchtes **3**. Verwendet man Diethylether als Fließmittel, läuft eine rotviolette Mischzone (400 mg), die erneut an einer mit *n*-Pentan/Kieselgel (Akt. I) beschickten wassergekühlten Säule (l 60, Ø 1.4 cm) chromatographiert wird. Aus Benzol erhält man eine ziegelrote Zone, die den Tantal-Komplex **4b** enthält und nach Einengen im Wasserstrahlvak. aus Methylenchlorid/Aceton (2:1) kristallisiert wird. Ausb. 100 mg (6%, bez. auf **1b**). Mit Diethylether gewinnt man eine violette Zone von (η^5 -C₅H₅)₂Ta(CO)H (200 mg). Bei beiden Chromatographien zeigen sich braune Zersetzungsprodukte am oberen Säulende. – **4b** bildet dunkelrote Kristalle, die sehr luftempfindlich sind und sich ab 180°C deutlich sichtbar unter Braunfärbung und Rauchabscheidung zersetzen. Der Kom-

plex ist unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und gut löslich in stark polaren organischen Solventien.

$C_{18}H_{16}MnO_3Ta$ (516.2) Ber. C 41.88 H 3.13 Mn 10.64
Gef. C 41.32 H 2.97 Mn 10.61 Molmasse 516 (EI-MS)

3. *Darstellung von 4a aus 1a und Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(diphenylcarben)mangan (2)*: Eine Lösung von 500 mg (2.2 mmol) **1a** und 500 mg (1.5 mmol) **2** in 250 ml Tetrahydrofuran wird bei 0°C magnetisch gerührt. Dabei werden im Zeitraum von ca. 3 h 20 ml Gas abgespalten. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wird die Lösung im Wasserstrahlvak. zur Trockne eingengt und der Rückstand an einer wassergekühlten Säule chromatographiert (Kieselgel 60, Akt. II–III/Petrolether (40/60); Säule 60 × 1.4 cm). Mit Benzol eluiert man in einer gelbgrünen Zone gemeinsam den Komplex (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₃ sowie Diphenylmethan (250 mg). Mit Diethylether als Fließmittel gewinnt man **4a** (170 mg), das IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert wurde (vgl. Tab. 1).

4. *Kristallstrukturbestimmung des μ -Hyrido-Komplexes 4a*: Ein Kristall wurde mit farblosem Nagellack an ein Markröhrchen geklebt, das mit Klebewachs auf einem euzentrischen Goniometerkopf befestigt war. Die vorläufigen Gitterdaten und die Raumgruppe wurden durch Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen bestimmt. Die genauen Gitterdaten wurden über eine Gittermatrix nach Lokalisierung von 25 Reflexen auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer der Firma Syntex (P3/Data General Nova 3) bestimmt. Auf diesem Gerät wurde auch die Intensitätsmessung durchgeführt (Mo-K α -Strahlung). Nach jeweils 100 Reflexen wurden zwei Referenzreflexe vermessen, deren Intensitäten im Verlaufe der Messung konstant blieben. Anschließend wurden Absorptions- und LP-Korrekturen durchgeführt. Aus einer 3d-Patterson-Synthese gingen die Punktlagen der beiden Metallatome hervor. In einer Differenz-Fourier-Synthese konnten die C- und O-Atome gefunden werden; eine weitere Differenz-Fourier-Synthese zeigte das Brückenwasserstoffatom. Die Wasserstoffatome der Cyclopentadienyl-Ringe wurden mittels des Programms H-FIX³⁷⁾ bei variablem Temperaturfaktor *U* festgelegt.

Kristallographische Daten: Kristallgröße 0.2 mm · 0.25 mm · 0.3 mm (aus Diethylether/Methylenchlorid bei -35°C); *a* = 908.8(2), *b* = 1423.9(4), *c* = 1280.1(3) pm; β = 95.03(2)°; *V* = 1650 · 10⁶ pm³; *d*_{rechnet.} = 1.723 Mg m⁻³; *Z* = 4, *F*(000) = 856; Raumgruppe C_{2h}²-P2₁/n; μ (Mo-K α) = 14.89 cm⁻¹, *t*_{opt.} = 0.134 cm; λ (Mo-K α) = 71.069 pm. – Meßmethode: 3-Wert-Messung, Θ -scan, P3-Diffraktometer-Programm, scan-Parameter: 0.8, 0.8; vermessene Reflexe: *h, k, $\pm l$* ; Meßbereich: 2° ≤ 2 Θ ≤ 55°; 2177 Reflexe, 1526 Reflexe mit *I* > 2.5 σ (*I*); *R*_{iso} = 0.082, *R*_{aniso} = 0.047, *R*_w = 0.038.

$$R_w = \frac{\sum |F_c - F_{obs}| \sqrt{\text{wght}}}{\sum F_{obs} \sqrt{\text{wght}}}; \quad \text{wght} = 1/\sigma^2(F)$$

- 1) XIV. Mitteil.: W. A. Herrmann, H. Biersack, B. Balbach, P. Wülknitz und M. L. Ziegler, Chem. Ber. 117, 79 (1984), vorstehend.
2) Aus den Dissertationen H. Biersack (Univ. Regensburg 1981) und B. Balbach (Univ. Heidelberg 1983).
3) W. A. Herrmann, H. Biersack, J. A. Labinger, B. Balbach und M. L. Ziegler, Inorg. Chem., in Vorbereitung (XVIII. Mitteilung).
4) Zusammenfassungen: 4a) R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley und T. F. Koetzle, Acc. Chem. Res. 12, 176 (1979). – 4b) J. C. Petersen, C. F. Dahl und J. W. Williams, Adv. Chem. Ser. 167, 11 (1978). – 4c) M. R. Churchill, Adv. Chem. Ser. 167, 36 (1978).
5) J. A. Labinger, in Comprehensive Organometallic Chemistry (G. Wilkinson, F. G. Stone und E. W. Abel, Hrsg.), 3. Bd., S. 705–782, Pergamon Press Ltd., Oxford 1982.
6) E. O. Fischer und A. Frank, Chem. Ber. 111, 3740 (1978).

- 7) *C. P. Casey*, in *Reactive Intermediates (M. Jones jr. und R. A. Moss, Hrsg.)*, 2. Bd., S. 135, Wiley & Sons, New York 1981.
- 8) *F. J. Brown*, *Prog. Inorg. Chem.* **27**, 1 (1980).
- 9) Zusammenfassende Darstellungen von Übergangsmetall-Hydrid-Komplexen: ^{9a)} *D. M. Roundhill*, *Adv. Organomet. Chem.* **13**, 273 (1975). – ^{9b)} *G. L. Geoffroy* und *J. R. Lehmann*, *Adv. Inorg. Radiochem.* **20**, 189 (1977). – ^{9c)} *A. P. Humphries* und *H. D. Kaesz*, *Prog. Inorg. Chem.* **25**, 145 (1979).
- 10) Zur Photochemie metallorganischer Verbindungen: *G. L. Geoffroy* und *M. S. Wrighton*, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, London 1979.
- 11) *W. A. Herrmann* und *H. Biersack*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 12) ^{12a)} *E. O. Fischer* und *M. Herberhold*, Photochemische Substitutionsreaktionen an Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl, in *Essays in Coordination Chemistry*, *Exper. Suppl.* **IX**, S. 259–305 (*W. Schneider*, *G. Anderegg* und *R. Gut*, Hrsg.), Birkhäuser Verlag, Basel 1964. – ^{12b)} Zusammenfassung: *P. M. Treichel*, in *Lit.* ⁵⁾, 4. Bd., S. 1–159.
- 13) Zusammenfassung: *K. G. Caulton*, *Coord. Chem. Rev.* **38**, 1 (1981).
- 14) Bindungstheorie von $(C_5H_5)Mn(CO)_2L$ -Komplexen: *B. E. R. Schilling*, *R. Hoffmann* und *D. Lichtenberger*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 585 (1979).
- 15) *W. A. Herrmann*, *H. Biersack*, *M. L. Ziegler* und *P. Wülknitz*, *Angew. Chem.* **93**, 397 (1981); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **20**, 388 (1981).
- 16) *S. Baral*, *J. A. Labinger*, *W. R. Scheidt* und *F. J. Timmers*, *J. Organomet. Chem.* **215**, C53 (1981).
- 17) *F. J. Timmers*, *W. R. Scheidt*, *J. A. Labinger* und *S. Baral*, *J. Organomet. Chem.* **240**, 153 (1982).
- 18) *K. S. Wong*, *W. R. Scheidt* und *J. A. Labinger*, *Inorg. Chem.* **18**, 136 (1979).
- 19) *Yu. V. Skripkin*, *A. A. Pasynskii*, *V. T. Kalinnikov*, *M. A. Porai-Koshits*, *L. Kh. Minacheva*, *A. S. Antsyshkina* und *V. N. Ostrikova*, *J. Organomet. Chem.* **231**, 205 (1982).
- 20) Zusammenfassende Darstellung der Chemie von Hydridoniob-Komplexen: *J. A. Labinger*, *Adv. Chem. Ser.* **167**, 149 (1978).
- 21) *J. A. Labinger* und *K. S. Wong*, *Adv. Chem. Ser.*, im Druck.
- 22) *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **94**, 118 (1982); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **21**, 117 (1982).
- 23) *A. F. Berndt* und *R. E. Marsh*, *Acta Crystallogr.* **16**, 118 (1963); neuere Strukturbestimmung: *P. J. Fitzpatrick*, *Y. Le Page*, *J. Sedman* und *I. S. Butler*, *Inorg. Chem.* **20**, 2852 (1981).
- 24) *W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **250**, 319 (1983); *W. A. Herrmann*, *B. L. Haymore* und *G. L. Hillhouse*, unveröffentlichte Ergebnisse (Röntgenstrukturanalyse des Diphenylcarbon-Komplexes $(\eta^5-C_5H_5)_2Mn(CO)_2[CC(C_6H_5)_2]$).
- 25) *E. O. Fischer*, *W. Kleine*, *W. Schambeck* und *U. Schubert*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **36**, 1575 (1981).
- 26) *W. A. Herrmann*, *G. W. Kriechbaum*, *M. L. Ziegler* und *P. Wülknitz*, *Chem. Ber.* **114**, 276 (1981).
- 27) *G. W. Kriechbaum*, *W. A. Herrmann*, *M. L. Ziegler* und *H. Pfisterer*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 28) *M. L. Ziegler*, *K. Weidenhammer*, *H. Zeiner*, *P. S. Skell* und *W. A. Herrmann*, *Angew. Chem.* **88**, 761 (1976); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **15**, 695 (1976); *K. Weidenhammer*, *W. A. Herrmann* und *M. L. Ziegler*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **457**, 183 (1979).
- 29) ^{29a)} *R. J. Doedens* und *L. F. Dahl* halten die Metallradien am zuverlässigsten für die Abschätzung von Metall-Wasserstoff-Bindungslängen [*J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2576 (1965)]. – ^{29b)} Kovalente Metallradien lassen sich nach *Andrianov* et al. auch aus den M–C-Abständen von $(\eta^5-C_5H_5)_2M$ -Komplexen errechnen: *V. G. Andrianov*, *B. P. Biryukov* und *Yu. T. Struchkov*, *Zh. Strukt. Khim.* **10**, 1129 (1969) [*Chem. Abstr.* **72**, 70772p (1969)]. Danach ergeben sich folgende Werte: Mn 138 pm, Nb 166 pm; zum Kovalenzradius von Mangan vgl. die Ausführungen bei *W. A. Herrmann*, *J. Weichmann*, *R. Serrano*, *K. Blechschmitt*, *H. Pfisterer* und *M. L. Ziegler*, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 363.
- 30) *A. F. Wells*, *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Aufl., S. 771, Clarendon Press, Oxford 1975.
- 31) *R. D. Wilson*, *T. F. Koetzle*, *D. W. Hart*, *A. Kvick*, *D. L. Tipton* und *R. Bau*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1775 (1977).
- 32) *L. J. Guggenberger*, *Inorg. Chem.* **12**, 294 (1973).
- 33) *M. A. Porai-Koshits*, *A. S. Antsyshkina*, *A. A. Pasynskii*, *G. G. Sadikov*, *Yu. V. Skripkin* und *V. N. Ostrikova*, *Inorg. Chim. Acta* **34**, L285 (1979); *Coord. Chim.* **5** (1979) 1103 [*Chem. Abstr.* **91**, 149659 (1979)], und die dort zitierte Literatur über analoge Hydrid-Addukte. In Verbindungen des Typs $Cp_2(CO)Nb-H-Zn(BH_4)_2$ oder $Cp_2MoH_2-ZnBr_2 \cdot DMF$ wirken die zinkhaltigen Komponenten als Lewis-Säuren.

- ³⁴⁾ N. I. Kirillova, A. I. Gusev und Yu. T. Struchkov, Zh. Strukt. Khim. **13**, 473 (1973) [Chem. Abstr. **77**, 119409v (1972)]; vgl. Ref.⁵⁾.
- ³⁵⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann und K. Öfele, Metallorganische Komplexverbindungen, in Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., 3. Bd., S. 1799ff., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1981.
- ³⁶⁾ ^{36a)} J. A. McCleverty und G. Wilkinson, Chem. Ind. (London) **1961**, 288. – ^{36b)} M. L. Green und J. J. Moreau, J. Organomet. Chem. **161**, C25 (1978). – ^{36c)} M. J. Bunker, A. DeCian, M. L. H. Green, J. J. Moreau und N. Siganporia, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 2155.
- ³⁷⁾ G. M. Sheldrick, SHELXTL-Programm, Version 1980, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

[96/83]