

- [16] M. Herberhold u. A. Razavi, J. Organometal. Chem. 67, 81 (1974).
 [17] M. L. Ziegler, H. Haas u. R. K. Sheline, Chem. Ber. 98, 2454 (1965).
 [18] H. E. Sasse u. M. L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 167 (1972).
 [19] Anmerkung bei der Korrektur: Komplex (4) ist auch durch Cokondensation von Mn-Atomen mit 1,3-Butadien bei -196°C und anschließende Behandlung des Reaktionsprodukts mit CO in 4–5% Ausbeute erhältlich: P. S. Skell u. M. P. Silvon, unveröffentlicht.

Kristall- und Molekülstruktur von Bis(1,3-butadien)monocarbonylmangan^[**]

Von Gottfried Huttner, Dietmar Neugebauer und Abbas Razavi^[*]

Die röntgenographische Strukturbestimmung des von Herberhold et al.^[1] erstmals dargestellten Bis(1,3-butadien)monocarbonylmangan (1) sollte klären, ob die von der Edelgasregel abweichende Elektronenkonfiguration von (1) den Bau des Moleküls erkennbar beeinflusst^[2], sowie ob die Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen verschiedener Moleküle den Gitteraufbau spezifisch verändert.

Kristalldaten: $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{MnCO}$ (1), relative Molekülmasse 191.13, tetragonal; $a = b = 780 \pm 1$, $c = 721 \pm 1$ pm; $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$; $V = (439 \pm 2) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 2$; $d_{\text{rö}} = 1.446 \pm 0.006$, $d_{\text{exp}} = 1.44 \pm 0.01$ g cm⁻³; Raumgruppe $P4_2/m$ ^[3]. Abbildung 1 zeigt die Struktur von (1), Abbildung 2 gibt den Kristallbau wieder, Tabelle 1 enthält die Lageparameter.

Die Strukturanalyse ($R_1 = 0.077$) zeigt, daß (1) in der gleichen Raumgruppe kristallisiert wie vier andere Bis(butadien)metall-Ligand-Komplexe: $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Fe}(\text{CO})$ (2)^[4], $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{FePF}_3$ (3)^[5], $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{RhCl}$ (4)^[6] und $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{IrCl}$ (5)^[7]. Die Isomorphie des Kristallbaus der diamagnetischen Verbindungen (2) bis (5) mit dem Gitteraufbau des paramagnetischen Komplexes (1) (Abb. 2) macht deutlich, daß die intermolekulare Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Elektronen im Gitter von (1) ohne nachweisbaren Einfluß auf den Bau des Festkörpers bleibt. Ebenso wenig läßt die Molekülstruktur von (1) prinzipielle Abweichungen von den Strukturen der diamagnetischen Verbindungen (2)–(5) erkennen.

Tabelle 1. Atomparameter von $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{MnCO}$ (1) (in Klammern: Standardabweichung in Einheiten der letzten Stelle).

Atom	x/a	y/b	z/c
Mn	0.0	0.5	0.27648 (19)
C(10)	0.0	0.5	0.5313 (17)
O(10)	0.0	0.5	0.6876 (21)
C(21)	0.2033 (9)	0.4289 (12)	0.1114 (14)
C(22)	0.2741 (9)	0.4769 (16)	0.2800 (17)
H(21)	0.200 (20)	0.485 (18)	-0.001 (17)
H(22)	0.290 (18)	0.354 (20)	0.329 (30)
H(23)	0.394 (18)	0.589 (18)	0.306 (29)

Wie die Analoga (2)–(5) besitzt (1) kristallographisch bedingte C_{2v} -Symmetrie. Aufgrund dieser Kristallsymmetrie sind die Butadien-Liganden streng planar. Sie weisen mit ihrer „Öffnung“ in die Richtung der terminalen CO-Gruppe und schließen miteinander einen Winkel von 11.8° ein; ihre endständigen Kohlenstoffatome bilden die Basis einer annähernd quadratischen Pyramide, an deren Spitze sich die Carbonylgruppe befindet ($\text{Mn}-\text{C}_{\text{CO}}$: 184 ± 1 pm, $\text{C}-\text{O}$: 113 ± 2 pm).

[*] Doz. Dr. G. Huttner, cand. chem. D. Neugebauer und Dr. A. Razavi
 Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität
 8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

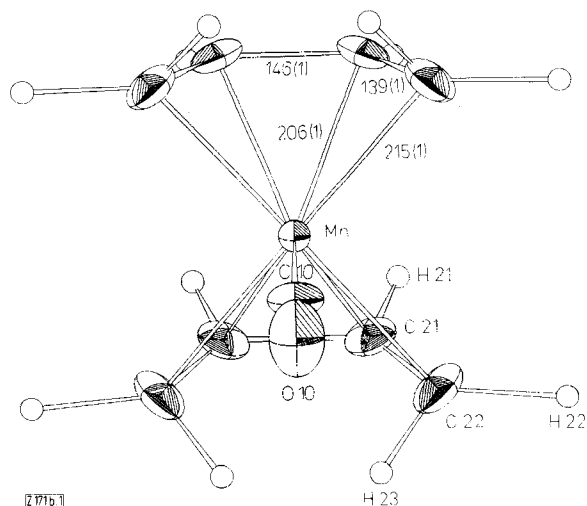


Abb. 1. Molekülstruktur von $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{MnCO}$ (1); Bindungsabstände in [pm].

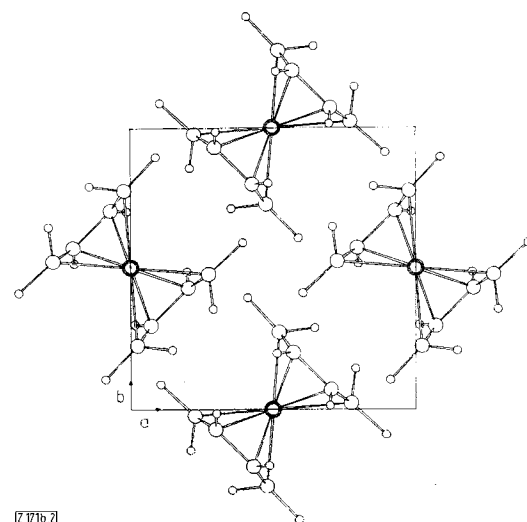


Abb. 2. Kristallgitter von $(\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{MnCO}$ (1).

Das Manganatom liegt mit den endständigen Kohlenstoffatomen innerhalb der Fehlergrenzen (± 1 pm) in einer Ebene. Während die Bindungslängen im freien Butadien annähernd den für C—C-Einfach- sowie C=C-Doppelbindungen erwarteten Werten entsprechen^[8], wird für komplex gebundene Butadien-Liganden ein Ausgleich der Bindungslängen beobachtet, der sich in (1) (Abb. 1) ebenso wie in seinen Strukturanaloga (2)–(5) nachweisen läßt. Charakteristisch für komplex gebundenes Butadien ist auch die Verringerung des C=C—C-Winkels von $122.9 \pm 0.5^{\circ}$ ^[8] im freien Liganden auf $118 \pm 1^{\circ}$ in (1), die bei allen bisher untersuchten Bis(butadien)metall-Komplexen übereinstimmend gefunden wurde^[9]. Der für (1) beobachtete Unterschied der Abstände des Metalls von den zentralen ($\text{Mn}-\text{C}(21)$: 206 ± 1 pm) und den terminalen ($\text{Mn}-\text{C}(22)$: 215 ± 1 pm) Kohlenstoffatomen fügt sich widerspruchsfrei in die Reihe analoger Befunde an anderen Butadien-Metallkomplexen ein.

(1) ist der erste Bis(1,3-butadien)metall-Komplex, für den die Lage der Wasserstoffatome röntgenographisch ermittelt werden konnte. Trotz der methodisch bedingt geringen Genauigkeit der Wasserstoff-Lageparameter (± 17 pm) ist mit Sicherheit nachgewiesen, daß die *cis*-ständigen H-Atome der terminalen CH_2 -Gruppen (H(22) in Abb. 1) über der Ebene des Butadien-Liganden auf der dem Metall abgewandten Seite liegen (Abweichung: $+72$ pm). Die *trans*-ständigen H-Atome

(H(23) in Abb. 1) befinden sich dagegen in der Ligandenebene, während die an die zentralen Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome H(21) Positionen unterhalb dieser Ebene (Abweichung: -24 pm) einnehmen. Ähnliche, an Mono(1,3-butadien)metall-Komplexen beobachtete Abweichungen wurden bereits früher unter Annahme einer Rehybridisierung der Kohlenstoffatome des Butadien-Liganden gedeutet^[10].

Unsere Befunde zeigen, daß das Vorhandensein eines ungepaarten Elektrons in (1) weder auf den Molekülbau des Komplexes noch auf die Gitterstruktur einen nachweisbaren Einfluß ausübt.

Eingegangen am 17. Dezember 1974 [Z 171 b]

CAS-Registrv-Nummern:

(1): 54688-87-8.

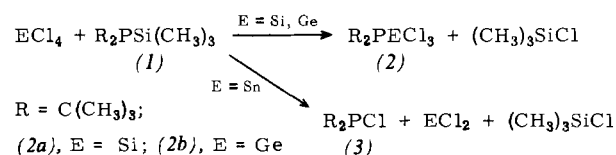
- [1] M. Herberhold u. A. Razavi, *Angew. Chem.* 87, 351 (1975); *Angew. Chem. internat. Edit.* 14, Nr. 5 (1975).
- [2] Zum Zusammenhang zwischen Edelgas-Elektronenkonfiguration und Struktur vgl. z. B. G. Huttner u. S. Lange, *Acta Crystallogr.* B 28, 2049 (1972).
- [3] 425 unabhängige, von Null verschiedene Reflexdaten wurden auf einem Stoe-Zweikreis-Diffraktometer in den Schichten hkL ($0 \leq L \leq 7$) gesammelt (Mo-K α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm).
- [4] D. A. Whiting, *Cryst. Struct. Commun.* 1, 379 (1972); R. E. Davis, G. L. Cupper u. H. D. Simpson, *Abstr. Amer. Crystallogr. Ass. Summer Meeting 1970*, 80.
- [5] C. Krüger u. Y. H. Tsay, *Eur. Cryst. Meeting 1973*; für die Überlassung der Strukturdaten danken wir Dr. C. Krüger.
- [6] A. Immirzi u. G. Allegra, *Acta Crystallogr.* B 25, 120 (1969).
- [7] C. van Soest, A. van der Ent u. E. C. Royers, *Cryst. Struct. Commun.* 3, 527 (1973).
- [8] D. J. Marais, N. Sheppard u. B. P. Stoicheff, *Tetrahedron* 17, 163 (1962); A. A. Almenningen, O. Bastiansen u. M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* 12, 1221 (1958).
- [9] M. R. Churchill, *J. Organometal. Chem.* 4, 258 (1965).
- [10] R. Eiss, *Inorg. Chem.* 9, 1650 (1970); I. W. Bassi u. R. Scordamaglia, *J. Organometal. Chem.* 37, 353 (1972).

Chlor(di-tert.-butylphosphino)germandiyl und -stannandiyl:

Stabile Germanium(II)- und Zinn(II)-Organophosphor-Verbindungen^[**]

Von Wolf-Walther du Mont und Herbert Schumann[*]

Reaktionen von Element(IV)tetrachloriden mit Organosilylphosphanen verlaufen keineswegs immer eindeutig als Substitutionsreaktionen^[1, 2]. Während zwar aus Di(tert.-butyl)trimethylsilylphosphan (1) und Silicium- bzw. Germaniumtetrachlorid unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen Di(tert.-butyl)-trichlorsilyl- bzw. -germyl-phosphan [(2a),

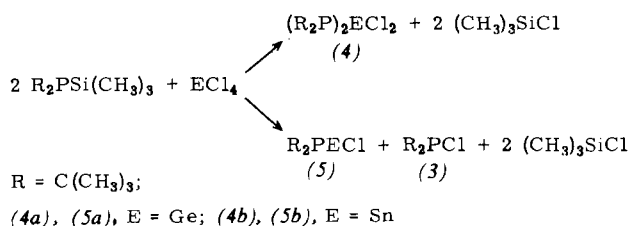


(2b)] erhalten wird^[3], reagiert Zinntetrachlorid ausschließlich unter oxidativer Spaltung der Silicium-Phosphor-Bindung.

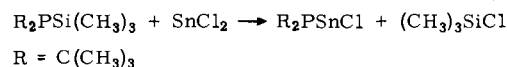
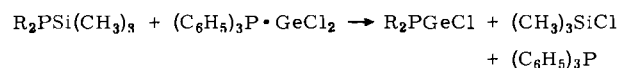
[*] Prof. Dr. H. Schumann und Dr. W. W. du Mont
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Senator für Wirtschaft des Landes Berlin unterstützt. Wir danken Prof. Dr. J. J. Zuckerman, SUNY, Albany (USA), für die Aufnahme der Mößbauer-Spektren.

Substitutions- und Redoxreaktion laufen hingegen gleichzeitig ab, wenn das Silylphosphan (1) als Überschußkomponente mit Germanium- oder Zinntetrachlorid in Benzol umgesetzt wird.



Eine vollständige Trennung der Reaktionsprodukte (4) und (5) ist bisher noch nicht gelungen. Hierfür dürften α -Eliminierungsreaktionen verantwortlich sein^[4], wobei aus Dichlorbis-(di-tert.-butylphosphino)german oder -stannan (4a) bzw. (4b) neben Di(tert.-butyl)chlorphosphan (3) Chlor(di-tert.-butylphosphino)germandiyl (5a) bzw. -stannandiyl (5b) entsteht. Die Verbindungen des Typs (4) konnten aber kernresonanzspektroskopisch identifiziert (Tabelle 1), die neuartigen Verbindungen (5) auf anderem Wege synthetisiert und rein isoliert werden. So entsteht Chlor-di(tert.-butyl)phosphino-germandiyl (5a) bei der Umsetzung von Di(tert.-butyl)trimethylsilylphosphan (1) mit Triphenylphosphan-dichlorgermandiyl, Chlor-di(tert.-butyl)phosphino-stannandiyl (5b) bei der Reaktion von (1) mit Zinnchlorid, jeweils in Benzol.



Man erhält intensiv gelbe Lösungen, aus denen sich (5a) bzw. (5b) nach ca. 30 min als gelbes Pulver abscheidet. Die beiden Verbindungen sind thermisch recht stabil (Tabelle 2), erwartungsgemäß oxidationsempfindlich und in Kohlenwasserstoffen und Äthern nur wenig löslich. Die Daten des Mößbauer-Spektrums von (5b) (I.S. = 2.96 ± 0.06 mm/s; Q.S. = 1.68 ± 0.12 mm/s) beweisen das Vorliegen von Zinn(II), womit oligomere oder polymere Strukturen mit Zinn-Zinn-Bindungen ausgeschlossen sind. Erste chemische Untersuchungen an Chlor-di(tert.-butyl)phosphino-stannandiyl zei-

Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen (4).

E	$^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6)	$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6) protonenentkoppelt
(4a), Ge	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C} = 1.5 \text{ ppm (d)}$ $\text{J}(^1\text{HCC}^{31}\text{P}) = 12.8 \text{ Hz}$	$\delta\text{P} = -68.7 \text{ ppm}$
(4b), Sn	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C} = 1.5 \text{ ppm (d)}$ $\text{J}(^1\text{HCC}^{31}\text{P}) = 12.7 \text{ Hz}$	$\delta\text{P} = -84.5 \text{ ppm}$ $\text{J}(^{31}\text{P}^{171}\text{119}\text{Sn}) = 1720/1800 \text{ Hz}$

Tabelle 2. Eigenschaften von $[(CH_3)_3C]_2PECl$ (5).

E [a]	Fp [b] [°C]	νPECl [cm ⁻¹]		νPC ₂ [cm ⁻¹]	
		IR	Raman	IR	Raman
(5a), Ge	120 (Zers.)	318	326	598	575 603
(5b), Sn	175 (Zers.)	279	288	570 600	572 596

[a] Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert.

[b] Geschlossene Kapillare (Cu-Block).