

Notizen / Notes

Aufbau von Fe–Sn-Bindungen über die Reaktion von Tris(trimethylstannyl)amin mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$; ^{13}C -, ^{17}O - und ^{119}Sn -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Wolfgang Petz^{**}, Bernd Wrackmeyer^{*b} und Wolfgang Storch^cGmelin-Institut für Anorganische Chemie^a,
Postfach 900467, D-6000 Frankfurt 90Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b,
Postfach 101251, D-8580 BayreuthInstitut für Anorganische Chemie der Universität München^c,
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

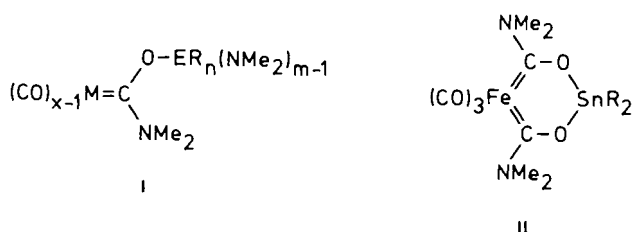
Eingegangen am 30. Juni 1989

Key Words: Iron, thiocarbonyl complex / Iron-tin bond / NMR, ^{13}C -, ^{17}O -, and ^{119}Sn / Dynamic molecules

Formation of Fe–Sn Bonds by the Reaction of Tris(trimethylstannyl)amine with $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$; ^{13}C -, ^{17}O -, and ^{119}Sn -NMR-Spectroscopic Studies

The reaction between $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ and $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gives the known complex *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SnMe}_3)_2$ (**1**) in high yield. In the analogous reaction of $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$ the complex *fac*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CS})(\text{SnMe}_3)_2$ (**2**) is obtained together with small amounts of **1**. In addition to the ^{13}C -NMR data, the ^{17}O - and ^{119}Sn -NMR measurements proved particularly useful for studying the dynamic behaviour of **1** and **2**.

In früheren Arbeiten^{1–4)} haben wir gefunden, daß Organoelementamide des Typs $\text{ER}_n(\text{NMe}_2)_m$ (E = Al, Ti, Sn) mit Übergangsmetallcarbonylen unter Addition einer E–N-Bindung an die CO-Doppelbindung einer terminalen CO-Gruppe reagieren. Hierbei bilden sich in einer Einstufenreaktion direkt die Carbenkomplexe **I**. Zinnamide mit mehr als einer Sn–N-Bindung wie $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$, $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ geben mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ die Biscarbenkomplexe **II** durch Addition einer zweiten Aminofunktionen an eine weitere CO-Gruppe des Übergangsmetalls.



I: $\text{M}(\text{CO})_x = \text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Ni}(\text{CO})_4, \text{Cr}(\text{CO})_6, \text{Mo}(\text{CO})_6, \text{W}(\text{CO})_6$

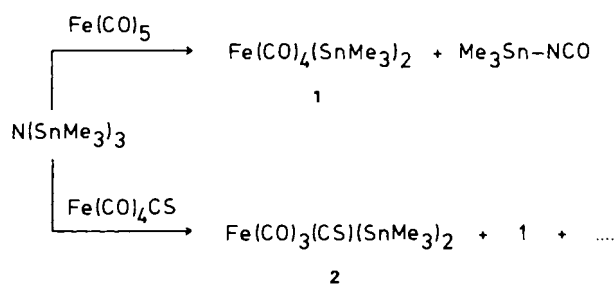
Reaktionen des zinnreichsten Amids, $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$, mit den Zweikernkomplexen $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $[\text{CpM}(\text{CO})_x]_2$ (M = Mo, Fe, Ni; x = 3, 2, 1) haben gezeigt, daß es als Stannylierungsagens fungieren kann und damit den Aufbau der entsprechenden einkernigen $\text{L}_n\text{M}-\text{SnMe}_3$ -Komplexe ermöglicht. Das Schicksal des Stickstoffatoms konnte hierbei nicht ganz geklärt werden⁵⁾. Wir berichten nun über Reaktionen von $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und

dem Thiocarbonylderivat $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$. Die Dynamik der dabei resultierenden Reaktionsprodukte wurde mittels ^{13}C -, ^{17}O - und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ reagiert mit einer Toluollösung von $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ bei 0°C oder bei Raumtemperatur zu einer farblosen Lösung, aus der nach Säulenchromatographie der Komplex *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SnMe}_3)_2$ (**1**) in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden kann. Die dritte SnMe_3 -Gruppe des eingesetzten Amids wird in Form von Me_3SnNCO gefunden, das als ein in Pentan schwerlöslicher Niederschlag anfällt. Die Umsetzung von $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$ verläuft weniger glatt. Bereits beim Zutropfen der Zinnverbindung zu einer Lösung des Thiocarbonylkomplexes bildet sich eine tiefrote Lösung. Arbeitet man die Reaktionsmischung analog zu **1** auf, erhält man neben einem in Pentan unlöslichen rotbraunen Festkörper den entsprechenden Thiocarbonylkomplex **2** im Gemisch mit etwa 20% **1**. Im IR-Spektrum des Gemisches findet sich eine intensive Bande bei 1280 cm^{-1} , die wir der Valenzschwingung einer terminal gebundenen CS-Gruppe zuordnen. Es ist bisher nicht gelungen, die beiden Komponenten säulenchromatographisch zu trennen.

Schema 1



Die Synthese des bereits bekannten Komplexes **1** mittels $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ stellt einen neuen Zugang zu dieser Verbindung dar, die bisher nur in relativ schlechten Ausbeuten aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und SnMe_4 oder $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und Me_3SnCl erhalten werden konnte⁶⁾. Die erstmalig synthetisierte Thiocarbonylverbindung **2** ist thermisch labil und zersetzt sich bei Raumtemperatur bereits nach 1–2 Stunden

unter Bildung eines rötlichen, noch nicht näher charakterisierten Produkts.

Die Umsetzung von $N(\text{SnMe}_3)_3$ mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$ führt nicht zum Carbenkomplex, sondern zu einer Stannylierung des Metalls, wie sie auch bei den oben genannten Zweikernkomplexen beobachtet wird. Die Übertragung der Stanylgruppe wird möglicherweise durch den potentiellen Lewis-Basen-Charakter der Eisencarbonylkomplexe (freie Koordinationsstelle am Fe) unterstützt. Das am Metall elektronenärmere aber ligandenreichere $\text{Cr}(\text{CO})_6$ reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit $N(\text{SnMe}_3)_3$.

Die Bildung von **1** und **2** verläuft unter recht milden Bedingungen im Gegensatz zur Bildung der $L_n\text{MSnMe}_3$ -Komplexe aus den zweikernigen Verbindungen; ein Zusammenhang zwischen der Stärke der Metall-Metall-Bindung und den Reaktionsbedingungen wurde diskutiert⁹.

Der Einbau einer CO-Gruppe des Metalls in die Isocyanatfunktion von Me_3SnNCO legt einen Mechanismus nahe, bei dem im Primärschritt analog zur Carbenreaktion zunächst die Lewis-Base $N(\text{SnMe}_3)_3$ nucleophil an einem Carbonyl-Kohlenstoffatom angreift. Nachfolgend bleibt die Reaktion jedoch nicht auf der Carbenstufe stehen (a), sondern es wird eine SnMe_3 -Gruppe auf das Metall übertragen. Nach Wanderung einer weiteren SnMe_3 -Gruppe an das Eisenatom spaltet sich Me_3SnOCN ab, das sich in das stabilere Me_3SnNCO umlagert⁷. Alternativ dazu könnte sich aber auch die $\text{Sn}-\text{N}$ -Bindung direkt an eine $\text{C}=\text{Fe}$ -Bindung (b) addieren unter Bildung eines intermediären Carbamoylkomplexes, der unter Wanderung einer weiteren SnMe_3 -Gruppe an das Übergangsmetall in die Endprodukte zerfällt. Ein analoger Mechanismus wird bei der Umsetzung von $N(\text{SnMe}_3)_3$ mit CS_2 zu $\text{Me}_3\text{SnSSnMe}_3$ und Me_3SnNCO postuliert⁸. Diese Reaktion und die Bildung von **1** und **2** demonstrieren eindrucksvoll die Isolobalbeziehung $\text{S} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4$. Die Bildung von **2** aus $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$ sollte analog erfolgen. Die gleichzeitige Entstehung von **1** jedoch zeigt, daß die $\text{Sn}-\text{N}$ -Bindung auch an einer $\text{Fe}=\text{C}=\text{S}$ -Gruppierung addiert. Das neben Me_3SnNCO auch zu erwartende Me_3SnNCS (Bildung von **1**) konnte auf Grund der geringen Menge im Substanzgemisch nicht identifiziert werden. Auch der zusätzlich angefallene rotbraune Festkörper ist offensichtlich ein Ergebnis des Angriffs der

Base $N(\text{SnMe}_3)_3$ an der Thiocarbonylgruppe, da diese Gruppierung im IR-Spektrum nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Wir haben in früheren Untersuchungen eine deutliche Präferenz des Thiocarbonylkohlenstoffatoms gegenüber dem nucleophilen Angriff einer Base gefunden⁹.

NMR-spektroskopische Untersuchungen

Verbindungen des Typs $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{MR})_2$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) zeigen dynamisches Verhalten und wurden bereits häufiger NMR-spektroskopisch untersucht¹⁰⁻¹². Insbesondere die ^{13}C -NMR-Spektroskopie¹⁰ und weniger oft NMR-Spektren anderer Kerne wie z. B. ^{29}Si ¹¹) oder ^{17}O ¹²) sind genutzt worden, um Aussagen über Dynamik und Konformation in Lösung zu erhalten. Wir haben uns erneut mit den ^{13}C -, ^{17}O - und ^{119}Sn -NMR-Spektren von **1** ($\text{R} = \text{Me}, \text{M} = \text{Sn}$) beschäftigt, um die entsprechenden NMR-Signale des Thiocarbonylkomplexes **2**, der im Gemisch mit **1** anfällt, interpretieren zu können.

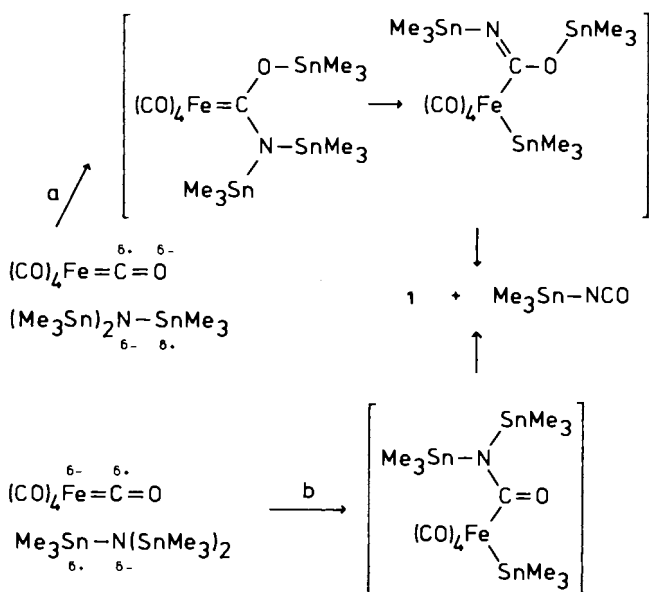
Tab. 1. ^{13}C -, ^{17}O - und ^{119}Sn -NMR-Daten^{a,b}) von *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ - $(\text{SnMe}_3)_2$ (**1**) und *fac*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CS})(\text{SnMe}_3)_2$ (**2**)

	CO	^{13}C -NMR CS	CH_3	^{17}O -NMR	^{119}Sn -NMR
1	207.5 [60.8] ^c	—	−3.8 [274.4]	+355.6 +360.4 (eq) ^e +350.6 (ax)	+80.4 [349.8] ^d
2 ^f	208.2 (eq) [68.0] (<i>cis</i>) [36.0] (<i>trans</i>) 206.1 (ax) [86.0]	305.4 [110.1]	−3.5 [282.3]	+362.3 (eq) +352.3 (ax)	+78.5 [322.3] ^d

^a) In $[\text{D}_8]$ Toluol [$\delta^{13}\text{C}(\text{CD}_3) = 20.4$]; chemische Verschiebungen in ppm gegen externes Me_4Si (^{13}C), H_2O (^{17}O) bzw. Me_4Sn (^{119}Sn). — ^b) In [] sind $^nJ(^{119}\text{Sn}, \text{X})$ -Werte angegeben. — ^c) Mittelwerte für raschen Austausch (vgl. Lit.⁸) und Abb. 2). — ^d) $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{119}\text{Sn})$ -Wert erhalten durch Multiplikation von $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$ mit $\gamma(^{119}\text{Sn})/\gamma(^{117}\text{Sn})$. — ^e) Bei -10°C ; vgl. Abb. 1. — ^f) ^{13}C -NMR bei -50°C ; ^{17}O -NMR bei -20°C .

Für **1** war aus ^{13}C -NMR-Messungen an ^{13}C -markierten Proben bekannt, daß der dynamische Prozeß für den Austausch äquatorialer (äquatorial gekennzeichnet CO-Gruppen in der Sn_2Fe -Ebene) und axialer CO-Gruppen erst bei einer Temperatur $< -70^\circ\text{C}$ langsam relativ zur NMR-Zeitskala wird, daß der Unterschied der $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werte nur sehr klein ist (ca. 0.2 ppm) und daß drei Kopplungskonstanten $^2J[\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{ax}})]$, $^2J[\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{eq-cis}})]$ und $^2J[\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{eq-trans}})]$ zu messen sind, die sich im Vorzeichen unterscheiden¹⁰. Wir haben gefunden, daß sich die Aktivierungsenergie für den dynamischen Prozeß bequemer aus den ^{17}O -NMR-Spektren ermitteln läßt, da für die CO-Gruppen bereits bei -10°C zwei um 10 ppm getrennte ^{17}O -Resonanzsignale beobachtet werden (vgl. Abb. 1). Der aus diesen Messungen ermittelte Wert $\Delta G_{278\text{K}}^\ddagger = 57 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ist ca. $11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ größer als der bei 198 K (mit $\Delta\delta = 4.7 \text{ Hz}$) aus den ^{13}C -NMR-Spektren ermittelte ΔG^\ddagger -Wert¹⁰. Eine attraktive Alternative für die Messungen von Kopplungskonstanten $^nJ(\text{Sn}, ^{13}\text{C})$ aus ^{13}C -NMR-Daten bietet die ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie immer dann, wenn die longitudinale Relaxationszeit $T_1(^{13}\text{C})$ lang ist¹³, also auch im Falle von CO-Gruppen. Eine ^{13}C -Anreicherung kann somit umgangen werden. Zusätzlich erhält man bei Aufnahme der ^{119}Sn -NMR-Spektren für **1** und **2** auch die Kopplungskonstanten $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$. Das ^{119}Sn -NMR-

Schema 2



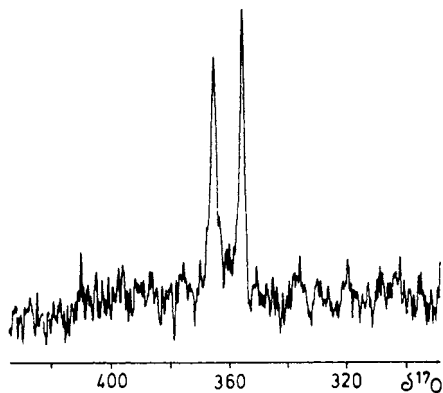


Abb. 1. 40.67-MHz-¹⁷O-NMR-Spektrum (natürliche Häufigkeit) von *cis*-Fe(CO)₄(SnMe₃)₂ (**1**) bei –10 °C, ca. 10proz. Lösung in Toluol (Probenrohr 10 mm Durchmesser, Acquisitionszeit 0.08 s, spektrale Breite 25000 Hz, 10000 Scans; Meßzeit 14 min). Das ¹⁷O-Resonanzsignal bei höheren Frequenzen wird aufgrund des ¹⁷O-NMR-Spektrums von **2** den CO_{eq}-Gruppen zugeordnet

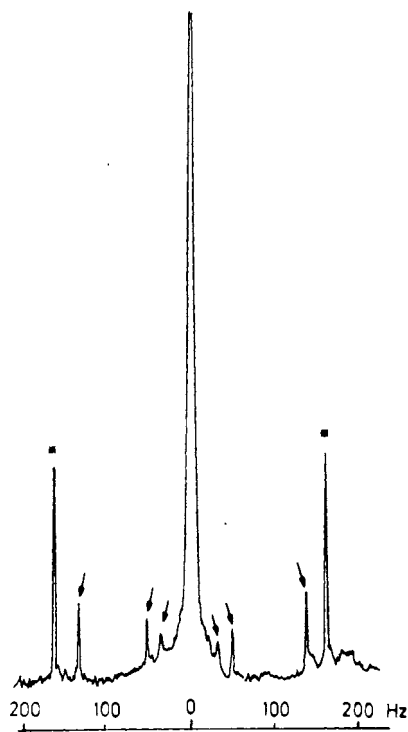
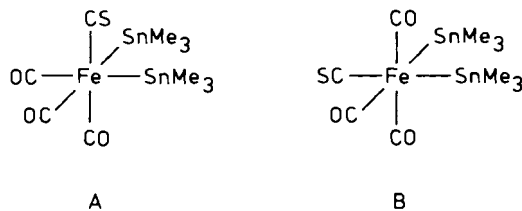


Abb. 2. 111.82-MHz-¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von *cis*-Fe(CO)₄(SnMe₃)₂ (**1**) bei –50 °C, ca. 10proz. Lösung in Toluol (Probenrohr 5 mm Durchmesser; mittels refokussierter INEPT-Pulssequenz¹⁴ und ¹H-Entkopplung, 128 Scans, Meßzeit 10 min). Mit * sind die ¹¹⁷Sn-Satelliten entsprechend der Kopplung ²J(¹¹⁹Sn, ¹¹⁷Sn) gekennzeichnet. Pfeile zeigen die Kopplung ⁿJ(¹¹⁹Sn, ¹³C) an; von außen nach innen: ¹J(¹¹⁹Sn, ¹³C_{Me}) = 274.4 Hz; ²J(¹¹⁹Sn, C(CO_{ax})) = 102.0 Hz; ²J(¹¹⁹Sn, ¹³C(CO_{eq-cis})) = 66.0 Hz

Spektrum von **1** zeigt bei Raumtemperatur neben den ¹¹⁷Sn-Satelliten [²J(¹¹⁹Sn, ¹¹⁷Sn) = 334.3 Hz] und den ¹³C-Satelliten für ¹J(¹¹⁹Sn, ¹³C_{Me}) = 274.4 Hz, die ¹³C(CO)-Satelliten mit einer gemittelten Kopplung ²J(¹¹⁹Sn, ¹³C(CO)) = 60.8 Hz in Übereinstimmung mit dem ¹³C-NMR-Spektrum. Bei –10 °C sind die Signale für ¹³C(CO)-Satelliten breit, bei –30 °C ist bereits die Kopplung ²J(¹¹⁹Sn, ¹³C(CO_{ax})) = 102.0 Hz zu beobachten. Bei –50 °C findet

man auch die Kopplung ²J(¹¹⁹Sn, ¹³C(CO_{eq-cis})) = 66.0 Hz, während die ¹³C(CO)-Satelliten für die dritte Kopplung ²J(¹¹⁹Sn, ¹³C(CO_{eq-trans})) = am Fuß des zentralen ¹¹⁹Sn-Resonanzsignals nicht mehr aufgelöst sind (vgl. Abb. 2).



Die Kernresonanzdaten von **2** zeigen, daß der Thiocarbonylkomplex ausschließlich in Form des Isomeren **A** mit dem CS-Liganden in axialer Position vorliegt. Das **B**-Isomere, das chemisch unterschiedliche Sn-Atome aufweisen sollte, wird nicht beobachtet. Die $\delta^{13}\text{C}(\text{CS})$ - (305.4 ± 0.4) und $\delta^{119}\text{Sn}$ -Werte ($+78.0 \pm 0.5$) ändern sich im Bereich von –70 bis +25 °C nur wenig. Dies läßt darauf schließen, daß sich die relative Position des CS-Liganden und der beiden Me₃Sn-Gruppen nicht ändert. Darauf deutet auch die Konstanz des ²J[Sn, ¹³C(CS)]-Wertes (110 ± 0.3 Hz) im gleichen Temperaturbereich hin. Die ¹³C(CO)-Resonanzen geben bei Raumtemperatur ein breites Signal, das bei 0 °C in zwei breite Signale im Verhältnis 2:1 aufspaltet. Bei –50 °C sind die ¹³C(CO)-Resonanzen hinreichend scharf, um ^{117/119}Sn-Satelliten zu beobachten (vgl. Abb. 3). Die Signalintensitäten und die Anzahl der Kopplungen ²J[Sn, ¹³C(CO)] ermöglichen eine eindeutige Zuordnung der ¹³C-Resonanzen. Dabei ist bemerkenswert, daß für **2** fast exakt die gleichen ²J[Sn, ¹³C(CO_{eq})]-Werte auftreten wie für **1**. Auch der gemittelte Wert aus $|^2J[\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CS}_{\text{ax}})]|$ und $|^2J[\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{ax}})]|$ (ca. 98 Hz) unterscheiden sich wenig von dem $|^2J[\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{ax}})]|$ -Wert für **1** (102 Hz). Die Gegenwart der Thiocarbonylgruppe beeinflusst auch die übrigen NMR-Parameter von **2** nur gering im Vergleich zu **1** (vgl. Tab. 1). Dies steht im Einklang mit $\delta^{31}\text{P}$ -Werten von Fe(CO)₄PPh₃ und Fe(CO)₃(CS)PPh₃¹⁵. Die Zuordnung der ¹⁷O-Resonanzen in **2** ist auf Grund der relativen Intensitäten eindeutig

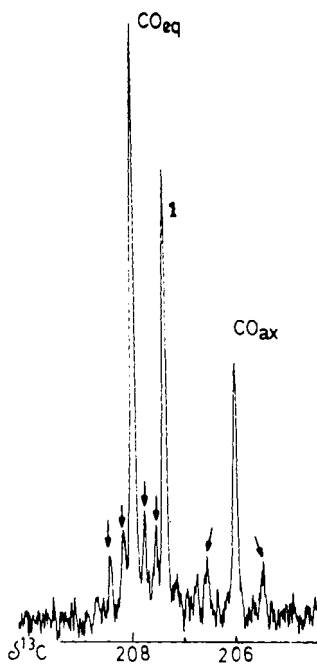


Abb. 3. 75.5-MHz-¹³C{¹H}-NMR-Spektrum im Carbonylbereich von *fac*-Fe(CO)₃(CS)(SnMe₃)₂ (**2**), ca. 10proz. Lösung in [D₆]Toluol bei –50 °C (Probenrohr 5 mm Durchmesser). Das mit **1** gekennzeichnete Signal gehört zum Komplex **1**. Die ^{117/119}Sn-Satelliten für **1** sind bei dieser Temperatur breit und werden nicht beobachtet. Die ^{117/119}Sn-Satelliten für die CO-Resonanzen von **2** sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Man erkennt zwei Sätze ($|^2J[\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{eq-cis}})]| = 68.0$ Hz; $|^2J[\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{eq-trans}})]| = 36.0$ Hz) für das intensivere und einen Satz ($|^2J[\text{Sn}, ^{13}\text{C}(\text{CO}_{\text{ax}})]| = 86.0$ Hz) für das weniger intensive ¹³C-Signal

und läßt darauf schließen, daß auch in **1** die ^{17}O -Resonanz bei höheren Frequenzen den CO_{eq} -Gruppen zugewiesen werden kann.

Die $|^2J(\text{Sn},\text{Sn})|$ -Werte in **1** und **2** sind entsprechend der *cis*-Stellung der Me_3Sn -Gruppen relativ klein¹⁶⁾. Die geringe Änderung dieser Werte zwischen -80 und $+30^\circ\text{C}$ zeigt an, daß bei dem intramolekularen Platzwechsel der CO-Gruppen die *cis*-Stellung der Stannylreste erhalten bleibt. ^{57}Fe -Satelliten entsprechend $^1J(^{119}\text{Sn},^{57}\text{Fe})$ wurden im ^{119}Sn -NMR-Spektrum nicht beobachtet, so daß vermutlich $|^1J(^{119}\text{Sn},^{57}\text{Fe})| < 40$ Hz gilt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung (B. W.) sowie dem Fachbereich Chemie der Universität Marburg (W. P.) für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren wasserfrei und mit N_2 gesättigt. — IR: Perkin-Elmer 458. — NMR: Bruker AC 300 (vgl. auch Abb. 1–3 und Tab. 1). — MS: CH 7 von MAT (Bremen), 70 eV; es sind nur charakteristische Fragmente angegeben. — Nach Literaturangaben wurden hergestellt: $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CS})^{17)}$, $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3^{18)}$.

Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$: Zu einer Lösung von 2.76 g (5.46 mmol) $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ in 50 ml Toluol wurde bei -78°C eine Lösung von 1.07 g (5.46 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ getropft und die Mischung auf Raumtemp. erwärmt. Die zunächst gelbe Lösung wurde nach etwa 5 min farblos, und es trat eine leichte Trübung ein. Die Lösung wurde eingeeengt, mit Pentan versetzt und vom Niederschlag (Me_3SnNCO) abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvak. verblieb ein hellgelber öliges Rückstand. Das Rohprodukt wurde mit Pentan extrahiert und die Lösung an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) chromatographisch gereinigt. Entfernen des Lösungsmittels im Hochvak. ergab *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{SnMe}_3)_2$ (**1**) als farbloses Öl; Ausb. 2.50 g (95%). Die Verbindung ist mit authentischem Material identisch. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2060$ cm^{-1} , 1990, 1960 $\nu(\text{CO})$. — MS (*m/z* [rel. Int.]): M^+ 498 [2.03], $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ 483 [7.60], $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{CO}$ 455 [2.43], $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 2\text{CO}$ 427 [3.74], $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 3\text{CO}$ 399 [3.61], $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 386 [2.65], $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 4\text{CO}$ 371 [2.92], $\text{M}^+ - \text{SnMe}_4$ 318 [46.91], $\text{M}^+ - \text{CO} - \text{SnMe}_4$ 290 [11.49], $\text{M}^+ - 2\text{CO} - \text{SnMe}_4$ 262 [7.57], FeSnMe_2^+ 206 [22.28], SnMe_3^+ 165 [100.0].

Der in Pentan unlösliche Niederschlag erwies sich als Me_3SnNCO . — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2215$ cm^{-1} $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})^7)$. — MS (*m/z* [rel. Int.]): $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ 192 [100], $\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$ 177 [13], SnNCO^+ 162 [23].

$\text{C}_4\text{H}_9\text{NOSn}$ (205.8) Ber. C 23.34 H 4.41 N 6.81
Gef. C 22.93 H 4.38 N 6.61

Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$ mit $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$: Zu einer Lösung von 800 mg (3.8 mmol) frisch dargestelltem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$ in Toluol wurde bei Raumtemp. langsam eine Lösung von 1.92 g (3.8 mmol) $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ getropft. Es bildete sich sofort eine braunrote Lösung. Nach ca. 20–30 min wurden die flüchtigen Bestandteile, darunter etwas $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$, im Hochvak. entfernt. Der rotbraune ölige Rückstand wurde mit wenig Pentan (ca. 30 ml) extrahiert und das Filtrat rasch an silanolisiertem SiO_2 gereinigt (Säule 2×20 cm). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wurde ein blaßgelbes Festprodukt erhalten, das sich als eine Mischung von *fac*- $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CS})(\text{SnMe}_3)_2$ (**2**) mit **1** erwies; Ausb. 870 mg (45%). **2** zersetzt sich bei Raumtemp. innerhalb weniger Stunden, kann jedoch bei -78°C über längere Zeit aufbewahrt werden. — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2070$ cm^{-1} , 2055, 2005, 1990, 1972 $\nu(\text{CO})$; 1280 $\nu(\text{CS})$. — MS (*m/z* [rel. Int.]): M^+ 514 [4.50], $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ 499 [6.84], $\text{M}^+ - \text{CO}$ 486 [17.55], $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 458 [3.90], $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 430 [13.18], Sn_2Me_6^+ 328 [36.26], FeCSSnMe_2^+ 250 [14.78], FeSnMe_2^+ 206 [80.96], SnMe_3^+ 165 [100.0], CS^+ 44 [76.36]. — Das Spektrum zeigt mit geringerer Intensität auch die Peaks von **1**.

Der rotbraune Niederschlag wurde in THF gelöst und die filtrierte Lösung mit Pentan überschichtet. Es wurde ein braunes Pulver erhalten. Das IR-Spektrum (in Nujol) zeigt eine breite unstrukturierte Bande im Carbonylbereich bei $\tilde{\nu} = 1980$ cm^{-1} . — Elementaranalyse: Gef. C 21.52, H 2.82, N 2.97.

CAS-Registry-Nummern

1: 18372-97-9 / **2**: 123148-16-3 / $\text{Fe}(\text{CO})_5$: 13463-40-6 / $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CS}$: 66517-47-3 / $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$: 1068-70-8

- ¹⁾ W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **55** (1973) C42.
- ²⁾ W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **72** (1974) 369.
- ³⁾ W. Petz, A. Jonas, *J. Organomet. Chem.* **120** (1976) 423.
- ⁴⁾ W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **165** (1979) 199.
- ⁵⁾ E. W. Abel, M. O. Dunster, *J. Organomet. Chem.* **49** (1973) 435.
- ⁶⁾ Gmelin, *Fe-Organische Verbindungen*, Bd. 2, S. 135, und darin zitierte Literatur, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1978.
- ⁷⁾ Gmelin, *Organotin Compounds*, Teil 8, S. 158, und darin zitierte Literatur, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1981.
- ⁸⁾ R. F. Dalton, K. Jones, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 590.
- ⁹⁾ W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 203.
- ¹⁰⁾ R. K. Pomeroy, L. Vancea, H. P. Calhoun, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 1508.
- ¹¹⁾ R. Krentz, R. K. Pomeroy, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 2976.
- ¹²⁾ J. A. Audett, K. Mackay, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2635.
- ¹³⁾ S. Kersch, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Magn. Reson. Chem.* **23** (1985) 514.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} G. A. Morris, *J. Magn. Reson.* **41** (1980) 185. — ^{14b)} D. B. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39** (1980) 163.
- ¹⁵⁾ W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **346** (1988) 397.
- ¹⁶⁾ B. Wrackmeyer, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **16** (1985) 73.
- ¹⁷⁾ W. Petz, *J. Organomet. Chem.* **146** (1978) C23.
- ¹⁸⁾ K. Sisido, S. Kozima, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 907.

[204/89]