

Alkoxygermanate(II), -stannate(II) und -plumbate(II) zweiwertiger Metall-Ionen, II^[1]

Verbindungen des Formeltyps $M_2El_2(OtBu)_8$

Michael Veith*, Dieter Käfer, Jürgen Koch, Peter May, Lothar Stahl und Volker Huch

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes,
Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 22. November 1991

Key Words: Germanium compounds / Tin compounds / Lead compounds / Transition-metal complexes / Paramagnetism

Alkoxygermanates(II), -stannates(II), and -plumbates(II) of Divalent Metal Ions, II^[1]. – Compounds of the Formula $M_2El_2(OtBu)_8$

By simple salt-exchange processes the starting materials $Na_2El_2(OtBu)_6$ ($El = Ge, Sn, Pb$) can be transformed to germanates, stannates and plumbates of divalent magnesium and divalent transition metals. Two types of compounds are formed in these reactions: $MEl_2(OtBu)_6$ [$El = Ge, M = Mg$ (**1A**), **Cr** (**1B**), **Mn** (**1C**), **Zn** (**1F**); $El = Pb, M = Mn$ (**3C**), $M = Zn$ (**3F**)] and $M_2El_2(OtBu)_8$ [$El = Ge, M = Co$ (**1d**), **Ni** (**1e**); $El = Sn, M = Mg$ (**2a**), **Cr** (**2b**), **Mn** (**2c**), **Co** (**2d**), **Ni** (**2e**); $El = Pb, M = Co$ (**3d**)]. Single-crystal X-ray diffraction studies have been performed on **1C**, **1d**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, and **2e**, and the structures have been solved. In **1C** the Mn atom occupies the center of an elongated O_6 octahedron, the germanium(II) atoms displaying pyramidal coordination by three oxygen atoms. The central molecular cage can be described as two MnO_3Ge trigonal bipyramids sharing the common central Mn atom and being wrapped by *tert*-butyl groups linked to the oxygen atoms. The other compounds of the $MEl_2(OtBu)_6$ formula seem to be isostructural with the exception of **3F**, which displays a ¹H-NMR spectrum which is not compatible with this structure. All X-ray structures of the compounds $M_2El_2(OtBu)_8$ show the same feature: to a central $M_2(OtBu)_2$ four-membered ring are spirocyclically connected two $M(OtBu)_2El$ rings through the common metal atoms M. The structure is completed by the coordination of an exocyclic *tert*-butoxy group to the terminal El

atoms. The metal atoms M are therefore quasi tetrahedrally coordinated while the Ge and Sn atoms are in pyramidal three-fold oxygen atom environments. All molecules display an $El \cdots M \cdots M \cdots El$ one-dimensional arrangement. From susceptibility measurements it is apparent, that in the compounds $MEl_2(OtBu)_6$ and $M_2El_2(OtBu)_8$ the transition metal atoms are in high-spin configurations, which is also supported by the UV spectra. Analysis of the structural data of the series **2a–2e** reveal important contributions of the electronic environments of the transition metal atoms to the $M \cdots M$ and $M \cdots Sn$ distances. A qualitative MO description is used to explain these features. Again it has been shown that the „geometrical softness“ of $Ge(OtBu)_3$ and $Pb(OtBu)_3$ is greater than of $Sn(OtBu)_3$, as the former two can accommodate Cr^{2+} and Mn^{2+} in a sixfold coordination site by two units, while $Sn(OtBu)_3$ coordinates Cr^{2+} and Mn^{2+} with only two alkoxy groups. When **1C** and **2d** are allowed to react with nonacarbonyldiiron $Mn-Ge_2(OtBu)_6 \cdot 2 Fe(CO)_4$ (**4**) and $Co_2Sn_2(OtBu)_8 \cdot 2 Fe(CO)_4$ (**5**), respectively, are formed. Compound **4** displays presumably five metal atoms in a linear arrangement while **5** has six metallic elements arranged in one dimension. The latter fact has been unambiguously proved by an X-ray structure determination.

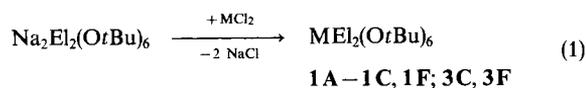
Wie wir vor kurzem zeigen konnten, sind Bis[tris(*tert*-butoxy)germanate, -stannate und -plumbate] von einer Reihe zweiwertiger Elemente M wie Mg, Ca, Sr, Ba, Cd, Eu und Pb auf einfache Weise zugänglich^[1]. Die erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel $El(OtBu)_3M(OtBu)_3El$ besitzen alle ein zentrales polycyclisches ElO_3MO_3El -Gerüst, das aus zwei trigonalen ElO_3M -Bipyramiden besteht, die am gemeinsamen Metall-Atom M zusammengesetzt sind. Die drei Metall-Atome El, M, El sind linear angeordnet, solange nicht Pb als zentrales Metall M fungiert. Feinheiten der Strukturen können zum einen mit den unterschiedlichen Ionenradien der zentralen Metall-Atome erklärt werden, die sich in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung von Sauerstoff-Atomen befinden, und zum anderen mit der „Weichheit“ der $El(OtBu)_3$ -Gruppen (im Sinne einer geometrischen Anpassung an die Größe von M). Wie wir fanden, nimmt die Weichheit in der Reihe $Sn(OtBu)_3 < Ge(OtBu)_3 < Pb(OtBu)_3$ zu und folgt damit nicht der Abfolge der Elemente im Periodensystem.

Es hat uns interessiert, ob auch kleinere zweiwertige Metall-Ionen, wie z. B. einige der ersten Übergangsmetallreihe, von Tris(*tert*-butoxy)germanat-, -stannat- und -plumbat-Ionen koordiniert werden können und ob sich hierbei der Koordinationstyp des Metall-Atoms ändert. Neben der Synthese standen daher vor allem auch strukturelle Fragen im Vordergrund der Untersuchungen.

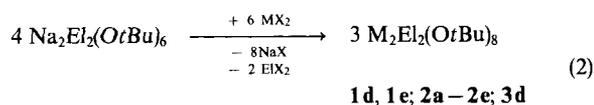
Synthesen

Im Unterschied zur Darstellung von Tris(*tert*-butoxy)germanaten, -stannaten und -plumbaten der Erdalkali-Elemente, für die es drei unterschiedliche Verfahren gibt^[1], lassen sich die entsprechenden Verbindungen der Übergangselemente und von Magnesium besonders einfach aus dem Natrium-Salz des jeweiligen Germanates, Stannates oder Plumbates durch Umsetzung mit dem Halogenid des Metalls gewinnen. Diese Metathese führt jedoch, unabhängig vom vorgegebenen Molverhältnis, zu unterschiedlichen Produkten [s. Gl. (1) (Produktkennzeichnung mit Großbuch-

staben) und Gl. (2) (Produktkennzeichnung mit Kleinbuchstaben)].



El \ M	M			
	Mg	Cr	Mn	Zn
Ge	1A	1B	1C	1F
Pb	-	-	3C	3F



X \ M	M				
	Mg	Cr	Mn	Co	Ni
Cl	+	+	-	+	+
Br	-	-	-	-	+
I	-	-	+	-	-

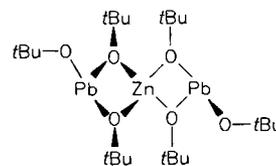
El \ M	M				
	Mg	Cr	Mn	Co	Ni
Ge	-	-	-	1d	1e
Sn	2a	2b	2c	2d	2e
Pb	-	-	-	3d	-

Während die Natriumalkoxystannate mit den Metallhalogeniden entsprechend Gl. (2) ausschließlich zu Verbindungen des Typs $\text{M}_2\text{Sn}_2(\text{OtBu})_8$ reagieren, gibt es bei den Germanaten und Plumbaten sowohl Produkte der allgemeinen Formel $\text{MEl}_2(\text{OtBu})_6$ (**1A – 1C, 1F, 3C, 3F**) als auch solche der Formel $\text{M}_2\text{El}_2(\text{OtBu})_8$ (**1d, 1e, 3d**). Eine augenfällige Systematik ist aus diesem Befund nicht herauszulesen, wiewohl auffällt, daß das kleinste Ion (Ni^{2+})^[2] offenbar in allen drei Fällen die Formel $\text{M}_2\text{El}_2(\text{OtBu})_8$ bevorzugt (s. auch Strukturteil). Bei der Umsetzungen von Nickel-dihalogeniden mit $\text{Na}_2\text{Ge}_2(\text{OtBu})_6$ bzw. CrCl_2 und MnI_2 mit $\text{Na}_2\text{Sn}_2(\text{OtBu})_6$ können **1e, 2b, 2c** nur in geringen Ausbeuten erhalten werden; alle übrigen Reaktionen verlaufen nahezu quantitativ.

Alle Produkte fallen in Form kristalliner Feststoffe an und sind, soweit sie paramagnetische Übergangsmetall-Ionen enthalten, farbig (vgl. Tab. 2). Neben korrekten Elementaranalysen findet man bei den löslichen Verbindungen auch die erwarteten Molmassen in Benzol. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erhält man nur von den diamagnetischen Verbindungen. **1A** und **1F** besitzen jeweils ein Singulett im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, was im Einklang mit der Röntgenstrukturanalyse von **1A** steht [das Magnesium-Atom wird im Kristall von sechs *tert*-Butoxy-Gruppen koordiniert, die nahezu eine $\bar{3}(S_6)$ -Symmetrie aufweisen]^[1]. Die Verbindung **3F**, die eine zu **1A** und **1F** analoge Zusammensetzung aufweist, unterscheidet sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch dadurch, daß zwei Signale für die *tert*-Butyl-Gruppen beobachtet werden. Das Flächenverhältnis dieser Signale von 2:1 legt eine zu **1A** und **1F** verschiedene Struktur nahe. Denkbar ist, daß ein solches Spektrum durch eine Vierfachkoordination des zentralen Zink-Atoms hervorgerufen wird, wodurch endständige *tert*-Butoxy-Gruppen am Blei-Atom entstehen.

Die endständigen Alkoxy-Gruppen sollten in Lösung mit den verbrückenden austauschen können, was im zeitlichen Mittel zu dem beobachteten NMR-Spektrum führen könnte. Leider gelang es uns nicht, weder durch Temperaturerniedrigung auf -60°C eine Änderung im Spektrum von **3F**

Schema 1. Strukturvorschlag von **3F**



hervorzurufen, noch Einkristalle dieser Verbindung zu erhalten, um die hier aufgestellte Hypothese beweisen zu können.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a** besitzt drei Signale im Flächenverhältnis von 2:1:1. Es steht damit im Einklang zur Kristallstruktur (s. weiter unten), wobei die verschiedenen Signale den verbrückenden (Mg/Mg bzw. Mg/Sn) oder endständigen Alkoxy-Gruppen zugeordnet werden können.

Von einigen Verbindungen (**1B, 1C, 1d, 1e, 2b, 2e**) konnten wir die magnetischen Suszeptibilitäten in Lösung und bei Raumtemperatur bestimmen. Wir verwendeten hierbei die NMR-spektroskopische Methode nach Evans^[3,4]. Aus den gemessenen Suszeptibilitäten haben wir die magnetischen Momente μ_{eff} berechnet^[4], die Tab. 2 enthält.

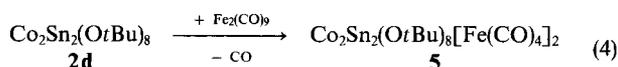
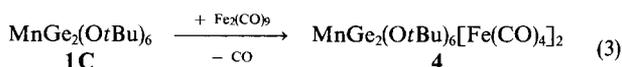
Zunächst stellt man fest, daß die gefundenen Werte in bezug auf **1B** und **1C** sehr gut mit Literaturdaten derselben Ionen in ähnlicher Umgebung korrelierten [Cr^{2+} (oktaedrisch): 5.13 B.M.^[5]; Mn^{2+} (tetraedrisch): 5.97 B.M.^[6]; Mn^{2+} (oktaedrisch): 5.88 B.M.^[7]]. Offensichtlich handelt es sich bei beiden Verbindungen um high-spin-Komplexe. Die μ_{eff} -Werte der anderen Verbindungen **1d, 1e**, bzw. **2d, 2e** stimmen untereinander sehr gut überein [sind also unabhängig von der $\text{El}(\text{OtBu})_3$ -Gruppe, unterscheiden sich jedoch deutlich von den μ_{eff} -Werten isolierter Ionen [Co^{2+} (tetraedrisch): 4.73 B.M.^[8]; Ni^{2+} (tetraedrisch): 3.27 B.M.^[9]]. Verdoppelt man die Werte letzterer Ionen, so sind sie bei Co um 1.23 B.M. und bei Ni um 2.09 B.M. größer als die für **1d/2d** bzw. **1e/2e** ermittelten magnetischen Momente. Da jedes der Moleküle **1d, 1e, 2d, 2e**, zwei paramagnetische Ionen enthält, könnten magnetische Wechselwirkungen dieser Ionen untereinander (trotz der relativ hohen Temperatur) zu einer Reduzierung des Gesamtmomentes führen (vgl. Lit.^[10,11]). Dennoch bleibt festzuhalten, daß alle 4 Verbindungen in erster Näherung als high-spin-Komplexe betrachtet werden können.

Beim Derivat **1B** haben wir die aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität folgende high-spin-Konfiguration auch spektroskopisch wahrscheinlich machen können. Das UV-Spektrum von **1B** besitzt ein Maximum bei $\lambda = 645 \text{ nm}$ mit einer breiten, wenig strukturierten Bande analog zu $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ^[12]. Das UV-Spektrum von **1d** besitzt drei Absorptionsbanden bei $\lambda_1 = 514 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 550 \text{ nm}$ und $\lambda_3 = 570 \text{ nm}$. Diese sind für tetraedrisch koordiniertes Co^{2+} typisch^[13] und können mit Hilfe des Tanabe-Sugano-Diagramms^[14] den spinerlaubten $d-d$ -Übergängen $^4A_2 - ^4T_1$ (P), $^4A_2 - ^4T_1$ (F) und $^4A_2 - ^4T_2$ zugeordnet werden. Das Spektrum von **1d**, stützt damit die Aussage, daß in den Molekülen **1d, 1e, 2d** und **2e** im wesentlichen high-spin-Konfigurationen vorliegen.

Fünf- und sechsatomige, eindimensionale Metall-Atom-Anordnungen

Wie schon mehrfach von uns beschrieben^[15,16], lassen sich an die endständigen Germanium- und Zinn-Atome in Alkoxygermanaten oder -stannaten Metallcarbonyl-Fragmente anhängen. Die niederwertigen Elemente der vierten Hauptgruppe wirken hierbei als Lewis-Basen (Elektronenpaardonoren) gegenüber den nullwertigen Übergangsmetall-Atomen. Es entstehen eindimensionale Anordnungen von Metall-Atomen, wobei neben direkten Metall–Metall-Bindungen auch Metall···Metall-Kontakte auftreten, die durch Verklammerung mittels Alkoxy-Gruppen zustande kommen und in erster Näherung als „nicht bindend“ beschrieben werden können.

Es gelingt, sowohl die dreiatomige „Metallkette“ in **1C** als auch die vieratomige „Metallkette“ in **2d** jeweils durch zwei Eisen-Atome zu einer fünf- bzw. sechsatomigen zu verlängern. Hierzu setzt man **1C** bzw. **2d** jeweils mit Nonacarbonyldieisen um [Gl. (3) und (4)].



Die eindimensionale Anordnung der Metall-Atome in den Produkten wird durch eine Röntgenstrukturalyse an **5** bewiesen (s. folgendes Kapitel). Das an **4** gemessene magnetische Moment ($\mu_{\text{eff}} = 5.72$ B.M.) steht im Einklang mit einem high-spin-Komplex (5 ungepaarte Elektronen), ist aber signifikant kleiner als in der Ausgangsverbindung **1C**. Offenbar wird durch Elektronenabzug an den peripheren Element-Atomen in geringem Maße auch das zentrale Element-Atom beeinflusst.

Röntgenstrukturelle Charakterisierung der Verbindung.

In Tab. 3 sind die röntgenographisch ermittelten kristallographischen Daten nebst einigen Informationen zu den Strukturbestimmungen enthalten. Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst. Bei den meisten Strukturbestimmungen^[17] wurden den Metall-Atomen, den Sauerstoff- und den mittleren Kohlenstoff-Atomen anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet, während alle übrigen Atome isotrope Temperaturfaktoren erhielten (bei der Verbindung **2a** ließen sich auch die endständigen C-Atome anisotrop verfeinern). Die Wasserstoff-Atome wurden als Bestandteil von CH_3 -Gruppen (Tetraedersymmetrie, staggered conformation) berücksichtigt. Bei **1C** mußten wir die Sauerstoff-Atome auf Split-Atomlagen verteilen (ausführliche Diskussion s. Lit.^[11]). Auch bei **1d** ergab sich eine Verbesserung der Strukturanalyse, wenn man die Kohlenstoff-Atome der Methyl-Gruppe von C(4) gleichberechtigt auf die Lagen C(41–43) und C(41a–43a) setzt. Als Ergebnisse der Strukturanalysen sind die Positionsparameter zusammen mit isotropen B -Werten in Tab. 4 enthalten. Alle Details zu den Strukturbestimmungen, U_{ij} -Werte, Liste der Abstände und Winkel und F_o/F_c -Werte sind hinterlegt^[19].

Wie anhand der Kristalldaten vermutet (Tab. 3) und durch die Strukturverfeinerungen bestätigt wurde, sind die Verbindungen **1d**, **2a**, **2c**, **2d** und **2e** isotyp (Tab. 4). **2b** kristallisiert ebenfalls in derselben Raumgruppe wie die vorgenannten Vertreter, besitzt aber eine andere Packung [zur Unterscheidung der Kristallstrukturen haben wir für **2b** die $P2_1/c$ -Aufstellung gewählt; in $P2_1/n$ ergeben sich folgende Gitterkonstanten: $a = 13.654(9)$, $b = 10.411(8)$, $c = 18.309(9)$ Å und $\beta = 123.26(8)^\circ$ (vgl. auch Tab. 3)]. Beide Packungen kann man als typische Molekülgitter beschreiben (die kürzesten intermolekularen Abstände gehen ausschließlich auf $\text{H}\cdots\text{H}$ -Kontakte zurück). Die Verbindung **1C** kristallisiert isotyp zu $\text{CaGe}_2(\text{OtBu})_6$, $\text{CdGe}_2(\text{OtBu})_6$, $\text{CaSn}_2(\text{OtBu})_6$ und $\text{CdSn}_2(\text{OtBu})_6$ in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ (Strukturtyp β in Lit.^[11]). Zwei kristallographisch unabhängige Moleküle enthält die Elementarzelle des Eisencarbonyl-Adduktes **5** (triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$), die Schwerpunkte der beiden Moleküle befinden sich jeweils auf Inversionszentren und bilden eine dichteste van-der-Waals-Packung.

In Abb. 1^[20] ist als Beispiel für die $\text{M}_2\text{El}_2(\text{OtBu})_8$ -Moleküle das Cobalt/Germanium-Derivat **1b** wiedergegeben. Wie alle anderen untersuchten Verbindungen dieses Formeltyps besitzt es die kristallographische Punktsymmetrie $\bar{1}$ (C_i), weicht aber von einer $2/m-$ (C_{2h} -)Symmetrie nur wenig ab. Auch die Chrom/Zinn-Verbindung **2b** besitzt trotz der unterschiedlichen Packung eine ganz ähnliche Struktur. Ausgewählte Abstände und Winkel aller untersuchten Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{M}_2\text{El}_2(\text{OtBu})_8$ sind zusammen mit dem $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Derivat **5** in Tab. 1 enthalten. Die Molekülstruktur von **1C** (s. Abb. 2) ist mit den anderen Verbindungen des gleichen Formeltyps vergleichbar^[1] und die Abstände und Winkel fallen in den erwarteten Bereich [gemittelte Werte: $\text{Mn}-\text{O}$ 2.229(8), $\text{Ge}-\text{O}$ 1.912(9), $\text{Mn}\cdots\text{Ge}$ 2.871(1) Å; $\text{O}-\text{Mn}-\text{O}$ 70.4(3), $\text{O}-\text{Ge}-\text{O}$ 84.4(3), $\text{Ge}\cdots\text{Mn}\cdots\text{Ge}$ 178.1(1)°], legt man insbesondere die Struktur von $\text{CaSn}_2(\text{OtBu})_6$ ^[1] zugrunde.

Aus Abb. 1 folgt, daß die Moleküle $\text{M}_2\text{El}_2(\text{OtBu})_8$ drei spirocyclisch an den Metall-Atomen M verknüpfte Vierringe enthalten, die jeweils aus zwei Sauerstoff- und zwei Metall-Atomen (M bzw. El) bestehen. Die M-Atome sind verzerrt tetraedrisch von den Sauerstoff-Atomen der *tert*-Butoxy-Reste koordiniert. Die endständigen Metall-Atome El (Ge oder

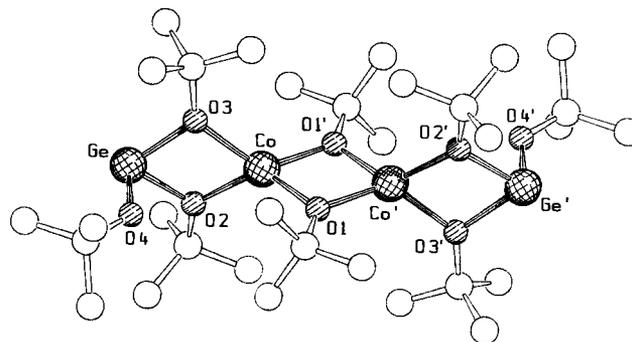


Abb. 1. Molekülstruktur^[19] von **1d** nach Röntgenstrukturanalyse; bei den endständigen Kohlenstoff-Atomen (nicht bezeichnet) der *tert*-Butyl-Gruppen fehlen die Wasserstoff-Atome

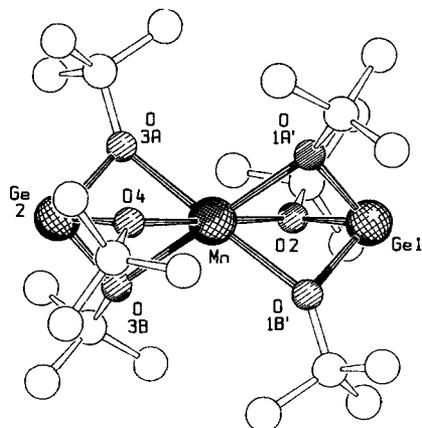


Abb. 2. Molekülstruktur^[19] von **1c** nach Röntgenstrukturanalyse (siehe auch Abb. 1); es ist nur eine Split-Atomlage der Sauerstoff-Atome gezeichnet (vgl. Text)

Sn) besitzen außer Bindungen an die brückenbindenden Sauerstoff-Atome noch jeweils eine Bindung zu einer terminalen *tert*-Butoxy-Gruppe, die annähernd orthogonal zur Metall-Achse $\text{El}\cdots\text{M}$ verläuft (s. $\text{O}^\circ\text{-El}\cdots\text{M}$ -Winkel in Tab. 1). Die Germanium- bzw. Zinn-Atome nehmen die Spitzen von trigonalen Pyramiden ein, mit mittlerem O-Ge-O bzw. O-Sn-O -Winkel von $84.6\text{--}88.1^\circ$ (**1d**: 88.1° ; **2a**: 85.0° ; **2b**: 84.9° ; **2c**: 85.3° ; **2d**: 84.9° ; **2e**: 84.6°).

Die Anordnung der vier Metall-Atome ist fast geradlinig, wobei die Abweichung von der Linearität bei allen Verbindungen gleichartig erfolgt. Wie aus Tab. 1 zu ersehen, liegt der $\text{M}\cdots\text{M}\cdots\text{El}$ -Winkel in einem sehr engen Bereich von

$171.0\text{--}172.8^\circ$. Das Abknicken der $\text{El}\cdots\text{M}\cdots\text{M}\cdots\text{El}$ -Kette erfolgt nahezu koplanar zur M_2O_2 -Ebene des zentralen Vier-ringes, wobei auf den ersten Blick überraschend ist, daß die endständigen Ge- und Sn-Atome in Richtung der terminalen Alkoxy-Gruppe ausweichen. Dieser Befund läßt sich jedoch mit der intramolekularen sterischen Wechselwirkung aller *tert*-Butyl-Gruppen untereinander erklären. Eine genauere Analyse der nichtbindenden Abstände (z. B. in der Verbindung **2a** liegen die Abstände zwischen den tertiären Kohlenstoff-Atomen in einem Bereich von $4.84\text{--}5.07\text{ \AA}$) zeigt, daß die intramolekulare Spannung zu einer Faltung der MO_2El -Ringe führt (Interplanarwinkel in **2a**: O-Mg-Sn-O 164.8° bzw. Mg-O-O-Sn 167.6°). Die einzige „offene Stelle“ im Molekül für die *tert*-Butoxy-Gruppe der MO_2El -Ringe ist jedoch auf der von der terminalen *tert*-Butoxy-Gruppe abgewandten Seite, wodurch automatisch die Element-Atome El in Richtung der terminalen *tert*-Butoxy-Gruppen „gedrückt“ werden. Im übrigen werden die nahezu planaren trigonalen Koordinationsfiguren der dreibindigen Sauerstoff-Atome durch diese intramolekularen Zwänge nicht in Mitleidenschaft gezogen.

In allen Vierringen sind die kleineren Winkel immer bei den Metall-Atomen zu finden, während die größeren bei den Sauerstoff-Atomen auftreten, was aufgrund der Stellung der Elemente im Periodensystem zu erwarten ist. Die Abstände der Elemente M zu den Sauerstoff-Atomen zerfallen in solche im zentralen M_2O_2 -Ring und solche zu den Sauerstoff-Atomen der Trialkoxygermanat- bzw. -stannat-Gruppe. Erstere sind in allen Verbindungen kürzer als letztere (vgl. Tab. 1). Die endständigen Metall-Atome Ge und Sn besitzen

Tab. 1. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in den Verbindungen **1d**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d** und **2e** sowie in **5** (gemittelte Daten der beiden unabhängigen Moleküle); die Bezeichnung der Sauerstoff-Atome erfolgt ausgehend vom Inversionszentrum: O^a steht für die Sauerstoff-Atome zwischen den Metall-Atomen M und M' , O^b für diejenigen zwischen M und El und O^c für die der terminalen Alkoxy-Gruppen

Verbindung	1d	2a	2b	2c	2d	2e	5
El/M	Ge/Co	Sn/Mg	Sn/Cr	Sn/Mn	Sn/Co	Sn/Ni	Fe-Sn/Co
M-O^a	1.942 (5) 1.962 (5)	1.961 (3) 1.958 (3)	2.011 (5) 2.023 (5)	2.045 (7) 2.030 (7)	1.955 (4) 1.958 (4)	1.943 (5) 1.931 (5)	1.950 (6) 1.951 (5)
M-O^b	1.974 (6) 1.987 (5)	1.968 (3) 1.969 (3)	2.052 (5) 2.039 (5)	2.048 (8) 2.068 (8)	1.985 (4) 1.981 (4)	1.963 (5) 1.965 (5)	2.004 (6) 2.007 (5)
El-O^b	1.963 (5) 1.952 (6)	2.125 (3) 2.129 (3)	2.128 (5) 2.126 (5)	2.104 (9) 2.122 (8)	2.131 (4) 2.124 (5)	2.105 (6) 2.116 (6)	2.057 (5) 2.057 (5)
El-O^c	1.817 (4)	2.009 (4)	2.016 (5)	1.994 (9)	2.016 (5)	2.000 (7)	1.957 (7)
$\text{M}\cdots\text{M}'$	2.962 (3)	2.934 (1)	3.066 (1)	3.069 (1)	2.986 (1)	3.009 (1)	2.977 (3)
$\text{El}\cdots\text{M}$	3.048 (3)	3.171 (1)	3.267 (1)	3.256 (1)	3.203 (1)	3.211 (1)	3.165 (1)
$\text{O}^a\text{-M-O}^a$	81.3 (1)	83.1 (1)	81.0 (2)	82.3 (2)	80.6 (2)	78.1 (2)	80.6 (3)
$\text{O}^b\text{-M-O}^b$	77.0 (2)	81.3 (1)	77.8 (2)	77.6 (3)	79.9 (2)	78.4 (2)	77.7 (2)
$\text{O}^b\text{-El-O}^b$	78.0 (2)	74.2 (1)	74.3 (2)	75.2 (3)	73.5 (2)	72.1 (2)	75.4 (2)
$\text{O}^c\text{-El}\cdots\text{M}$	86.9 (1)	84.8 (1)	83.9 (2)	84.1 (2)	84.6 (2)	85.6 (2)	88.4 (1)
$\text{El}\cdots\text{M}\cdots\text{M}'$	172.4 (1)	172.8 (1)	171.4 (1)	172.0 (1)	172.8 (1)	171.0 (1)	172.3 (1)

deutlich kürzere Bindungen zu den zweifach koordinierten als zu den dreifach koordinierten Sauerstoff-Atomen. Eine eingehendere Diskussion und Wertung der beobachteten Abstände und Winkel ist im folgenden Kapitel enthalten.

Aus Abb. 3 und Tab. 1 ist zu ersehen, daß sich die Grundstruktur des Molekülteils **2d** nur wenig ändert, fügt man zwei Tetracarbonylisen-Einheiten an die Zinn-Atome an (Verbindung **5**; in der folgenden Diskussion beziehen sich die Angaben auf ein gemitteltetes Molekül, da sich beide im Kristall vorliegenden, unabhängigen Moleküle nur wenig voneinander unterscheiden). Man erhält ein Molekül, das sechs Metall-Atome in einer eindimensionalen Anordnung enthält, wobei drei unterschiedliche Metallsorten vorliegen [vgl. auch andere Systeme wie $(\text{CO})_n\text{M}-\text{El}(\text{OtBu})_3\text{El}'-\text{M}'(\text{CO})_n$ ^[21] oder $(\text{CO})_n\text{M}-\text{El}(\text{OtBu})_3\text{M}'(\text{OtBu})_3\text{El}-\text{M}(\text{CO})_n$ ^[16]].

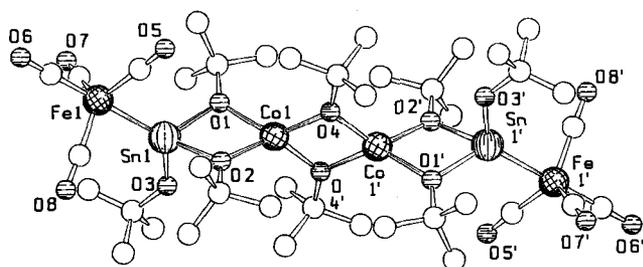


Abb. 3. Molekülstruktur^[19] von **5** nach Röntgenstrukturanalyse (siehe auch Abb. 1 und 2)

Die Koordination der Metallfragmente $\text{Fe}(\text{CO})_4$ an die Zinn-Atome wirkt sich auf diejenigen Bindungslängen am meisten aus, die sich in direkter Nachbarschaft befinden. So verkürzt sich der Zinn-Sauerstoff-Abstand bei den terminalen ebenso wie bei den verbrückenden *tert*-Butoxy-Gruppen um ca. 0.07 Å. Auch die Co-O-Bindung zur Stannat-Gruppe wird beeinflusst; sie verlängert sich um ca. 0.03 Å. Nur die Bindungen im zentralen Co_2O_2 -Vierring bleiben weitgehend unverändert. Insgesamt führt die Anbindung der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten an die Sn...Co...Co...Sn-„Metallkette“ zu einer Schrumpfung des Radius der Zinn-Atome und damit zu einem Zusammenrücken der Metall-Atome [Sn...Co in **2d**: 3.203(1) Å, in **5**: 3.165(1) Å]. Durch den Abzug der Elektronendichte vom Zinn-Atom wird dieses stärker positiv geladen, was sich in kürzeren Sn-O-Bindungen auswirkt und zu einer stärkeren Konkurrenz mit den Cobalt-Atomen um die elektronegativen Sauerstoff-Atome führt (Verlängerung der Co-O-Abstände!). In einem anderen Bild kann man die Abstandsverkürzungen auch als Folge des Abbaus der stereochemischen Wirkung des einsamen Elektronenpaares am Zinn-Atom ansehen, da es nun in einer Fe-Sn-Bindung involviert ist. Der Fe-Sn...Co-Winkel beträgt im Mittel 140.1°, der $\text{O}^c-\text{Sn}-\text{Fe}$ -Winkel 132.4°; die Fe-Sn-Bindung verläuft also fast genau auf der Winkelhalbierenden des $\text{O}^c-\text{Sn}-\text{Co}$ -Winkels (O^c = Sauerstoff-Atom der terminalen *tert*-Butoxy-Gruppe). Die Fe-Sn-Bindungslängen liegen mit 2.480(1) Å^[21] ebenso wie die gemittelten Fe-C-Abstände [1.754(9) Å] im erwarteten Bereich.

Zur Metall-Metall-Wechselwirkung in Alkoxiden des Typs $\text{M}_2\text{El}_2(\text{OtBu})_8$

Analysiert man die in den Verbindungen des Typs $\text{M}_2\text{Sn}_2(\text{OtBu})_8$ gefundenen Bindungsabstände etwas genauer, so findet man zunächst, daß die M-O-Bindungslängen sehr gut mit den Radien der zweiwertigen Metall-Ionen in tetraedrischer Koordination^[2] korrelieren (Abb. 4, Kurve $(a+b)/2$). Das kleinste Ion (Ni^{2+}) bildet die kürzesten Abstände zum Sauerstoff-Atom (Tab. 1) während das größte (Mn^{2+}) die längsten aufweist. Man sollte nun erwarten, daß die M...M- und M...Sn-Abstände die gleiche Abhängigkeit zeigen: das kleinere Nickel-Atom sollte kürzere Abstände aufweisen als Mg oder Co. Dies ist aber offensichtlich nicht der Fall. So beträgt der Ni...Ni'-Abstand 3.009(1) Å und der Ni...Sn-Abstand 3.211(1) Å während das größere Magnesium- bzw. Cobalt-Atom kürzere Distanzen aufweisen: Mg...Mg' 2.934(1) Å, Mg...Sn 3.171(1) Å, Co...Co' 2.986(1) Å, Co...Sn 3.203(1) Å. Die Unterschiede sind äußerst signifikant und liegen weit außerhalb des Dreifachen der Standardabweichung. In Abb. 4 sind die Verhältnisse mit den Kurven A und B wiedergegeben. Vereint man beide Kurven, indem man als Referenz die Magnesium-Verbindung nimmt und legt man durch diesen Punkt eine Parallele zur M-O-Geraden, so erhält man Differenzen Δ , die in der Abbildung als Pfeile dargestellt sind. Diese Differen-

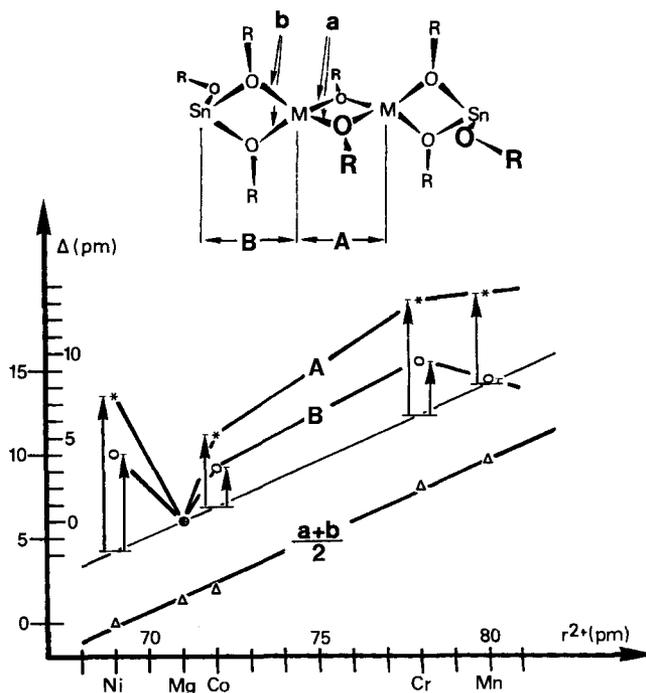


Abb. 4. Auftragung der Atomradien in Abhängigkeit unterschiedlicher Abstände in den Molekülen $\text{M}_2\text{Sn}_2(\text{OtBu})_8$; an Stelle der Abstände sind nur Δ -Werte (Differenzen), bezogen auf die Nickel-Verbindung **2e**, aufgetragen; es gelten folgende Bezeichnungen: *a* steht für den mittleren Abstand $\text{M}-\text{O}^b$, *b* steht für den gemittelten Wert der Abstände $\text{M}-\text{O}^c$, *A* steht für die $\text{M}\cdots\text{M}$ - und *B* für die $\text{Sn}\cdots\text{M}$ -Entfernungen (vgl. Tab. 1); als Referenz für die Abstände *A* und *B* wurde die Verbindung **2a** gewählt, wobei sowohl die Kurve *A* als auch die Kurve *B* durch die Punkte der Verbindung gelegt wurde; alle Δ -Werte sind demnach auf diese Verbindung zu beziehen (vgl. auch Text!)

zen Δ geben denjenigen Betrag an, um den der $M\cdots M'$ - bzw. $M\cdots Sn$ -Abstand größer ist, als er bei einem isotropen, kugelsymmetrischen Ion (wie es das Mg^{2+} darstellt) sein sollte. Offensichtlich kann man auf diese Weise den Betrag ermitteln, um den die d-Metall-Ionen in der linearen „Metallkette“ vom erwarteten Wert und damit von einer isotropen Umgebung abweichen.

Zunächst stellt man fest, daß alle Abweichungen größer sind als im isotropen Fall ohne d-Elektronen: somit scheint die Natur der Abweichungen auf Abstoßung zwischen den Metall-Atomen zurückzugehen. Wie aus Abb. 4 ersichtlich, sind die Differenzen etwa doppelt so groß im Falle der $M\cdots M'$ – im Vergleich zu den $M\cdots Sn$ -Distanzen; nur das Mn-Atom fällt hier aus der Reihe, was eventuell auf die d^5 -Konfiguration des Mn^{2+} zurückgeht und damit die Folge einer nahezu isotropen Elektronenverteilung sein könnte. Weiterhin stellt man fest, daß die Δ -Werte bei der Nickel-Verbindung etwa doppelt so groß sind wie bei den Cobalt-, Chrom- und Mangan-Derivaten.

Wie in den vorangegangenen Kapiteln ausgeführt, spricht alles dafür, daß die hier diskutierten Verbindungen als „high-spin“-Komplexe vorliegen. Die Strukturbestimmungen liefern für die Übergangsmetalle quasi tetraedrische Koordinationen mit Sauerstoff-Atomen, die aber alle in charakteristischer Weise verzerrt sind. Die Tetraeder sind entlang der „ S_4 -Achsen“ elongiert: das Tetraeder geht also in ein Bisphenoid über. Als Maß der Verzerrung kann man den mittleren $O-M-O$ -Winkel nehmen, der beim idealen Tetraeder bei 109.5° und bei den Stannaten **2b–2e** zwischen 78.2 und 80.2° liegt. Man kann rein qualitativ durch eine Auftragung entsprechend Abb. 5 ermitteln, daß bei der hier vorliegenden Bisphenoidgeometrie die Entartung der e_g - und t_{2g} -Niveaus aufgehoben sein wird und die d-Zustände in der Reihenfolge $d_{x^2-y^2} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{xz} = d_{yz}$ höhere Energien einnehmen sollten^[22]. Die in z-Richtung (identisch mit der Richtung der Metall-Achse) angeordneten Orbitale werden also energetisch besonders angehoben. Die Metall-Ionen Cr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} besitzen d^4 -, d^5 -, d^7 - und d^8 -Konfigurationen. Vergleicht man diese Ionen miteinander, so besteht der auffälligste Unterschied darin, daß Cr^{2+} , Mn^{2+} und Co^{2+} in der high-spin-Anordnung ein einfach besetztes d_{z^2} -Orbital haben, während Ni^{2+} über ein doppelt besetztes verfügt.

Es liegt nun nahe, die experimentellen Befunde mit diesen qualitativen MO-Betrachtungen zu vergleichen. Danach scheint die gefundene Abstoßung zwischen den Metall-Atomen mit der Besetzung des d_{z^2} -Orbitals am Atom des Nebengruppenelements, das in Richtung der $Sn-M-M-Sn$ -Achse verläuft, zusammenzuhängen. Bei Auffüllung mit einem Elektron beträgt die beobachtete Zunahme des zwischenmetallischen Abstandes $M-Sn$ im Mittel ca. 0.03 \AA und zwischen den Atomen der identischen Nebengruppenelementen M und M' ca. 0.06 \AA , ist also doppelt so groß, da beide Metall-Atome jeweils ein einfach besetztes d_{z^2} -Orbital besitzen. Bei der Nickel-Verbindung beträgt $\Delta(Ni\cdots Sn)$ ca. 0.055 \AA bez. $\Delta(Ni\cdots Ni)$ 0.092 \AA . Beide Abstandsvergrößerungen sind also etwa doppelt so groß entsprechend einer Doppeltbesetzung der d_{z^2} -Orbitale am Nickel-Atom.

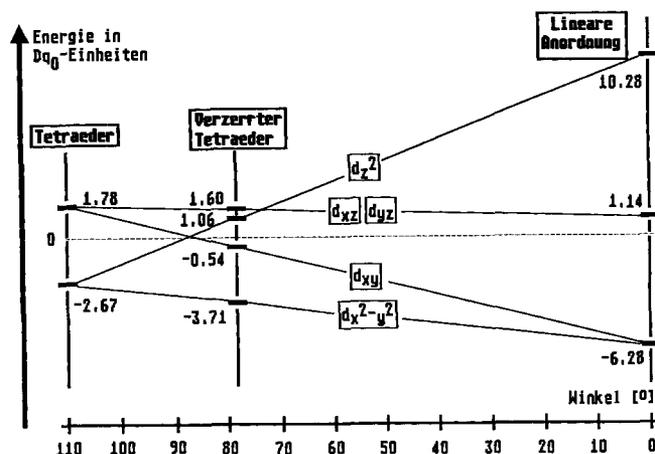


Abb. 5. Dq-Werte für 3d-Orbitale bei tetraedrischer und linearer Koordination nach Lit.^[22]; als Anhaltspunkt für die Verzerrung in den „quasi tetraedrischen“ Koordinationsfiguren der Metall-Atome M in $M_2Sn_2(OtBu)_8$ wurde der mittlere $O-M-O$ -Winkel gewählt

Tauscht man in der Cobalt-Verbindung **2d** die Stannat- gegen eine Germanat-Gruppe aus (Verbindung **1d**), so findet man um das Cobalt-Atom im Mittel geringere Abstände im Vergleich zur Zinn-Verbindung (**1d**: $Co-O$ 1.966 , $Co\cdots Co$ 2.962 \AA ; **2d**: $Co-O$ 1.970 , $Co\cdots Co$ 2.986 \AA). Hier scheint sich die höhere Elektronegativität des Germanium-Atoms im Vergleich zum Zinn-Atom auszuwirken. Auch die Anbindung von Tetracarbonyl-Einheiten an die endständigen Zinn-Atome in **2d** (Verbindung **5**) führt zur Reduzierung der $Co\cdots Co$ - bzw. $Co\cdots Sn$ -Kontakte (Tab. 1), wobei jedoch die $Co-O$ -Abstände geringfügig länger werden (**2d**: $Co-O$ 1.970 \AA ; **5**: $Co-O$ 1.978 \AA). Unserem einfachen MO-Modell der Metall-Metall-Wechselwirkungen entsprechend wird durch den Elektronenabfluß vom Zinn-Atom zur Tetracarbonyl-Einheit besonders der $Sn\cdots Co$ -Abstand beeinflusst [$\Delta(\mathbf{2d}-\mathbf{5}) = 0.038 \text{ \AA}$], während sich die Entfernung zwischen den beiden Cobalt-Atomen nur wenig ändert [$\Delta(\mathbf{2d}-\mathbf{5}) = 0.009 \text{ \AA}$]. Dennoch bleibt festzustellen, daß die peripheren Änderungen am Molekül $Co_2Sn_2(OtBu)_8$ durch die Anbindung der Tetracarbonyl-Einheit sich auch auf die Bindungen auswirken, die relativ weit von den Eisen-Atomen entfernt sind. Die Ausbildung des Strukturtyps $M_2El_2(OtBu)_8$ bzw. $MEl_2(OtBu)_6$ [vgl. Gl.(1) und (2)] ist nicht nur eine Funktion der Größe der „Metallkationen“ M^{2+} sondern hängt auch von der $El(OtBu)_3$ -Gruppe ab. Es fällt z.B. auf, daß bei den Germanaten und Plumbaten die kleineren „Kationen“ (Co^{2+} und Ni^{2+}) in tetraedrischer Koordination mit Sauerstoff-Atomen vorkommen, während bei den größeren (Cr^{2+} und Mn^{2+}) die oktaedrische gefunden wird. Bei den Stannaten liegen jedoch alle diese Ionen in tetraedrischer Koordination vor, und man findet daher ausschließlich den Strukturtyp $M_2Sn_2(OtBu)_8$. Dieser Befund bestätigt unsere bereits früher gemachte Feststellung^[1], daß die Tris(*tert*-butoxy)stannat-Gruppe „härter“ im geometrischen Sinne als die „weichere“ -germanat- und -plumbat-Einheiten ist.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen und Untersuchungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter N_2 als Schutzgas ausgeführt. –

IR: Perkin-Elmer, IR-Spektrometer 883. — UV: SP8-100 Pye Unicam. — $^1\text{H-NMR}$: Benzol-Lösung, TMS (intern); Bruker WP80 (80 MHz). Zur Bestimmung der Suszeptibilität nach Evans^[3] wurde eine abgewogene Menge der Verbindung in Toluol gelöst und als Standard eine zugeschmolzene Glaskapillare mit Toluol in das Probenröhrchen gegeben. — MS: Finnigan MAT 90. — C,H-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — Röntgenbeugungsaufnahmen: Weissenberg-Kamera der Firma Stoe, Darmstadt und Buerger-Precession-Kamera der Firma Huber, Rimsting. Die photographisch gefundenen Gitterkonstanten wurden am Diffraktometer (Siemens, AED II) verfeinert. Zur Reflexmessung wurde die ω/θ -Scan-Technik verwendet (Mo- K_{α} , Graphit-Monochromator).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tris(tert-butoxy)germanate und -plumbate der Formel $\text{MEl}_2(\text{OtBu})_6$: Äquimolare Mengen (1 mmol) von Dinatriumbis[tris(tert-butoxy)germanat]^[1] bzw. Dinatriumbis[tris(tert-butoxy)plumbat]^[1] werden zusammen mit den wasserfreien Chloriden der zweiwertigen Metalle in 20 ml eines organischen Lösungsmittels (s.u.) aufgeschlämmt bzw. gelöst. Die Suspension wird 24 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Farbe der Lösung ändert und ein farbloser Niederschlag entsteht. Nach Trennung vom Niederschlag, der röntgenographisch als Natriumchlorid identifiziert wird, engt man die Lösung im Vakuum ein. Der anfallende Feststoff kann aus Dioxan oder Toluol umkristallisiert werden.

1A: Siehe Lit.^[1]

1B: Lösungsmittel: Dioxan. — Ausb. 0.58 g (91%) lange, stäbchenförmige, dunkelgrüne Kristalle; löslich in Benzol, Toluol, Dioxan. — Magnetisches Moment: S. Tab. 2. — UV (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$. — MS: $m/z = 636$ [Peak höchster Masse (ber. $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_6^{52}\text{Cr}^{72}\text{Ge}^{74}\text{Ge}$)].

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{CrGe}_2\text{O}_6$ (635.86)

Ber. C 45.33 H 8.56

Gef. C 44.14 H 8.36

Molmasse 625 (kryoskopisch in Benzol)

Tab. 2. Physikalische Eigenschaften, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Integrale in Klammern) und Magnetische Momente (μ_{eff}) einiger Tris(tert-butoxy)germanate, -stannate und -plumbate zweiwertiger Metalle

	Schmp. [°C]	Farbe	$^1\text{H-NMR}$ (δ)	μ_{eff} (B.M.)	Spin- summe
1A ^[1]	208	farblos	1.51	0	0
1B	233 (Zers.)	grün	—	5.02	4
1C	259	farblos	—	5.98	5
1d	285 (Zers.)	violett	—	8.26	(6)
1e	248 (Zers.)	violett	—	4.51	(4)
1F	234 (Zers.)	farblos	1.53	0	0
2a	165 (Zers.)	farblos	1.46 (36), 1.49 (18), 1.62 (18)	0	0
2b	210 (Zers.)	blau	—	—	—
2c	220 (Zers.)	rosa	—	—	—
2d	225 (Zers.)	violett	—	8.20	(6)
2e	200 (Zers.)	blau	—	4.40	(4)
3C	323 (Zers.)	farblos	—	—	—
3d	210 (Zers.)	violett	—	—	—
3F	84	farblos	1.39 (36), 1.55 (18)	0	0

1C: Lösungsmittel: Benzol. — Ausb. 0.59 g (92%) blättchenförmige Kristalle; löslich in Aromaten und Hexan. — Magnetisches Moment: S. Tab. 2.

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Ge}_2\text{MnO}_6$ (638.80)

Ber. C 45.13 H 8.52

Gef. C 44.98 H 8.49

Molmasse 612 (kryoskopisch in Benzol)

1F: Lösungsmittel: THF. — Ausb. 0.53 g (82%) farbloses, feinkristallines Pulver; löslich in Aromaten und Hexan. — MS: $m/z = 650$ [Peak höchster Masse (ber. $\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_6^{66}\text{Zn}^{72}\text{Ge}^{74}\text{Ge}$)].

$\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{Ge}_2\text{O}_6\text{Zn}$ (649.24)

Ber. C 44.40 H 8.38

Gef. C 42.96 H 8.22

Molmasse 641 (kryoskopisch in Benzol)

Tab. 3. Kristalldaten und Daten zur röntgenographischen Strukturbestimmung von 1C, 1d, 2a, 2b, 2c, 2d, 2e und 5

	1C	1d	2a	2b	2c	2d	2e	5
Kristallsyst.	orthorhomb.	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	Pnma	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
a [Å]	19.624 (9)	10.054 (7)	10.100 (7)	13.654 (9)	10.072 (5)	10.032 (7)	9.959 (7)	10.786 (7)
b [Å]	16.950 (8)	14.794 (8)	14.951 (8)	10.411 (8)	15.149 (8)	15.052 (9)	15.083 (9)	11.029 (7)
c [Å]	9.910 (6)	14.999 (8)	15.009 (9)	15.729 (9)	15.082 (8)	14.978 (9)	14.920 (9)	24.017 (9)
α [°]	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	87.04 (9)
β [°]	90.0	97.06 (7)	97.30 (6)	103.27 (8)	97.11 (4)	97.08 (7)	96.96 (7)	87.94 (9)
γ [°]	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	79.45 (9)
V [Å ³]	3296	2214	2248	2176	2284	2244	2225	2804
Z	4	2	2	2	2	2	2	2
D _x [g/cm ³]	1.29	1.27	1.29	1.41	1.36	1.39	1.40	1.51
Reflexe [*]	2592	5304	2762	2723	2477	2878	2800	7004
Fo < n· σ	805 (n=2)	1980 (n=3)	503 (n=3)	248 (n=2)	514 (n=2)	259 (n=2)	547 (n=2)	756 (n=3)
Parameter	182	198	236	176	176	176	176	227
R	0.054	0.069	0.037	0.056	0.073	0.054	0.055	0.058
R _w **	0.063	0.064	0.041	0.068	0.077	0.069	0.059	0.069
max. Restel. [e/Å ³]	0.45	0.51	0.41	0.82	0.90	0.92	1.1	1.05
k ₁ **	1.00	0.7321	0.8285	0.1926	0.6911	0.9579	0.9856	1.7291
k ₂ **	0.04370	0.00001	0.001855	0.0472	0.00582	0.00416	0.00158	0.00177

*) Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe. — **) $w = k_1/(\sigma_F^2 + k_2 \cdot F^2)$.

3C: Lösungsmittel: Benzol. — Ausb. 0.67 g (78%) farbloses Pulver; löslich in Aromaten und Hexan.

$C_{24}H_{54}MnO_6Pb_2$ (908.01) Ber. C 31.75 H 5.99
Gef. C 31.94 H 5.89

3F: Lösungsmittel: 1,2-Dimethylbenzol. — Ausb. 0.79 g (86%) farbloses Pulver; löslich in 1,2-Dimethylbenzol, 1,3-Dichlorbenzol und Hexan. — 1H -NMR: S. Tab. 2.

$C_{24}H_{54}O_6Pb_2Zn$ (918.46) Ber. C 31.39 H 5.93
Gef. C 31.57 H 5.91

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Tris(*tert*-butoxy)germanate, -stannate und -plumbate der Formel $M_2Et_2(OtBu)_3$: Zu 1 mmol Dinatriumbis[tris(*tert*-butoxy)germanat]^[1], -stannat^[23] oder

Tab. 4. Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors (berechnet aus U_{ij} nach Lit.^[18]) der Atome der asymmetrischen Einheit von **1C**, **1d**, **2a**, **2b**, **2c**, **2d**, **2e** und **5**; die mit Sternchen bezeichneten Atome wurden ausschließlich isotrop verfeinert; bei der Struktur von **1d** besitzen die markierten Atome überdies nur einen Besetzungsfaktor von 0.5

1C:				
Atom	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
Ge(1)	0.22841(5)	0.2500(0)	0.1141(1)	3.50(6)
Ge(2)	0.52005(5)	0.2500(0)	0.1589(1)	3.44(6)
Mn	0.37438(6)	0.2500(0)	0.1317(1)	3.03(8)
O(1a)	0.2909(5)	0.1676(6)	0.073(1)	3.7(2) *
O(1b)	0.2925(4)	0.3158(6)	0.019(1)	3.1(2) *
O(2)	0.2862(4)	0.2322(5)	0.2661(8)	3.2(2) *
O(3a)	0.4534(5)	0.3158(6)	0.247(1)	3.2(2) *
O(3b)	0.4573(5)	0.1669(6)	0.195(1)	3.1(2) *
O(4)	0.4659(4)	0.2687(4)	0.0036(8)	2.8(2) *
C(1)	0.2720(4)	0.1060(5)	-0.0244(9)	4.9(4)
C(2)	0.2624(5)	0.2500(0)	0.402(1)	4.1(5)
C(3)	0.4732(4)	0.1057(5)	0.2918(9)	4.6(4)
C(4)	0.4922(5)	0.2500(0)	-0.131(1)	5.0(6)
C(11)	0.3359(5)	0.0621(7)	-0.064(1)	8.0(6)
C(12)	0.2300(6)	0.0547(8)	0.069(1)	8.0(7)
C(13)	0.2338(7)	0.128(1)	-0.145(2)	9.7(9)
C(21)	0.3236(7)	0.2500(0)	0.493(1)	6.5(3) *
C(22)	0.2200(5)	0.3226(7)	0.427(1)	6.6(6)
C(31)	0.4102(5)	0.0598(6)	0.319(1)	6.8(5)
C(32)	0.5085(6)	0.1299(8)	0.421(1)	8.0(7)
C(33)	0.5219(6)	0.0576(8)	0.205(1)	8.6(8)
C(41)	0.4329(7)	0.2500(0)	-0.226(2)	7.6(4) *
C(43)	0.5371(7)	0.1797(9)	-0.154(1)	9.1(8)

1d:				
Atom	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
Ge	0.6871(1)	0.24746(7)	0.63068(7)	4.77(6)
Co	0.5569(1)	0.41996(8)	0.55031(8)	3.43(6)
O(1)	0.5476(5)	0.4713(4)	0.4305(3)	3.6(3)
O(2)	0.5113(6)	0.2948(4)	0.5805(4)	4.5(3)
O(3)	0.7228(6)	0.3768(4)	0.6236(4)	4.4(3)
O(4)	0.7372(6)	0.2251(4)	0.5204(4)	5.2(4)
C(1)	0.603(1)	0.4363(6)	0.3529(6)	4.6(5)
C(2)	0.386(1)	0.2426(7)	0.5719(7)	6.0(6)
C(3)	0.841(1)	0.4227(8)	0.6680(7)	6.1(6)
C(11)	0.7544(9)	0.4260(8)	0.3797(7)	6.1(6)
C(12)	0.570(1)	0.5030(7)	0.2759(6)	6.6(7)
C(13)	0.542(1)	0.3430(6)	0.3304(6)	5.3(6)
C(21)	0.285(1)	0.3036(8)	0.5160(9)	8.8(9)
C(22)	0.348(1)	0.224(1)	0.6629(8)	12(1)
C(23)	0.407(1)	0.1560(8)	0.521(1)	10(1)
C(31)	0.832(1)	0.5201(7)	0.6387(9)	8.2(8)
C(32)	0.966(1)	0.3753(8)	0.6424(9)	8.5(8)
C(33)	0.831(1)	0.413(1)	0.7721(7)	10.0(9)
C(4)	0.813(1)	0.1486(9)	0.4921(9)	7.4(8)
C(41)	0.719(2)	0.102(1)	0.414(1)	5.3(4) *
C(42)	0.838(2)	0.079(2)	0.568(2)	9.0(6) *
C(43)	0.927(2)	0.186(2)	0.440(2)	6.8(5) *
C(41a)	0.746(4)	0.063(2)	0.499(2)	13(1) *
C(42a)	0.951(3)	0.144(2)	0.549(2)	9.0(7) *
C(43a)	0.834(5)	0.169(3)	0.403(3)	18(2) *

Tab. 4 (Fortsetzung)

2a:				
Atom	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
Sn	0.68178(4)	0.24464(2)	0.64104(2)	4.79(2)
Mg	0.5536(2)	0.42195(9)	0.55180(9)	3.26(7)
O(1)	0.5485(3)	0.4697(2)	0.4297(2)	3.5(2)
O(2)	0.4985(3)	0.3001(2)	0.5805(2)	4.1(2)
O(3)	0.7183(3)	0.3838(2)	0.6266(2)	4.2(2)
O(4)	0.7365(4)	0.2206(3)	0.5192(3)	5.5(2)
C(1)	0.6036(5)	0.4357(3)	0.3536(3)	4.2(3)
C(2)	0.3766(6)	0.2499(3)	0.5687(4)	5.1(3)
C(4)	0.8076(7)	0.1486(4)	0.4888(5)	6.3(4)
C(3)	0.8387(6)	0.4263(4)	0.6694(4)	5.7(3)
C(11)	0.7533(6)	0.4259(5)	0.3790(5)	6.6(4)
C(12)	0.5728(8)	0.4995(5)	0.2774(4)	7.2(4)
C(13)	0.5420(6)	0.3435(4)	0.3299(4)	5.5(3)
C(21)	0.2736(7)	0.3069(6)	0.5130(6)	9.0(5)
C(22)	0.328(1)	0.2323(7)	0.6545(6)	11.4(7)
C(23)	0.3963(9)	0.1639(9)	0.5168(7)	9.5(6)
C(31)	0.8374(7)	0.5225(4)	0.6371(6)	8.3(5)
C(32)	0.9601(7)	0.3762(5)	0.6472(6)	8.5(5)
C(33)	0.834(1)	0.4250(7)	0.7718(5)	10.6(6)
C(41)	0.722(1)	0.0855(9)	0.443(1)	25(2)
C(42)	0.904(2)	0.1831(8)	0.431(1)	19(1)
C(43)	0.896(2)	0.110(1)	0.5603(9)	33(2)

2b:				
Atom	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
Sn	0.15768(4)	0.36002(5)	0.91085(3)	3.49(4)
Cr	0.39214(8)	0.44781(9)	0.98031(7)	2.54(6)
O(1)	0.5293(3)	0.4029(4)	1.0527(3)	2.8(2)
O(2)	0.3071(4)	0.2866(4)	0.9414(3)	3.3(3)
O(3)	0.2498(4)	0.5126(4)	0.9743(3)	3.2(3)
O(4)	0.1753(4)	0.4276(6)	0.7952(3)	4.6(3)
C(1)	0.5476(7)	0.3638(6)	1.1426(5)	3.4(4)
C(2)	0.3310(6)	0.1587(7)	0.9173(5)	3.6(4)
C(3)	0.2150(6)	0.6085(8)	1.0257(5)	3.6(4)
C(4)	0.1042(7)	0.4449(8)	0.7150(5)	4.4(5) *
C(11)	0.5751(8)	0.4810(8)	1.2022(6)	4.9(2) *
C(12)	0.4546(8)	0.2998(9)	1.1595(6)	5.4(2) *
C(13)	0.6369(7)	0.2735(9)	1.1606(6)	5.1(2) *
C(21)	0.4439(8)	0.1499(8)	0.9244(6)	4.7(2) *
C(22)	0.2751(9)	0.1266(9)	0.8257(7)	5.4(2) *
C(23)	0.3004(9)	0.061(1)	0.9836(7)	5.8(2) *
C(31)	0.3047(7)	0.6926(9)	1.0656(6)	4.8(2) *
C(32)	0.1358(9)	0.690(1)	0.9668(7)	6.5(2) *
C(33)	0.1731(9)	0.549(1)	1.0966(7)	5.7(2) *
C(41)	0.123(2)	0.573(2)	0.681(1)	11.1(5) *
C(42)	-0.004(1)	0.440(2)	0.722(1)	10.2(4) *
C(43)	0.114(1)	0.342(1)	0.654(1)	9.6(4) *

2c:				
Atom	x	y	z	$B[\text{Å}^2]$
Sn	0.6864(1)	0.23955(6)	0.64492(6)	4.82(6)
Mn	0.5554(2)	0.4198(1)	0.5547(1)	3.43(9)
O(1)	0.5506(8)	0.4689(5)	0.4281(5)	3.7(4)
O(2)	0.5042(9)	0.2937(6)	0.5860(6)	4.6(5)
O(3)	0.7255(8)	0.3764(5)	0.6338(5)	4.2(4)
O(4)	0.742(1)	0.2187(6)	0.5245(7)	5.8(5)
C(1)	0.609(1)	0.4342(8)	0.3565(8)	4.0(6)
C(2)	0.376(1)	0.2474(9)	0.571(1)	5.1(7)
C(3)	0.837(1)	0.4217(9)	0.674(1)	5.2(7)
C(4)	0.813(2)	0.146(1)	0.493(1)	6.0(9)
C(11)	0.755(2)	0.423(1)	0.383(1)	7.1(4) *
C(12)	0.580(2)	0.494(1)	0.277(1)	7.6(4) *
C(13)	0.547(2)	0.343(1)	0.332(1)	6.0(3) *
C(21)	0.277(2)	0.306(1)	0.514(1)	8.1(5) *
C(22)	0.326(3)	0.231(2)	0.659(2)	10.1(6) *
C(23)	0.393(2)	0.163(1)	0.522(2)	9.1(5) *
C(31)	0.834(2)	0.519(1)	0.640(1)	7.8(4) *
C(32)	0.961(2)	0.376(1)	0.652(2)	9.8(6) *
C(33)	0.839(2)	0.419(2)	0.777(2)	10.2(6) *
C(41)	0.722(4)	0.099(2)	0.430(3)	16(1) *
C(42)	0.898(3)	0.182(2)	0.423(2)	13.3(8) *
C(43)	0.935(5)	0.115(3)	0.549(4)	26(2) *

Tab. 4 (Fortsetzung)

2d:				
Atom	x	y	z	B[Å ²]
Sn	0.68076(6)	0.24201(4)	0.64263(4)	4.51(4)
Co	0.55348(8)	0.42071(6)	0.55259(5)	2.95(5)
O(1)	0.5478(4)	0.4704(3)	0.4316(3)	3.4(2)
O(2)	0.4969(5)	0.2990(3)	0.5825(3)	4.0(2)
O(3)	0.7174(5)	0.3800(3)	0.6290(3)	4.3(3)
O(4)	0.7382(6)	0.2190(4)	0.5204(4)	5.1(3)
C(1)	0.6071(8)	0.4341(5)	0.3571(4)	3.9(4)
C(2)	0.3726(9)	0.2534(5)	0.5674(7)	4.7(4)
C(3)	0.8357(8)	0.4252(6)	0.6720(6)	4.9(4)
C(4)	0.809(1)	0.1482(6)	0.4885(6)	5.7(5)
C(11)	0.7531(9)	0.4241(6)	0.3808(6)	5.7(2) *
C(12)	0.572(1)	0.4981(7)	0.2754(6)	6.4(2) *
C(13)	0.5423(9)	0.3452(6)	0.3322(5)	5.1(2) *
C(21)	0.276(1)	0.3118(8)	0.5114(7)	8.0(3) *
C(22)	0.319(2)	0.236(1)	0.658(1)	10.0(4) *
C(23)	0.385(1)	0.1678(9)	0.5187(8)	9.0(3) *
C(31)	0.835(1)	0.5200(8)	0.6387(8)	7.8(3) *
C(32)	0.962(1)	0.3748(8)	0.6460(7)	7.3(2) *
C(33)	0.833(1)	0.4175(8)	0.7748(9)	9.2(3) *
C(41)	0.719(3)	0.092(2)	0.432(2)	19.8(9) *
C(42)	0.886(2)	0.183(2)	0.421(1)	14.9(6) *
C(43)	0.913(2)	0.110(2)	0.556(1)	16.5(7) *

2e:				
Atom	x	y	z	B[Å ²]
Sn	0.67952(8)	0.24086(4)	0.64327(5)	4.61(4)
Ni	0.5521(1)	0.42080(7)	0.55486(7)	3.18(5)
O(1)	0.5485(6)	0.4710(3)	0.4345(3)	3.3(3)
O(2)	0.4989(6)	0.2997(4)	0.5832(4)	4.0(3)
O(3)	0.7157(6)	0.3780(4)	0.6294(4)	4.0(3)
O(4)	0.7390(8)	0.2174(5)	0.5222(5)	5.5(4)
C(1)	0.607(1)	0.4337(6)	0.3597(6)	4.1(5)
C(2)	0.370(1)	0.2546(6)	0.5675(7)	4.7(5)
C(3)	0.833(1)	0.4238(7)	0.6730(7)	5.1(5)
C(4)	0.807(1)	0.1464(7)	0.4905(8)	5.9(6)
C(11)	0.757(1)	0.4236(8)	0.3872(8)	5.9(2) *
C(12)	0.581(1)	0.4952(8)	0.2801(8)	6.6(3) *
C(13)	0.542(1)	0.3438(7)	0.3378(8)	5.6(2) *
C(21)	0.269(1)	0.3133(9)	0.5103(9)	7.6(3) *
C(22)	0.320(2)	0.238(1)	0.657(1)	8.8(4) *
C(23)	0.387(1)	0.1693(9)	0.517(1)	7.8(3) *
C(31)	0.833(1)	0.5155(8)	0.6392(9)	6.7(3) *
C(32)	0.960(1)	0.3756(9)	0.649(1)	7.7(3) *
C(33)	0.830(2)	0.418(1)	0.775(1)	9.1(4) *
C(41)	0.727(3)	0.079(2)	0.447(2)	16.0(8) *
C(42)	0.892(2)	0.177(2)	0.421(1)	14.0(7) *
C(43)	0.913(3)	0.113(2)	0.556(2)	17.2(9) *

-plumbat⁽¹⁾ fügt man in 20 ml eines organischen Lösungsmittels (s.u.) 2 mmol des Metallidihalogenides bzw. des Komplexsalzes. Die Suspension wird mindestens 24 h unter Rückfluß erhitzt, es wird vom Niederschlag abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingengt. Nach Auskristallisieren erfolgt Umkristallisation aus Toluol oder 1,3-Dichlorbenzol.

1d: Lösungsmittel: Dioxan. – Dihalogenid: CoCl₂. – Ausb. 0.58 g (89%) violette, nadelförmige Kristalle; löslich in Dioxan, mäßig löslich in Hexan und Aromaten. – Magnetisches Moment: S. Tab. 2. – UV (Hexan): λ = 514 nm, 550, 570.

C₃₂H₇₂Co₂Ge₂O₈ (847.97) Ber. C 45.33 H 8.56
Gef. C 43.28 H 7.99

1e: a) Lösungsmittel: Dioxan. – Dihalogenid: NiCl₂. – Ausb. 0.19 g (30%).

b) Lösungsmittel: THF. – Dihalogenid: NiBr₂ · 2 PPh₃. – Ausb. 0.23 g (36%) violette, stäbchenförmige Kristalle; mäßig löslich in Hexan und Aromaten. – Magnetisches Moment: S. Tab. 2.

C₃₂H₇₂Ge₂Ni₂O₈ (847.52) Ber. C 45.35 H 8.56
Gef. C 45.26 H 8.38

2a: Lösungsmittel: THF. – Dihalogenid: MgCl₂ aus Mg und Dichlorethan. – Ausb. 0.76 g (87%) farblose, stäbchenförmige Kri-

Tab. 4 (Fortsetzung)

5:				
Atom	x	y	z	B[Å ²]
Sn(1)	0.23587(5)	0.22933(5)	0.37752(2)	3.86(4)
Sn(2)	0.27207(5)	0.27654(5)	0.87283(2)	3.68(3)
Co(1)	0.0728(1)	0.40365(9)	0.46412(5)	3.45(6)
Co(2)	0.43463(9)	0.09633(9)	0.96034(4)	2.97(5)
Fe(1)	0.3328(1)	0.0094(1)	0.36783(5)	4.21(7)
Fe(2)	0.2664(1)	0.4864(1)	0.82921(6)	4.71(8)
O(1)	0.0526(5)	0.2892(5)	0.4037(2)	3.5(3)
O(2)	0.2508(5)	0.3171(5)	0.4494(3)	4.4(3)
O(3)	0.2409(8)	0.3752(6)	0.3280(3)	6.7(5)
O(4)	-0.0121(6)	0.4184(5)	0.5374(3)	4.1(3)
O(5)	0.238(1)	-0.0415(8)	0.4790(4)	8.5(6)
O(6)	0.4498(9)	-0.2490(8)	0.3564(5)	9.4(7)
O(7)	0.1786(9)	-0.0049(9)	0.2720(4)	9.2(7)
O(8)	0.5803(8)	0.075(1)	0.3516(5)	9.7(7)
C(1)	-0.0620(8)	0.2608(9)	0.3795(4)	4.7(2) *
C(01)	-0.064(1)	0.126(1)	0.3933(5)	6.7(3) *
C(02)	-0.174(1)	0.345(1)	0.4045(6)	7.9(3) *
C(03)	-0.053(1)	0.284(1)	0.3178(6)	8.3(3) *
C(2)	0.367(1)	0.321(1)	0.4771(5)	6.9(3) *
C(21)	0.332(1)	0.417(1)	0.5246(6)	8.5(3) *
C(22)	0.416(2)	0.195(2)	0.5042(7)	9.8(4) *
C(23)	0.463(1)	0.362(2)	0.4354(7)	10.1(4) *
C(3)	0.296(2)	0.393(2)	0.2735(7)	8.8(4) *
C(31)	0.231(2)	0.513(3)	0.254(1)	17.1(8) *
C(32)	0.309(2)	0.286(2)	0.242(1)	17.2(8) *
C(33)	0.431(3)	0.408(3)	0.280(1)	22(1) *
C(4)	-0.031(1)	0.326(1)	0.5798(5)	5.6(2) *
C(41)	0.031(1)	0.200(1)	0.5593(7)	9.2(4) *
C(42)	0.021(1)	0.356(1)	0.6318(7)	9.2(4) *
C(43)	-0.171(1)	0.331(1)	0.5896(6)	8.9(3) *
C(5)	0.272(1)	-0.0174(9)	0.4350(5)	5.2(6)
C(6)	0.406(1)	-0.146(1)	0.3625(5)	6.8(8)
C(7)	0.240(1)	0.003(1)	0.3103(5)	5.5(6)
C(8)	0.481(1)	0.053(1)	0.3574(5)	6.3(7)
O(9)	0.4384(5)	0.1511(5)	0.8799(2)	3.6(3)
O(10)	0.2937(5)	0.2427(5)	0.9576(2)	3.6(3)
O(11)	0.5771(5)	0.0693(4)	1.0097(2)	3.3(3)
O(12)	0.1697(6)	0.1494(6)	0.8652(3)	5.5(4)
O(13)	0.4889(9)	0.4960(7)	0.8922(4)	7.9(6)
O(14)	0.274(1)	0.7350(8)	0.7848(4)	9.6(7)
O(15)	0.293(1)	0.3911(9)	0.7175(3)	8.6(6)
O(16)	0.0093(9)	0.5649(9)	0.8733(4)	9.9(7)
C(9)	0.5269(8)	0.1097(8)	0.8339(4)	4.1(2) *
C(91)	0.6214(9)	0.0007(9)	0.8579(4)	5.4(2) *
C(92)	0.454(1)	0.068(1)	0.7866(5)	5.8(2) *
C(93)	0.5914(9)	0.2172(9)	0.8124(4)	5.3(2) *
C(10)	0.2130(8)	0.3041(8)	1.0023(4)	4.4(2) *
C(101)	0.243(1)	0.437(1)	1.0047(5)	6.7(2) *
C(102)	0.247(1)	0.229(1)	1.0566(5)	6.2(2) *
C(103)	0.075(1)	0.311(1)	0.9878(5)	6.4(2) *
C(11)	0.6672(8)	0.1476(8)	1.0219(4)	4.2(2) *
C(111)	0.798(1)	0.077(1)	1.0082(5)	6.1(2) *
C(112)	0.657(1)	0.174(1)	1.0839(5)	6.4(2) *
C(113)	0.637(1)	0.264(1)	0.9856(5)	6.6(2) *
C(12)	0.063(1)	0.146(1)	0.8314(5)	6.3(2) *
C(121)	0.018(2)	0.021(2)	0.8511(7)	10.5(4) *
C(122)	-0.038(2)	0.245(2)	0.848(1)	15.2(7) *
C(123)	0.104(2)	0.135(2)	0.775(1)	14.7(7) *
C(13)	0.400(1)	0.4879(9)	0.8679(5)	5.7(6)
C(14)	0.270(1)	0.636(1)	0.8007(5)	6.6(7)
C(15)	0.284(1)	0.4267(9)	0.7617(5)	5.7(6)
C(16)	0.112(1)	0.532(1)	0.8558(5)	6.8(7)

stalle; mäßig löslich in Aromaten, gut löslich in THF. – ¹H-NMR: S. Tab. 2. – MS: m/z = 870 [Peak höchster Masse (ber. C₃₂H₇₂O₈²⁴Mg₂¹¹⁸Sn¹²⁰Sn)].

C₃₂H₇₂Mg₂O₈Sn₂ (870.88) Ber. C 44.08 H 8.01
Gef. C 44.13 H 8.33

2b: Lösungsmittel: Toluol. – Dihalogenid: CrCl₂. – Ausb. 0.16 g (19%) blaue, blättchenförmige Kristalle; löslich in Aromaten.

C₃₂H₇₂Cr₂O₈Sn₂ (926.29) Ber. C 41.49 H 7.93
Gef. C 39.79 H 7.47

2c: Lösungsmittel: Toluol. — Dihalogenid: MnI_2 . — Ausb. 0.252 g (27%) rosa, stäbchenförmige Kristalle, löslich in Aromaten.

$C_{32}H_{72}Mn_2O_8Sn_2$ (932.17) Ber. C 41.23 H 7.78
Gef. C 40.47 H 7.67

2d: Lösungsmittel: Toluol. — Dihalogenid: $CoCl_2$. — Ausb. 0.705 g (75%) violette, stäbchenförmige Kristalle; löslich in Aromaten und Hexan.

$C_{32}H_{72}Co_2O_8Sn_2$ (940.16) Ber. C 40.88 H 7.72
Gef. C 39.96 H 7.76

2e: Lösungsmittel: Toluol. — Dihalogenid: $NiCl_2$ (oder $NiBr_2$). — Ausb. 0.93 g (99%) blaue, stäbchenförmige Kristalle; löslich in Aromaten und Hexan.

$C_{32}H_{72}Ni_2O_8Sn_2$ (939.70) Ber. C 40.90 H 7.72
Gef. C 39.11 H 7.59

3d: Lösungsmittel: Hexan. — Dihalogenid: $CoCl_2$. — Ausb. 0.58 g (52%) dunkelviolette Nadeln; löslich in Benzol, Toluol und Hexan.

$C_{32}H_{72}Co_2O_8Pb_2$ (1117.19)
Ber. C 34.40 H 6.49 Pb 37.09
Gef. C 34.61 H 6.01 Pb 38.20
Molmasse 1010 (kryoskopisch in Benzol)

Bis(tetracarbonylisen)-Komplex 4 von Verbindung 1C: Zu 0.100 g (0.273 mmol) Nonacarbonyldiisen gibt man eine Lösung von 0.083 g (0.130 mmol) $MnGe_2(OrBu)_6$ (**1C**) in 10 ml Toluol. Man rührt 6 h bei Raumtemperatur und erhitzt anschließend noch 2 h unter Rückfluß. Überschüssiges Pentacarbonylisen wird zusammen mit dem Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Es verbleibt ein gelbes Rohprodukt, das durch Umkristallisieren in Toluol gereinigt wird. — Ausb. 0.094 g (74%) mikrokristallines, gelbes **4** [Schmp. 173 °C (Zers.)]; löslich in THF, Benzol, Toluol und Hexan. — Paramagnetismus: Vgl. Tab. 2.

$C_{32}H_{54}Fe_2Ge_2MnO_{14}$ (974.58) Ber. C 39.44 H 5.58
Gef. C 38.98 H 5.24

Bis(tetracarbonylisen)-Komplex 5 von Verbindung 2d: 0.218 g (0.232 mmol) $Co_2Sn_2(OrBu)_8$ (**2d**) und 0.130 g (0.357 mmol) Nonacarbonyldiisen werden in 25 ml Toluol suspendiert und insgesamt 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Schon nach 30 min schlägt die Farbe der Lösung von Blau nach Rot um. Lösungsmittel und über-

schüssiges Pentacarbonylisen werden im Vakuum abkondensiert, und der Rückstand wird aus wenig Toluol umkristallisiert. — Ausb. 0.100 g (44%) weinrote, blättchenförmige Kristalle (Zers.-P. 270 °C). — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1920\text{ cm}^{-1}$, 1935, 1960 und 2040 [$\nu(C=O)$].

$C_{40}H_{72}Co_2Fe_2O_{16}Sn_2$ (1275.94) Ber. C 37.65 H 5.69
Gef. C 38.03 H 5.58

- [1] Gleichzeitig 6. Mitteilung über „Alkoxy-stannate“; 1. bzw. 5. Mitteilung: M. Veith, J. Hans, L. Stahl, P. May, V. Huch und A. Sebald, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1991**, *46B*, 403.
[2] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
[3] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
[4] D. Shoemaker, *Experiments in Physical Chemistry*, McGraw Hill, New York, **1980**.
[5] D. N. Hume, H. W. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1200.
[6] F. A. Cotton, E. J. Bannister, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1873.
[7] B. C. Guha, *Proc. R. Soc. London, A* **1951**, *206*, 353.
[8] H. Bizette, B. Tsai, *Bull. Inst. Int. Froid.* **1955**, 149.
[9] L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1958**, 719.
[10] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4884.
[11] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834.
[12] J. P. Fackler, Jr., D. G. Holah, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 954.
[13] J. Ferguson, *Prog. Inorg. Chem.* **1970**, *12*, 249.
[14] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1954**, *9*, 753.
[15] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 3.
[16] M. Veith, J. Hans, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 878.
[17] G. M. Sheldrick, *SHELX-76/86, Program for Crystal Structure Determinations*, Universität Göttingen, **1986**.
[18] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 609.
[19] Weitere Einzelheiten zu den Kristalluntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56135, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[20] E. Keller, *SCHAKAL-88, Programm zur Darstellung von Kristallstrukturen*, Universität Freiburg, **1988**.
[21] M. Veith, K. Kunze, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 95.
[22] J. J. Zuckermann, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 315; R. Krishnamurthy, W. P. Shaap, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 799.
[23] M. Veith, R. Rösler, *Z. Naturforsch., B: Anorg. Chem., Org. Chem.* **1986**, *41B*, 1071.

[446/91]

CAS-Registry-Nummern

1B (als Salz): 139731-68-3 / **1B** (als Koord.-Verbind.): 139731-67-2 / **1c** (als Salz): 139731-69-4 / **1c** (als Koord.-Verbind.): 139731-70-7 / **1d** (als Salz): 139731-77-4 / **1d** (als Koord.-Verbind.): 139731-78-5 / **1e** (als Salz): 139731-79-6 / **1e** (als Koord.-Verbind.): 139731-80-9 / **1F** (als Salz): 139731-71-8 / **1F** (als Koord.-Verbind.): 139731-72-9 / **2a** (als Salz): 139731-81-0 / **2a** (als Koord.-Verbind.): 139731-82-1 / **2b** (als Salz): 139731-83-2 / **2b** (als Koord.-Verbind.): 139731-84-3 / **2c** (als Salz): 139731-85-4 / **2c** (als Koord.-Verbind.):

139731-86-5 / **2d** (als Salz): 139731-87-6 / **2d** (als Koord.-Verbind.): 139731-88-7 / **2e** (als Salz): 139731-89-8 / **2e** (als Koord.-Verbind.): 139731-90-1 / **3c** (als Salz): 139731-73-0 / **3c** (als Koord.-Verbind.): 139731-74-1 / **3d** (als Salz): 139731-91-2 / **3d** (als Koord.-Verbind.): 139731-92-3 / **3F** (als Salz): 139731-75-2 / **3F** (als Koord.-Verbind.): 139731-76-3 / **4**: 139758-50-2 / **5**: 139731-93-4 / **Fe**: 7439-89-6 / **Sn**: 7440-31-5 / **Ge**: 7440-56-4 / Dinatriumbis[tris(*tert*-butoxy)germanat]: 135492-13-6 / Dinatriumbis[tris(*tert*-butoxy)plumbat]: 135492-14-7 / Dinatriumbis[tris(*tert*-butoxy)stannat]: 105803-03-0