

Journal of Organometallic Chemistry, 213 (1981) 451–460
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DICARBONYL- η^5 -METHYLCYCLOPENTADIENYL-MANGANIO-BIS[DICARBONYL- η^5 -METHYLCYCLOPENTADIENYL-MANGANIO(*Mn-Mn*)]GERMANIUM, $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$ UND BIS[DICARBONYL- η^5 -METHYLCYCLOPENTADIENYL-MANGANIO]GERMANIUM, $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$. NEUARTIGE VERBINDUNGEN MIT EINER BZW. ZWEI Mn-Ge-DOPPELBINDUNGEN

WOLFGANG GÄDE und ERWIN WEISS *

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000, Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. Dezember 1980)

Summary

By treatment of $\text{K}[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ with acetic acid $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$ is formed. An X-ray analysis shows a linear $\text{Mn}=\text{Ge}=\text{Mn}$ system. The compound is also a first example for Mn-Ge double bonds. The molecule is centrosymmetric, i.e. the ligands on the Mn atoms are in *trans* position. The reaction of $\text{K}[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ with Hg^{2+} ions yields small amounts of $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$, which also contains a $\text{Ge}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ moiety. In addition a $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ unit is attached to the Ge atom through two Ge-Mn single bonds, thus forming a triangular Mn_2Ge ring.

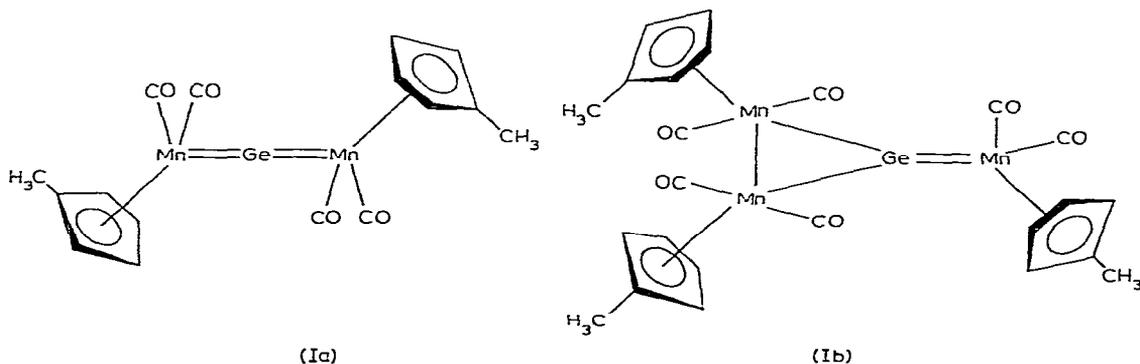
Zusammenfassung

Durch Umsetzung von $\text{K}[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ mit Essigsäure entsteht $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$. Nach einer Röntgenstrukturanalyse liegt ein lineares $\text{Mn}=\text{Ge}=\text{Mn}$ -System vor. Die Verbindung ist zugleich ein erstes Beispiel für Mn-Ge-Doppelbindungen. Das Molekül ist zentrosymmetrisch, d.h. die Liganden an den Mn-Atomen sind in *trans*-Stellung. Die Reaktion von $\text{K}[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ mit Hg^{2+} -Ionen ergibt in geringer Ausbeute $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$. Die Verbindung enthält, ähnlich wie oben, ein $\text{Ge}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Fragment. Zusätzlich ist eine $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Gruppe an das Ge-Atom über zwei Ge-Mn-Einfachbindungen gebunden, wodurch ein Mn_2Ge -Dreiring entsteht.

Germylkalium reagiert mit Tricarbonylmethylcyclopentadienylmangan unter CO-Substitution zu $K[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ [1]. Die Struktur des Anions ergab sich durch eine röntgenographische Untersuchung des Tetramethylammonium-Salzes [1].

Bei der chemischen Untersuchung zeigte das Kaliumsalz ein überraschendes Reaktionsverhalten. Bekanntlich lassen sich Carbonylmetallate durch Protonierung in Metallcarbonylhydride überführen. Die Einwirkung von Essigsäure im Überschuss auf das gelbe Kalium-Salz in etherischer Lösung bei Raumtemperatur führt jedoch nicht zu einem fassbaren Hydridokomplex. Unter Gasentwicklung entsteht als Hauptprodukt eine orangerote Verbindung der Zusammensetzung $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$ (40% d.Th. nach Reinigung). Demnach werden bei der Reaktion formal aus zwei Anionen eine Germylgruppe sowie die H-Atome der zweiten Germylgruppe abgespalten. Der Reaktionsablauf wurde noch nicht im Einzelnen untersucht.

Die neue Verbindung (Smp. 63–65°C) ist in organischen Medien gut löslich und sehr luftempfindlich. Ihre unerwartete Zusammensetzung und Struktur (Ia) ergab sich durch die anschliessend beschriebene Röntgenstrukturanalyse.



Eine weitere verwandte Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$ entstand als Nebenprodukt (1% d.Th. nach Reinigung) bei der Reaktion von $K[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ mit Hg^{2+} -Ionen. Diese Reaktion führt ausserdem zu der an anderer Stelle beschriebenen Ge-freien Verbindung $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$ (55% d.Th.) mit einem fast planaren Mn_4Hg_4 -Ring [2]. Bei der Bildung von $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$ aus $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ wirken die Hg^{2+} -Ionen offensichtlich als schwaches Oxidationsmittel, was durch die Freisetzung von metallischem Hg belegt wird. Die Strukturaufklärung von $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$ (Ib) erfolgte gleichfalls röntgenographisch.

Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$

Ein Einkristall ($0.1 \times 0.1 \times 0.3$ mm aus Hexan-Lösung) wurde mit Hilfe eines rechnergesteuerten Diffraktometers ($\theta/2\theta$ -Technik, Mo- K_α -Strahlung) vermessen. Bis θ 25° wurden 1364 signifikante und symmetrieunabhängige Reflexe registriert. Kristalldaten: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{GeMn}_2$, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, a 614.4(2), b 683.7(3), c 1036.3(7) pm, α 88.94(5), β 76.00(4), γ 78.33(3)°, V 413 $\times 10^6$ pm³, Z = 1, $\rho_{\text{rönt.}}$ 1.82 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 32.01 cm⁻¹. Die Struk-

TABELLE 1
 ATOMPARAMETER UND U_{ij} -WERTE VON $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2)_2\text{Ge}$; DER ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOR IST DEFINIERT DURCH
 $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$, U_{ij} IN \AA^2 ;
 DER ISOTROPE TEMPERATURFAKTOR DER H-ATOME BETRÄGT $\exp[-8\pi^2U_{11}(\sin^2\theta)/\lambda^2]$

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Mn	0,07610(13)	0,06531(12)	0,18996(8)	0,0339(5)	0,0328(5)	0,0342(5)	-0,0023(3)	-0,0142(3)	-0,0024(3)
Ge	0,0	0,0	0,0	0,0416(5)	0,0474(5)	0,0354(5)	-0,0050(4)	-0,0166(4)	-0,0006(4)
C(1)	0,2944(10)	-0,1568(9)	0,1677(6)	0,037(3)	0,047(3)	0,053(3)	-0,004(3)	-0,017(3)	-0,006(3)
O(1)	0,4388(8)	-0,2976(7)	0,1562(5)	0,054(3)	0,046(3)	0,100(4)	-0,010(3)	-0,024(3)	0,012(2)
C(2)	-0,1303(10)	-0,0591(9)	0,2787(6)	0,047(3)	0,044(3)	0,049(3)	-0,008(3)	-0,017(3)	-0,008(3)
O(2)	-0,2814(8)	-0,1344(7)	0,3430(5)	0,053(3)	0,071(3)	0,073(3)	0,002(3)	-0,010(3)	-0,031(3)
C(3)	-0,0704(11)	0,3805(8)	0,2212(7)	0,057(4)	0,031(3)	0,073(4)	-0,002(3)	-0,023(3)	0,002(3)
C(4)	0,1479(12)	0,3513(10)	0,1259(7)	0,056(4)	0,048(4)	0,066(4)	0,012(3)	-0,013(4)	-0,018(3)
C(5)	0,3148(11)	0,2521(9)	0,1893(7)	0,045(3)	0,045(3)	0,074(4)	-0,003(3)	-0,015(3)	-0,016(3)
C(6)	0,2068(11)	0,2203(8)	0,3219(6)	0,054(4)	0,038(3)	0,055(4)	-0,005(3)	-0,027(3)	-0,008(3)
C(7)	-0,0306(10)	0,2991(8)	0,3441(6)	0,048(3)	0,035(3)	0,046(3)	-0,013(2)	-0,013(3)	-0,006(2)
C(8)	-0,2045(14)	0,3090(12)	0,4725(8)	0,072(5)	0,052(5)	0,069(5)	-0,022(4)	-0,004(4)	-0,009(4)
H(3)	-0,231(7)	0,458(11)	0,209(8)	0,11(3)					
H(4)	0,189(13)	0,389(11)	0,025(2)	0,09(3)					
H(5)	0,491(3)	0,203(8)	0,142(5)	0,06(2)					
H(6)	0,289(9)	0,158(8)	0,396(4)	0,05(2)					
H(81)	-0,155(17)	0,202(11)	0,541(8)	0,13(4)					
H(82)	-0,368(6)	0,308(12)	0,457(8)	0,09(3)					
H(83)	-0,222(15)	0,455(8)	0,535(7)	0,13(3)					

tur wurde mittels Direktmethoden gelöst und verfeinert (keine Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome isotrop mit berechneten Lagen). Abschliessender R -Wert 0.044.

Beschreibung der Struktur von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$

Die Atomparameter sind in Tab. 1 enthalten, die Struktur ist in Fig. 1 und 2 dargestellt, Tabelle 2 enthält die Bindungsabstände und Winkel.

Zwei $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Einheiten sind linear über ein Ge-Atom (im Inversionszentrum) miteinander verbunden. Damit wird erstmalig die lineare Verknüpfung zweier Nebengruppenelemente durch ein IVA-Element beobachtet. Ferner liegt der bisher kürzeste Mn—Ge-Abstand (220.4(1) pm) vor, so dass die Verbindung mit zwei Mn—Ge-Doppelbindungen und Annahme von sp -Hybridisierung am Ge-Atom zu formulieren ist. Bisher bekannte Mn—Ge-Abstände für Einfachbindungen sind deutlich länger, z.B. 249 pm in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{GeH}_3$ (Elektronenbeugung in Gasphase) [3], 260 pm in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [4], 243 pm in $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{GeBr}_3$ [5], 247 und 243 pm in $\text{Mn}_2(\text{CO})_9\text{Ge}(\text{CH}_3)_2$ [6], 248–252 pm in $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-Ge}(\text{Br})\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ [7] und $\text{Mn}_2(\text{CO})_8[\mu\text{-Ge}(\text{I})\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ [8]. Selbst in $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{Me}_2\text{AsCH}_2\text{AsMe}_2)\text{GeCl}_3$ (238 pm) [11], $[(\text{CH}_3)_4\text{N}][(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ (231.5 pm) und $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{GeCl}_3)_2$

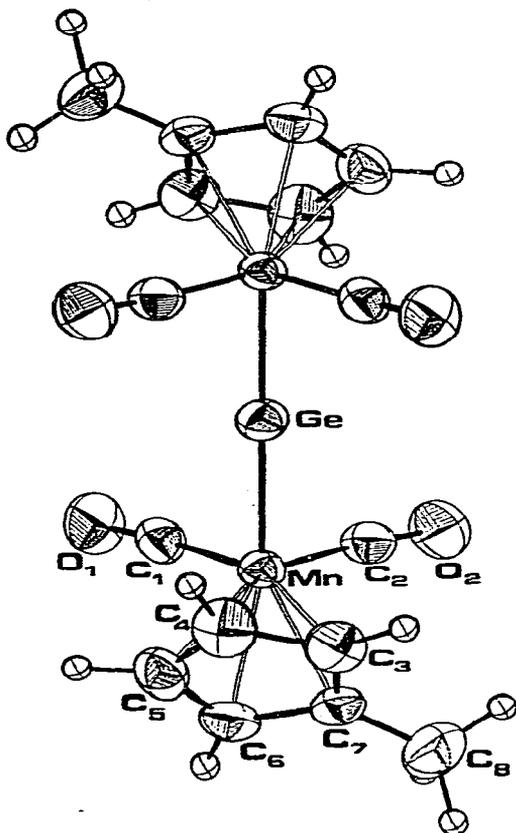


Fig. 1. Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$.

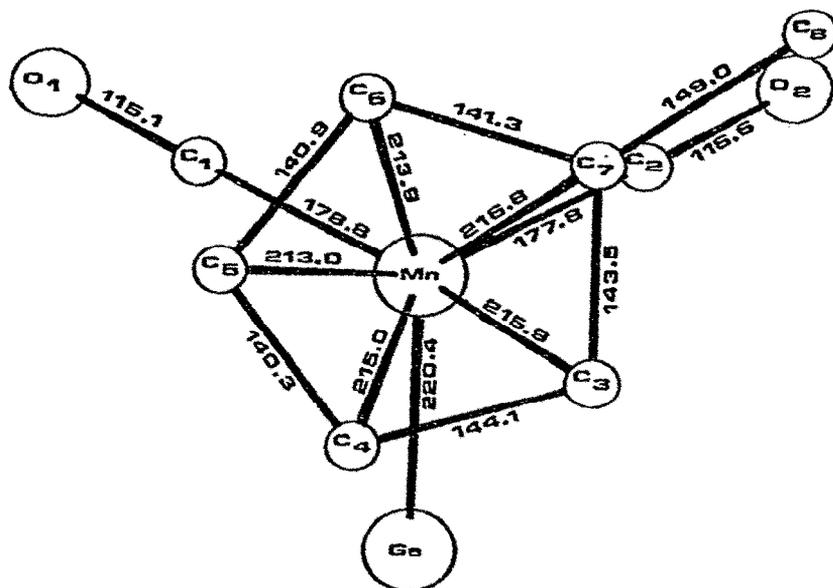


Fig. 2. Bindungsabstände von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$.

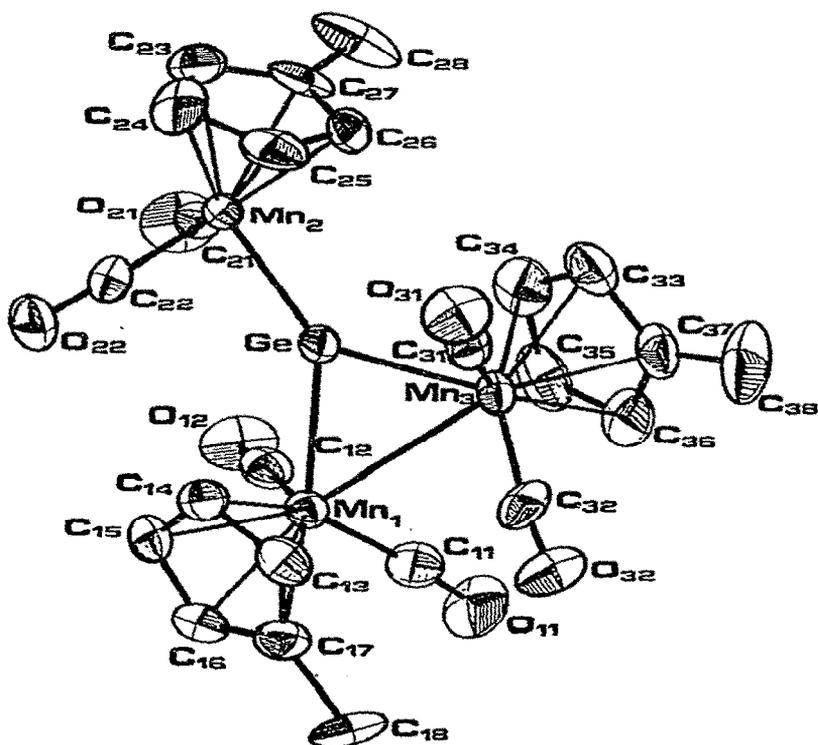


Fig. 3. Molekülstruktur von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$.

TABELLE 2

WICHTIGSTE ATOMABSTÄNDE UND WINKEL VON $[\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2]_2\text{Ge}$

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel ($^\circ$)
Ge—Mn	220.4(1)	Ge—Mn—C(1)	90.4(2)
		Ge—Mn—C(2)	90.9(2)
<i>Mn—Carbonylsystem</i>		C(1)—Mn—C(2)	93.0(3)
Mn—C(1)	178.8(6)	Mn—C(1)—O(1)	177.5(5)
Mn—C(2)	177.8(6)	Mn—C(2)—O(2)	176.3(5)
C(1)—O(1)	115.1(7)	C(3)—Mn—C(4)	39.1(3)
C(2)—O(2)	116.6(7)	C(4)—Mn—C(5)	38.3(3)
<i>Mn—Cyclopentadienylsystem</i>		C(5)—Mn—C(6)	38.5(2)
Mn—C	213.0 bis 216.8	C(6)—Mn—C(7)	38.3(2)
(Mittel 214.0)		C(7)—Mn—C(3)	38.7(2)
C—C (Ring)	140.3 bis 143.5	C—C—C (Ring)	107.2 bis 109.0
(Mittel 142.5)			(Mittel 108.0)
C(7)—C(8)	149.0(9)		

(238.3 und 239.4 pm) sind die Mn—Ge-Abstände noch um 11–19 pm länger, obgleich hier bereits ein gewisser Doppelbindungsanteil diskutiert wird [1].

Die Verbindung kann somit mit einem Heteroallen verglichen werden. Für die Mn—Ge-Doppelbindung sind im wesentlichen d_π — p_π -Bindungen in Betracht zu ziehen. Ein Vergleich mit dem kürzlich beschriebenen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})\text{-Cr}\equiv\text{S}\equiv\text{Cr}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ [9] liegt nahe. Beide Verbindungen sind isoelektronisch und gehorchen der Edelgasregel. Die Verbindung ist jedoch nicht zentrosymmetrisch, denn der Diederwinkel im Cp—Cr—Cr—Cp-System beträgt nicht 180° sondern etwa 90° .

Hinsichtlich der beiden $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn(CO)}_2$ -Einheiten werden keine auffälligen Abweichungen der Abstände und Winkel gegenüber vergleichbaren Verbindungen beobachtet (Abstände vgl. Fig. 1, einige Winkel: Ge—Mn—C(1) $90.4(2)$, Ge—Mn—C(2) $90.9(2)$, C(1)—Mn—C(2) $93.0(3)^\circ$).

Spektroskopische Untersuchung von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn(CO)}_2]_2\text{Ge}$

IR-Spektrum. In Hexan werden für die CO-Gruppen vier Absorptionen bei 2025m, 1974s, 1943s und 1911s cm^{-1} beobachtet. Ein zentrosymmetrisches Molekül, wie im festen Zustand nachgewiesen, sollte nur zwei Banden ergeben. Für die gelösten Spezies ist daher eine Symmetrierniedrigung zu folgern, etwa wie für die Cr—S—Cr-Verbindung (beobachtet werden vier $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2000, 1960, 1932 und 1924 cm^{-1}). Wahrscheinlich besteht in Lösung relativ freie Drehbarkeit um die Mn—Ge—Mn-Achse. Diese Frage wurde noch nicht näher untersucht.

$^1\text{H-NMR-Spektrum.}$ Bei 90 MHz in C_6D_6 werden erwartungsgemäss für CH_3 ein Singulett (1.53 ppm) und für C_5H_4 zwei Triplets mit den Schwerpunkten bei 3.92 und 3.97 ppm beobachtet.

Massenspektrum. Im Massenspektrum (Varian-MAT 112, 72 eV Anregungsenergie, Quellentemperatur 250°C) findet man den Molekülpeak ($m/e = 454$) sowie das zu erwartende Fragmentierungsmuster.

TABELLE 3

ATOMPARAMETER UND U_{ij} -WERTE VON $(\gamma^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2)_3\text{Ge}$; DER ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOR IST DEFINIERT DURCH $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^* + U_{22}k^2b^* + U_{33}l^2c^* + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}kbl^*c^*)]$; U_{ij} IN \AA^2

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ge	-0.07490(10)	0.10798(3)	0.65435(10)	0.0300(5)	0.0240(5)	0.0250(4)	0.0016(4)	0.0055(3)	0.0001(4)
Mn(1)	-0.03039(15)	0.17361(4)	0.53957(14)	0.0356(7)	0.0241(7)	0.0280(6)	0.0014(6)	0.0090(5)	0.0020(6)
Mn(2)	-0.23278(14)	0.04897(4)	0.61446(14)	0.0294(7)	0.0269(7)	0.0294(7)	0.0034(6)	0.0047(5)	-0.0010(5)
Mn(3)	0.13903(15)	0.13266(4)	0.4641(14)	0.0336(7)	0.0315(7)	0.0243(6)	-0.0033(5)	0.0032(5)	0.0027(6)
C(11)	-0.0342(12)	0.2205(3)	0.6605(12)	0.053(6)	0.033(6)	0.054(6)	0.007(6)	0.019(5)	0.003(4)
O(11)	0.0679(11)	0.2527(2)	0.7248(10)	0.103(7)	0.033(4)	0.083(6)	-0.023(4)	0.009(5)	-0.001(4)
C(12)	-0.2208(12)	0.1846(3)	0.5474(11)	0.060(7)	0.024(5)	0.039(5)	0.008(4)	0.011(5)	0.004(4)
O(12)	-0.3462(9)	0.1934(2)	0.5502(10)	0.047(4)	0.052(5)	0.109(7)	0.012(5)	0.033(5)	0.018(4)
C(13)	0.1392(11)	0.1523(4)	0.4314(11)	0.042(6)	0.055(7)	0.041(5)	0.002(5)	0.012(4)	0.012(5)
C(14)	0.0019(13)	0.1287(3)	0.3743(10)	0.075(7)	0.032(5)	0.033(5)	-0.006(4)	0.030(5)	-0.012(5)
C(15)	-0.1195(11)	0.1585(4)	0.3039(10)	0.046(6)	0.058(7)	0.030(5)	-0.003(5)	0.007(4)	-0.009(5)
C(16)	-0.0535(12)	0.2005(4)	0.3206(11)	0.059(7)	0.049(6)	0.042(6)	0.019(5)	0.008(5)	-0.002(5)
C(17)	0.1056(12)	0.1977(3)	0.3966(11)	0.056(6)	0.044(6)	0.044(5)	0.006(5)	0.024(5)	-0.012(5)
C(18)	0.2207(16)	0.2350(4)	0.4246(16)	0.088(9)	0.061(8)	0.090(9)	0.012(7)	0.035(8)	-0.038(7)
C(21)	-0.3926(11)	0.0824(3)	0.6139(10)	0.046(6)	0.042(6)	0.034(5)	0.002(4)	0.019(4)	-0.007(5)
O(21)	-0.5021(9)	0.1028(3)	0.6116(10)	0.049(5)	0.063(5)	0.108(7)	0.005(5)	0.035(5)	0.025(4)
C(22)	-0.2724(10)	0.0558(3)	0.4150(10)	0.036(5)	0.037(5)	0.041(5)	-0.005(4)	0.008(4)	-0.003(4)
O(22)	-0.3013(9)	0.0593(2)	0.2838(7)	0.079(5)	0.062(5)	0.029(4)	-0.003(3)	0.006(3)	-0.008(4)
C(23)	-0.3256(13)	-0.0101(4)	0.6776(14)	0.051(7)	0.059(7)	0.061(7)	0.020(6)	0.003(5)	-0.018(5)
C(24)	-0.2174(17)	-0.0201(3)	0.6001(14)	0.111(11)	0.015(5)	0.063(7)	-0.004(5)	-0.014(7)	0.001(6)
C(25)	-0.0706(13)	-0.0031(3)	0.6854(13)	0.064(7)	0.032(5)	0.072(8)	0.016(5)	0.031(5)	0.018(5)
C(26)	-0.0929(11)	0.0169(3)	0.8153(10)	0.045(5)	0.037(5)	0.035(5)	0.004(4)	-0.004(4)	0.000(4)
C(27)	-0.2475(12)	0.0128(4)	0.8095(12)	0.057(7)	0.053(7)	0.048(5)	0.030(5)	0.023(5)	0.011(5)
C(28)	-0.3177(17)	0.0272(5)	0.9324(15)	0.103(11)	0.104(11)	0.082(9)	0.067(9)	0.056(8)	0.041(9)
C(31)	0.2192(10)	0.0882(3)	0.8082(10)	0.029(5)	0.042(5)	0.037(5)	0.001(4)	0.009(4)	0.005(4)
O(31)	0.2762(9)	0.0559(2)	0.7893(9)	0.063(5)	0.036(4)	0.077(5)	-0.002(4)	0.023(4)	0.015(4)
C(32)	0.2911(11)	0.1659(3)	0.7946(11)	0.043(5)	0.025(5)	0.056(6)	-0.014(4)	0.009(5)	-0.004(4)
O(32)	0.3948(9)	0.1830(2)	0.7722(10)	0.058(5)	0.055(5)	0.091(5)	-0.002(4)	0.025(5)	-0.021(4)
C(33)	0.1269(13)	0.1123(4)	1.0591(4)	0.079(8)	0.051(7)	0.031(5)	0.002(5)	0.016(5)	-0.001(6)
C(34)	-0.0145(13)	0.1317(5)	0.9817(11)	0.059(7)	0.098(10)	0.039(5)	-0.013(6)	0.029(5)	-0.016(7)
C(35)	0.0098(14)	0.1763(4)	0.9637(11)	0.074(8)	0.077(8)	0.035(5)	-0.005(6)	0.014(5)	0.035(7)
C(36)	0.1690(14)	0.1840(4)	1.0275(12)	0.085(8)	0.041(6)	0.047(5)	-0.021(5)	0.018(5)	-0.009(6)
C(37)	0.2443(12)	0.1451(3)	1.0878(10)	0.066(7)	0.040(6)	0.029(5)	-0.006(4)	-0.003(4)	0.002(5)
C(38)	0.4123(17)	0.1397(6)	1.1738(15)	0.078(9)	0.100(11)	0.067(9)	-0.016(8)	-0.025(7)	0.012(9)

TABELLE 4

WICHTIGSTE ATOMABSTÄNDE UND WINKEL VON $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2)_3\text{Ge}]$

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Ge—Mn(1)	235.9(2)	Mn(1)—Ge—Mn(2)	142.3(1)
Ge—Mn(2)	226.0(2)	Mn(1)—Ge—Mn(3)	78.0(0)
Ge—Mn(3)	238.0(1)	Mn(2)—Ge—Mn(3)	139.7(1)
Mn(1)—Mn(3)	298.2(2)	Ge—Mn(2)—C(21)	90.6(3)
<i>Mn—Carbonylsystem</i>		Ge—Mn(2)—C(22)	89.8(3)
Mn—C 176.6 bis 180.2		Ge—Mn(1)—C(11)	117.9(4)
(Mittel 178.0)		Ge—Mn(1)—C(12)	81.2(3)
C—O 114.3 bis 117.0		Ge—Mn(3)—C(31)	78.7(2)
(Mittel 115.5)		Ge—Mn(3)—C(32)	120.1(3)
<i>Mn—Cyclopentadienylsystem</i>		Mn(1)—Mn(3)—C(31)	104.5(3)
Mn—C 212.6 bis 217.7		Mn(1)—Mn(3)—C(32)	78.1(3)
(Mittel 214.1)		Mn(3)—Mn(1)—C(11)	74.0(3)
C—C (Ring) 138.4 bis 143.9		Mn(3)—Mn(1)—C(12)	105.0(3)
(Mittel 140.6)		Ge—Mn(1)—Mn(3)	51.3(0)
C—C (Methyl) 149.4 bis 151.7		Ge—Mn(3)—Mn(1)	50.7(0)
(Mittel 150.8)		C(11)—Mn(1)—C(12)	87.8(5)
		C(21)—Mn(2)—C(22)	91.0(4)
		C(31)—Mn(3)—C(32)	88.0(4)
		Mn—C—O 173.1 bis 178.1	
		(Mittel 176.3)	

Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2)_3\text{Ge}]$

Ein aus Methylenchlorid erhaltener Kristall ($0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm) wurde, wie vorher beschrieben, vermessen und ergab 2931 signifikante und symmetrieunabhängige Reflexe.

Kristalldaten: $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{GeMn}_3$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, a 901.5(5), b 3060.4(3), c 919.9(12) pm, β 107.37(3)°, V 2422×10^6 pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt.}}$ 1.76 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 26.84$ cm⁻¹. Die Struktur (ohne H-Atome) ergab sich zunächst unter Anwendung von Direktmethoden. Für die anschliessende Verfeinerung wurden berechnete H-Atomlagen eingesetzt. $R = 0.053$.

Beschreibung der Struktur von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2)_3\text{Ge}]$

Tab. 3 enthält die Atomparameter, Tab. 4 die wichtigsten Abstände und Winkel entsprechend der Bezifferung gemäss Fig. 3.

Das Grundgerüst der Struktur bildet ein fast planares Mn_3Ge -System. Die Mn—Ge-Abstände sind jedoch sehr unterschiedlich und stehen in Übereinstimmung mit der Annahme einer Doppelbindung zum Mn(2)-Atom (226.0 pm) und zweier Einfachbindungen zu den Atomen Mn(1) (235.9 pm) und Mn(3) (238.0 pm). Letztere bilden miteinander eine Einfachbindung aus (298.2 pm), wodurch auch für alle beteiligten Atome eine Edelgaskonfiguration erreicht wird. Der Mn—Mn-Abstand ist nur geringfügig grösser als im $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (292 pm) [10].

Die Bindungslängen zwischen den Mn—Atomen und den Carbonyl-Gruppen sowie den Methylcyclopentadienyl-Ringen zeigen keine bemerkenswerten Abweichungen im Vergleich mit den Daten bekannter Strukturen. Auffallend sind dagegen die Unterschiede in den Bindungswinkeln. Am doppelt gebundenen

Mn(2)-Atom findet man Winkel von fast 90° , die für eine oktaedrische Ligandenanordnung sprechen, wobei der Cyclopentadienyl-Ring formal drei Koordinationsstellen besetzt. Bei den anderen Mn-Atomen beobachtet man den Übergang zu einer quadratisch-pyramidalen Ligandenanordnung mit dem C_5 -Ring an der Pyramidenspitze.

Spektroskopische Untersuchung von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$

IR-Spektrum. In Methylenchlorid werden vier $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1966s, 1930s, 1895m, 1868m(br) cm^{-1} beobachtet.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$. Bei 90 MHz (C_6D_6) treten nunmehr zwei Singulets für die Methylprotonen auf (1.73 (3 H) und 1.77 ppm (6 H)); die drei C_5H_4 -Gruppen liefern Multipletts mit den Schwerpunkten 4.33 und 4.57 (4 H), sowie 4.14 und 4.25 (8 H). Somit liegen bei der Messtemperatur (293 K) in Lösung starre Moleküle vor. Bei höherer Temperatur sind fluktuierende Mn–Ge- und Mn=Ge-Bindungen nicht auszuschliessen; entsprechende Untersuchungen wurden noch nicht durchgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Operationen sind unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluss und Verwendung absolutierter Lösungsmittel durchzuführen.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$

2.7 g (9 mmol) $\text{K}[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ werden in 200 ml Ether gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur mit 20 ml Essigsäure versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird vom Niederschlag abfiltriert und zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wird in Hexan aufgenommen. Bei -25°C entstehen orangerote blättchenförmige Kristalle von $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$. Das Rohprodukt wird aus Pentan umkristallisiert. Ausbeute: 1.3 g (3.5 mmol) (39% d.Th.). Eigenschaften: Sehr luftempfindlich, gut löslich in organischen Lösungsmitteln, Fp. $63\text{--}65^\circ\text{C}$ m. Zers. Gef. C, 42.0; H, 3.0; Mn, 19.4; Ge, 16.9; $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{GeMn}_2$ (452.4) ber. C, 42.4; H, 3.1; Mn, 24.3; Ge, 16.1%.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$

2.4 g (7.9 mmol) $\text{K}[(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ werden in 50 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 5.4 g HgCl_2 (20 mmol) in 100 ml Wasser. Nach 30 Minuten wird so lange mit Ether extrahiert, bis die organische Phase fast farblos bleibt. Die vereinigten Etherphasen werden getrocknet und eingeeengt. Das zurückbleibende rote Öl wird in wenig Methylenchlorid aufgenommen. In der Tiefkühltruhe kristallisiert $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$ (1.7 g) in kleinen dunkelroten Nadeln aus. Aus der Mutterlauge erhält man nach weiterem Einengen und Abkühlen $[\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$ (0.05 g, 0.08 mmol, 1%). Eigenschaften: dunkelrote Nadeln, gut löslich in Ether und Methylenchlorid, Fp. ab 100°C m. Zers. Gef.: C, 44.2; H, 3.4; $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{GeMn}_3$ (642.3) ber.: C, 44.8, H, 3.3%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Zurverfügungstellung eines Einkristalldiffraktometers und dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachbeihilfen. Herrn Dr. J. Kopf sind wir für die Vermessung der Kristalle zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 W. Gäde und E. Weiss, Chem. Ber., im Druck.
- 2 W. Gäde und E. Weiss, Angew. Chem., im Druck.
- 3 D.W.H. Rankin und A. Robertson, J. Organometal. Chem., 85 (1975) 225.
- 4 Yu.T. Struchkov, K.N. Anisimov, O.P. Osipova, N.E. Kolobova und A.N. Nesmeyanov, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 172 (1967) 15.
- 5 B.P. Biryukov und Y.T. Struchkov, Itogi Nauki, Kristallokhim., 7 (1971) 142.
- 6 K. Triplett und M.D. Curtis, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 5747.
- 7 H. Preut und H.-J. Haupt, Acta Cryst. B, 35 (1979) 729.
- 8 H. Preut und H.-J. Haupt, Acta Cryst. B, 36 (1980) 678.
- 9 T.J. Greenhough, B.W.S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, Inorg. Chem., 18 (1979) 3543.
- 10 L.F. Dahl und R.E. Rundle, Acta Cryst., 16 (1963) 419.
- 11 W.R. Cullen, F.W.B. Einstein, R.K. Pomeroy und P.L. Vogel, Inorg. Chem., 14 (1975) 3017.