

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, LVIII¹⁾

Germylen- und Germanium-Komplexe des Mangans

Wolfgang A. Herrmann*, Heinz-Josef Kneuper*¹⁾ und Eberhardt Herdtweck

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching b. München

Eingegangen am 3. Oktober 1988

Keywords: Dichlorogermylene- and germanium(organo)manganese complexes / Manganese – germanium multiple bonds

Durch Umsetzung von Germanium(II)-chlorid (als 1,4-Dioxan-Komplex) mit dem substitutionslabilen Organomangan-Komplex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂(THF) (**1**) im Molverhältnis 1:2 erhält man den neuen μ -Dichlorogermylen-Komplex ($\mu\text{-GeCl}_2$)[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂]₂ (**3**), dessen Molekülstruktur durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Durch reduktive Enthalo-genierung von **3** mittels Zink-Staub in Gegenwart von weiterem **1** gelingt eine schrittweise Synthese der bekannten Verbindung ($\mu_3\text{-Ge}$)[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂]₃ (**4**), die aus **1** auch nach einem Einpotfverfahren zugänglich ist.

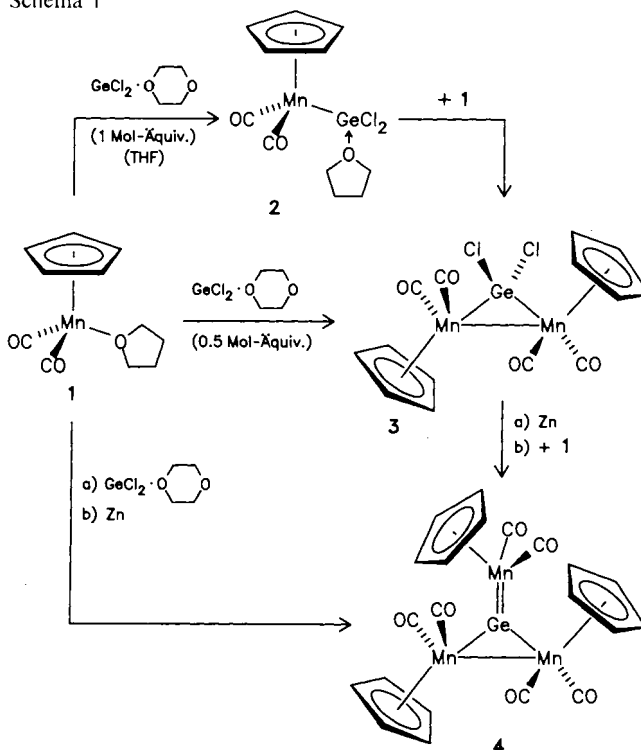
Multiple Bonds Between Main-Group Elements and Transition Metals, LVIII¹⁾. – Germylene and Germanium Complexes of Manganese

The novel μ -dichlorogermylene complex **3** ($\mu\text{-GeCl}_2$)[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂]₂ is formed upon treatment of the substitutionally labile organomanganese complex ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂(THF) (**1**) with germanium(II) chloride (as 1,4-dioxane adduct) in a molar ratio of 2:1. The structure of **3** was established by a single-crystal X-ray diffraction study. Reductive dehalogenation of **3** by zinc dust in the presence of further **1** represents a stepwise synthesis of the known germanium complex ($\mu_3\text{-Ge}$)[($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Mn(CO)₂]₃ (**4**), which is also accessible starting from **1** in a one-pot synthesis.

Zum Aufbau von Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallen und substituentenfreien Hauptgruppenelementen haben sich zwei Synthesestrategien bewährt: Die Elemente der VI. Hauptgruppe, insbesondere Selen und Tellur, lassen sich aus der elementaren Form heraus in Metall – Metall-Bindungen einschieben²⁾. Im Falle des Tellurs ist das binäre Hydrid Tellurwasserstoff, TeH₂, ein geeignetes Startmaterial; diese Verbindung wird zunächst oxidativ an ungesättigte Organometall-Komplexe addiert und ergibt unter konsekutiver H₂-Eliminierung Komplexe des substituentenfreien Tellurs³⁾. Ferner haben insbesondere Weiss et al.^{2,4–6)}, Mackay et al.⁷⁾ sowie unsere Arbeitsgruppe^{2,6)} das Potential von Germaniumhydriden bei der Synthese von Komplexen des „nackten“ Germaniums aufgezeigt. Auf dem Weg zur Erschließung ähnlicher Komplexverbindungen von Zinn und Blei stießen wir auf das Problem der Instabilität der binären Hydride dieser Elemente. Vor allem ist Plumban, PbH₄, auch bei tiefen Temperaturen nicht in ausreichender Menge für präparative Zwecke zugänglich. Wir suchten daher nach weiteren Synthesemethoden zur Darstellung von Organometall-Komplexen mit substituentenfreiem Germanium, die dann möglicherweise auf Zinn und Blei zu übertragen wären.

führen¹⁰⁾. Dieser Befund legte die Verwendung von metallorganischen Nucleophilen für einen Austausch gegen die Chlor-Substituenten nahe, doch führten Umsetzungen z. B. mit dem Anion [($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe(CO)₂][–] in Redoxreaktionen neben extensiver Zersetzung nur zum homodinuclearen Komplex [($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Fe(CO)₂]₂¹¹⁾.

Schema 1



I. Ein zweikerniger Dichlorogermylen-Komplex

Als aussichtsreiche Vorstufe für Mangan-Komplexe des unsubstituierten Germaniums erschien der von Jutzi et al. beschriebene basenstabilisierte Dichlorogermylen-Komplex **2**, der nach Schema 1 leicht aus dem THF-Komplex **1** und dem 1,4-Dioxan-Addukt von Germanium(II)-chlorid darstellbar ist⁹⁾. An den Germanium-Chlor-Bindungen läßt sich **2** substitutiv funktionalisieren und mit Reagenzien geringer Nucleophilie in Carben-analoge Germylen-Komplexe über-

*¹⁾ Neue Anschrift: Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

Ein Schritt in die richtige Richtung gelang durch Umsetzung von **2** mit überschüssigem **1** bei Raumtemperatur. Nach 2 h Reaktionsdauer konnte durch einfache Aufarbeitung der Reaktionslösung (Filtration und Umkristallisation) die neue, bisher unbekannte Verbindung **3** erhalten werden. Nach Ausweis der analytischen und spektroskopischen Daten handelt es sich um eine hochsymmetrische, zweikernige Mangan-Verbindung mit einem Dichlorogermolen-Brückenliganden, der aus der Vorstufe **2** offenbar durch Substitution der Lewis-Base THF durch das 16e-Fragment ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2$) entstand. Letzteres weist nicht nur schwach basische Eigenschaften auf, sondern ist gleichzeitig als π -Akzeptor auch zur Ausbildung starker Rückbindungen befähigt^{2,4)}.

II. Kristall- und Molekülstruktur von (μ -Dichlorogermolen)-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]- (*Mn-Mn*) (**3**)

Die Verbindung kristallisiert aus Methylenchlorid/Hexan bei -25°C triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Ortsparameter sind in Tab. 1, ausgewählte Strukturparameter in Tab. 2 aufgeführt*).

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren^{a)} für die Komplexverbindung **3**

Atom	x	y	z	B_{eq} [Å^2]
Ge	0.61924(4)	0.23444(3)	0.35820(3)	2.763(7)
Mn1	0.81968(5)	0.15534(4)	0.27006(4)	2.40(1)
Mn2	0.66042(5)	0.38033(4)	0.19145(4)	2.52(1)
C11	0.6869(1)	0.3497(1)	0.52769(7)	5.18(2)
C12	0.3515(1)	0.0768(1)	0.39552(8)	5.27(2)
O1	1.0162(3)	0.2227(3)	0.4923(2)	6.12(7)
O2	1.1239(3)	0.4101(2)	0.1873(2)	6.23(7)
O3	0.7477(3)	0.2738(3)	-0.0244(2)	5.12(6)
O4	0.2946(3)	0.1806(2)	0.1224(2)	4.73(6)
C1	0.9354(4)	0.2007(3)	0.4064(3)	3.68(8)
C2	1.0008(4)	0.3142(3)	0.2188(3)	3.70(8)
C3	0.7189(4)	0.3099(3)	0.0638(3)	3.42(8)
C4	0.4372(4)	0.2574(3)	0.1536(2)	3.12(7)
C11	0.6209(4)	-0.0707(3)	0.2636(3)	4.36(9)
C12	0.7829(5)	-0.0716(3)	0.3049(3)	4.47(9)
C13	0.9041(4)	-0.0173(3)	0.2219(3)	4.54(9)
C14	0.8179(5)	0.0157(3)	0.1288(3)	4.85(9)
C15	0.6434(4)	-0.0166(3)	0.1534(3)	4.59(9)
C21	0.8669(4)	0.5976(3)	0.1724(3)	4.42(9)
C22	0.7096(5)	0.5923(3)	0.1159(3)	4.71(9)
C23	0.5860(4)	0.5690(3)	0.1971(3)	4.81(9)
C24	0.6636(4)	0.5584(3)	0.3030(3)	4.30(9)
C25	0.8383(4)	0.5762(3)	0.2869(3)	4.27(9)
Cp1	0.7538	-0.0321	0.2145	
Cp2	0.7328	0.5786	0.2150	

^{a)} B_{eq} ist definiert als $4/3[a^2B(1,1) + \dots + bc(\cos\alpha)B(2,3)]$.

Wie Abb. 1 zeigt, ist **3** strukturchemisch aus zwei ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn(CO)}_2$)-Einheiten aufgebaut, die von einer GeCl_2 -Brücke überspannt werden [$\angle \text{Mn(1),Ge,Mn(2)} = 80.66(1)^\circ$]. Der Abstand zwischen den beiden Mangan-Atomen beträgt $308.0(<1)$ pm, liegt also noch im bindenden Bereich¹²⁾. Die Mn-Ge -Bindungslängen belaufen sich auf

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53281, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel des μ -Dichlorogermolen-Komplexes **3**

Bindungslängen [pm]			
Mn(1)-Mn(2)	308(1)	Mn(1)-C(11 - 15)	212.8-215.6
Ge-Mn(1)	235.7(0)	Mn(2)-C(21 - 25)	213.4-215.3
Ge-Mn(2)	238.6(0)	O(1)-C(1)	115.6(2)
Ge-Cl(1)	222.0(1)	O(2)-C(2)	115.5(2)
Ge-Cl(2)	220.6(1)	O(3)-C(3)	116.0(2)
Mn(1)-C(1)	178.8(2)	O(4)-C(4)	115.7(2)
Mn(1)-C(2)	180.6(2)		
Mn(2)-C(3)	181.3(2)		
Mn(2)-C(4)	178.9(2)		
Bindungswinkel [grad]			
Mn(1)-Ge-Mn(2)	80.66(1)	Mn(2)-Mn(1)-C(1)	114.05(6)
Ge-Mn(1)-Mn(2)	50.09(1)	Mn(2)-Mn(1)-C(2)	74.36(6)
Ge-Mn(2)-Mn(1)	49.25(1)	Mn(1)-Mn(2)-C(3)	73.95(6)
Mn(1)-Ge-Cl(1)	120.95(2)	Mn(1)-Mn(2)-C(4)	101.41(5)
Mn(1)-Ge-Cl(2)	122.37(2)	Mn(1)-C(1)-O(1)	174.8(2)
Mn(2)-Ge-Cl(1)	119.58(2)	Mn(2)-C(2)-O(2)	175.2(2)
Mn(2)-Ge-Cl(2)	119.55(2)	Mn(3)-C(3)-O(3)	172.5(2)
Cl(1)-Ge-Cl(2)	96.13(2)	Mn(4)-C(4)-O(4)	175.9(2)
Mn(1)-Mn(2)-Cp(2)	131.73(1)		
Mn(2)-Mn(1)-Cp(1)	125.12(1)		

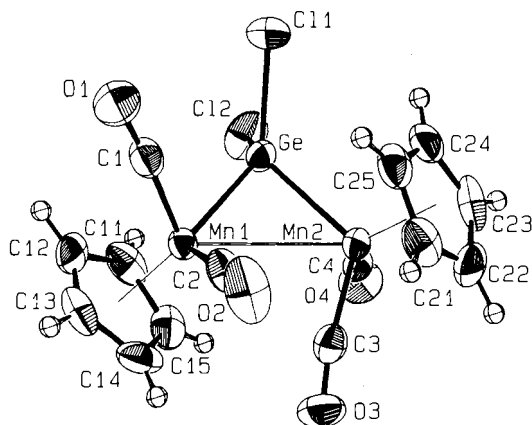


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP) von (μ -Dichlorogermolen)-bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan] (*Mn-Mn*) (**3**) im Kristall (Wasserstoff-Atome mit willkürlich gewähltem Radius von 40 pm, sonst entsprechen die Schwingungsellipsoide 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

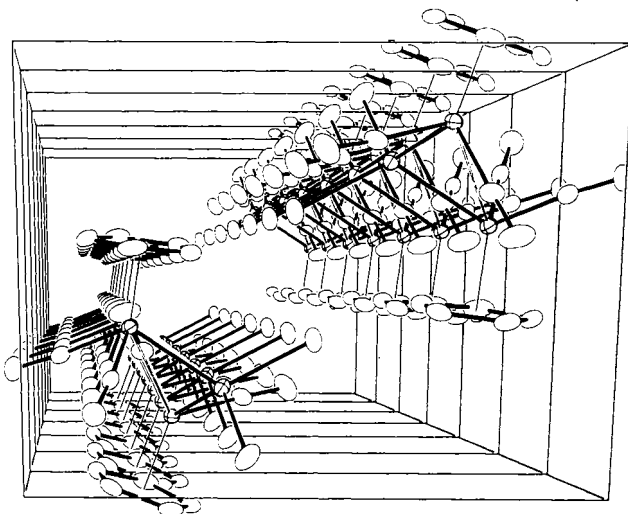


Abb. 2. Projektionszeichnung einer Elementarzelle von **3** in Blickrichtung entlang [100]

235.7 (<1) und 238.6 (<1) pm und entsprechen somit Einfachbindungen (Tab. 2)^{2a)}. Die Mangan-Atome sind verzerrt pseudotetraedrisch konfiguriert, wobei die zentral gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden die Polyederspitzen einnehmen (siehe auch Abb. 2).

Ein Vergleich mit der Verbindung $(\mu_3\text{-Ge})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_3\text{Mn}(\text{CO})_2$ (**4**) bezüglich des Mn_2Ge -Gerüsts (Tab. 3) zeigt gute Übereinstimmung der Abstände und Winkel, womit **3** als Zwischenstation auf dem Weg zur Synthese von **4** angesehen werden kann.

Tab. 3. Strukturgeometrischer Vergleich zwischen den Komplexen **3** ($\mu\text{-GeCl}_2$), **4** ($\mu\text{-GeML}_x$) und **5** ($\mu\text{-CH}_2$)^{a)}

	3 ^{b)}	4 [Lit. ⁵⁾]	5 [Lit. ^{16b)}]
Abstände [pm] ^{c)}			
Mn(1)–Mn(2)	307.0 (<1)	298.6	277.9(1)
Mn(1)–E	235.7 (<1)	236.0	201.3(1)
Mn(2)–E	238.6 (<1)	236.4	201.3(1)
Winkel [grad] ^{c)}			
Mn(1)–E–Mn(2)	80.7 (<1)	78.4	87.3(0)

^{a)} $\text{ML}_x = (\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$. – ^{b)} Diese Arbeit. – ^{c)} E = Ge für **3** und **4**; E = C für **5**.

Übergangsmetall-Komplexe mit terminalen wie auch verbrückenden Germylen-Liganden sind seit geraumer Zeit bekannt, strukturell aber kaum untersucht¹³⁾. Die wohl wichtigste Darstellung dieser Substanzklasse besteht in der Umsetzung von Germanium(IV)-chlorid mit Metallat-Anionen¹⁴⁾.

Hoffmann hat auf der Suche nach einem Ordnungsprinzip in der metallorganischen Chemie das Modell der Isolobal-Analogie entwickelt¹⁵⁾. Danach ist das Fragment GeCl_2 vergleichbar mit CH_2 . So verwundert es nicht, daß der zu **3** analoge Methylen-Komplex $(\mu\text{-CH}_2)[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (**5**; Tab. 3) eine nahezu identische Molekülstruktur besitzt¹⁶⁾. Die Verkürzung der Mn–E-Bindungen in der letztgenannten Verbindung um ca. 36 pm gegenüber **3** (Mn–Ge-Einfachbindungen!) entspricht der Kovalenzradiendifferenz zwischen Kohlenstoff (77.2 pm)¹⁷⁾ und Germanium (122 pm)¹⁷⁾ recht gut.

III. Zinkstaub-Enthalogenierung des μ -Dichloro-germylen-Komplexes **3** unter Bildung des Germanium-Komplexes **4**

Wie gezeigt wurde, ist **3** bereits eine Teilstruktur der Mn_3Ge -Zielverbindung **4**, deren Synthese nach Schema 1 durch reduktive Enthalogenierung von **3** mittels Zink-Staub in Gegenwart von überschüssigem **1** gelingt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man **4** in 72proz. Ausbeute (Charakterisierung durch IR- und NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse; vgl. Exp. Teil). Dieses Ergebnis legte eine Eintopfsynthese des μ_3 -Germanium-Komplexes **4** nahe. So wurden $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ und überschüssiges **1** in Gegenwart von Zink-Staub 15 h der Reaktion überlassen. In 63proz. Ausbeute ließ sich dann **4** als einziges isolierbares Produkt erhalten (Schema

1). Diese Synthese stellt wohl die einfachste und bequemste Möglichkeit zur Darstellung von **4** dar. Über die Anwendung dieser „Halogenid“-Route auf das elementhomologe Zinn berichtet die nachfolgende Publikation dieser Reihe¹⁸⁾.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, den *Fonds der Chemischen Industrie* (Promotionsstipendium H.-J. K.) und das *Bundesministerium für Forschung und Technologie*. Hierfür danken wir an dieser Stelle herzlich.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in ausgeheizten Schlenk-Rohren unter sauerstoff- und wasserfreiem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden in Umlaufapparaturen getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Zur Säulenchromatographie kam als stationäre Phase Florisil (Merck, Nr. 12999) zum Einsatz. Für allgemeine Angaben zur Arbeitstechnik sei auf Lit.^{19,20)} verwiesen. Germanium(II)-chlorid (1:1-Addukt mit 1,4-Dioxan)²¹⁾ und Cyantren, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ ²²⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Der GeCl_2 -Komplex **2** wurde nach Jutzi et al. durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**1**) mit $\text{GeCl}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ dargestellt^{10b)}. Die Lichtreaktionen wurden in wassergekühlten Duranglas-Tauchlampenapparaturen²⁰⁾ geeigneter Größe durchgeführt (Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 der Original Quarzlampen-Gesellschaft mbH, Hanau, oder Phillips HPK 125 Watt).

1) (μ -Dichloro-germylen)bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]/(Mn–Mn) (**3**): Eine Lösung von 1.02 g (5.0 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan in 200 ml THF wird zunächst 2 h bestrahlt. Die resultierende karminrote Lösung von **1** versetzt man dann tropfenweise mit einer Lösung von 581 mg (2.5 mmol) $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ in 10 ml THF. Dabei tritt ein Farbumschlag von tiefrot über gelb nach hellrot auf. Es wird noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann der Reihe nach das Solvens i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, der Extrakt über Filterflocken filtriert, das Filtrat eingedampft, das rote Rohprodukt mit *n*-Hexan gewaschen und anschließend aus Dichlormethan/*n*-Hexan bei -25°C umkristallisiert. Man erhält dunkelrote Kristalle, die in polaren organischen Solventien gut löslich sind; Ausb. 540 mg (52%), Schmp. 143°C (Zers.). – IR: $\nu_{\text{CO}} = 1842\text{ cm}^{-1}$ m, 1866 st (Hexan); 1986 s, Sch, 1935 st, 1858 m (THF); 1989 st, 1954 st, 1924 st, 1903 st (KBr). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 4.68$ ppm [s, C_5H_5]. – EI-MS: $m/z = 498$ [M^+ , $^{37}\text{Cl}/^{72}\text{Ge}$].

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{GeMn}_2\text{O}_4$ (495.6) Ber. C 33.93 H 2.02 Cl 14.31
Gef. C 33.91 H 2.32 Cl 14.60

2) (μ_3 -Germanium)tris[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan]/(Mn–Mn) (**4**). – Variante A: Eine Lösung von 204 mg (1.0 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan in 50 ml THF wird zunächst 2 h bestrahlt und dann zu einer Lösung von 300 mg (0.6 mmol) **3** in 20 ml THF gegeben. Nach Zusatz von ca. 1 g feinem Zink-Staub (Überschuß) wird 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an einer Florisil-Säule (1.5 · 35 cm, -10°C) chromatographiert. Mit Toluol wird eine breite rote Zone eluiert, aus der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation des resultierenden Rückstands aus Diethylether/*n*-Hexan 260 mg (72%) **4** erhalten werden.

Variante B (Eintopfsynthese): Eine Lösung von 1.02 g (5.0 mmol) Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan in 200 ml THF wird zuerst 2 h bestrahlt und dann der Reihe nach mit 277 mg (1.2 mmol) $\text{GeCl}_2 \cdot 1,4\text{-Dioxan}$ sowie ca. 3 g feinem Zink-Staub (Überschuß)

versetzt. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wird von festen Bestandteilen abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Florisil (1.5 · 35 cm, -10°C) säulenchromatographiert. Mit Toluol wird eine rote Zone eluiert, die nach Abdestillieren des Solvens i. Vak. 370 mg (63%) analysenreines **4** ergibt. Die Identifizierung erfolgte durch Spektrenvergleich (IR, ¹H-NMR, MS) mit einer authentischen Probe.

3) Röntgenstrukturanalyse von (μ -Dichlorogermälen)bis[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan](Mn-Mn) (**3**): Kristallisation aus Dichlormethan/Hexan bei -25°C ergibt dunkelrote Kristalle mit unregelmäßigem Habitus. Summenformel: C₁₄H₁₀Cl₂GeMn₂O₄; Molmasse: 495.6; F₀₀₀: 484; keine systematische Auslöschungen; Raumgruppe: triklin, P $\bar{1}$ (Int. Tab. Nr.: 2); Gitterkonstanten: „least-squares“-Verfeinerung von 25 Reflexlagen (2 Θ > 15.2°) mit dem Programm „PARAM“, a = 824.5(6), b = 965.5(12), c = 1180.1(8) pm, α = 90.27(11), β = 93.00(7), γ = 112.99(9); V = 863 · 10 pm³; Z = 2; ρ (ber.) = 1.906 g cm⁻³; Gerät: CAD4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator (λ = 71.07 pm, Mo-K α_1); Meßtemp. 22 ± 1°C; Meßbereich: 2.0° < Θ < 22.0°, h(-8/8), k(0/10), l(-12/12); Meßzeit: max. 60 sec pro Reflex; Meßmodus: ω -Scan; Scanbreite: (2.00 + 0.35 · tg Θ)° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; Kontrollreflexe: alle 3600 sec je 2 Reflexe auf Zersetzung, alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur und Mittelung verblieben von 2222 gemessenen Reflexen 2070; 1935 (NO) unabhängige Reflexe mit I > 1.0 · σ (I) wurden zur Verfeinerung benutzt. Lösung mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik. 23 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) und 10 Wasserstoff-Atome (isotrope Temperaturfaktoren) wurden „full-matrix least squares“-verfeinert [248 (NV) Parameter] mit Atomformfaktoren für Neutralatome²³⁾ und anomaler Dispersion²⁴⁾. Eine beobachtete leichte Zersetzung des Kristalles während der Messung (in 42 h -4.4% Intensitätsverlust) wurde korrigiert. R = $\Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o|$ = 0.027; R_w = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2}$ = 0.021; GOF = $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(NO - NV)]^{1/2}$ = 1.247. Verfeinert wurde der Ausdruck $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$. Gewichtung: w = 1/ σ^2 (F_o); shift/error: < 0.001 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte: +0.33 e⁻/Å³. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem „STRUX-II“²⁵⁾ mit den Programmen „ORTEP“²⁶⁾, „PARAM“²⁷⁾ und „SDP“²⁸⁾; Rechner VAX 11/730.

CAS-Registry-Nummern

1: 12093-26-4 / **3**: 117872-76-1 / **4**: 88036-26-4 / (η^5 -C₅H₅)Mn(CO)₂: 12079-65-1 / GeCl₂ · C₄H₈O₂: 28595-67-7

¹⁾ LVII. Mitteilung: W. A. Herrmann, M. Flöel, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

²⁾ Übersichtsartikel: ^{2a)} W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 56. — ^{2b)} K. H. Whitmire, *J. Coord. Chem., Ser. B*, **17** (1988) 95.

^{3a)} W. A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, H.-J. Kneuper, *Angew. Chem.* **99** (1987) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 132. — ^{3b)} C. Hecht, *Dissertation*, Technische Universität München, 1987.

⁴⁾ W. Gäde, E. Weiss, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2399.

⁵⁾ W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) 451.

⁶⁾ D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 67.

^{7a)} R. F. Gerlach, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 80. — ^{7b)} S. P. Foster, K. M. Mackay, B. K. Nicholson, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 909.

⁸⁾ J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 67.

⁹⁾ P. Jutzi, W. Steiner, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3473.

^{10a)} P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *Chem. Ber.* **111** (1978) 606. — ^{10b)} P. Jutzi, W. Steiner, K. Stroppel, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3357.

¹¹⁾ H.-J. Kneuper, *Dissertation*, Technische Universität München, 1986.

¹²⁾ I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 1345.

¹³⁾ P. Jutzi, K. Stroppel, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3366.

¹⁴⁾ P. Woodward, M. A. Bush, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1833.

¹⁵⁾ R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94** (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 711.

^{16a)} W. A. Herrmann, B. Reiter, H. Biersack, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 245. — ^{16b)} M. Creswick, I. Bernal, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **172** (1979) C39. — ^{16c)} M. Creswick, I. Bernal, B. Reiter, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 645. — ^{16d)} Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 159.

¹⁷⁾ L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 217, Verlag Chemie, Weinheim 1976.

¹⁸⁾ W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 437, nachstehend (LIX. Mitteilung).

¹⁹⁾ R. A. Fischer, H.-J. Kneuper, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) 365.

²⁰⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Bauer, Hrsg.), 3. Aufl., Bd. III, S. 1799ff., Enke-Verlag, Stuttgart 1981.

^{21a)} P. Jutzi, persönliche Mitteilung, 1985. — ^{21b)} W. A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 297.

²²⁾ Lit.²⁰⁾, S. 1866f. (Variante I).

²³⁾ D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2B, Kynoch Press, Birmingham, England 1974.

²⁴⁾ Lit.²³⁾, Tab. 2.3.1.

²⁵⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, *STRUX-II, Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgendaten*. Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).

²⁶⁾ C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee (USA) 1965.

²⁷⁾ *XRAY76-SYSTEM*, Program „PARAM“, angepaßt an den Rechner VAX 11/730 von M. Birkhahn, E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).

²⁸⁾ B. A. Frenz, *The ENRAF Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft, Holland 1978.