

Ge–Mn-MEHRFACHBINDUNGEN IN $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Ge}]_2$ UND $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]_2\text{GeH}_2$, EINE METALLVERBINDUNG MIT EINER GeH_2 -BRÜCKE

DETLEF MELZER 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 14. Oktober 1983)

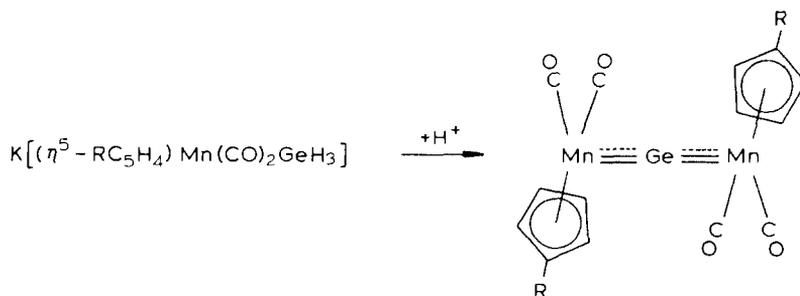
Summary

$\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ yields upon acidification red $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$ with a linear $\text{Mn}\equiv\text{Ge}\equiv\text{Mn}$ skeleton. Further photochemical treatment with $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ gives $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$ containing both Ge–Mn multiple and single bonds. The X-ray structure of the reaction product, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{Ge}\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2(\text{Mn-Mn})$, has been determined. By the reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ with GeH_4 the compound $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]\text{GeH}_2$ containing a germylene bridge has been obtained.

Zusammenfassung

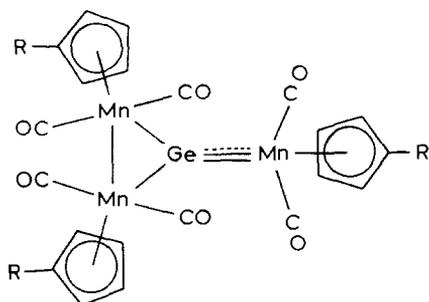
Aus $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ entsteht beim Ansäuern rotes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$ mit einem linearen $\text{Mn}\equiv\text{Ge}\equiv\text{Mn}$ -Gerüst. Die weitere photochemische Umsetzung mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ ergibt $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$, das sowohl Ge–Mn-Mehrfach- als auch Ge–Mn-Einfachbindungen in $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}\equiv\text{Ge}\{\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\}_2(\text{Mn-Mn})$ enthält. Die Röntgenstruktur dieser Verbindung wurde bestimmt. Durch Umsetzung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ mit GeH_4 wurde $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]_2\text{GeH}_2$ mit einer Germylen-Brücke erhalten.

Die Umsetzung von GeH_3K mit Metallcarbonyl-Verbindungen ergibt unter CO-Substitution germylhaltige Carbonylmetallate. Beispiele hierzu sind bisher mit den Metallen Mn [1,2], Cr, W und Co [2] bekannt. Ausgehend vom käuflichen $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ erhielten wir früher $\text{K}[(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ als ersten Vertreter dieser Verbindungsklasse [1]. Dieser Komplex zeigt ein überraschendes Reaktionsverhalten. Bei Einwirkung von Essigsäure bildet sich nicht das erwartete Carbonylhydrid, sondern es entsteht unter Gasentwicklung die neuartige Verbindung Ia.



(Ia, R = CH₃ , Ib, R = H)

Weitere interessante Produkte ergeben sich bei der Umsetzung mit Hg²⁺-Ionen, nämlich IIa (Ausb. 1%) sowie die Ge-freie Verbindung [(η⁵-CH₃C₅H₄)Mn(CO)₂Hg]₄ mit einen fast planaren Mn₄Hg₄-Achtring [3].



(IIa, R = CH₃ ; IIb, R = H)

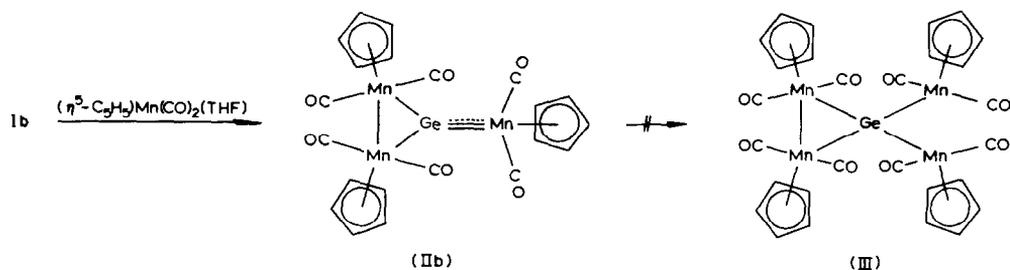
Ia und IIa stellen erste Beispiele für Ge-Metall-Mehrfachbindungen dar, wie sich aus röntgenographischen Untersuchungen ergab. In Ia liegt eine lineare Mn-Ge-Mn-Gruppierung mit stark verkürzten Bindungen (Ge-Mn 220.4 pm) vor, ferner ist das Molekül im Kristall zentrosymmetrisch.

Die einfache Anwendung der Edelgasregel führt zu einer Formulierung mit Ge-Mn-Doppelbindungen. Spätere von Kostić und Fenske [4] durchgeführte MO-Berechnungen ergaben sogar partielle Dreifachbindungen, wodurch auch die innere Rotation um die Mn-Ge-Mn-Achse erklärt werden kann. Im IR-Spektrum (Hexan-Lösung) findet man nämlich vier ν(CO)-Absorptionsbanden, wogegen für die im festen Zustand beobachtete zentrosymmetrische Struktur nur zwei zu erwarten sind. Wir nehmen daher eine relativ freie Drehbarkeit um die Molekülachse an. Es schien nun von Interesse, auch die methylfreie Verbindung Bis[dicarbonyl(η⁵-cyclopentadienyl)manganio]germanium darzustellen und zu untersuchen.

Hierzu wurde K[(η⁵-C₅H₅)Mn(CO)₂GeH₃] [2] mit Essigsäure in Dimethoxyethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Erwartungsgemäss entstand dabei rotes Ib (Ausb. ca. 30%). Die Verbindung wurde analytisch charakterisiert. Im Gegensatz zu Ia zeigt Ib im gelösten Zustand (CH₂Cl₂) nur zwei ν(CO)-Absorptionen, 1968 und 1919 cm⁻¹, was auf eine zentrosymmetrische Struktur schliessen lässt. Die in den Verbindungen Ia und Ib vorliegenden Mn-Ge-Mehrfachbindungen sollten Additionsreaktionen zugänglich sein. Beispielsweise addiert die W=As-Gruppe in (η⁵-

$C_5H_5)(CO)_2W=As(t-Bu)_2$ sowohl Schwefel als auch CH_2 (aus CH_2N_2) unter Bildung dreigliedriger Metallacyclen [5]. Weitere ähnliche Reaktionen sind mit Verbindungen bekannt, welche Metall-Metall-, Metall-Se- oder Metall-Te-Bindungen enthalten [6].

Wir setzen daher die Verbindung Ib mit einem Überschuss an $(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2(THF)$ unter UV-Bestrahlung um:



Als Produkt wurde Iib isoliert (22% Ausbeute); eine weitere Reaktion zu III wurde nicht beobachtet. Mit dieser Reaktion wird jedoch der Verbindungstyp II erstmals systematisch und mit brauchbarer Ausbeute zugänglich.

Röntgenstrukturanalyse von $[(\eta^5-C_5H_5)Mn(CO)_2]_3Ge$ (Iib)

Ein aus Methylenchlorid erhaltener Kristall ($0.2 \times 0.2 \times 0.3$ mm) wurde mit einem automatischen SYNTEX-Diffraktometer ($\theta/2\theta$ -Scan-Technik, Mo- K_α -Strahlung) bis $\theta = 28^\circ$ vermessen. Anhand von 12 ausgewählten Reflexen wurden die Parameter für eine empirische Absorptionskorrektur ermittelt. Von 5645 symmetrieunabhängigen Reflexen waren 4251 signifikant ($|F| > 3\sigma|F|$). Kristalldaten: $C_{21}H_{15}GeMn_3O_6$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, a 1434.4(2), b 1128.9(2), c 1488.2(2) pm, β 117.4(1)°, V 2.1371 $\times 10^9$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{röntg.}}$ 1.87 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 35.75 cm⁻¹. Die Strukturdaten der Schweratome konnten mittels Direktmethoden (Programm MULTAN [7], die C-, O- und H-Lagen durch Differenzfouriersynthesen (Programm SHELX 76 [8]) bestimmt werden. Anschliessend erfolgte eine LSQ-Verfeinerung (Nichtwasserstoffatome anisotrope, H-Atome isotrope Temperaturfaktoren) bis $R = 0.039$ (ungew.).

Strukturbeschreibung

Die Atomparameter sind in Tab. 1, ausgewählte Bindungsabstände und Winkel in Tab. 2 enthalten. Figur 1 zeigt eine Zeichnung der Struktur. Demnach sind die Verbindungen IIa und Iib isostrukturell und enthalten ein nahezu planares Mn_3Ge -System. Auch in Iib unterscheiden sich die Mn-Ge-Bindungsabstände deutlich. Sie betragen für die Mehrfachbindung Ge-Mn(2) 225.0 pm (226.0 pm in IIa) und für die Einfachbindungen Ge-Mn(1) 236.4 und Ge-Mn(3) 236.0 pm (235.9 und 238.0 pm in IIa). In Anlehnung an die MO-Berechnungen von Kostić und Fenske [4] kann für die Mn(2)-Ge-Bindung eine partielle Dreifachbindung angenommen werden.

TABELLE 1

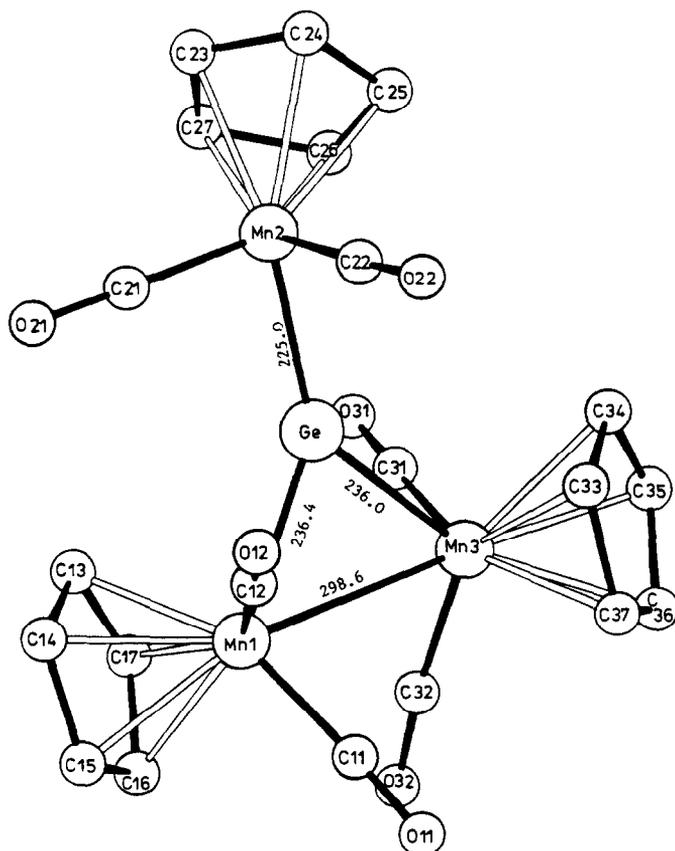
ATOMPARAMETER UND TEMPERATURFAKTOREN FÜR $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_3\text{Ge}$. FÜR DIE ANISOTROPEN TEMPERATURFAKTOREN IST $U_{\text{eq}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33}) \times 10^{-3}$; ($T = \exp[-2\pi^2(U_{11}a^*{}^2h^2 + U_{22}b^*{}^2k^2 + U_{33}c^*{}^2l^2 + 2U_{12}a^*b^*hk + \dots)]$)

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Ge	0.0067(1)	0.1398(1)	0.2530(1)	38.2
Mn(1)	0.0553(1)	0.3324(1)	0.2303(1)	39.7
Mn(2)	0.0461(1)	-0.0500(1)	0.2419(1)	51.7
Mn(3)	-0.0906(1)	0.2565(1)	0.3108(1)	47.6
C(11)	0.0869(4)	0.4371(4)	0.3303(4)	66.7
O(11)	0.1137(4)	0.5063(3)	0.3936(3)	109.3
C(12)	0.1788(3)	0.2667(4)	0.3065(3)	52.3
O(12)	0.2617(3)	0.2283(4)	0.3538(3)	78.3
C(13)	-0.0035(5)	0.2755(5)	0.0771(3)	62.7
C(14)	0.0946(5)	0.3298(5)	0.1101(4)	70.7
C(15)	0.0852(4)	0.4476(5)	0.1338(4)	62.0
C(16)	-0.0183(5)	0.4660(4)	0.1162(4)	62.0
C(17)	-0.0727(4)	0.3610(5)	0.0800(3)	59.0
C(21)	0.1208(4)	-0.0031(4)	0.1808(4)	68.3
O(21)	0.1678(3)	0.0270(4)	0.1394(3)	103.3
C(22)	0.1522(4)	-0.0351(4)	0.3650(4)	60.3
O(22)	0.2206(3)	-0.0285(4)	0.4469(3)	79.0
C(23)	0.0034(8)	-0.2128(6)	0.1621(7)	105.7
C(24)	0.0299(8)	-0.2350(6)	0.2571(6)	112.3
C(25)	-0.0347(12)	-0.1771(10)	0.2830(7)	175.0
C(26)	-0.1074(7)	-0.1116(8)	0.2001(10)	131.0
C(27)	-0.0797(8)	-0.1358(8)	0.1224(6)	97.0
C(31)	-0.1939(4)	0.1935(6)	0.2033(4)	73.0
O(31)	-0.2638(3)	0.1521(6)	0.1342(3)	115.7
C(32)	-0.1351(5)	0.3970(5)	0.2535(4)	89.3
O(32)	-0.1695(4)	0.4892(5)	0.2210(4)	148.7
C(33)	0.0145(7)	0.1857(10)	0.4545(5)	106.7
C(34)	-0.0812(7)	0.1258(5)	0.4170(4)	87.7
C(35)	-0.1573(5)	0.2051(6)	0.4058(4)	79.7
C(36)	-0.1122(4)	0.3121(5)	0.4367(4)	69.0
C(37)	-0.0054(4)	0.3066(6)	0.4673(4)	69.3
H(13)	-0.024 (3)	0.196 (4)	0.055 (3)	63.4
H(14)	0.151 (5)	0.296 (5)	0.116 (4)	105.7
H(15)	0.126 (4)	0.507 (4)	0.146 (4)	70.6
H(16)	-0.048 (4)	0.532 (4)	0.117 (3)	66.8
H(17)	-0.143 (4)	0.346 (4)	0.061 (3)	65.3
H(23)	0.052 (5)	-0.250 (6)	0.135 (5)	106.9
H(24)	0.080 (5)	-0.279 (6)	0.297 (5)	98.2
H(25)	-0.044 (5)	-0.167 (5)	0.335 (5)	132.0
H(26)	-0.161 (5)	-0.072 (5)	0.202 (5)	103.5
H(27)	-0.105 (5)	-0.122 (6)	0.074 (5)	100.9
H(33)	0.061 (4)	0.181 (6)	0.472 (4)	77.9
H(34)	-0.103 (4)	0.045 (5)	0.404 (4)	76.2
H(35)	-0.234 (5)	0.198 (6)	0.378 (5)	125.3
H(36)	-0.141 (5)	0.382 (6)	0.442 (5)	106.2
H(37)	0.043 (5)	0.367 (6)	0.492 (5)	112.0

TABELLE 2

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

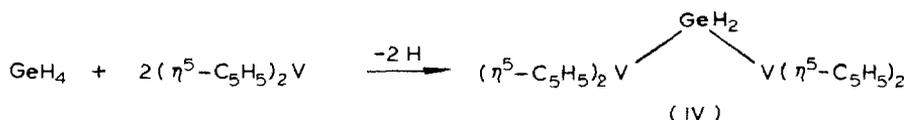
Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Ge–Mn(1)	236.4(1)	Mn(1)–Ge–Mn(2)	140.5(1)
Ge–Mn(2)	225.0(1)	Mn(1)–Ge–Mn(3)	78.4(1)
Ge–Mn(3)	236.0(1)	Mn(2)–Ge–Mn(3)	140.8(1)
Mn(1)–Mn(3)	298.6(1)	Ge–Mn(1)–Mn(3)	50.7(1)
		Ge–Mn(3)–Mn(1)	50.8(1)
Mn(1)–C(11)	179.0(5)	Ge–Mn(1)–C(11)	118.2(2)
Mn(1)–C(12)	177.0(4)	Ge–Mn(1)–C(12)	78.2(2)
Mn(1)–C(C ₅ H ₅)	213.8(Mittelw.)	Ge–Mn(2)–C(21)	89.1(2)
Mn(2)–C(21)	178.0(7)	Ge–Mn(2)–C(22)	87.6(2)
Mn(2)–C(22)	176.8(4)	Ge–Mn(3)–C(31)	80.5(2)
Mn(2)–C(C ₅ H ₅)	211.8(Mittel.w.)	Ge–Mn(3)–C(32)	118.0(3)
Mn(3)–C(31)	175.4(4)		
Mn(3)–C(32)	178.1(6)		
Mn(3)–C(C ₅ H ₅)	213.0(Mittelw.)		
C–O	115.6(Mittelw.)		

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

Bis[di(η^5 -cyclopentadienyl)vanadium]germylen, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]_2\text{GeH}_2$ (IV)

German, GeH_4 , besitzt eine bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit gegenüber metallorganischen Verbindungen. Dabei werden häufig bereits bei Raumtemperatur verlaufende Ge–H-Spaltungen beobachtet, die u.a. zu Ge-haltigen Clusterverbindungen führen. Beispielsweise entsteht aus GeH_4 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ die Verbindung $[\text{Co}_2(\text{CO})_7]_2\text{Ge}$ [9]. Daher war auch eine Reaktion von GeH_4 mit dem paramagnetischen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ zu erwarten.

Tatsächlich erfolgt bereits bei Raumtemperatur eine Umsetzung entsprechend der Gleichung:



Von den denkbaren Strukturen für IV mit einer einfachen GeH_2 -Brücke bzw. einem GeV_2 -Dreiring ist nur die erstgenannte diamagnetisch. Hierfür sprechen die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachteten scharfen Resonanzsignale ($\delta(\text{GeH})$ 2.15, $\delta(\text{CH})$ 6.56 ppm). Bisher sind nur sehr wenige Beispiele von Metallverbindungen mit GeH_2 - oder SiH_2 -Brücken bekannt, nämlich $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2\text{EH}_2$, E = Si [10], Ge [11], ferner das zweifach SiH_2 -verbrückte $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{SiH}_2)]_2$ [12].

Experimenteller Teil

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

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

Eine Lösung von 2.1 g (7 mmol) $\text{K}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ [2] in 200 ml Dimethoxyethan wird bei Raumtemperatur und unter Rühren langsam mit 20 ml Eisessig versetzt. Nach Beendigung der lebhaften Gasentwicklung filtriert man vom gebildeten Niederschlag ab und engt das Filtrat bei verminderter Druck zur Trockene ein. Nach Umkristallisation aus Pentan unter Kühlung erhält man 0.9 g (31%) rotes Ib. Eigenschaften: sehr luftempfindlich, gut löslich in organischen Lösungsmitteln, Fp. 116°C (m. Zers.). Gef. C, 40.3; H, 2.4; Mn, 24.7, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{GeMn}_2\text{O}_4$ (424.7) ber. C, 39.6; H, 2.4; Mn, 25.9%.

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

Mit einer UV-Lampe (125 W) bestrahlt man 6 Stunden die Lösung von 1.7 g (8.5 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ in 175 ml THF, gibt dann zur tiefroten Lösung 0.6 g (1.4 mmol) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_2]_2\text{Ge}$ und setzt die Bestrahlung weitere 3 Stunden fort. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird nicht umgesetztes Ausgangsprodukt unter Erwärmen bei verminderter Druck absublimiert. Der Rückstand liefert nach Kristallisation aus Ether 0.18 g (22%) rotes Iib. Eigenschaften: Gut löslich in organischen Lösungsmitteln, Fp. 163°C (m. Zers.). Gef. Mn, 28.2. $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{GeMn}_3\text{O}_6$ (600.8) ber. Mn, 27.5%.

Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}]_2\text{GeH}_2$ (IV)

Eine Suspension von 4.4 g (10 mmol) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{V}$ in 200 ml Diethylether friert man bei -196°C (fl. N_2) in einem 2 l-Rundkolben ein, evakuiert und kondensiert darauf 2 l (90 mmol) GeH_4 . Nach Entfernung der Kühlung schüttelt man den Ansatz am Hg-Überdruckventil während 1 Stunde bei 20°C . Dann filtriert man das Produkt ab und entfernt wenig Ausgangsverbindung durch zweimaliges Waschen mit je 150 ml Ether. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Ether unter Kühlung ergibt 0.85 g (39%) schwarze Kristalle von IV. Eigenschaften: Löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , kaum löslich in Ether, Hexan und Toluol, Fp. 200°C (m. Zers.). Gef. C, 55.0; H, 5.0; V, 27.7. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{GeV}_2$ (436.9) ber. C, 55.0; H, 5.1; V, 23.3%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen.

Literatur

- 1 W. Gäde und E. Weiss, Chem. Ber., 114 (1981) 2399.
- 2 D. Melzer und E. Weiss, Chem. Ber., im Druck.
- 3 W. Gäde und E. Weiss, Angew. Chem., 93 (1981) 796; Intern. Ed. Engl., 20 (1981) 803.
- 4 M. Kostić und R.F. Fenske, J. Organomet. Chem., 233 (1982) 337.
- 5 M. Luksza, S. Himmel und W. Malisch, Angew. Chem., 95 (1983) 418.
- 6 W. Herrmann, Pure and Appl. Chem., 54 (1982) 65; W.A. Herrmann, J. Weichmann, R. Serrano, K. Blechschmidt, H. Pfisterer, M.L. Ziegler, Angew. Chem., 95 (1983) 331.
- 7 P. Main, Programm MULTAN 80, Univ. of York, York, U.K.
- 8 G. Sheldrick, Programm SHELX 76, Univ. of Cambridge, U.K.
- 9 R.F. Gerlach, K. Mackay, B.K. Nicholson und W.R. Robinson, J. Chem. Soc. Dalton, (1981) 80.
- 10 K.M. Abraham und G. Urry, Inorg. Chem., 12 (1973) 2850.
- 11 A.G. Massey, A.J. Park und F.G.A. Stone, J. Amer. Chem. Soc., 85 (1963) 2021.
- 12 G. Hencken und E. Weiss, Chem. Ber., 106 (1973) 1747.