

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, LIX¹⁾

Brückenständige Zinn-Atome in Organomangan-Komplexen: Aufbau, Strukturchemie und Reaktivität von Mangan–Zinn-Mehrfachbindungen

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: Bridging tin atoms / Organomanganeses complexes

Linear und trigonal-planar konfigurierte Zinn-Atome aufweisende Organomangan-Komplexe sind nach zwei Methoden darstellbar: Schrittweise Behandlung des Komplexes $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**1a**) mit Zinn(II)-chlorid und Zink-Staub führt ebenso zum Zinn-Komplex $(\mu_3\text{-Sn})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**2a**) wie die Umsetzung von **1a** mit Monostannan, SnH_4 . Der Pentamethylcyclopentadienyl-Komplex **1b** ergibt analog die Derivate $(\mu_3\text{-Sn})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**2b**) und $(\mu\text{-Sn})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (**3b**). Formal weist der $\mu_3\text{-Sn}$ -Komplex **2a** zwei Mn–Sn-Einfachbindungen und eine Mn–Sn-Doppelbindung auf (Einkristall-Röntgenstrukturanalyse).

Multiple Bonds Between Main-Group Elements and Transition Metals, LIX¹⁾. – Bridging Tin Atoms in Organomanganeses Complexes. Formation, Structures, and Reactivity of Manganese–Tin Multiple Bonds

Organomanganeses complexes with tin atoms in linear and trigonal-planar coordination environments are accessible by means of two different synthetic methods. Sequential treatment of the complex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**1a**) with tin(II) chloride and zinc dust yields $(\mu_3\text{-Sn})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**2a**); **2a** is also formed from **1a** and monostannane, SnH_4 . The pentamethylcyclopentadienyl derivative **1b** yields analogously the two compounds $(\mu_3\text{-Sn})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**2b**) and $(\mu\text{-Sn})[(\eta^5\text{-C}_5\text{-Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (**3b**). **2a** formally contains two Mn–Sn single bonds and a Mn–Sn double bond (X-ray diffraction study).

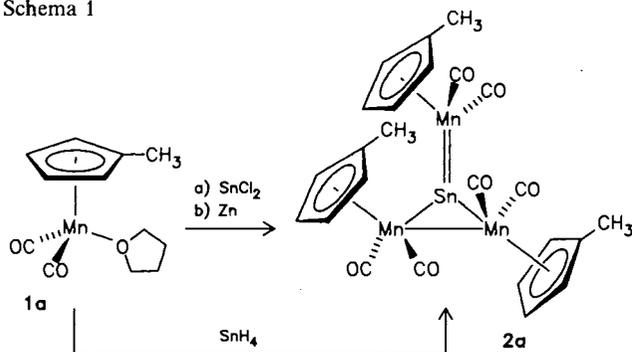
Übergangsmetall-Komplexe des Germanium(II)-chlorids („Dichlorgermylen“) lassen sich reduktiv in Komplexe des substituentenfreien Germaniums (Ge_2) überführen¹⁾. Dasselbe Synthesziel ist mit Monogerman (GeH_4) erreichbar²⁾. Wie wir in der vorliegenden Arbeit zeigen, lassen sich beide Methoden auf die Darstellung von Komplexverbindungen des unsubstituierten Zinns übertragen.

A) Präparative, strukturchemische und spektroskopische Ergebnisse

I. Trigonal-planar koordiniertes Zinn

Geht man nach der Metallhalogenid-Methode vor¹⁾, so ist es nicht nötig, den „Stannylen“-Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{-Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**1a**)

Schema 1



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

$\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{SnCl}_2)^3$ in Substanz zu isolieren. Einfacher setzt man den substitutionslabilen Solvens-Komplex **1a** in einer Eintopfsynthese zuerst mit Zinn(II)-chlorid, dann mit Zink-Staub in Tetrahydrofuran um. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohprodukts an Kieselgel erhält man die Zielverbindung **2a** in 51proz. Ausbeute als tiefrotbraune, kristallin luftbeständige Verbindung (Schema 1). Analog ist der Komplex $(\mu_3\text{-Sn})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**2a'**) erhältlich (vgl. Exp. Teil). Die Synthese von **2a** gelingt in 55proz. Ausbeute auch durch Umsetzung von **1a** mit Monostannan, SnH_4 . Da die Verbindung die erste Mangan–Zinn-Doppelbindung enthält, wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt*¹⁾.

$(\mu_3\text{-Zinn})\text{tris}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{-mangan}](\text{Mn}–\text{Mn})$ (**2a**) kristallisiert aus *n*-Hexan/Diethylether monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Ortsparameter sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 aufgelistet (siehe auch Abb. 1, 2).

Das Mn_3Sn -Metallgerüst ist nahezu planar, die Winkelsumme am Zinn-Atom beträgt $359.92(2)^\circ$. Die drei zentral π -gebundenen Methylcyclopentadienyl-Liganden sind propellerartig um diese Struktureinheit angeordnet, wobei die Methyl-Gruppen alle in die gleiche Richtung zeigen. Die

*¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53348, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **2a**^{a)}

Atom	x	y	z	B _{eq} [Å ²]
Sn	0.24566(3)	0.22365(4)	0.63389(3)	3.48(1)
Mn1	0.34474(7)	0.39566(8)	0.66720(6)	3.41(2)
Mn2	0.12970(7)	0.38370(9)	0.61935(6)	3.34(2)
Mn3	0.25842(7)	0.02415(8)	0.62861(7)	3.77(2)
O1	0.2684(4)	0.5881(4)	0.7633(3)	6.3(1)
O2	0.3676(4)	0.2888(5)	0.8451(3)	8.5(2)
O3	0.1962(4)	0.5844(4)	0.5284(3)	6.1(1)
O4	0.0961(4)	0.2892(5)	0.4382(3)	7.2(1)
O5	0.4691(3)	0.0363(4)	0.6259(4)	6.9(1)
O6	0.2551(4)	0.0132(5)	0.8279(3)	7.6(2)
C1	0.2935(4)	0.5106(6)	0.7252(4)	4.2(2)
C2	0.3556(5)	0.3289(6)	0.7736(5)	5.0(2)
C3	0.1758(5)	0.5032(6)	0.5645(4)	4.2(2)
C4	0.1129(5)	0.3248(6)	0.5108(4)	4.6(2)
C5	0.3846(5)	0.0351(5)	0.6282(4)	4.8(2)
C6	0.2568(5)	0.0210(6)	0.7493(5)	5.0(2)
C10	0.5632(5)	0.2996(7)	0.7017(6)	7.0(2)
C11	0.4935(4)	0.3630(6)	0.6424(4)	4.4(2)
C12	0.4769(4)	0.4767(6)	0.6460(5)	4.6(2)
C13	0.4116(5)	0.5050(6)	0.5745(5)	4.9(2)
C14	0.3874(5)	0.4102(6)	0.5274(4)	4.7(2)
C15	0.4373(4)	0.3215(6)	0.5688(5)	4.5(2)
C20	-0.0704(5)	0.2385(7)	0.6112(5)	6.7(2)
C21	-0.0085(4)	0.3223(6)	0.6582(4)	4.3(2)
C22	0.0588(5)	0.3004(6)	0.7290(4)	4.9(2)
C23	0.0943(5)	0.4008(7)	0.7608(4)	5.5(2)
C24	0.0517(5)	0.4850(6)	0.7100(5)	5.4(2)
C25	-0.0125(5)	0.4354(6)	0.6466(5)	4.8(2)
C30	0.3444(8)	-0.1770(9)	0.5146(8)	12.0(4)
C31	0.2611(5)	-0.1131(6)	0.5406(4)	4.9(2)
C32	0.2267(6)	-0.0219(7)	0.4909(4)	6.3(2)
C33	0.1437(5)	0.0081(7)	0.5324(6)	8.1(2)
C34	0.1240(5)	-0.0585(8)	0.6062(5)	10.2(3)
C35	0.1991(6)	-0.1334(6)	0.6079(5)	6.2(2)

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

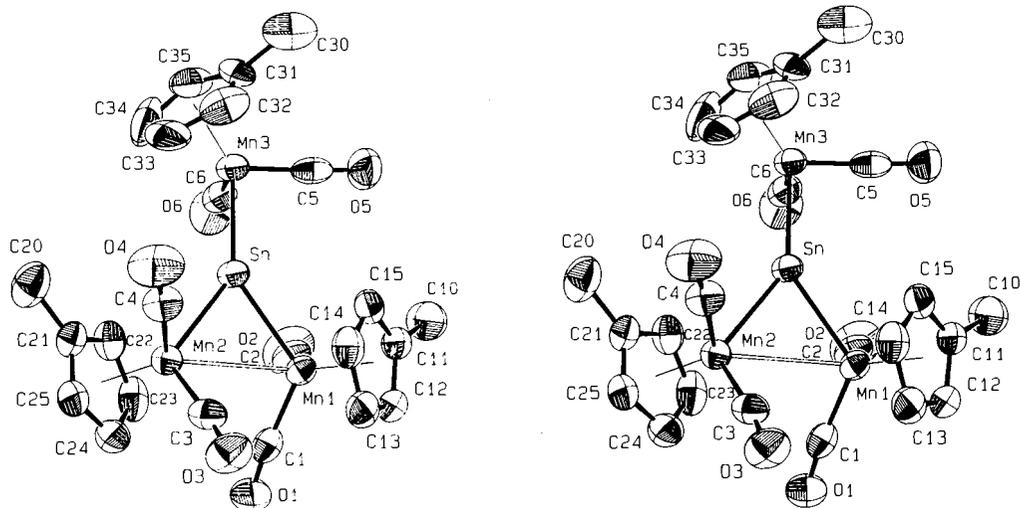
Koordinationsgeometrien von Mn(1) und Mn(2) einerseits und Mn(3) andererseits sind deutlich voneinander verschieden. Der Winkel Mn(1)–Sn–Mn(2) beträgt nur 73.91(2)° und läßt auf eine Bindung zwischen den Atomen Mn(1) und Mn(2) schließen, was durch den im bindenden Bereich^{1,4)} gefundenen Abstandswert von 306.4(2) pm gestützt wird. Deutlich größer sind die Winkel Mn(1)–Sn–Mn(3) [141.86(2)°] und Mn(2)–Sn–Mn(3) [144.15(2)°]. Die gro-

ßen Abstände Mn(1)–Mn(3) (473 pm) und Mn(2)–Mn(3) (474 pm) schließen eine Wechselwirkung aus. Die Abstände zwischen dem Zinn-Atom und den Mangan-Atomen Mn(1) sowie Mn(2) [255.5(1) bzw. 254.2(1) pm] sind als Einfachbindungen zu verstehen. Als Referenzverbindung mag der Komplex (CO)₅Mn–Sn(CH₃)₃ herangezogen werden [$d(\text{Mn}–\text{Sn}) = 267 \text{ pm}^{5)}$]; hier führt der *trans*-Einfluß der Carbonyl-Gruppe zu einer Bindungsaufweitung. Die Mn(3)–Sn-Bindung ist mit 244.5(1) pm um ca. 10 pm kürzer, muß also Mehrfachbindungsanteile aufweisen. Eine mit **2a** vergleichbare Molekülstruktur wurde für den Komplex

Tab. 2. Ausgewählte Strukturdaten der Verbindung **2a**^{a)}

Bindungslängen [pm]			
Mn(1)–Mn(2)	306.4(0)	Mn(1)–C(11 – 15)	211.9–216.3
Mn(1)–Sn	255.5(1)	Mn(2)–C(21 – 25)	212.6–216.7
Mn(2)–Sn	254.2(1)	Mn(3)–C(31 – 35)	211.3–214.5
Mn(3)–Sn	244.5(1)	Mn(1)–Cp(1)	178.1
		Mn(2)–Cp(2)	178.8
Mn(1)–C(1)	179.9(4)	Mn(3)–Cp(3)	177.4
Mn(1)–C(2)	177.0(4)	C(1)–O(1)	115.9(4)
Mn(2)–C(3)	179.4(4)	C(2)–O(2)	116.8(4)
Mn(2)–C(4)	176.3(4)	C(3)–O(3)	116.4(4)
Mn(3)–C(5)	176.3(4)	C(4)–O(4)	117.4(4)
Mn(3)–C(6)	177.8(4)	C(5)–O(5)	117.8(4)
		C(6)–O(6)	116.2(4)
Bindungswinkel [grad]			
Mn(1)–Sn–Mn(1)	73.91(2)	Sn–Mn(3)–C(5)	89.9(1)
Mn(1)–Sn–Mn(3)	141.86(2)	Sn–Mn(3)–C(6)	89.3(1)
Mn(2)–Sn–Mn(3)	144.15(2)	C(5)–Mn(3)–C(6)	92.4(2)
Sn–Mn(1)–C(1)	120.9(1)	Mn(1)–C(1)–O(1)	174.1(3)
Sn–Mn(1)–C(2)	80.0(1)	Mn(1)–C(2)–O(2)	175.9(3)
C(1)–Mn(1)–C(2)	88.0(2)	Mn(2)–C(3)–O(3)	173.1(3)
Sn–Mn(2)–C(3)	115.5(1)	Mn(2)–C(4)–O(4)	175.6(3)
Sn–Mn(2)–C(4)	80.4(1)	Mn(3)–C(5)–O(5)	176.1(4)
C(3)–Mn(2)–C(4)	88.0(2)	Mn(3)–C(6)–O(6)	176.5(4)
Torsionswinkel [grad]			
Mn(1)–Sn–Mn(3)–C(5)	-15.9		
Mn(1)–Sn–Mn(3)–C(6)	76.5		

^{a)} Die Abkürzung Cp bezeichnet das Zentrum des jeweiligen Cyclopentadienyl-Liganden.

Abb. 1. Stereodarstellung eines Moleküls (ORTEP) der Mn₃Sn-Verbindung **2a** im Kristall (ohne Wasserstoff-Atome); die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

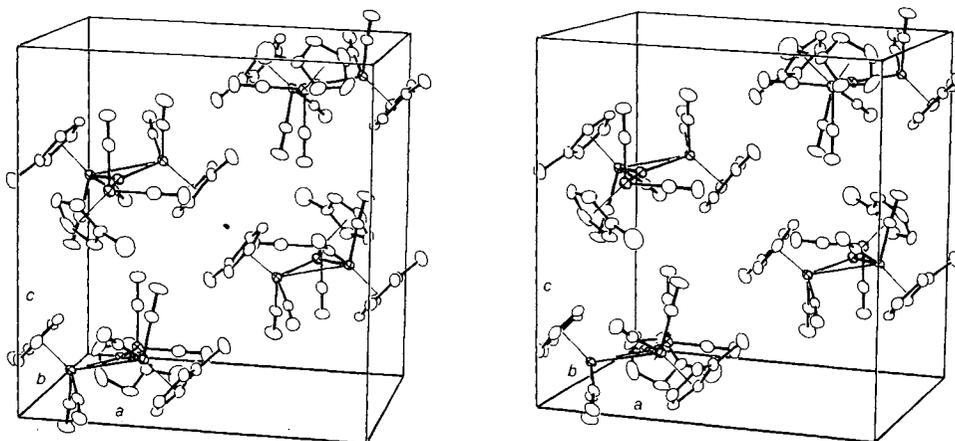
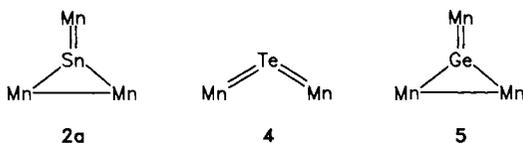


Abb. 2. Stereobild der Elementarzelle von **2a**

$(\mu_3\text{-Te})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**4**) ermittelt; er besitzt nämlich ein zentrales Tellur-Atom, an das in trigonal-ebener Anordnung ebenfalls drei $d^6\text{-ML}_5$ -Fragmente gebunden sind^{6a}.

Die Bindungsverkürzung um ca. 10 pm bei Erhöhung der Bindungsordnung um formal eine Stufe wurde für das analoge Mn-Ge-System $(\mu_3\text{-Ge})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**5**) beschrieben^{6b}. Die Mn-Sn-Doppelbindung ist etwa 20 pm länger als im analogen Mn-Ge-Komplex (226 pm), aber nur 4 pm kürzer als die formelgleiche Blei-Verbindung⁸. Dieser Trend entspricht ziemlich gut den Kovalenzradiendifferenzen zwischen Germanium (122 pm), Zinn (141 pm) und Blei (147 pm)⁷.



(Mangan-ständige Liganden der Übersichtlichkeit halber weglassen, vgl. Text)

II. Linear koordiniertes Zinn

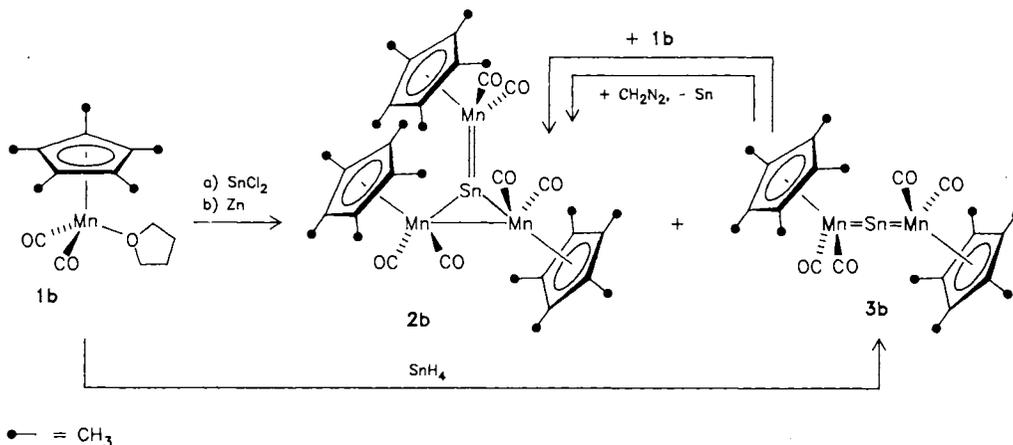
Mit der Absicht des Aufbaus eines linearen Mn-Sn-Mn-Gerüsts, wie es sinngemäß für Germanium bekannt ist,

wurde der Komplex $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ (**1b**) mit Zinn(II)-chlorid und Zink-Staub umgesetzt. Dabei entstanden nach Schema 2 zwei neue Verbindungen, die anhand spektroskopischer und analytischer Daten als $(\mu_3\text{-Sn})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ (**2b**) und $(\mu\text{-Sn})[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ (**3b**) identifiziert wurden (vgl. Exp. Teil). **2b** ist die zu **2a** analoge, permethylierte Verbindung und weist – abgesehen von besserer Löslichkeit in organischen Solventien und schlechteren Kristallisationseigenschaften – ähnliche spektroskopische und makroskopische Eigenschaften auf.

3b dagegen ist die erste Verbindung mit substituentenfreiem, über *kumulierte Mehrfachbindungen* an Übergangsmetallfragmente gebundenem Zinn. Sie ist sowohl in Lösung als auch im kristallinen Zustand sehr luftempfindlich und läßt sich nur in sorgfältig ausgeheizten Gefäßen handhaben und aufbewahren. Unter solchen Maßnahmen ist eine monatelange Lagerung bei -30°C unter Inertgas möglich.

Eine Kristallstruktur dieser Verbindung wäre zum Vergleich mit dem analogen Germanium-Komplex²⁾ von besonderem Interesse. Ein geeignet erscheinender Einkristall wurde zwar röntgenographisch untersucht, doch ließ sich bisher aus dem erhaltenen Datensatz (tetragonal-innenzentrierte Zelle mit $a = b = 1535$ pm und $c = 8773$ pm (!); vermutlich Überstruktur) kein sinnvolles Ergebnis ableiten.

Schema 2



Hatte **1a** mit Monostannan den Mn_3Sn -Komplex **2a** ergeben, so resultiert aus der analogen Umsetzung von **1b** nach Schema 2 die lineare $Mn-Sn-Mn$ -Verbindung **3b** als einziges isolierbares Produkt in 70proz. Ausbeute. Säulenchromatographische Aufarbeitung ist hier nicht notwendig; vielmehr sind Filtration und Umkristallisation (aus Methylcyclohexan) zur Gewinnung der neuen Produkte ausreichend.

B) Mechanistische Betrachtungen

Die entsprechende Reaktion mit GeH_4 erfordert Säurekatalyse zur Entfernung der Hydrid-Liganden⁹, während das reaktivere SnH_4 ohne Nachhilfe bereitwillig den Wasserstoff abgibt und Zinn in den metallorganischen Komplex einbaut. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist so vorstellbar, daß sich SnH_4 oxidativ an das d^6 - ML_5 -Fragment addiert. Solche Zwischenstufen konnten bei Reaktionen von Metallkomplexen mit SiH_4 und TeH_2 beobachtet und strukturell gesichert werden^{9,10}. Durch weitere Addition eines Organometall-Fragments und reduktive H_2 -Eliminierung entsteht dann ein *hetero*-Kumulen-System vom Typ **3b**.

C) Reaktionen von Komplexen des unsubstituierten Zinns

I. Basenadditionen

Die hier beschriebenen Zinn-Komplexe weisen koordinativ ungesättigte Zinn-Atome auf und sollten deshalb für Basenreaktionen zugänglich sein. Komplexe des Typs $L_xM \leftarrow SnR_2$ mit kleinen Alkyl-Resten R sind instabil, wenn koordinierende Basen fehlen¹¹. So reagiert der Komplex $(\mu_3-Sn)[W(CO)_5]_3$ (**6a**) spontan und irreversibel mit THF zu einem Addukt der Formel $[(\mu_3-Sn)\{W(CO)_5\}_3] \cdot OC_4H_8$ (**6b**) mit pseudotetraedrisch konfiguriertem Zinn¹². Analoge Additionsreaktionen der Basen THF, Triphenylphosphan und Triethylamin bleiben jedoch bei Mangan-Komplexen der Konstitution **2** und **3** aus. Im Gegensatz zum Wolfram-Komplex **6a** ist hier der Elektronenhaushalt des Zinn-Atoms offenbar recht ausgeglichen. Die starke Acidität des Zinns im Komplex **6** erklärt sich einerseits durch die Präsenz von drei $W(CO)_5$ -Fragmenten, die wesentlich stärker elektronenziehend wirken als die isolobalen d^6 - ML_5 -Fragmente $(\eta^5-C_5R_5)Mn(CO)_2$. Andererseits sind die $W-Sn$ -Abstände (278/275 und 270 pm)¹² etwa 25 pm länger als die entsprechenden $Mn-Sn$ -Bindungen (255/254 und 245 pm, Tab. 2), was einen weniger effektiven $W \rightarrow Sn$ -Ladungstransfer durch Rückbindung bewirken sollte als bei den Mangan-Verbindungen. Dennoch ist das Ausbleiben von Basenadditionen an **2a, b** und **3b** überraschend. Auch Additionsversuche mehr oder minder starker metallorganischer Nucleophile wie $[Co(CO)_4]^\ominus$ oder $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]^\ominus$ blieben erfolglos. Bei Umsetzung von **2a** mit dem Anion $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]^\ominus$ in THF unter Rückfluß entsteht der ionische $Fe-Mn$ -Komplex **7** (Schema 1), den man nach Hersh und Fong übersichtlicher durch Reaktion des Anions $[(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2]^\ominus$ mit $(\eta^5-C_5H_5CH_3)Mn(CO)_2(NCCH_3)$ erhält¹³. Auch mit Methylolithium und mit Natriummethoxid reagie-

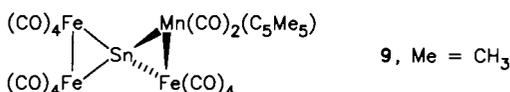
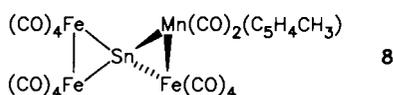
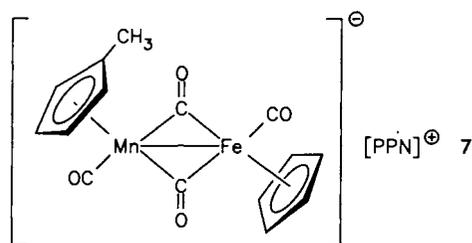
ren **2a** und **3b** spontan, doch ließen sich aus solchen Ansätzen keine definierten Produkte isolieren.

II. Reaktionen mit Diazomethan

Während die $Mn-Ge$ -Doppelbindung der mit **2a** isostrukturellen Komplexverbindung $(\mu_3-Ge)[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_3$ schon bei $-20^\circ C$ mit Diazomethan unter Aufnahme einer CH_2 -Gruppe zu einem in Substanz isolierbaren, wenngleich thermisch labilen Metallspiran reagiert¹⁴, bleibt eine Carben-Addition beim Zinn-Komplex **2a** aus. Vielmehr zersetzt dieser Komplex Diazomethan ab ca. $-30^\circ C$ katalytisch in Ethylen und Stickstoff. Auch **3b** reagiert mit Diazomethan nicht unter Carben-Addition; unter Extrusion von *elementarem Zinn* bildet sich vielmehr der dreikernige Komplex **2b** (Schema 2). Die eigentlich erwartete Methylen-Addition an die $Mn-Sn$ -Doppelbindung ist wohl sterisch grundsätzlich möglich, aber das Zwischenprodukt elektronisch oder thermodynamisch nicht vorteilhaft. Immerhin kann jedoch von einer Wechselwirkung zwischen Diazomethan und den Organometall-Komplexen **2** und **3** gesprochen werden, da solche Verbindungen das Diazomethan bereits bei $-30^\circ C$ zersetzen.

III. Reaktionen mit Enneacarbonyldieisen

Enneacarbonyldieisen, $Fe_2(CO)_9$, ist eine präparativ nützliche Quelle für $Fe(CO)_4$ -Fragmente (d^8 - ML_4), die ebenfalls mit Methylen (CH_2) isolobal sind. Umsetzungen mit **2a** und **3b** führen zu Additions- und Metathesereaktionen, die bei den neuen Verbindungen **8** bzw. **9** (valenzgesättigtes Zinn) enden. Die bekannte Verbindung $(\mu_4-Sn)[Fe(CO)_4]_4$ ^{15,16} entsteht dabei ebensowenig wie bei weiterer Umsetzung von **8** bzw. **9** mit $Fe_2(CO)_9$.



$Mn-Sn$ -Mehrfachbindungen sind also durchaus Additionsreaktionen zugänglich. Diese enden allerdings nicht auf den Primärstufen, sondern reagieren in derzeit noch nicht überschaubarer Weise zu anderen Produkten weiter. $Mn-Sn$ -Mehrfachbindungen reagieren nicht mehr wie die

isolobalen Metall–Kohlenstoff-Mehrfachbindungen der Carben- und Carbin-Komplexe oder wie Metall–Metall-Mehrfachbindungen, sondern weichen deutlich von den dort bekannten Reaktionsmustern ab. Aufweitung der Koordination und elektronische Absättigung sind offenbar auch hier die Leitmotive der Zinn-Chemie.

D) ^{119}Sn -Mössbauer-Spektren

Zum Studium der Bindungsverhältnisse in den neuen Komplexen **2** und **3** bietet sich ^{119}Sn -Mössbauer-Spektroskopie an. Abb. 3 zeigt die ^{119}Sn -Mössbauer-Spektren der Verbindungen **2a** und **3b** bei 77 K. In Tab. 3 sind die Mössbauer-Daten von **2a** und **3b** sowie der von Huttner et al. beschriebenen W_3Sn -Verbindung $(\mu_3\text{-Sn})[\text{W}(\text{CO})_5]_3$ (**6a**)¹⁷⁾ zusammengefaßt.

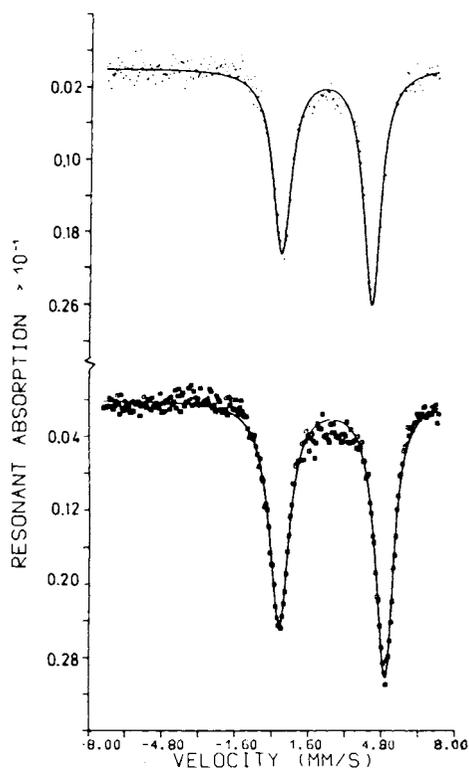


Abb. 3. ^{119}Sn -Mössbauer-Spektren der Verbindungen **2** (oben) und **3b** (unten)

Tab. 3. ^{119}Sn -Mössbauer-Daten der Verbindungen **2a**, **3b** und **6a**

	2a (Mn_3Sn)	3b (Mn_2Sn)	6a (W_3Sn) ¹⁷⁾
IS [mm/s]	2.43	2.65	2.54
QS [mm/s]	3.96	4.60	4.60

Interessanterweise unterscheidet sich linear koordiniertes von trigonal-planar koordiniertem Zinn hinsichtlich der Isomerieverschiebungen IS wie auch der auffällig großen Quadrupolaufspaltungen QS kaum.

In der Regel weisen $\text{Sn}(\text{II})$ -Verbindungen größere Isomerieverschiebungen auf als β -Zinn (IS = 2.65 mm/s vs. $\text{Ba}[\text{SnO}_3]$), während die Werte für $\text{Sn}(\text{IV})$ -Verbindungen

kleiner sind. Übergangsmetall-Komplexe des Typs $\text{RSn}[\text{M}(\text{CO})_x]_y$ (R: organischer Substituent) haben Isomerieverschiebungen im Bereich von 1.35–2.0 mm/s.

Die IS-Werte der Verbindungen **2a**, **3b** und **6a** ermöglichen also keine eindeutige Zuordnung zu $\text{Sn}(\text{II})$ - oder $\text{Sn}(\text{IV})$ -Derivaten. Ähnliche Werte wurden bisher nur in Stannylene-Komplexen des Typs $\text{L}_x\text{M} \leftarrow \text{SnR}_2$ bzw. in deren Basenaddukten gefunden^{11,18)}. Diese zeigen auch die von uns beobachtete extrem große Quadrupolaufspaltung QS, die ein Maß für die Abweichung der elektronischen Umgebung von der kubischen Symmetrie um das Zinn-Atom ist. Sie resultiert nach gängiger Auffassung aus einer unterschiedlich starken Beteiligung der Sn-5p -Orbitale an den Bindungen zu den Liganden. Dies gilt sowohl für **2a** und **6a** (sp^2 -Hybridisierung am Sn) als auch für **3b** (sp -Hybridisierung).

Demzufolge erscheint die Formulierung von Verbindungen wie **2a,b**, **3b** als Stannylene-Komplexe des Typs $\text{L}_x\text{M} \leftarrow \text{SnR}_2$ bzw. $\text{L}_x\text{M} \leftarrow \text{Sn} \rightarrow \text{ML}_x$ nicht unvernünftig. Die Übergangsmetall-Fragmente stabilisieren das Stannylene-Fragment durch Ladungstransfer aus besetzten d-Orbitalen des Mangans in vakante Sn-5p - oder Sn-4d -Orbitale (Rückbindung); so ergänzen sich die formalen Mn-Sn -Doppelbindungen um Dreifachbindungsanteile.

Die Verbindungen **2a,b** sind nach dieser Interpretation als Stannylene mit zwei metallorganischen anstelle von zwei organischen Liganden aufzufassen. Aufgrund der ähnlichen Mössbauer-Daten gilt diese Beschreibung auch für **3b**, das daher ein terminales Bis(stannylene) und einzigartig in seiner Klasse ist. **2a,b** repräsentiert gleichzeitig ein terminales und ein überbrückendes Stannylene.

Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch das Bundesministerium für Forschung und Technologie. Die Autoren danken Herrn Dr. J. Pebler (Universität Marburg) für die Aufnahme der ^{119}Sn -Mössbauer-Spektren. H.-J. K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden in ausgeheizten Schlenk-Rohren unter rigoros sauerstoff- und wasserfreiem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Zur Säulenchromatographie kam als stationäre Phase Kieselgel 60 zum Einsatz (Merck, Nr. 7734, Akt. II–III). Umkristallisation von Substanzen aus den im Einzelfall angegebenen Solventien erfolgte in der Regel bei -25°C . Die Lichtreaktionen wurden in wassergekühlten Tauchlampenapparaturen¹⁹⁾ geeigneter Größe durchgeführt (Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 der Original Quarzlampen Gesellschaft mbH, Hanau, oder Phillips HPK 125 Watt). Für weitere Angaben zur Arbeitstechnik sei auf Lit.^{1,8)} verwiesen. – PPN^+Cl^- = Bis(triphenylphosphoryliden)ammonium-chlorid.

Ausgangsverbindungen: Tricarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)-mangan, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$, war ein Präparat der Ethyl Corporation, Ferndale, Michigan (USA). Die Komplexverbindungen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ wurden nach Literaturvorschriften bereitet^{19,20)}. Monostannan, SnH_4 , wurde nach Lit.²¹⁾ dargestellt.

1) $(\mu_3\text{-Zinn})\text{tris}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{mangan}](\text{Mn-Mn})$ (**2a**). – Variante A: Eine Lösung von 1.0 ml (6.3

mmol) Tricarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan in 200 ml THF wird 2 h bestrahlt, dann mit 300 mg (1.6 mmol) wasserfreiem Zinn(II)-chlorid sowie 3.0 g Zinkstaub (Überschuß) versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration und Eindampfen des Filtrats i. Vak. wird der Rückstand an einer wassergekühlten Säule chromatographiert (1.2 · 35 cm; Kieselgel, Akt. II–III). Mit Toluol/*n*-Hexan (2:1) wird eine breite, rote Zone eluiert, aus der nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Diethylether (–25°C) 460 mg (51%) **2a** in rötlichen, kurzzeitig luftstabilen Kristallen erhalten werden. Die Verbindung ist mit rotbrauner Farbe gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien; in chlorierten Kohlenwasserstoffen tritt rasche Zersetzung ein. — Schmp. 135°C (Zers.). — IR: $\nu = 2014 \text{ cm}^{-1}$ st, 1961 st, 1914 st, 1875 st, 1853 st (KBr); 1958 st, 1923 st (THF); 1961 m, 1929 sst, 1892 s, 1877 m (Diethylether). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.75$ (s, 3H, CH_3), 1.77 (s, 6H, 2 CH_3), 4.00/4.14/4.33/4.54 (4 m, 12H, 3 C_5H_4).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Mn}_3\text{O}_6\text{Sn}$ (689.0)

Ber. C 41.84 H 3.07 Mn 23.92 O 13.93

Gef. C 41.47 H 3.17 Mn 24.15 O 14.38

Molmasse 690 (EI-MS, ^{120}Sn)

Variante B: Zunächst wird eine Lösung von 1.0 ml (6.3 mmol) Tricarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan in 200 ml THF 2 h bestrahlt. Im Dunkeln wird dann Monostannan, SnH_4 (hergestellt aus 1.50 g LiAlH_4 und 1.50 ml SnCl_4), eingeleitet. Nach 15stdg. Rühren der Lösung bei Raumtemp. arbeitet man wie bei Variante A auf; Ausb. 640 mg (55% bez. auf eingesetztes Mn).

2) (μ_3 -Zinn)tris[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan](Mn–Mn) (**2a'**): **2a'** wird analog den Varianten A oder B der Arbeitsvorschrift 1 dargestellt. — IR (Diethylether): $\nu = 1961 \text{ cm}^{-1}$ m, 1929 sst, 1892 s, 1877 m. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_8]\text{Toluol}$, +25°C): $\delta = 4.34$ (s, 5H, C_5H_5), 4.07 (s, 10H, 2 C_5H_5).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{Mn}_3\text{O}_6\text{Sn}$ (646.9)

Ber. C 38.99 H 2.34 Mn 25.48

Gef. C 38.80 H 2.40 Mn 25.50

Molmasse 648 (EI-MS, ^{120}Sn)

3) (μ -Zinn)bis[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan] (**3b**) und (μ_3 -Zinn)tris[dicarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan](Mn–Mn) (**2b**). — **Variante A:** Eine Lösung von 1.00 g (3.60 mmol) Tricarbonyl(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)mangan in 200 ml THF wird 2 h bestrahlt. Dann werden 312 mg (1.64 mmol) wasserfreies Zinn(II)-chlorid sowie 3 g Zink-Staub (Überschuß) zugegeben. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Den Rückstand chromatographiert man an einer wassergekühlten Säule (1.3 · 35 cm; Kieselgel, Akt. II–III). Mit *n*-Hexan/Toluol (7:3) wird **2b** in einer dunkelroten Zone eluiert und der aus ihr isolierte Feststoff aus Methylcyclohexan bei –20°C umkristallisiert. Eluiert man dann mit Diethylether, so entwickelt sich **3b** in einer hellroten Zone, deren Produkt wie **2b** umkristallisiert wird.

2b: Dunkelrote Kristalle, die kurzzeitig luftstabil und sehr gut löslich in allen organischen Solventien sind. — Ausb. 200 mg (19%); Schmp. 116°C (Zers.). — IR (Diethylether): $\nu = 1943 \text{ cm}^{-1}$ m, 1919 sst, 1900 Sch, 1873 s, 1859 m. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.74$ (s, 15H, CH_3), 1.86 (s, 30H, CH_3).

$\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{Mn}_3\text{O}_6\text{Sn}$ (857.3)

Ber. C 50.44 H 5.29 Mn 19.23

Gef. C 50.83 H 5.30 Mn 18.95

Molmasse 858 (EI-MS, ^{120}Sn)

3b: Hellrote Kristalle, die sich sehr gut in allen gebräuchlichen Solventien lösen und sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen rasch

zersetzen. In Lösung, wie als Festkörper, ist **3b** extrem luftempfindlich, und daher vorzugsweise in einem Handschuhkasten zu handhaben. — Ausb. 300 mg (28%); Schmp. 148°C (Zers.). — IR (Diethylether): $\nu = 1941 \text{ cm}^{-1}$ s, 1911 sst, 1878 sst. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 1.63$ [s, CH_3].

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{Sn}$ (611.1)

Ber. C 47.17 H 4.95 Mn 17.98 O 10.47

Gef. C 46.90 H 4.84 Mn 18.21 O 10.58

Molmasse 612 (FD-MS, ^{120}Sn)

Variante B (für **3b**): Eine Lösung von 1.00 g (3.6 mmol) (η^5 - C_5Me_5)- $\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 200 ml THF wird 2 h bestrahlt. Dann wird im Dunkeln Monostannan, SnH_4 (aus 1.5 g LiAlH_4 und 1.5 ml SnCl_2), eingeleitet. Man läßt noch 15 h rühren, dampft dann i. Vak. ein, extrahiert den Rückstand mit *n*-Hexan, filtriert den Extrakt über eine ausgeheizte Fritte und kristallisiert den Filtratreststoff aus Methylcyclohexan bei –20°C um; Ausb. 1.55 g (70% bez. auf eingesetztes Mn).

Variante C (für **2b**): 500 mg (1.80 mmol) (η^5 - C_5Me_5)- $\text{Mn}(\text{CO})_3$ werden in 200 ml THF 2 h bestrahlt. Die resultierende rote Lösung des Solvens-Komplexes **1b** wird zu 500 mg (0.81 mmol) **3b** gegeben. Man läßt noch 15 h bei Raumtemp. rühren, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an einer wassergekühlten Säule (1.5 · 35 cm; Kieselgel, Akt. II–III). Mit Toluol/*n*-Hexan (7:3) wird eine rote Zone eluiert, aus der sich nach Umkristallisation des Rohproduktes aus Methylcyclohexan bei –20°C 600 mg (86%) **2b** isolieren lassen.

4) **Der Mangan-Eisen-Komplex 7:** 53 mg (0.15 mmol) [$(\eta^5$ - C_5H_5)- $\text{Fe}(\text{CO})_2$] $_2$ werden unter Luftausschluß in THF-Lösung mit Natrium-Amalgam zum Anion [$(\eta^5$ - C_5H_5)- $\text{Fe}(\text{CO})_2$] $^\ominus$ reduziert und dessen Lösung zu 200 mg (0.29 mmol) **2a** in 50 ml THF gegeben. Nach 15stdg. Rückflußsieden wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Das verbleibende Pulver wird in stickstoffgesättigtem Wasser gelöst. Dieser Lösung gibt man so lange eine ges. wäßrige Lösung von $\text{PPN}^\oplus\text{Cl}^\ominus$ zu, bis die weitere Bildung des roten Niederschlags von **7** ausbleibt. Die sehr feine Suspension wird 1 d stehen gelassen, damit sich der Niederschlag absetzen und zusammenballen kann. Anschließend wird abfiltriert, mit Wasser und Diethylether gewaschen und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert. — Ausb. 250 mg (95% bez. auf eingesetztes Fe). — IR (THF): $\nu = 1899 \text{ cm}^{-1}$ s, 1832 m, 1671 s. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): $\delta = 4.38$ (s, 5H, C_5H_5), 4.15–4.00 (br. m, 8H, C_5H_4), 1.98/1.84 (2 s, 6H, 2 CH_3).

$\text{C}_{51}\text{H}_{43}\text{FeMnNO}_4\text{P}_2$ (905.6)

Ber. C 67.64 H 4.67 Fe 6.17 Mn 6.07 N 1.55

Gef. C 66.96 H 4.70 Fe 6.34 Mn 6.26 N 1.46

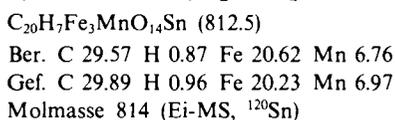
Molmasse 905 (FD-MS, ^{56}Fe)

Die Charakterisierung von **7** gelang außerdem durch Spektrenvergleich¹³⁾.

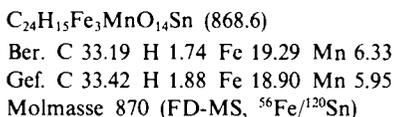
5) **Umsetzung von 3b mit Diazomethan, Bildung von 2b:** 500 mg (0.82 mmol) **3b** werden in 30 ml Diethylether bei –78°C mit überschüssigem Diazomethan (0.1 M in Diethylether) versetzt, langsam auf Raumtemp. erwärmt und 15 h gerührt. Bei ca. –30°C ist Gasentwicklung (N_2) zu beobachten. Während der Reaktion färbt sich die Lösung von hell- nach dunkelrot, und ein schwarzer Niederschlag setzt sich ab. Dieser aus elementarem Zinn bestehende Niederschlag wird abfiltriert und mit THF gewaschen; Ausb. 28 mg (82%). Die dunkelrote Lösung wird i. Vak. zur Trockne gebracht, in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel (Akt. II–III; Wasserkühlung) chromatographiert. Mit Toluol/*n*-Hexan (7:3) als Laufmittel entwickelt sich eine tiefrote Zone, die nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation schwarze Kristalle

von **2b** ergibt; Ausb. 410 mg (87%). Die Identifizierung von **2b** erfolgte durch Vergleich der IR- und Massenspektren mit jenen einer authentischen Probe.

6) Umsetzung von **2a** mit Enneacarbonyldi Eisen, Darstellung der Fe₃MnSn-Cluster Verbindung **8**: 200 mg (0.29 mmol) **2a** und 210 mg (0.58 mmol) Fe₂(CO)₉ werden in 30 ml Diethylether 15 h gerührt. Dann zieht man die flüchtigen Bestandteile i. Vak. ab, nimmt den Rückstand in wenig Toluol auf und chromatographiert so an Kieselgel (Akt. II–III; Säule 1.5 · 35 cm, +15 °C). Mit n-Hexan/Toluol (9:1) werden beträchtliche Mengen (η⁵-C₅H₅CH₃)Mn(CO)₃ eluiert. Mit n-Hexan/Toluol (3:1) entwickelt sich eine rote Zone, deren Produkt **5** nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. aus Methylcyclohexan (–30 °C) umkristallisiert wird; Ausb. 130 mg (55%). **8** ist tiefrot, auch in Lösung kurzzeitig luftstabil und sehr gut löslich in allen gebräuchlichen organischen Solventien. – Schmp. 87 °C (Zers.). – IR (n-Hexan): ν = 2091 cm⁻¹ m, 2054 sst, 2039 sst, 2023 s, 2012 s, 2000 m, br., 1974 s, br., 1949 s, br., 1914 s. – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.09 [t, ³J(H,H) = 2 Hz, 2H, C₅H₄], 3.89 [t, ³J(H,H) = 2 Hz, 2H, C₅H₄], 1.48 [s, 3H, CH₃].



7) Umsetzung von **3b** mit Enneacarbonyldi Eisen, Darstellung der Fe₃MnSn-Cluster Verbindung **9**: 500 mg (0.82 mmol) **3b** und 1000 mg (2.74 mmol) Fe₂(CO)₉ (Überschuß) werden in 50 ml Diethylether 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wird der Rückstand in wenig Toluol aufgenommen und an Kieselgel (Akt. II–III; Säule 1.5 · 35 cm, Wasserkühlung) chromatographiert. Mit n-Hexan wird eine gelbe Zone eluiert, bestehend aus (η⁵-C₅Me₅)Mn(CO)₃ und Fe(CO)₅. Mit n-Hexan/Toluol (9:1) als Laufmittel werden eine grüne Zone (lt. IR: Fe₃(CO)₁₂, <1%) und eine rote Zone erhalten (lt. IR/MS: (μ₄-Sn)[Fe(CO)₄]₄, <1%). Das Hauptprodukt läuft mit n-Hexan/Toluol (8:2) in einer weiteren roten Zone, aus der nach Entfernung des Solvens i. Vak. und Umkristallisation des so erhaltenen Feststoffes (Methylcyclohexan, –30 °C) dunkelrote Kristalle von **9** erhalten werden; Ausb. 150 mg (21%). Die Verbindung ist tiefrot, löst sich mit roter Farbe in allen gebräuchlichen organischen Solventien und kann kurzzeitig unzersetzt an der Luft gehandhabt werden. – Schmp. 128 °C (Zers.). – IR (n-Hexan): ν = 2088 cm⁻¹ m, 2049 st, 2037 sst, 2020 s, 2008 sst, 1998 s, 1990 m, 1960 m, 1941 m, 1927 m, 1907 m. – ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.56 (s, CH₃).



8) Röntgenographische Daten von (μ₃-Zinn)tris[dicarbonyl(η⁵-methylcyclopentadienyl)mangan](Mn–Mn) (**2a**): Kristallisation aus n-Hexan/Diethylether bei –25 °C ergibt röttschwarze Nadeln; das Format des vermessenen Einkristalles betrug 0.22 · 0.20 · 0.97 mm. Summenformel: C₂₄H₂₁Mn₃O₆Sn; Molmasse: 688.9; F₀₀₀ = 1352. Die beobachteten systematischen Auslöschungen (h0l: l = 2n + 1, 0k0: k = 2n + 1) sind konsistent mit der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Int. Tab. Nr. 14). Gitterkonstanten wurden einer „least-squares“-Verfeinerung entnommen (42 Reflexlagen, 2Θ > 36.0°, Programm „PARAM“²²), a = 1392.7(6), b = 1221.4(2), c = 1472.6(4) pm, β = 91.35(2)°; V = 2504 · 10⁶ pm³; Z = 4; ρ(ber.) = 1.827 gcm⁻³. Die Datensammlung erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit Graphit-Monochromator (Mo-K_α, λ = 71.07 pm) bei Raumtemp. (22 ± 1 °C) im Meßbereich 2.0° < Θ < 25.0°, h(–14/14), k(0/12),

l(0/15). Pro Reflex betrug die Meßzeit max. 45 s im ω-Scan-Modus mit variabler Scanbreite von (0.80 + 0.35 · tgΘ)° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung. Kontrollreflexe wurden angefahren, alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, numerischer Absorptionskorrektur (μ = 24.46 cm⁻¹, 7 Flächen), Korrektur einer Zersetzung (62 h, –39.3% Intensitätsverlust) und Mittelung verblieben von 3490 gemessenen Reflexen 2438 (NO) unabhängige Reflexe mit I > 3.0 · σ(I), die zur Verfeinerung benutzt wurden. Lösung mit Direkten Methoden²³ und Differenz-Fourier-Technik. 34 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) wurden „full-matrix least squares“-verfeinert [248 (NV) Parameter] mit Atomfaktoren für Neutralatome²⁴ und anomaler Dispersion²⁵. Die Wasserstofflagen sind in idealer Geometrie berechnet (C–H: 95 pm) und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen aber nicht verfeinert. R = Σ(|F_o| – |F_c|)/Σ|F_o| = 0.035; R_w = [Σw(|F_o| – |F_c|)²/Σw|F_o|²]^{1/2} = 0.033; GOF = [Σw(|F_o| – |F_c|)²/(NO – NV)]^{1/2} = 4.146. Verfeinert wurde der Ausdruck Σw(|F_o| – |F_c|)² mit dem Gewichtungsfaktor w = 1/σ²(F_o). Im letzten Verfeinerungszyclus konvergierte die Rechnung bei einem shift/error-Verhältnis < 0.001. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte keine Auffälligkeiten; neben dem Zinn-Atom wurde eine maximale Resteлектронendichte von +1.74 e[–]/Å³ gefunden. Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem „STRUX-II“^{26–28} mit einem Rechner VAX 11/730.

CAS-Registry-Nummern

1a: 51922-84-0 / **1b**: 86155-78-4 / **2a**: 118018-12-5 / **2a'**: 118018-13-6 / **2b**: 118018-14-7 / **3b**: 118018-15-8 / **7**: 97011-40-0 / **8**: 118018-18-1 / **9**: 118018-19-2 / (η⁵-C₅H₅)Mn(CO)₃: 12079-65-1 / (η⁵-C₅Me₅)Mn(CO)₃: 34807-89-1 / (η⁵-C₅H₄Me)Mn(CO)₃: 12108-13-3 / SnH₄: 2406-52-2 / [(η⁵-C₅H₅)Fe(CO)₂]₂: 12154-95-9 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / Fe₃(CO)₁₂: 17685-52-8 / (μ₄-Sn)[Fe(CO)₄]₄: 15529-75-6 / SnCl₂: 7772-99-8

¹⁾ LVIII. Mitteilung: W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 000, voranstehend.
²⁾ ^{2a)} Originalarbeit: J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 67. – ^{2b)} Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 56.
³⁾ A. B. Cornwell, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1054.
⁴⁾ I. Bernal, M. Creswick, W. A. Herrmann, *Z. Naturforsch., Teil B*, **34** (1979) 1345.
⁵⁾ H. P. Weber, R. T. Bryan, *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 822.
⁶⁾ ^{6a)} M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 59. – ^{6b)} W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) 451.
⁷⁾ L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 217, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
⁸⁾ H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **122** (1989) 445, nachstehend (LX. Mitteilung).
⁹⁾ W. A. Herrmann, E. Voss, E. Guggolz, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **284** (1985) 47.
¹⁰⁾ W. A. Herrmann, C. Hecht, E. Herdtweck, H. J. Kneuper, *Angew. Chem.* **99** (1987) 158; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 132.
¹¹⁾ G. W. Grynkewich, B. Y. K. Ho, T. J. Marks, D. L. Tomaja, J. J. Zuckerman, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2522.
¹²⁾ G. Huttner, K. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 331.
¹³⁾ R. H. Fong, W. H. Hersh, *Organometallics* **4** (1985) 1468.
¹⁴⁾ W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, C. Hecht, E. Voss, R. Serrano, *Angew. Chem.* **99** (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1543.
¹⁵⁾ C. D. Cotton, S. A. R. Knox, I. Paul, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 264.

- ¹⁶⁾ P. F. Lindley, P. Woodward, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 382.
- ¹⁷⁾ O. Scheidsteger, G. Huttner, K. Dehnicke, J. Pebler, *Angew. Chem.* **97** (1985) 434, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 428.
- ¹⁸⁾ J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, J. D. Donaldson, J. Silver, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2286.
- ¹⁹⁾ W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfelc in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 3. Aufl., Bd. III, S. 1799 ff., Enke-Verlag, Stuttgart 1981.
- ²⁰⁾ R. B. King, M. Z. Iqbal, A. D. King, jr., *J. Organomet. Chem.* **171** (1979) 53.
- ²¹⁾ M. Baudler, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie* (G. Brauer, Hrsg.), 2. Aufl., Bd. II, S. 750, Enke-Verlag, Stuttgart 1978.
- ²²⁾ *XRAY76-SYSTEM*, Programm „PARAM“, angepaßt an den Rechner VAX 11/730 von M. Birkhahn, E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- ²³⁾ P. Main, *MULTAN 11/82, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*, University of York, York, England 1982.
- ²⁴⁾ D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2 B, Kynoch Press, Birmingham, England 1974.
- ²⁵⁾ Lit.²⁴⁾, Tab. 2.3.1.
- ²⁶⁾ R. E. Schmidt, M. Birkhahn, W. Massa, P. Kiprof, E. Herdtweck, *STRUX-II. Programmsystem zur Verarbeitung von Röntgengdaten*, Universität Marburg (1980) und Technische Universität München (1985/87).
- ²⁷⁾ C. K. Johnson: *ORTEP. A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee (USA) 1965.
- ²⁸⁾ B. A. Frenz, *The ENRAF Nonius CAD 4 SDP System, Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft, Holland 1978.

[267/88]