

# Zur Reaktivität von Komplexen $[L_n M=E=ML_n]$ (E = Ge, Sn, Pb; $L_n = Cp'(CO)_2Mn$ ) mit den Chelatliganden 1,10-Phenanthrolin, Tetramethylethyldiamin und 1,8-Oxo-Chinolat \*

Frank Ettl, Martin Schollenberger, Berthold Schiemenz, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 11. Oktober 1993)

## Abstract

The compounds  $[Cp'(CO)_2Mn=E=Mn(CO)_2Cp']$  (E = Ge (**1a**), Sn (**1b**), Pb (**1c**)) reacts with 1,10-Phenanthroline (Phen) to yield the chelate derivatives  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2E(Phen)]$  (E = Ge (**3a**), Sn (**3b**), Pb (**3c**)). The structures of the complexes **3a**, **3b** and **3c** are similar to the structures reported for  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2E(Bipy)]$  (E = Ge (**6a**), Sn (**6b**), Pb (**6c**)). The reaction of **1c** with Tetramethylethyldiamin (TMEDA) gives the complex  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Pb(TMEDA)]$  (**4**). **1b** reacts with 1,8-Oxo-Chinolat (O-Chin) to give the anionic chelate derivatives  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Sn(O-Chin)]^-$  (**A5**). The new compounds are derivatives of Ge, Sn or Pb respectively in their formal oxidation states zero. X-ray diffraction studies of the  $Na(12-K-4)_2$  salt **5** of the complex anion **A5** and of **3a**, **3b** and **3c** are described.

## Zusammenfassung

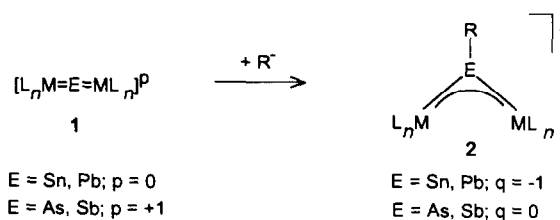
Die Verbindungen  $[Cp'(CO)_2Mn=E=Mn(CO)_2Cp']$  (E = Ge (**1a**), Sn (**1b**), Pb (**1c**)) reagieren mit 1,10-Phenanthrolin (Phen) zu den Chelatderivaten  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2E(Phen)]$  (E = Ge (**3a**), Sn (**3b**), Pb (**3c**)). Die Strukturen der Komplexe **3a**, **3b** und **3c** sind mit denen von  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2E(Bipy)]$  (E = Ge (**6a**), Sn (**6b**), Pb (**6c**)) vergleichbar. Durch Umsetzung von **1c** mit Tetramethylethyldiamin (TMEDA) wird der Komplex  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Pb(TMEDA)]$  (**4**) erhalten. **1b** reagiert mit 1,8-Oxo-Chinolat (O-Chin) zu dem anionischen Chelatderivat  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Sn(O-Chin)]^-$  (**A5**). Die neuen Verbindungen sind Derivate von Ge, Sn bzw. Pb in der formalen Oxidationsstufe null. Von dem  $[Na(12-K-4)_2]$ -Salz (**5**) des Anions **A5** sowie von **3a**, **3b** und **3c** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

*Key words:* Manganese; Chelates; X-ray diffraction

## 1. Einleitung

Die Metallheterocumulene  $[L_n M=E=ML_n]^p$  (**1**) ( $L_n M = 16 e^-$ -Komplexfragment, z.B.:  $Cp'(CO)_2Mn$ ; E = Sn [1], Pb [2],  $p = 0$ ; E = As [3], Sb [4],  $p = +1$ ) reagieren mit anionischen Nucleophilen  $R^-$  zu den "Iniden"-Komplexen [5]  $[L_n M \equiv E(R) \equiv ML_n]^q$  (**2**) (z.B.: E = Sn [1a,6], Pb [2a],  $q = -1$ ; E = As [3a,7], Sb [4a],  $q = 0$ ) (Gl. 1), die mit ihren 3-Zentren/ $4\pi$ -

Elektronen-Systemen metallorganische Analoga zu Al-lylanionen darstellen [8].

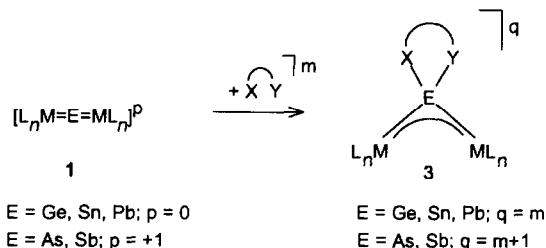


Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

\* Herrn Prof. Dr. Helmut Werner zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die Cumulene Komplexe  $[L_n M=E=ML_n]^p$  (**1**) vermögen weiterhin zweizählige Chelatliganden  $(\overline{XY})^m$

(z.B.: 2,2'-Bipyridyl 'Bipy',  $m = 0$ ; 8-Oxo-Chinolol 'O-Chin',  $m = -1$ ) unter Bildung von stabilen Basenaddukten  $[(L_nM)_2E-\overline{XY}]^q$  (**3**) (z.B.:  $E = Ge$  [8],  $Sn$  [8],  $Pb$  [8,2a],  $q = m$ ;  $\overline{E} = As$  [9],  $Sb$  [4a],  $q = m + 1$ ) zu addieren (Gl. 2).



Für die Reihe der Komplexe  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2E(Bipy)]$  ( $E = Ge$  (**6a**) [8],  $Sn$  (**6b**) [8],  $Pb$  (**6c**) [8,2a]) mit 2,2'-Bipyridyl ('Bipy') als Chelatligand war beobachtet worden, daß die Wechselwirkung zwischen den Bipyridyl-Liganden und dem zugrundeliegenden Cumulen **1** nur schwach ist und die Stärke dieser Wechselwirkung mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms  $E$  deutlich abnimmt. Dabei enthalten die Komplexe **6a–6c** die Hauptgruppenelemente  $Ge, Sn$  bzw.  $Pb$  jeweils in den formalen Oxidationsstufen null [8].

Um zu prüfen, ob die im Vergleich zu Bipy rigidere 1,10-Phenanthrolin ('Phen')-Chelatbase entsprechend den Umsetzungen von Bipy mit **1** reagiert, setzten wir die Cumulenverbindungen  $[Cp'(CO)_2Mn=E=Mn(CO)_2Cp']$  ( $E = Ge$  (**1a**) [10],  $Sn$  (**1b**) [1],  $Pb$  (**1c**) [2]) mit Phen um. Die dabei synthetisierten Komplexe  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2E(Phen)]$  ( $E = Ge$  (**3a**),  $Sn$  (**3b**),  $Pb$  (**3c**)) wurden spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

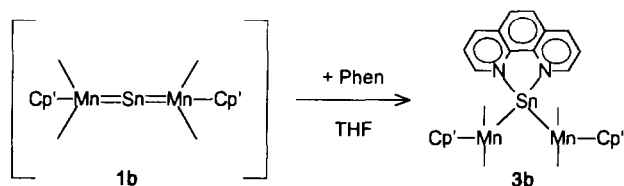
Desweiteren berichten wir hier über die Reaktion des flexiblen, zweizähligen Liganden Tetramethylethyldiamin (TMEDA) mit dem Cumulen-Komplex **1c**; es entsteht das stabile Chelataddukt  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Pb(TMEDA)]$  (**4**). Mit dem anionischen Chelatliganden 1,8-Oxo-Chinolol (O-Chin) und dem Stannacu-

mulen **1b** wird der negativ geladene Komplex  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Sn(O-Chin)]^-$  (**A5**) [11\*] erhalten, in dem der anionische, zweizählige O-Chin-Ligand wesentlich fester an das Sn-Atom gebunden ist als der neutrale, zweizählige Phen-Ligand in **3b**. Alle Komplexe sind Derivate von  $Ge(0)$  bzw.  $Sn(0)$  oder  $Pb(0)$ .

## 2. Ergebnisse und Diskussion

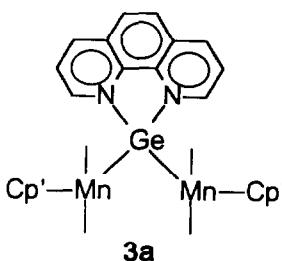
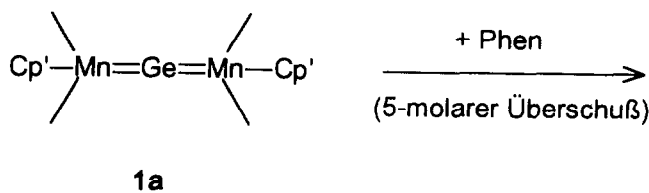
Die orangefarbene Dimanganagermacumulenverbindung  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Ge]$  (**1a**) [10] reagiert mit 2,2'-Bipyridyl ('Bipy') im Molverhältnis 1 : 1 augenblicklich zum Chelatkomplex  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Ge(Bipy)]$  (**6a**) [8]. Die Reaktion von **1a** mit dem Chelatliganden 1,10-Phenanthrolin (Phen) anstelle von Bipy führt erst bei einem fünffachen molaren Überschuß an Phen zum olivgrünen Basenaddukt  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Ge(Phen)]$  (**3a**) (Gl. 3 [12\*]).

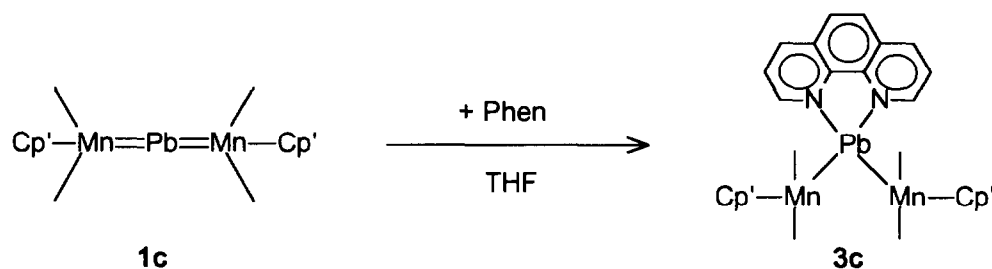
Die große Empfindlichkeit des zu **1a** analogen Stanna-Cumulens  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Sn]$  (**1b**) verhinderte bislang seine vollständige Charakterisierung; das entsprechende  $Cp^*$ -Derivat ist hingegen bekannt [1b]. Durch Umsetzung von  $Na[(Cp'(CO)_2Mn)_2H]$  [13] mit  $SnCl_2$  in THF bei  $-30^\circ C$  können jedoch rotbraune Lösungen erhalten werden, in denen **1b** enthalten ist [8], das unter Zugabe von Phen zur Zielverbindung  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Sn(Phen)]$  (**3b**) weiterreagiert (Gl. 4 [12\*]).



Die Umsetzung der Cumulenverbindung  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Pb]$  (**1c**) [2] mit dem zweizähligen Liganden

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





Phen ergibt bereits bei einem Molverhältnis von **1c**/Phen = 1:1 den Chelatkomplex  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Pb}(\text{Phen})]$  (**3c**) (Gl. 5 [12\*]).

Die Verbindungen **3a**, **3b** und **3c** wurden röntgenstrukturanalytisch (Abb. 1, Tabelle 1) sowie  $^1\text{H-NMR}$ - (Tabelle 2) und IR- spektroskopisch (Tabelle 3) charakterisiert. Die Ergebnisse werden untereinander und im Vergleich mit den analogen Bipy-Komplexen  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{E}(\text{Bipy})]$  ( $E = \text{Ge}$  (**6a**),  $\text{Sn}$  (**6b**),  $\text{Pb}$  (**6c**)) [8] diskutiert (vergl. Abb. 2).

Die Phenanthrolinaddukte **3a–3c** kristallisieren isomorph in der Raumgruppe  $C 2/c$  (Nr. 15) [14\*] und besitzen jeweils  $C_2$ -Symmetrie. Die Methylgruppen an den Cp-Liganden sind fehlgeordnet. Anders als in den Bipyridylderivaten **6a–6c** [8] wird bei **3a–3c** stets die gleiche Rotationsstellung der  $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2$ -Fragmente

bezüglich der Mn–E-Achsen beobachtet (Abb. 1, Tabelle 1).

Die Mn–E-Bindungsabstände ( $E = \text{Ge}, \text{Sn}$  und  $\text{Pb}$ ) in **3a**, **3b** und **3c** (232.3(2) pm, 247.1(1) pm und 251.0(3) pm) sind gegenüber den exocyclischen, formalen Mn–E-Doppelbindungen in  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{E}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{-Cp}']$  (**7**) [10a, 1b, 2b] (226.0(2) pm, 244.5(1) pm und 249.0(1) pm) aufgeweitet; sie sind jedoch kürzer als die Mn–E-Einfachbindungen im dreigliedrigen Ring in **7** (Mittelwerte: 237.0 pm, 254.9 pm und 261.7 pm). Innerhalb der Reihe **3a**, **3b**, **3c** nimmt der Betrag dieser Aufweitung ( $\Delta^+$ ) mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralelementes ab ( $\Delta^+ = 6.3, 2.6$  und  $2.0$  pm) und der Betrag der angesprochenen Verkürzung ( $\Delta^-$ ) steigt an ( $\Delta^- = 4.7, 7.8$  und  $10.7$  pm), so daß der Doppelbindungscharakter der Mn–E-Bindungen in **3** in der

TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) von  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{E}(\text{Phen})]$  ( $E = \text{Ge}$  (**3a**),  $\text{Sn}$  (**3b**),  $\text{Pb}$  (**3c**)) ( $Z, Z^a =$  Mittelpunkte der Cp-Ringe)

Abstände/Winkel	E = Ge ( <b>3a</b> )	E = Sn ( <b>3b</b> )	E = Pb ( <b>3c</b> )
<i>Abstände</i>			
E–Mn	232.3(2)	247.1(1)	251.0(3)
E–N	216.8(6)	235.9(4)	253.5(9)
N...N <sup>a</sup>	266.7	271.2	278.2
Mn–C <sub>CO</sub>	179(1) und 182(1)	174.5(6) und 176.2(6)	170(2) und 183(2)
Mn–C <sub>Cp</sub>	213.7(8)–214.5(7) [214.1 <sup>M</sup> ]	213.1(6)–215.1(6) [214.2 <sup>M</sup> ]	213(3)–217(2) [215.6 <sup>M</sup> ]
<i>Winkel</i>			
Mn–E–Mn <sup>a</sup>	138.4(1)	141.5(1)	149.4(1)
N–E–N <sup>a</sup>	75.9(3)	70.3(2)	65.6(4)
Mn–E–N <sup>a</sup>	106.5(2)	106.6(1)	102.2(2)
N–C13–C13 <sup>a</sup>	117.3(4)	117.7(2)	119.7(1)
C12–C13–C13 <sup>a</sup>	121.0(4)	119.3(3)	120.3(1)
<i>Torsionswinkel</i>			
N–C13–C13 <sup>a</sup> –N <sup>a</sup>	2.7	1.5	0.5
Z–Mn–Mn <sup>a</sup> –Z <sup>a</sup>	67.8	64.2	68.3
Mn <sup>a</sup> –E–Mn–Z	39.3	37.1	38.3
<i>Mn, E, Mn<sup>a</sup>–Ebene</i>			
Abstand N	133	136	139
<i>N, E, N<sup>a</sup>–Ebene</i>			
Abstand Mn	217	233	242

<sup>M</sup> Mittelwert. <sup>a</sup> Durch 180° Drehung um die  $C_2$ -Symmetrieachse erzeugtes Atom.

TABELLE 2. Vergleichende Übersicht der  $^1H$ -NMR Daten der Verbindungen  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2E]$  ( $E = Ge$  (**1a**) [10],  $Pb$  (**1c**) [2]),  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2E(Phen)]$  ( $E = Ge$  (**3a**),  $Sn$  (**3b**),  $Pb$  (**3c**)) und 1,10-Phenanthrolin in Aceton- $d_6$  bei 298 K

E	Vbdg.	CH <sub>3</sub> (s; 6H)	C <sub>5</sub> H <sub>4</sub>		1,10-Phenanthrolin-Ligand			
			(m; 4H)	(m; 4H)	(4 Multipletts; zus. 8 H)			
Ge	<b>1a</b>	1.91	4.59	4.65				
Pb	<b>1c</b>	1.76	4.47	4.71				
Ge	<b>3a</b>	1.75	4.25	4.30	8.23	8.38	8.94	9.39
Sn	<b>3b</b>	1.78	4.40	(m; 8H)	8.20	8.33	8.93	9.34
Pb	<b>3c</b>	1.70	4.25	4.30	8.00	8.19	8.76	8.88
1,10-Phenanthrolin, frei					7.72	7.93	8.40	8.44

Folge  $Ge < Sn < Pb$  zunimmt. Entsprechend sind die Mn–Pb-Abstände in **3c** (251.0(3) pm) gegenüber den Mn–Pb-Doppelbindungslängen der Cumulenausgangsverbindung **1c** (246 pm [2]) nur um 5 pm aufgeweitet, wohingegen die Mn–Ge-Abstände in **3a** (232.3(2) pm) um 12 pm länger sind als die im Cumulen **1a** (220 pm [10]).

Dem zunehmenden Doppelbindungscharakter der Mn–E-Bindungen in der Reihe **3a**, **3b**, **3c** geht eine Aufweitung der Mn–E–Mn-Bindungswinkel in der gleichen Reihenfolge parallel. Relativ zur linearen Anordnung (Mn–E–Mn  $\approx 180^\circ$ ) der Ausgangsverbindungen nimmt die Abwinkelung der Mn–E–Mn-Einheit vom Germaniumaddukt **3a** (41.6°) über das Zinnhomologe **3b** (38.5°) zum Bleikomplex **3c** (30.6°) ab.

Vergleicht man innerhalb von **3** die Mn–E- mit den N–E-Abständen (Tabelle 1) so zeigt sich, daß die Differenz der Mn–E- zu den N–E-Abständen in der Reihe **3a–3c** abnimmt. So sind für **3a** bzw. **3b** ( $E = Ge, Sn$ ) die N–E-Bindungslängen um 15.5 bzw. 11.2 pm kürzer als die Mn–E-Bindungslängen. Im Bleikomplex **3c** ist der N–Pb-Abstand schon um 2.5 pm länger als der Mn–Pb-Abstand. Aufgrund dieses Bindungslängenvergleiches scheint der Phenanthrolin-Ligand in der

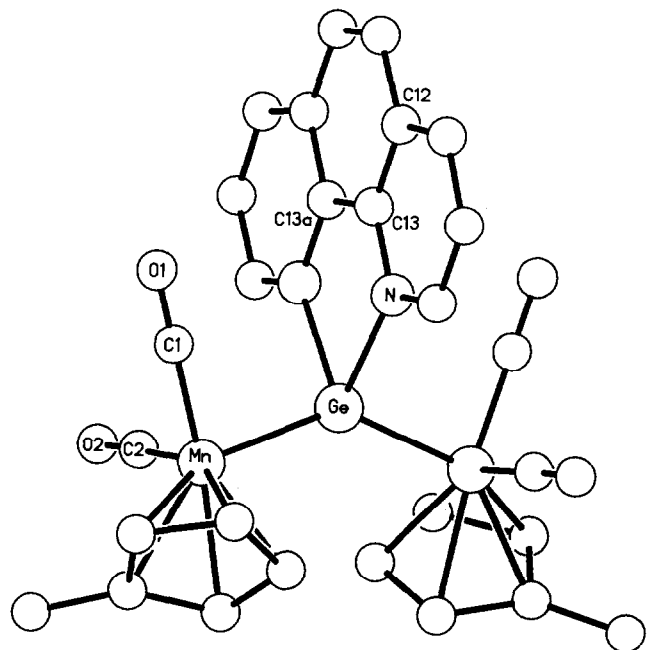
Reihe der Basenaddukte **3a**, **3b**, **3c** mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralelementes — relativ zur Mn–E-Bindungsstärke — zunehmend schwächer gebunden. Diese Beobachtung wird durch einen Vergleich der  $^1H$ -NMR- und IR-spektroskopischen Daten von **3** unterstützt.

Die  $^1H$ -NMR-Signale der Phenanthrolin-Liganden in **3a**, **3b** und **3c** sind gegenüber denen im freien 1,10-Phenanthrolin jeweils nach tieferem Feld verschoben (Tabelle 2). Dabei ist der Betrag dieser Verschiebung beim Germaniumkomplex **3a** am größten und nimmt über das Zinnerivat **3b** zur Bleiverbindung **3c** hin ab (Tabelle 2).

Diese Beobachtung und die Feststellung, daß die  $\nu(CO)$ -IR-Banden von **3a**, bezüglich der entsprechen-

TABELLE 3. Vergleichende Übersicht der IR Daten im  $\nu(CO)$ -Bereich der Verbindungen  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2E]$  ( $E = Ge$  (**1a**) [10],  $Pb$  (**1c**) [2]) und  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2E-\overline{XY}]$  ( $E = Ge, Sn, Pb$ ;  $\overline{XY} = Phen$  (**3**), Bipy (**6**) [8]), ( $E = Pb$ ;  $\overline{XY} = TMEDA$  (**4**)), ( $E = Sn$ ;  $\overline{XY} = O-Chin$  (**5**)) in THF bei 298 K

E	Vbdg.	IR ( $\nu(CO)$ , THF ( $cm^{-1}$ ))					
Ge	<b>1a</b>	1962m	1926vs	1895s			
Ge	<b>3a</b>	1960w	1920sh	1896s	1879vs	1824vs	
Ge	<b>6a</b>			1895s	1879vs	1826vs	
Sn	<b>3b</b>		1922w	1898m	1879vs	1834vs	
Sn	<b>6b</b>			1898s	1879vs	1833s	
Sn	<b>5</b>			1884m	1862vs	1819s	
Pb	<b>1c</b>		1926m	1900vs	1860s		
Pb	<b>3c</b>		1925sh	1909vs	1887vs	1860sh	1845s
Pb	<b>4</b>			1900w	1881vs	1833s	
Pb	<b>6c</b>		1925w	1899s	1887vs	1860m	1846s

Abb. 1. Struktur der Komplexe  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2E(Phen)]$  ( $E = Ge$  (**3a**),  $Sn$  (**3b**),  $Pb$  (**3c**)) im Kristall am Beispiel von **3a**; die Moleküle weisen  $C_2$ -Symmetrie auf mit der kristallographischen zweizähligen Achse durch E und durch die Mitte der Bindung C13–C13a.

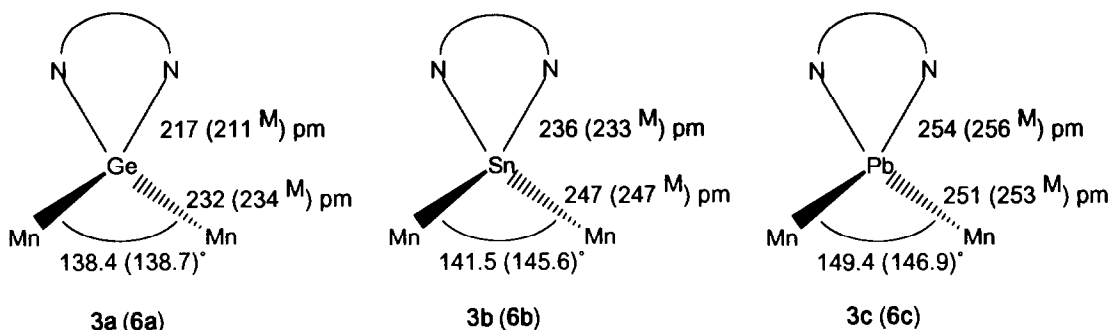


Abb. 2. Strukturmodelle der Verbindungen  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2E(Phen)]$  (**3**) und  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2E(Bipy)]$  (**6**) [ $E = Ge, Sn, Pb$ ] im Vergleich. Die Werte für die Bipyridyladdukte **6** sind jeweils in Klammern angegeben; <sup>M</sup> Mittelwert.

den  $\nu(CO)$ -Banden der Ausgangsverbindung **1a**, sehr viel stärker zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind als die CO-Valenzschwingungen des Bleihomologen **3c**, relativ zu den  $\nu(CO)$ -Banden im Cumulen **1c**, bestätigen (Tabelle 3), daß die Wechselwirkung zwischen Cumulen und Phenanthrolin-Ligand in der Reihenfolge **3a**, **3b**, **3c** abnimmt.

Das  $\nu(CO)$ -Spektrum des Pb-Bipy-Komplexes **6c**, gelöst in THF, zeigt im Vergleich zu den IR-Spektren der Verbindungen **6a**, **6b**, **4** und **5** zwei zusätzliche Banden bei  $1925\text{ cm}^{-1}$  und  $1860\text{ cm}^{-1}$  (vergl. Tabelle 3), die dem Edukt **1c** zuzuschreiben sind. In Lösung scheint somit **6c** im Gleichgewicht mit **1c** und Bipyridyl vorzuliegen [8]. Die  $\nu(CO)$ -Banden bei  $1925\text{ cm}^{-1}$  und  $1860\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum von **3c** belegen (Tabelle 3), daß auch der Pb-Phen-Komplex in THF-Lösung wahrscheinlich teilweise zu 1,10-Phenanthrolin und **1c** dissoziiert. Die Gleichgewichtseinstellung  $3c \rightleftharpoons 1c + \text{Phen}$  muß rasch sein, da im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3c** jeweils scharfe Signale für den Phenanthrolyl-Liganden und die Methylcyclopentadienyl-Einheiten beobachtet werden.

Die  $\nu(CO)$ -Banden des Germacumulens **1a** treten bei  $1962\text{m}$ ,  $1926\text{vs}$  und  $1895\text{s cm}^{-1}$  auf [8] (Tabelle 3); sie sind mit geringerer Intensität auch im IR-Spektrum des Ge-Phen-Komplexes **3a** zu beobachten ( $1960\text{w}$ ,  $1920\text{sh}$ , [15\*]; Tabelle 3). Dies deutet in Lösung auf ein Gleichgewicht  $3a \rightleftharpoons 1a + \text{Phen}$  hin; das analoge Gleichgewicht wird im Ge-Bipy-Addukt **6a** nicht beobachtet [8]. Somit sollte der Phen-Ligand schwächer als der Bipy-Ligand an das Germaniumzentralatom gebunden sein. Diese Annahme wird durch die im Vergleich zu **6a** ( $211.1(9)\text{ pm}$  und  $211.8(9)\text{ pm}$  [8]) längeren Ge-N-Abstände in **3a** ( $216.8(6)\text{ pm}$ ) gefestigt (Abb. 2, Tabelle 1).

Ein IR-Spektrum des isolierten Stannacumulens **1b** konnte bislang nicht aufgenommen werden, so daß ein Vergleich der IR-Spektren von **1b** mit **3b** bzw. **6b** nicht möglich ist. Die  $\nu(CO)$ -Bande bei  $1922\text{ cm}^{-1}$  im IR-

Spektrum des Sn-Phen-Komplexes **3b** (Tabelle 3) ist jedoch möglicherweise auf unsubstituiertes **1b** zurückzuführen; sie würde auf ein Gleichgewicht  $3b \rightleftharpoons 1b + \text{Phen}$  hindeuten.

Der Unterschied der Bindungsverhältnisse in den Phen- (**3**) und Bipy- (**6**) Chelatkomplexen ist im allgemeinen klein. So sind die E-N- und E-Mn-Bindungslängen ( $E = Sn, Pb$ ) innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Am deutlichsten ist ein Unterschied bei den Ge-N-Abständen in **3a** ( $216.8(6)\text{ pm}$ ) bzw. **6a** ( $211.1(9)\text{ pm}$  und  $211.8(9)\text{ pm}$  [8]) festzustellen (Tabelle 1, Abb. 2). Die relativ zu **3a** kürzeren Ge-N-Bindungen in **6a** sind wahrscheinlich auf den marginal kleineren "Biß" des Bipy-Liganden ( $N \cdots N = 257.4\text{ pm}$ ,  $N-C13-C13^a = 115(1)^\circ$ ) im Vergleich zum Phen-Liganden ( $N \cdots N = 266.7\text{ pm}$ ,  $N-C13-C13^a = 117.3(4)^\circ$ ) zurückzuführen (vergl. Tabelle 4). Dadurch paßt sich der Bipyridylligand in **6a** besser dem kleinen Atomradius von Germanium an, als es der Phenanthrolinligand in **3a** vermag. Dies sollte auch der Grund dafür sein, daß **3a**—im Gegensatz zu **6a**—in Lösung teilweise in die Edukte **1a** und Phen dissoziiert (s.o.).

Die im Vergleich zu 2,2'-Bipyridyl geringere Flexibilität von 1,10-Phenanthrolin dürfte auch dafür ver-

TABELLE 4. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) von  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Ge(Phen)]$  (**3a**) im Vergleich zu den analogen Werten in  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Ge(Bipy)]$  (**6a**) [8]

Abstände/Winkel	3a	6a
<i>Abstände</i>		
Ge-N	216.8(6)	211.1(9) und 211.8(9) [8]
$N \cdots N^a$	266.7	257.4
<i>Winkel</i>		
N-Ge-N <sup>a</sup>	75.9(3)	75.0(3) [8]
N-C13-C13 <sup>a</sup>	117.3(4)	115(1) und 115(1)
C12-C13-C13 <sup>a</sup>	121.0(4)	125(1) und 126(1)

<sup>a</sup> Durch  $180^\circ$  Drehung um die  $C_2$ -Symmetrieachse erzeugtes Atom

antwortlich sein, daß sich **3a** erst bei einem fünffachen molaren Überschuß an Phen aus **1a** bildet, wohingegen das Bipy-Addukt **6a** bei einer Reaktion von **1a** mit Bipy im Molverhältnis 1:1 entsteht [8]; auch ist **6a** als Festsubstanz über Stunden luftstabil, während sich **3a** innerhalb weniger Minuten an Luft zersetzt.

Ebenso wie die cyclischen, konjugierten Chelatliganden Phen und Bipy reagiert auch die gesättigte, zweizählige Lewisbase Tetramethylethylendiamin (TMEDA) mit dem Dimanganaplumbacumulenenkomplex **1c** spontan unter Bildung des Basenadduktes  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Pb(TMEDA)]$  (**4**) (Gl. 6 [12\*,16\*]).

Im Gegensatz zu den Pb-Phen- bzw. Pb-Bipy-Komplexen **3c** bzw. **6c** zeigt das IR-Spektrum einer Lösung von **4** in THF keine Banden der Ausgangsverbindung **1c** mehr (Tabelle 3). Somit sollte die Chelatbase TMEDA in **4** stärker an das Blei-Zentralmetall gebunden sein, als die Chelatbasen 1,10-Phenanthrolin und 2,2'-Bipyridyl in **3c** bzw. **6c**. Dem entspricht die Beobachtung, daß die  $\nu(CO)$ -IR-Banden von **4** — relativ zu den entsprechenden Banden von **3c** und **6c** — zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind (Tabelle 3). Dies bedeutet, daß TMEDA bei der Komplexbildung in **1c** mehr negative Ladung auf die Manganatome überträgt, als es Phen und Bipy vermögen.

Eine deutlich verstärkte Übertragung von Elektronendichte auf die Manganatome der Cumulenverbindungen **1** sollte durch negativ geladene Chelatbasen zu erreichen sein. In der Tat reagieren anionische Chelatierungsreagenzien wie 8-Oxochinolat (O-Chin) und 8-Thiochinolat (S-Chin) bei Raumtemperatur spontan mit  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Ge]$  (**1a**) [10],  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Sn]$  (**1b**) [1] bzw.  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Pb]$  (**1c**) [2] unter Farbvertiefung. Die vollständige Charakterisierung der erwarteten anionischen Basenaddukte  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Ge(O-Chin)]^-$ ,  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Ge(S-Chin)]^-$ ,  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Sn(S-Chin)]^-$  und  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Pb(S-Chin)]^-$  ist noch nicht vollständig abgeschlossen. Der Zinn-O-Chin-Komplex  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Sn(O-Chin)]^-$  (**A5**) [11\*] (Gl. 7 [12\*]) konnte jedoch als  $[Na(12-K-4)]_2$ -Salz (**5**) röntgenstrukturanaly-

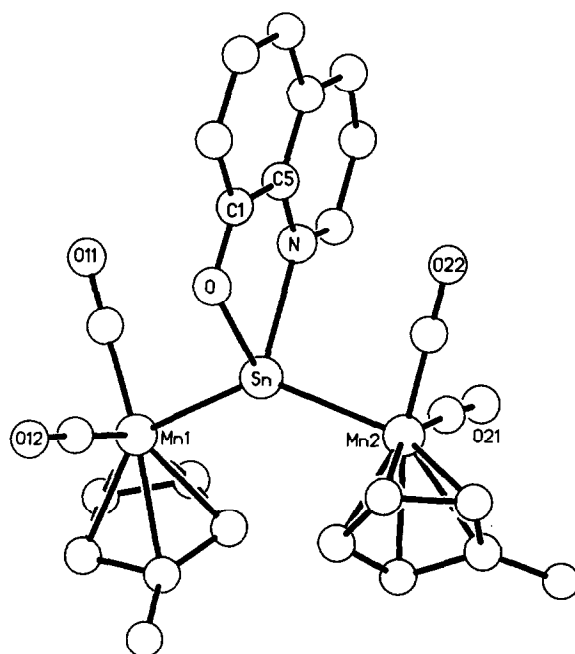
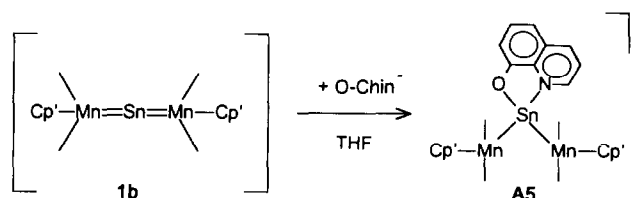


Abb. 3. Struktur des Anions  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Sn(O-Chin)]^-$  (**A5**) [11\*] im Kristall.

tisch, IR- und  $^1H$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.



Aufgrund der negativen Ladung des O-Chin-Liganden zeigt das IR-Spektrum von **5** im Vergleich zu den IR-Spektren der artverwandten Verbindungen **3b** bzw. **6b** eine viel stärkere bathochrome Verschiebung der CO-Valenzschwingungen (*ca.*  $15\text{ cm}^{-1}$ ) (Tabelle 3). Diese Beobachtung deutet auf eine besonders starke Wechselwirkung zwischen dem anionischen Chelatliganden O-Chin und dem Sn-Zentralmetall hin; sie

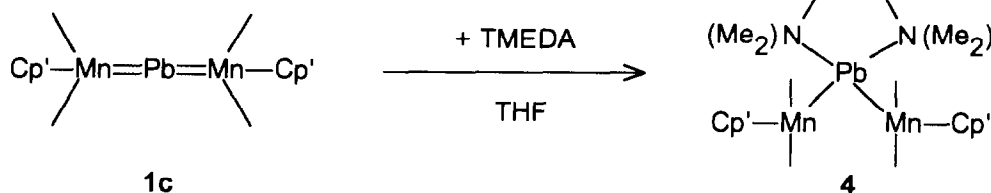


TABELLE 5. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) des Anions **A5** im Salz  $[Na(12-K-4)_2][Cp'(CO)_2Mn_2Sn(O-Chin)]$  (**5**)

Abstände			
Sn–Mn1	249.8(4)	Sn–O	215(2)
Sn–Mn2	251.7(4)	Sn–N	231(2)
Mn–C <sub>CO</sub>	173(3)–181(3)		[176.8 <sup>M</sup> ]
Mn–C <sub>Cp</sub>	210(4)–220(3)		[215.3 <sup>M</sup> ]
Winkel			
Mn1–Sn–Mn2	136.5(1)	N–Sn–O	73.9(7)
Mn1–Sn–N	108.6(5)	Mn2–Sn–N	103.7(5)
Mn1–Sn–O	108.5(4)	Mn2–Sn–O	107.9(4)
Mn1, Sn, Mn2-Ebene		N, Sn, O-Ebene	
Abstand N	149.9	Abstand Mn1	229.3
Abstand O	116.2	Abstand Mn2	236.0

<sup>M</sup> Mittelwert.

wird durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **5** bestätigt (Abb. 3, Tabelle 5).

Das Salz  $[Na(12-K-4)_2][Cp'(CO)_2Mn_2Sn(O-Chin)]$  (**5**) kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) [14\*]. Die Methylgruppen an den Cp'-Liganden und die 12-K-4-Liganden an den Natrium-Kationen sind teilweise fehlgeordnet. Im Unterschied zur Bismut-O-Chin-Verbindung  $[Cp'(CO)_2Mn_2Bi(O-Chin)]$  [17], in der eine pseudo trigonal-bipyramidale Koordination des Bismutatoms vorliegt, ist das Zinn-Zentralelement in **5** verzerrt tetraedrisch koordiniert (Tabelle 5). Die kurze Sn–O-Bindungslänge (215(2) pm) und der im Vergleich zu **3b** und **6b** (Tabelle 1, Abb. 4) verkürzte Sn–N-Abstand (231(2) pm) belegen eine starke Wechselwirkung des Zinnatoms mit der anionischen Chelatbase O-Chin. Diese starke Wechselwirkung bewirkt eine besonders deutliche Abnahme des Doppelbindungscharakters der Sn–Mn-Bindungen in **5**; dies folgt aus der gemittelten Sn–Mn-Bindungslänge (250.8 pm), die rund 4 pm länger ist als die in den Phenanthrolin- bzw. Bipyridyladdukten **3b** (247.1(1) pm) bzw. **6b** (247.2(2) pm und 247.7(2) pm [8])

(Tabelle 1, Abb. 4) und den anionischen Zinn-Halogen-“Iniden“-Komplexen  $[Cp'(CO)_2Mn_2SnX]^-$  [**1a**] (**A8**) [11\*] ( $X = Cl, Br, I$ ; Mittelwert 246.3 pm) (Abb. 4). Der relativ festen Bindung des Oxo-Chinolato-Liganden im anionischen Komplex **A5** entspricht die mit  $136.5(1)^\circ$  vergleichsweise starke Abwinkelung der Mn–Sn–Mn-Einheit (Tabelle 5, Abb. 4).

### 2.1. Schlussfolgerungen

(a) 1,10-Phenanthrolin (Phen) reagiert mit  $[Cp'(CO)_2Mn=E=Mn(CO)_2Cp']$  ( $E = Ge$  [**1a**],  $Sn$  [**1b**],  $Pb$  [**1c**]) zu den Addukt-Komplexen  $[Cp'(CO)_2Mn_2E(Phen)]$  (**3**) ( $E = Ge$  (**3a**),  $Sn$  (**3b**),  $Pb$  (**3c**)), welche  $Ge, Sn$  bzw.  $Pb$  in der formalen Oxidationsstufe null enthalten. Im Gegensatz zu den analogen 2,2'-Bipyridyl-Komplexen  $[Cp'(CO)_2Mn_2E(Bipy)]$  [8] (**6**) ( $E = Ge$  (**6a**),  $Sn$  (**6b**),  $Pb$  (**6c**)), bei denen nur der Bleikomplex **6c** in Lösung teilweise in die Produkte **1c** und Bipy dissoziiert [8], scheinen alle Edukte **3** im Gleichgewicht  $3 \rightleftharpoons 1 + Phen$  vorzuliegen.

(b) In der Reihe der Element(0)-Verbindungen **3a, 3b, 3c** nimmt mit steigender Ordnungszahl des Hauptgruppenelementes  $E$  die Stärke der Wechselwirkung, zwischen dem Phen-Liganden und dem Zentralatom  $E$  deutlich ab. Dies bedingt, daß in gleicher Folge der Doppelbindungscharakter der  $E-Mn$ -Bindungen zunimmt und die  $Mn-E-Mn$ -Einheiten weniger gewinkelt sind. Die spektroskopischen und strukturanalytischen Untersuchungen an **6** führten zu den entsprechenden Ergebnissen [8].

(c) Die Umsetzung von **1c** [2] mit dem sterisch flexiblen, zweizähligen Liganden Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) ergibt den stabilen Chelatkomplex  $[Cp'(CO)_2Mn_2Pb(TMEDA)]$  (**4**). In **4** ist TMEDA fester an das Blei-Zentralmetall koordiniert als die sterisch rigideren Chelatbasen Phen und Bipy in **3c** bzw. **6c** [8].

(d) Die Reaktion von **1b** [1] mit dem anionischen

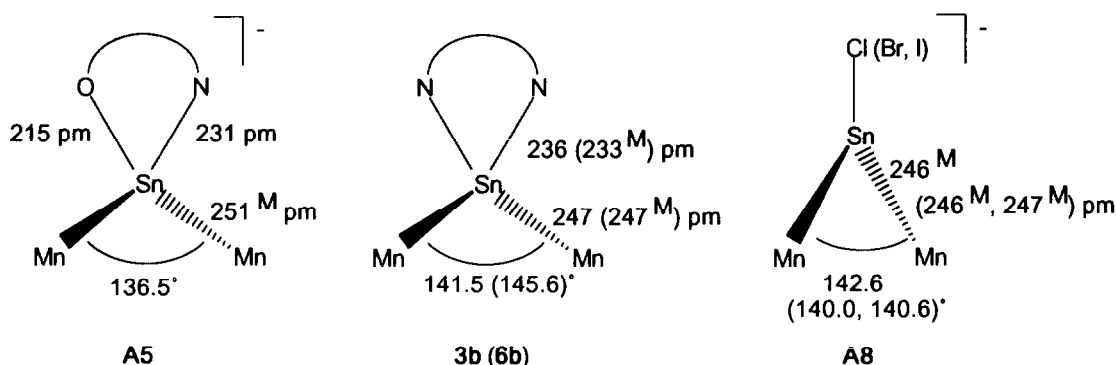


Abb. 4. Strukturmodelle der Verbindungen  $[Cp'(CO)_2Mn_2Sn(O-Chin)]^-$  (**A5**) [11\*],  $[Cp'(CO)_2Mn_2Sn(Phen)]$  (**3b**),  $[Cp'(CO)_2Mn_2Sn(Bipy)]$  [**8**] (**6b**) und  $[Cp'(CO)_2Mn_2SnX]^-$  [**1a**] (**A8**) [11\*] ( $X = Cl, Br, I$ ) im Vergleich; <sup>M</sup>Mittelwert.

Liganden 8-Oxochinolat (O-Chin) führt zum negativ geladenen Komplex  $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Sn(O-Chin)]^-$  (**A5**) [11\*]. In der Reihe der Zinn-Basenaddukte **3b**, **6b**, **A5** ist die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Zentralelement Zinn und den untersuchten Chelatbasen Phen, Bipy und O-Chin bei der sterisch anspruchsvollen Neutralchelateverbindung Phen wahrscheinlich etwas geringer als bei Bipy; besonders stark ist sie bei dem anionischen Liganden O-Chin.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Arbeitstechnik und verwendete Geräte

Sämtliche Arbeiten wurden in Schlenk-Arbeits-technik unter Verwendung von frisch absolutierten und destillierten Lösungsmitteln in gereinigter Inertgasatmosphäre durchgeführt ( $N_2$ , Ar;  $H_2O$ -Entfernung durch Molekularsieb 3 Å der Firma Merck,  $O_2$ -Entfernung durch einen CuO Katalysator BTS der Firma BASF).

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

IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G (in THF Lösung).  $^1H$ -NMR-Spektren: Bruker AC-200 (200 MHz, Standard intern durch Lösungsmittel; Verschiebung relativ zu TMS: Aceton- $d_6$  = 2.04 ppm). Massenspektren: Finnigan MAT 8230 mit integriertem Spectro-System 300; Ionisierung Felddesorption (FD). Bedeutung der Abkürzungen:  $M^+$  = Molekülionenpeak. Elementaranalysen: C, H, N — Analysator der Firma Heraeus. Festpunkte (Fp): Melting Point Apparatus MFB 595010 der Fa. Gallenkamp; die Festpunkte sind nicht korrigiert.

#### 3.2. Umsetzung von $[Cp'(CO)_2Mn=Ge=Mn(CO)_2Cp']$ (**1a**) mit 1,10-Phenanthrolin (Phen); Darstellung von $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Ge(Phen)]$ (**3a**)

115 mg (0.25 mmol) **1a** [10] werden in 25 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 225 mg (1.25 mmol) Phen in 25 ml THF verfärbt sich die rotgelbe Lösung innerhalb weniger Sekunden nach matt olivgrün und im IR-Spektrum erscheinen die Banden des Produktes. Zur Abtrennung von festen Bestandteilen und von  $Cp'Mn(CO)_3$  wird das Rohprodukt auf silanisierter Kieselgel aufgezogen, auf eine mit Kieselgur belegte Fritte ( $l = 10$  cm,  $\varnothing = 2.5$  cm) aufgebracht und mit 300 ml *n*-Pentan gewaschen; mit 100 ml THF wird **3a** in einer grünen Zone eluiert. Zum Kristallisieren engt man auf 5–10 ml ein. Jeweils 2–8 ml dieser Lösung

werden in einem Schlenkrohr von 1 cm Durchmesser mit 6–10 ml *n*-Pentan bzw.  $Et_2O$  überschichtet. **3a** fällt während des Diffusionsvorganges (2–3 d, 25°C) in Form schwarzbrauner Nadeln an. Ausbeute: 40 mg (25% bez. **1a**); Fp.: nicht bestimmbar (Zersetzung); IR  $\nu(CO)$  ( $cm^{-1}$ , THF): 1960w, 1920sh, 1896s, 1879vs, 1824vs;  $^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 293 K):  $\delta$  (ppm) = 1.75 (s,  $CH_3-H$ , 6 H), 4.25 (m,  $C_5H_4-H$ , 4 H), 4.30 (m,  $C_5H_4-H$ , 4 H), 8.23, 8.38, 8.94, 9.39 (4 m, Phenanthrolin-H, zus. 8 H). Gef.: C, 52.45; H, 3.69; N, 4.59;  $C_{28}H_{22}GeMn_2N_2O_4$  (632.99) ber.: C, 53.13; H, 3.50; N, 4.43%.

#### 3.3. Darstellung von $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Sn(Phen)]$ (**3b**)

202 mg (0.5 mmol)  $Na[[Cp'(CO)_2Mn]_2H]$  [13] werden bei  $-40^\circ C$  in 100 ml THF vorgelegt. Zur Erreichung der Temperaturkonstanz wird die rotbraune Lösung 10 min gerührt; danach werden 100 mg (0.53 mmol)  $SnCl_2$  wasserfrei als Festsubstanz in einer Portion zugegeben (keine deutliche Farbänderung). Nach 15 min Rühren werden in die Reaktionsmischung 90 mg (0.5 mmol) 1,10-Phenanthrolin (Phen) auf einmal zugegeben. Man entfernt das Kühlbad, läßt auf Raumtemperatur erwärmen, zieht die rotbraune Lösung auf silanisierter Kieselgel auf und chromatographiert über 12 cm Kieselgur ( $\varnothing = 2.5$  cm). Man erhält folgende Zonen:

1	gelb	Pentan $Cp'Mn(CO)_3$
2	gelbbraun	Pentan/ $Et_2O$ (1/1) Produkt verunreinigt
3	gelbbraun	THF/ $Et_2O$ (1/1) $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Sn(Phen)]$ ( <b>3b</b> )

**3b** wird kristallin erhalten, indem man die Produktfraktion auf 10–15 ml einengt, in 3–4 gleiche Teile teilt und jeweils in Schlenkrohren ( $\varnothing = 1$  cm) mit *n*-Pentan oder  $Et_2O$  überschichtet. Beim Ineinanderdiffundieren beider Lösungen (3 d, 25°C) wachsen schwarzrote Nadeln. Ausbeute: 85 mg (25% bez.  $Na[[Cp'(CO)_2Mn]_2H]$ ); Fp.: 130°C (Zersetzung); MS (FD aus THF,  $m/e$ ):  $M^+$  680 ( $^{120}Sn$ ); IR  $\nu(CO)$  ( $cm^{-1}$ , THF): 1922w, 1898m, 1879vs, 1834vs;  $^1H$ -NMR (Aceton- $d_6$ , 293 K):  $\delta$  (ppm) = 1.78 (s,  $CH_3-H$ , 6 H), 4.40 (m,  $C_5H_4-H$ , 8 H), 8.20, 8.33, 8.93, 9.34 (4 m, Phenanthrolin-H, zus. 8 H). Gef.: C, 47.66; H, 3.23; N, 4.18;  $C_{28}H_{22}Mn_2N_2O_4Sn$  (679.09) ber.: C, 49.53; H, 3.27; N, 4.13%.

#### 3.4. Umsetzung von $[Cp'(CO)_2Mn=Pb=Mn(CO)_2Cp']$ (**1c**) mit 1,10-Phenanthrolin (Phen); Darstellung von $[[Cp'(CO)_2Mn]_2Pb(Phen)]$ (**3c**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.17 mmol) **1c** [2] in 10 ml THF gibt man 30 mg (0.17 mmol) Phen in 10 ml



THF. Sofort nach der Zugabe von Phen weist das IR-Spektrum die  $\nu(CO)$ -Banden von **3c** auf. Braunrote, analysenreine Kristalle von **3c** erhält man, indem man bei  $-20^\circ\text{C}$  THF bis zur beginnenden Trübung abzieht, die Lösung dann bei  $25^\circ\text{C}$  mit *n*-Pentan überschichtet und 5 d diffundieren läßt. Ausbeute: 40 mg (31% bez. **1c**); Fp.:  $> 150^\circ\text{C}$ ; MS (FD aus THF, *m/e*):  $M^+$  768 ( $^{208}\text{Pb}$ ); IR  $\nu(CO)$  ( $\text{cm}^{-1}$ , THF): 1925sh, 1909m, 1887vs, 1860sh, 1845s;  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 293 K):  $\delta$  (ppm) = 1.70 (s,  $\text{CH}_3\text{-H}$ , 6 H), 4.25 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-H}$ , 4 H), 4.30 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-H}$ , 4 H), 8.00, 8.19, 8.76, 8.88 (4 m, Phenanthrolin-H, zus. 8 H). Gef.: C, 43.35; H, 2.90; N, 3.64;  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$  (767.59) ber.: C, 43.82; H, 2.89; N, 3.65%.

### 3.5. Umsetzung von $[Cp'(CO)_2Mn=Pb=Mn(CO)_2Cp']$ (**1c**) mit Trimethylethylendiamin (TMEDA); Darstellung von $[Cp'(CO)_2Mn)_2Pb(TMEDA)]$ (**4**)

Eine Lösung von 150 mg (0.26 mmol) **1c** in 2 ml THF wird mit einer Lösung von 35 mg (0.3 mmol) TMEDA in 10 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Man läßt bei  $-30^\circ\text{C}$  eine Woche diffundieren und erhält **4** in Form schwarzbrauner Kristalle. Ausbeute: 40 mg (22% bez. **1c**); IR  $\nu(CO)$  ( $\text{cm}^{-1}$ , THF): 1900w, 1881vs, 1833s;  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 293 K):  $\delta$  (ppm) = 1.83 (s,  $\text{Cp-CH}_3\text{-H}$ , 6 H), 2.84 (m,  $\text{TMEDA-CH}_2\text{-H}$ , 4 H), 2.92 (s,  $\text{TMEDA-CH}_3\text{-H}$ , 12 H), 4.34 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-H}$ , 4 H), 4.53 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-H}$ , 4 H). Gef.: C, 36.03; H, 4.08; N, 3.84;  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pb}$  (703.61) ber.: C, 37.56; H, 4.30; N, 3.98%.

### 3.6. Darstellung von $[Na(12-K-4)]_2[Cp'(CO)_2Mn)_2Sn$ (O-Chin)] (**5**)

#### 3.6.1. Deprotonierung von 8-Hydroxychinolin mit Butyllithium

72 mg (0.50 mmol) 8-Hydroxychinolin (HO-Chin) werden in 25 ml THF bei  $-70^\circ\text{C}$  mit 0.2 ml einer 2.5 molaren Lösung (0.50 mmol) von Butyllithium (BuLi) in Hexan versetzt. Die Deprotonierung von HO-Chin zum 8-Oxo-Chinolat anion (O-Chin) erfolgt, indem man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen läßt.

202 mg (0.50 mmol)  $\text{Na}[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{H}$  [**13**] werden in 100 ml THF bei  $-40^\circ\text{C}$  vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren 100 mg (0.53 mmol)  $\text{SnCl}_2$  wasserfrei und nach 5 min eine Lösung von 72 mg (0.50 mmol) 8-Hydroxychinolin (deprotoniert mit BuLi s.o.) hinzu. Nach Filtrieren über 3 cm Kieselgur/THF wird die verbleibende orangefarbene Lösung am Hochvakuum auf ca. 15–20 ml eingengt. Anschließend werden die ionischen Bestandteile des Reaktionsgemisches durch Zugabe der zehnfachen Menge *n*-Pentan als orangefarbenes Pulver ausgefällt. Man dekantiert und

wäscht dreimal mit je 30 ml *n*-Pentan (die gelbe Waschlösung  $(\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2)$  wird verworfen). Der Rückstand wird in 150 ml THF aufgenommen und mit 70 mg (0.4 mmol) 12-Krone-4 in 10 ml THF versetzt. Nach Einengen auf ca. 15 ml und Überschichten mit *n*-Pentan erhält man nach 3 Tagen **5** in Form dünner, orangefarbener Nadeln. Ausbeute: 110 mg (22% bez.  $\text{Na}[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{H}$ ); IR  $\nu(CO)$  ( $\text{cm}^{-1}$ , THF): 1884m, 1862vs, 1819s;  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ , 293 K):  $\delta$  (ppm) = 1.71 (s,  $\text{CH}_3\text{-H}$ , 6 H), 4.03–4.21 (m,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{-H}$ , 8 H), 6.84, 7.36, 8.28, 8.70 (4 m, O-Chin-H, zus. 6 H). Gef.: C, 48.42; H, 4.90;  $\text{C}_{41}\text{H}_{52}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{NaO}_{13}\text{Sn}$  (1018.50) ber.: C, 48.36; H, 5.15%.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahmen der FD-Massenspektren sowie der NMR-Spektren danken wir Frau S. Fiedler und Herrn Dr. B. Eber. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau Weiß, Frau Rumpf und Herrn Müller des mikroanalytischen Labors des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg dankbar.

### Literatur und Bemerkungen

- 1 E = Sn,  $L_nM = Cp'(CO)_2Mn$ : (a) F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai und C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.*, **414** (1991) 71; E = Sn,  $L_nM = Cp^*(CO)_2Mn$ : (b) W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 437.
- 2 E = Pb,  $L_nM = Cp'(CO)_2Mn$ : (a) F. Ettl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1525; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28** (1989) 1496; E = Pb,  $L_nM = Cp(CO)_2Mn$ : (b) W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 445; (c) W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 1060; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24** (1985) 1062.
- 3 E = As,  $L_nM = Cp'(CO)_2Mn$ : (a) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. anorg. allg. Chem.*, **577** (1989) 263; (b) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, **100** (1988) 1586; *Angew. Chem., Int. Edn. Engl.*, **27** (1988) 1529; E = As,  $L_nM = (CO)_5Cr$ ; E = Sb,  $L_nM = Cp^*(CO)_2Mn$ : (c) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **399** (1990) 267.
- 4 E = Sb,  $L_nM = \eta^6\text{-}(C_6R_6)(CO)_2Cr$  (R = H,  $\text{CH}_3$ ): (a) F. Bringewski, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **447** (1993) 233; (b) F. Bringewski, G. Huttner und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **448** (1993) C3.
- 5 (a) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, **19** (1986) 406; (b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, **58** (1986) 585.
- 6 F. Ettl, *Dissertation*, Universität Heidelberg, 1991, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
- 7 E = As,  $L_nM = Cp'(CO)_2Mn$ : A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **399** (1990) 281.
- 8 E = Ge, Sn, Pb;  $L_nM = Cp'(CO)_2Mn$ : F. Ettl, G. Huttner und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **397** (1990) 299.
- 9 E = As, Sb;  $L_nM = Cp'(CO)_2Mn$ ; E = As,  $L_nM = (CO)_5Cr$ : A.

- Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 255.
- 10  $E = Ge, L_nM = Cp'(CO)_2Mn$ : (a) W. Gäde und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 451;  $E = Ge, L_nM = (C_5H_5R)(CO)_2Mn$  ( $R = H, CH_3$ ); (b) D. Melzer und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 67;  $E = Ge, L_nM = Cp^*(CO)_2Mn$ : (c) J.D. Korp, I. Bernal, R. Hoerlein, R. Serrano und W.A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 340.
- 11 \* In den salzartigen Verbindungen, z.B.  $[Na(12-K-4)_2][Cp'(CO)_2Mn)_2Sn(O-Chin)]$  (5), werden die anionischen Teile jeweils mit der Ergänzung A bezeichnet, d.h.  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Sn(O-Chin)]^-$  entspricht A5.  $[(Cp'(CO)_2Mn)_2X]^-$  (A8) ( $X = Cl, Br, I$ ) wird als (Na 2,2,2-Crypt)-Salz (8) kristallin erhalten. 12-K-4 =  $C_8H_{16}O_4$ ; 2,2,2-Crypt =  $C_{18}H_{36}N_2O_6$ .
- 12 \* Die Striche an den Manganatomen symbolisieren terminale CO-Gruppen.
- 13 (a) P. Oltmanns und D. Rehder, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 87; (b) K. Plöbl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 482; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 28 (1989) 446.
- 14 \* Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet Syntex) R3m/Vierkreisdiffraktometer, Mo-K $\alpha$ -Strahlung, Graphit-monochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL PLUS (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988). Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57762, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
**3a**: Monoklin; Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15);  $a = 1081.5(2)$  pm,  $b = 2962.9(7)$  pm,  $c = 793.2(1)$  pm;  $\beta = 92.21(2)^\circ$ ;  $V = 2539.72 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 295$  K;  $2\theta$ -Bereich  $2 \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ; scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ ; 1721 unabhängige Reflexe, 1208 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ); 160 verfeinerte Parameter;  $R_1 = 5.1, R_w = 4.4\%$ .  
**3b**: Monoklin; Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15);  $a = 1117.8(4)$  pm,  $b = 3022.2(8)$  pm,  $c = 771.9(2)$  pm;  $\beta = 91.73(3)^\circ$ ;  $V = 2606.16 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 8$ ;  $T = 298$  K;  $2\theta$ -Bereich  $2 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ ; 2303 unabhängige Reflexe, 1944 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ); 179 verfeinerte Parameter;  $R_1 = 3.8, R_w = 3.6\%$ .  
**3c**: Monoklin; Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15);  $a = 1119.6(6)$  pm,  $b = 3046(2)$  pm,  $c = 774.4(3)$  pm;  $\beta = 91.85(4)^\circ$ ;  $V = 2639.82 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 298$  K;  $2\theta$ -Bereich  $2 \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ; scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.5 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ ; 1592 unabhängige Reflexe, 1178 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\omega\sigma$ ); 151 verfeinerte Parameter;  $R_1 = 5.7, R_w = 5.0\%$ .  
**5**: Monoklin; Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15);  $a = 4801(2)$  pm,  $b = 1511.6(9)$  pm,  $c = 1194.0(7)$  pm;  $\beta = 92.72(4)^\circ$ ;  $V = 8656.39 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $T = 218$  K;  $2\theta$ -Bereich  $2 \leq 2\theta \leq 44^\circ$ ; scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ ; 3399 unabhängige Reflexe, 2287 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ); 293 verfeinerte Parameter;  $R_1 = 8.5, R_w = 7.3\%$ .
- 15 \* Die Bande von **1a** bei  $1895 \text{ cm}^{-1}$  wird durch die Produktbande von **3a** bei  $1896 \text{ cm}^{-1}$  überlagert.
- 16 \* Die Konnektivität der Atome in **4** konnte durch eine Röntgen-Einkristall-Strukturanalyse zweifelsfrei abgesichert werden. Fehlordnungphänomene und eine unzureichende Kristallqualität ließen die Verfeinerung der Struktur bisher nur zu einem Übereinstimmungsfaktor von  $R = 0.10$  gelingen.
- 17  $E = Bi, L_nM = Cp'(CO)_2Mn$ : S.J. Davies; N.J. Compton, G. Huttner, L. Zsolnai und S.E. Garner, *Chem. Ber.*, 124 (1990) 2731.