

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, LX<sup>1)</sup>**Brückenständige Blei-Atome in Organometall-Komplexen: Erste Beispiele**Wolfgang A. Herrmann\*, Heinz-Josef Kneuper<sup>\*)</sup> und Eberhardt HerdtweckAnorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching b. München

Eingegangen am 3. Oktober 1988

**Keywords:** Bridging lead atoms / Lead – manganese multiple bonds / Organomanganese complexes

Die ersten Komplexverbindungen von linear koordiniertem (zwei-bindigem) und trigonal-planar koordiniertem (dreibindigem) Blei werden unter präparativen, strukturchemischen und elektrochemischen Aspekten beschrieben. Die Komplexe  $(\mu\text{-Pb})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (**2a**: R = H; **2b**: R = CH<sub>3</sub>) entstehen bei der Umsetzung von Blei(II)-chlorid mit den Lösungsmittel-Komplexen  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  (**1a** bzw. **1b**). Weitere Umsetzung von **2b** mit **1b** ergibt das mit Methylencyclopropan isolobale Mn<sub>3</sub>Pb-Derivat **3b** der Formel  $(\mu_3\text{-Pb})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ . Strukturchemische Daten legen den Schluß nahe, daß Mn – Pb-Einfachbindungslängen ca. 261 pm betragen sollten, während Doppelbindungen zwischen diesen Elementen im Abstandsreich 245 – 249 pm zu erwarten sind.

**Multiple Bonds Between Main-Group Elements and Transition Metals, LX<sup>1)</sup>. – Bridging Lead Atoms in Organometallic Complexes: First Examples**

The first complexes with linear and trigonal-planar coordination of lead atoms are described under synthetic, structural, and electrochemical aspects. The complexes  $(\mu\text{-Pb})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (**2a**: R = H; **2b**: R = CH<sub>3</sub>) are formed upon treatment of the solvent complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  (**1a** and **1b**, resp.) with lead dichloride. Further reaction of **2b** with **1b** yields the Mn<sub>3</sub>Pb complex  $(\mu_3\text{-Pb})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$  (**3b**), which is isolobal with methylene cyclopropane. Structural data suggest that Mn – Pb single bonds should be approximately 261 pm in length while double bonds between these elements are expected to fall in the range of 245 – 249 pm.

Zur Knüpfung von Mehrfachbindungen zwischen substituentenfreien Germanium- oder Zinn-Atomen und Organoübergangsmetall-Fragmenten eignen sich die binären Hydride dieser Elemente besonders gut<sup>2)</sup>. Hingegen versagt die Methode im Falle des schwereren Homologen Blei, was wohl in der Instabilität von Plumban, PbH<sub>4</sub>, begründet ist. Auch bei tiefen Temperaturen läßt sich Plumban nicht in ausreichender Menge für präparative Zwecke darstellen. So mußte beim beabsichtigten Einbau von Blei-Atomen in Organometall-Komplexe auf die sog. Halogenid-Route zurückgegriffen werden, die bei der Darstellung einiger Germanium- und Zinn-Komplexe der Übergangsmetalle erfolgreich gewesen war<sup>1,3)</sup>.

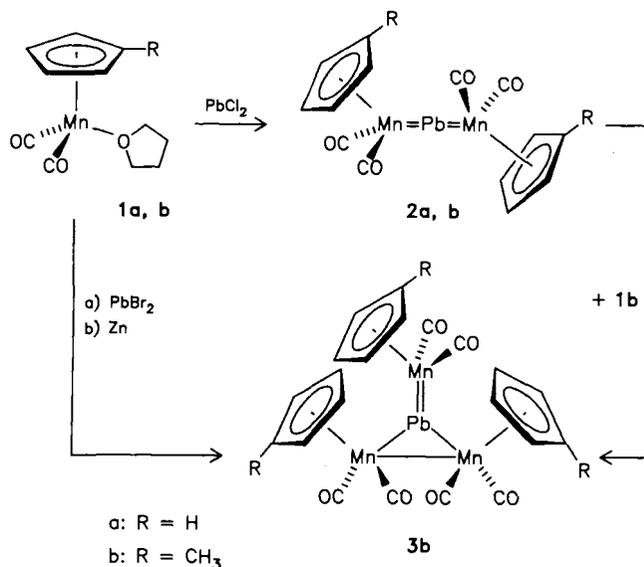
gen Komplextypus **2** führende Reaktionsmechanismus bisher klärbar war, darf man in Analogie zu Ergebnissen aus der Zinn-Chemie<sup>1)</sup> annehmen, daß intermediär Komplexe der Blei(II)-halogenide der Zusammensetzung  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{PbX}_2)$  (evtl. solvatisiert; X = Cl, Br) gebildet werden; diese sind wohl einer konsekutiven Enthalo-genierung durch weiteres **1a**, **b** oder durch andere Reduktionsmittel (z. B. Zink) zugänglich.

**A. Aufbau einer linearen Mn – Pb – Mn-Gerüststruktur**

Aus der Umsetzung der substitutionslabilen Solvens-Komplexe  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  (**1a**: R = H, **1b**: R = CH<sub>3</sub>) mit Blei(II)-chlorid läßt sich im Gegensatz zu Befunden aus der Germanium- und Zinn-Chemie<sup>1,3)</sup> überraschenderweise kein Dichloroplumben-Komplex isolieren. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung des Rohproduktes an Kieselgel erhält man vielmehr die halogenfreien Komplexe **2a**, **b** in 14 bzw. 20proz. Ausbeute (Schema 1); andere Produkte sind nicht faßbar.

**2a** und **2b** bilden rotbraune, an der Luft kurzzeitig haltbare Kristalle; Lösungen sind hingegen recht luft- und lichtempfindlich. Verwendet man Blei(II)-bromid, so ist zur Darstellung der Komplexe **2a**, **b** zusätzlich Zink-Staub als Reduktionsmittel erforderlich. Ohne daß der zum neuarti-

Schema 1



<sup>\*)</sup> Neue Anschrift: Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg.

**B. Kristallstruktur von  $(\mu\text{-Pb})\text{bis}[(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{mangan}]$  (**2a**)**

Die Verbindung kristallisiert aus Diethylether/Methylenchlorid bei  $-25^\circ\text{C}$  in der tetragonalen Raumgruppe  $I4_2d$ . Abb. 1 zeigt eine ORTEP-Darstellung der Verbindung. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 1 zusammengestellt, die Atomkoordinaten finden sich in Tab. 2\*).

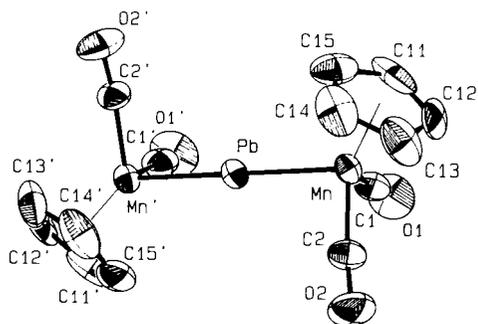


Abb. 1. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung, ohne Wasserstoff-Atome) der Komplexverbindung  $(\mu\text{-Pb})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (**2a**); die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit; das Molekül besitzt eine zweizählige Achse; äquivalente Atome (') werden durch die Symmetrieeoperation  $(x, 1/2 - y, 1/4 - z)$  erzeugt

Tab. 1. Strukturdaten der Verbindung  $(\mu\text{-Pb})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (**2a**)<sup>a)</sup>

Bindungslängen [pm]		Torsionswinkel [grad]	
Mn-Pb	246.3(1)	Mn-C(11)	213.7(7)
Mn-C(1)	185.7(8)	Mn-C(12)	214.2(7)
Mn-C(2)	181.3(7)	Mn-C(13)	216.6(7)
C(1)-O(1)	111.1(8)	Mn-C(14)	213.9(7)
C(2)-O(2)	113.6(7)	Mn-C(15)	216.6(8)
Bindungswinkel [grad]		Torsionswinkel [grad]	
Mn-Pb-Mn	177.15(4)	C(1)-Mn-Mn*-C(1)*	-22.2(5)
Mn-C(1)-O(1)	174.1(6)	C(1)-Mn-Mn*-C(2)*	-115.2(5)
Mn-C(2)-O(2)	173.9(7)		
C(1)-Mn-C(2)	93.0(3)		
Pb-Mn-C(1)	89.9(2)		
Pb-Mn-C(2)	91.3(2)		

<sup>a)</sup> Mit(\*) bezeichneten Atome werden durch die Symmetrieeoperation  $(x, 1/2 - y, 1/4 - z)$  erzeugt.

Ein Blick auf Abb. 1 zeigt, daß zwei chemisch äquivalente  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragmente über ein zweibindiges Blei-Atom miteinander verknüpft sind. Das dreiatomige Mn-Pb-Mn-Strukturgerüst ist praktisch linear  $[177.15(4)^\circ]$ , so daß keine unmittelbaren Wechselwirkungen zwischen den Mangan-Atomen vorliegen können. Nach den für die analogen Germanium-Komplexe  $(\mu\text{-Ge})(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$   $[\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3; d(\text{Mn}-\text{Ge}) = 218-220 \text{ pm}]$  entwickelten Bindungsvorstellungen<sup>2,4-6)</sup> sollten vom Blei-Atom zwei Mehrfachbindungen mit Dreifachbindungsanteilen ausgehen. Die zu 246.3(1) pm bestimmten Mn-Pb-Abstände

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51613, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **2a**<sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	B <sub>eq</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Pb	0.02889(5)	0.2500	0.1250	3.06(1)
Mn	0.0250(1)	0.2418(1)	0.3281(1)	2.79(4)
O1	-0.1584(6)	0.2780(7)	0.3337(9)	6.7(3)
O2	0.0709(7)	0.4204(6)	0.3575(11)	6.5(3)
C1	-0.0899(9)	0.2645(9)	0.3256(11)	4.5(3)
C2	0.0529(8)	0.3523(8)	0.3401(11)	3.8(4)
C11	0.0108(10)	0.1197(9)	0.4006(14)	6.1(4)
C12	0.0374(14)	0.1765(10)	0.4823(11)	7.1(5)
C13	0.1148(11)	0.2070(11)	0.4550(13)	6.2(4)
C14	0.1373(9)	0.1694(11)	0.3524(15)	6.2(4)
C15	0.0722(11)	0.1137(10)	0.3194(14)	5.6(4)

<sup>a)</sup> B<sub>eq</sub> ist definiert als  $4/3[a^2B(1,1) + \dots + bc(\cos\alpha)B(2,3)]$ .

Tab. 3. Bindungslängen [pm] in Germanium-, Zinn- und Blei-haltigen Organomangan-Komplexen<sup>a)</sup>

Mn-Ge	236-238	Mn-Sn	254-255	Mn-Pb	261-262
Mn=Ge	218-220	Mn=Sn	244-245	Mn=Pb	246-249

<sup>a)</sup> Kovalenzradien nach Pauling: Ge 122 pm, Sn 140 pm, Pb 147 pm; formale Bindungsordnungen (Edelgasregel).

rechtfertigen die Annahme kumulierter Doppelbindungen: Einfachbindungen zwischen Blei- und Mangan-Atomen sind durch Extrapolation bekannter Strukturdaten zu etwa 261 pm abschätzbar, was durch eine Röntgenstrukturanalyse der  $\text{Mn}_3\text{Pb}$ -Verbindung  $(\mu_3\text{-Pb})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$  bestätigt wird (siehe unten,  $d(\text{Mn}-\text{Pb}) = 261 \text{ pm}$ ; Tab. 3). Doppelbindungen sollten um etwa 16 pm kürzer als Einfachbindungen, um etwa 25 pm länger als die analogen Mn-Ge- und kaum länger als Mn-Sn-Doppelbindungen sein (245 pm).

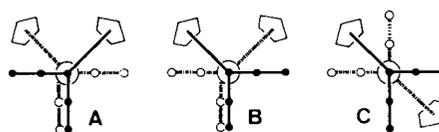


Abb. 2. Projektionen möglicher Konformationen des Moleküls  $(\mu\text{-Pb})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (**2a**) entlang der Mn-Pb-Mn'-Bindungsachse; experimentell wurden im Kristall nur die Stereoisomere A und B gefunden

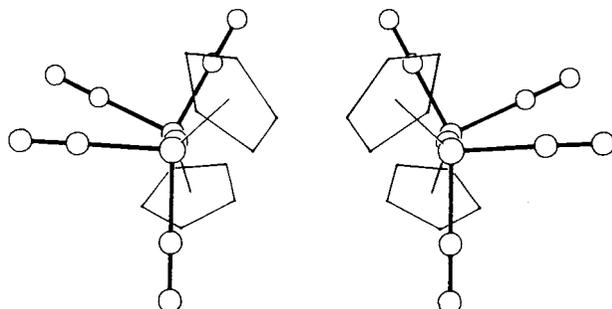


Abb. 3. Anticlinale Konformationen von **2a**, wie sie beide im Kristall beobachtet werden; gezeigt sind Projektionen entlang der Mn-Pb-Mn'-Achse

Die konformative Einstellung der beiden ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )- $\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Baugruppen führt zu den anticlinalen Konformationen **A** und **B** (Abb. 2) wie sie auch im analogen Germanium-Komplex ( $\mu\text{-Ge}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ ) beobachtet werden<sup>9</sup>. Dies bedeutet, daß zwei an unterschiedliche Mangan-Atome gebundene CO-Gruppen auf Deckung stehen und die beiden verbleibenden CO-Liganden bezüglich der Mn–Pb–Mn-Projektionsachse *anti*-Position einnehmen. Die antiperiplanare Konformation **C** mit *trans*-Orientierung der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden wird im Kristall nicht beobachtet (siehe auch Abb. 3).

**C. Aufbau einer trigonal-planaren  $\text{Mn}_3\text{Pb}$ -Struktur nach dem Isolobal-Prinzip**

Die zu Kohlendioxid und Allen isolobalen Komplexverbindungen ( $\mu\text{-Ge}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  und ( $\mu\text{-Sn}[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$ ) reagieren mit den zu Methylene isolobalen Fragmenten ( $\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_2$  (als THF-„Addukte“) zu dreikernigen Additionsprodukten der Formel ( $\mu_3\text{-E}[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ ) ( $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}$ )<sup>3,7</sup>. Analog kann ausgehend vom  $\text{Mn}_2\text{Pb}$ -Komplex **2b** und ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$ ) $\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  (**1b**) der  $\text{Mn}_3\text{Pb}$ -Komplex **3b** in ca. 50prozent. Ausbeute erhalten werden (Schema 1); er verkörpert nach Synthese und Struktur ein metallorganisches Isolobalanalogon von Methylencyclopropan (Abschn. D). Im Gegensatz zu den sehr stabilen, tiefroten, formelanalogen  $\text{Mn}_3\text{Ge}$ - und  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ -Verbindungen<sup>1,3,4,7</sup> ist **3b** olivgrün und extrem luft-, licht- und temperaturempfindlich. Dennoch gelang analytisch, spektroskopisch und kristallographisch eine eindeutige Substanzcharakterisierung.

**D. Kristall- und Molekülstruktur von ( $\mu_3$ -Blei)-tris[dicarbonyl( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)mangan] ( $\text{Mn}-\text{Mn}$ ) (**3b**)**

Die Verbindung kristallisiert aus Methylenchlorid/*n*-Hexan in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Abb. 4, 5). Ausgewählte Bindungsdaten finden sich in Tab. 4, die Ortsparameter in Tab. 5\*).

In **3b** findet sich erstmals ein substituentenfreies Blei-Atom in trigonal-planarer Konfiguration. Wie die formel-analoge Zinn-Verbindung<sup>1)</sup> hat das Molekül ein planares Schwermetallgerüst und zwei Typen verschiedenartig gebundener L<sub>1</sub>Mn-Fragmente. Die Abstände Mn(1)–Pb und Mn(2)–Pb betragen 262.0(1) bzw. 261.1(1) pm und entsprechen nach den in Abschn. B angestellten Überlegungen Einfachbindungen. Diese Abstandsdaten stimmen nämlich mit den unter Zugrundelegung der metallischen Kovalenzradien gemachten Voraussagen überein. Der Mn(3)–Pb-Abstand ist etwa 5% kürzer [249.2(1) pm] und konsistent mit der Formulierung einer Mehrfachbindung. Abb. 6 zeigt Strukturskizzen der formel- und strukturanalogen Zinn- und Blei-Komplexe in Blickrichtung entlang der Sn–

Mn(3)- bzw. Pb–Mn(3)-Bindungen. Die Mn(1)–Mn(2)–Pb- und Mn(1)–Mn(2)–Sn-Einheiten sind bezüglich der Anordnung ihrer Cyclopentadienyl- und Carbonyl-Ligan-

Tab. 4. Ausgewählte Strukturdaten der Verbindung ( $\mu_3\text{-Pb}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3$ ) (**3b**)<sup>a)</sup>

Bindungslängen [pm]			
Mn(1)–Pb	262.2(1)	Mn(1)–C(11 – 15)	212.0–215.9
Mn(2)–Pb	261.1(1)	Mn(2)–C(21 – 25)	213.0–218.3
Mn(3)–Pb	249.0(1)	Mn(3)–C(31 – 35)	210.0–214.0
Mn(1)–Mn(2)	311.0(1)	Mn(1)–Cp(1)	177.5
Mn(1)–C(1)	188.0(2)	Mn(2)–Cp(2)	178.0
Mn(1)–C(2)	179.9(8)	Mn(3)–Cp(3)	178.2
Mn(2)–C(3)	179.2(9)	C(1)–O(1)	109.6(14)
Mn(2)–C(4)	179.2(10)	C(2)–O(2)	116.1(9)
Mn(3)–C(5)	179.1(9)	C(3)–O(3)	116.2(10)
Mn(3)–C(6)	177.2(8)	C(4)–O(4)	115.1(10)
		C(5)–O(5)	116.2(10)
		C(6)–O(6)	115.0(9)
Bindungswinkel [grad]			
Mn(1)–Pb–Mn(2)	72.97(4)	Pb–Mn(3)–C(5)	92.5(4)
Mn(1)–Pb–Mn(3)	143.56(4)	Pb–Mn(3)–C(6)	90.0(3)
Mn(2)–Pb–Mn(3)	143.41(4)	Mn(1)–C(1)–O(1)	176.0(1)
Pb–Mn(1)–C(1)	121.5(3)	Mn(1)–C(2)–O(2)	172.6(7)
Pb–Mn(1)–C(2)	82.7(3)	Mn(2)–C(3)–O(3)	173.5(7)
C(1)–Mn(1)–C(2)	88.4(4)	Mn(2)–C(4)–O(4)	172.4(7)
Pb–Mn(2)–C(3)	115.6(3)	Mn(3)–C(5)–O(5)	176.1(8)
Pb–Mn(2)–C(4)	80.2(3)	Mn(3)–C(6)–O(6)	176.9(9)
C(3)–Mn(2)–C(4)	90.2(4)		
Torsionswinkel [grad]			
Mn(1)–Pb–Mn(3)–C(5)	–49.7		
Mn(1)–Pb–Mn(3)–C(6)	41.5		

<sup>a)</sup> Cp(n) bezeichnet den Schwerpunkt des Ringliganden mit den Atomen C(n1 ... n5).

Tab. 5. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für **3b**<sup>a)</sup>

Atom	x	y	z	B <sub>eq</sub> [Å <sup>2</sup> ]
Pb	0.49612(5)	0.52282(6)	0.24503(4)	2.36(1)
Mn1	0.6991(2)	0.2820(2)	0.2487(1)	2.76(6)
Mn2	0.3704(2)	0.3556(2)	0.3684(1)	2.47(6)
Mn3	0.4539(2)	0.7635(2)	0.1743(1)	2.57(6)
O1	0.601(1)	0.071(1)	0.257(1)	4.2(3)
O2	0.664(1)	0.391(1)	0.013(1)	4.3(3)
O3	0.577(1)	0.098(1)	0.518(1)	4.4(3)
O4	0.336(1)	0.489(1)	0.523(1)	4.9(3)
O5	0.764(1)	0.706(1)	0.245(1)	6.5(4)
O6	0.599(1)	0.742(1)	–0.034(1)	5.2(4)
C1	0.632(1)	0.151(2)	0.255(1)	4.0(5)
C2	0.667(1)	0.353(1)	0.106(1)	3.2(4)
C3	0.504(1)	0.201(1)	0.456(1)	2.9(4)
C4	0.358(1)	0.439(1)	0.459(1)	3.3(4)
C5	0.641(2)	0.726(2)	0.221(1)	4.5(5)
C6	0.542(1)	0.747(1)	0.049(1)	3.3(4)
C10	0.995(2)	0.338(2)	0.103(2)	8.5(7)
C11	0.932(1)	0.277(2)	0.209(1)	4.9(5)
C12	0.941(2)	0.147(2)	0.260(1)	4.3(5)
C13	0.876(2)	0.130(2)	0.364(1)	4.6(5)
C14	0.825(1)	0.250(2)	0.381(1)	4.6(5)
C15	0.855(1)	0.349(1)	0.288(1)	3.4(4)
C20	0.133(2)	0.227(2)	0.530(1)	4.4(5)
C21	0.117(1)	0.448(1)	0.369(1)	3.2(4)
C22	0.175(1)	0.474(1)	0.257(1)	3.3(4)
C23	0.264(1)	0.353(2)	0.240(1)	4.2(5)
C24	0.260(1)	0.248(1)	0.336(1)	3.3(4)
C25	0.170(1)	0.305(1)	0.418(1)	3.4(4)
C30	0.218(2)	0.997(3)	–0.019(1)	10.7(9)
C31	0.330(2)	0.971(2)	0.151(2)	6.4(7)
C32	0.329(2)	0.904(2)	0.258(1)	9.2(6)
C33	0.253(2)	0.822(2)	0.274(1)	6.9(6)
C34	0.201(1)	0.846(2)	0.176(1)	5.0(6)
C35	0.251(1)	0.936(2)	0.099(1)	3.6(5)

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52281, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

<sup>a)</sup> B<sub>eq</sub> ist definiert als 4/3[a<sup>2</sup>B(1,1) + ... + bc(cos α)B(2,3)].

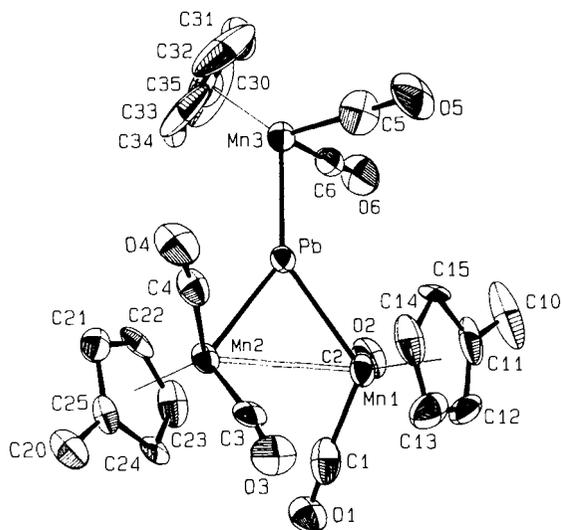


Abb. 4. Molekülstruktur (ORTEP-Darstellung, ohne Wasserstoff-Atome) der  $Mn_3Pb$ -Verbindung  $(\mu_3-Pb)[(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2]_3$  (**3b**); die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit

den identisch, obwohl beide Moleküle in verschiedenen Raumgruppen kristallisieren. Man sieht im Vergleich aber eine relative Verdrehung des  $L_xMn(3)$ -Fragments um  $33.8^\circ$  im Uhrzeigersinn. Ein Packungseffekt kann hier ausgeschlossen werden, da die anderen Molekülteile unbeeinflusst sind. Dieses Konformationsphänomen ist insofern wichtig als es die Dreifachbindungsanteile in den Sn/Pb–Mn(3)-Bindungen belegt. Bei Doppelbindungen vom Allen- bzw. Kohlendioxid-Typ wäre nämlich auch im Kristall nur eine starre Konformation möglich.

#### E. Reaktionen von Mangan–Blei-Doppelbindungen mit Diazomethan

Doppelbindungen zwischen Übergangsmetallen reagieren bereitwillig mit Diazoalkanen zu „Cyclopropanierungsprodukten“<sup>15)</sup>. Gleiches gilt für die Metall-Germanium-Doppelbindung im Komplex  $(\mu_3-Ge)(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_3$  (**4**)<sup>8)</sup>. Die Mangan–Zinn-Doppelbindungen in den Verbindungen  $(\mu_3-Sn)[(\eta^5-C_5H_4Me)Mn(CO)_2]_3$  (**5**) und  $(\mu-Sn)[(\eta^5-C_5Me_5)Mn(CO)_2]_2$  (**6**) bilden keine Carben-Addi-

tionsprodukte mehr<sup>1)</sup>, und so war nunmehr die Reaktivität der Mangan–Blei-Bindung von Interesse.

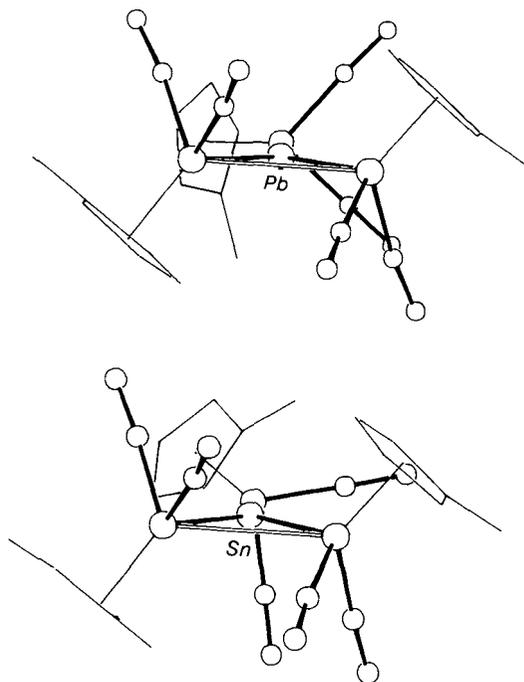


Abb. 6. Projektionszeichnung in Blickrichtung auf die Sn–Mn(3)- bzw. Pb–Mn(3)-Bindungen der formel- und strukturanalogen Komplexe  $(\mu_3-Pb)[(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2]_3$  (**3b**; oben) und  $(\mu_3-Sn)[(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2]_3$  (**5**; unten)

Nach Zugabe von Diazomethan zu **2a** bei  $-78^\circ C$  und Aufwärmen auf Raumtemperatur bildet sich ein dunkler Niederschlag, der nach einer Elementaranalyse aus *elementarem Blei* besteht. In der Lösung kann als einziges metallorganisches Produkt der bekannte Ethylen-Komplex  $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2(\eta^2-C_2H_4)$  nachgewiesen werden (IR, <sup>1</sup>H-NMR, MS). Dieser Befund entspricht dem Ergebnis der Umsetzung von **6** mit Diazomethan, der unter Zinn-Extrusion zum Komplex  $(\mu_3-Sn)[(\eta^5-C_5Me_5)Mn(CO)_2]_3$  verläuft (Dismutationsreaktion)<sup>1)</sup>.

Wie die Zinn-Verbindung  $(\mu_3-Sn)[(\eta^5-C_5H_4CH_3)Mn(CO)_2]_3$  (**5**) reagiert auch der formel- und strukturanaloge Blei-Komplex **3b** nicht mit Diazomethan, sondern zersetzt

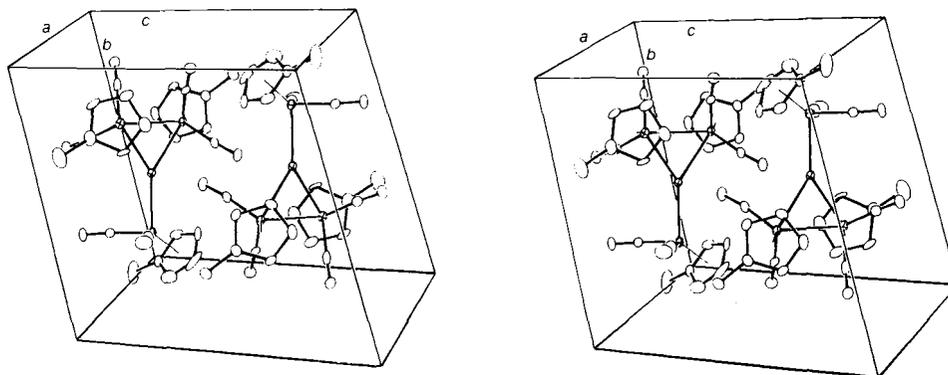


Abb. 5. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **3b**

dieses bereits ab ca.  $-20^{\circ}\text{C}$ . Diese Beobachtungen erlauben die Schlußfolgerung, daß Mn–Sn- und Mn–Pb-Doppelbindungen keine echten Doppelbindungsverhältnisse mehr aufweisen wie mehrfachgebundene Übergangsmetalle. Sie sind wahrscheinlich eher als Übergangsmetall/Hauptgruppenelement-Addukte zu verstehen, wie sie in den Germylen-, Stannyl- und Plumblyen-Komplexen einiger Übergangsmetalle (z. B. Wolfram, Mangan) gefunden werden<sup>9–14</sup>. Im übrigen ist diese Interpretation mit <sup>119</sup>Sn-Mössbauer-Daten der Zinn-Komplexe **5** und **6** in Einklang<sup>1</sup>. Zur Klärung der Bindungsverhältnisse in diesen Komplexen mit „nacktem“ Blei wäre die Kenntnis der <sup>207</sup>Pb-NMR-Verschiebungen von Interesse, doch konnten in keinem Fall Signale in den Spektren gefunden werden. Offenbar dominiert hier der Quadrupol-Relaxationsmechanismus, der eine extrem schnelle Relaxation der Pb-Kerne durch Wechselwirkung mit dem Quadrupolkern <sup>55</sup>Mn (100% natürl. Häufigkeit) erlaubt und die Linien derart verbreitert, daß sie sich nicht mehr aus dem Grundrauschen abheben.

**F. Elektrochemische Untersuchungen**

Nach den cyclovoltammetrischen Daten von Tab. 6 werden die hier diskutierten Mangan-Komplexe der unsubstituierten Brückenliganden Germanium, Zinn und Blei zwischen  $-1.2$  und  $-1.6$  V irreversibel reduziert und ab ca.  $+0.16$  V irreversibel oxidiert. Die Zinn-Verbindung **6** ist am oxidationsempfindlichsten, der Blei-Komplex **2a** wird erst bei einem um  $1.1$  V(!) höheren Potential oxidiert. Präparative Versuche zur Herstellung reduzierter bzw. oxidiertes Derivate der in Tab. 6 aufgeführten Komplexverbindungen blieben erfolglos.

Tab. 6. Redoxpotentiale (THF-Lösungen; Leitelektrolyt: 0.1 M [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N][ClO<sub>4</sub>]; Arbeitselektrode: glassy carbon; Referenzelektrode: ges. Kalomel-Elektrode; Gegenelektrode: Pt-Draht)

Verbindung	Reduktion		Oxidation
	E <sub>pc</sub> <sup>1</sup>	E <sub>pc</sub> <sup>2</sup>	
(μ <sub>3</sub> -Ge)[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Mn(CO) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>4</b> )	$-1.38^{\text{a}}$	$-1.10$ irr	$+0.21^{\text{b}}$ irr
(μ <sub>3</sub> -Sn)[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )Mn(CO) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>5</b> )	$-1.23^{\text{a}}$	$-1.02$ irr	$+0.22^{\text{b}}$ irr
(μ-Sn)[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> Me <sub>3</sub> )Mn(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>6</b> )	$-1.60^{\text{a}}$	$-1.48$ irr	$+0.16^{\text{b}}$ irr
(μ-Pb)[(η <sup>5</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> )Mn(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>2a</b> )	$-1.37^{\text{a}}$	$-1.07$ irr	$+1.26^{\text{b}}$ irr

<sup>a</sup>) Unterliegt wahrscheinlich bei negativeren Potentialen Folgereaktionen. – <sup>b</sup>) Weitere irreversible Oxidation bei positiveren Potentialen.

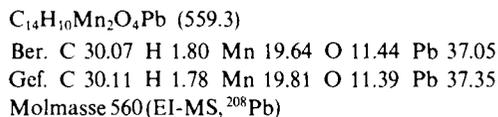
Diese Arbeit erfuhr großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Bundesministerium für Forschung und Technologie und den Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium für H.-J. K.). Hierfür danken wir an dieser Stelle herzlich.

**Experimenteller Teil**

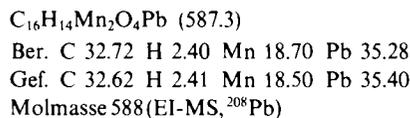
Alle Operationen wurden in ausgeheizten Schlenk-Gefäßen unter sauerstoff- und wasserfreiem Stickstoff ausgeführt. Die Lösungs-

mittel wurden nach den üblichen Methoden in Umlaufapparaturen getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Zur Säulenchromatographie kam als stationäre Phase stickstoffbeladenes Kieselgel 60, Akt. II–III (Merck, Nr. 7734) zum Einsatz. Die Umkristallisation von Substanzen erfolgte in der Regel bei  $-25^{\circ}\text{C}$ , gegebenenfalls bei Trockeneistemp. Für weitere Angaben zur Arbeitstechnik sei auf Lit.<sup>16,17</sup> verwiesen. Die Lichtreaktionen wurden in wassergekühlten Duranglas-Tauchlampenapparaturen<sup>17</sup>) geeigneter Größe durchgeführt (Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 150 der Original Quarzlampen-Gesellschaft mbH, Hanau, oder Phillips XPK 125 Watt).

1) (*μ*-Blei)bis[dicarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)mangan] (**2a**): Eine Lösung von 1.00 g (5.0 mmol) Tricarbonyl(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)mangan<sup>18</sup>) in 200 ml THF wird zuerst 2 h bestrahlt und dann mit 1.40 g (5.0 mmol) Blei(II)-chlorid versetzt. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. ist die Farbe von tiefrot nach schmutzig rosa umgeschlagen. Die Lösung wird von den festen Bestandteilen abfiltriert und das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit ca. 5 ml Toluol auf eine mit Kieselgel (Akt. II–III) gepackte Säule (1.5 · 35 cm; Wasser-Kühlung) aufgetragen. Mit *n*-Hexan/Toluol (2:3) werden die gelbe Zone von (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> und eine instabile grüne Zone von **3a** eluiert. Mit Diethylether als Laufmittel entwickelt sich eine tiefrote Zone, aus der nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus Diethylether/Dichlormethan die Verbindung **2a** in schwarzen, gestauchten Oktaedern erhalten wird; Ausb. 150 mg (14%). Die Verbindung ist im festen Zustand kurzzeitig luftstabil und löst sich in allen polaren organischen Solventien mit roter Farbe. Die Lösungen sind sehr luftempfindlich. – Schmp.  $130^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR:  $\nu = 1959\text{ cm}^{-1}$  s, 1921 st, 1892 st, 1839 st (KBr); 1966 st, br., 1938 m, Sch, 1905 m, 1860 s (THF). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25<sup>o</sup>C):  $\delta = 4.58$  (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (68.7 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 25<sup>o</sup>C):  $\delta = 78.7$  (s, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), CO-Signale nicht beobachtet.



2) (*μ*-Blei)bis[dicarbonyl(η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl)mangan] (**2b**): Die analoge Methylcyclopentadienyl-Verbindung **2b** wird ausgehend von (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> („Methylcymantren“; Handelsprodukt, vor Verwendung vakuumdestilliert) analog dargestellt. Sie kristallisiert aus Methylenchlorid/Diethylether in langen, dünnen Nadeln und ist pyrophor; Ausb. 20%. – Schmp.  $123^{\circ}\text{C}$  (Zers.). – IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1966\text{ cm}^{-1}$  st, br., 1938 m, Sch, 1905 m, 1860 s (THF); 1944 m, 1913 sst, 1876 st (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25<sup>o</sup>C):  $\delta = 1.40$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.90 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), 4.12 (m, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>).



3) (*μ*<sub>3</sub>-Blei)tris[dicarbonyl(η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl)mangan]-(Mn–Mn) (**3b**). – Variante A: Eine Lösung von 1.0 ml (6.3 mmol) Tricarbonyl(η<sup>5</sup>-methylcyclopentadienyl)mangan (Handelsprodukt, vor Verwendung vakuumdestilliert) in 200 ml THF wird zuerst 2 h bestrahlt und dann mit 2.00 g Blei(II)-bromid (Überschuß) und 3.00 g feinem Zink-Staub (Überschuß) versetzt. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird über Filterflocken filtriert und das Solvens i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in ca. 5 ml Toluol gelöst und so auf eine Wasser-gekühlte Säule aufgetragen (Kieselgel). Mit *n*-Hexan/Toluol (3:1) wird etwas (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub> eluiert; mit *n*-Hexan/Toluol (1:3) entwickeln sich eine grüne und eine rote Zone. Aus der ersten ergeben sich nach Entfernung des Solvens

i. Vak. und Umkristallisation des dann verbleibenden Rückstands aus Dichlormethan/*n*-Hexan 150 mg (9%) dunkelgrüne Kristalle von **3b**. Die rote Zone wird mit Diethylether eluiert und ergibt nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether 105 mg (6%) der Verbindung **2b**.

**3b** bildet dunkelgrüne Kristalle, die in allen gebräuchlichen organischen Solventien mit lindgrüner Farbe gut löslich und etwas lichtempfindlich sind. Die Verbindung zersetzt sich auch bei  $-35^{\circ}\text{C}$  im Dunkeln im Verlaufe einiger Wochen. — IR:  $\nu_{\text{CO}} = 1962\text{ cm}^{-1}$ , m, 1943 m, 1933 sst, 1923 st, 1095 s, 1896 s, 1884 m (*n*-Hexan); 1958 st, 1923 sst, 1920 Sch, 1891 Sch, 1879 m ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{D}_8]$ Toluol):  $\delta(\text{C}_5\text{H}_4) = 4.61$  (m, 2H), 4.26 (m, 2H), 3.97 (m, 4H), 3.88 (m, 4H);  $\delta(\text{CH}_3) = 2.04$  (s, 6H), 1.69 (s, 3H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Mn}_3\text{O}_6\text{Pb}$  (777.4)

Ber. C 37.08 H 2.72 Mn 21.20 Pb 26.65

Gef. C 36.78 H 2.74 Mn 21.30 Pb 27.01

Molmasse 778 (FD-MS,  $^{208}\text{Pb}$ )

**Variante B:** Eine Lösung von 0.5 ml (3.15 mmol) Tricarbonyl( $\eta^5$ -methylcyclopentadienyl)mangan (vgl. Variante A) in 50 ml THF wird zuerst 2 h bestrahlt. Die karminrote Lösung von **1b** versetzt man dann mit 300 mg (0.51 mmol) **2b**. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und wie voranstehend beschrieben chromatographiert. Es werden 200 mg **3b** (50%) erhalten und 150 mg (50%) **2b** zurückgewonnen. Die Identifizierung der Verbindungen gelang durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben (vgl. Variante A).

4) **Reaktion von  $(\mu\text{-Pb})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2$  (**2b**) mit Diazomethan:** 200 mg (0.34 mmol) **2b** werden in Diethylether gelöst und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit einer etherischen Lösung von Diazomethan versetzt (ca. 10facher Überschuß). Man läßt während 2 h auf Raumtemp. erwärmen, wobei ab ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  Gasentwicklung, Bildung eines schwarzen Niederschlags und Farbänderung von rot nach hellgrün zu beobachten sind. Nach weiterem Rühren (15 h) wird die Lösung vom Niederschlag abfiltriert und IR-spektroskopisch untersucht. Es lassen sich nur Banden finden, die mit denen des Ethylen-Komplexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$  übereinstimmen [ $\nu = 1972\text{ cm}^{-1}$  sst, 1913 sst (*n*-Hexan)]<sup>158)</sup>. — Der schwarze Niederschlag enthält ca. 92% Blei und weniger als 1% Mangan.

5) **Röntgenstrukturanalyse von  $(\mu\text{-Blei})\text{bis}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{mangan}]$  (**2a**):** Kristallisation aus Diethylether/Methylenchlorid bei  $-25^{\circ}\text{C}$  ergibt schwarze, im Durchlicht dunkelrotbraune, gestauchte Oktaeder (Kantenlänge 0.25 mm). Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{Pb}$ ; Molmasse: 559.3;  $F_{000}$ : 2064; systematische Auslöschungen:  $(h+k+l \neq 2n; 2h+l \neq 4n)$ ; tetragonale Raumgruppe  $I4_2d$  (Int. Tab. Nr. 122). Die Gitterkonstanten wurden aus einer „least-squares“-Verfeinerung von 25 Reflexlagen ( $2\Theta > 24.3^{\circ}$ ) mit dem Programm „PARAM“ ermittelt:  $a = b = 1585.4(2)$ ,  $c = 1210.3(2)$  pm,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ ;  $V = 3042 \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $q(\text{ber.}) = 2.442\text{ g cm}^{-3}$ ; CAD-4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator (Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71.07$  pm); Meßtemp.  $22 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ; Meßbereich:  $2.0^{\circ} < \Theta < 20.0^{\circ}$ ,  $h(-15/15)$ ,  $k(-15/15)$ ,  $l(0/11)$ ;  $\omega$ -Scan, Meßzeit: max. 90 s pro Reflex, Scanbreite:  $(0.80 + 0.35 \cdot \text{tg}\Theta)^{\circ} \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur und Mittelung verblieben von 3210 gemessenen Reflexen 703 (*NO*) unabhängige Reflexe mit  $I > 1.0 \cdot \sigma(I)$  die zur Verfeinerung benutzt wurden. Eine beobachtete leichte Zersetzung des Kristalles während der Messung (in 60 h  $-7.7\%$  Intensitätsverlust) wurde korrigiert, ebenso wie Absorptionseffekte ( $\mu = 127.1\text{ cm}^{-1}$ , 8 Flächen). Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson-Methode und Differenz-Fourier-Technik, 11 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren)

wurden „full-matrix least squares“-verfeinert [100 (*NV*) Parameter] mit Atomformfaktoren für Neutralatome<sup>19)</sup> und anomaler Dispersion<sup>20)</sup>. Die Wasserstoff-Lagen sind in idealer Geometrie berechnet ( $\text{C-H}$ : 95 pm) und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen aber nicht verfeinert.  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.022$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.028$ ; GOF =  $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO-NV})]^{1/2} = 5.493$ . Verfeinert wurde der Ausdruck  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Einheitsgewichte; shift/error:  $< 0.001$  im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte:  $+0.72\text{ e}^{\ominus}/\text{\AA}^3$ . Eine Verfeinerung in der enantiomeren Aufstellung ergibt deutlich schlechtere Ergebnisse:  $R = 0.043$  und  $R_w = 0.049$ . Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem „STRUX-II“<sup>21)</sup> mit den Programmen „ORTEP“<sup>22)</sup>, „PARAM“<sup>23)</sup> und „SDP“<sup>24)</sup>, Rechner VAX 11/730.

6) **Röntgenstrukturanalyse von  $(\mu_3\text{-Blei})\text{tris}[\text{dicarbonyl}(\eta^5\text{-methylcyclopentadienyl})\text{mangan}]$  (**3b**):** Kristallisation aus Methylenchlorid/*n*-Hexan bei  $-25^{\circ}\text{C}$  ergibt schwarze, im Durchlicht dunkelgrüne Säulen ( $0.40 \cdot 0.30 \cdot 0.55$  mm). Summenformel:  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{Mn}_3\text{O}_6\text{Pb}$ ; Molmasse: 777.4;  $F_{000} = 740$ ; keine systematischen Auslöschungen; triklone Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Int. Tab. Nr. 2). Die Gitterkonstanten wurden aus einer „least squares“-Verfeinerung von 66 Reflexlagen ( $2\Theta > 39.9^{\circ}$ ) mit dem Programm „PARAM“ ermittelt:  $a = 940.3(1)$ ,  $b = 1177.8(2)$ ,  $c = 1342.1(2)$  pm,  $\alpha = 67.56(2)$ ,  $\beta = 78.86(1)$ ,  $\gamma = 63.96(1)$ ;  $V = 1234 \cdot 10^6\text{ pm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $q(\text{ber.}) = 2.093\text{ g cm}^{-3}$ ; CAD-4 (Enraf-Nonius), Graphit-Monochromator (Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 71.07$  pm); Meßtemp.:  $-80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ; Meßbereich:  $2.0^{\circ} < \Theta < 25.0^{\circ}$ ,  $h(-11/11)$ ,  $k(0/13)$ ,  $l(-15/15)$ ; wegen Ausfall des Kühlsystems mußte die Messung nach Reflex (8, 7, 10) abgebrochen werden;  $\omega$ -Scan, max. 45 sec Meßzeit pro Reflex, Scanbreite:  $(1.00 + 0.35 \cdot \text{tg}\Theta)^{\circ} \pm 25\%$  vor und nach jedem Reflex zur Untergrundbestimmung; Kontrollreflexe: alle 3600 s je 3 Reflexe auf Zersetzung, alle 200 Reflexe je 3 auf Orientierung. Nach LP-Korrektur, numerischer Absorptionskorrektur ( $\mu = 83.3\text{ cm}^{-1}$ , 8 Flächen) und Mittelung verblieben von 3009 gemessenen Reflexen 2783; 2630 (*NO*) unabhängige Reflexe mit  $I > 1.0 \cdot \sigma(I)$  wurden zur Verfeinerung benutzt. Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe der Patterson-Methode und der Differenz-Fourier-Technik. 34 Schweratome (anisotrope Temperaturfaktoren) wurden „full-matrix least squares“-verfeinert [307 (*NV*) Parameter] mit Atomformfaktoren für Neutralatome<sup>19)</sup> und anomaler Dispersion<sup>20)</sup>. Die Wasserstoff-Lagen sind in idealer Geometrie berechnet ( $\text{C-H}$ : 95 pm) und in die Berechnung der Strukturfaktoren einbezogen aber nicht verfeinert.  $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|)/\Sigma|F_o| = 0.041$ ;  $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/\Sigma w|F_o|^2]^{1/2} = 0.050$ ; GOF =  $[\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO-NV})]^{1/2} = 3.273$ . Verfeinert wurde der Ausdruck  $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ . Gewichtung:  $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ; shift/error:  $< 0.001$  im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichte:  $+2.18\text{ e}^{\ominus}/\text{\AA}^3$ .

Alle Rechnungen erfolgten im Programmsystem „STRUX-II“<sup>21)</sup> mit den Programmen „ORTEP“<sup>22)</sup>, „PARAM“<sup>23)</sup> und „SDP“<sup>24)</sup>, Rechner VAX 11/730.

#### CAS-Registry-Nummern

**2a:** 99248-90-5 / **2b:** 107474-14-6 / **3a:** 118043-91-7 / **3b:** 107474-13-5 / **4:** 79075-65-3 / **5:** 118018-12-5 / **6:** 118018-15-8 /  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{-CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ : 57603-43-7 /  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ : 12079-65-1 /  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Mn}(\text{CO})_3$ : 12108-13-3 /  $\text{PbCl}_2$ : 7758-95-4 /  $\text{PbBr}_2$ : 10031-22-8

<sup>1)</sup> LIX. Mitteilung: W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 437, voranstehend.

<sup>2)</sup> Übersichtsartikel: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **98** (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 56.

- <sup>3)</sup> W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **122** (1989) 433 (LVIII. Mitteilung).
- <sup>4)</sup> W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) 451.
- <sup>5)</sup> J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 67.
- <sup>6)</sup> N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **233** (1982) 337.
- <sup>7)</sup> D. Melzer, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **263** (1984) 67.
- <sup>8)</sup> W. A. Herrmann, J. Weichmann, U. Küsthardt, A. Schäfer, R. Hörlein, C. Hecht, E. Voss, R. Serrano, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1019; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 979; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1543.
- <sup>9)</sup> P. Jutzi, W. Steiner, *Chem. Ber.* **109** (1976) 3473.
- <sup>10)</sup> P. Jutzi, W. Steiner, E. König, G. Huttner, A. Frank, U. Schubert, *Chem. Ber.* **111** (1978) 606.
- <sup>11)</sup> M. F. Lappert, S. J. Miles, P. P. Power, A. J. Carty, N. J. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 458.
- <sup>12)</sup> J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2275.
- <sup>13)</sup> P. Jutzi, W. Steiner, *Angew. Chem.* **89** (1977) 675; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 639.
- <sup>14)</sup> D. Uhlig, H. Behrens, E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **401** (1973) 233.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> W. A. Herrmann, *Habilitationsschrift*, S. 54–60, Universität Regensburg 1977. — <sup>15b)</sup> Zusammenfassung: W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* **20** (1982) 159.
- <sup>16)</sup> R. A. Fischer, H.-J. Kneuper, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **330** (1987) 365.
- <sup>17)</sup> 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.
- <sup>18)</sup> Lit.<sup>17)</sup>, S. 1866f. (Variante I).
- <sup>19)</sup> D. T. Cromer, J. T. Waber, *International Tables of Crystallography*, Bd. IV, Tab. 2.2B, Kynoch Press, Birmingham, England 1974.
- <sup>20)</sup> Lit.<sup>19)</sup>, Tab. 2.3.1.
- <sup>21)</sup> 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).
- <sup>22)</sup> C. K. Johnson, *ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations*, National Laboratories, Oak Ridge, Tennessee (USA) 1965.
- <sup>23)</sup> *XRAY76-SYSTEM*, Programm „PARAM“, angepaßt an den Rechner VAX 11/730 von M. Birkhahn, E. Herdtweck, Universität Marburg (1979) und Technische Universität München (1986).
- <sup>24)</sup> B. A. Frenz, *The ENRAF Nonius CAD4 SDP System, Computing in Crystallography*, S. 64–71, Delft University Press, Delft, Holland 1978.

[268/88]