

$[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{GeI}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^-$, der erste Germanium-, „Inidene“-Komplex[☆]

Berthold Schiemenz und Gottfried Huttner*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 26. Mai 1994

Key Words: Germanium / Transition metal complexes / Inidene compounds

$[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{GeI}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^-$, the First Germanium-“Inidene” Complex[☆]

GeI_2 reacts with $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$ to form the inidene-type compound $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{GeI}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^-$ (**1**). The anion **1** contains Ge(0) in a trigonal-planar coordination, embedded between two $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ groups and an iodo ligand. The intrinsic stability of the cumulene $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Ge}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ is still apparent in the structure of **1**: The Ge–Mn bonds are short (229 pm) while the Ge–I distance is rather long (284 pm). The inidene-type anion **1** can only be

obtained from the above-mentioned reaction if the reaction is quenched by addition of unpolar solvents, thus eliminating starting materials and coproducts. Direct workup of the reaction mixture instead leads to $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnGeI}_3]^-$ (**2**) as the only isolated product. The transformation of **1** into **2**, which contains Ge in the formal oxidation state +2, necessarily implies redox processes, which are well documented in inidene chemistry.

„Inidene“-Komplexe^[1] $[\text{L}_n\text{M}=\text{E}(\text{R})=\text{ML}_n]^m$ ($\text{L}_n\text{M} = 16$ -Elektronenkomplexfragment, R = einbindiger Rest, E = Element der III. – IV. Hauptgruppe, $m = -2$ bis +1) illustrieren eindrucksvoll die Wirksamkeit isoelektronischer und isolobaler Verwandtschaften^[2] in der metallorganischen Chemie: Waren zunächst nur die neutralen Verbindungen mit Zentralelementen der V. Hauptgruppe bekannt ($m = 0$)^[3], so konnten diesen später auch die kationischen isoelektronischen Analoga mit Schwefel^[4], Selen und Tellur^[5,6] sowie die anionischen Äquivalente mit Zinn^[7] und Blei^[8] in den Brückenpositionen zur Seite gestellt werden. Vor kurzem gelang es schließlich, mit den Dianionen $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{E}(\text{R})=\text{Cr}(\text{CO})_5]^{2-}$ (E = In, R = Br; E = Tl, R = Cl, Br, I) die ersten „Inidene“-Komplexe mit Zentralelementen der III. Hauptgruppe darzustellen^[9]. Allen diesen Verbindungen ist ein $\text{M}=\text{E}=\text{M}$ -3-Zentren-4 π -Elektronensystem gemeinsam, dem die jeweils trigonal-planare Koordination der Hauptgruppenelemente E entspricht; diese Koordinationsform ist zumindest für die schwereren dieser Elemente auch heute noch ungewöhnlich. Wir berichten hier über Synthese und Reaktivität des ersten Germanium-, „Inidene“-Komplexes, μ -(Iodogermylidene)bis[dicarbonyl(methylcyclopentadienyl)mangan]⁻, $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{GeI}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^-$ (**1**).

Die Organometalchemie des Germaniums ist im wesentlichen eine Chemie von Germanium(+IV)-Verbindungen^[10]; die Chemie von Germanium(+II)-Verbindungen ist ein in jüngerer Zeit intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet^[11]. Die Anzahl von Übergangsmetallkomplexen, in denen Germaniumatome in ungewöhnlichen Oxidationsstufen – wie in den hier vorgestellten Verbindungen – als Kom-

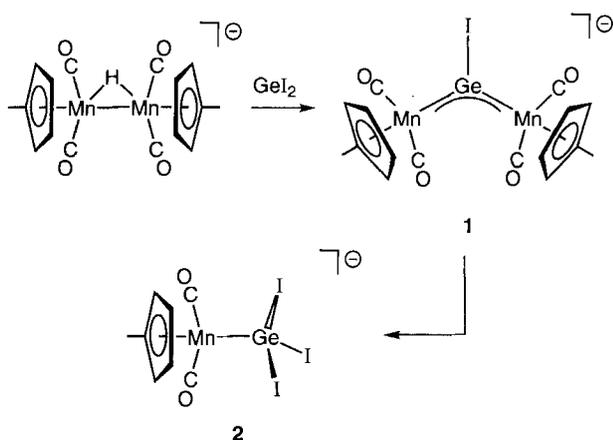
plexliganden wirken, erscheint dagegen bislang vergleichsweise klein^[12].

Ergebnisse und Diskussion

Die reduktive Dehalogenierung von Elementhalogeniden der IV. (EHal₂) und V. (EHal₃) Hauptgruppe mit $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$ ^[13] hat sich als ergiebiger und effektiver Syntheseweg zu „Inidene“- und „Cumulene“-Komplexen erwiesen^[7,8,13,14]. So reagiert Germanium(II)-iodid – analog den Zinn(II)-halogeniden^[7] – mit $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$ ^[13] in THF spontan unter Rotfärbung der Reaktionslösung. Primärprodukt ist bei dieser Reaktion der anionische „Inidene“-Komplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{GeI}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^-$ (**1**) (Schema 1). Die Bildung von **1** läßt sich IR-spektroskopisch gut verfolgen: Im ν_{CO} -Bereich sind die Absorptionen der Ausgangsverbindung $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1899$ s, 1872 vs, 1822 vs, 1788 s cm^{-1} ^[13]) vollständig durch ein hypsochrom verschobenes Spektrum ersetzt; dieses zeigt ein für „Inidene“-Komplexe mit Zentralelementen der vierten Hauptgruppe typisches Absorptionsmuster^[7,8] ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1932$ s, 1897 vs, 1863 m, 1845 sh cm^{-1}) und ist dem Anion **1** zuzuordnen, in dem formal ein Ge(0) vorliegt.

Eine für Cumulenekomplexe $[\text{L}_n\text{M}=\text{E}=\text{ML}_n]$ typische Reaktion ist die Bildung von Lewis-Base-Adduktkomplexen^[3,15]: **1** kann demnach als Adduktkomplex der Lewis-Base I⁻ an den neutralen Cumulenekomplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Ge}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ ^[16] aufgefaßt werden. Die direkte Umsetzung dieses Cumulenekomplexes mit NaI in THF führt dagegen nicht zu **1**. Der Spektrenschwerpunkt $[(\nu_{\text{max}} + \nu_{\text{min}})/2]$ des IR-Spektrums von **1** ist gegenüber dem des Spektrums der Cumuleneverbindung $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Ge}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$

Schema 1. Darstellung der Anionen **1** und **2** [$L_nM = 16$ -Elektronenkomplexfragment (z.B. $(CO)_5Cr$, $R^iCp(CO)_2Mn$; R = einbindiger Rest)]



$Ge=Mn(CO)_2Cp'$ (1962 m, 1926 vs, 1895 cm^{-1})^[19] um 40 cm^{-1} bathochrom verschoben, was auf die im Vergleich zur neutralen Cumulinstammverbindung erhöhte Elektronendichte des Anions **1** zurückzuführen ist.

1 kann aus der Reaktionslösung jedoch nur dann isoliert werden, wenn seine Umwandlung in $[Cp'(CO)_2MnGeI_3]^-$ (**2**) (s.u.; Schema 1) durch Ausfällen der bei der Reaktion gebildeten anorganischen Salze (u.a. NaI) und nicht umgesetzter Ausgangsverbindungen (GeI_2 , $Na\{Cp'(CO)_2Mn\}_2H$) unterbunden wird. Dazu wird die Reaktionslösung mit Petrolether (40/60) auf das zehnfache Volumen aufgefüllt und über Kieselgur/THF filtriert. Kristallin kann der Komplex **1** in Form seines $[Na-(12\text{-Krone-4})_2]$ -Salzes **1a** gewonnen werden. Die Isolierung ist durch die geringe Kristallisationsneigung von **1a** erschwert: Aus einer konzentrierten, IR-spektroskopisch sauberen THF-Lösung von **1a** fällt bei $20^\circ C$ **1a** nach Zugabe von 12-Krone-4 nur zu einem kleinen Anteil in Form von kompakten orangefarbenen Kristallen innerhalb einer Woche aus.

Werden die anorganischen Salze und eventuell nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen nicht, wie oben beschrieben, abgetrennt, so tritt eine Folgereaktion zu $[Cp'(CO)_2MnGeI_3]^-$ (**2**) ein: Schon nach zwei Stunden beobachtet man im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums nur noch zwei Absorptionen bei 1928 vs und 1870 vs cm^{-1} , die dem $Cp'(CO)_2Mn$ -Fragment des komplexen Anions **2** zuzuschreiben sind^[17].

Nach Zugabe von 12-Krone-4 kristallisiert das Anion **2** in Form seines $[Na-(12\text{-Krone-4})_2]$ -Salzes **2a** aus.

Da dem Germanium in **1** die Oxidationsstufe ± 0 , in **2** jedoch die Oxidationsstufe $+II$ zukommt, entspricht die Reaktion von **1** zu **2** einer formalen Oxidation des Zentralatoms ($Ge^0 \rightarrow Ge^{+II}$). Solche unter Oxidation verlaufenden Additionsreaktionen sind für „Iniden“-Komplexe mit den Zentralelementen Zinn^[7,15] und Antimon^[18] gut bekannt. Die thermodynamisch offensichtlich sehr günstige Folgereaktion von **1** zu **2** kann durch Abtrennen störender Komponenten (s.o.) jedoch wirkungsvoll unterbunden werden.

Die Salze **1a** und **2a** sind an Luft in kristalliner Form kurze Zeit beständig, in Lösung zersetzen sie sich jedoch nach Luftzutritt sehr schnell.

Die 1H -NMR-Spektren (293 K, $[D_6]Aceton$) von **1a** und **2a** sind erwartungsgemäß ähnlich: Die Signale der jeweils zum Methylsubstituenten des Cp' -Ringes α - und β -ständigen Protonen liegen bei $\delta = 4.62$ (d, 2H, $Cp'H$) bzw. 4.85 (d, 2H, $Cp'H$) (**1a**) bzw. 4.17 (d, 2H, $Cp'H$) und 4.25 (d, 2H, $Cp'H$) (**2a**). Die $Cp-CH_3$ -Signale erscheinen bei $\delta = 1.92$ (s, 3H) (**1a**) und 1.88 (s, 3H) (**2a**). Die CH_2 -Gruppen der an das Natriumatom komplexierten 12-Krone-4-Moleküle zeigen Resonanzen um $\delta = 3.63$ (m, 32H) (**1a**) und 3.75 (m, 32H) (**2a**).

Kristallstrukturen von **1** und **2**

Das Salz **1a** kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$; das Anion **1** zeigt den in Abb. 1 dokumentierten Bau.

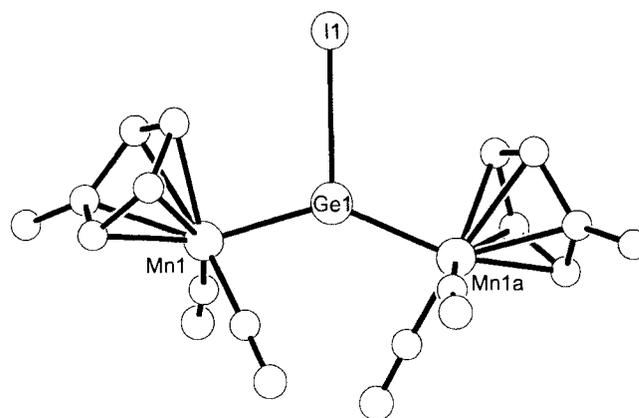


Abb. 1. Kristallstruktur des Anions **1** in **1a**; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$: $Ge1-Mn1$ 227.8(1), $Ge1-I1$ 283.6(1); $Mn1-Ge1-Mn1a$ 140.8(1), $Mn1-Ge1-I1$ 104.7(1), $Mn1-Ge1-I1a$ 114.1(1); Torsionswinkel: $Z1-Mn1-Mn1a-Z2$ -40.9° ; das Anion **1** in **1a** ist C_2 -symmetrisch; das Germaniumatom liegt auf der C_2 -Achse; die Atombezeichnungen Xi und Xia stehen für C_2 -symmetrisch verwandte Atome; Z bezeichnet den Mittelpunkt der Cp' -Ringe

Im Festkörper zeigt das Anion **1** den für „Iniden“-Komplexe typischen Bau: Das Germaniumatom ist zwischen dem Iod und den beiden Manganatomen idealisiert trigonal-planar koordiniert; die maximale Abweichung von der durch das Germaniumatom ($Ge1$), die beiden Manganatome ($Mn1$, $Mn1a$) und ein Iodat ($I1$ oder $I1a$) aufgespannten Ebene beträgt nur 3.1 pm. Das Anion in **1a** ist C_2 -symmetrisch; auf der kristallographischen C_2 -Achse liegt nur das Ge -Atom; demzufolge ist das Iodat im Verhältnis 1:1 fehlgeordnet. Wegen dieser Fehlordnung existieren zwei merklich unterschiedliche $Mn-Ge-I$ -Winkel von 105 bzw. 114° (Abb. 1). Der $Mn-Ge-Mn$ -Winkel ist mit 141° ebensogroß wie der $Mn-Sn-Mn$ -Winkel in der entsprechenden Zinnverbindung (141°)^[7].

Die $Ge-Mn$ -Bindungslänge beträgt 228 pm und ist damit bezüglich der in dem „Cumulen“-Komplex $[Cp'(CO)_2Mn=Ge=Mn(CO)_2Cp']$ gefundenen (220.4 pm^[16]) um nur 8 pm verlängert. Diese Bindungslänge liegt demzufolge in einem für $Ge-Mn$ -Doppelbindungen typi-

[Cp'(CO)₂Mn≡GeI≡Mn(CO)₂Cp']⁻ der erste Germanium-„Iniden“-Komplex

schen Bereich und legt eine Interpretation der Bindungsverhältnisse in dem für „Iniden“-Komplexe typischen 3-Zentren-4π-Modell nahe^[3]. Die Ge–I-Bindung ist mit 284 pm (Abb. 1) auffallend lang (vergl. $d_{\text{Ge-I}} = 259\text{--}264$ pm in **2a**, s.u.). Durch das gute Rückbindungsvermögen der beiden an das Germaniumzentrum gebundenen Cp'(CO)₂Mn-Fragmente wird dieses elektronisch offensichtlich so effektiv abgesättigt, daß die Ge–I-Bindung vergleichsweise schwach ist. Dies führt auch bei den neutralen Adduktcomplexen [$\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Ge}(\text{LL})$], die das Gemancumulen [Cp'(CO)₂Mn=Ge=Mn(CO)₂Cp']^[16] mit den Chelatliganden LL = Bipyridyl, Phenanthrolin bildet^[15], zu nur schwachen Wechselwirkungen zwischen den Chelatliganden LL und der Cumulenzstammverbindung.

Im Gegensatz zur isoelektronischen Zinnverbindung [Cp'(CO)₂Mn≡Sn(I)≡Mn(CO)₂Cp']^{-[7]}, in der die beiden Cp'-Ringe nahezu *trans*-ständig zueinander angeordnet sind (Z1–Mn1–Mn2–Z2: 167°, Z = Mittelpunkt der Cp'-Ringe), sind diese im Anion **1** um nur 41° gegeneinander verdreht (Z1–Mn1–Mn1a–Z2: –40.9°, Abb. 2). Da beide Stellungen eine effektive Überlappung im Sinne eines Mn≡Ge≡Mn-3-Elektronen-4π-Systems zulassen und die entsprechende Rotationsbarriere niedrig sein sollte^[19], ist die Stellung der Cp'(CO)₂Mn-Fragmente relativ zueinander zumindest teilweise auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen: Die unterschiedlichen, sehr voluminösen Kationen [Na-(12-Krone-4)₂]⁺ in **1a** und [Na-[2.2.2]Kryptand]⁺ in [Na-[2.2.2]Kryptand][Cp'(CO)₂Mn≡Sn(I)≡Mn(CO)₂Cp']^[7] beeinflussen im Festkörper auch die Struktur der entsprechenden Anionen [Cp'(CO)₂Mn≡E(I)≡Mn(CO)₂Cp'] (E = Ge, Sn). Die Bedeutung der Kationen zeigt sich auch darin, daß **1** nicht in Form seines [Na-[2.2.2]Kryptand]⁺-Salzes in kristalliner Form isoliert werden konnte.

Der Cp'-Ring und große Teile des Kronenethers im Salz **1a** sind fehlgeordnet. Das Natriumatom liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum, durch das auch das zweite Kronenether-Molekül symmetrisch erzeugt wird.

Das Salz **2a** kristallisiert in der Raumgruppe *P2₁/c*; das Anion **2** zeigt den in Abb. 2 dokumentierten Bau.

Das Germaniumzentrum ist im Anion **2** verzerrt tetraedrisch koordiniert, was auf die unterschiedliche Art und Größe der Substituenten des Germaniums zurückzuführen ist.

2a kann als Derivat des röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Anions Triiodogermanat(II), GeI₃^{-[20]}, aufgefaßt werden. Das „freie“ Elektronenpaar des Anions GeI₃⁻ ist in **2** an das 16-Elektronenkomplexfragment Cp'(CO)₂Mn koordiniert. Der Vergleich der Geometrie am Germanium in beiden Verbindungen zeigt, daß im Anion **2** die Elektronendichte am Germaniumzentren durch die Koordination des „freien“ Elektronenpaares vermindert ist: Die Ge–I-Bindungen sind in **2** gegenüber 275 pm in GeI₃^{-[20]} um 11–16 pm verkürzt. Die Länge der Mn–Ge-Bindung ist mit 229 pm relativ kurz; sie entspricht etwa dem exocyclischen Mn–Ge-Abstand von 226 pm in [$\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_3(\mu_3\text{-Ge})$]^[19], der als Mn–Ge-Doppelbindung interpretiert wird.

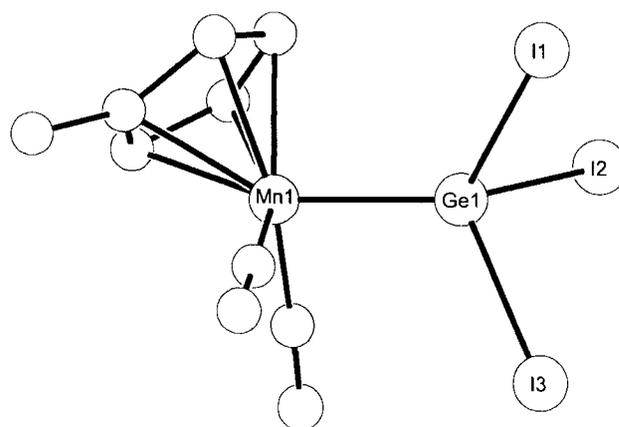


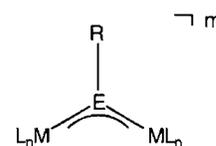
Abb. 2. Kristallstruktur des Anions **2**; ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ge1–Mn1 229.3(3), Ge1–I1 263.6(3), Ge1–I2 262.1(2), Ge1–I3 259.2(2); Mn1–Ge1–I1 118.6(1), Mn1–Ge1–I2 119.9(1), Mn1–Ge1–I3 115.4(1), I1–Ge1–I2 97.8(1), I1–Ge1–I3 101.1(1), I2–Ge1–I3 100.4(1); die Methylengruppen der Kronenethermoleküle des Kations [Na-(12-Krone-4)₂]⁺ in **2a** sind fehlgeordnet

Die in **2** beobachtete Aufweitung der I–Ge–I-Winkel von 97° in CsGeI₃^[20] auf durchschnittlich 100° in **2** ist nicht unerwartet: Sie kann auf den geringeren Platzbedarf von Cp'(CO)₂Mn (bindendes Elektronenpaar!) in **2** relativ zu dem nichtbindenden Elektronenpaar in GeI₃⁻ zurückgeführt werden^[21].

Die Synthese eines „Iniden“-Komplexes mit Germanium im Zentrum (**1**) erweitert die Klasse der „Iniden“-Komplexe um ein weiteres Element: Die Existenz von „Iniden“-Komplexen mit nunmehr zwölf verschiedenen Elementen in der Brückenposition (Schema 2^[3,5–9]) zeigt, daß isoelektronische Verwandtschaften auch in der metallorganischen Synthesechemie als Leitfaden dienen können.

Schema 2. Isoelektronische Verwandtschaften von „Iniden“-Komplexen^[3,5–9]

m	-2	-1	±0	+1
E			P	S
		Ge	As	Se
	In	Sn	Sb	Te
	Tl	Pb	Bi	



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Der Belegschaft des Mikroanalytischen Labors danken wir für die Bestimmung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenk-Arbeitstechnik unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Ar-Schutzgas, aufbereitet über BTS-CuO-Katalysator und Molekularsieb 4 Å) durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden frisch absolutiert eingesetzt und folgendermaßen getrocknet: Petrolether (40/60) mit CaH₂; Et₂O mit Natriumsuspension/Benzophenon; THF mit Kalium/Benzophenon. –

¹H-NMR: Bruker AC-200 (200 MHz). – IR: Bruker IFS 66; Lösungen in Küvetten mit CaF₂-Fenstern. – CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, CHN-Analysator der Fa. Heraeus.

1a: Eine Lösung von 404 mg (1.0 mmol) Na{Cp'Mn(CO)₂H}[¹³] in 10 ml THF wird in einem 2-Propanol-Bad auf –70°C gekühlt. Zu der braunen Lösung werden unter Rühren auf einmal 326 mg (1.0 mmol) festes GeI₂ gegeben. Anschließend wird das Bad entfernt. In 15 min erwärmt sich die Reaktionslösung unter Rühren auf 20°C; sie wird anschließend mit Petrolether (40/60) auf 100 ml aufgefüllt. Ein brauner Niederschlag wird durch Filtrieren über 5 cm Kieselgur/THF von der Lösung abgetrennt. Zu dem roten Filtrat werden 352 mg (2.0 mmol) 12-Krone-4 gegeben; das Lösungsmittel wird bei 20°C bis auf 5 ml im Hochvakuum entfernt. Um weiteren Petrolether zu entfernen, setzt man 20 ml THF zu und engt im Hochvakuum erneut auf 5 ml ein. Die so erhaltene rote Lösung wird auf 4 Reagenzgläser (Ø = 1 cm) verteilt, die sich in einem Schlenkrohr befinden. Nacheinander werden diese Lösungen mit je 1 ml Diethylether und 3 ml Petrolether (40/60) überschichtet. 100 mg (10% bezogen auf GeI₂) **1a** fallen während des Diffusionsvorganges bei 15°C innerhalb von 7 d in Form orangefarbener Kristalle aus. Die Mutterlauge enthält noch erhebliche Mengen **1a** (IR-Kontrolle). – IR (THF): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1932 \text{ cm}^{-1}$ s, 1897 vs, 1863 m, 1845 sh. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 4.85$ (d, 2H, CpH), 4.62 (d, 2H, CpH), 3.63 (m, 32H, OCH₂), 1.92 (s, 3H, CpCH₃). – C₃₂H₄₆GeIMn₂NaO₁₂ (955.1): ber. C 38.63, H 5.04; gef. C 40.24, H 4.85.

2a: Eine Lösung von 404 mg (1.0 mmol) Na{Cp'Mn(CO)₂H}[¹³] in 10 ml THF wird in einem 2-Propanol-Bad auf –70°C gekühlt. Zu der braunen Lösung werden unter Rühren auf einmal 326 mg (1.0 mmol) festes GeI₂ gegeben. Nach Entfernen des Kältebades erwärmt sich die Reaktionslösung unter Rühren in 15 min auf 20°C und färbt sich rot. Nach Filtrieren über 5 cm Kieselgur/THF werden zu dem roten Filtrat, welches zunächst nur die ν_{CO} -IR-Banden des entsprechenden „Iniden“-Komplexes zeigt (s.o.), auf einmal 176 mg (1.0 mmol) 12-Krone-4 gegeben; das Lösungsmittel wird bei 20°C bis auf 5 ml im Hochvakuum entfernt. Die so erhaltene rote Lösung wird auf 4 Reagenzgläser (Ø = 1 cm) verteilt, die sich in einem Schlenkrohr befinden. Nacheinander werden diese Lösungen mit je 1 ml Diethylether und 3 ml Petrolether (40/60) überschichtet. 150 mg (15% bezogen auf GeI₂) **2a** fallen während des Diffusionsvorganges bei 15°C als einziges kristallines Produkt innerhalb von 2 d in Form roter Nadeln aus. – IR (THF): $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1928 \text{ cm}^{-1}$ vs, 1870 vs. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): $\delta = 4.25$ (d, 2H, CpH), 4.17 (d, 2H, CpH), 3.75 (m, 32H, OCH₂), 1.88 (s, 3H). – C₂₄H₃₉GeI₃MnNaO₁₀ (963.9): ber. C 29.91, H 4.08; gef. C 28.87, H 4.02.

Röntgenstrukturanalysen von 1a und 2a: Die Bestimmung der Elementarzelle sowie die Sammlung der Meßdaten wurde mit einem Siemens (Nicolet)-R3m/V-Diffractometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α-Strahlung (K₁ = 0.7107 Å) durchgeführt. Zellparameter wurden jeweils auf der Basis von 21–25 zentrierten Reflexen bestimmt. Die Daten wurden durch ω -Scan aufgenommen. Eine Qualitätskontrolle des Kristalls erfolgte durch Messen von zwei Checkreflexen nach je 50 Meßdaten. Für alle Kristalle wurden semiempirische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Für alle nicht fehlgeordneten Nichtwasserstoffatome wurden, wenn möglich, anisotrope Temperaturfaktoren errechnet. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden entweder aus den Differenz-Fourier-Synthesen oder mit einem idealisierten Abstand in die Strukturfaktorberechnungen miteinbezogen. Die Lösung und Verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELX86 und SHELXTL PLUS^[22].

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58294, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

1a: monoklin, C₃₄H₄₆GeIMn₂NaO₁₂ (979.1), Raumgruppe C2/c (Nr. 15), Z = 4, a = 1397(1), b = 1523(1), c = 1897(2) pm, $\beta = 107.73(6)^\circ$, V = 3844.64 · 10⁶ pm³, Dichte (berechnet): 1.68 g cm⁻³, Meßtemperatur: 208 K, Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung: 25, 2 θ -Bereich: 2.0° ≤ 2 θ ≤ 53°, Scan-Geschwindigkeit (°min⁻¹): 2.3 ≤ $\dot{\omega}$ ≤ 29.3, 4292 gemessene Reflexe, 3962 unabhängige Reflexe, 2735 beobachtete Reflexe [I ≥ 2 σ (I)], 261 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte: 0.49 · 10⁻⁶ e pm⁻³, R₁ = 0.059, R_w = 0.052.

2a: monoklin, C₂₆H₃₀GeI₃MnNaO₁₀ (1033.8), Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14), Z = 4, a = 1000.8(4), b = 2814(2), c = 1237.1(7) pm, $\beta = 97.20(4)^\circ$, V = 3456.51 · 10⁶ pm³, Dichte (berechnet): 1.93 g cm⁻³, Meßtemperatur: 208 K, Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung: 23, 2 θ -Bereich: 2.0° ≤ 2 θ ≤ 48°, Scan-Geschwindigkeit (°min⁻¹): 2.3 ≤ $\dot{\omega}$ ≤ 29.3, 5893 gemessene Reflexe, 5410 unabhängige Reflexe, 4414 beobachtete Reflexe [I ≥ 2 σ (I)], 463 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte: 1.57 · 10⁻⁶ e pm⁻³, R₁ = 0.057, R_w = 0.052.

* Im Gedenken an Herrn Dipl.-Chem. Jochen Heuser.

- [1] Der Terminus „-Iniden“ wird im folgenden anstelle der IUPAC-Bezeichnung „-andiyl“ verwendet.
- [2] [2a] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711. – [2b] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 89.
- [3] [3a] G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 585. – [3b] G. Huttner, H. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 406. – [3c] G. Huttner, H. Lang in *Organometallic π Systems* (Hrsg.: H. W. Roesky), Elsevier, Amsterdam, Oxford, **1989**, S. 409. – [3d] S. J. Davies, N. C. Compton, G. Huttner, L. Zsolnai, S. E. Garner, *Chem. Ber.* **1991**, 2731.
- [4] [4a] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, M. R. Cairra, R. B. English, R. J. Haines, L. R. Nassimbeni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1077. – [4b] H. Braunwarth, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 731; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 698.
- [5] H. Braunwarth, P. Lau, G. Huttner, M. Minelli, D. Günauer, L. Zsolnai, I. Jibril, K. Evertz, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 383.
- [6] [6a] P. Lau, H. Braunwarth, G. Huttner, D. Günauer, K. Evertz, W. Imhof, C. Emmerich, L. Zsolnai, *Organometallics* **1991**, *10*, 3861. – [6b] P. Lau, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, *46*, 719.
- [7] [7a] F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 71. – [7b] F. Ettl, M. Schollenberger, B. Schiemenz, W. Imhof, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [8] F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1496.
- [9] O. J. Curnow, B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 17.
- [10] [10a] P. Rivière, M. Rivière-Baudet, J. Satgé in *Germanium, Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone), Pergamon Press, Oxford, **1982**, Bd. 2, S. 399. – [10b] C. Eilschenbroich, A. Salzer in *Organometallics*, Teubner, Stuttgart, **1988**, S. 143.
- [11] [11a] T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 902. – [11b] W. P. Neumann, *Chem. Rev.* **1991**, *19*, 311. – [11c] J. Satgé, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 121. – [11d] R. S. Grev, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 125.
- [12] [12a] N. C. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *31*, 91. – [12b] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1019. – [12c] M. F. Lappert, R. S. Rowe, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 267. – [12d] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56. – [12e] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 433.

[Cp'(CO)₂Mn≡GeI≡Mn(CO)₂Cp']⁻ der erste Germanium-,Iniden“-Komplex

- [13] [13a] P. Oltmanns, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 345, 87. – [13b] K. Plöchl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 446.
- [14] Ch. Emmerich, G. Huttner, A. Asam, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 71.
- [15] [15a] F. Ettl, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 397, 299. – [15b] F. Ettl, M. Schollenberger, B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [16] W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 451.
- [17] P. S. Braterman *Metal-Carbonyl Spectra*, Academic Press, New York, **1975**.
- [18] A. Lombard, G. Huttner, K. Evertz, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, 243.
- [19] N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 233, 337.
- [20] G. Thiele, H. W. Rotter, K. D. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 148.
- [21] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1957**, 11, 339.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELX86*, Universität Göttingen, **1986**, *SHELXTL PLUS*, Universität Göttingen, **1988**.

[196/94]