

Nucleophile und oxidative Addition von S–R-Bausteinen an Heterometallacumulene

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

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

(Eingegangen den 8. November 1993)

Abstract

The dimetallaplumbacumulene complex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Pb}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ (**1**) reacts with NaSMes to give the product of an oxidative addition process $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\text{Pb}(\text{SMes})_3\}]^-$ (**A4**). The "inidene" compound $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Pb}(\text{SMes})]^-$ (**A3**), which is an intermediate in this reaction, has not been isolated. The analogous tin compound $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}(\text{S}^t\text{Butyl})]^-$ (**A12**) has been obtained from the reaction of $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ (**10**) with LiS^tButyl . The structures of the (Na 2,2,2-Crypt.) salt **4** of **A4** and of the (Lithium 2,1,1-Crypt.) salt **12** of the anion **A12** have been determined by X-ray methods.

Zusammenfassung

Der Dimetallaplumbacumulenenkomplex $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Pb}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ (**1**) reagiert mit NaSMes zu $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\text{Pb}(\text{SMes})_3\}]^-$ (**A4**), dem Produkt eines oxidativen Additionsprozesses. Die bei dieser Reaktion intermediär auftretende "Iniden"-Verbindung $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Pb}(\text{SMes})]^-$ (**A3**) konnte nicht isoliert werden. Die analoge Zinn-Verbindung $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}(\text{S}^t\text{Butyl})]^-$ (**A12**) wird bei der Umsetzung von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ (**10**) mit LiS^tButyl erhalten. Von dem (Na 2,2,2-Crypt.)-Salz **4** von **A4** sowie von dem (Lithium 2,1,1-Crypt.)-Salz **12** des Anions **A12** wurden die Strukturen durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt.

Key words: Manganese; Sulfur; Tin; Lead

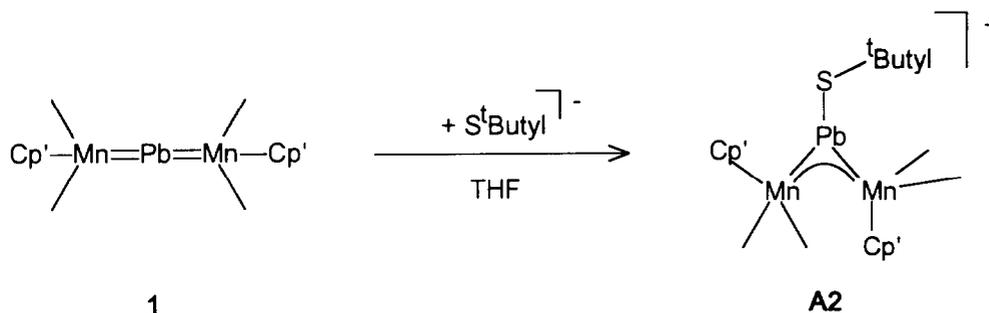
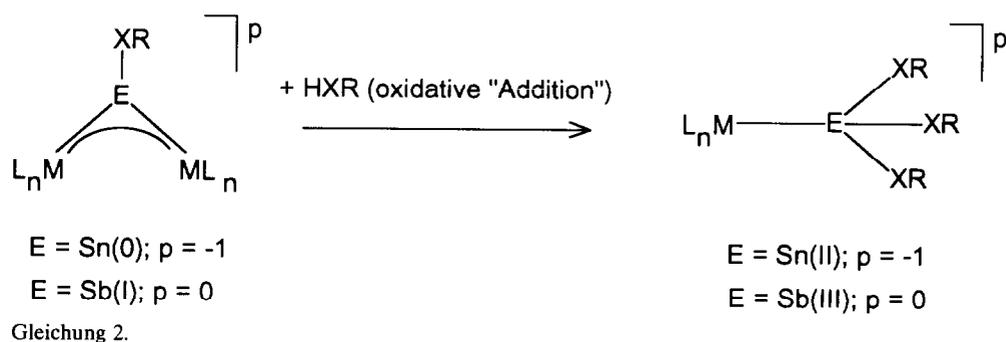
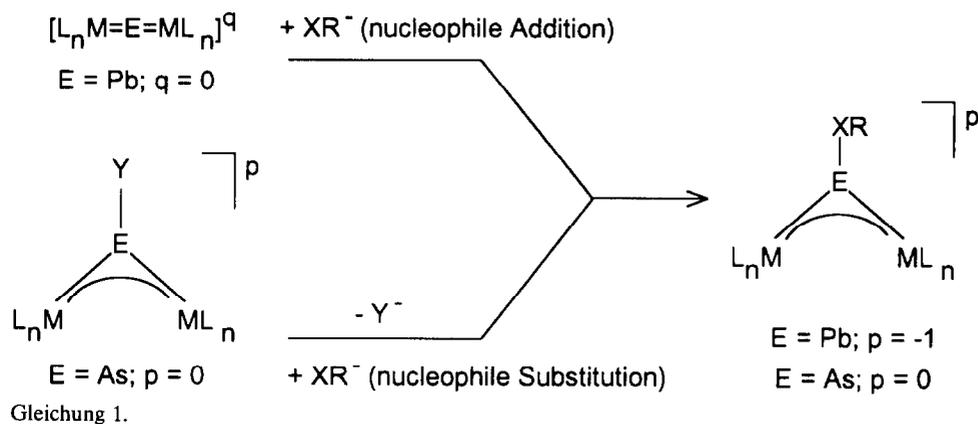
1. Einleitung

"Iniden"-Verbindungen [1] des Typs $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{E}(\text{XR})]_p^q$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$; $\text{R} = {}^t\text{Butyl}, \text{Phenyl}, \text{Mesityl}$; $\text{L}_n\text{M} = 16e^-$ -Fragment z.B. $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ ($\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$); $\text{E} = \text{Pb}$ [2], $p = -1$; $\text{E} = \text{As}$ [3], $p = 0$) können durch Addition der entsprechenden anionischen Nucleophile XR^- an Metallheterocumulene $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{E}]^q$ (z.B. $\text{E} = \text{Pb}$ [2,4], $q = 0$) gebildet werden. Ein weiteres Syntheseprinzip zur Darstellung der "Iniden"-Verbindungen $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{E}(\text{XR})]_p^q$ (s.o.) ist die nucleophile Substitution der Liganden Y^- in "Iniden"-Komplexen $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{E}(\text{Y})]_p^q$ (z.B. $\text{Y} = \text{Cl}$, $\text{E} = \text{As}$ [3], $p = 0$) durch XR^- (Gl. 1).

Correspondence to: Prof. Dr. Gottfried Huttner.

In einigen Fällen können die dabei gebildeten "Iniden"-Verbindungen nicht isoliert werden, da sie unter Oxidation der Zentralelemente E zu $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{E}(\text{XR})_3]_p^q$ (z.B. $\text{E} = \text{Sn}$ [5], $p = -1$; $\text{E} = \text{Sb}$ [6], $p = 0$) weiterreagieren (oxidative "Addition") (Gl. 2).

Wir berichten hier über die Umsetzung des Cumulenkomplexes $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Pb}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ (**1**) [2,4] mit NaSMes. Dabei kann das Produkt der oxidativen "Addition" $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\text{Pb}(\text{SMes})_3\}]^-$ (**A4**) [7*] als (Na 2,2,2-Crypt.)-Salz (**4**) erhalten werden. Bei der Reaktion des Stannacumulens $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$ (**10**) mit LiS^tButyl gelingt es, den "Iniden"-Komplex $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}(\text{S}^t\text{Butyl})]^-$ (**A12**) [7*] - das Reaktionsprodukt einer nucleophilen Addition - als (Lithium 2,1,1-Crypt.)-Salz (**12**) in Substanz zu isolieren. Beide Produkte (**4** und **12**) wurden IR-spektroskopisch



Gleichung 3.

und röntgenstrukturanalytisch zweifelsfrei charakterisiert.

2. Ergebnisse und Diskussion

Der Dimanganaplumbacumulenenkomplex $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Pb]$ (**1**) [2,4] reagiert mit $LiS^t\text{Butyl}$ unter Bildung der anionischen "Iniden"-Verbindung $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Pb(S^t\text{Butyl})]^-$ (**A2**) [2,7*] (Gl. 3).

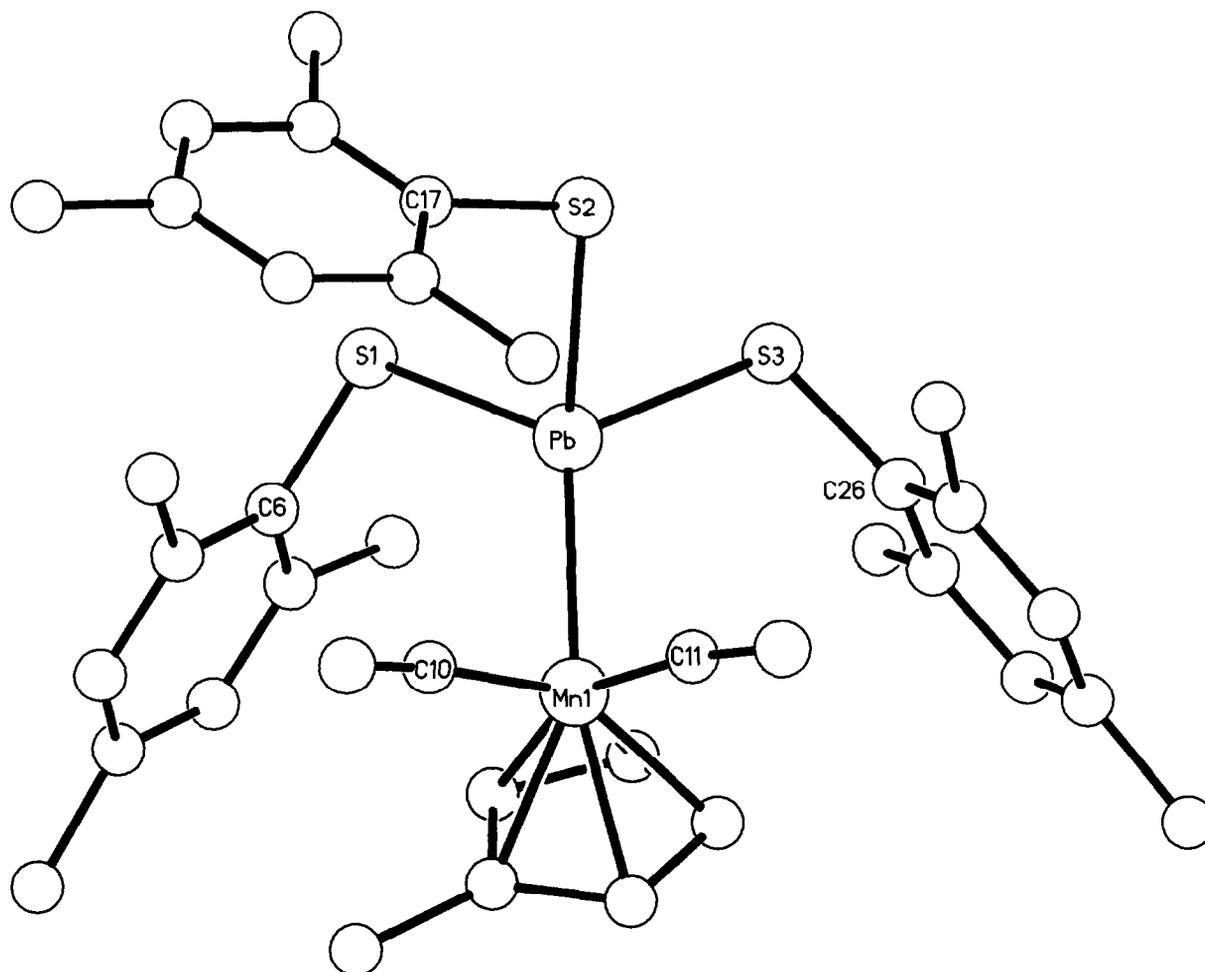
Wird **1** anstelle von $LiS^t\text{Butyl}$ mit $NaSMes$ umge-

setzt, so kann der intermediär entstandene, IR-spektroskopisch nachgewiesene (siehe Experimenteller Teil) "Iniden"-Komplex $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Pb(SMes)]^-$ (**A3**) [7*] aufgrund seiner großen Empfindlichkeit nicht isoliert werden [8*]. **A3** reagiert unter Oxidation des Blei-Zentralelementes ($Pb(0) \rightarrow Pb(II)$) zu $[(Cp'(CO)_2Mn)_2Pb(SMes)_3]^-$ (**A4**) [7*] (Gl. 4).

Die Identität von **A4** wurde an $(Na\ 2,2,2\text{-Crypt.})$ -Salz (**4**) [7*] IR-spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1, Tabelle 1) gesichert [9*].

Die Pb-S-Bindungslängen in **4**, die innerhalb der Fehlergrenzen identisch sind (Mittelwert: 260.3 pm), sind kürzer als die Bindungsabstände, die in anderen Komplexen für entsprechende Einfachbindungen ge-

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

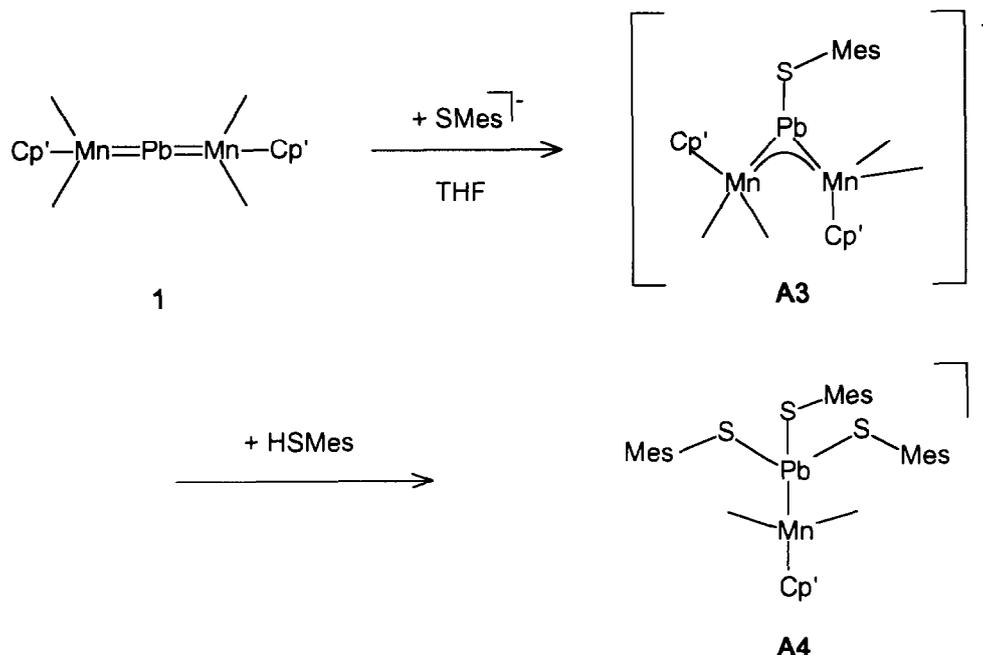
Abb. 1. Struktur des Anions $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})\text{Pb}(\text{SMes})_3]^-$ (**A4**) [7*,9*] im Kristall.TABELLE 1. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) des Anions **A4** im Salz $(\text{Na } 2,2,2\text{-Crypt.})\{[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})\text{Pb}(\text{SMes})_3]^-$ (**4**) (Z = Mittelpunkt des Cp'-Ringes)

Abstände			
Pb–Mn1	261.7(3)	Pb–S2	259.4(6)
Pb–S1	260.1(7)	Pb–S3	261.3(6)
Mn–C _{CO}	177(3) u. 179(2)	[178 ^M]	
Mn–C _{Cp}	209(2)–221(2)	[215.0 ^M]	
Winkel			
Mn1–Pb–S1	120.0(1)	S1–Pb–S2	95.4(2)
Mn1–Pb–S2	129.3(2)	S2–Pb–S3	88.7(2)
Mn1–Pb–S3	118.2(1)	S3–Pb–S1	97.2(2)
Pb–Mn1–C10	93.6(8)	Pb–S1–C6	102.4(5)
Pb–Mn1–C11	94.8(8)	Pb–S2–C17	102.8(5)
Pb–Mn1–Z	119.3	Pb–S3–C26	102.2(6)
Torsionswinkel			
C6–S1–Pb–Mn1	–3.0	S1–Pb–Mn1–Z	63.5
C17–S2–Pb–Mn1	–70.0	S2–Pb–Mn1–Z	–168.7
C26–S3–Pb–Mn1	–14.2	S3–Pb–Mn1–Z	–54.8

^M Mittelwert

funden werden [10]. Die Länge der Pb–Mn-Bindung (261.7(3) pm) ist gegenüber den Pb–Mn-Doppelbindungslängen der Cumulenausgangsverbindung **1** (246 pm [2]) deutlich aufgeweitet. Das zentrale Bleiatom ist dabei verzerrt tetraedrisch koordiniert (Abb. 1, Tabelle 1 [9*]). Die Struktur des Pb,Mn,S₃-Gerüsts in **4** entspricht in etwa dem Muster, das für die homologe Zinnverbindung $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})\text{Sn}(\text{SMes})_3]^-$ (**A11**) [5,7*] beobachtet wird. Ein angenähert spiegelsymmetrischer Bau wie in Verbindung $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})\text{Sb}(\text{SPh})_3]$ (**6**) [6] oder eine, idealisiert betrachtet, dreizählige Symmetrie der Mn–Pb–(S^tButyl)₃-Einheit entsprechend der Mn–As–(SePh)₃-Einheit in $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})\text{As}(\text{SePh})_3]$ (**9a**) [3] wird nicht beobachtet.

Die im Vergleich zur Reaktion von **A3** → **A4** analoge Oxidation des Zentralelementes eines "Iniden"-Komplexes wurde bei der Synthese von $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})\text{Sb}(\text{SPh})_3]$ (**6**) aus $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{SbI}]$ (**5**) erstmals beschrieben [6] (Gl. 5).



Gleichung 4.

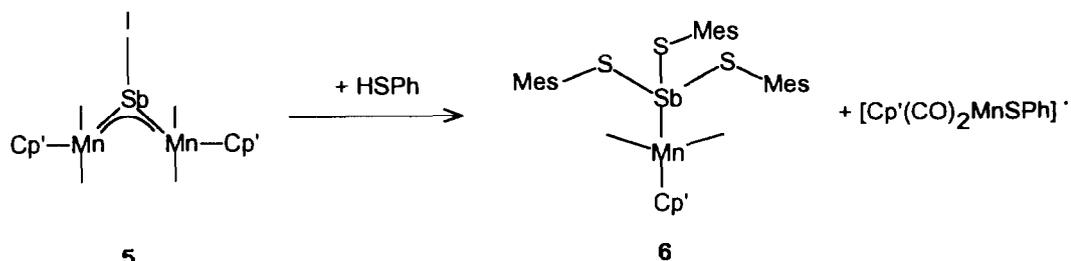
Daß der Reaktionsmechanismus bei der oxidativen "Addition" von **5** nicht trivial ist, zeigt hier die Bildung des Radikalkomplexes $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSPh}]$ [6]. Das Reaktionsverhalten von "Iniden"-Komplexen bezüglich einer nucleophilen oder oxidativen Addition wurde daher am Beispiel von $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{AsCl}]$ (**7**) genauer untersucht [3]. Auch hier wird das Radikal $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnXPh}]^*$ [6] ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) beobachtet [3] (Gl. 6).

Hauptargument für die oxidative Addition von **8** ist dabei die Anwesenheit von Protonen ($\mathbf{8} + \{\text{H}^+\} \rightarrow \mathbf{9}$) [3]!

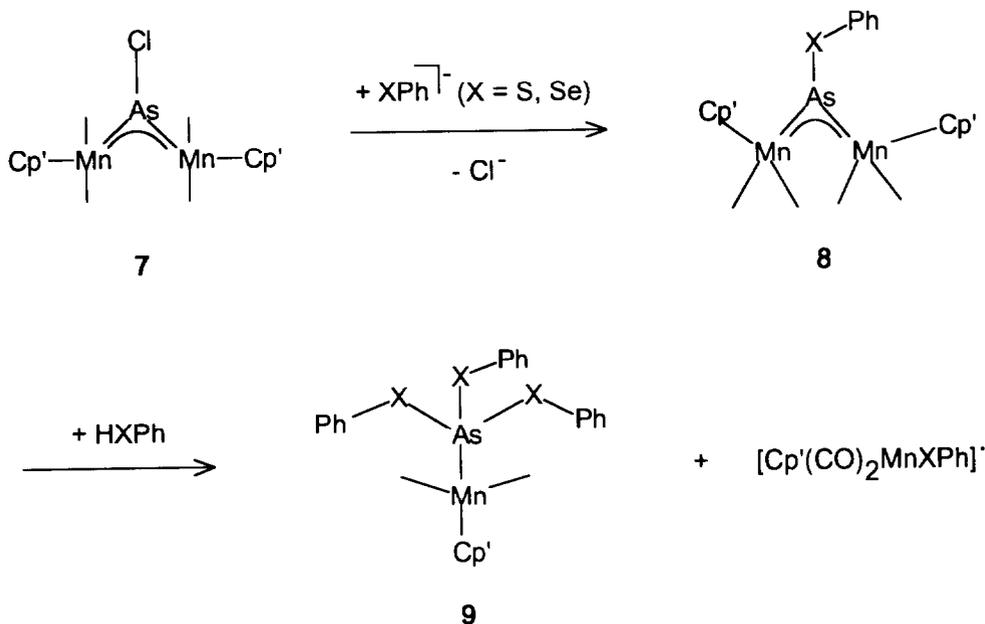
Ein Synthesekonzept zur Herstellung eines $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{Sn}(\text{SR})]^-$ "Iniden"-Komplexes ($\text{L}_n\text{M} = 16 e^-$ -Fragment) war die nucleophile Addition von NaSMes an das Stannacumulen $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}]$ (**10**) [5]. Die große Empfindlichkeit der Zinnverbindung **10** verhinderte bislang ihre Isolierung in Substanz; das

entsprechende Cp' -Derivat ist hingegen bekannt [11]. Durch Umsetzung von $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$ [12] mit SnCl_2 in THF bei -30°C können jedoch rotbraune Lösungen erhalten werden, in denen **10** enthalten ist [5,13], das mit NaSMes, entsprechend dem Reaktionsverhalten des Plumbacumulens **1** mit SMes (s.o.), jedoch ausschließlich zu $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}\text{Sn}(\text{SMes})_3]^-$ (**A11**) [5,7*], dem Produkt eines oxidativen Additionsprozesses, reagiert.

Die Synthese eines "Iniden"-Komplexes $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{Sn}(\text{SR})]^-$ erfordert offenbar die Wahl eines geeigneten Restes R und eines geeigneten Kations, welche auch beim Arbeiten bei tiefen Temperaturen eine rasche Kristallisation [8*] ermöglichen. So kann bei der Umsetzung von **10** mit LiS'Butyl erstmals ein "Iniden"-Komplex $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{Sn}(\text{SR})]^-$ in Form von $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}(\text{S}'\text{Butyl})]^-$ (**A12**) [7*] isoliert werden. Im Unterschied zu dem Produkt einer oxidativen "Addition"



Gleichung 5.



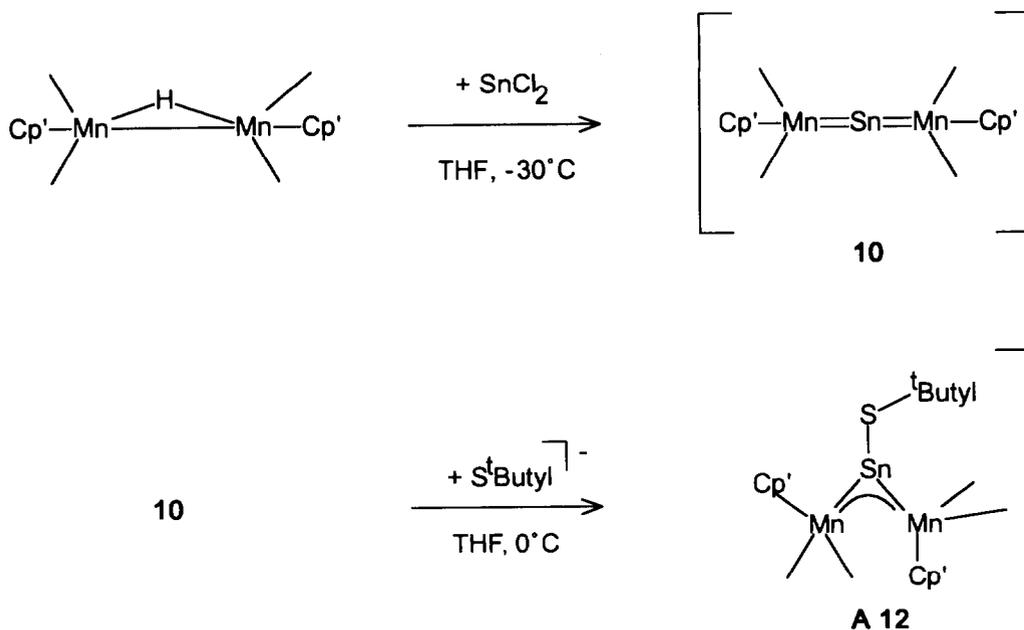
Gleichung 6.

A11 [5] (R = SMes, Na(2,2,2-Crypt.)⁺ als Kation, Kristallisationsdauer 4–5 Tage bei 20°C) kristallisiert **A12** (R = ^tButyl) unter Zugabe von C₁₄H₂₈N₂O₄ (2,1,1-Crypt.) als (Lithium 2,1,1-Crypt.)₂[(Cp'(CO)₂Mn)₂Sn(S^tButyl)]-Salz (**12**) bei +4°C schon innerhalb von 2 Tagen [9*] (Gl. 7).

Diese relativ kurze Kristallisationszeit ist wichtig, da Lösungen von **12** instabil sind und weiterreagieren.

Das Endprodukt dieser Reaktion ist noch nicht vollständig charakterisiert. IR-spektroskopische Untersuchungen (THF Lösung, $\nu(\text{CO}) = 1908\text{vs}, 1847\text{vs cm}^{-1}$) weisen auf die Oxidation von **12** unter Bildung des salzartigen Komplexes (Li 2,1,1-Crypt.)₂[(Cp'(CO)₂Mn)₂Sn(S^tButyl)₃] hin.

Das Anion **A12** zeigt die für "Iniden"-Verbindungen typische trigonal-planare Koordination des Haupt-



Gleichung 7.

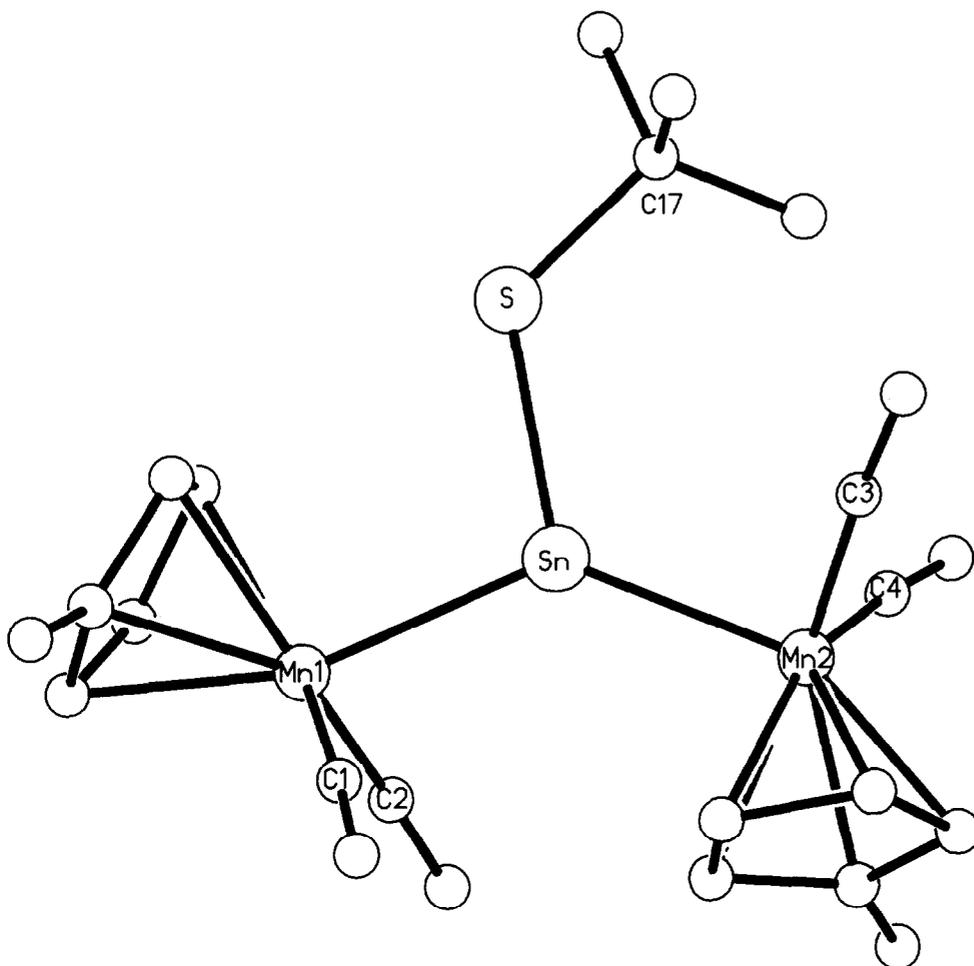


Abb. 2. Struktur des Anions $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{Sn}(\text{S}'\text{Butyl})]^-$ (**A12**) [7*,9*] im Kristall.

gruppenzentrums [1] (Abb. 2, Tabelle 2 [9*]), wie sie z.B. auch beim homologen Blei-“Iniden“-Komplexanion $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{Pb}(\text{S}'\text{Butyl})]^-$ (**A2**) [2,7*] beobachtet wurde.

TABELLE 2. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (°) des Anions **A12** im Salz (Lithium 2,1,1-Crypt.) $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{Sn}(\text{S}'\text{Butyl})]^-$ (**12**) (Z1, Z2 = Mittelpunkte der Cp'-Ringe am Mn1 bzw. Mn2 Atom)

Abstände			
Sn–Mn1	252.1(2)	Sn–S	247.4(3)
Sn–Mn2	250.5(3)	S–C17	184.7(5)
Mn1–C _{CO}	176.2(5) und 177.0(2)	Mn2–C _{CO}	176.5(5) und 177.2(2)
Mn1–C _{Cp}	214.9(4)– 215.5(4)	Mn2–C _{Cp}	214.3(5)– 216.0(4)
Winkel			
Mn1–Sn–Mn2	134.4(1)	Mn2–Sn–S	124.4(1)
Mn1–Sn–S	101.1(1)	Sn–S–C17	121.4(2)
Torsionswinkel			
Z1–Mn1–Mn2–Z2	159.4	Mn1–Sn–S–C17	179.3
Z1–Mn1–Sn–S	–10.3	Mn2–Sn–S–C17	–3.5
Z2–Mn2–Sn–S	173.0		

Der mittlere Sn–Mn-Abstand in **A12** (251.3 pm) ist länger als die Sn–Mn-Bindungslängen in den “Iniden“-Komplexen $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}_2\text{Sn}(\text{Hal})]^-$ (**A13**) [5,7*] (Hal = Cl, 246.2(2); Br, 249.2(3); I, 249.4(2) pm); er stimmt jedoch gut mit der Länge der Sn–Mn-Bindungen der Sn(II)-Verbindung $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]\text{Sn}(\text{S-Mes})_3]^-$ (**A11**) [5,7*] (Mittelwert: 251.1 pm [14*]) überein. Der Bindungswinkel in **A12** (134.4(1)°) ist im Vergleich zur linearen Cumulenausgangsverbindung **10** (ungefähr, 180°) [5,13] stärker abgewinkelt als die entsprechenden Winkel in **A13** [5] (Hal = Cl, 142.6(1); Br, 140.0(1); I, 140.6(1)°).

Für eine π -Wechselwirkung zwischen dem Schwefelatom und dem Mn \rightleftharpoons Sn \rightleftharpoons Mn- π -System in **A12** spricht die Orientierung des S'Butyl-Restes: Das S-Atom ist offensichtlich sp²-hybridisiert. Der Sn–S–C17-Bindungswinkel entspricht nahezu 120° (121.4(2)°) (Tabelle 2) und die maximale Abweichung von der besten Ebene durch die beiden Mn-Atome, das Zinnatom, das S-Atom des S'Butyl-Substituenten und das

ipso C-Atom am ^tButyl-Rest (C17) beträgt nur 2,8 pm. Diese π -Konjugation macht die ungewöhnliche und sterisch ungünstige Stellung des ^tButyl-Substituenten in **A12** verständlich (Abb. 2). Die sterische Belastung im Molekül wird aus der Tatsache deutlich, daß die S-Sn-Mn-Winkel verschieden sind (Tabelle 2). Aufgrund der Abstoßung zwischen dem ^tButyl-Rest und dem benachbarten Cp'(CO)₂Mn₂-Fragment entsteht im Molekül ein sterischer Druck, dem es durch Deformation der Bindungswinkel ausweicht. Der S-Sn-Mn₂-Winkel (124.4(2)°) ist daher gegenüber dem S-Sn-Mn₁-Winkel (101.1(1)°) stark aufgeweitet (Abb. 2, Tabelle 2).

Ein Vergleich der Sn-S-Bindungslänge in **A12** mit bekannten Sn-S-Abständen ist deshalb schwierig, weil **A12** das Zinn in der formalen Oxidationsstufe Null enthält während andere metallorganische Sn-S-Derivate sich jeweils von Sn(II) ableiten. Der Sn-S-Abstand in **A12** liegt in dem Bereich der für Sn(II)-Komplexe (z.B. **A11** 247.8(5)–251.3(3) pm; [(Cp*(CO)₂MnSn)₃S₄]Na(THF)₃]⁻ [15,7*] 245.3(4)–257.9(3) pm, Mittelwert: 250.6 pm; [(Cp'(CO)₂Mn)Sn(C₂H₄S₂)SCH₂]₂⁻ [5,7*] 247.5(3)–248.4(3) pm) beobachtet wurde. Als Sn(0)-S-Abstand ist die in **A12** gefundene Sn-S-Bindungslänge von 247.4(3) pm (Tabelle 2) daher kurz.

2.1. Schlußfolgerungen:

- Der Plumbacumulenkomplex [Cp'(CO)₂Mn=Pb=Mn(CO)₂Cp'] (**1**) reagiert mit SMes⁻ zu [(Cp'(CO)₂Mn)Pb(SMes)₃]⁻ (**A4**), dem Produkt eines oxidativen Additionsprozesses. Als Zwischenstufe dieser Reaktion konnte die "Iniden"-Verbindung [(Cp'(CO)₂Mn)₂Pb(SMes)]⁻ (**A3**) IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.
- Bei der Umsetzung von S^tButyl⁻ mit dem Stannacumulenkomplex [Cp'(CO)₂Mn=Sn=Mn(CO)₂Cp'] (**10**) kann die anionische "Iniden"-Verbindung [(Cp'(CO)₂Mn)₂Sn(S^tButyl)]⁻ (**A12**) als (Li 2,1,1-Crypt.)-Salz **12** kristallin erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Die Strukturanalyse belegt die π -Konjugation innerhalb des Systems Mn₂SnS dieses Komplexes.

3. Experimenteller Teil

3.1. Arbeitstechnik und verwendete Geräte

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

Als Trockenmittel für die Lösungsmittel wurden benutzt: CaH₂: *n*-Pentan; Na: Et₂O, 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 N₂ aufbewahrt.

IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G (in THF Lösung). Bedeutung der Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, sh = Schulter.

3.2. Umsetzung von [Cp'(CO)₂Mn=Pb=Mn(CO)₂Cp'] (**1**) mit NaSMes; Darstellung von (Na 2,2,2-Crypt.) [(Cp'(CO)₂Mn)Pb(SMes)₃] (**4**)

Zu einer roten Lösung von 100 mg (0.17 mmol) **1** [2,4] in 40 ml THF gibt man 30 mg (0.15 mmol) NaSMes in 20 ml THF. Die rote Farbe vertieft sich augenblicklich. Im IR-Spektrum dieser Reaktionslösung beobachtet man das, gegenüber dem Spektrum der Ausgangsverbindung [2,13], bathochrom verschobene Dreibandenspektrum [5] der "Iniden"-Zwischenstufe [(Cp'(CO)₂Mn)₂Pb(SMes)]⁻ (**A3**) [7*] (IR ν (CO) (cm⁻¹, THF): 1898s, 1880vs, 1837vs). Man läßt 48 h bei Raumtemperatur rühren, versetzt mit 64 mg (0.17 mmol) 2,2,2-Crypt. in 10 ml THF, filtriert über 3 cm Kieselgur/THF und engt die Lösung am Hochvakuum ein. Nach Ausfällen der ionischen Bestandteile mit *n*-Pentan löst man das erhaltene Pulver in THF, filtriert erneut und überschichtet die aufkonzentrierte, braunrote Lösung im Schlenkrohr (\emptyset = 1 cm) mit der dreifachen Menge Ether/Pentan/Toluol. Ausbeute: 15 mg (0.012 mmol, kristallin, 7% bez. **1**); IR ν (CO) (cm⁻¹, THF): 1908vs, 1845vs.

3.3. Darstellung von (Lithium 2,1,1-Crypt.) [(Cp'(CO)₂Mn)₂Sn(S^tButyl)] (**12**)

3.3.1. Deprotonierung von Tertiärbutylmercaptan mit Butyllithium

0.04 ml (0.36 mmol) HS^tButyl werden in 20 ml THF bei -70°C mit 0.15 ml einer 2.5 molaren Lösung (0.37 mmol) von Butyllithium in Hexan versetzt. Die Deprotonierung von HS^tButyl zum Anion S^tButyl⁻ erfolgt, indem man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen läßt.

202 mg (0.50 mmol) Na[(Cp'(CO)₂Mn)₂H] [12] werden in 50 ml THF bei -30°C vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren 100 mg (0.53 mmol) SnCl₂ wasserfrei in einer Portion fest zu. Nach 5 min entfernt man das Kühlbad und läßt auf 0°C auftauen. Die so erhaltene rotbraune Reaktionslösung wird unter Rühren im Eisbad gekühlt und mit einer Lösung von 0.36 mmol LiS^tButyl in 20 ml THF (Herstellung s.o.) versetzt. Es fällt augenblicklich ein schwarzer Niederschlag aus.

Die Reaktionslösung wird mit 72 mg (0.25 mmol) 2,1,1-Crypt. in 20 ml THF versetzt und sofort über 3 cm Kieselgur/THF vom unlöslichen Rückstand abfiltriert. Die verbleibende orangerote Lösung wird am Hochvakuum in der Kälte auf ca. 15 ml eingeeengt. Man teilt die Lösung in fünf gleiche Teile und überschichtet sie in Schlenkrohren ($\varnothing = 1$ cm) zuerst mit einem Teil Ether und darüber mit 3 Teilen Petrol-ether 40/60. Bei $+4^\circ\text{C}$ wachsen innerhalb von zwei Tagen orangeockerfarbene Nadeln und Blättchen. Ausbeute: 80 mg (0.09 mmol, kristallin, 18% bez. $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]\text{I}$); IR $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1} , THF): 1907s, 1889vs, 1896s, 1877m(sh), 1844vs, 1829sh.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur und Bemerkungen

- (a) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, **19** (1986) 406; (b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, **58** (1986) 585.
- $E = \text{Pb}$, $L_nM = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$:
F. Ettl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, **101** (1989) 1525; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **28** (1989) 1496.
- $E = \text{As}$, $L_nM = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$:
C. Emmerich und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **447** (1993) 81.
- $E = \text{Pb}$, $L_nM = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$:
(a) W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 445; (b) W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, **97** (1985) 1060; *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, **24** (1985) 1062.
- $E = \text{Sn}$, $L_nM = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$:
F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai und C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.*, **414** (1991) 71.
- $E = \text{Sb}$, $L_nM = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$:
A. Lombard, G. Huttner und K. Evertz, *J. Organomet. Chem.*, **350** (1988) 243.
- * In den salzartigen Verbindungen, z.B. (Li 2,1,1-Crypt.) $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Pb}(\text{S}'\text{Butyl})]$ (2), werden die anionischen Teile jeweils mit der Ergänzung A bezeichnet, d.h. $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Pb}(\text{S}'\text{Butyl})]^-$ entspricht A2. 2,1,1-Crypt. = $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$; 2,2,2-Crypt. = $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_6$.
- * Eine der besten Methoden zur Isolierung der extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexsalze ist ihre direkte Kristallisation aus dem Reaktionsgemisch. Bei der oft langen Kristallisationszeit können die Produkte jedoch zu thermodynamisch stabileren Verbindungen weiterreagieren.
- * Röntgenstrukturanalyse: Messung auf Siemens (Nicolet Syntex) R3m/Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, 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 Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-F57825, der Autoren sowie des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
4: Toluol: Monoklin; Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $a = 1953.0(4)$ pm, $b = 1281.2(3)$ pm, $c = 2560.4(5)$ pm; $\beta = 99.79(2)^\circ$; $V = 6315 \times 10^6$ pm³; $Z = 4$; $T = 293$ K; 2θ -Bereich $2.0 \leq 2\theta \leq 48.0^\circ$; scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.1 \leq \omega \leq 29.3$; 9972 unabhängige Reflexe, 5075 beobachtete Reflexe ($l \geq 2\sigma$); 604 verfeinerte Parameter; $R_1 = 9.4$, $R_w = 7.3\%$.
12: Triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 1164.7(8)$ pm, $b = 1205.6(5)$ pm, $c = 1533(1)$ pm; $\alpha = 83.30(6)^\circ$, $\beta = 67.96(7)^\circ$, $\gamma = 71.83(4)^\circ$; $V = 1896 \times 10^6$ pm³; $Z = 2$; $T = 210$ K; 2θ -Bereich $2.0 \leq 2\theta \leq 48.0^\circ$; scan-Geschwindigkeit ($^\circ\text{min}^{-1}$) $2.5 \leq 2\omega \leq 29.3$; 5940 unabhängige Reflexe, 5310 beobachtete Reflexe ($l \geq 2\sigma$); 428 verfeinerte Parameter; $R_1 = 3.6$, $R_w = 3.6\%$.
- (a) H. Iwasaki und H. Hagihara, *Acta Cryst.*, **B**, **28** (1972) 507; (b) T. Ito und *Acta Cryst.*, **B**, **28** (1972) 1034; (c) H. Iwasaki, *Acta Cryst.*, **B**, **36** (1980) 2138; (d) M. Ito und H. Iwasaki, *Acta Cryst.*, **B**, **36** (1980) 443.
- $E = \text{Sn}$, $L_nM = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$:
W.A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, **122** (1989) 437.
- (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.
- $E = \text{Ge}$, Sn , Pb ; $L_nM = \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$:
F. Ettl, G. Huttner und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **397** (1990) 299.
- * Die Elementarzelle von A11 enthält zwei unabhängige Formeleinheiten.
- B. Schiemenez, F. Ettl, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **458** (1993) 159.