

*Journal of Organometallic Chemistry*, 409 (1991) 233–241  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21606

## Reaktionen von Triorganylstannyldiazoessigsäureestern mit Brompentacarbonylmangan

Helmut Kandler, Henry William Bosch, Valery Shklover und Heinz Berke \*

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)*

(Eingegangen den 26. November 1990)

### Abstract

Manganese pentacarbonyl bromide reacts with 2 equivalents of alkyl triorganylstannyldiazo acetates **1a–d** to form the tetracarbonyl- $\mu(C,O)(1,2$ -alkoxycarbonyl-2-triorganylstannylethen-1-yl)manganese compounds **2a–d**, presumably via the carbyne intermediate **3**. Complex **2d** was characterized by an X-ray crystal structure analysis.

### Zusammenfassung

Brompentacarbonylmangan reagiert mit 2 Äquivalenten Triorganylstannyldiazoessigsäureestern **1a–d** zu den Tetracarbonyl- $\mu(C,O)(1,2$ -alkoxycarbonyl-2-triorganylstannyl-ethen-1-yl)mangan Verbindungen **2a–d**, vermutlich über das Carbin-Intermediat **3**. Der Komplex **2d** wurde durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

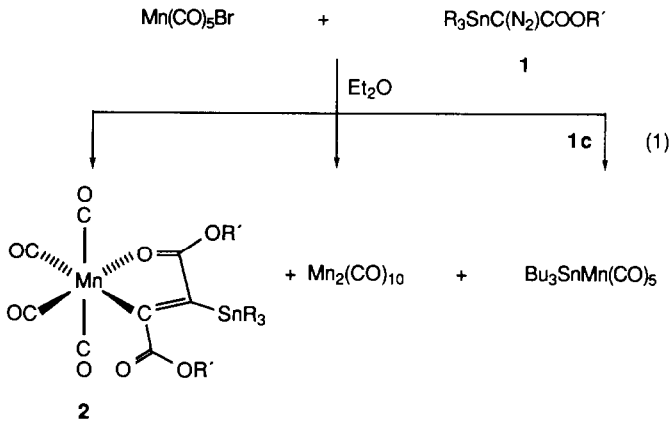
### Einleitung

Im Zusammenhang mit den Bestrebungen neue Synthesewege zur Einführung von  $C_2O$ -Ligandeneinheiten in Übergangsmetall-organische Komplexsysteme zu erkunden [1–3], wollten wir das Koordinationsverhalten von Diazoessigsäure-Derivaten mit einem durch Eliminierungsreaktionen zugänglichen CCO-Gerüst untersuchen.

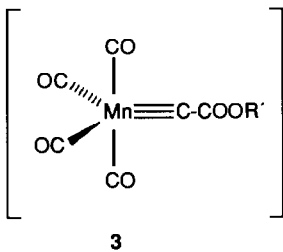
### Resultate und Diskussion

Die Umsetzung von Brompentacarbonylmangan mit den Triorganylstannyldiazoessigsäureestern **1a–d** in siedendem Diethylether führte gemäss Gl. 1 zu Tetracarbonyl- $\mu(C,O)(1,2$ -alkoxycarbonyl-2-triorganylstannyl-ethen-1-yl)mangan-Komplexen **2a–2d** in Ausbeuten zwischen 12% und 34%.

Daneben wurden nach säulenchromatographischer Aufarbeitung bei allen Reaktionen  $Mn_2(CO)_{10}$  und bei der Reaktion mit **1c** auch  $Bu_3SnMn(CO)_5$  [4] erhalten. Während die Bildung von  $Mn_2(CO)_{10}$  und  $Bu_3SnMn(CO)_5$  wahrscheinlich über einen radikalischen Nebenpfad verläuft, entstehen die Verbindungen **2** über ein



Carbinintermediat 3, welches durch Eliminierung von  $\text{R}_3\text{SnBr}$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{CO}$  aus  $\text{Mn(CO)}_5\text{Br}$  und dem jeweiligen Diazoester erzeugt wird. Die Komplexe 3 ( $\text{R}' = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ) addieren dann unter Verlust der Diazogruppe in 1 eine  $\text{R}'\text{OOC}(\text{SnR}_3)\text{C}$ -Carbeneinheit unter Bildung der Komplexe 2.



Im Gegensatz zu den mit Gl. 1 vergleichbaren Untersuchungen von Herrmann et al. [5] mit Quecksilberbisdiazoessigsäureestern entstehen in unseren Reaktionen keine Dimeren von 3, da offensichtlich die Bildung von 3 aus 1 und  $\text{Mn(CO)}_5\text{Br}$  und die Dimerisierungsfolgereaktion langsam gegenüber der Addition des  $\text{R}'\text{OOC}(\text{SnR}_3)\text{C}$ -Carbenrestes verlaufen. Der Aufbau von 2d wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert, während die Strukturen von 2a–2c durch spektroskopische und elementaranalytische Daten im Vergleich mit denjenigen von 2d geklärt wurden.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2 (vgl. Tab. 1) sprechen jeweils für die Anwesenheit von zwei chemisch inequivalenten Estersubstituenten und einer Triorganylzinngruppierung. Die Kohlenstoffkerne der  $\text{C}_3\text{O}$ -Einheit des Manganacyclus in 2 lassen sich zweifelsfrei durch die chemische Verschiebung und der  $^{117}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ -Kopplung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen zuordnen (vgl. Tab. 2).

Aus den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von 2 gehen ferner die  $\text{C}_{2v}$ -Anordnung der  $(\text{OC})_4\text{Mn}$ -Reste hervor, durch das Auftreten zweier Signale für die equatorialen  $\text{CO}$ - und einer Resonanz für die axialen  $\text{CO}$ -Liganden. Während in den Verbindungen 2a–c die Resonanzen für die metallgebundenen C-Atome ( $\text{C-SnR}_3$ ,  $\text{C-Mn}$ )

Tabelle 1

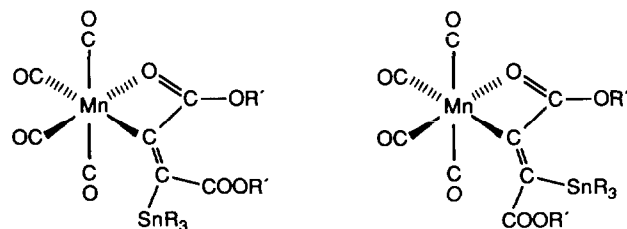
<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) und IR-Spektren (Hexan) der Verbindungen **2a–d**

Verbindung	δ [ppm] (Gruppierung)	J(H,Sn-H) [Hz] (Multipl.)	ν(C≡O), ν(C=O) [cm <sup>-1</sup> ] (Intensität)
<b>2a</b>	0.17 (Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	54.6; 57.1 (s)	2089 (m); 2006 (vs)
	1.29 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.1 (t)	2002 (s); 1955 (s)
	1.33 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.2 (t)	1712 (w)
	4.24 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.1 (q)	1569 (m)
	4.26 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	7.2 (q)	
<b>2b</b>	0.16 (Sn(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	54.6; 57.2 (s)	2090 (m); 2007 (vs)
	3.80 (OCH <sub>3</sub> )	(s)	2003 (s); 1957 (s)
	3.83 (OCH <sub>3</sub> )	(s)	1714 (w) 1574 (m)
<b>2c</b>	0.81–1.49 (SnBu <sub>3</sub> , 2 OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	(m)	2088 (m); 2006 (vs) 2000 (s); 1954 (s)
	4.20–4.31 (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	(2q)	1713 (w) 1568 (m)
<b>2d</b>	0.39, 0.89 (2 OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )	(2t)	2089 (m); 2003 (vs, sh)
	3.39–3.51 (2 OCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> )	(m)	1958 (s)
	7.11–7.20 (SnPh <sub>3</sub> )	(m)	1710 (w)
	7.69–7.74 (SnPh <sub>3</sub> )	(m)	1570 (m)

relativ lagekonstant bei 138 bzw. 228 ppm erscheinen, erfahren in Verbindung **2d** diese C-Atome einen leichten Shift zu höherem bzw. tieferem Feld. Für eine (OC)<sub>4</sub>Mn-Einheit mit C<sub>2v</sub>-Lokalsymmetrie sprechen auch die Anzahl und das Intensitätsverhältnis der ν(C≡O)-Banden im IR-Spektrum (vgl. Tab. 1).

#### Kristallstrukturuntersuchung der Verbindung **2d** [6\*]

Die spektroskopischen Daten der Komplexe **2** konnten den möglichen Aufbau zwar weitgehend eingrenzen, dennoch waren die Strukturen von **2** von den folgenden Hauptisomeren und weiteren η(O) bzw. η(OR) Strukturalternativen spektroskopisch nicht eindeutig unterscheidbar. Deshalb wurde von **2d** eine exemplarische Kristallstrukturuntersuchung durchgeführt. Geeignete Kristalle wurden durch langsames Abkühlen einer Hexanlösung auf –30 °C erhalten. Die Aufnahmebedingungen, die Kristall- und Strukturlösungsdaten von **2d** sind in Tab. 3 zusammengefasst.



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

Tabelle 2

 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , rel. TMS) der Verbindungen 2a-d

Verbindung	$\delta$ [ppm]	Gruppierung	$J(\text{Sn}-\text{C})$ [Hz] <sup>a</sup>	Verbindung	$\delta$ [ppm]	Gruppierung	$J(\text{Sn}-\text{C})$ [Hz]
2a	-8.21	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	346.2; 361.9	2c	10.56	$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	332.6; 348.4
	13.79	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$			13.48	$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	
	14.14	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$			13.92, 14.14	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	
	60.35	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$			27.02	$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	
	63.86	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$			28.85	$\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	
	138.77	$\text{C-SnMe}_3$			60.32, 63.83	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	
	175.44	$\text{C}(\text{O})\text{Et}$			138.64	$\text{C-SnBu}_3$	
	184.49	$\text{Mn}-(\text{O})\text{COEt}$			175.59	$\text{C}(\text{O})\text{Et}$	
	209.97	$\text{Mn}(\text{CO})_4$			184.84	$\text{Mn}-(\text{O})\text{COEt}$	
	214.08	$\text{Mn}(\text{CO})_4$			210.13	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	
	219.64	$\text{Mn}(\text{CO})_4$			214.28	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	
	228.43	$\text{Mn}-\text{C}$			219.76	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	
		228.44	$\text{Mn}-\text{C}$				
2b	-8.49	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	346.8; 363.0	2d	13.40, 13.65	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	53.8; 53.8 11.3; 11.3 39.8; 39.8 530.6; 555.3 36.2; 36.2 75.4; 78.6
	51.10	$\text{OCH}_3$			60.13, 64.28	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	
	54.40	$\text{OCH}_3$			128.47	$\text{C}_{\text{Ar}(\text{O})}$	
	175.74	$\text{C}(\text{O})\text{OMe}$			129.05	$\text{C}_{\text{Ar}(\text{P})}$	
	184.79	$\text{Mn}-(\text{O})\text{COMe}$			134.85	$\text{C-Sn}(\text{Ph})_3$	
	209.82	$\text{Mn}(\text{CO})_4$			137.35	$\text{C}_{\text{Ar}(\text{m})}$	
	213.93	$\text{Mn}(\text{CO})_4$			138.50	$\text{C}_{\text{Ar}(\text{l})}$	
	219.54	$\text{Mn}(\text{CO})_4$			174.46	$\text{C}(\text{O})\text{Et}$	
	228.81	$\text{Mn}-\text{C}$			184.16	$\text{Mn}-(\text{O})\text{COEt}$	
					209.89	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	
					214.07	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	
					219.34	$\text{Mn}(\text{CO})_4$	
		234.46	$\text{Mn}-\text{C}$				

<sup>a</sup>  $J(^{13}\text{C}-\text{M})$ :  $^{117,119}\text{Sn}$ : 7.67/8.68%.

Tabelle 3

Mess-, Kristall- und Strukturdaten der Verbindung **2d**

Formel	$C_{30}H_{25}O_8MnSn$
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1
<i>a</i> (Å)	11.431(4)
<i>b</i> (Å)	12.221(4)
<i>c</i> (Å)	13.314(5)
$\alpha$ (°)	115.32(3)
$\beta$ (°)	95.451(3)
$\gamma$ (°)	108.44(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1536.7(10)
<i>Z</i>	2
$\rho$ (calc) (g cm <sup>-3</sup> )	1.485
Temp. (K)	237
Kristallabmessung (mm)	0.4 × 0.4 × 0.4
Absorp. Koeff. (cm <sup>-1</sup> )	12.53
Scan-Geschwindigkeit (° min <sup>-1</sup> )	2.50 ≤ $\omega$ ≤ 15.00
2 $\theta$ -Scan-Bereich (°)	4.0 ≤ 2 $\theta$ ≤ 50.0
Scan-Technik	2 $\theta$ - $\theta$ Scan
$\Delta\omega$ (°)	1.2
gesammelte Reflexe	6081
Refl. m. $F > 6.0\sigma(F)$	4822
LS-Parameter	364
Lösung (SHELXTL)	direkte Methoden
<i>R</i> (%)	2.53
<i>wR</i> (%)	2.80

Die Koordination um das Manganatom in **2d** ist pseudooktaedrisch. Für die  $Mn(CO)_4$ -Einheit ergeben sich keine nennenswerten Verzerrungen. Die Geometrie des weitgehend planaren Manganafuran-Ringes ist der eines Brommercurio-De-

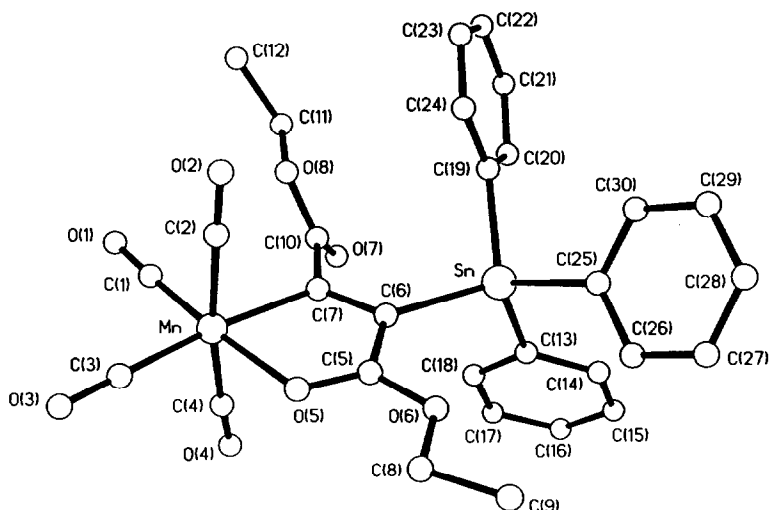
Fig. 1. Kristallstruktur des Komplexes **2d**.

Tabelle 4

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Thermalparameter ( $\text{pm}^2$ )

	x	y	z	$U_{\text{eq}}^a$
Sn	1449(1)	7900(1)	2148(1)	353(1)
Mn	4421(1)	12582(1)	4907(1)	410(2)
O(1)	6171(3)	13842(3)	3874(3)	835(18)
O(2)	6257(3)	11384(3)	5163(3)	786(18)
O(3)	5507(3)	14947(3)	7244(3)	937(18)
O(4)	2434(3)	13296(3)	4032(3)	901(21)
O(5)	3119(2)	11526(2)	5472(2)	466(11)
O(6)	1511(2)	9593(2)	4906(2)	461(11)
O(7)	3141(3)	10452(3)	1520(2)	644(15)
O(8)	5015(2)	10654(3)	2419(2)	527(12)
C(1)	5492(4)	13371(3)	4292(3)	544(18)
C(2)	5565(3)	11854(3)	5111(3)	497(17)
C(3)	5093(4)	14043(4)	6356(3)	590(19)
C(4)	3187(4)	13060(3)	4410(3)	552(19)
C(5)	2421(3)	10390(3)	4694(3)	398(15)
C(6)	2557(3)	9879(3)	3523(2)	346(13)
C(7)	2495(3)	10812(3)	3444(3)	364(14)
C(8)	1438(3)	10091(4)	6107(3)	657(22)
C(9)	470(5)	8986(5)	6166(4)	884(31)
C(10)	3832(3)	10596(3)	2348(3)	427(15)
C(11)	5457(4)	10511(5)	1396(3)	701(24)
C(12)	6825(5)	10807(6)	1665(5)	1023(40)
C(13)	-173(3)	7857(3)	1176(3)	399(15)
C(14)	-1326(3)	6767(3)	712(3)	538(18)
C(15)	-2371(3)	6707(4)	43(4)	668(21)
C(16)	-2281(4)	7728(4)	-173(4)	649(23)
C(17)	-1166(4)	8819(5)	297(4)	674(25)
C(18)	-108(3)	8892(4)	965(3)	560(20)
C(19)	2689(3)	7353(3)	1094(3)	422(15)
C(20)	2313(3)	6880(3)	-87(3)	529(17)
C(21)	3096(4)	6461(4)	-777(3)	709(22)
C(22)	4232(5)	6514(4)	-295(4)	766(25)
C(23)	4626(4)	6995(5)	871(4)	744(27)
C(24)	3853(3)	7411(4)	1561(3)	579(20)
C(25)	812(3)	6444(3)	2691(3)	444(16)
C(26)	-118(4)	6389(4)	3285(3)	645(21)
C(27)	-512(5)	5396(5)	3603(4)	841(28)
C(28)	19(6)	4481(5)	3316(5)	903(31)
C(29)	910(5)	4506(5)	2704(5)	899(32)
C(30)	1314(4)	5484(4)	2392(4)	627(21)

<sup>a</sup> Äquivalente isotrope  $U_{\text{eq}}$  berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.

riates von **2d** [5c] gut vergleichbar und zeigt auch grosse Ähnlichkeit in den Abmassen zu anderen solchen Enonyl-Verbindungen mit leichten Übergangsmetallzentren [7,8] (vgl. Fig. 1 und Tab. 5).

Der Mn–O(5)-Kontakt muss als relativ schwach eingestuft werden, da er länger ist als der Mn–C(7)-Abstand und auch länger als der Summe der Kovalenzradien entspräche. Die Ebene der Esterfunktion steht beinahe senkrecht auf dem annähernd planaren Manganafünfring, offensichtlich aufgrund von sterischer Behinderung mit der  $\text{Ph}_3\text{Sn}$ -Einheit. Aus anderen Strukturbestimmungen analoger metallacyclischer

Tabelle 5

Bindungslängen (pm) und Bindungswinkel (°) des Komplexes **2d**

Mn–O(5)	206.7(3)	C(2)–Mn–C(4)	169.0(1)
O(5)–C(5)	124.6(3)	O(5)–Mn–C(1)	174.9(1)
C(5)–C(6)	145.7(5)	C(3)–Mn–C(7)	170.0(2)
C(6)–C(7)	134.5(5)	C(1)–Mn–C(3)	93.1(2)
Mn–C(7)	203.8(2)	Mn–O(5)–C(5)	113.0(2)
C(5)–O(6)	132.7(4)	O(5)–C(5)–C(6)	122.1(3)
C(6)–Sn	215.5(2)	C(5)–C(6)–C(7)	109.9(2)
C(7)–C(10)	147.9(5)	C(6)–C(7)–Mn	116.9(2)
C(10)–O(7)	120.5(5)	O(5)–Mn–C(7)	78.1(1)
C(10)–O(8)	132.4(5)	Sn–C(6)–C(7)	125.7(2)
Sn–C(Ar)	214.0(1) <sup>a</sup>		
C(Ar)–C(Ar)	138.2(4) <sup>a</sup>		

<sup>a</sup> Mittelwerte.

Verbindungen mit Estersubstituenten kann ihr Bestreben zur Koplanarität abgeleitet werden [5c,9].

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit getrockneten Lösungsmitteln [10] unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Die chromatographischen Trennungen erfolgten auf Säulen mit einem Durchmesser von 2.5 bzw. 3 cm und einer Füllhöhe von ca. 15 cm Kieselgel 60 (0.063–0.200 mm, 70–230 mesh ASTM) der Fa. Merck. Die Mitteldruckchromatographie wurde auf einer Anlage der Fa. Kronwald durchgeführt (Sorbent: LiChroprep Si60 (15–25  $\mu\text{m}$ ); Säulengröße: 30  $\times$  460 mm; Detektion: 254 nm; Flow: 10 ml/min). Als Lösungsmittel für die Chromatographie wurden abs. Ether, abrotiertes Hexan, Essigsäureethylester (puriss. p.a., Fluka), Methylenchlorid (puriss. p.a., Fluka), verwendet. Zur analytischen Dünnschichtchromatographie dienten Alufolien Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck) oder Glasplatten Nano-SIL C<sub>18</sub>-100 UV<sub>254</sub> (Machery-Nagel). Die Detektion erfolgte durch UV-Absorption.

Schmelzpunkte wurden mit einer Büchi 530 Melting Point Apparatur bestimmt und sind nicht korrigiert. Die spektroskopischen Daten wurden auf folgenden Geräten ermittelt: Varian Gemini-200 (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR), Finnigan/MAT 8320 (MS), Bio-Rad FTS-45 Spektrometer (IR).

Die zur Stannylierung der Diazoverbindungen verwendeten Zinnamide wurden analog der Literatur [11,12] dargestellt. Diazoessigsäureethylester war käuflich (Fluka), während Diazoessigsäuremethylester nach Lit. [13] dargestellt wurde. Die Stannylierungen dieser Diazoverbindungen erfolgte gemäss Lit. [14]. Die stannylierten Diazoverbindungen **1a–d** wurden entweder durch Kristallisation aus Hexan bei –80 °C (**1a,b**) oder durch Chromatographie an Kieselgel 60 silanisiert (70–230 mesh ASTM) der Fa. Merck (**1c,d**) gereinigt.

#### *Darstellung von Tetracarbonyl- $\mu$ (C,O)(1,2-ethoxycarbonyl-2-trimethylstannyl-ethen-1-yl)mangan, 2a*

1.38 g (5 mmol) des sehr hydrolyseempfindlichen Trimethylstannyldiazoessigsäureethylesters **1a** und 0.69 g (2.5 mmol) Brompentacarbonylmangan werden in 80

ml abs. Diethylether mehrere Stunden zum Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird mit DC verfolgt. Nach vollständigem Umsatz von Bromopentacarbonylmangan wird das Lösungsmittel nach Zugabe von etwas Kieselgur vollständig abgezogen. Das verbleibende, ölige Pulver wird dann an einer Kieselsäurechromatographie. Mit Hexan eluiert man zuerst wechselnde Mengen (5–15%) an Dimangandecacarbonyl als hellgelbe Zone. Mit einem Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch (10 : 1) wandert eine gelbe Zone, aus der man nach Einengen ein gelbes Kristallpulver von **2a** erhält.

Ausbeute: 225 mg (18%) gelber Feststoff. Schmp. 54–55°C. DC (Hexan : Essigsäureethylester = 10 : 1)  $R_f = 0.73$ . MS (EI, 70 eV):  $m/z = 502$  (1.4) [ $M^+$ ], 487 (26.9), 457 (11.63), 390 (100) [ $M^+ - 4 \text{ CO}$ ], 318 (98.7) [ $M^+ - 4 \text{ CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ], 165 (45.4). Analyse. Gef.: C, 36.46; H, 3.96.  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{MnO}_8\text{Sn}$  (500.96) ber.: C, 35.96; H, 3.82%.

*Darstellung von Tetracarbonyl- $\mu(\text{C},\text{O})(1,2\text{-methoxycarbonyl-2-trimethylstannyl-ethen-1-yl})\text{mangan}$ , **2b***

Eine Lösung von 2.11 g (8.0 mmol) Trimethylzinndiazoessigsäuremethylester **1b** und 1.1 g (4.0 mmol) Brompentacarbonylmangan wird analog der Darstellung von **2a** umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Chromatographie eluiert man mit Hexan zunächst eine gelbe Zone von Dimangandecacarbonyl (7%). Mit einem Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch (10 : 1) erhält man eine intensiv gelbe Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels die Verbindung **2b** als gelben Feststoff ergibt.

Ausbeute: 220 mg (12%) gelber Feststoff. DC (Hexan/Essigsäureethylester = 10 : 1)  $R_f = 0.55$ . MS (EI, 70 eV):  $m/z = 474$  (3.2) [ $M^+$ ], 459 (22.2), 431 (9.3), 418 (3.8) [ $M^+ - 2\text{CO}$ ], 390 (33.2) [ $M^+ - 3\text{CO}$ ], 362 (100) [ $M^+ - 4\text{CO}$ ], 347 (25.9), 324 (72.8), 302 (32.0), 252 (19.2), 165 (71.0) [ $\text{SnMe}_3$ ]<sup>+</sup>. Analyse. Gef.: C, 33.30; H, 3.31.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{MnO}_8\text{Sn}$  (472.90) ber.: C, 33.02; H, 3.20%.

*Darstellung von Tetracarbonyl- $\mu(\text{C},\text{O})(1,2\text{-ethoxycarbonyl-2-tributylstannyl-ethen-1-yl})\text{mangan}$ , **2c***

Eine Lösung von 2.13 g (5.3 mmol) Tributylzinndiazoessigsäureethylester **1c** und 0.73 g (2.6 mmol) Brompentacarbonylmangan wird analog der Darstellung von **2a** umgesetzt und aufgearbeitet. Bei der Chromatographie eluiert man mit Hexan zunächst eine farblose Zone von Pentacarbonylmangantributylzinn (12%), dann eine schwach gelb gefärbte Zone von Dimangandecacarbonyl (22%). Mit einem Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch eluiert man als Hauptfraktion eine dunkelgelbe Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels die Verbindung **2c** als leicht verunreinigtes, gelbes Öl ergibt. Zur Endreinigung wurde die Hauptfraktion mit einem Hexan/Methylenchlorid-Gemisch (2 : 1) mitteldruckchromatographiert.

Ausbeute: 570 mg (34%) gelbes Öl. DC (Hexan/Essigsäureethylester = 10 : 1)  $R_f = 0.68$ . MS (EI, 70 eV):  $m/z = 571$  (73.0) [ $M^+ - 2\text{CO}$ ], 543 (45.0) [ $M^+ - 3\text{CO}$ ], 516 (22.2) [ $M^+ - 4\text{CO}$ ], 487 (20.0), 459 (100.0) [ $M^+ - 4\text{CO}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ], 405 (27.6), 291 (10.7) [ $\text{SnBu}_3$ ]<sup>+</sup>, 229 (23.0), 179 (29.2). Eine korrekte Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

*Darstellung von Tetracarbonyl- $\mu(\text{C},\text{O})(1,2\text{-ethoxycarbonyl-2-triphenylstannyl-ethen-1-yl})\text{mangan}$ , **2d***

Eine Lösung von 1.18 g (2.55 mmol) **1d** und 0.35 g (1.27 mmol) Brompentacarbonylmangan wird analog der Darstellung von **2a** umgesetzt, aufgearbeitet und



chromatographiert. Mit Hexan eluiert man zuerst eine gelbe Zone von Dimangan-decacarbonyl (10%). Mit einem Hexan/Essigsäureethylester-Gemisch (20 : 1) läuft dann als Hauptfraktion ein Produktgemisch, welches als Hauptbestandteil **2d** enthält. Nach Abziehen des Lösungsmittelgemisches verbleibt ein gelblicher Feststoff, aus dem man mit wenig kaltem Hexan **2d** herauslösen kann. Nach Abtrennen der gelben Lösung von dem nicht näher charakterisierten weißen Rückstand, erhält man durch Kristallisation bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gelbe Kristalle von reinem **2d**.

Ausbeute: 105 mg (12%) gelbe Kristalle. Schmp.  $120^{\circ}\text{C}$ . DC (Hexan/Essigsäureethylester = 10 : 1)  $R_f = 0.64$ . MS (EI, 70 eV):  $m/z = 687$  (2.1)  $[M]^+$ , 608 (23.9), 575 (82.2)  $[M^+ - 4\text{CO}]$ , 548 (10.2), 457 (10.5), 374 (27.2), 350 (100)  $[\text{SnPh}_3]^+$ , 274 (14.8), 249 (14.9), 197 (54.6)  $[\text{SnPh}]^+$ . Analyse. Gef.: C, 52.88; H, 3.75.  $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{MnSn}$  (687.17) ber.: C, 52.44; H, 3.67%.

## Dank

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung.

## Literatur und Bemerkungen

- (a) M.J. Sailor und D.F. Shriver, *Acc. Chem. Res.*, 21 (1988) 374 und dort zitierte Literatur; (b) S. Ching und M.J. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 3238; *ibid.*, 111 (1989) 3243.
- D.R. Neithammer, R.E. LaPointe, R.A. Wheeler, D.S. Richeson, G.D. van Duyne und P.T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 9056.
- H. Lindenberger, R. Birk, O. Orama, G. Huttner und H. Berke, *Z. Naturforsch.*, 43b (1988) 749.
- S. Onaka und H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (1975) 258.
- (a) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 895; (b) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 97 (1975) 1; (c) W.A. Herrmann, M.L. Ziegler und O. Serhadli, *Organometallics*, 2 (1983) 958.
- Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54976, des Autors und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- (a) B.T. Huie, C.B. Knobler, G. Firestein, R.J. McKinney und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7852; (b) B.T. Huie, C.B. Knobler, R.J. McKinney und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 7862; (c) H.-J. Haupt, G. Lohmann und U. Florke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 526 (1985) 103; (d) J.M. O'Connor, R. Uhrhammer und A.L. Rheingold, *Organometallics*, 6 (1987) 1987; (e) P. DeShong, D.R. Sidler, P.J. Rybczynski, G.A. Slough und A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 2575; (f) J.M. McCooney, L.H.P. Gommans, L. Main und B.K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.*, 349 (1988) 197; (g) C.B. Knobler, S.S. Crawford und H.D. Kaesz, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2062.
- (a) E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, J.M. Marin, M. Paneque und M.L. Poveda, *Organometallics*, 8 (1989) 967; (b) C. Bianchini, P. Innocenti, D. Masi, A. Meli und M. Sabat, *Organometallics*, 5 (1986) 72; (c) H.G. Alt, G.S. Herrmann, H.E. Engelhardt und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 331 (1987) 329; (d) G. Dettlaf, U. Behrens, T. Eicher und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 152 (1978) 197.
- (a) R. Birk, U. Grössmann, H.-U. Hund und H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 321; (b) U. Grössmann, H.U.-Hund, H.W. Bosch, H. Schmale und H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, 408 (1991) 203.
- L.F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
- C.M. Wright und E.L. Muetterties, *Inorg. Synth.*, 10 (1967) 137.
- G. Bähr und S. Pawlenko, *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, Bd. 13/6, S. 356.
- B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, *Houben-Weyl Methoden der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1968, Bd. 10/4, S. 520.
- J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 251.