

Metallkomplexe mit anionischen Liganden von Elementen der  
4. Hauptgruppe, III<sup>1)</sup>

## Homogene und heterogene (Trichlorstannido)metallat(0)- Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram

Thomas Kruck\* und Herbert Breuer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Köln, D-5000 Köln-41, Haedenkampstr. 2

Eingegangen am 24. August 1973

Das Trichlorstannid-Ion,  $[\text{SnCl}_3]^-$ , zeigt ein ausgeprägtes Komplexbildungsvermögen gegenüber Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen. Mit den Hexacarbonylen  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) bildet es die Monosubstitutionsprodukte  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$  (**2a–4a**). Die trisubstituierten Derivate  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]^{3-}$  (**2c, 3c**) sind leicht aus den Halbsandwich-Komplexen  $\text{M}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_6)$  zugänglich. Die Hexakis(trichlorstannido)metallat(0)-Komplexe,  $[\text{M}(\text{SnCl}_3)_6]^{6-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) (**2e, 3e**), deren Existenz bereits ein beachtliches Rückbindungsvermögen des  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Liganden aufzeigt, bilden sich bei der Umsetzung von  $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  mit  $[\text{SnCl}_3]^-$  in Tetrahydrofuran bzw. Aceton. Lediglich CO-Substitution zum  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$  (**5**) findet selbst unter UV-Bedingungen am  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  statt. Lösungsmittelfreie Salze sämtlicher (Trichlorstannido)metallat-Komplexe erhält man mit voluminösen Kationen, z. B.  $[\text{NR}_4]^+$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ).

Metal Complexes with Anionic Ligands of Elements of the Fourth Main Group, III<sup>1)</sup>

Metalate(0) Complexes of Chromium, Molybdenum, and Tungsten Containing  $\text{SnCl}_3^-$  Ligands

$[\text{SnCl}_3]^-$  shows a considerable tendency to form complexes with transition metals in low oxidation states. With the hexacarbonyls of the group VIb it reacts by substitution of only one CO to yield  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]^-$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) (**2a–4a**). The trisubstituted derivatives  $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) (**2c, 3c**) may easily be obtained from the half-sandwich complexes  $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$ , and the homogeneous metalate(0) complexes  $[\text{M}(\text{SnCl}_3)_6]^{6-}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) (**2e, 3e**) are prepared by the reaction of  $\text{M}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  with  $[\text{SnCl}_3]^-$  in tetrahydrofuran or acetone. The existence of these latter compounds shows already a noticeable ability of back-bonding of this ligand. Only a displacement of carbonmonoxide to yield  $[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\text{SnCl}_3)_2]^{2-}$  occurs, if  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  is allowed to react under u. v. irradiation with  $[\text{SnCl}_3]^-$ . If all these metalate complexes are treated with voluminous cations like  $[\text{NR}_4]^+$  they may be obtained free of solvent.

Umsetzungen der Silid-Ionen  $[\text{SiR}_3]^-$  ( $\text{R} = \text{Alkyl und Aryl}$ )<sup>2)</sup> und Stannid-Ionen  $[\text{SnR}_3]^-$  ( $\text{R} = \text{Aryl}$ )<sup>3)</sup> mit homogenen Metallcarbonylen führten unter Substitution

<sup>1)</sup> II. Mitteil.: Th. Kruck und B. Herber, Angew. Chem. **81**, 704 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 679 (1969).

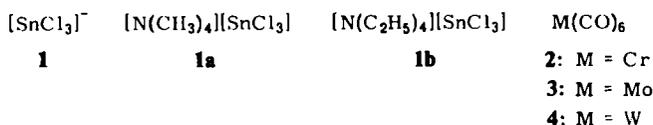
<sup>2)</sup> Th. Kruck, E. Job und U. Klose, Angew. Chem. **80**, 360 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 374 (1968).

<sup>3)</sup> Th. Kruck, H. Breuer und B. Herber, Publ. in Vorbereitung.

nur eines CO-Liganden zu den anionischen (Triorganylsilido)- bzw. (Triorganylstannido)carbonylmetallat(0)-Komplexen  $[M(CO)_{n-1}YR_3]^-$  ( $Y = Si, Sn$ ). Ein analoges Substitutionsverhalten konnte auch für das Trichlorstannid-Ion  $[SnCl_3]^-$  (**1**) bei photochemisch induzierten Umsetzungen mit Hexacarbonylchrom, -molybdän und -wolfram (2–4), Decacarbonyldimangan sowie Pentacarbonylisen gefunden werden<sup>4)</sup>.

Wir berichten hier über thermisch geführte Reaktionen von **1**, welches in Form seiner Salze **1a**, **b** eingesetzt wurde. Die Umsetzungen erfolgten zunächst mit den homogenen Metallcarbonylen der Gruppe VIb. Darüber hinaus erschien es sinnvoll, auch Mehrfachsubstitutionen an Metall(0)-Komplexen von Elementen dieser Gruppe anzustreben, da bislang die Isolierung von Verbindungen des Typs  $[M(CO)_{6-n}(SnCl_3)_n]^{n-}$  für  $n > 1$  nicht gelang. Als Ausgangskomplexe für derartige Reaktionen hielten wir Benzoltricarbylmetall(0)- und Dibenzolmetall(0)-Komplexe für geeignet, die ebenfalls thermisch mit **1** umgesetzt wurden.

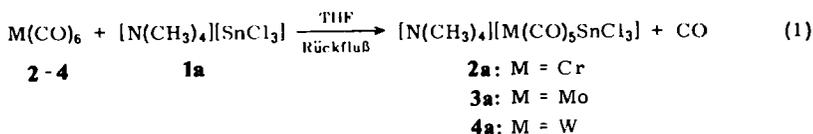
Die nachstehend mitgeteilten Ergebnisse zum komplexchemischen Verhalten des  $[SnCl_3]^-$ -Ions und die analogen Befunde, die wir mit den anionischen Substituenten  $[SnCl_2Br]^-$ ,  $[SnClBr_2]^-$  und  $[SnBr_3]^-$  erzielten, zeigen, daß es sich hier um eine interessante Gruppe neuartiger Liganden mit der Fähigkeit zur Stabilisierung speziell der Oxidationsstufe Null bei Übergangsmetallen handelt. Über die Arbeiten mit den Stannid-Ionen  $[SnCl_2Br]^-$ ,  $[SnClBr_2]^-$  und  $[SnBr_3]^-$  wird in nächster Zeit berichtet.



### Pentacarbonyl(trichlorstannido)metallat(0)-Komplexe

Die Darstellung monosubstituierter Pentacarbonyl(trichlorstannido)metallat(0)-Komplexe der Gruppe VIb erfolgte erstmals ausschließlich unter UV-Bedingungen<sup>4)</sup>. Unsere Untersuchungen über das Reaktionsverhalten der Hexacarbonyle der Chromgruppe gegenüber **1** zeigten, daß die Pentacarbonyl(trichlorstannido)metallat(0)-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram auch unter *thermischen Bedingungen* in hoher Ausbeute zugänglich sind.

Als geeignetes Lösungsmittel für die Umsetzungen erwies sich Tetrahydrofuran (THF), in dem sich die Metallcarbonyle ebenso wie das Tetramethylammoniumtrichlorstannid (**1a**) hinreichend gut lösen. Die gemäß Gl. (1) ablaufenden Umsetzungen zeigen bei einer Reaktionsdauer von 20 Stunden im Falle von **2**, 10 Stunden bei **3** und 12 Stunden bei **4** die allgemein beobachtbaren Reaktivitätsunterschiede bei diesen Metallcarbonylen.



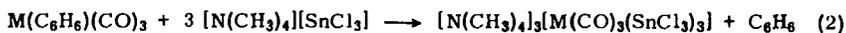
<sup>4)</sup> J. K. Ruff, Inorg. Chem. 6, 1502 (1967).

Die Metallat(0)-Komplexe **2a**–**4a** fallen als gelbe, kristalline und luftempfindliche Verbindungen aus, die in den gebräuchlichen polaren organischen Solventien nur mäßig löslich sind. Die Substitution eines zweiten CO-Liganden konnte nicht festgestellt werden.

### Umsetzungen von $\pi$ -Aromat-carbonylmetall-Komplexen mit dem $[\text{SnCl}_3]^-$ -Liganden

Da sich ausgehend von den homogenen Metallcarbonylen der Gruppe VIb weder durch thermische Umsetzung noch durch UV-Einstrahlung mit **1** eine Möglichkeit zur Darstellung mehrfach substituierter Metallhexacarbonyl-Derivate geboten hatte, wurden Ausgangskomplexe dieser Metalle eingesetzt, die leicht substituierbare Liganden enthielten. Die Benzoltricarbonylmetall(0)-Komplexe erschienen aufgrund ihres Reaktionsverhaltens gegenüber neutralen Donator-Akzeptor-Liganden<sup>5-9</sup> als geeignete Substrate für derartige Mehrfachsubstitutionen.

Tatsächlich gelang durch die Umsetzung von **2b** und **3b** mit **1a** gemäß Gl. (2) die Substitution des Benzolringes durch drei Trichlorstannid-Liganden unter Bildung der *Tris(tetramethylammonium)-cis-tricarbonyltris(trichlorstannido)metallat(0)-Komplexe* **2c** und **3c**.



**2b**: M = Cr(0)

**1a**

**2c**: M = Cr(0)

**3b**: M = Mo(0)

**3c**: M = Mo(0)

Die Reaktionen verlaufen glatt in THF unter Rückfluß. Die Reaktionsdauer betrug entsprechend der unterschiedlichen thermischen Stabilität der jeweiligen Ausgangskomponente bei **2b** 30 Stunden, bei **3b** jedoch nur 3 Stunden. Der bereits durch alleinige Zugabe des Solvens zu **2b** bzw. **3b** beobachtbare Farbwechsel von gelb nach rotbraun legt die Vermutung nahe, daß ein nucleophiler Angriff des THF unter Destabilisierung der  $\pi$ -Aromat-Metall-Bindung der eigentlichen Substitution gegen **1** vorausgeht. Die in den polaren Medien Aceton, Methanol, Äthanol, THF und Acetonitril gut löslichen Ammoniumsalze von hellbrauner (**2c**) bzw. gelber (**3c**) Farbe sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Unter Inertgasatmosphäre können sie längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

Die Substitution  $\pi$ -gebundener aromatischer Liganden durch Trichlorstannid beschränkt sich vorerst noch auf Benzolmetall(0)-Komplexe. Eine Verdrängung  $\pi$ -gebundener  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ringe durch **1** gelang uns bisher nicht. Auch im Tetracarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)vanadin,  $\pi$ - $\text{C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ , werden bei der mehrstündigen UV-Bestrahlung seiner THF-Lösung in Gegenwart von **1b** lediglich zwei CO-Liganden unter Bildung eines *cis/trans*-Isomerengemisches (vgl. IR-Daten in der Tab.) von *Bis(tetraäthylammonium)-dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)bis(trichlorstannido)vanadat* (**5**) substituiert.



**5**

<sup>5</sup>) Th. Kruck, Z. Naturforsch. **19B**, 165 (1964).

<sup>6</sup>) Th. Kruck, Chem. Ber. **97**, 2018 (1964).

<sup>7</sup>) Th. Kruck und A. Prasch, Z. Naturforsch. **19B**, 669 (1964).

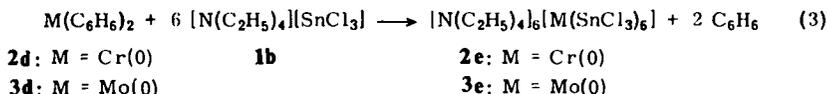
<sup>8</sup>) F. Zingales, A. Chiesa und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2707 (1966).

<sup>9</sup>) B. Nicholls und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. A **1959**, 551.

## Hexakis(trichlorstannido)chromat(0) und -molybdat(0)

Da sich trotz der hohen negativen Beladung der Zentralmetalle die Tricarbonyl-tris(trichlorstannido)metallat(0)-Komplexe **2c** und **3c** als thermisch bemerkenswert stabil erwiesen, schien es aussichtsreich, auch die Darstellung hexakoordinierter, homogener Trichlorstannido-metallat(0)-Komplexe von Chrom und Molybdän zu versuchen.

Als Ausgangskomplexe geeignet erschienen nach der bei **2b** und **3b** leichten Verdrängung des Aromaten die Sandwich-Komplexe **2d** und **3d**, die mit **1b** gemäß Gl. (3) umgesetzt wurden.



Während bei der Umsetzung von **2d** mit **1b** in THF nach 17 Stunden das gelbe *Hexakis(tetraäthylammonium)-hexakis(trichlorstannido)chromat(0)* (**2e**) in langen Nadeln auskristallisierte, führte die Umsetzung von **3d** lediglich in Aceton zu dem homologen *Hexakis(tetraäthylammonium)-hexakis(trichlorstannido)molybdat(0)* (**3e**); in THF trat spontane Zersetzung unter Metallabscheidung ein. **2e** und **3e** sind in den polaren Solventien Methanol und Äthanol gut sowie in THF, Methylenchlorid und Aceton mäßig löslich. Sie sind gegenüber Luftsauerstoff bemerkenswert stabil. Oxidation erfolgt nur langsam. Unter Stickstoff lassen sie sich mehrere Monate unzerstört aufbewahren.

Durch Isolierung der Trichlorstannido-metallat(0)-Komplexe von Chrom und Molybdän ist es nunmehr auch gelungen, homogene Elementkomplexe in der sechsten Nebengruppe zu erhalten, deren Liganden als Donoratom ein höheres Homologes des Kohlenstoffs besitzen. Beide Komplexe möchten wir dem Hexacyanochromat(0)<sup>10,11</sup>,  $[Cr(CN)_6]^{6-}$ , zur Seite stellen und damit hervorheben, daß der  $[SnCl_3]^-$ -Ligand gegenüber Übergangsmetallen niedriger Oxidationsstufen ein *dem Cyanid-Ion zumindest vergleichbares Komplexbildungsvermögen* besitzt. Die Erweiterung der Verbindungsklasse homogener Trichlorstannido-metallat(0)-Komplexe über Chrom, Molybdän und Nickel hinaus hängt — wie orientierende Versuche ergeben haben — insbesondere von der Auffindung geeigneter Ausgangssubstanzen, die einen totalen Ligand/ $[SnCl_3]^-$ -Austausch zulassen, ab.

## IR-Spektren

Die CO-Valenzschwingungen (vgl. Tab.) im Bereich zwischen 2045 und 1800  $cm^{-1}$  liefern neben den Sn-Möbbsbauer-Untersuchungen, über die in einem größeren Zusammenhang berichtet werden wird, für die heterogenen Carbonyl(trichlorstannido)-metallat(0)-Komplexe die wichtigsten Daten zu ihrer Identifizierung. Für die homogenen Trichlorstannido-metallat(0)-Komplexe sind die  $\nu_{SnCl}$ -Absorptionen, die unterhalb von 300  $cm^{-1}$  auftreten, von Interesse.

<sup>10)</sup> H. Behrens und A. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. **341**, 124 (1965).

<sup>11)</sup> H. Behrens, K. Meyer und A. Müller, Z. Naturforsch. **20B**, 74 (1965).

Tab. IR-Spektren der heterogenen Carbonyl(trichlorstannido)metallat-Komplexe im  $\nu\text{CO}$ -Bereich ( $\text{cm}^{-1}$ , Beckman-Spektrometer Mod. IR 10)

Verbindung		CO-Valenzfrequenzen		
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Cr}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]$	(2a)	2060	1935 <sup>a)</sup>	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{Mo}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]$	(3a)	2080	1948 <sup>a)</sup>	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{W}(\text{CO})_5\text{SnCl}_3]$	(4a)	2070	1945 <sup>a)</sup>	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$	(2c)	1945	1855 <sup>b)</sup>	
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_3]$	(3c)	1940	1850 <sup>b)</sup>	
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)\text{V}(\text{CO})_2(\text{SnCl}_3)_2]$	(5)	1879	1768	1738 <sup>c)</sup>

a) In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .  
 b) In Nujol.  
 c) In KBr.

Besonders auffällig ist das Absinken der CO-Valenzfrequenz beim Übergang von den Monosubstitutionsprodukten **2a**–**4a** zu den trisubstituierten Metallcarbonylderivaten **2c**, **3c**. Diese langwellige Verschiebung steht in engem Zusammenhang mit der zunehmend negativen Beladung des jeweiligen Zentralmetalls durch  $[\text{SnCl}_3]^-$ .

Neben den  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen wurden auch die  $\nu\text{SnCl}$ -Schwingungen zur strukturellen Zuordnung herangezogen. Für das Tetramethylammonium-pentacarbonyl(trichlorstannido)-molybdat(0) (**3a**) wurden die zwei für die  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Gruppe charakteristischen  $\nu\text{SnCl}$ -Schwingungen bei 324 und 295  $\text{cm}^{-1}$  gefunden.

Erwartungsgemäß sind die  $\nu\text{SnCl}$ -Absorptionen der hier aufgeführten Komplexe gegenüber dem freien  $[\text{SnCl}_3]^-$ -Liganden um 30–60  $\text{cm}^{-1}$  kurzweilig verschoben.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung sowie der *BASF AG*, Ludwigshafen, für die analytischen Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Sämtliche Untersuchungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in gereinigter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren wasserfrei und stickstoffgesättigt.

Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Aromaten-Komplexe Dibenzolchrom(0) bzw. -molybdän(0)<sup>12,13</sup> sowie Benzoltricarbonylchrom(0) und -molybdän(0)<sup>9</sup> wurden nach den bekannten Verfahren dargestellt.

*Thermische Darstellung der Pentacarbonyltrichlorstannidometallat(0)-Komplexe 2a–4a:* In einem Schlenkrohr mit Magnetrührer und aufgesetztem Rückflußkühler wird das Metallhexacarbonyl in THF gelöst. Man gibt unter Rühren feingemörseretes  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{SnCl}_3]$  (**1a**) hinzu und erhitzt – wie unten angegeben – unter Rückfluß. Anschließend wird die trübe Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert. Überschüss. THF wird i. Wasserstrahlvak. abgezogen und das nicht umgesetzte Metallcarbonyl i. Hochvak. bei 50°C heraussublimiert. Die so erhaltenen gelben, kristallinen Produkte **2a**–**4a** werden durch mehrmaliges Umfällen aus THF/Pentan gereinigt.

<sup>12)</sup> E. O. Fischer und W. Hafner, Z. Anorg. Allg. Chem. **286**, 146 (1956).

<sup>13)</sup> E. O. Fischer und H. O. Stahl, Chem. Ber. **89**, 1805 (1956).

*Tetramethylammonium-pentacarbonyl(trichlorstannido)chromat(0)* (**2a**): Ansatz: 1.52 g (6.9 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (**2**), 1.1 g (3.7 mmol) **1a**, 50 ml THF. Reaktionszeit 20 h unter Rückfluß. Ausb. 1.70 g (50%, bez. auf **2**), Zers.-P. 131°C.

$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]\text{CrC}_5\text{Cl}_3\text{O}_5\text{Sn}$  (491.3) Ber. Cr 10.59 C 22.00 H 2.46 Cl 21.65 N 2.85 Sn 24.16  
Gef. Cr 9.4 C 19.5 H 2.2 Cl 19.3 N 2.5 Sn 24.4

*Tetramethylammonium-pentacarbonyl(trichlorstannido)molybdat(0)* (**3a**): Ansatz: 1.30 g (4.9 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (**3**), 0.90 g (3.0 mmol) **1a**, 50 ml THF. Reaktionszeit 10 h unter Rückfluß. Ausb. 1.60 g (61%, bez. auf **3**), Zers.-P. 135°C.

$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]\text{MoC}_5\text{Cl}_3\text{O}_5\text{Sn}$  (535.2) Ber. Mo 17.93 C 20.20 H 2.26 Cl 19.87 N 2.62 Sn 22.18  
Gef. Mo 16.2 C 18.6 H 2.1 Cl 20.1 N 2.4 Sn 20.5

*Tetramethylammonium-pentacarbonyl(trichlorstannido)wolframat(0)* (**4a**): Ansatz: 1.25 g (3.55 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  (**4**), 0.70 g (2.3 mmol) **1a**, 50 ml THF. Reaktionszeit 12 h unter Rückfluß. Ausb. 1.20 g (54%, bez. auf **4**), Zers.-P. 160°C.

$[\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}]\text{WC}_5\text{Cl}_3\text{O}_5\text{Sn}$  (623.1) Ber. W 29.50 C 17.35 H 1.94 Cl 17.07 N 2.25 Sn 19.05  
Gef. W 26.3 C 15.4 H 1.8 Cl 16.2 N 2.1 Sn 18.3

*Darstellung der Tris(tetramethylammonium)-tricarboxyltris(trichlorstannido)metallat(0)-Komplexe 2c und 3c*: In einem Schlenkrohr mit Magnetührer und Rückflußkühler werden die Benzoltricarboxylmetall(0)-Komplexe **2b** bzw. **3b** in THF gelöst. Man versetzt unter Rühren mit  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{SnCl}_3]$  (**1a**) und erhitzt unter Rückfluß. Die trübe Lösung wird anschließend über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert und das Filtrat i. Wasserstrahlvak. bis auf 30 ml eingengt. Man versetzt mit der doppelten Menge n-Hexan, wobei die Produkte **2c** und **3c** ausfallen. Sie werden mehrfach aus Aceton/n-Hexan umgefällt und 3 h i. Hochvak. getrocknet.

*Tris(tetramethylammonium)-tricarboxyltris(trichlorstannido)chromat(0)* (**2c**): Ansatz: 1.32 g (6.2 mmol)  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$  (**2b**), 4.83 g (16.1 mmol) **1a**, 70 ml THF. Reaktionszeit 30 h unter Rückfluß. Ausb. 2.86 g (43%, bez. auf **2b**), hellbraun, Zers.-P. 127°C.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_3]\text{CrC}_3\text{Cl}_9\text{O}_3\text{Sn}_3$  (1033.7) Ber. Cr 5.03 C 17.43 H 3.51 Cl 30.87 N 4.06 Sn 34.45  
Gef. Cr 4.9 C 19.9 H 3.8 Cl 29.8 N 4.2 Sn 34.0

*Tris(tetramethylammonium)-tricarboxyltris(trichlorstannido)molybdat(0)* (**3c**): Ansatz: 1.50 g (5.8 mmol)  $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_3$  (**3b**), 5.20 g (17.4 mmol) **1a**, 70 ml THF. Reaktionszeit 3 h unter Rückfluß. Ausb. 4.50 g (72%, bez. auf **3b**), gelb, Zers.-P. 120°C.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{N}_3]\text{MoC}_3\text{Cl}_9\text{O}_3\text{Sn}_3$  (1077.6) Ber. Mo 8.90 C 16.71 H 3.37 Cl 29.61 N 3.90 Sn 33.05  
Gef. Mo 9.2 C 15.8 H 3.8 Cl 30.0 N 3.9 Sn 32.0

*Bis(tetraäthylammonium)-dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)bis(trichlorstannido)vanadat (5)*: 0.46 g (2.0 mmol)  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$  und 0.71 g (2.02 mmol) **1b** in 50 ml THF werden 6 h von außen mit der Hg-Hochdrucklampe Q 600, Quarzlampengesellschaft Hanau, bestrahlt. Aus der Lösung läßt sich mit Pentan eine kristalline, braunrote Substanz fällen, die mehrmals aus Äthanol umkristallisiert wird. Ausb. 0.40 g (23%, bez. auf  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$ ). Schmp. des Isomerengemisches 135–145°C.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{N}_2]\text{VC}_7\text{H}_5\text{Cl}_6\text{O}_2\text{Sn}_2$  (882.6) Ber. V 5.77 Cl 24.10 Sn 26.89  
Gef. V 5.1 Cl 25.8 Sn 27.4

*Darstellung der Hexakis(tetraäthylammonium)-hexakis(trichlorstannido)metallat(0)-Komplexe 2e und 3e*: In einem Schlenkrohr mit Magnetührer und Rückflußkühler wird der Dibenzolmetall(0)-Komplex **2d** bzw. **3d** mit  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{SnCl}_3]$  (**1b**) in dem jeweils genannten Lösungsmittel gelöst und unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Schon während des Abkühlens

kristallisieren die Produkte **2e** und **3e** aus. Die Fällung wird durch Zugabe von n-Hexan vervollständigt. Die Niederschläge werden zweimal aus wenig siedendem Äthanol umkristallisiert und 3 h i. Hochvak. getrocknet.

*Hexakis(tetraäthylammonium)-hexakis(trichlorstannido)chromat(0)* (**2e**): Ansatz: 0.60 g (2.88 mmol)  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (**2d**), 3.20 g (9.0 mmol) **1b**, 100 ml THF. Reaktionszeit 17 h unter Rückfluß. Ausb. 2.25 g (36%, bez. auf **2d**) gelbe lange Nadeln, Zers.-P. 135°C.

$[\text{C}_{48}\text{H}_{120}\text{N}_6]\text{CrCl}_3\text{Sn}_6$  (2184.0) Ber. Cr 2.38 C 26.39 H 5.55 Cl 29.22 N 3.85 Sn 32.61  
Gef. Cr 2.3 C 26.2 H 4.3 Cl 29.3 N 3.7 Sn 34.2

*Hexakis(tetraäthylammonium)-hexakis(trichlorstannido)molybdat(0)* (**3e**): Ansatz: 0.70 g (2.8 mmol)  $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  (**3d**), 2.90 g (8.2 mmol) **1b**, 80 ml Aceton. Reaktionszeit 30 min unter Rückfluß. Ausb. 0.67 g (11%, bez. auf **3d**) beigefarbene Kristalle, Zers.-P. 140°C.

$[\text{C}_{48}\text{H}_{120}\text{N}_6]\text{MoCl}_3\text{Sn}_6$  (2227.9) Ber. Mo 4.31 C 25.88 H 5.42 Cl 28.64 N 3.77 Sn 31.96  
Gef. Mo 3.7 C 27.9 H 5.9 Cl 27.0 N 4.1 Sn 29.7

[323/73]