

Zur Reaktivität von Komplexen $[L_n M=X=ML_n]$ ($X = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$; $L_n M = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$) mit Chelatliganden: Synthese und Charakterisierung der Derivate $[\{L_n M\}_2 X\text{Dipy}]$

Frank Ettel, Gottfried Huttner ^{*} und Wolfgang Imhof

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. April 1990)

Abstract

The compounds $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{X}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ ($X = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), obtained from $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$ (1) and GeCl_4 , SnCl_2 or PbCl_2 , respectively, react with dipyridine to yield the chelate derivatives $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2 X\text{dipy}]$ ($X = \text{Ge}$: 3; Sn : 5; Pb : 7).

The structures of the compounds 3 and 5 are similar to the one reported for 7 [1]. The species 3, 5, and 7, which contain the main-group elements in a formal oxidation state of zero have an idealized tetrahedral (C_{2v}) coordination around the main-group bridging atom X, which tends to deviate towards a pseudo trigonal-bipyramidal coordination for 7 ($X = \text{Pb}$). This observation together with other relevant structural (bondlengths $X-\text{Mn}/X-\text{N}$: $X = \text{Ge}$: 234/213pm; $X = \text{Sn}$: 247/233pm; $X = \text{Pb}$: 253/256pm) and spectroscopical data indicates a rather weak interaction between the parent cumulene and the chelate ligand.

Zusammenfassung

Die Verbindungen $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{X}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ ($X = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$), die aus $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$ (1) und GeCl_4 , SnCl_2 beziehungsweise PbCl_2 zugänglich sind, reagieren mit Dipyridin zu den Chelatderivaten $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2 X\text{dipy}]$ ($X = \text{Ge}$: 3; Sn : 5; Pb : 7).

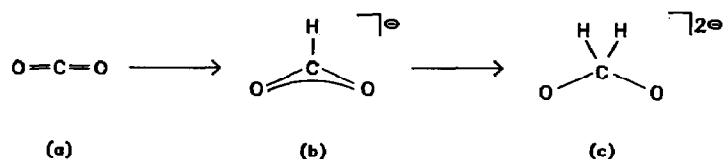
Die Strukturen der Komplexe 3 und 5 sind mit der Struktur von 7 vergleichbar [1]. Die Verbindungen 3, 5 und 7, welche die Hauptgruppenelemente in der formalen Oxidationsstufe 0 enthalten, zeigen idealisiert tetraedrische (C_{2v}) Koordination am Hauptgruppenbrückenelement X, die für 7 ($X = \text{Pb}$) in Richtung pseudo trigonal-bipyramidale Koordination abweicht. Diese Beobachtung belegt zusammen mit anderen relevanten Strukturparametern (Bindungslängen $X-\text{Mn}/X-\text{N}$: $X = \text{Ge}$: 234/213pm; $X = \text{Sn}$: 247/233pm; $X = \text{Pb}$: 253/256pm) und

spektroskopischen Daten eine relativ schwache Wechselwirkung zwischen der Cumulencumulenstammverbindung und dem Chelatliganden.

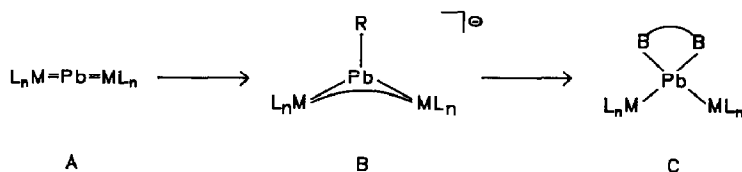
Linear koordinierte Dimetallaheterocumulene $[L(CO)_2Mn=X=Mn(CO)_2L]$ ($L = \eta^5\text{-Cp}$ oder dessen ringsubstituierte Derivate, $X = \text{Ge, Sn, Pb}$) sind vor einiger Zeit von Weiss et al. [2] beziehungsweise Herrmann et al. [3] beschrieben worden. Kationische Analoga mit Elementen aus der 5. Hauptgruppe in der Brückenposition $[L(CO)_2Mn=Y=Mn(CO)_2L]^+$ ($Y = \text{P, As}$) sind vor kurzem ebenfalls zugänglich geworden [4].

Daß diese Cumulene mit Nucleophilen zu trigonal-planar koordinierten Verbindungen von "Iniden"-Typ [5] reagieren, ist für Elemente der 4. Hauptgruppe durch die Charakterisierung von $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Pb}(\text{S-R})]^-$ nachgewiesen [1]; für Brückenelemente der 5. Hauptgruppe entspricht diese Reaktivität [6] der leicht erfolgenden Umkehrung der Synthesereaktion, bei der aus "Iniden"-Komplexen durch Abspaltung einer anionischen Abgangsgruppe die Cumulenumionen gebildet werden [4].

"Iniden"-Komplexe mit Brückenelementen aus der 5. Hauptgruppe addieren am Hauptgruppenzentrum Lewisbasen (**B**) unter Bildung stabiler Addukte mit idealisiert tetraedrisch koordinierten Hauptgruppenelementen [5]. Die Reaktionsfolge Cumulen \rightarrow "Iniden" \rightarrow Addukt entspricht in weiterem Sinn vollkommen derjenigen einer stufenweisen Hydridanlagerung Kohlendioxid $\text{a} \rightarrow$ Formiat $\text{b} \rightarrow$ Formaldehyd c ,

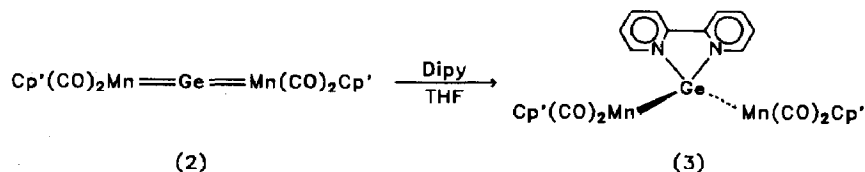


wobei das Formaldehydderivat **c** hier nur in Form der Acetale stabil ist.



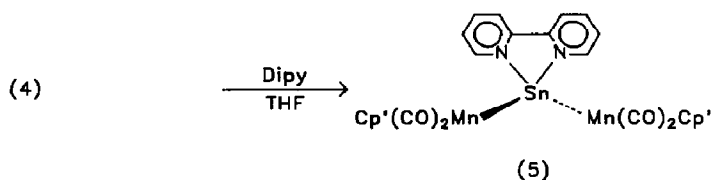
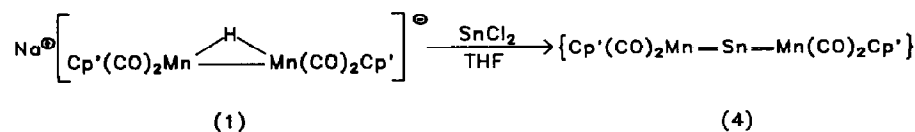
Wir hatten zeigen können, daß mit Blei als Brückenelement die Reihe der Verbindungsformen A bis C vollständig realisiert werden kann [1]. Wir zeigen hier, daß die Umwandlung von Cumulencumulenkomplexen A in die Chelatkomplexe C ein allgemeines Reaktionsmuster für die Umsetzung der Dimetallacumulene $[L(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{X}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{L}]$ ($X = \text{Ge, Sn, Pb}$) mit neutralen Chelatliganden ist.

Der gelborange Dimanganagermacumulencumulenkomplex **2** setzt sich in einer augenblicklichen Reaktion mit 2,2'-Dipyridin zum grünbraunen Chelatkomplex **3** um.



Das IR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt, daß die Reaktion von **2** zu **3** quantitativ verläuft. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Edukts (vgl. Tab. 1) sind vollständig verschwunden; stattdessen beobachtet man ausschließlich die $\nu(\text{CO})$ -Banden von reinem **3** (Tab. 1). In kristalliner Form wird **3** durch Übersichten seiner THF-Lösung mit n-Pentan oder Et₂O erhalten.

Die zu **2** analoge Sn-Verbindung **4** ist bisher nicht beschrieben worden, bekannt ist dagegen das entsprechende Cp^{*}-Derivat [3]. Lösungen, die **4** enthalten, können durch Umsetzung von Na[{Cp'(CO)₂Mn}]₂H [7] mit SnCl₂ in THF bei -30 °C erhalten werden.



Durch Einengen solcher Lösungen und Übersichten mit n-Pentan können Kristalle gewonnen werden; das FD-Massenspektrum dieser Kristalle zeigt ausschließlich den Molpeak für (4)⁺. Die Empfindlichkeit der Substanz erlaubte bisher keine vollständige Charakterisierung. Mit 2,2'-Dipyridin läßt sie sich jedoch in das stabile Derivat **5** umwandeln. Das IR-Spektrum von **5** (Tab. 1) entspricht nach Erscheinungsbild und Bandenlage dem der homologen Germaniumverbindung **3**.

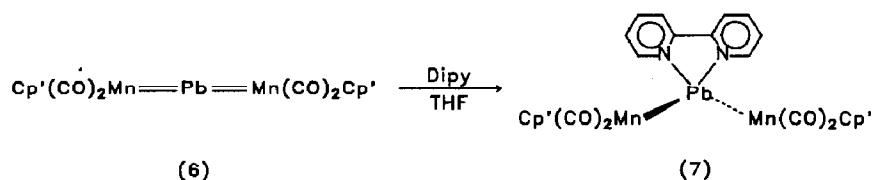


Tabelle 1

Vergleichende Übersicht: IR-Daten von Verbindungen des Typs A [{MnCp'(CO)₂ }₂X] (X = Ge, Pb) und C [{MnCp'(CO)₂ }₂XDipy] (X = Ge, Sn, Pb)

X	Typ	Vbdg.	IR ($\nu(\text{CO})$)	THF (cm^{-1})			
Ge	A	2	1962m	1926vs	1895s		
Ge	C	3			1895s	1879vs	1826vs
Sn	C	5			1898s	1879vs	1833s
Pb	A	6		1926m	1900vs		1860s
Pb	C	7		1925w	1899s	1887vs	1860m 1846s

Die Umsetzung von **6** zum Chelatkomplex **7** war bereits beschrieben worden [1]. Das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von **7** zeigt im Vergleich zu den IR-Spektren der Verbindungen **3** und **5** zwei zusätzliche Banden (vgl. Tab. 1). Der Vergleich mit dem $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsspektrum des Eduktkomplexes **6** (Tab. 1) legt nahe, daß zwei zusätzlich auftretenden Banden dem Edukt **6** zuzuschreiben sind. In Lösung scheint also **7** im Gleichgewicht mit **6** und Dipyridin vorzuliegen. Die Einstellung des Gleichgewichts, $6 + \text{Dipy} \rightleftharpoons 7$, muß rasch sein, da im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** für den Dipyridinliganden und die Methylcyclopentadienyl-Einheiten jeweils scharfe Signale beobachtet werden. Die Lage der Signale der ringständigen Protonen des Cp'-Restes ist in den Verbindungen **3** und **7** gegenüber der Lage der entsprechenden Signale der Ausgangsverbindungen **2** und **6** zu höherem Feld verschoben (Tab. 2).

Für das Verbindungspaar **4**, **5** kann diese Aussage im Augenblick noch nicht verifiziert werden, da noch kein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz **4** vorliegt. Die chemische Verschiebung der Signale des Ringliganden in **5** entspricht dabei jedoch sehr gut derjenigen, die als chemische Verschiebung der Protonengruppen für **3** und **7** beobachtet wurde (Tab. 2).

Mit der beobachteten Verschiebung der Signale des Ringliganden deckt sich die Beobachtung, daß die $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden der Chelatkomplexe **3** und **7** um etwa 40 cm^{-1} gegenüber denen der Ausgangsverbindungen **2** und **6** langwellig verschoben erscheinen. Beide Befunde deuten an, daß durch die Komplexbildung der Hauptgruppenelemente mit dem Chelatliganden negative Ladung auf die Mn-Atome übertragen wird.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der 2,2'-Dipyridinliganden in **3**, **5** und **7**, finden sich gegenüber denen in freiem 2,2'-Dipyridin jeweils tieffeldverschoben (Tab. 2). Die Beobachtung deckt sich mit den Erfahrungen, die an vielen anderen Dipyridin-komplexen gewonnen wurden, daß die Koordination des Dipyridinliganden an ein Metall zu einer Tieffeldverschiebung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Liganden führt [8]. Die beobachtete Verschiebung ist am größten beim Germaniumkomplex **3**, etwas kleiner beim Zinnderivat **5** und am kleinsten beim Bleikomplex **7**. Dies und die Beobachtung, daß die Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden für **3** sehr viel stärker ist als im Bleihomologen **7** (Tab. 1) deutet darauf hin, daß die Wechselwirkung zwischen Cumulen und Chelatligand in der Reihenfolge **3**, **5**, **7**, abnimmt, d.h. für Germanium als Zentralatom am stärksten und für Blei in der Brückenposition am schwächsten ist.

Tabelle 2

Vergleichende Übersicht der $^1\text{H-NMR}$ Daten von Verbindungen des Typs A $[\{\text{MnCp}'(\text{CO})_2\}_2\text{X}]$ (X = Ge, Pb), C $[\{\text{MnCp}'(\text{CO})_2\}_2\text{XDipy}]$ (X = Ge, Sn, Pb) sowie 2,2'-Dipyridin in Aceton- d_6 bei 298 K

X	Typ	Vbdg.	CH ₃ (S;6H)	C ₅ H ₄		Dipyridin-Ligand			
				(M,4H)	(M,4H)	(M,H _β)	(M,H _γ)	(M,H _δ)	(M,H _α)
Ge	A	2	1.91	4.59	4.65				
Ge	C	3	1.77	4.22	4.30	7.90	8.38	8.85	9.00
Sn	C	5	1.77	4.28	4.38	7.85	8.36	8.79	8.91
Pb	A	6	1.76	4.47	4.71				
Pb	C	7	1.77	4.22	4.30	7.64	8.19	8.51	8.88
2,2'-Dipy. frei						7.38	7.89	8.49	8.66

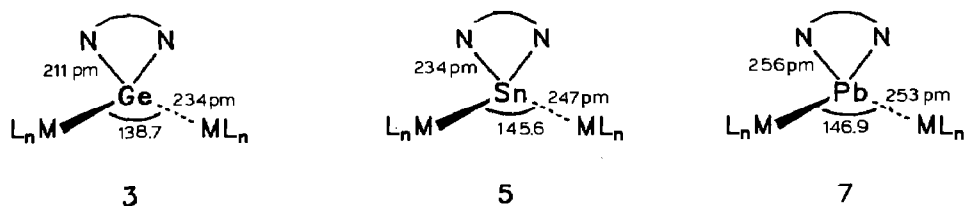


Fig. 1. Strukturmodelle der Verbindungen 3, 5 [9*] und 7 [1].

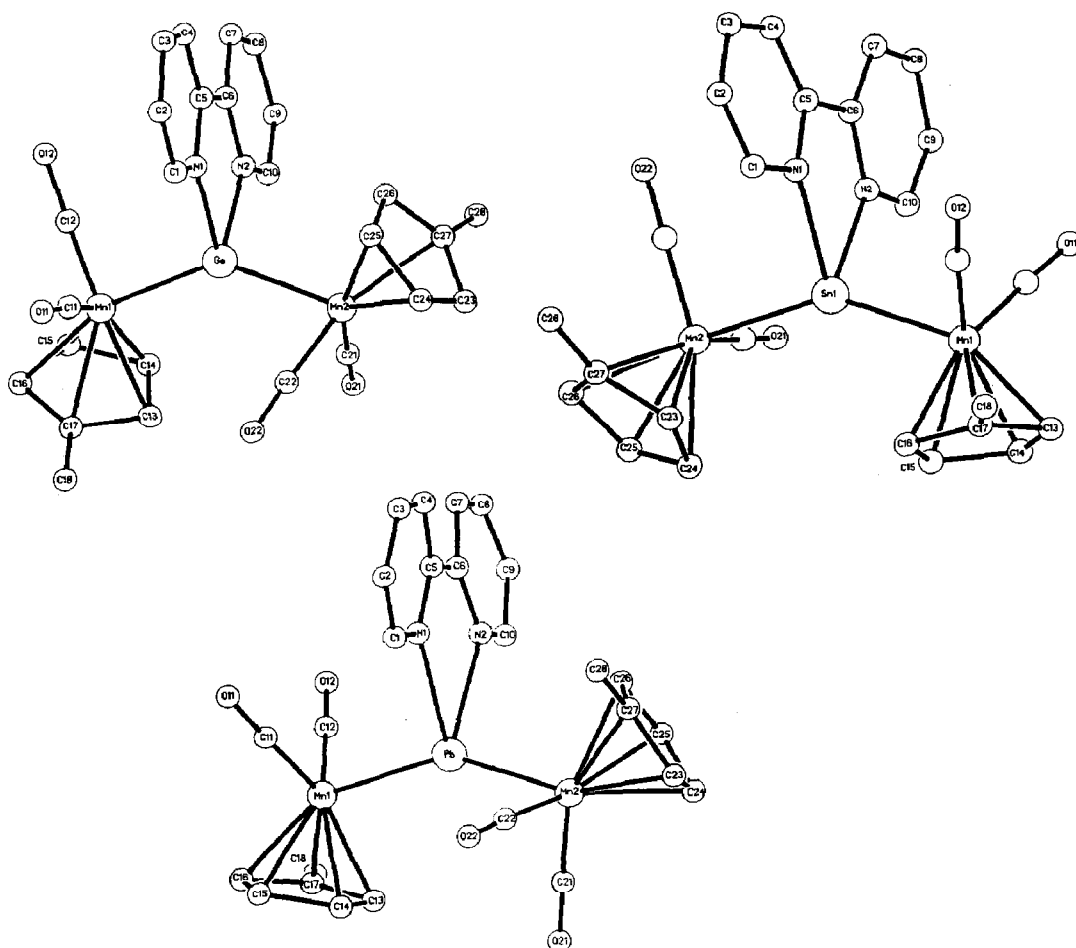


Fig. 2. Strukturschemata der Komplexe C $\{[MnCp'(CO)_2]_2XDipy\}$ (X = Ge, Sn, Pb).

Ein Vergleich der Festkörperstrukturen von 3, 5 und 7, entspricht dieser Deutung (Fig. 1 und 2).

Die Struktur der Verbindung 7 war bereits früher beschrieben worden [1]. Für die Verbindungen 3 und 5 wurden die Strukturanalysen im Zusammenhang mit dieser Arbeit durchgeführt [9*]. In den Verbindungen 3,5,7, sind die zentralen Elemente

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

aus der 4. Hauptgruppe jeweils mit zwei Manganzentren und mit den zwei N-Atomen des Dipyridin-Liganden verknüpft. Ein Vergleich der Strukturen von **3**, **5** und **7** (Fig. 1 und 2) zeigt, daß die Rotation der $\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$ -Fragmente um die jeweilige Mn–X-Bindungsachse und ebenso die relative Rotationsstellung dieser Fragmente zueinander und zum Molekülgerüst in den drei Komplexen verschieden ist (Tab. 3). Die beobachtete Abweichung der koordinierenden N-Zentren von der Ebene Mn1,X,Mn2 (X = Ge, Sn, Pb) (Tab. 3) belegt für **3** und **5** die angenäherte C_{2v} -Symmetrie des Strukturfragmentes $(\text{Mn})_2\text{X}(\text{N})_2$.

6, für das die Koordinationsgeometrie am Blei in grober Näherung ebenfalls als tetraedrisch beschrieben wurde [1], weicht in der Reihe **3,5,7** am stärksten von dieser idealisierten Geometrie ab (Tab. 3). Die Abweichung liegt in Richtung auf eine pseudo-trigonal-bipyramidale Koordination des Bleis. Diese Koordination wurde für die zu **7** isoelektronische Bismutverbindung $[(\text{Hydroxiichinolato})\text{Bi}\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'\}_2]$ vor kurzem beschrieben [10]; in ihr liegt die Bi–O-Bindung in der Koordinationsebene Mn, Bi, Mn. Für den zu **7** ebenfalls isoelektronischen Komplex $[\{\text{MnCp}'(\text{CO})_2\}_2\text{BiDipy}]^+$ wurde dagegen eine wesentlich näher an C_{2v} -Symmetrie liegende Koordinationsgeometrie festgestellt [11].

Die in Tab. 3 angegebenen Torsionswinkel belegen, daß die Pyridyleinheiten der Dipyridinliganden in den Verbindungen **3**, **5**, und **7** nicht in einer Ebene liegen, sie sind an den verknüpfenden C–C-Bindungen um Beträge von 3.5 bis 14.5° tordiert.

Die Mn–X Bindungslängen in den Verbindungen **3** und **7** sind jeweils länger als formale X–Mn Doppelbindungen, wie sie für die Cumulene **2** und **6** bestimmt wurden [2,3]. Auch die Sn–Mn Bindung in **5** scheint aufgeweitet, wenn man als Maß für eine Sn–Mn Doppelbindung die Länge der exocyclischen Mn–Sn Bindung in $[\{\text{MnCp}'(\text{CO})_2\}_3\text{Sn}]$ Typ **D** (Fig. 3) nimmt [3] (Tab. 4).

Tabelle 3

Vergleichende Aufstellung der wichtigsten Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel (°) in Verbindungen des Typs C $[\{\text{MnCp}'(\text{CO})_2\}_2\text{XDipy}]$ (X = Ge, Sn, Pb), (Z1A, Z1B Mittelpunkte der Cp-Ringe)

Bindung/Winkel	X = Ge (3)	X = Sn (5)	X = Pb (7)
X–Mn1	233.6(4)	247.2(2)	252.1(3)
X–Mn2	233.7(3)	247.7(2)	253.4(2)
X–N1	211.8(9)	233.7(6)	256.4(9)
X–N2	211.1(9)	233.2(5)	255.0(1)
Mn1–X–Mn2	138.7(1)	145.6(1)	146.9(1)
N1–X–N2	75.0(3)	69.1(2)	63.2(3)
<i>Torsionswinkel</i>			
Z1B–Mn2–Mn1–Z1A	163.2	28.6	147.0
Mn2–X–Mn1–Z1A	–41.5	38.6	–16.3
Mn1–X–Mn2–Z1B	–167.5	–5.2	166.0
N1–C5–C6–N2	–3.5	11.2	–14.5
<i>Mn, X, Mn-Ebene</i>			
Abstand N1	126	123	177
Abstand N2	–131	–141	–84
<i>N1, X, N2-Ebene</i>			
Abstand Mn1	218	–239	–241
Abstand Mn2	–218	233	241

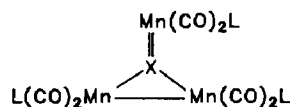


Fig. 3. Verbindungstyp D. (X = Ge, L = Cp' [2]; Sn, L = Cp' [3]; Pb, L = Cp [3]).

Tabelle 4

Bindungslängen (pm) X–Mn in Verbindungen des Typs A [(MnL(CO)₂)₂X] (X = Ge, L = Cp' [2]; X = Pb, L = Cp [3]) und D [(MnL(CO)₂)₃X] (X = Ge, Sn L = Cp' [2,3]; X = Pb, L = Cp [3])

Bindung	Typ	X = Ge	X = Sn	X = Pb
X=Mn	A	220	–	246
X=Mn	D	225	244	249
X–Mn	D	236	255	262

Zugleich sind die beobachteten Mn–X Abstände in 3,5,7 kürzer als die Werte, die für entsprechende Einfachbindungen beobachtet wurden [2,3]. Innerhalb der Reihe 3,5,7 steigt der Betrag dieser Verkürzung an (Tab. 4, Fig. 2).

Der Vergleich der X–N Abstände (Tab. 4, Fig. 1 und 2) zeigt, daß für 3 (X=Ge) die Ge–N Abstände deutlich kürzer sind als die Ge–Mn Bindungslängen, wenngleich auch hier der Unterschied (22 pm), zwischen diesen beiden Bindungsabständen kleiner ist, als der Unterschied der Kovalenzradien von N und Mn erwarten ließe. Für 5 (X=Sn) sind die Sn–N Bindungen nur mehr 14 pm kürzer als die Sn–Mn Abstände; für 7 (X = Pb) findet man Pb–N Abstände von 256 pm, die bereits um 3 pm länger sind als die Pb–Mn Bindungen (Tab. 3, Fig. 1 und 2).

Auf der Basis dieses Abstandsvergleichs scheint der Dipyridinligand in der Reihe der Verbindungen 3,5,7 mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralelements relativ zur Bindung des Hauptgruppenelements an die Metalle zunehmend schwächer gebunden. Der abnehmenden Dipy-X-Wechselwirkung in der Reihe 3,5,7 geht eine Aufweitung der Mn–X–Mn-Bindungswinkel in der gleichen Reihenfolge parallel. Für die Bleiverbindung 7 beträgt die Abwinkelung des Mn–X–Mn-Fragments gegenüber der im Cumulen 6 gefundenen linearen Anordnung etwa 33°.

Insgesamt lassen sich diese Daten in der Aussage zusammenfassen, daß mit steigender Ordnungszahl des Hauptgruppenelements die Festigkeit der X–N-Bindung stärker abnimmt als die Stärke der X–Metallbindung; weiter ergibt sich, daß die Mn–X–Mn-Einheit umso weniger abgewinkelt ist, je schwächer die X-Ligand Wechselwirkung ist.

Die präparativen Befunde (s.o.) nach denen 7 in Lösung partiell in Dipyridin und 6 zerfällt, während 3 und 5 nicht erkennbar dissoziieren, decken sich mit dieser aus den Strukturanalysen von 3, 5 und 7 abgeleiteten Aussage.

Experimenteller Teil

Arbeitstechnik und verwendete Geräte

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenk-Arbeitstechnik unter Verwendung von frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln in gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt (N₂, Ar; H₂O-Entfernung durch Molekularsieb 3 Å der Firma Merk, O₂-Entfernung durch einen CuO Katalysator BTS der Firma BASF).

Als Trockenmittel für die Lösungsmittel wurden benutzt: n-Pentan: CaH_2 ; Et_2O , THF: Na. Die verwendeten Säulenmaterialien (Kieselgel silanisiert 0.063–0.2 mm, Fa. Merk; Kieselgur, gereinigt, gegläht, Erg.B.6., Fa. Riedel de Haen AG) wurden am Hochvakuum bei ca. 10^{-2} mbar jeweils 3 Tage bei 20°C entgast und unter N_2 aufbewahrt.

IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ Streckschwingungsbereich: Perkin Elmer 983 G. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard intern durch Lösungsmittel; Verschiebung relativ zu TMS: Aceton- $d_6 = 2.04$ ppm). Massenspektren: Finnigan MAT 8200. Elementaranalysen: C, H, N - Analysator der Firma Heraeus.

Darstellung von $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{GeDipy}]$ (3)

230 mg (0.5 mmol) **2** werden in 25 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 80 mg (0.5 mmol) Dipyridin verfärbt sich die rotgelbe Lösung innerhalb weniger Sekunden nach schmutzig grün und im IR-Spektrum erscheinen die Banden des Produktes. Zur Abtrennung fester Bestandteile und von $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ wird das Rohprodukt auf silanisiertes Kieselgel aufgezogen und auf eine mit Kieselgur belegte Fritte ($l = 10$ cm, $\phi: 2.5$ cm) aufgebracht, mit 300 ml n-Pentan gewaschen; mit 100 ml THF wird **3** in einer grünen Zone eluiert. Zum Kristallisieren engt man auf 5–10 ml ein. Jeweils 2–3 ml dieser Lösung werden in einem Schlenkrohr von 1 cm Durchmesser mit 6–10 ml n-Pentan überschichtet. **3** fällt während des Diffusionsvorganges, (2–3 d) in Form dunkler analysenreiner Nadeln an. (Ausbeute: 80 mg (28%) bezogen auf eingesetztes **2**). Fp.: 120°C (Zersetzung). Gef.: C, 51.30; H, 3.63; N, 4.64; $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{GeMn}_2\text{N}_2\text{O}_4$ (609 g/mol) ber.: C, 51.28; H, 3.64; N, 4.60%. IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1} THF): 1895s, 1879vs, 1826vs. MS (FD aus THF) m/e : $[\text{M}^+]$: 610; $[\text{M}^+ - \text{Dipy}]$: 454; $[\text{Dipy}^+]$: 156.

Darstellung von $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SnDipy}]$ (5)

0.4 g (1 mmol) $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$ (**1**) werden bei -40°C in 100 ml THF vorgelegt. Zur Erreichung der Temperaturkonstanz wird die schmutzigbraune Lösung 10 min gerührt; danach werden 190 mg (1 mmol) SnCl_2 als Festsubstanz in einer Portion zugegeben (keine deutliche Farbänderung. Man läßt 15 min rühren und gibt auf einmal 140 mg (1 mmol) Dipyridin zu. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht die trübschmutzigbraune Lösung auf silanisiertes Kieselgel auf und chromatographiert über 12 cm Kieselgur ($\phi: 2.5$ cm). Man erhält folgende Zonen:

1	gelb	Pentan	$[\text{MnCp}'(\text{CO})_3]$
2	gelbbraun	Pentan/ Et_2O 1/1	Produkt verunreinigt
3	gelbbraun	THF	$[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SnDipy}]$ (5)

Kristallin wird **5** erhalten, indem man die Produktfraktion auf 10–15 ml einengt, in 3–4 gleiche Teile teilt und jeweils in Schlenkrohren ($\phi = 1$ cm) mit n-Pentan oder Et_2O überschichtet. Beim Ineinanderdiffundieren (3 d, 20°C) wachsen schwarzrote Nadeln. (Ausbeute: 110 mg (20%) bezogen auf eingesetztes **1**). Fp. 120°C (Zersetzung). Gef.: C, 47.01; H, 3.47; N, 4.32; $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}$ (655 g/mol) ber.: C, 47.67; H, 3.39; N, 4.28%. IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1} THF): 1898s, 1879vs, 1835vs. MS (FD aus THF) m/e : $[\text{M}^+]$: 656; $[\text{M}^+ - \text{Dipy}]$: 500; $[\text{Dipy}^+]$: 156.

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. Frau S. Fiedler verdanken wir die FD-Massenspektren. Dem mikroanalytischen Labor des organisch-chemischen Instituts der Universität Heidelberg sind wir für die Elementaranalysen dankbar.

Literaturverzeichnis

- 1 F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1525; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1496.
- 2 W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 451; D. Melzer und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 67.
- 3 J.D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano, W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 340; W.A. Herrmann, H.J. Kneuper, E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1060; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1062; W.A. Herrmann, H.J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 437; W.A. Herrmann, H.J. Kneuper, E. Herdtweck, *ibid.*, 122 (1989) 445.
- 4 A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1586; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1529.
- 5 G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406.
- 6 A. Strube, G. Huttner, unveröffentlicht.
- 7 P. Oltmanns, D. Rheder, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 87. K. Plöbbl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 446.
- 8 W.R. McWhinnie and J.D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Rad. Chem.*, 12 (1969) 135.
- 9 [(MnCp'(CO)₂)₂GeDipy] (**3**): $a = 19.322(4)$, $b = 9.561(2)$, $c = 19.717(4)$ Å, $\beta = 136.89(1)^\circ$, Raumgruppe: $P2_1/c$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0715$, $R_2 = 0.0672$.
[(MnCp'(CO)₂)₂SnDipy] (**5**): $a = 13.728(9)$, $b = 12.532(9)$, $c = 28.990(2)$ Å, Raumgruppe: $Pbca$, $Z = 8$, $R_1 = 0.0361$, $R_2 = 0.0339$.
Messung auf Siemens P3-Diffraktometer, Graphitmonochromator, Mo-K_α-Strahlung. Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten mittels des Programmsystems SHELXTL PLUS (G. Sheldrick, Universität Göttingen).
Weitere Einzelheiten können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GMBH, D-7541 Eggenstein Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer der Autoren CSD 54559 und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 10 S.J. Davies, G. Huttner, S.E. Garner, in Vorbereitung.
- 11 S.J. Davies, G. Huttner, L. Zsolnai, in Vorbereitung.