

*Journal of Organometallic Chemistry*, 414 (1991) 71–87  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21678

## Trigonal-planar koordiniertes $\text{Sn}^0$ in $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SnHal}]^-$ : Zinnverbindungen vom "Iniden"-Typ

F. Ettl, G. Huttner <sup>\*</sup>, L. Zsolnai und C. Emmerich

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg  
 (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. Dezember 1990)

### Abstract

The hydride complexes  $\text{Na} \cdot (\{\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H})$  ( $\text{Na} \cdot 1$ ) ( $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}^*$ ), react with tin halides  $\text{Sn}(\text{Hal})_2$  to give dimanganastannacumulene compounds  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$  (**2**). For  $\text{L} = \text{Cp}^*$  the compound  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]$  (**2a**), which is already known, can be isolated. For  $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$ , **2** is only available in solution. In the presence of 2,2,2-Crypt. the cumulene intermediates **2** add the halide present in the solution forming the anionic "inidene" compounds  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}(\text{Hal})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]^-$  (**4**). For  $\text{L} = \text{Cp}'$  the compounds **4** ( $\text{Hal} = \text{Cl}$  (**4a**);  $\text{Hal} = \text{Br}$  (**4b**);  $\text{Hal} = \text{I}$  (**4c**)) are characterized by X-ray analyses. The compounds **4** show trigonal planar coordination around the bridging tin(0). Their geometry thus corresponds to the one observed at their isoelectronic neutral analogues with group 15 bridging elements  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{XR}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ). Synthesis and properties of the tin(0) complexes **4**, as well as of tin(II) derivatives of type  $[\{\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}\}\text{Sn}(\text{SR})_3]^-$  (**3**) are presented and discussed with regard to spectroscopic and structural data.

### Zusammenfassung

Die Hydridkomplexe  $\text{Na} \cdot (\{\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H})$  ( $\text{Na} \cdot 1$ ) ( $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}^*$ ), setzen sich mit Zinnhalogeniden  $\text{Sn}(\text{Hal})_2$  zu Dimanganastannacumulenen  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$  (**2**) um. Mit  $\text{L} = \text{Cp}^*$  kann die bereits bekannte Verbindung  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]$  (**2a**) isoliert werden. Für  $\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}'$  kann **2** nur in Lösung erhalten werden. Im Beisein von 2,2,2-Crypt. addieren die als Intermediate gebildeten Cumulene **2** das in Lösung vorhandene Halogenid unter Bildung der anionischen "Iniden"-Komplexe  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}(\text{Hal})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]^-$  (**4**). Für  $\text{L} = \text{Cp}'$  gelingt die Charakterisierung der Verbindungen **4** ( $\text{Hal} = \text{Cl}$  (**4a**);  $\text{Hal} = \text{Br}$  (**4b**);  $\text{Hal} = \text{I}$  (**4c**)) auch röntgenographisch. Die Verbindungen **4** enthalten trigonal-planar koordiniertes  $\text{Sn}^0$ . Ihr Bau entspricht damit dem ihrer isoelektronischen, neutralen Analoga mit Brückenelementen aus der Gruppe 15  $[\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{XR}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$  ( $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ). Synthese und Eigenschaften der  $\text{Sn}^0$ -Verbindungen **4**, sowie von  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Verbindungen des Typs  $[\{\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}\}\text{Sn}(\text{SR})_3]^-$  (**3**) werden beschrieben und anhand von Spektren und Strukturanalysen diskutiert.

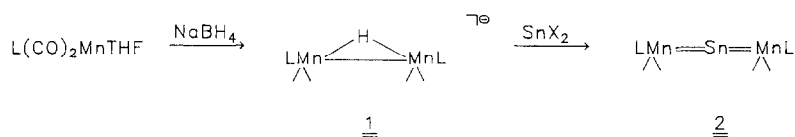
---

Vor kurzem hatten wir zeigen können, daß Komplexe von "Iniden"-Typ auch mit Zentralelementen aus der 4. Hauptgruppe zugänglich sind. Der Plumbacumu-

lenkomplex  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Pb}]$  [1] reagiert mit  $\text{S}^t\text{Bu}^-$  als Nukleophil unter Bildung des anionischen "Iniden"-Komplexes  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2)_2\text{Mn}\equiv\text{Pb}(\text{S}^t\text{Bu})\equiv\text{MnCp}'(\text{CO})_2]^-$  [2].

Wir berichten hier über Versuche, dieses Syntheseprinzip auf  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2)_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{MnCp}'(\text{CO})_2]$  zu übertragen, sowie über einen alternativen Zugang zu den "Iniden"-Komplexen  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2)_2\text{Mn}\equiv\text{Sn}(\text{Hal})\equiv\text{MnCp}'(\text{CO})_2]^-$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ).

Als stabiles Dimetallstannacumulen war von W.A. Herrmann et al. der Komplex  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2)_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{MnCp}^*(\text{CO})_2]$  (**2a**) beschrieben worden [3]. Als präparativ einfache Methode zur Darstellung von Verbindungen des Typs **2** erweist sich die Umsetzung von  $\text{LMn}(\text{CO})_2\text{THF}$  ( $\text{L} = \text{Cp}$  und dessen ringsubstituierte Derivate  $\text{Cp}'$  und  $\text{Cp}^*$ ) mit  $\text{NaBH}_4$  [4] zu den anionischen Hydridkomplexen **1** [5], die mit Zinnhalogeniden,  $\text{SnX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), Lösungen ergeben, welche **2** enthalten [6].



$\text{L} = \text{Cp}, \text{Cp}', \text{Cp}^*$ ;

1a, 2a:  $\text{L} = \text{Cp}^*$ ; 1b, 2b:  $\text{L} = \text{Cp}'$ ; 1c, 2c:  $\text{L} = \text{Cp}$

Für  $\text{L} = \text{Cp}^*$  läßt sich aus diesen Lösungen das stabile Cumulen **2a** kristallin erhalten. Für  $\text{L} = \text{Cp}'$  bzw.  $\text{Cp}$  gelang die Isolierung der Festsubstanzen **2b**, **2c** bisher nicht.

Das Vorliegen der entsprechenden Cumulenkumplexe in diesen Lösungen geht jedoch aus den spektroskopischen Daten und vor allem aus deren Reaktivität hervor [6].

Wegen der Bedeutung der Verbindungen **1** für die Synthese hauptgruppenverbundener  $\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Komplexe wurde die Struktur von **1**, die für  $\text{L} = \text{Cp}$  schon beschrieben worden war [4], am Beispiel des ( $\text{Na}$  2,1,1-Crypt.)-Salzes [7 \*] von **1b** nochmals überprüft (Fig. 1, Tab. 1).

Die dabei gefundene Struktur des Anions **1b** [8 \*] entspricht in den wesentlichen Details der, die für das Anion **1c** in ( $\text{Na}$  2,2,2-Crypt.)  $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$  beobachtet worden war [4]. Da sich bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2)_2\text{Mn}=\text{Pb}=\text{MnCp}'(\text{CO})_2]$  zu anionischen "Iniden"-Komplexen  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2)_2\text{Mn}\equiv\text{Pb}(\text{S}^t\text{Bu})\equiv\text{MnCp}'(\text{CO})_2]^-$  Thiolate als geeignete Nukleophile erwiesen hatten [2], lag es nahe, die Reaktivität der Dimanganstannacumulene **2** gegenüber Thionukleophilen zu untersuchen.

THF-Lösungen des  $\text{Cp}'$ -Derivates **2b** werden durch Umsetzung von **1b** mit  $\text{SnCl}_2$  in THF bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Die Bildung von **2b** aus **1b** und  $\text{SnCl}_2$  ist anhand der  $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren (Fig. 2) leicht zu verfolgen: Anstelle des Vierbandenspektrums von  $(\text{Na}^+)(\text{1b})$  (Fig. 2, Spektrum A), beobachtet man nach wenigen Minuten das dazu hypsochrom verschobene Dreibandenspektrum von **2b** (Fig. 2, Spektrum B). Mit Thiolaten wie  $\text{LiS}^t\text{Bu}$ ,  $\text{LiSph}$  und  $\text{LiSMes}$  reagieren solche Lösungen von **2b** selbst bei  $-30^\circ\text{C}$  spontan unter Farbvertiefung.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

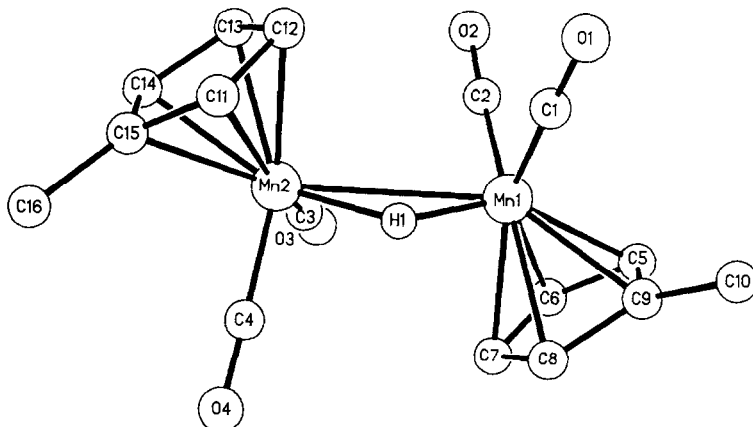


Fig. 1. Kristallstruktur von **1b** in (Na 2,1,1-Crypt.) ( $\{(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{H}\}$ ).

Unmittelbar nach Zugabe der Thiolatreagenzien zeigen die Spektren das Vorhandensein neuer anionischer Komplexe an. Das Bandenmuster (Fig. 2, Spektrum C), hier für das Beispiel der Reaktion von **2b** mit LiSMes wiedergegeben, entspricht dem für "Iniden"-Komplexe  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}(\text{R})=\text{MnCp}'(\text{CO})_2]^-$  charakteristischen Muster (vgl. Tab. 5). Es bleibt jedoch nur kurze Zeit erhalten. Die IR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsablaufs belegt, daß die anfänglich gebildete Verbindung vollständig umgesetzt wird. Trennt man nach 48 h die anionische metallorganische Salzkomponente durch Ausfällen mit n-Pentan von nichtionischen Lösungsbestandteilen wie  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$  (Nachweis IR-spektroskopisch) ab, so zeigt sich, daß als Reaktionsprodukt eine andere Verbindung mit einfacherem Bandenmuster entstanden ist (Fig. 2, Spektrum D).

Die Identifikation dieses Endproduktes gelang für die Umsetzung von **2b** mit LiSMes.

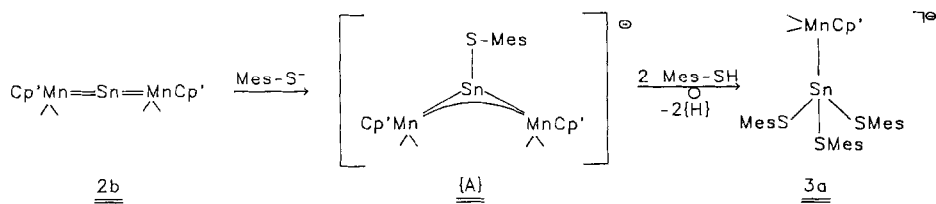


Tabelle 1

Ausgewählte Strukturparameter von **1b** in (Na 2,1,1-Crypt.) ( $\{(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{H}\}$ ); (Z1, Z2 = Mittelpunkte der Cp-Ringe an Mn1, Mn2) [8]

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (°)	
Mn1–Mn2	296.6(3)	Mn1–H1–Mn2	128(7)
Mn1–H1	159(9)	Mn1–Mn2–H1	27(4)
Mn2–H1	159(9)	Mn2–Mn1–H1	25(4)
Torsionswinkel (°) Z1–Mn1–Mn2–Z2		161.6	

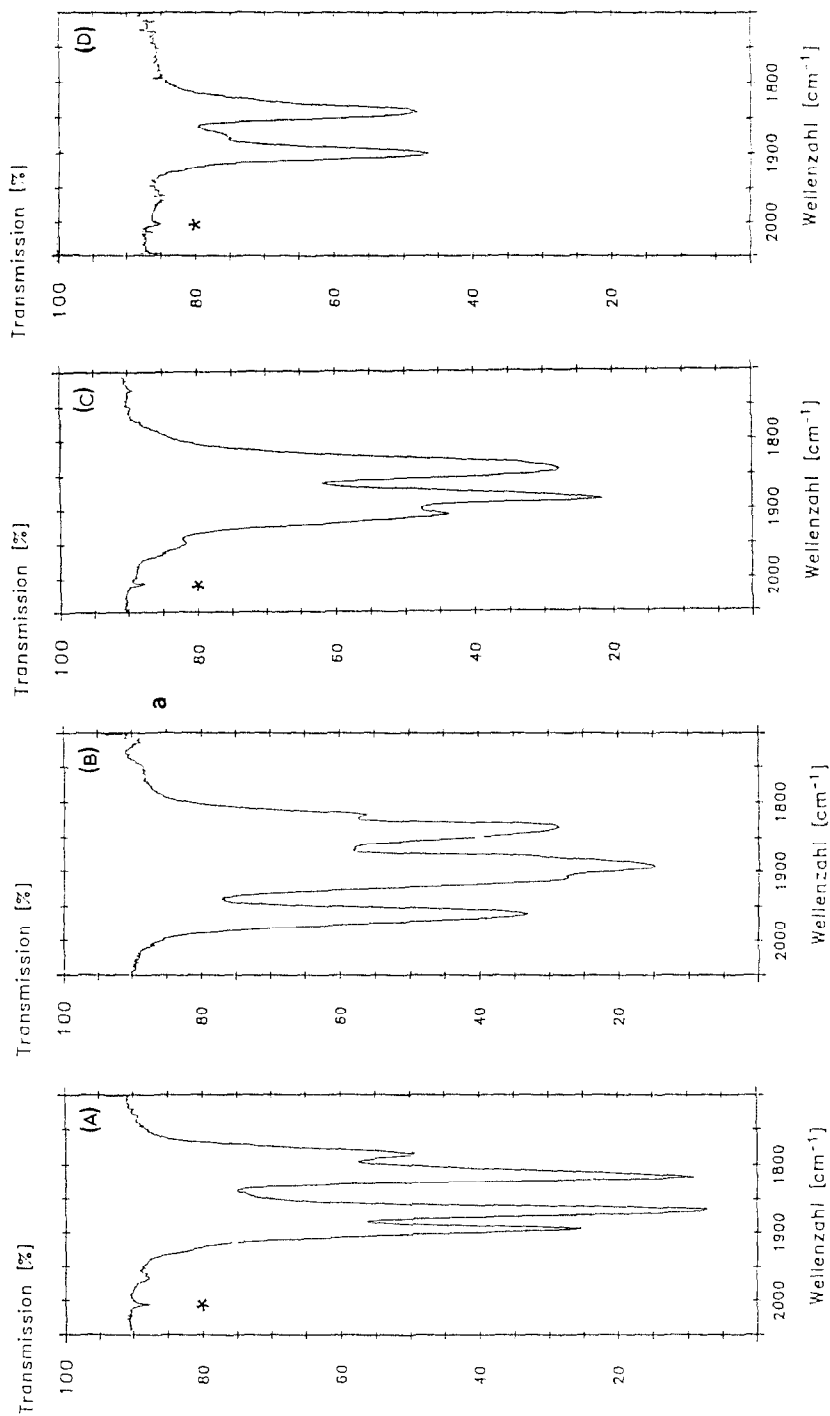


Fig. 2.  $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren (THF, 298K,  $\nu(\text{CO})$  (cm<sup>-1</sup>) von **1b** (A) und **3a** (D), sowie der Reaktionslösungen, die bei der Synthese von **3a** erhalten wurden (siehe Text): Vor Zugabe von MessLi, **2b** (B); **3a** (C); \* =  $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden von  $\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_3$ .

Tabelle 2

$\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren von **1b** (A) und **3a** (D), sowie der Reaktionslösungen, die bei der Synthese von **3a** erhalten wurden: Vor Zugabe von MesSLi, **2b** (B); 30 min nach Zugabe von MesSLi, {A} (C), (vgl. Fig. 2)

Vbdg.	Spektrum	IR (THF, $\nu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ ))				
<b>1b</b>	(A)		1898s	1870vs	1820vs	1785w
{ <b>2b</b> }	(B)	1963s	1900vs		1841s	1820sh
{A}	(C)	1920sh	1903s	1877vs	1837vs	
<b>3a</b>	(D)		1905vs		1846vs	

Nach Zugabe von 12-K-4 kann **3a** als kristallines Produkt erhalten werden.

Die Identität des (Na 12-K-4)-Salzes von **3a** wurde durch Elementaranalysen und durch eine Röntgenstrukturanalyse (Fig. 3, Tab. 3) gesichert [8 \*].

Die Sn-Atome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Länge der Sn–Mn-Bindungen liegt mit etwa 251 pm in dem für eine Sn–Mn-Einfachbindung erwarteten Bereich [3]. Auch die Sn–S-Bindungslängen (247.8–250.4 pm) sind nicht ungewöhnlich, verglichen mit anderen Sn–S-Einfachbindungen [9].

Die Bildung von **3a** aus **2b** entspricht einer oxidativen Addition an  $\text{Sn}^0$ . Da weitere Produkte nicht isoliert werden können, bleibt die Frage nach dem Bildungsmechanismus von **3a** offen. Die spektroskopischen Daten machen allerdings {A} als längerlebigeres Intermediat wahrscheinlich. Die Bildung von **3a** aus {A} hat ihre Analogie in der Bildung von  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}\text{Sb}(\text{SPh})_3]$  aus  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2$ -

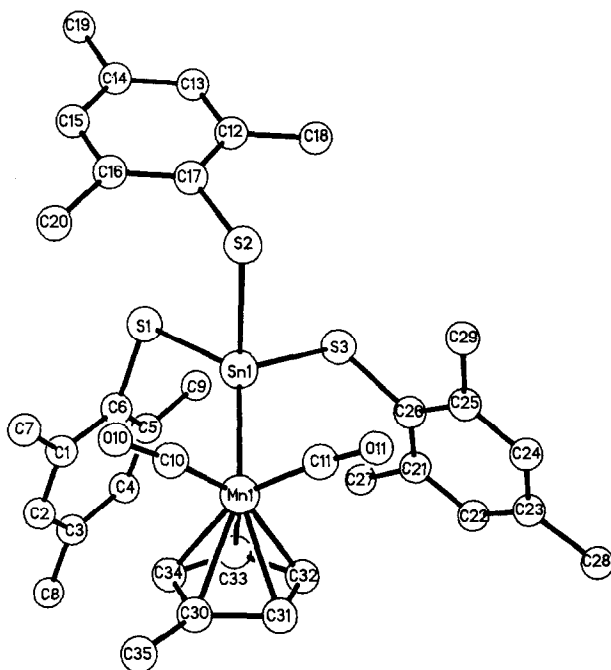


Fig. 3. Kristallstruktur von **3a** in  $(\text{Na}(12\text{-K-4}))_2 \{[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}\text{Sn}(\text{SMes})_3]\}$ .

Tabelle 3

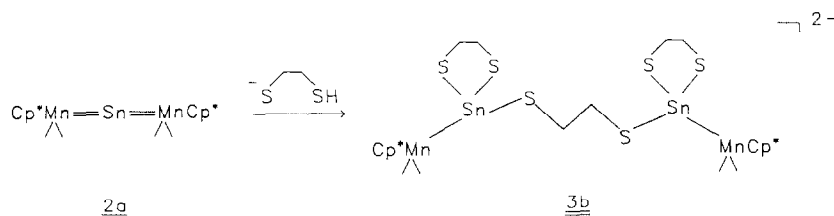
Ausgewählte Strukturparameter von **3a** in  $(\text{Na}(12\text{-K-4})_2) (\{(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})\text{Sn}(\text{SMes})_3\}) [8^*]$ . Die unabhängige Einheit der Elementarzelle enthält zwei Formeleinheiten; einander entsprechende Abstände und Winkel sind nebeneinanderstehend durch einen Schrägstrich getrennt angegeben

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (°)	
Sn1–Mn1	250.8(3)/251.3(3)	Mn1–Sn1–S1	128.8(1)/127.4(1)
Sn1–S1	248.6(5)/247.8(5)	Mn1–Sn1–S2	114.6(2)/117.4(2)
Sn1–S2	249.8(5)/250.1(5)	Mn1–Sn1–S3	119.7(1)/115.5(2)
Sn2–S3	250.1(5)/248.8(5)		
Torsionswinkel (°)			
Mn1–Sn1–S1–C6			–34.8/32.6
Mn1–Sn1–S2–C17			–149.0/153.6
Mn1–Sn1–S3–C26			–13.8/15.5

SbSPh] [10], so daß sie einem für “Iniden”-Komplexe schwerer Hauptgruppenelemente vielleicht charakteristischen Reaktionsmuster entsprechen könnte.

Ebenso wie **2b** setzen sich auch die Komplexe **2a** und **2c** mit Thionukleophilen spontan zu anionischen Verbindungen um.

Näher untersucht wurde die Reaktion von **2a** mit  $\text{Na}(\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{SH})$ , die über nicht weiter charakterisierte Zwischenstufen zum Trithiolatostannatkomplex **3b** führt.



Das Reaktionsmuster entspricht ganz dem der Bildung von **3a** aus **2b**. Die Strukturanalyse [8 \*] von **3b** zeigt (Fig. 4, Tab 4), daß die Koordinationsgeometrie an Zinn und Mangan derjenigen des einkernigen Trithiolatostannatkomplexes **3a** sehr gut entspricht.

Die zwei Molekülhälften von **3b** sind durch ein kristallographisches Inversionszentrum (Mitte von C5–C5a) miteinander verknüpft. In der asymmetrischen Einheit findet man ein halbes Molekül **3b** und ein  $(\text{Li } 2,1,1\text{-Crypt.})^+$  Gegenion.

Der Aufbau stabiler “Iniden”-Komplexe (**A**) gelingt offenbar unter den eingesetzten Bedingungen mit den verwendeten Thiolatliganden nicht, da sich die gewünschten Komplexe zwar zunächst bilden, dann aber unter oxidativer Addition an  $\text{Sn}^0$  in Trithiolatostannat(II)-Derivate umgewandelt werden.

Im Hinblick auf ähnliche Komplikationen bei Versuchen,  $\text{RS}^-$ -substituierte Stibinidenkomplexe zu synthetisieren [10] (s.o.) und mit der Erfahrung, daß bei halogensubstituierten “Iniden”-Komplexen aus der 5.Hauptgruppe  $[(\text{CO})_2\text{Cp}'\text{Mn} \rightleftharpoons \text{X}(\text{R}) \rightleftharpoons \text{MnCp}'(\text{CO})_2]$  [11] ( $\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$ ;  $\text{R} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) solche Reaktionen nicht auftreten, wurde die Reaktivität der Verbindungen **2** gegenüber Halogeniden untersucht: Setzt man **2a** in THF mit  $\text{NaCl}/18\text{-K-6}$  um, so tritt auch nach Stunden keine erkennbare Reaktion ein. Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden des Edukts **2a** bleiben unverändert erhalten. Unter der Annahme, daß **2a** deswegen kein Addukt bildet,

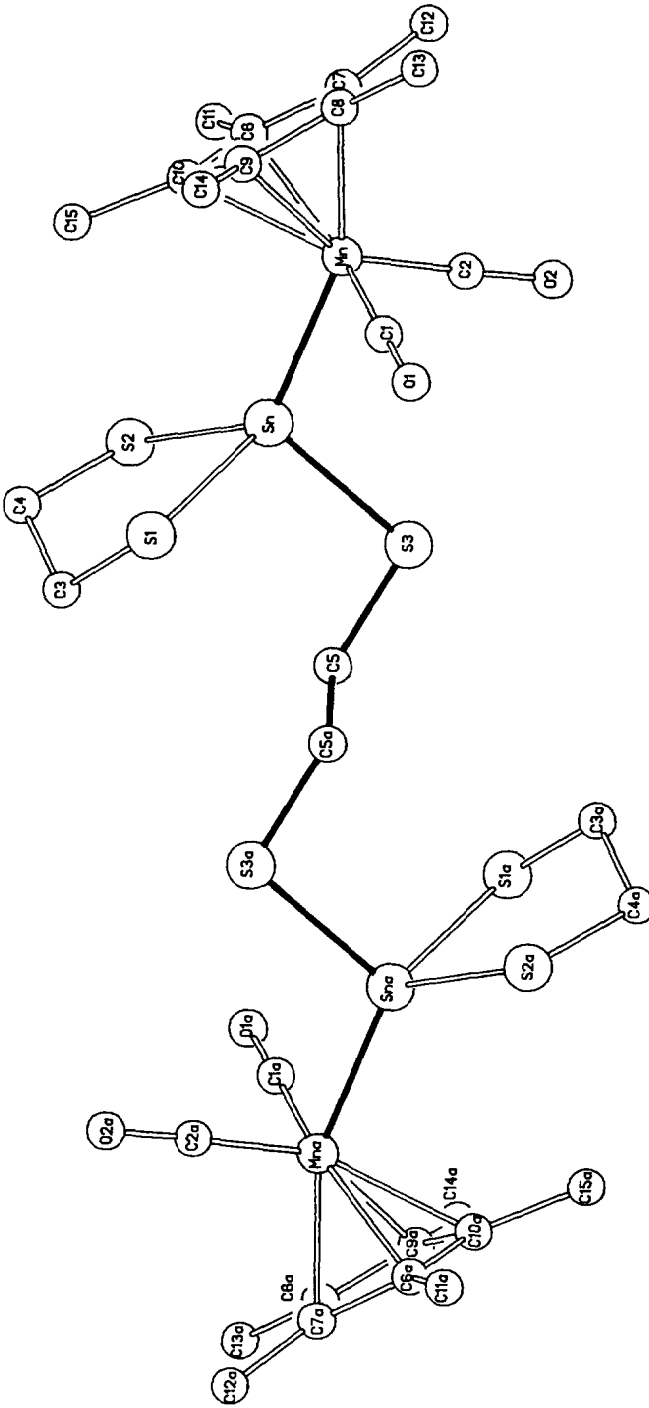


Fig. 4. Kristallstruktur von 3b in (Li 2,1,1-Crypt.)<sub>2</sub> [(Cp\* (CO)<sub>2</sub>Mn)<sub>2</sub>Sn(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)SCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub>.

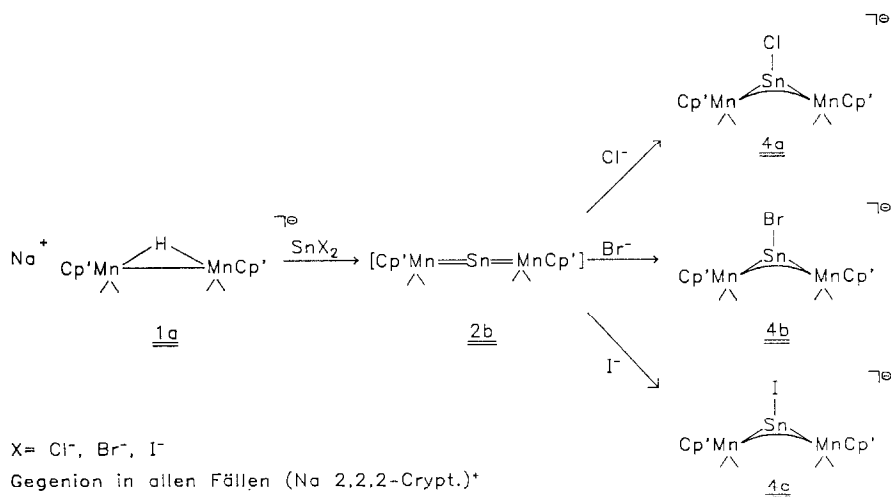
Tabelle 4

Ausgewählte Strukturparameter von **3b** in (Li 2,1,1-Crypt.)<sub>2</sub> [(Cp<sup>\*</sup>(CO)<sub>2</sub>Mn)Sn(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>2</sub>)SCH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [8 \*]

Bindungslängen (pm)		Bindungswinkel (°)	
Sn1–Mn1	249.5(2)	Mn1–Sn1–S1	116.1(1)
Sn1–S1	247.5(3)	Mn1–Sn1–S2	129.1(7)
Sn1–S2	248.4(3)	Mn1–Sn1–S3	114.7(1)
Sn1–S3	247.8(3)		

weil es durch die Cp<sup>\*</sup>-Liganden zum einen sterisch blockiert und zum anderen in seiner Elektrophilie geschwächt ist, wurde versucht, die entsprechende Reaktion an **2b** und **2c** durchzuführen.

Mit diesen Verbindungen als Edukten gelingt die gewünschte Reaktion in der Tat sehr einfach.



**1a** reagiert mit Zinnhalogeniden Sn(X)<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) zum Cumulenkomplex **2b**.

Mit SnCl<sub>2</sub> erfolgt die Bildung von **2** bereits bei –30 °C innerhalb von 5 min [6]; SnBr<sub>2</sub> reagiert wesentlich langsamer, die Umsetzung zu **2b** ist 15 min nach Erwärmen auf Raumtemperatur vollständig. Mit SnI<sub>2</sub> tritt bei –30 °C keine erkennbare Reaktion ein; bei 20 °C erfordert der vollständige Umsatz zu **2b** 45 min. Die ν(CO)-Absorptionen der bei diesen Umsetzungen erhaltenen Lösungen sind unabhängig vom eingesetzten Zinnhalogenid jeweils gleich (Tab. 2).

Die thermische Stabilität der Lösungen von **2b** ist unterschiedlich: Lösungen, die aus SnCl<sub>2</sub> erhalten werden, zersetzen sich bei Raumtemperatur, während die aus SnBr<sub>2</sub> oder SnI<sub>2</sub> gewonnenen Lösungen bei 20 °C wenigstens 1 h beständig sind. Da andererseits die ν(CO)-Absorptionen der Lösungen identisch sind, nehmen wir an, daß die unterschiedliche Beständigkeit der Lösungen auf unterschiedliche, nicht identifizierbare Nebenprodukte bei den Reaktionen zurückzuführen ist, welche die Zersetzung von **2b** fördern.

Als notwendige Koppelprodukte enthalten die Lösungen von **2b** die Halogenidionen, deren Nukleophilie durch Zugabe von 2,2,2-Crypt. soweit erhöht wird, daß



sie an **2b** unter Bildung der "Iniden"-Komplexe **4** addieren.

Die Bildung von **4** aus **2b**, ist anhand der IR-Spektren leicht zu verfolgen (Tab. 5). Unmittelbar nach Zugabe des Kryptanden sind die  $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden von **2b** vollständig verschwunden; man beobachtet das für die Verbindungen **4** charakteristische Absorptionsmuster.

Lösungen von **4** sind unter Luftausschluß auch über Tage stabil. Die (Na 2,2,2-Crypt.)-Salze der Cp'-Derivate von **4** lassen sich nach Einengen und Überschichten mit n-Pentan aus diesen Lösungen kristallin erhalten.

Von allen drei Komplexen (**4a**, **4b** und **4c**) wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (Tab. 6) [8 \*]. Die Verbindungen kristallisieren isotyp und zeigen den in Fig. 5 für **4b** dokumentierten Bau.

Das Zinn ist jeweils trigonal-planar koordiniert, die Mn-Sn-Mn-Winkel liegen mit etwa  $140^\circ$  (Tab. 6) in dem für "Iniden"-Komplexe typischen Bereich [11].

In allen drei Verbindungen ist die Sn-Mn-Bindung kürzer als die Sn-Mn-Bindung in **3a** oder **3b** (Tab. 3, 4). Schon allein aufgrund der Tatsache, daß in **4** das Zinn nur dreifach koordiniert ist, während es in **3a** und **3b** vierfach koordiniert vorliegt, läßt sich eine solche Verkürzung erwarten. Die für **4** beobachteten Sn-Mn-Bindungslängen sind nur wenig länger als der exocyclische Mn-Sn-Doppelbindungsabstand in  $[\{\text{MnCp}'(\text{CO})_2\}_3\text{Sn}]$  [3].

Die Formulierung der Bindungsverhältnisse in **4** über das für "Iniden"-Komplexe typische 3-Zentren-4 $\pi$ -System [11] macht die beobachtete Verkürzung zusätzlich einsichtig.

Während die Mittelwerte der beobachteten Bindungslängen sich gut in dieses Bild einpassen, ist die Längendifferenz zwischen den beiden Sn-Mn-Abständen in **4b** (243.7(3), 249.2(3) pm) und **4c** (244.3(2), 249.4(2) pm) unerwartet. Der kürzere Abstand wird jeweils zu Mn2 beobachtet, dessen CO-Substituenten dem Sn-ständigen Halogen zugewandt sind (Fig. 5), während der lange Abstand zu Mn1 ausgebildet wird, für das der Cp'-Ligand auf der Seite der Sn-Halogen-Bindung liegt (Fig. 5).

Wenn damit auch die sterische Abstoßung zwischen den großen Halogen-substituenten in **4b** bzw. **4c** und dem Cp'-Liganden als Deutungsversuch für die beobachteten unterschiedlichen Sn-Mn-Abstände nahegelegt scheint, so ist es doch erstaunlich, daß die Systeme dem inneren sterischen Druck nicht durch Deforma-

Tabelle 5

$\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren der Komplexe (Na)·**1b** und (Na 2,2,2-Crypt.) ( $[\{\text{L}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SnX}]$ ) (L = Cp', X = Cl (**4a**), X = Br (**4b**), X = I (**4c**); L = Cp, X = Cl (**4d**), X = Br (**4e**), X = I (**4f**)), sowie der Reaktionslösung (**2b**) in THF) vor Zugabe von 2,2,2-Crypt.

Vbdg.		IR (THF, $\nu(\text{CO})$ (cm <sup>-1</sup> ))				
<b>1b</b>		1898s	1870vs		1820vs	1785w
{ <b>2b</b> }		1963s	1900vs		1841s	1820sh
<b>4a</b>	Cl	1916s	1910sh	1880m		1845vs
<b>4b</b>	Br	1920vs	1908sh	1882vs	1860sh	1848vs
<b>4c</b>	I	1919vs	1900sh	1882m		1853vs
<b>4d</b>	Cl	1924s	1908s	1883vs	1870sh	1846s
<b>4e</b>	Br	1924s	1909s	1884vs	1868sh	1850s
<b>4f</b>	I	1924s	1910sh	1890sh	1857sh	1841s

Tabelle 6

Ausgewählte Strukturparameter von **4** in (Na 2,2,2-Crypt.) ( $\{[Cp'(CO)_2Mn]_2SnX\}$ ) ( $X = Cl$  (**4a**);  $X = Br$  (**4b**);  $X = I$  (**4c**)) [8 \*] (Z1, Z2 = Mittelpunkte der Cp-Ringe an Mn1, Mn2)

Bindungslängen (pm)	<b>4a</b> (X = Cl)	<b>4b</b> (X = Br)	<b>4c</b> (X = I)
Sn1–Mn1	246.6(2)	249.2(3)	249.4(2)
Sn1–Mn2	245.0(2)	243.7(3)	244.3(2)
Sn1–X	250.1(3)	275.5(3)	298.5(1)
Bindungswinkel (°)			
Mn1–Sn1–Mn2	142.6(1)	140.0(1)	140.6(1)
Mn1–Sn1–X	107.3(1)	111.2(1)	111.2(0)
Mn2–Sn1–X	110.1(1)	108.8(1)	108.2(0)
Torsionswinkel (°)			
Z1–Mn1–Mn2–Z2	179.7	–166.4	–167.2
Z1–Mn1–Sn1–X	15.7	17.3	15.8
Z2–Mn2–Sn1–X	155.0	168.6	168.3

tion der Bindungs- und Torsionswinkel, die nach den üblichen Vorstellungen wesentlich leichter erfolgen sollten (vgl.  $[MnCp'(CO)_2]_2PbS^tBu^-$  [2]), ausweichen. Im Effekt entspricht die an **4d** und **4c** beobachtete Verzerrung einer partiellen Lokalisierung der Elektronen des 3-Zentren-4 $\pi$ -Systems  $Mn \equiv Sn \equiv Mn$ .

Charakteristisch für "Iniden"-Komplexe ist ihre im Einelektronbild auf einen Übergang im 3-Zentren-4 $\pi$ -System zurückzuführende intensive langwellige Absorption im Elektronenspektrum [11]. Komplexe vom "Iniden"-Typ zeigen diese Ab-

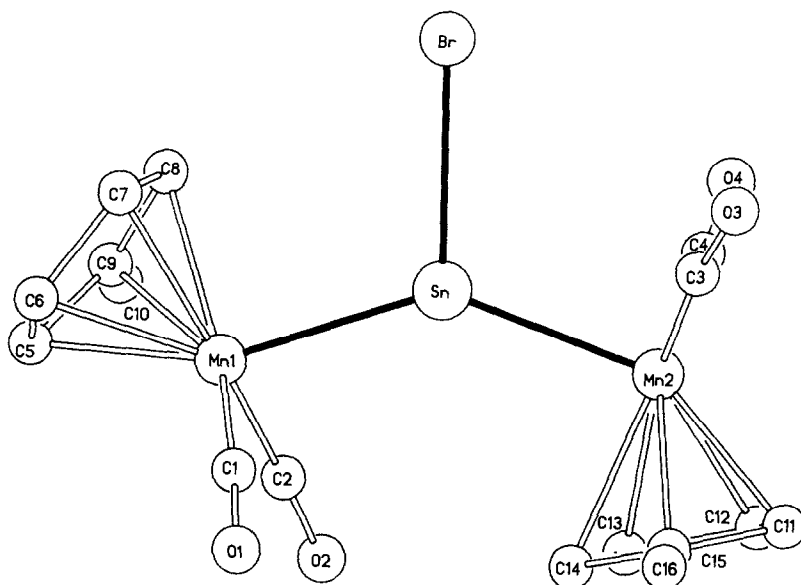


Fig. 5. Kristallstruktur von **4b** in (Na 2,2,2-Crypt.) ( $\{[Cp'(CO)_2Mn]_2SnBr\}$ ) **4b** [8].

sorption als Charakteristikum des 3-Zentren-4 $\pi$ -Systems für alle bisher bekannt gewordenen Verbindungen mit Zentralelementen aus der 5.- ( $\{L_nM=X(R)=ML_n\}$ ) ( $X = P, As, Sb, Bi$ ) [11] und 6. Hauptgruppe ( $\{L_nM=X(R)=ML_n\}^+$ ) ( $X = S, Se, Te$ ) [12].

Bei anionischen Komplexen vom "Iniden"-Typ mit Zentralelementen aus der 4. Hauptgruppe ist diese langwellige Absorption kein herausragendes Merkmal mehr (Fig. 6, Tab. 7).

Für  $[\{MnCp'(CO)_2\}_2PbS^tBu]^-$  [2] beobachtet man als längstwellige Absorption eine breite Schulter bei 650 nm und eine weitere bei 480 nm. Nach einer weiteren, deutlich hervortretenden kurzwelligen Absorption bei 345 nm steigt der Kurvenverlauf an zu einer starken kurzwelligen Absorption, die für die  $Cp'Mn(CO)_2$ -Einheit charakteristisch ist. Absolutwerte der molaren Extinktion von  $\{MnCp'(CO)_2\}_2PbS^tBu]^-$  können infolge Zersetzung nicht angegeben werden; die Absorptionsintensitäten der Schultern bei den angegebenen Wellenlängen verhalten sich ähnlich

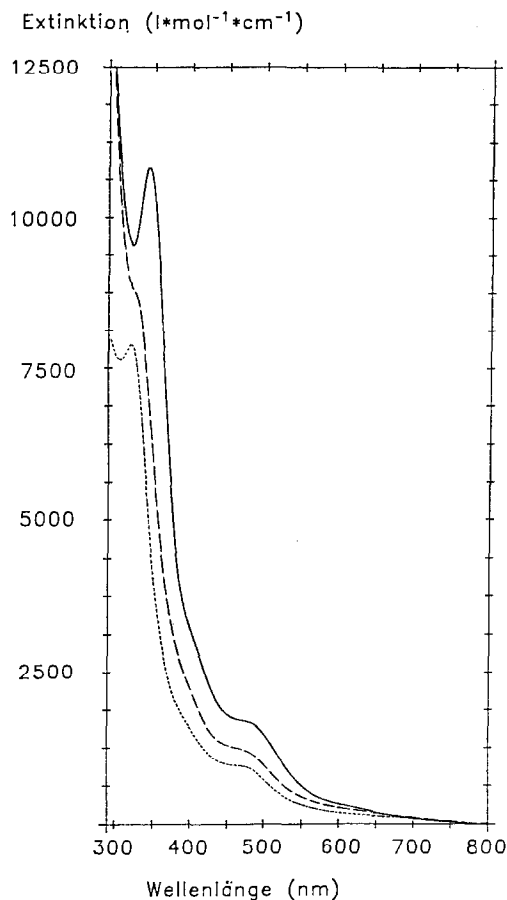


Fig. 6. UV-Vis-Spektren der Komplexe 4 ( $\cdots = 4a$ ;  $\cdots\cdots = 4b$ ;  $\text{—} = 4c$ ) in THF bei 298 K; Gegenion ist jeweils (Na 2,2,2-Crypt.) $^+$ .

Tabelle 7

UV/VIS-Spektren der Komplexe **4a**, **4b**, **4c**; (THF,  $\lambda$  (nm),  $\epsilon$  (1 mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>))

Vbdg.	$\lambda_1/\epsilon_1$	$\lambda_2/\epsilon_2$	$\lambda_3/\epsilon_3$	$\lambda_4/\epsilon_4$
<b>4a</b>	590sh 200	459sh 990	392sh 1720	318 7960
<b>4b</b>	595sh 300	465sh 1260	392sh 2580	325 8700
<b>4c</b>	590sh 320	470sh 1700	400sh 3150	342 10800

wie bei den Komplexen **4**. Im Vergleich der Verbindungen (Tab. 7) scheint die Bande um 460–470 nm für den Verbindungstyp charakteristisch zu sein. Die kleinen Molextinktionen um 1000–2000 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> legen die Zuordnung zu einem  $\pi/\pi^*$ -Übergang nicht zwingend nahe.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **4a** und **4b** (Tab. 8) zeigen neben den für die Kryptanden charakteristischen Signalen jeweils zwei Signalgruppen für den Cp'-Liganden und ein Signal für die ringgebundene Methylgruppe.

Mit den für **4a** und **4b** beobachteten Festkörperstrukturen ist dieses Signalmuster unter der Annahme einer rasch erfolgenden Rotation des Cp'Mn(CO)<sub>2</sub>-Fragmentes um die Sn-Mn-Bindungsachse vereinbar. Die Spektren dieser Verbindungen entsprechen demnach im Erscheinungsbild denen von ([LnM≡X(R)≡MLn]<sup>m+</sup>) (X = P, As, Sb, Bi; m = 0; X = S, Se, Te; m = 1) [11,12].

Für **4c** findet man eine Verdoppelung aller zu den Cp'-Liganden gehörenden Signale (Tab. 8).

Das Spektrum kann mit der Annahme gedeutet werden, daß die MnCp'(CO)<sub>3</sub>-Einheiten in **4c** innerhalb des Zeitfensters der NMR-spektroskopischen Beobachtung nicht mehr frei rotieren (für die "Iniden"-Komplexe der 5. Hauptgruppe wurde ein analoges Verhalten bei [Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn≡AsH≡Mn(CO)<sub>2</sub>Cp'] aus NMR-Spektren abgeleitet [13]). Das Spektrum entspräche dann der im Festkörper von **4c** beobachteten Konformation.

Die Hypothese, daß **4c** sich im Gleichgewicht mit **2b** und I<sup>-</sup> befände, kann ausgeschlossen werden, da das IR-Spektrum von **4c** kein Indiz für das Vorliegen von **2b** liefert (Tab. 5).

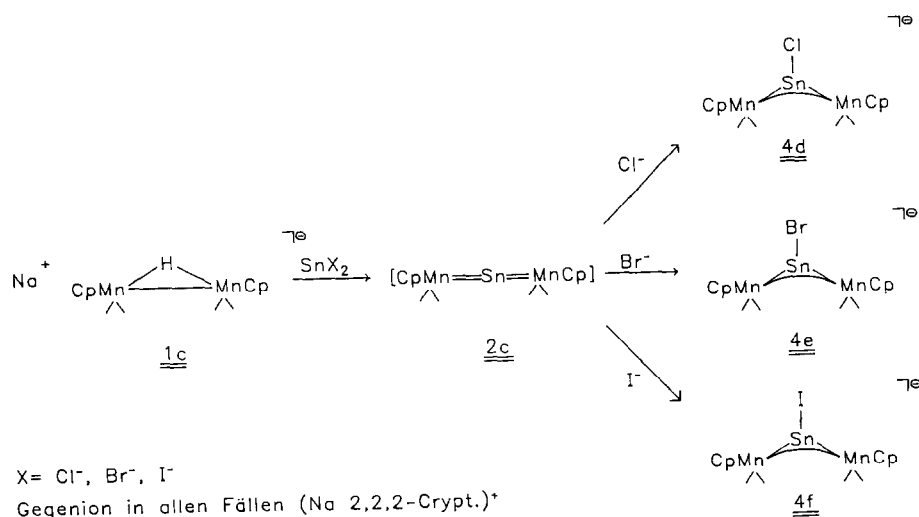
Eine andere Deutung für das NMR-spektroskopische Verhalten von **4c** wäre seine Umwandlung in eine valenzisomere ringgeschlossene Form; ein solches Verhalten ist für "Iniden"-Komplexe der 6. Hauptgruppe nachgewiesen [14].

Tabelle 8

<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Anionen **4a**, **4b**, **4c** (L = Cp') und **4d**, **4e** (L = Cp), (Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K,  $\delta$  (ppm))

Vbdg.	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>
CH <sub>3</sub>	1.78 (S;6H)	1.78 (S;6)	1.78 (S;3H)/1.88 (S;3H)
C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	4.35 und 4.51 (M,8H)	4.46 und 4.55 (M,8H)	4.72 (M;2H)/4.35 (M;2H) 4.54 (M;2H)/4.24 (M;2H)
		<b>4d</b>	<b>4e</b>
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>		4.42 (S,10H)	4.44 (S,10H)

Die Ergebnisse, die für die Bildung von **4a**, **4b** und **4c** aus **2b** beschrieben wurden, lassen sich im Wesentlichen analog auf die Reaktion von **2c** übertragen.



Die Komplexe **4d**, **4e** und **4f** entstehen aus Lösungen, welche **2c** und das entsprechende Halogenid enthalten, durch Zugabe von 2,2,2-Crypt.

Die Bildung von **4d**, **4e** und **4f** wird durch IR- und NMR-Spektren (Tab. 5 und 8) im Vergleich mit **4a**, **4b**, und **4c** eindeutig belegt.

## Experimenteller Teil

### Arbeitstechnik und verwendete Geräte

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenk-Arbeitstechnik unter Verwendung von frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln in gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt (N<sub>2</sub>, Ar; H<sub>2</sub>O-Entfernung durch einen CuO Katalysator BTS der Firma BASF).

Als Trockenmittel wurden benutzt: n-Pentan: CaH<sub>2</sub>; Et<sub>2</sub>O, THF: Na. Die verwendeten Säulenmaterialien (Kieselgel silanisiert 0.063–0.2 mm Fa. Merck; Kieselgur, gereinigt, gegläht, Erg.B.6., Fa. Riedel de Haen AG) wurden am Hochvakuum bei ca. 10<sup>-2</sup> mbar entgast und unter N<sub>2</sub> aufbewahrt.

Verwendete Chemikalien: <sup>n</sup>BuLi 2 mol/l in n-Pentan, SnBr<sub>2</sub>, SnI<sub>2</sub>, 12-K-4 [7], 18-K-6, 2,1,1-Crypt., 2,2,2-Crypt.: Fa. Merck Darmstadt; SnCl<sub>2</sub>: Literaturzitat [15]. IR-Spektren im ν(CO)-Streckschwingungsbereich: Perkin-Elmer 983 G. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard intern durch Lösungsmittel; Verschiebung relativ zu TMS: Aceton-d<sub>6</sub> 2.04 ppm). Elementaranalysen: C,H,N-Analysator der Firma Heraeus.

### Darstellung von (Na (12-K-4)<sub>2</sub>) [{Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn}Sn(SMes)<sub>3</sub>] (**3a**)

100 mg (0.25 mmol) Na[{{Cp'(CO)<sub>2</sub>Mn}}<sub>2</sub>H] (**1b**) [4] werden in 50 ml THF gelöst und bis zum Erreichen der Temperaturkonstanz 10 min bei -30 °C im Isopropanolbad gerührt. Man gibt 65 mg (0.30 mmol) frisch hergestelltes, festes SnCl<sub>2</sub> [15] in einer Portion zu. Nach fünf Minuten entfernt man das Kühlbad und läßt unter

IR-Kontrolle langsam auftauen. Sobald die  $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden von **1b** verschwunden sind (nach etwa 10 min), ist die Reaktion abgeschlossen.

Die so erhaltene Reaktionslösung wird unter Rühren im Eisbad gekühlt. Man setzt eine mit 0.2 ml BuLi (2 mol/l in n-Pentan) deprotonierte Lösung von 0.05 ml (0.35 mmol) Mesitylmercaptopan in 20 ml THF zu. Sofort nach Zugabe fällt ein schwarzer Niederschlag aus, und man beobachtet in der überstehenden orange-farbenen Lösung das relativ zu **2b** langwellig ("anionisch") verschobene Dreibandenspektrum der "Iniden"-Spezies {A}. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, versetzt mit 0.04 ml 12-K-4 (0.25 mmol) in 10 ml THF und filtriert über 3 cm Kieselgur/THF vom unlöslichen Rückstand ab. Die verbleibende rotorange Lösung wird am Hochvakuum auf ca. 10 ml eingengt.

Bei Überschichten der Lösung mit n-Pentan (Schlenkrohre  $\varnothing = 1$  cm) wachsen innerhalb von 4–5 Tagen hellorange Kristalle von **3a**, die an Luft sofort trüb werden.

Das  $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum dieser Kristalle bzw. des abgeschiedenen orange-farbenen Öls zeigen im Gegensatz zu den direkt nach Zugabe von MesSLi (s.o.) aufgenommenen Spektren nur noch zwei Banden.

Ausbeute **3a**: 30 mg kristallin (10% bezogen auf eingesetztes **2b**). Fp.: nicht bestimmbar (Zersetzung). Gef.: C, 54.76; H, 7.16; S, 9.01;  $\text{C}_{51}\text{H}_{72}\text{MnNaO}_{10}\text{S}_3\text{Sn}$  (1137.9) ber.: C, 53.99; H, 6.21; S, 8.47% IR, (THF,  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 1905vs, 1846vs.

#### *Darstellung von $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}]$ (**2a**)*

1 g (3.6 mmol)  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  wird in 200 ml THF 3 h lang bei Raumtemperatur bestrahlt. Anschließend gibt man 1 g  $\text{NaBH}_4$  zu und läßt über Nacht rühren. Die rote Lösung des THF-Komplexes  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\text{THF}$  färbt sich dabei schmutziggelblich-braun. Nach Abfiltrieren der Reaktionslösung von überschüssigem  $\text{NaBH}_4$  setzt man 285 mg (1.5 mmol)  $\text{SnCl}_2$  [15] zu und läßt 2 h bei Raumtemperatur nachrühren. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und Aufziehen auf silanisieretes Kieselgel chromatographiert man über 30 cm Kieselgel (Temperatur:  $-20^\circ\text{C}$ ;  $\varnothing = 2$  cm). Der gelbe Vorlauf (Pentan/Toluol 10/1) enthält  $[\text{MnCp}^*(\text{CO})_3]$ . Danach erhält man mit Pentan/Toluol (1/1) eine rote Zone von  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}\}_3\text{Sn}]$ . Nach einer orangefarbenen Zwischenzone (Laufmittel  $\text{Et}_2\text{O}$ ) kann das orangefarbene  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}]$  (**2a**) mit THF eluiert werden.

Die Charakterisierung der Substanzen erfolgte durch Vergleich mit literaturbekannten IR-Daten [3].

Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man:  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}]$  (**2a**: 150 mg (16% bezogen auf eingesetztes  $\text{SnCl}_2$ ), IR, (THF,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1973m, 1916vs, 1903sh, 1854sh.  $[\{\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}\}_3\text{Sn}]$ : 100 mg (8% bezogen auf eingesetztes  $\text{SnCl}_2$ ), IR, ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1943m, 1919vs, 1900sh, 1873w, 1859m.

#### *Darstellung von $(\text{Li } 2,1,1\text{-Crypt})_2 [\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_2)\text{SCH}_2]_2$ (**3b**)*

Zu einer Lösung von 150 mg (0.25 mmol)  $[(\mu_2\text{-Sn})\{\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2]$  [2] (**2a**) (hergestellt wie oben angegeben) in 25 ml THF gibt man eine Mischung aus 0.08 ml BuLi (2 mol/l) und 14 mg  $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$  (0.15 mol). Nach Zugabe von 60 mg 2,1,1-Crypt. (0.21 mmol) in 10 ml THF läßt man über Nacht bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird die nach Filtration über 3 cm Kieselgur/THF tieforange Lösung bis zur beginnenden Trübung bei  $-20^\circ\text{C}$  eingengt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, teilt die Lösung in vier gleiche Teile und überschichtet in Schlenkrohren

( $\varnothing = 1$  cm) mit der dreifachen Menge n-Pentan. Innerhalb von drei Tagen wachsen hellorange Nadeln, die röntgenographisch untersucht werden können.

Ausbeute: 20 mg (8% kristallin bezogen auf eingesetztes **2a**). Fp.: nicht bestimmbar (Zersetzung). Gef.: C, 42.20; H, 6.37;  $C_{58}H_{98}Li_2Mn_2N_4O_{12}S_6Sn_2$  (1597.0) ber.: C, 43.62; H, 6.19%. IR, (THF,  $\nu(CO)$  ( $cm^{-1}$ )): 1908sh, 1889s (br), 1857sh, 1823s (br).

*Darstellung von (Na 2,2,2-Crypt.) [ $\{Cp'(CO)_2Mn\}_2SnCl$ ] (**4a**)*

100 mg (0.25 mmol) **1b** werden in 50 ml THF bei  $-30^\circ C$  vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren 60 mg (0.3 mmol)  $SnCl_2$  [15], wobei sich die braunrote Ausgangslösung innerhalb weniger Minuten schmutzig-braun färbt (Ausfallen eines Sn-haltigen schwarzen Niederschlags). Nach Zugabe von 95 mg 2,2,2-Crypt. (0.25 mmol) und Erwärmen auf Raumtemperatur filtriert man über 3 cm Kieselgur/THF vom unlöslichen grauen Rückstand ab und erhält eine orangefarbene Lösung. Diese wird auf 10 ml eingeeengt, in fünf gleiche Teile geteilt, und jeweils mit der dreifachen Menge n-Pentan bzw. Ether überschichtet (Schlenkrohr  $\varnothing = 1$  cm). **4a** fällt während des Diffusionsvorganges (1–2 d) in Form leuchtend roter, luftstabiler Nadeln an.

Ausbeute **4a**: 38 mg (16% kristallin bezogen auf eingesetztes **1b**). Fp.: Die Zersetzung tritt im Temperaturbereich zwischen 100 und  $150^\circ C$  ein, ein exakter Zersetzungspunkt konnte nicht bestimmt werden. Gef.: C, 43.71; H, 5.53; N, 3.28; Cl, 3.23;  $C_{34}H_{50}ClMn_2N_2NaO_{10}Sn$  (933.8) ber.: C, 43.73; H, 5.40 N, 3.00; Cl, 3.80%. IR, (THF,  $\nu(CO)$  ( $cm^{-1}$ )): 1916s, 1910sh, 1880m, 1845vs, 1830sh.

*Darstellung von (Na 2,2,2-Crypt.) [ $\{Cp'(CO)_2Mn\}_2SnBr$ ] (**4b**)*

100 mg (0.25 mmol) **1b** werden in 50 ml THF bei  $-30^\circ C$  vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren 95 mg (0.25 mmol)  $SnBr_2$ . Die braunrote Ausgangslösung färbt sich nach Auftauen auf  $20^\circ C$  innerhalb von 20 min schmutzig rot. Nach Zugabe von 95 mg 2,2,2-Crypt. filtriert man über 3 cm Kieselgur/THF vom unlöslichen grauen Rückstand ab. Die so erhaltene orange Lösung wird auf 10 ml eingeeengt, geteilt und jeweils mit der dreifachen Menge Ether überschichtet. **4b** kristallisiert innerhalb von drei Tagen in Form orangeroter Nadeln.

Ausbeute **4b**: 30 mg (12% kristallin bezogen auf eingesetztes **1b**). Fp.: siehe **4a**.  $C_{34}H_{50}BrMn_2N_2NaO_{10}Sn$  (978.2). IR, (THF,  $\nu(CO)$  ( $cm^{-1}$ )): 1920vs, 1908sh, 1882vs, 1860sh, 1848vs, 1830sh. MS: FD-“negative Ionen”: [ $\{Cp'(CO)_2Mn\}_2SnBr$ ] $^-$  m/z: 580 ( $^{120}Sn$ ,  $^{80}Br$ ).

*Darstellung von (Na 2,2,2-Crypt.) [ $\{Cp'(CO)_2Mn\}_2SnI$ ] (**4c**)*

100 mg (0.25 mmol) **1b** werden in 50 ml THF bei  $-30^\circ C$  vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren 90 mg (0.3 mmol)  $SnI_2$ . Etwa 1 h nach Erwärmen auf Raumtemperatur sind die  $\nu(CO)$ -Banden von **1b** vollständig verschwunden, die Reaktionslösung ist schmutzig orangerot gefärbt. Nach Zugabe von 95 mg (0.25 mmol) 2,2,2-Crypt. filtriert man über 3 cm Kieselgur/THF vom unlöslichen Rückstand ab. Die so erhaltene Lösung wird auf 10 ml eingeeengt, geteilt und jeweils mit der dreifachen Menge Pentan/Ether (1/1) überschichtet. **4c** fällt während des Diffusionsvorganges (2 Tage) in Form schwarzroter, kurzzeitig luftstabiler Kristalle an.

Ausbeute **4c**: 30 mg (10% kristallin bezogen auf eingesetztes **1b**). Fp.: siehe **4a**. Gef.: C, 39.14; H, 5.20; N, 2.95;  $C_{34}H_{50}IMn_2N_2NaO_{10}Sn$  (1025.2) ber.: C, 39.83;

H, 4.91, N, 2.34%. IR, (THF,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 1919vs, 1900sh, 1882m, 1853vs, 1830sh.

#### *Darstellung von $[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})\}_2\text{Sn}]$ (**2b**)*

*Variante A: Ausgehend von  $\text{SnCl}_2$ .* 200 mg (0.5 mmol) **1b** werden in 50 ml THF gelöst und bis zum Erreichen der Temperaturkonstanz 10 min bei  $-30^\circ\text{C}$  im Isopropanolbad gerührt. Man gibt 100 mg (0.52 mmol)  $\text{SnCl}_2$  [15] in einer Portion fest zu. Nach fünf Minuten entfernt man das Kühlbad und läßt unter IR-Kontrolle langsam auftauen. Sobald die  $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden von **1b** verschwunden sind (nach etwa 10 min), ist die Reaktion abgeschlossen.

Die so erhaltene Reaktionslösung kann sofort weiter eingesetzt werden. Läßt man stattdessen weiter auftauen, tritt Zersetzung ein und es fällt nach kurzer Zeit ein schwarzer Niederschlag (wahrscheinlich Sn) aus.

Der Versuch, das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch aufzuarbeiten, war infolge der Empfindlichkeit des Reaktionsproduktes bislang erfolglos.

Ausbeute: IR-spektroskopisch 100%. IR, (THF,  $\nu(\text{CO})$  ( $\text{cm}^{-1}$ )): 1963s, 1900vs, 1841s 1820sh.

*Variante B: Ausgehend von  $\text{SnBr}_2$ .* Die mit  $\text{SnBr}_2$  hergestellten Lösungen von **2** sind thermisch stabiler. 200 mg (0.5 mmol) **1b** werden in 50 ml THF gelöst und bis zum Erreichen der Temperaturkonstanz 10 min bei  $-30^\circ\text{C}$  im Isopropanolbad gerührt. Man gibt 140 mg (0.5 mmol)  $\text{SnBr}_2$  in einer Portion fest zu und läßt auftauen. Die Reaktion setzt erst über  $0^\circ\text{C}$  ein und ist 1/4 h nach Erreichen der Raumtemperatur abgeschlossen. Sobald die  $\nu(\text{CO})$ -Banden des Edukts **1b** verschwunden sind, kann die Reaktionslösung, deren  $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum dem der Lösung aus  $\text{SnCl}_2$  [15] und **1b** entspricht, weiter umgesetzt werden.

*Variante C: Ausgehend von  $\text{SnI}_2$ .* 200 mg (0.5 mmol) **1b** werden bei  $0^\circ\text{C}$  in 50 ml THF gelöst. Man gibt 190 mg (0.5 mmol)  $\text{SnI}_2$  in einer Portion fest zu, entfernt das Kühlbad und läßt 1 h nachrühren. Die Reaktion erfolgt langsam. Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden von **1b** verschwinden nur bei Zugabe eines 1.5-fachen Überschusses an  $\text{SnI}_2$  vollständig. Das  $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum der Lösungen entspricht dem, das bei den Varianten A und B beobachtet wird. Als präparative Methode eignet sich diese Variante nicht, da die Reaktionszeit im Hinblick auf die gleichzeitige Zersetzung von **2b** zu lange ist.

#### Dank

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn B. Eber danken wir für die Aufnahme der NMR-Spektren. Für das FD-Massenspektrum (negative Ionen) danken wir Frau S. Fiedler. Dem mikroanalytischen Labor des organisch-chemischen Instituts der Universität Heidelberg sind wir für die Elementaranalysen dankbar.

#### Literatur und Bemerkungen

- 1 W.A. Herrmann, H.J. Kneuper und E. Herdtweck, Chem. Ber., 122 (1989) 445.
- 2 F. Ettl, G. Huttner und L. Zsolnai, Angew. Chem., 101 (1989) 1525; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 28 (1989) 1496.



- 3 W.A. Herrmann, H.J. Kneuper und E. Herdtweck, Chem. Ber., 122 (1989) 437.
- 4 K. Plöchl, G. Huttner und L. Zsolnai, Angew. Chem., 101 (1989) 482; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 28 (1989) 446.
- 5 Siehe auch: P. Oltmanns und D. Rehder, J. Organomet. Chem., 345 (1988) 87.
- 6 F. Ettl, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 397 (1990) 299.
- 7 Verwendete Kronenether und Kryptanden; es bedeuten: 12-K-4: 12-Krone-4 =  $C_8H_{16}O_4$ ; 18-K-6: 18-Krone-6 =  $C_{12}H_{24}O_6$ ; 2,1,1-Crypt.:  $C_{14}H_{28}N_2O_4$ ; 2,2,2-Crypt.:  $C_{18}H_{36}N_2O_6$ .
- 8  $C_{30}H_{43}Mn_2NaN_2O_8$ , (Li 2,1,1-Crypt)·(1b), monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $Z = 2$ ,  $a$  982.67(5),  $b$  1703.7(1),  $c$  1084.93(4) pm,  $\beta$  95.82(4)°,  $V$  1807(1)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T$  298 K, 1874 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ < 2\theta < 48^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 0.049$ ,  $R_2 = 0.047$ . Die Lageparameter des Hydridwasserstoffs H1 wurden verfeinert.
- $C_{51}H_{72}MnNaO_{10}S_3Sn$ , (Na(12-K-4)<sub>2</sub>)·(3a), triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 4$ ,  $a$  1524.6(6),  $b$  1842.2(6),  $c$  1973.8(7) pm,  $\alpha$  95.16(3),  $\beta$  97.37(3),  $\gamma$  96.46(3)°,  $V$  5432(3)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T$  298 K, 7753 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ < 2\theta < 40^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $3.2 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 0.109$ ,  $R_2 = 0.096$ .
- Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten. Die beiden kristallographisch unabhängigen Anionen 3a sind durch ein Pseudoinversionszentrum annähernd ineinander überzuführen; auch die Na<sup>+</sup>-Ionen der Kronenether gehören annähernd dieser Pseudosymmetrie, welche durch die Kronenether entscheidend gestört ist.
- $C_{58}H_{96}Li_2Mn_2N_4O_{12}S_6Sn_2$ , (Li 2,1,1-Crypt)<sub>2</sub>·(3b), monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z = 2$ ,  $a$  1486.9(5),  $b$  1497.8(4),  $c$  1714.0(3) pm,  $\beta$  91.40(2)°,  $V$  3815(2)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T$  298 K, 4108 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2.4^\circ < 2\theta < 48^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 0.066$ ,  $R_2 = 0.055$ .
- $C_{34}H_{50}ClMn_2N_2NaO_{10}Sn$ , (Na 2,2,2-Crypt)·(4a), monoklin, Raumgruppe  $P2/c$  (Nr. 13),  $Z = 4$ ,  $a = 1974.2(7)$ ,  $b$  838.9(4),  $c$  2415.4(9) pm,  $\beta$  100.82(3)°,  $V$  3937(3)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T$  213 K, 4327 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ < 2\theta < 48^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.3 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 0.062$ ,  $R_2 = 0.054$ .
- $C_{34}H_{50}BrMn_2N_2NaO_{10}Sn$ , (Na 2,2,2-Crypt)·(4b), monoklin, Raumgruppe  $P2/c$  (Nr. 13),  $Z = 4$ ,  $a$  1952.5(3),  $b$  881.7(3),  $c$  2351.4(9) pm,  $\beta$  98.82(3)°,  $V$  4002(2)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T$  213 K, 3529 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ < 2\theta < 44^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 0.084$ ,  $R_2 = 0.071$ .
- $C_{34}H_{50}IMn_2N_2NaO_{10}Sn$ , (Na 2,2,2-Crypt)·(4c), monoklin, Raumgruppe  $P2/c$  (Nr. 13),  $Z = 4$ ,  $a$  1932.2(6),  $b$  889.02(2),  $c$  2362.8(6) pm,  $\beta$  98.82(3)°,  $V$  4010(2)  $\times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T$  203 K, 4336 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2.5^\circ < 2\theta < 44^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.8 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 0.062$ ,  $R_2 = 0.054$ .
- Messung auf Siemens (Nicolet/Syntex) P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo-K $\alpha$ -Strahlung. Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten mittels des Programmsystem SHELXTL PLUS (G. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988).
- Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbG, W-7541 Eggenstein Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55137, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 H. Puff, R. Gattermeyer, R. Hundt und R. Zimmer, Angew. Chem., 89 (1977) 556; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16 (1977) 547. H. Puff, A. Bongatz, R. Sievers und R. Zimmer, Angew. Chem., 90 (1978) 995; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17 (1978) 939.
- 10 A. Lombard, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 350 (1988) 281.
- 11 G. Huttner, Pure Appl. Chem., 58 (1986) 585. G. Huttner und K. Evertz, Acc. Chem. Res., 19 (1986) 406.
- 12 H. Braunwarth, G. Huttner und L. Zsolnai, Angew. Chem., 100 (1988) 731; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 27 (1988) 698. P. Lau, G. Huttner und L. Zsolnai, in Vorbereitung.
- 13 A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, J. Organomet. Chem., 399 (1990) 281.
- 14 H. Braunwarth, F. Ettl und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 355 (1988) 281. P. Lau, G. Huttner und L. Zsolnai, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 15 G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1978, Band 2, S. 753.