

JOM 23654

# Metallorganische Schutzgruppen für den Aufbau ungewöhnlicher Zinn–Chalkogen–Käfigverbindungen: Thiostannat(II) $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$ und “Zinnoxidhydrat” $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4$ als Liganden in $^{\text{R}}\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Komplexen \*

Berthold Schiemenz, Frank Ettl, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 1. März 1993)

**Abstract**

Thiostannates(II) are considered typical solid state compounds. Isolation of the thiostannate(II)  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$  as a molecular entity is achieved by a priori protecting the tin building blocks with  $^{\text{R}}\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$  moieties. The cubane-type  $^{\text{R}}\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -protected cage molecules  $[\text{Na}-[2,2,2]\text{Kryptand}][(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn}_3\text{S}_4)\text{Na}(\text{THF})_3]$  (**1a**) and  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn}_3\text{S}_4)\text{Mn}(\text{THF})_3]$  (**1b**) have been prepared and fully characterized. As an example of a  $^{\text{R}}\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$  protected rhombic dodecahedral cage molecule  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn})_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]$  (**2**) has been obtained. X-ray analysis of **2** shows that the  $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4$  cage of the formal “tin-oxide-hydrate”, “ $\text{Sn}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”, acts as a ligand towards six  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$  units via the stereochemically active “lone-pairs” at the tin(II) centres.

**Zusammenfassung**

Thiostannate(II) sind als typische Festkörperverbindungen bekannt. Die Isolierung des Thiostannats(II)  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$  als molekulare Einheit läßt sich dadurch erreichen, daß die Zinn-Bausteine a priori mit  $^{\text{R}}\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten geschützt werden. Als  $^{\text{R}}\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -geschützte Käfigmoleküle vom Cubantyp wurden die Verbindungen  $[\text{Na}-[2,2,2]\text{Kryptand}][(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn}_3\text{S}_4)\text{Na}(\text{THF})_3]$  (**1a**) und  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn}_3\text{S}_4)\text{Mn}(\text{THF})_3]$  (**1b**) dargestellt und vollständig strukturanalytisch charakterisiert. Als Beispiel eines  $^{\text{R}}\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -geschützten, rhombendodekaedrischen Käfigmoleküls konnte  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn})_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]$  (**2**) erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse von **2** zeigt, daß der  $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4$ -Käfig von “Zinnoxidhydrat”, “ $\text{Sn}_3\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”, gegenüber sechs  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten über die stereochemisch aktiven “freien Elektronenpaare” an den Zinn(II)-Zentren als Ligand wirkt.

**1. Einleitung**

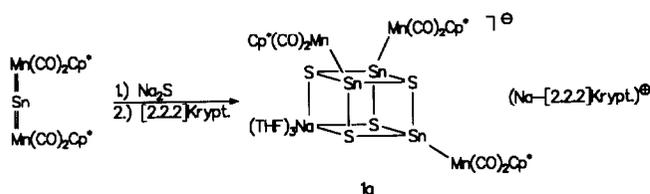
Die Verwendung von metallorganischen Bausteinen zur Stabilisierung ungewöhnlicher Hauptgruppenelementverbindungen ist ein extensiv genutztes Prinzip [1]. In der Clusterchemie wurde dieses Prinzip bisher im wesentlichen in der Weise erfolgreich angewendet, daß an sich instabile Hauptgruppenbausteine in das Gerüst von Übergangsmetallorganischen Clustern

eingebaut wurden. Die Serie  $\text{E}_n(\text{Co}(\text{CO})_3)_{4-n}$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}; n = 1, 2, 3$ ) [2] bietet hierfür altbekannte Beispiele; Verbindungen mit  $\eta^5\text{-As}_5$ -,  $\eta^5\text{-P}_5$ - oder  $\eta^6\text{-P}_6$ -Ringen wie  $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{MoAs}_5]$ ,  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{FeP}_5]$  [3] und  $[(\text{Me}_5\text{C}_5)\text{Mo}_2\text{P}_6]$  [4] sind neue Realisierungen dieses alten Prinzips.

Die andere denkbare Variante, daß nämlich ein nur aus Hauptgruppenelementen zusammengesetztes Cluster- oder Käfig-Aggregat durch  $\eta^1$ -Koordination seiner Donorzentren an metallorganische Schutzgruppen stabilisiert werden könnte, scheint dagegen kaum verwirklicht worden zu sein. Ein Beispiel für die Fruchtbarkeit gerade dieses Ansatzes ist die Stabilisie-

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

\* Herrn Prof. O.J. Scherer zum 60. Geburtstag gewidmet.

Schema 1. Darstellung des  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$ -Derivates **1a**.

rung des in freiem Zustand unbekanntes  $\text{Sn}_6^{2-}$ -Clustern in  $[\text{Sn}_6(\text{Cr}(\text{CO})_5)_6]^{2-}$  [5].

Neue Beispiele, über die wir hier berichten, sind Käfigmoleküle, in denen Thiostannat(II)  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$  durch  $R\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Schutzgruppen stabilisiert wird (**1a**, **1b**), sowie  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn})_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]$  (**2**), in dem ein idealisiert rhombendodekaedrischer Käfig  $[\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4]$  als molekularer Baustein gebunden ist.

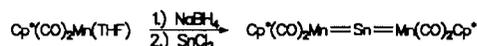
## 2. Darstellung von Thiostannat(II)-komplexen

Thiostannate(II) sind als Bestandteile von Festkörpern bekannt und zum Teil strukturell charakterisiert [6,7]. Als molekulare Ionen in Lösung sind solche Thiostannate(II) im Gegensatz zu den wohlbekannten Thiostannaten(IV) [1] offenbar nicht existenzfähig. Wir fanden nun, daß durch die metallorganische Schutzgruppe  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$  das Tetrathiotristannat(II),  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$  so stabilisiert wird, daß es als molekulares, in THF lösliches **1a** erhalten werden kann (Schema 1).

Das als Ausgangsverbindung benötigte Dimanganstannacumulen  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]$  [8] wird dabei bequem auf dem Weg angegebenen in Schema 2 gewonnen.

Diese Darstellungsmethode lehnt sich an die Verfahren an, über die im Falle der  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Derivate bereits berichtet worden ist [9,10]. Der Thiostannatkomplex **1a** wird als sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliches, orangerotes Kristallinat erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse von **1a** [11\*] zeigt, daß die  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$ -Einheit ein Heterocubanfragment aufbaut, wie es analog z.B. für  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ -Cluster [12] sehr gut bekannt ist.

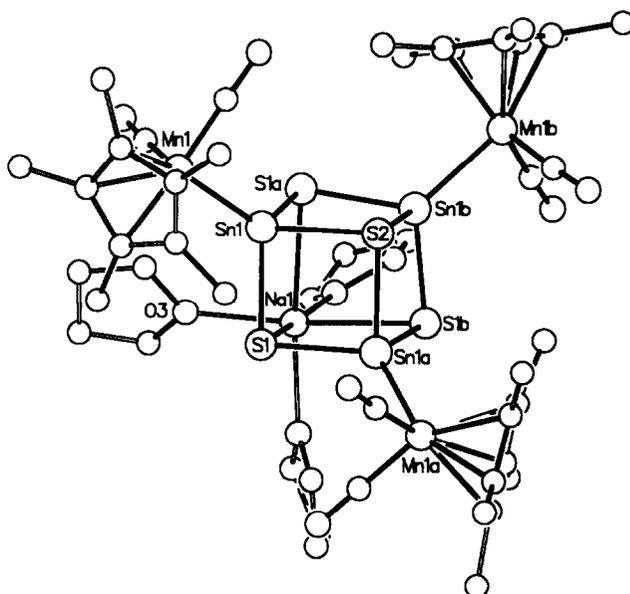
Wie für solche  $\text{M}_3\text{S}_4$ -Heterocubaneinheiten üblich [12], wirken die drei  $\mu_2$ -Schwefel des  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$ -Teilchens als Liganden; in **1a** binden sie ein Natriumion, das damit die achte Ecke des Cubans besetzt (Abb. 1). Das würfelständige Natriumion ist zusätzlich an drei THF-Liganden gebunden, so daß es eine idealisiert oktaedrische Koordination erreicht (Abb. 1). Jedes der Zinn(II)-Zentren ist nach außen an eine  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -

Schema 2. Alternative Darstellung von  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]$ .

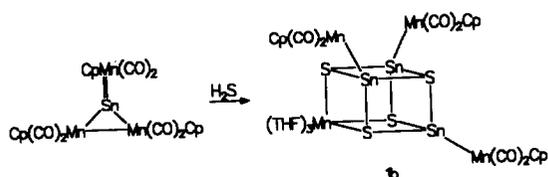
Einheit koordiniert. Die Koordination der Zinnzentren ist damit idealisiert tetraedrisch (Abb. 1); die Zinn-Mangan-Bindung entspricht damit vom Typ her den Zinn-Metall-Bindungen, die für Komplexe  $L_n\text{MSnR}_3$  bekannt sind ( $L_n\text{M} = 16$ -Elektronenkomplexfragment, R = einbindiger Rest, siehe z.B.  $(\text{CO})_5\text{CrSnCl}_3$  [13] und viele weitere Beispiele [14]). In diesen Verbindungen wirkt  $\text{R}_3\text{Sn}^-$  als isoelektronisches anionisches Analogon der neutralen Donorliganden  $\text{R}_3\text{Sb}$  [15].

$\text{Sn}_3\text{S}_4$ -Käfige sind offensichtlich dann stabil, wenn die "freien Elektronenpaare" an den  $\mu_3$ -Zinn-Gruppen blockiert sind. In der Zinn(II)-Verbindung **1a** wird diese Blockierung durch die Koordination an die metallorganische Lewisäure  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$  erreicht. Eine Alternative hierzu, die dann allerdings notwendig zu Zinn(IV)-Verbindungen führt, ist der "Schutz" des Zinns durch zwei Einelektronbausteine R. Heterocubangerüste, welche anstelle der  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn}$ -Bausteine der Zinn(II)-Verbindung **1a**  $\text{R}_2\text{Sn}$ -Baugruppen enthalten, sind in der Zinn(IV)-Chemie bekannt [16].

Die trigonal-pyramidale Koordination der Zinn(II)-Bausteine in **1a** durch drei Schwefelliganden entspricht dem Koordinationsmuster, das in Zinn(II)-sulfid selbst [6] und auch in den komplexer gebauten Thiostanna-

Abb. 1. Struktur von  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn})_3\text{S}_4]\text{Na}(\text{THF})_3]^-$ , dem Anion von **1a**.

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

Schema 3. Darstellung des  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$ -Derivates 1b.

ten(II) [7] als Grundmuster vorliegt. In diesen rein anorganischen Zinn(II)-Festkörper-Verbindungen wird die Koordinationszahl der Zinn(II)-Zentren durch zusätzliche, jeweils wesentlich schwächere Wechselwirkungen mit weiteren Schwefelbausteinen in der Regel auf sechs oder sieben erhöht [6,7].

Die beobachtete Verzerrung der Koordinationspolyeder in solchen Verbindungen wird in der Regel auf ein "stereochemisch aktives freies Elektronenpaar" am Zinn(II) zurückgeführt [6,7]. Die Koordination der  $\text{Sn}_3\text{S}_4$ -Einheiten in 1a durch die 16-Elektronen-Komplexfragmente  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$  markiert die Orientierung der freien Elektronenpaare an den Zinn-Bausteinen des Heterocubans  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$ : Die Zinn-Mangan-Bindungen weisen jeweils in Richtung der idealisiert dreizähligen Achse der  $\text{SnS}_3$ -Fragmente des Cubans (Abb. 1).

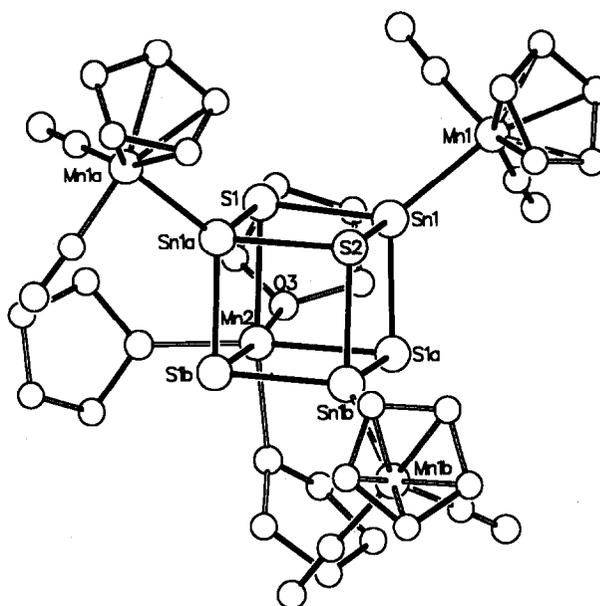
Einen anderen Zugang zu metallorganisch geschütztem Tetrathiotristannat(II),  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$ , bietet die Umsetzung von  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_3\mu_3\text{Sn}]$  [8] mit  $\text{H}_2\text{S}$  (Schema 3).

Die rotbraune THF-Lösung von  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_3\mu_3\text{Sn}]$  [8] trübt sich beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  innerhalb weniger Minuten. Die Aufarbeitung der braunroten Suspension erfolgt durch Filtration und anschließende Kristallisation. 1b wird dabei in Form tiefroter Kristalle erhalten. Die  $\nu(\text{CO})$  IR-Banden von 1b (1916vs, 1861vs  $\text{cm}^{-1}$ ) sind gegenüber denen von 1a (1890vs, 1834vs  $\text{cm}^{-1}$ ) um *ca.* 26  $\text{cm}^{-1}$  kurzweilig verschoben: Das Cuban 1b ist neutral, während das Cuban 1a eine negative Ladung trägt! Die Identifizierung von 1b erfolgte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse [11\*] (Abb. 2).

An der Stelle, an der in 1a ein von drei THF-Liganden zusätzlich koordiniertes  $\text{Na}^+$  eine Würfecke besetzt (Abb. 1), findet sich in 1b (Abb. 2) ein von drei THF-Liganden zusätzlich koordiniertes  $\text{Mn}^{2+}$ -Teilchen. Das  $\text{Mn}^{\text{II}}$  muß dabei durch Zersetzung der manganorganischen Ausgangsverbindung entstanden sein.

## 2.1. Diskussion

Die Heterocubangerüste in 1a und 1b sind infolge der unterschiedlichen Art und Größe ihrer Heterobausteine unterschiedlich stark verzerrt (Abb. 1, 2). Die in 1a und 1b beobachteten Zinn-Schwefel-Abstän-

Abb. 2. Struktur von  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSn})_3\text{S}_4]\text{Mn}(\text{THF})_3$ , 1b.

de liegen zwischen 245 und 258 pm (Tab. 1); sie sind damit kürzer als die entsprechenden Abstände, die in Thiostannaten(II) [7] bzw. Zinn(II)-Sulfid [6] gefunden werden. Die Zinn-Schwefel-Bindungen Sn1-S2, die jeweils von den auf den dreizähligen Achsen der Heterocubane liegenden Schwefel-Atomen S2 ausgehen, sind von den restlichen Zinn-Schwefel-Bindungen im

TABELLE 1. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) in 1a und 1b. Die rhomboedrische Elementarzelle von 1a enthält zwei Formeleinheiten des Salzes, die jeweils kristallographische  $\text{C}_3$ -Symmetrie haben. Bezüglich ihrer dreizähligen Achsen (S2-Na1 bzw. S4-Na4) sind die beiden anionischen, kristallographisch verschiedenen Einheiten um  $28^\circ$  gegeneinander verdreht

Bindung, Winkel <sup>a</sup>	1a <sup>b</sup>	1b
Sn1-Mn1	247.3(2)/246.7(2)	245.5(1)
Sn1-S1	247.7(4)/248.2(2)	249.1(2)
Sn1-S1a	245.3(4)/249.1(4)	251.1(1)
Sn1-S2	257.9(3)/255.5(3)	256.5(2)
S1-Na1 (Mn2)	298.2(6)/300.8(7)	262.8(2)
Sn1-S1-Na1 (Mn2)	89.4(1)/90.5(1)	89.2(1)
Sn1-S1-Sn1a	91.4(2)/89.9(2)	90.5(1)
Sn1a-S1-Na1 (Mn2)	89.8(1)/90.3(1)	88.7(1)
Sn1-S2-Sn1a	86.4(1)/86.9(1)	87.7(1)
S1-Sn1-S2	90.4(1)/91.3(1)	91.1(1)
S2-Sn1-S1a	90.9(1)/91.1(1)	90.6(1)
S1-Sn1-S1a	101.0(2)/101.1(2)	93.9(1)
S1-Na1 (Mn2)-S1a	79.3(3)/78.6(2)	88.2(1)

<sup>a</sup> Wo die Atombezeichnungen für 1a und 1b nicht übereinstimmen, sind die Angaben für 1b in Klammern angegeben. <sup>b</sup> Einander entsprechende Abstände und Winkel in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen in der Zelle von 1a sind durch einen Schrägstrich voneinander getrennt nebeneinander angegeben.

Heterocuban chemisch verschieden. Während die Schwefelzentren S2 jeweils drei symmetrisch äquivalente Kontakte zu den ihrerseits symmetrisch äquivalenten Zentren Sn1, Sn1a und Sn1b aufbauen, sind die anderen drei Schwefelzentren S1, S1a und S1b zwar untereinander symmetrisch, äquivalent, von S2 sind sie jedoch auch chemisch verschieden, da sie jeweils nur zwei Zinn-Schwefel-Kontakte haben; ihren dritten Kontakt im Cuban bauen sie zu den Heterobausteinen  $\text{Na}^+$  (**1a**, Abb. 1) bzw.  $\text{Mn}^{2+}$  (**1b**, Abb. 2) auf.

Die Verschiedenheit der Schwefelkoordination drückt sich jeweils deutlich in den entsprechenden Zinn-Schwefel-Abständen aus: Die Bindungen Sn1-S2 (symmetrisch äquivalent zu Sn1a-S2 und Sn1b-S2) sind jeweils deutlich länger als die anderen Zinn-Schwefel-Abstände (Tab. 1, Abb. 1, 2): S2 hat drei feste, eher kovalente Bindungen zu seinen drei Sn-Nachbarn im Cuban; S1 (äquivalent zu Sn1a und Sn1b) hat nur zwei solche eher kovalenten Zinn-Schwefel-Kontakte, während es den dritten, wohl eher ionischen Kontakt zu  $\text{Na}^+$  (**1a**) bzw.  $\text{Mn}^{2+}$  (**1b**) hat. Da S1 somit nur zwei Zinn-Schwefel-Bindungen aufbaut, sind diese kürzer als die drei Zinn-Schwefel-Bindungen, die durch S2 vermittelt werden.

Das Natrium (Na1) in **1a** und das Mangan (Mn2) in **1b** sind jeweils als eher ionische Bausteine  $(\text{THF})_3\text{Na}^+$  bzw.  $(\text{THF})_3\text{Mn}^{2+}$  in die Cubangerüste integriert. Das Heterocubanfragment  $\text{Sn}_3\text{S}_4^{2-}$  wirkt als anionischer dreizähliger Ligand, der die Koordinationsgeometrie an den ionischen Zentren Na1 bzw. Mn2 jeweils zum idealisierten Oktaeder ergänzt (Abb. 1, 2). Während jedoch der Unterschied in den Bindungslängen (14 pm) zwischen  $\text{Na1-O}_{(\text{THF})}$  (235.7 pm) und  $\text{Mn2-O}_{(\text{THF})}$  (222.3 pm) annähernd dem Unterschied der Ionenradien (17 pm) von  $\text{Na}^+$  (97 pm) und  $\text{Mn}^{2+}$  (80 pm) entspricht [17], sind die Natrium-Schwefel-Abstände in **1a** (Mittelwert 299.5 pm, Tab. 1) mehr als 35 pm länger als die Mangan-Schwefel-Abstände (262.8 pm) in **1b**.

Es liegt nahe, diese scheinbare Diskrepanz darauf zurückzuführen, daß die weichen Schwefelzentren mit dem relativ weichen Mn2 in **1b** stärker wechselwirken können als mit dem härteren Na1 in **1a**. Die Mangan-Schwefel-Abstände in **1b** entsprechen im übrigen annähernd der Summe der Ionenradien von  $\text{Mn}^{2+}$  (80 pm) und  $\text{S}^{2-}$  (184 pm) [17]. Die Natrium-Schwefel-Kontakte in **1a** sind dagegen um etwa 20 pm länger als die Summe der entsprechenden Ionenradien (281 pm) [17]. Der Vergleich von Abb. 1 und Abb. 2 zeigt ebenso wie der Vergleich der Bindungswinkel von **1a** und **1b** (Tab. 1, Idealwert für alle angegebenen Winkel:  $90^\circ$ ) die Verzerrung durch diese langen Natrium-Schwefel-Abstände.

Die Darstellung der Heterocubane **1a** und **1b** auf den beschriebenen Wegen ist stets dadurch kompliziert, daß sehr leicht anstelle der Cluster **1a** bzw. **1b** die lange bekannten, intensiv grünen Verbindungen  $[({}^R\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{S}]$  [18] ( ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}, \text{Cp}^*$ ) entstehen. Diese Verbindungen lassen sich zudem leicht anhand ihrer IR-Spektren  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{S}]$ :  $\nu(\text{CO})$  (Hexan) = 2020s, 1965s, 1945vs  $\text{cm}^{-1}$  [18]) erkennen; ein weiteres Charakteristikum für ihre einfache Identifizierung ist ihre rasche Umsetzung zu intensiv violetter  $[({}^R\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SO}]$   $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SO}]$ :  $\nu(\text{CO})$  (n-Pentan) = 2027s, 2019w, 1965m, 1947vs  $\text{cm}^{-1}$  [18,19].

### 3. Darstellung von metallorganisch geschützten Zinn-Sauerstoffclustern mit verzerrt rhombendodekaedrischer Struktur

Bei der Umsetzung der braunen Lösungen, die man bei der Reduktion von  ${}^R\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$  mit  $\text{NaBH}_4$  in THF erhält [9,10], mit  $\text{SnCl}_2$  entstehen Verbindungen, die in ihren spektroskopischen Eigenschaften und in ihrem Reaktionsverhalten einander sehr ähnlich sind. Für  ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}^*$  kann aus solchen Lösungen  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_2\mu_2\text{Sn}]$  [8] in Substanz isoliert werden [9, s.o.]. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die jeweils erhaltenen rotbraunen Lösungen  $[({}^R\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\mu_2\text{Sn}]$  enthalten [9]. Die Reaktionsprodukte, die bei Umsetzung dieser Lösungen mit Nucleophilen entstehen [9], belegen diese Aussage zusätzlich.

Wir fanden nun, daß diese sehr luftempfindlichen Lösungen sich gezielt mit Sauerstoff umsetzen lassen; als gut kristallisierende Endprodukte werden hierbei unter schonenden Bedingungen  ${}^R\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Derivate der  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -Käfige  $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4$  erhalten. Die eindeutige Identifizierung erweist sich zunächst als schwierig, da die Moleküle für  ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}$  und  $\text{Cp}'$  mit hohem und wechselndem THF-Gehalt kristallisieren.

Mit  ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}$  ließen sich für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle nicht erhalten; im  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kristallisats zeigen die relativen Intensitäten des Cp-Signals (Aceton- $d_6$ ,  $\delta = 4.52$  s) und der THF-Signale ( $\delta = 3.63$  und  $1.78$ ), daß das Verhältnis Cp/THF nahe bei eins liegt. Im IR-Spektrum der THF-Lösungen, die man nach dem Auflösen der orangefarbenen Kristalle erhält, beobachtet man zwei gleich intensive  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1924vs und 1864vs  $\text{cm}^{-1}$  für die CO-Gruppen der am Käfig gebundenen  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten.

Da die spektroskopischen Daten für  ${}^R\text{Cp} = \text{Cp}$  zur Charakterisierung nicht ausreichten, wurden im nächsten Schritt die entsprechenden, orangefarbenen Kristalle untersucht, die sich bei der schonenden Oxidation der THF-Lösungen von  $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})_2\mu_2\text{Sn}]$

[9, s.o.] bilden. THF-Lösungen dieser Kristalle zeigen zwei gleich intensive  $\nu(CO)$ -Banden für die koordinierten  $Cp'(CO)_2Mn$ -Einheiten bei 1922vs und 1862vs  $cm^{-1}$ . Das  $^1H$ -NMR-Spektrum (Aceton- $d_6$ ) zeigt auch hier, daß die Verbindung  $Cp'(CO)_2Mn$  ( $\delta(Cp') = 4.44\text{--}4.75$  (m, 4H); 1.92 (s, 3H)) und THF ( $\delta(THF) = 3.63$  (m, 4H); 1.78 (m, 4H)) in ungefähr gleichen Anteilen enthält. Eine in allen Details befriedigende Strukturanalyse ist wegen einer Besetzungsfehlordnung nicht mit vertretbarem Aufwand möglich. Eindeutiges Ergebnis der Strukturanalyse ist jedoch, daß die Verbindung ein idealisiert rhombendodekaedrisches  $Sn_6O_8$ -Gerüst enthält. Die sechs Zinnatome bilden dementsprechend die Ecken eines Oktaeders, dessen Dreiecksflächen von Sauerstoffteilchen überbrückt werden. Für vier Zinnatome dieses Gerüsts kann zudem die Belegung mit  $Cp'(CO)_2Mn$ -Einheiten abgeleitet werden. Die anderen beiden Zinnatome des Käfigs liegen auf einer vierzähligen Achse der Raumgruppe  $P4_21c$  (Nr. 114), welche aus dem Beugungsmuster und aus den Beugungsintensitäten für die Kristalle abzuleiten ist. Die Art der Belegung dieser beiden kristallographisch eindeutig bestimmten Zinnzentren ist aus den Beugungsdaten nicht mit Sicherheit zu ermitteln; sicher ist jedoch, daß diese Zinnzentren jeweils nicht ganze  $Cp'(CO)_2Mn$ -Einheiten tragen. Die CH-Analyse der orangefarbenen Kristalle (Gef. C, 33.2; H, 3.43%) stimmt mit der Formulierung dieser Kristalle als  $[(Sn_6(\mu_3-OH)_4(\mu_3-O)_4)(Cp'(CO)_2Mn)_{4.5}(THF)_{4.5}]$  (ber.: C, 32.05; H, 3.56%) befriedigend überein; das Verhältnis von  $Cp'(CO)_2Mn/THF$  von 1/1 folgt dabei aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum (s.o.). Daß auf sechs Zinn weniger als sechs  $Cp'(CO)_2Mn$ -Einheiten entfallen, folgt auch aus der Strukturanalyse (s.o.). Das  $^{119}Sn$ -NMR-Spektrum zeigt mit einem intensiven Signal bei  $-48.9$  ppm und einem schwächeren Signal bei  $-17.1$  ppm, daß in Lösung wenigstens zwei chemisch verschiedene Zinnbausteine vorhanden sind.

Die Strukturaufklärung gelang schließlich für das  $Cp^*$ -Derivat **2** (s. Schema 4).

Wie sein  $Cp$ - bzw.  $Cp'$ -Analogon entsteht **2** aus dem Komplex  $[(Cp^*(CO)_2Mn)_2\mu_2-Sn]$  [8, s.o.] durch Luftoxidation (Schema 4). Anders als seine Analoga kristallisiert **2** solvatfrei: Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von **2** beobachtet man nur das Methyl-Signal der  $Cp^*$ -Liganden bei 1.94 ppm. Die CH-Analyse stimmt mit der strukturanalytisch bestimmten Formel  $[(Cp^*(CO)_2MnSn)_6(\mu_3-OH)_4(\mu_3-O)_4]$  sehr gut überein (siehe Experimenteller Teil). Im IR-Spektrum (Nujol-Verreibung) findet man die beiden, wie erwartet gleich intensiven  $\nu(CO)$ -Banden der  $Cp^*(CO)_2Mn$ -Einheiten bei 1911. vs und 1858vs  $cm^{-1}$ . Auf die Anwesenheit von OH-Gruppen in **2** weist eine Bande bei 3579w  $cm^{-1}$  hin. Zwei weitere, etwas schwächere Banden, die ihrer Lage nach

als OH-Bande gedeutet werden müssen, treten bei 3510vw und 3634vw  $cm^{-1}$  auf. Lage und Form der  $\nu(OH)$ -Banden deuten im Einklang mit dem Ergebnis der Strukturbestimmung darauf hin, daß in **2** keine  $O-H \cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen (vergl. dagegen die  $\nu(OH)$ -Banden in  $Sn(OH)_2$  [20]).

Für das Molekül **2**, das idealisierte  $T_d$ -Symmetrie aufweist, sollte nur die  $T_2-\nu(OH)$ -Schwingung IR-aktiv sein. Die beobachteten drei  $\nu(OH)$ -Banden sollten daher die Folge einer Aufspaltung durch die Lagesymmetrie im Festkörper von **2** sein. Daß im  $^{119}Sn$ -NMR-Spektrum von **2** zwei Signale auftreten, ein stärkeres bei  $-81.0$  ppm und ein schwächeres bei  $-64.3$  ppm ist aus der Molekülstruktur von **2** im Festkörper nicht abzuleiten. Das Auftreten von zwei  $^{119}Sn$ -NMR-Signalen zeigt, daß **2** in Lösung wenigstens teilweise anders vorliegt als im Festkörper. Im Vergleich zum sehr ähnlichen  $^{119}Sn$ -NMR-Spektrum des  $Cp'$ -Homologen von **2** liegt die Deutung nahe, daß **2** in THF-Lösung einen Teil seiner  $Cp^*(CO)_2Mn$ -Einheiten verliert; eine andere Deutung wäre die, daß die für **2** im Festkörper eindeutig bestätigte räumliche  $T_d$ -symmetrische Verteilung von  $\mu_3$ -O- und  $\mu_3$ -OH-Gruppen in Lösung zum Teil aufgegeben wird.

### 3.1. Strukturanalyse von $[(Cp^*(CO)_2MnSn)_6(\mu_3-OH)_4(\mu_3-O)_4]$ (**2**)

**2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle [11\*]. Die Struktur von **2** zeigt Abb. 3.

Den Kern von **2** bildet ein idealisiert rhombendodekaedrischer Käfig  $Sn_6(\mu_3-OH)_4(\mu_3-O)_4$ . Man kann sich diesen Käfig aus der oktaedrischen Anordnung von sechs Zinnzentren durch Überbrückung aller acht Dreiecksflächen des  $Sn_6$ -Oktaeders abgeleitet denken (Abb. 3). Eine äquivalente, noch stärker an die bekannte Molekülchemie anknüpfende Beschreibung ist in dem idealisierten Formelbild angedeutet, durch das **2** in Schema 4 charakterisiert wird: Der Käfig  $Sn_6(\mu_3-OH)_4(\mu_3-O)_4$  kann von einem hypothetischen Teilchen  $Sn_6(\mu_3-OH)_4$  mit Adamantanstruktur (fett gezeichnete Linien in Schema 4) dadurch abgeleitet werden, daß jeder der vier sesselförmigen Sechsringe des Adamantangerüsts eine  $\mu_3$ -O-Kappe aufgesetzt erhält.

Die idealisierte Symmetrie des Käfigs ist damit tetraedrisch. Die Strukturanalyse zeigt, daß diejenigen Abstände und Winkel, die einander unter dieser Symmetrie entsprechen sollten, tatsächlich sehr ähnlich sind (Tab. 2). So findet man die zwölf unter der idealisierten  $T_d$ -Symmetrie äquivalenten Zinn-Sauerstoff-Abstände zu den  $\mu_3$ -O-Brücken in dem engen Bereich zwischen 205 und 208 pm. Wesentlich länger sind die Zinn-Sauerstoff-Abstände zu den  $\mu_3$ -OH-Brücken, die bei einer Schwankungsbreite zwischen 226.7 bis 247.1

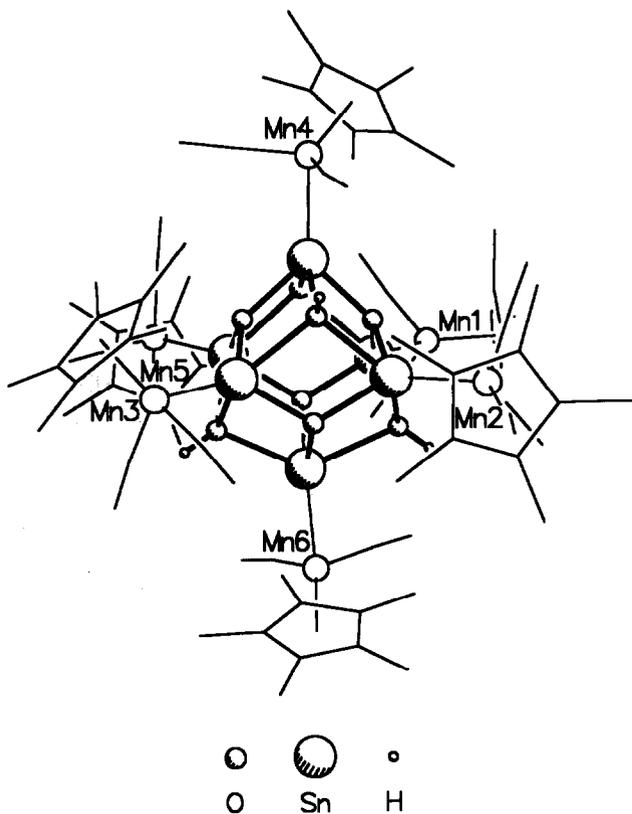
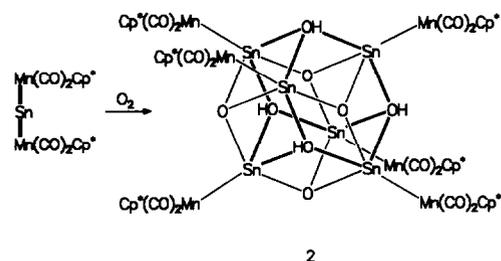


Abb. 3. Struktur von  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn})_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4]$ , **2**. Die für die Struktur gewählte Ansicht stellt die strukturelle Verwandtschaft des Käfigs mit einem  $\text{Sn}_6$ -Oktaeder heraus.

pm, im Mittel bei 234 pm liegen. Auch die drei Klassen von Sauerstoff-Zinn-Sauerstoff-Winkeln, deren sechs bzw. 24 Vertreter unter  $T_d$ -Symmetrie gleich sein sollten, gruppieren sich jeweils sehr eng um einen für jede Klasse typischen Mittelwert.

Jedes der Zinn(II)-Zentren des  $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4$ -Käfigs ist nach außen durch eine  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheit abgeschirmt (Schema 4, Abb. 3). Die Manganatome der Lewis-sauren  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten markieren die Lage der "freien Elektronenpaare" an den Zinn(II)-Zentren des Käfigs. Ihre Lage entspricht



Schema 4. Darstellung von  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn})_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4]$ , **2**. Die für den Käfig von **2** gewählte Ansicht stellt die strukturelle Verwandtschaft mit dem Adamantangerüst heraus.

TABELLE 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) in **2**

	Bereich	$n^a$	Mittelwert $^b$
$\text{Sn-O}_{(\mu_3\text{-O})}$	205.1–208.1	12	206 $\pm$ 1
$\text{Sn-O}_{(\mu_3\text{-OH})}$	226.7–247.1	12	234 $\pm$ 7
$\text{Sn-Mn}$	242.9–244.8	6	243.7 $\pm$ 0.8
$\text{O}_{(\mu_3\text{-O})}\text{-Sn-O}_{(\mu_3\text{-O})}$	94.9– 96.2	6	94.4 $\pm$ 0.7
$\text{O}_{(\mu_3\text{-OH})}\text{-Sn-O}_{(\mu_3\text{-OH})}$	131.2–132.0	6	131.7 $\pm$ 0.3
$\text{O}_{(\mu_3\text{-O})}\text{-Sn-O}_{(\mu_3\text{-OH})}$	71.3– 76.3	24	74.0 $\pm$ 1.4
$\text{O}_{(\mu_3\text{-O})}\text{-Sn-Mn}$	127.4–137.5	12	132 $\pm$ 3
$\text{O}_{(\mu_3\text{-OH})}\text{-Sn-Mn}$	104.1–124.6	12	114 $\pm$ 6

<sup>a</sup>  $n$  entspricht der Anzahl chemisch äquivalenter Abstände und Winkel bei idealisierter  $T_d$ -Symmetrie von **2**. Für diese wird jeweils der Wertebereich und der Mittelwert angegeben. <sup>b</sup> Die mit  $\pm$  angegebenen Fehlergrenzen entsprechen den Standardabweichungen der Mittelwerte.

der idealisierten  $T_d$ -Symmetrie des Käfigs selbst (Schema 4, Abb. 3, Tab. 2). Da die  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Bausteine jeweils höchstens  $C_3$ -Symmetrie aufweisen können, kann die  $T_d$ -Symmetrie des Käfigs von den  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Bausteinen nicht dargestellt werden. Die in Abb. 3 abgebildete Stellung der  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Reste ist für die Baugruppen Mn1, Mn2, Mn3, Mn5 und Mn6 im Kristall eindeutig fixiert. In der durch Mn4 bezeichneten Position findet man im Kristall neben der eingezeichneten Baugruppe (80%) zu 20% eine zweite Anordnung des  $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Restes, die sich in der Rotationsstellung bezüglich der Mn–Sn4-Achse stark, in der Lage der Mn-Atome jedoch nur wenig unterscheidet [21\*].

Die für den Käfigliganden von **2** beobachtete Struktur wurde bereits 1968 als Struktureinheit in "Zinn(II)-oxidhydrat"  $3\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $= \text{Sn}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4$ ) erkannt [22]. Als Derivat, in dem die Hydroxygruppen von  $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4$  durch Alkoxygruppen ersetzt sind, wurde  $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OME})_4(\mu_3\text{-O})_4$  beschrieben [23]. Die entsprechenden Verbindungen waren jeweils durch Hydrolyse bzw. Methanolyse von Zinn(II)-Verbindungen erhalten worden, während **2** durch Oxidation von Zinn(0)-Komplexen entsteht. Die Abstände und Winkel in den Käfigmolekülen stimmen, soweit diese in der Literatur angegeben sind [23], gut mit den entsprechenden Daten in **2** überein. Die Besonderheit an **2** ist dann, daß der  $\text{Sn}_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4$ -Käfig als Ligand an  $R\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten gebunden ist. Die metallorganischen Gruppen markieren die Richtung des chemisch aktiven "freien Elektronenpaares" der Zinn(II)-Bausteine, als Schutzgruppen verhindern sie die Aggregation der Käfigmoleküle im Festkörper.

#### 4. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenk-Arbeitstechnik unter Argon als Schutzgas in frisch absolutierten

und destillierten Lösungsmitteln durchgeführt. Photochemische Umsetzungen erfolgten bei 5°C in einer Duranglasapparatur mit einer UV-Lampe (Hanau TQ 150). NMR-Spektren: Bruker AC 200;  $T = 298\text{ K}$ ;  $^1\text{H}$ : 200.13 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel jeweils rel. TMS extern: Aceton- $d_6$ :  $\delta = 2.04$ ;  $^{119}\text{Sn}$ : 74.54 MHz, externer Standard: Tetramethylzinn (30% in Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 0$ , externes Locksignal: Aceton- $d_6$ . IR-Spektren: Spektrometer Perkin-Elmer 983 G; FT-IR-Spektrometer Bruker IFS 66; Lösungen in Küvetten mit  $\text{CaF}_2$ -Fenstern. CH-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg; CHN-Analysator der Fa. Heraeus. Massenspektren: Finnigan MAT 8200. Unter FD-Bedingungen konnten keine Molekülpeaks gefunden werden.

#### 4.1. Alternative Darstellung [8] des Dimanganastannacumulens $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]$

1 g (3.6 mmol) gelbes  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$  wird in 200 ml THF 3 h bei 5°C bestrahlt; die gelbe Lösung färbt sich unter Bildung des THF-Komplexes  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$  ( $\nu(\text{CO})$  (THF) = 1907vs, 1833vs  $\text{cm}^{-1}$ ) rot. Nach Zugabe von 1 g festem  $\text{NaBH}_4$  rührt man die Lösung 16 h, wobei sich die rote Lösung des THF-Komplexes schmutziggelblich färbt. Nach Abfiltrieren der festen Bestandteile (nicht umgesetztes  $\text{NaBH}_4$ ) werden 258 mg (1.5 mmol) wasserfreies  $\text{SnCl}_2$  [24] zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wird zu der braunen Lösung 5 g silanisierter Kieselgel zugesetzt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zum Erreichen der Rieselfähigkeit des Rückstandes entfernt. Die Chromatographie erfolgt an Kieselgel (Säule:  $l = 30\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 2\text{ cm}$ ;  $T = -20^\circ\text{C}$ ). n-Pentan/Toluol (10/1) eluiert gelbes  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ , n-Pentan/Toluol (1/1) rotes  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_3\mu_3\text{-Sn}]$  [8] ( $\nu(\text{CO})(\text{Et}_2\text{O}) = 1943\text{m}, 1919\text{vs}, 1900\text{vs}, 1873\text{w}, 1859\text{m cm}^{-1}$ .) Nach einer orangefarbenen Zwischenbande (Laufmittel Diethylether) eluiert THF orangefarbenes  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_2\mu_2\text{-Sn}]$  [8], das nach Abziehen der Lösungsmittel als orangefarbener Feststoff zurückbleibt. Die Identifizierung von  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_2\mu_2\text{-Sn}]$  und  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_3\mu_3\text{-Sn}]$  erfolgt jeweils durch Massenspektren und Spektrenvergleich mit authentischen Komplexen [8].

Ausbeute: 150 mg (0.25 mmol, 16% bezogen auf  $\text{SnCl}_2$ )  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_2\mu_2\text{-Sn}]$  in Form eines orangefarbenen Pulvers. IR(THF):  $\nu(\text{CO}) = 1973\text{m}, 1916\text{vs}, 1903\text{sh}, 1854\text{sh cm}^{-1}$ .

#### 4.2. Darstellung von $[\text{Na}-[2,2,2]\text{Kryptand}]\{[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn})_3\text{S}_4]\text{Na}(\text{THF})_3\}$ (1a)

150 mg (0.25 mmol) orangefarbenes  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_2\mu_2\text{-Sn}]$  [8] werden in 50 ml THF gelöst. 200 mg

fein zerkleinertes, mit Argon beladenes, wasserfreies  $\text{Na}_2\text{S}$  werden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss zugegeben, und man rührt die Lösung 1 h. Nach Zugabe von 75 mg (0.2 mmol) [2.2.2]Kryptand und 10 minütigem Rühren wird über 3 cm Kieselgur/THF von einem braunen Rückstand abfiltriert. Die braune Lösung wird im Ölpumpenvakuum auf 10 ml eingeeengt und je 2.5 ml in einem Schlenkrohr ( $\varnothing = 1\text{ cm}$ ) nacheinander mit 1 ml Diethylether und 2 ml n-Pentan überschichtet. Im Laufe des Diffusionsvorganges fällt 1a in drei Tagen in Form orangefarbener Einkristalle an.

Ausbeute: 46 mg (0.025 mmol, 10% bezogen auf  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_2\mu_2\text{-Sn}]$  (1a) in Form orangefarbener Kristalle.  $M = 1861.7$ .  $\text{C}_{66}\text{H}_{105}\text{Mn}_3\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_{15}\text{S}_4\text{Sn}_3$ . IR(THF):  $\nu(\text{CO}) = 1890\text{vs}, 1834\text{vs cm}^{-1}$ .

#### 4.3. Darstellung von $\{[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnSn})_3\text{S}_4]\text{Mn}(\text{THF})_3\}$ (1b)

Durch eine braune Lösung von 647 mg (1 mmol)  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_3\mu_3\text{-Sn}]$  [8] in 50 ml THF wird 2 min ein Strom von trockenem  $\text{H}_2\text{S}$  geleitet (ca. 10 Blasen  $\text{s}^{-1}$ ). Es zeigt sich keine deutlich sichtbare Reaktion, die Bildung von 1b zeigt sich aber klar im IR-Spektrum (bei zu langer Reaktionsdauer ist die Bildung von grünem  $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{S}$  ( $\nu(\text{CO})$  (Hexan) = 2020s, 1965s, 1945vs  $\text{cm}^{-1}$ ) [18] deutlich sichtbar; in diesem Fall gelingt die Isolierung von 1b nicht mehr). Eindampfen der braunen Suspension im Ölpumpenvakuum liefert einen braunen Feststoff. Dieser wird 3 mal mit je 5 ml n-Pentan gewaschen und in 4 ml THF aufgenommen. Die Lösung wird zu gleichen Teilen auf zwei Schlenkrohre ( $\varnothing = 1\text{ cm}$ ) verteilt und nacheinander mit jeweils 1 ml Diethylether und 3 ml n-Pentan überschichtet. Innerhalb von drei Tagen kristallisiert 1b in Form roter, sehr luftempfindlicher Einkristalle aus.

Ausbeute: 26 mg (0.05 mmol, 2% bezogen auf  $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn})_3\mu_3\text{-Sn}]$  (1b) in Form roter Kristalle.  $M = 1283.73$ .  $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{Mn}_4\text{O}_9\text{S}_4\text{Sn}_3$ . IR(THF):  $\nu(\text{CO}) = 1916\text{vs}, 1861\text{vs cm}^{-1}$ .

#### 4.4. Darstellung von $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{MnSn})_6(\mu_3\text{-OH})_4(\mu_3\text{-O})_4]$ (2)

Durch eine orangefarbene Lösung von 153 mg (0.25 mmol)  $[(\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn})_2\mu_2\text{-Sn}]$  [8, Darstellung s.o.] in 50 ml THF wird 4 min Luft durch eine Kapillare ( $\varnothing = 1\text{ mm}$ , ca. 10 Blasen  $\text{s}^{-1}$ ) geleitet; alle weiteren Arbeiten erfolgen sofort nach Evakuieren und Druckausgleich mit Argon. Zu der orangefarbenen Reaktionslösung wird 5 g silanisierter Kieselgel zugesetzt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zum Erreichen der Rieselfähigkeit des Rückstandes entfernt. Die Chromatographie erfolgt an Kieselgur (Säule:  $l = 30\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 2\text{ cm}$ ). n-Pentan/Toluol (10/1) eluiert gelbes  $\text{Cp}^*\text{Mn}(\text{CO})_3$ . Diethylether eluiert eine breite, orange-

rote Bande von 2. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand in 10 ml THF aufgenommen und die Lösung über 3 cm Kieselgur/THF filtriert. Aus dem auf 5 ml eingeeengten Filtrat wird durch Überschichten in 2 Schlenkrohren ( $\varnothing = 1$  cm) nacheinander mit je 1 ml Diethylether und 5 ml n-Pentan 2 in Form orangefarbener Einkristalle erhalten.

Ausbeute: 50 mg (0.022 mmol, 52% bezogen auf Sn in  $[(Cp^*(CO)_2Mn)_2 \mu_2-Sn]$  2 in Form orangefarbener Kristalle.  $M = 2321.3$ .  $C_{72}H_{94}O_{20}Mn_6Sn_6$ . Schmp.: 90–110°C (Zersetzung). Analyse: Gef. (ber.): C, 37.26 (36.89); H, 4.08 (4.44)%.  $^1H$ -NMR:  $\delta = 1.94$  (s).  $^{119}Sn$ -NMR (THF):  $\delta = -64.27, -80.99$ . IR(THF):  $\nu(CO) = 1914vs, 1858vs$   $cm^{-1}$ , (Nujol-Verreibung):  $\nu(OH) = 3634vw, 3579w, 3510vw$   $cm^{-1}$ .

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause danken wir für die Mühe bei der Durchführung der Elementaranalysen. Frau S. Fiedler danken wir für die massenspektrometrischen Untersuchungen.

## Literatur

- N.N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, 1988; F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> Ed., Wiley, New York, 1988.
- A.S. Foust, M.S. Foster und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5631; A.S. Foust, M.S. Foster und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 5633; A. Vizi-Orosz, G. Pályi und L. Markó, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) C25; A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 61; C.F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3054.
- A.L. Rheingold, M.J. Foley und P.J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 4727; O.J. Scherer und T. Brück, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 59; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 59.
- O.J. Scherer, H. Sitzmann und G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 358; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 351.
- B. Schiemenz und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 295; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 32 (1993) 297.
- W. Hofmann, *Z. Kristallogr.*, 92 (1935) 161; S. Del Buchia, J.-C. Jumas und M. Maurin, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 37 (1981) 1903.
- A. Mazurier, F. Thevet und S. Jaulmes, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 39 (1983) 814; R. Kniep, D. Mootz, U. Severin und H. Wunderlich, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982) 2022; S. Del Buchia, J.-C. Jumas und M. Maurin, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 36 (1980) 2935; J.E. Iglesias und H. Steinfink, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973) 1480.
- W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 437.
- F. Ettl, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1991; F. Ettl, G. Huttner und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 299; F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai und C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 71.
- K. Plöbl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 482; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 446.
- Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer, Mo  $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung mit einer Kombination der Programme SHELX76 (G. Sheldrick, University of Cambridge 1976) und SHELXL-PLUS (G. Sheldrick, Universität Göttingen 1988). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57087, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
  - Rhomboedrisch,  $C_{66}H_{105}Mn_3N_2Na_2O_{15}S_4Sn_3$ , Molmasse 1861.7, Raumgruppe (Nr.)  $R\bar{3}$  (146),  $a = 2079.2(6)$  pm,  $\alpha = 44.80(1)^\circ$ ,  $V = 3145(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 208$  K,  $\theta$ -Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ , 6698 unabhängige Reflexe, 6238 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ), 457 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 4.8\%$ ,  $R_2 = 4.3\%$ .
  - Rhomboedrisch,  $C_{33}H_{39}Mn_4O_9S_4Sn_3$ , Molmasse 1283.7, Raumgruppe (Nr.)  $R\bar{3}$  (148),  $a = 1408.9(7)$  pm,  $\alpha = 71.36(4)^\circ$ ,  $V = 2379(2) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 208$  K,  $\theta$ -Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ , 1867 unabhängige Reflexe, 1710 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ), 154 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 3.1\%$ ,  $R_2 = 3.1\%$ .
  - Triklin,  $C_{72}H_{94}Mn_6O_{20}Sn_6$ , Molmasse 2321.3, Raumgruppe (Nr.)  $P\bar{1}$  (2),  $a = 1445.8(6)$ ,  $b = 1483.2(5)$ ,  $c = 2237.6(9)$  pm,  $\alpha = 89.17(3)$ ,  $\beta = 72.23(3)$ ,  $\gamma = 83.05(3)^\circ$ ,  $V = 4535.5(3) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 233$  K,  $\theta$ -Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 43^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ , 12604 unabhängige Reflexe, 9318 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ), 501 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 5.0\%$ ,  $R_2 = 4.9\%$ .
- A.X. Trautwein, E. Bill, E.L. Bominaar und H. Winkler, *Structure and Bonding: Bioinorganic Chemistry*, Vol. 78, Springer-Verlag, Heidelberg, 1991, S. 1; R.H. Holm, S. Ciurli und J.A. Weigel in S.J. Lippard (Hrsg.), *Progress in Inorganic Chemistry: Bioinorganic Chemistry*, Vol. 38 Wiley, New York, 1990, S. 1.
- D. Uhlig, H. Behrens und E. Lindner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 401 (1973) 233.
- W. Petz, *Chem. Rev.*, 86 (1986) 1019; P.D. Lickiss in P.G. Harrison (Hrsg.), *Chemistry of Tin*, Blackie, Glasgow, London, 1989, S. 221.
- A.J. Carty, N.J. Tayler, A.W. Coleman und M.F. Lappert, *Chem. Commun.*, (1979) 639.
- R.R. Holmes, *Acc. Chem. Res.*, 22 (1989) 190.
- R.C. Weast (Hrsg.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 57<sup>th</sup> Ed., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1976.
- R. Schneider, *Dissertation*, Techn. Hochschule München 1968; M. Höfler und A. Baitz, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3147.
- I.-P. Lorenz, J. Messelhäuser, W. Hiller und K. Haug, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 234; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 228.
- W.D. Honnick und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 3034.
- Torsionswinkel ( $^\circ$ ): C–Mn4–Sn4–O124: 55.1; C<sub>x</sub>–Mn4<sub>x</sub>–Sn4–O124: 146.5; Mn4–Sn4–O124–Sn1: 125.8; Mn4<sub>x</sub>–Sn4–O124–Sn1: 120.1. C bezeichnet den Mittelpunkt der Cp\*-Liganden. Die Bezeichnung der einzelnen Atome ergibt sich wie folgt: Sn<sub>i</sub> ist an Mni gebunden, O<sub>ijk</sub> bildet eine Brücke zwischen den Zinnatomen Sn<sub>i</sub>, Sn<sub>j</sub> und Sn<sub>k</sub>. Die Kennzeichnung ... x indiziert Atome der nur zu 20% vorliegenden Cp\*(CO)<sub>2</sub>Mn-Einheiten an Sn4.
- R.A. Howie und W. Moser, *Nature (London)*, 219 (1968) 372.
- P.G. Harrison, B.J. Haylett und T.J. King, *Chem. Commun.*, (1978) 112.
- G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3. Auflage, 1978, Band 2, S. 753.