

**GERMANIUM-EISENCARBONYL- UND -MANGANCARBONYL-CLUSTER.
 DARSTELLUNG UND KRISTALLSTRUKTUR VON $\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4(2\text{Fe}-\text{Fe})$
 UND $\text{Ge}((\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3)(\text{Mn}-\text{Fe}, \text{Fe}-\text{Fe})$**

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 27. Mai 1983)

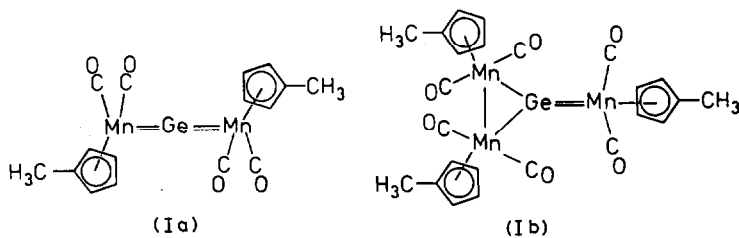
Summary

The compounds $\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4(2\text{Fe}-\text{Fe})$ and $\text{Ge}((\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3)(\text{Mn}-\text{Fe}, \text{Fe}-\text{Fe})$ are formed by the reaction of $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Ge}=\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$ with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. According to its crystal structure $\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$ contains a GeFe_4 skeleton with two Fe–Fe single bonds. The other compound represents a first example of two different transition metal atoms bonded to Ge. Its core GeMnFe_3 is structurally very similar to GeFe_4 . IR and mass spectra of these compounds are reported.

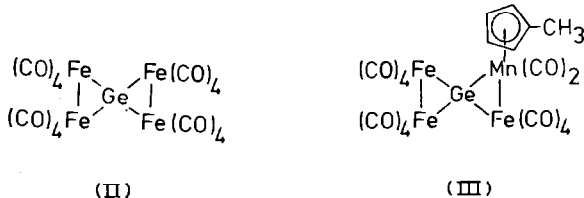
Zusammenfassung

Die Verbindungen $\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4(2\text{Fe}-\text{Fe})$ und $\text{Ge}((\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3)(\text{Mn}-\text{Fe}, \text{Fe}-\text{Fe})$ entstehen bei der Umsetzung von $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Ge}=\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)$ mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Nach seiner Kristallstruktur enthält $\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$ ein GeFe_4 -Gerüst mit zwei Fe–Fe-Einfachbindungen. Die andere Verbindung stellt ein erstes Beispiel mit zwei an Ge gebundenen, verschiedenen Übergangsmetallen dar. Sein Zentralteil GeMnFe_3 ist strukturell sehr ähnlich zu GeFe_4 . Die IR- und Massenspektren dieser Verbindungen werden mitgeteilt.

Metallcarbonyl-Cluster unter Einschluss von Hauptgruppen-Elementen wurden in neuerer Zeit mehrfach untersucht. Von den Elementen der 4. Hauptgruppe sind in diesem Zusammenhang deren Carbido- und Ge-Verbindungen von besonderem Interesse [1,2]. Eigene Untersuchungen [3] im System Ge–Mn ergaben im Falle von Ia und Ib die ersten Komplexe mit Ge–Metall-Mehrfachbindungen. Nach neuesten theoretischen MO-Rechnungen [4] sind für Ia sogar partielle Dreifachbindungen anzunehmen, wodurch eine innere Rotation um die Mn–Ge-Achse erleichtert wird.

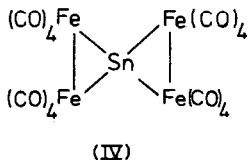


Bisher liegen noch keine Untersuchungen zur Reaktivität dieser Verbindungen vor. Insbesondere war von Interesse, ob sich das Mn=Ge-Fragment auf andere Übergangsmetalle übertragen lässt. Hierzu wurde Ia mit dem auch unter milden Bedingungen besonders reaktionsfähigen $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt. In Ether erfolgt bei Raumtemperatur eine glatte Reaktion unter CO-Entwicklung. Die chromatographische Aufarbeitung des Reaktionsansatzes ergab die neuen Verbindungen II (8% d.Th.) und III (21% d.Th.), deren Kristallstrukturen ermittelt wurden. Ausserdem bilden sich dabei die Verbindungen $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und



$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Das Fragment >Mn=Ge kann unter diesen Reaktionsbedingungen also nicht übertragen werden. Unter Abspaltung von Ge und Addition von CO entstehen einerseits das besonders stabile $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (63%) und andererseits die Ge-haltigen Clusterverbindungen. Der Reaktionsmechanismus ist in seinen Einzelheiten unbekannt.

Die rote, wenig oxidationsempfindliche Verbindung II entspricht auch in ihrer Struktur der schon länger bekannten analogen Sn-Verbindung IV, welche jedoch auf anderem Wege, nämlich aus $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{SnCl}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [5,6] erhalten wurde.



Die gleichfalls rote Mn-haltige Verbindung III steht in enger struktureller Verwandtschaft zu II und ist das erste bekannte Beispiel dieses Strukturtyps mit zwei verschiedenen Übergangsmetallen an einem zentralen Ge-Atom.

Die massenspektroskopische Untersuchung von II und III lässt die schrittweise CO-Abspaltung verfolgen, wobei u.a. die "nackten" Cluster-Ionen GeFe_4^+ bzw. GeFe_3Mn^+ beobachtet werden.

Röntgenstrukturanalyse von $\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4(2\text{Fe}-\text{Fe})$ (II)

Ein durch Abkühlen einer Hexan-Lösung erhaltener Kristall ($0.1 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$) ergab bei der Vermessung mit einem rechnergesteuerten Diffraktometer ($\theta/2\theta$ -Scan-Technik, Mo- K_α) bis $\theta = 25^\circ$ 3727 symmetrieunabhängige Reflexe ($F_0 > 3\sigma$).

Kristalldaten: $\text{C}_{16}\text{O}_{16}\text{GeFe}_4$, monokline Raumgruppe Pc , a 970.4(2), b 1193.2(3), c 2090.1(4) pm, β 99.32(2)°, V 2.3883 $\times 10^9$ pm³, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt}}$ 2.08 g cm⁻³, $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 38.3 cm⁻¹. Die Struktur wurde mit Direktmethoden (Programm MULTAN) gelöst und verfeinert (keine Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren). Abschliessender R -Wert 0.048 (ungew.), 0.047 (gew.).

Strukturbeschreibung

In Fig. 1 ist die Struktur dargestellt; die Atombezeichnung entspricht den Angaben in den Tab. 1 und 2. Die Elementarzelle enthält zwei nicht symmetrieverwandte Moleküle. Dadurch sind alle Abstände und Winkel doppelt bestimmt; sie differieren jedoch nur geringfügig.

Das Grundgerüst von II bildet die GeFe_4 -Einheit mit paarweise verbundenen Fe-Fe-Atomen. Dadurch weichen die Winkel am Ge-Atom erheblich vom Tetraederwinkel ab (ca. 72 und 131°). Die Gesamtsymmetrie dieses Gerüsts ist annähernd $D_{2d}(\bar{4}2m)$ mit einem mittleren Ge-Fe-Abstand von 241 pm. Damit entspricht II in seiner Struktur weitgehend derjenigen von $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4(2\text{Fe}-\text{Fe})$ [6].

Die Koordination der Fe-Atome ist verzerrt-oktaedrisch. Ursache dieser Verzerrung ist der sehr kleine Fe-Fe-Ge-Winkel von durchschnittlich 54.1°. Dadurch ergibt sich eine Aufweitung der Winkel zwischen den CO-Gruppen am Fe-Atom bis zu 108.2(7)° (C(141)-Fe(14)-C(143)). An jeder $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit liegen zwei der jeweils vier CO-Gruppen annähernd senkrecht ("axial") zur Fe-Ge-Ebene, die

(Fortsetzung s. S. 340)

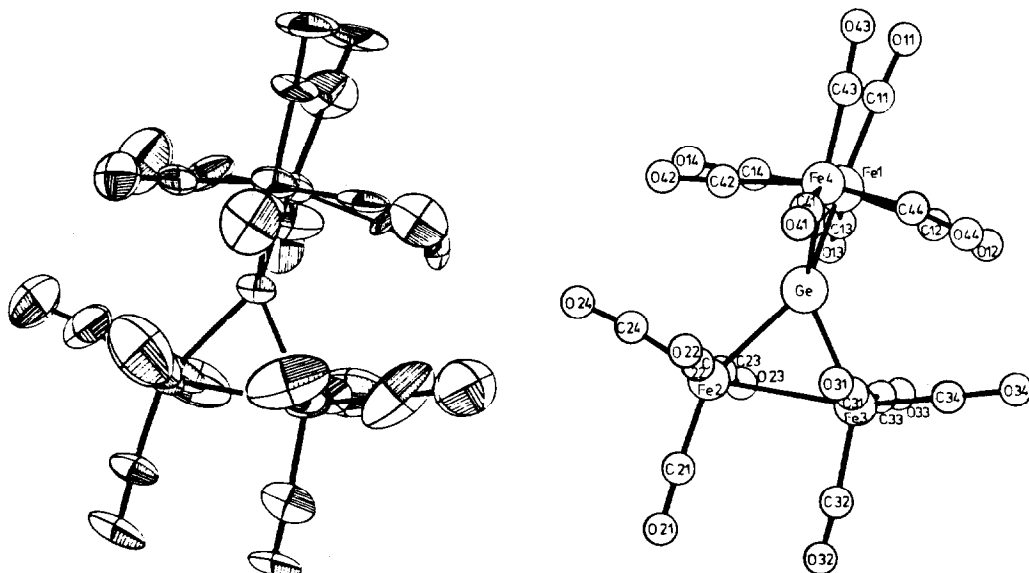


Fig. 1. Struktur von $\text{Ge}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4(2\text{Fe}-\text{Fe})$ (II).

TABELLE I
 ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON II

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Ge(1)	0.5836	0.5081(1)	0.3109	Ge(2)	-0.0086(1)	0.9935(1)	1.0870(1)
Fe(11)	0.5079(2)	0.6255(2)	0.3924(1)	Fe(21)	-0.2349(2)	1.0129(2)	1.1202(1)
Fe(12)	0.5544(2)	0.5190(2)	0.1959(1)	Fe(22)	0.0231(2)	0.9800(2)	1.2035(1)
Fe(13)	0.8099(2)	0.4877(2)	0.2788(1)	Fe(23)	0.0683(2)	0.8724(1)	1.0073(1)
Fe(14)	0.4746(2)	0.3901(2)	0.3838(1)	Fe(24)	0.1031(2)	1.1064(1)	1.0171(1)
C(111)	0.4459(21)	0.6491(16)	0.4703(10)	C(211)	-0.1892(18)	1.1628(13)	1.1273(10)
O(111)	0.4124(15)	0.6732(13)	0.5201(6)	O(211)	-0.2004(15)	1.2519(9)	1.1155(7)
C(112)	0.6951(10)	0.6118(9)	0.4343(5)	C(212)	-0.2444(25)	0.8496(15)	1.1054(11)
O(112)	0.8011(11)	0.6028(9)	0.4579(5)	O(212)	-0.2670(14)	0.7693(8)	1.0892(8)
C(113)	0.5496(19)	0.7686(14)	0.3724(9)	C(213)	-0.3675(15)	1.0284(14)	1.0519(6)
O(113)	0.5652(13)	0.8474(9)	0.3523(6)	O(213)	-0.4520(11)	1.0369(16)	1.0118(5)
C(114)	0.3587(16)	0.6369(14)	0.3426(9)	C(214)	-0.3299(12)	1.0041(11)	1.1901(7)
O(114)	0.2435(16)	0.6483(15)	0.3057(9)	O(214)	-0.3989(13)	1.0179(12)	1.2298(7)
C(121)	0.6257(16)	0.5156(11)	0.1236(6)	C(221)	0.1933(28)	0.9596(23)	1.2308(8)
O(121)	0.6795(14)	0.5091(11)	0.0762(4)	O(221)	0.3128(19)	0.9226(20)	1.2452(9)

C(122)	0.5184(20)	0.3764(12)	0.1969(7)	C(222)	-0.0511(21)	0.9884(18)	1.2836(8)
O(122)	0.4830(21)	0.2815(16)	0.1959(8)	O(222)	-0.0754(15)	0.9885(14)	1.3304(5)
C(123)	0.5635(24)	0.6517(17)	0.2076(8)	C(223)	-0.0164(16)	0.8263(10)	1.1934(6)
O(123)	0.6078(7)	0.7669(10)	0.2148(6)	O(223)	0.0068(23)	0.7436(10)	1.1876(6)
C(124)	0.3713(17)	0.5559(18)	0.1733(9)	C(224)	0.0673(27)	1.1373(25)	1.2029(8)
O(124)	0.2579(15)	0.5596(21)	0.1516(8)	O(224)	0.0908(23)	1.2197(11)	1.2070(8)
C(131)	0.7883(17)	0.3438(13)	0.2832(7)	C(231)	0.0364(13)	0.7342(11)	1.0334(5)
O(131)	0.7520(16)	0.2411(10)	0.2786(9)	O(231)	0.0166(14)	0.6375(9)	1.0482(6)
C(132)	0.9084(17)	0.4769(10)	0.2094(7)	C(232)	0.1351(16)	0.8544(13)	0.9332(7)
O(132)	0.9591(12)	0.4838(9)	0.1661(5)	O(232)	0.1786(18)	0.8478(12)	0.8884(7)
C(133)	0.8354(13)	0.6239(9)	0.3006(6)	C(233)	0.2489(14)	0.8619(12)	1.0545(8)
O(133)	0.8607(18)	0.7184(13)	0.3151(8)	O(233)	0.3485(12)	0.8451(10)	1.0842(7)
C(134)	0.9380(22)	0.4546(20)	0.3455(15)	C(234)	-0.0926(19)	0.8894(13)	0.9696(8)
O(134)	1.0310(17)	0.4337(17)	0.3954(8)	O(234)	-0.2179(13)	0.8837(8)	0.9405(6)
C(141)	0.4837(18)	0.2464(15)	0.3579(8)	C(241)	-0.0739(13)	1.1201(9)	0.9751(6)
O(141)	0.4892(14)	0.1551(8)	0.3443(7)	O(241)	-0.1811(9)	1.1411(8)	0.9450(5)
C(142)	0.3204(14)	0.4094(12)	0.3181(6)	C(242)	0.1009(21)	1.2512(13)	1.0374(9)
O(142)	0.2236(12)	0.4121(10)	0.2801(6)	O(242)	0.1012(20)	1.3403(14)	1.0554(10)
C(143)	0.3863(16)	0.3939(12)	0.4524(6)	C(243)	0.2537(15)	1.1025(11)	1.0705(6)
O(143)	0.3249(13)	0.3879(12)	0.4959(6)	O(243)	0.3551(13)	1.0994(13)	1.1128(7)
C(144)	0.6418(22)	0.3741(17)	0.4294(8)	C(244)	0.1949(22)	1.1172(17)	0.9379(13)
O(144)	0.7558(19)	0.3642(11)	0.4503(7)	O(244)	0.2353(23)	1.1179(18)	0.8957(8)

TABELLE 2

WICHTIGSTE ATOMABSTÄNDE UND WINKEL VON II

Molekül 1		Molekül 2	
Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
Ge(1)–Fe(11)	240.9(2)	Ge(2)–Fe(21)	242.0(2)
Ge(1)–Fe(12)	237.8(2)	Ge(2)–Fe(22)	241.1(2)
Ge(1)–Fe(13)	241.1(2)	Ge(2)–Fe(23)	241.3(2)
Ge(1)–Fe(14)	243.8(2)	Ge(2)–Fe(24)	237.4(2)
Fe(11)–Fe(14)	282.9(3)	Fe(21)–Fe(22)	283.7(3)
Fe(12)–Fe(13)	281.0(3)	Fe(23)–Fe(24)	281.6(2)
Fe(11)–Fe(13)	438.0(8)	Fe(21)–Fe(24)	435.3(8)
Fe(12)–Fe(14)	440.2(8)	Fe(22)–Fe(23)	438.8(8)
Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
Fe(11)–Ge(1)–Fe(14)	71.4(1)	Fe(21)–Ge(2)–Fe(22)	71.9(1)
Fe(13)–Ge(1)–Fe(12)	71.9(1)	Fe(23)–Ge(2)–Fe(24)	72.1(1)
Fe(11)–Ge(1)–Fe(13)	130.6(1)	Fe(21)–Ge(2)–Fe(23)	130.7(1)
Fe(11)–Ge(1)–Fe(12)	133.0(1)	Fe(21)–Ge(2)–Fe(24)	130.4(1)
Fe(13)–Ge(1)–Fe(14)	128.5(1)	Fe(22)–Ge(2)–Fe(23)	130.9(1)
Fe(12)–Ge(1)–Fe(14)	132.1(1)	Fe(22)–Ge(2)–Fe(24)	131.6(1)
Ge(1)–Fe(11)–Fe(14)	54.8(1)	Ge(2)–Fe(21)–Fe(22)	53.9(1)
Ge(1)–Fe(12)–Fe(13)	54.6(1)	Ge(2)–Fe(22)–Fe(21)	54.2(1)
Ge(1)–Fe(13)–Fe(12)	53.5(1)	Ge(2)–Fe(23)–Fe(24)	53.3(1)
Ge(1)–Fe(14)–Fe(11)	53.8(1)	Ge(2)–Fe(24)–Fe(23)	54.6(1)

Winkel der "äquatorialen" CO-Gruppen variieren geringfügig bei den verschiedenen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen. Die kürzeren beobachteten Fe–Fe-Abstände (283 und 282 pm) entsprechen dem für eine Einfachbindung zu erwartenden Wert; der Vergleichswert in $\text{Sn}[\text{Fe}(\text{CO})_4]_4$ beträgt 287 pm.

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

Die Strukturbestimmung erfolgte, wie oben beschrieben, mit einem aus Hexan-Lösung erhaltenen Kristall ($0.1 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$), 4413 Reflexe bis $\theta = 26^\circ$.

Kristalldaten: $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_{14}\text{GeFe}_3\text{Mn}$, monokline Raumgruppe $P2_1/n$, a 940.0(2), b 1705.9(5), c 1597.2(4) pm, β 93.37(2)°, V 2.5500 $\times 10^9 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{rönt}}$ 2.00 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 35.0 cm^{-1} . Abschliessender R -Wert 0.0585 (ungew.) bzw. 0.0625 (gew.).

Strukturbeschreibung

Die Tab. 3 und 4 enthalten die Atomkoordinaten sowie ausgewählte Atomabstände und Winkel, die Struktur ist in Fig. 2 dargestellt.

Wie bereits erwähnt, sind die Verbindungen II und III strukturell sehr ähnlich. Insbesondere sind die Winkel am zentralen Ge-Atom vergleichbar, desgleichen die Ge–Fe und die Fe–Fe-Abstände. Der Ge–Mn-Abstand in III beträgt 243 pm und entspricht einer Einfachbindung. Vergleichswerte werden in Lit. [3] diskutiert.

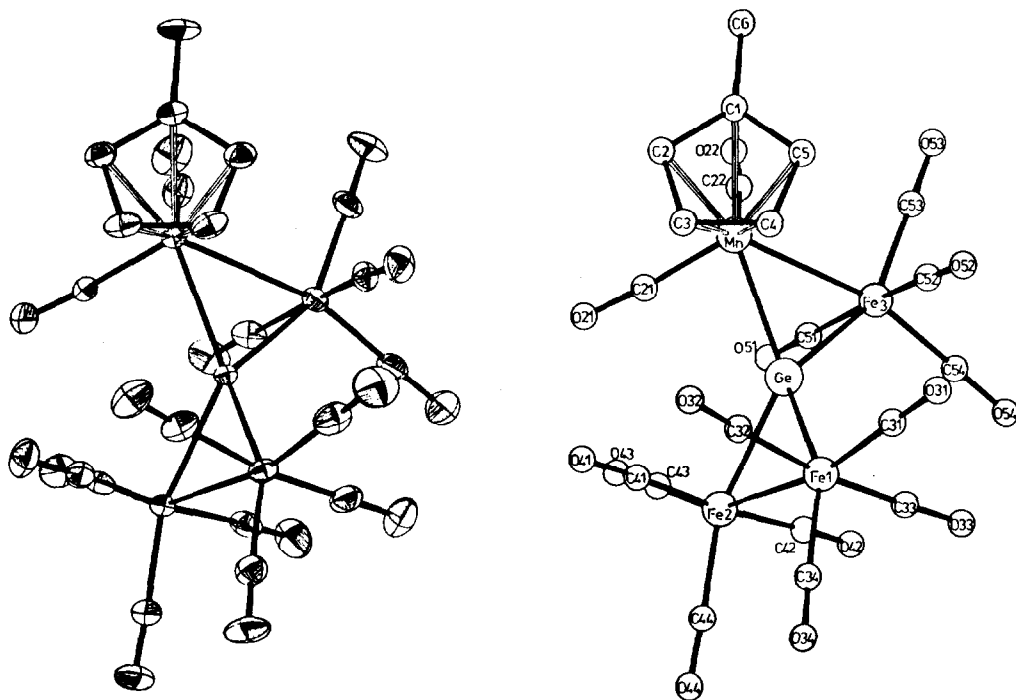


Fig. 2. Struktur von $\text{Ge}(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]_3(\text{Mn}-\text{Fe}, \text{Fe}-\text{Fe})$ (III).

Spektroskopische Untersuchungen von II und III

IR-Spektren

Die Lagen der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden von II wurden bereits früher von Cotton et al. [5] (2074, 2048, 2031 und 2012 cm^{-1} in Cyclohexan) erwähnt, ohne allerdings die Darstellung der Verbindung zu beschreiben. Auch wir fanden im Lösungsspektrum (CH_2Cl_2) vier Banden (2076, 2050, 2033 und 2011 cm^{-1}), in Übereinstimmung mit der auch röntgenographisch ermittelten C_s -Symmetrie der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente. Infolge ihrer unterschiedlichen Lage-Symmetrien im Kristall erhöht sich im Festkörper-IR-Spektrum die Anzahl der $\nu(\text{CO})$ -Banden auf elf, davon drei Schultern (Bereich $2110\text{--}1969\text{ cm}^{-1}$).

In der Verbindung III sind die drei $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppen unterschiedlich gebunden, daher zeigt das Lösungsspektrum hierfür sieben $\nu(\text{CO})$ -Banden, davon zwei Schultern ($2093, 2068, 2039, 2019\text{sh}, 2011, 1994, 1968\text{sh}\text{ cm}^{-1}$). Zusätzlich treten die beiden erwarteten $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der $\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Gruppe bei 1943 und 1916 cm^{-1} auf. Sie sind auch im Festkörperspektrum bei 1933 und 1896 cm^{-1} deutlich erkennbar, wogegen für die an Fe gebundenen CO-Gruppen etwa neun Absorptionen im Bereich $2090\text{--}1964\text{ cm}^{-1}$ gefunden werden.

Massenspektren

Varian MAT CH 7, Anregungsenergie 72 eV , Quelltemperatur 50°C .

Beide Verbindungen zeigen in ihren Massenspektren sowohl die Molekülpeaks ($m/e = 744$ bzw. 766) und nahezu lückenlos die durch schrittweise CO-Abspaltung

TABELLE 3
 ATOMKOORDINATEN MIT STANDARDABWEICHUNGEN VON III

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Ge	0.7472(1)	0.1360(1)	0.2678(1)	C(44)	0.6827(10)	0.0504(5)	0.5033(5)
Min	0.7951(1)	0.0921(1)	0.1284(1)	O(44)	0.6450(8)	0.0368(4)	0.5656(4)
Fe(1)	0.5330(1)	0.1680(1)	0.3345(1)	C(51)	1.0454(8)	0.1599(6)	0.2726(5)
Fe(2)	0.7533(1)	0.0701(1)	0.4020(1)	O(51)	1.1255(7)	0.1205(5)	0.3073(4)
Fe(3)	0.9177(1)	0.2249(1)	0.2182(1)	C(52)	0.7617(9)	0.2750(5)	0.1725(5)
C(21)	0.8397(10)	0.0051(5)	0.1855(5)	O(52)	0.6639(7)	0.3088(4)	0.1457(4)
O(21)	0.8678(9)	-0.0543(5)	0.2168(4)	C(53)	1.0330(10)	0.2607(5)	0.1402(5)
C(22)	0.9812(10)	0.0980(5)	0.1095(6)	O(53)	1.1061(8)	0.2824(5)	0.0933(4)
O(22)	1.0960(7)	0.0937(5)	0.0905(5)	C(54)	0.9495(10)	0.2979(5)	0.2971(5)
C(31)	0.6353(10)	0.2473(6)	0.3851(5)	O(54)	0.9751(9)	0.3448(4)	0.3472(4)
O(31)	0.6911(8)	0.2998(4)	0.4150(5)	C(1)	0.7481(6)	0.0963(3)	-0.0083(3)
C(32)	0.4469(9)	0.0904(6)	0.2712(6)	C(2)	0.6991(6)	0.0251(3)	0.0250(3)
O(32)	0.3850(7)	0.0455(5)	0.2308(5)	C(3)	0.5970(6)	0.0440(3)	0.0820(3)
C(33)	0.4367(11)	0.2374(6)	0.2687(6)	C(4)	0.5830(6)	0.1268(3)	0.0840(3)
O(33)	0.3714(10)	0.2809(6)	0.2273(5)	C(5)	0.6763(6)	0.1592(3)	0.0281(3)
C(34)	0.4237(10)	0.1532(5)	0.4224(6)	C(6)	0.8501(13)	0.1056(7)	-0.0771(6)
O(34)	0.3521(8)	0.1468(5)	0.4743(4)	H(2)	0.8262(6)	0.1017(3)	-0.0534(3)
C(41)	0.6516(9)	-0.0081(5)	0.3498(5)	H(3)	0.7334(6)	-0.0331(3)	0.0097(3)
O(41)	0.5924(7)	-0.0604(4)	0.3198(5)	H(4)	0.5401(6)	0.0026(3)	0.1177(3)
C(42)	0.8643(9)	0.1502(5)	0.4437(5)	H(5)	0.5135(6)	0.1595(3)	0.1213(3)
O(42)	0.9415(9)	0.1952(4)	0.4723(5)	H(61)	0.9039(13)	0.0521(7)	-0.0918(6)
C(43)	0.9081(9)	0.0110(5)	0.4001(5)	H(62)	0.9283(13)	0.1507(7)	-0.0607(6)
O(43)	1.0060(7)	-0.0282(4)	0.4011(4)	H(63)	0.7804(13)	0.1240(7)	-0.1311(6)

TABELLE 4

WICHTIGSTE ATOMABSTÄNDE UND WINKEL VON III

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
Ge-Mn	243.1(1)	Fe(3)-Mn	286.5(1)
Ge-Fe(1)	239.4(1)	Fe(2)-Fe(1)	279.6(1)
Ge-Fe(2)	241.6(1)	Fe(2)-Mn	444.0(3)
Ge-Fe(3)	242.7(1)	Fe(1)-Fe(3)	432.7(3)
Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
Fe(1)-Ge-Mn	72.9	Fe(3)-Mn-Ge	53.0
Fe(2)-Ge-Fe(3)	70.5	Mn-Fe(3)-Ge	54.2
Fe(1)-Ge-Fe(2)	128.8	Fe(1)-Fe(2)-Ge	54.9
Fe(1)-Ge-Fe(3)	127.7	Fe(2)-Fe(1)-Ge	54.6
Fe(2)-Ge-Mn	132.7		
Fe(3)-Ge-Mn	134.7		

entstandenen Fragmente, insbesondere $\text{GeFe}_4(\text{CO})_8^+$ (576), GeFe_4^+ (296) und GeFe_3^+ (240) für die Verbindung II, sowie $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{GeFe}_3\text{Mn}^+$ (374) und $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{GeFe}_3$ (319) für die Verbindung III.

Experimenteller Teil

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

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

Zur Suspension von 1.8 g (5 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 100 ml Ether tropft man unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 0.88 g (2 mmol) $\text{Ge}\{(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{-Mn}(\text{CO})_2\}_2$ (Ia) [3] in 50 ml Ether. Nach Beendigung der Gasentwicklung (ca. 3 h) wird von wenig Rückstand abfiltriert, das Filtrat i.Vak. bis auf ca. 2 ml eingengt und an Kieselgel 60 (Merck) (Säule ca. 30×4 cm) chromatographiert. Mit Hexan eluieren nacheinander blassgelbes $(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)\text{Mn}(\text{CO})_3$ (0.55 g, 2.5 mmol), grünes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (Spuren), gelbes II und rotes III. Um eine Zersetzung auf der Säule möglichst zu vermeiden, muss die chromatographische Trennung zügig erfolgen. Daher wurde zur Gewinnung der letzten Fraktion das Elutionsmittel auf Hexan/Ether (7/1) verändert. Die Fraktionen von II und III engt man bei verm. Druck stark ein, überschichtet mit wenig Hexan und kühlt zur Kristallisation auf ca. -15°C . Ausbeute an II 25 bis 70 mg (3–8% bezogen auf Ia), an III 125 bis 185 mg (14–21%).

Tetrakis(tetracarbonylisen)germanium (2Fe-Fe) (II) bildet orange Prismen, die in CH_2Cl_2 und Ether gut, in Hexan weniger löslich sind. Smp. ca. 224°C (Zers.) Gef.: C, 25.7; Fe, 29.2; $\text{C}_{16}\text{O}_{16}\text{Fe}_4\text{Ge}$ (744.2) ber.: C, 25.83; Fe, 30.02%.

[Dicarbonyl(η^5 -methylcyclopentadienyl)mangan-tris(tetracarbonylisen)]germanium (Mn-Fe, Fe-Fe) (III) bildet dunkelrote Prismen mit ähnlichem Löslichkeitsverhalten wie II. Smp. ca. 131°C (Zers.) Gef.: C, 31.3; H, 1.0; Mn, 7.0; Fe, 21.9; $\text{C}_{20}\text{H}_7\text{O}_{14}\text{MnFe}_3\text{Ge}$ (766.3) ber.: C, 31.35; H, 0.92; Mn, 7.17; Fe, 21.86%.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachhilfen.

Literatur

- 1 F. Gloecking und S.R. Stobart in H.J. Emeléus (Ed.), *Inorganic Chemistry, Series One Vol. 6, Part 2* (1972) 63.
- 2 B.J. Aylett, *Organomet. Compounds 4. Ed., Vol. 1, Part 2* (1979) 131.
- 3 W. Gäde und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 451.
- 4 N.M. Kostić und R.F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- 5 J.D. Cotton, S.A.R. Knox, I. Paul und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., A* (1967) 264.
- 6 P.F. Lindley und P. Woodward, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 382.