

# {Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)}bis(η<sup>2</sup>-ethen)nickel(0) und verwandte Verbindungen, Teil I

Christian Pluta, Klaus R. Pörschke\*, Richard Mynott, Peter Betz und Carl Krüger

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Postfach 101353, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Eingegangen am 10. September 1990

**Key Words:** Alkenes / Nickel complexes / Stannenes / Metal–metal bonds

## {Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)}bis(η<sup>2</sup>-ethene)nickel(0) and Related Compounds, Part I

The reaction of Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and bis{bis(trimethylsilyl)methyl}stannene affords the crystalline, coordinatively unsaturated complex (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni = Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (**1**). The NMR spectra of **1** show for the tin moiety a temperature-dependent solvate complex formation (thf) and for the nickel moiety a hindered rotation of the ethene ligands at low temperature. X-ray structure analysis indicates Sn–Ni multiple-bond character. Upon addition of donor molecules to **1** the addition compounds (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni–Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(donor) [donor = NH<sub>3</sub>; **2a**; pyridine; **2b**; (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO; **2c**] are obtained. According to the low-temperature NMR spectra the complexes are asymmetric in

their ground state. Similar to the formation of the adducts **2a–c**, the title compound **1** reacts with LiHAl*i*Bu<sub>3</sub> as a source of LiH in ether/tmeda to form the hydride adduct [Li(tmeda)<sub>2</sub>]<sup>⊕</sup>[(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni–Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(H)]<sup>⊖</sup> (**2d**). Displacement of the ethene ligands in **1** by CO yields with conservation of the Ni–Sn bond the complex (CO)<sub>3</sub>Ni = Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (**3**). From this complex the donor adducts (CO)<sub>3</sub>Ni–Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(donor) [donor = NH<sub>3</sub>; **4a**; pyridine; **4b**; (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO; **4c**] are prepared. For the donor-ligand carbonyl complexes the ground state has been shown to be asymmetric by low-temperature NMR spectra.

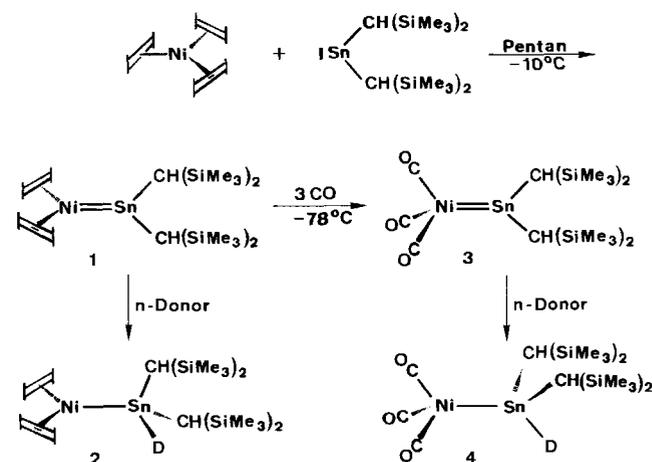
In mehreren Beiträgen haben wir über Koordinationsverbindungen von (η-Alken)nickel(0)-Komplexen mit Hauptgruppenmetallalkylen (LiR<sup>1a,b</sup>, MgR<sub>2</sub><sup>1c</sup>) und -hydriden [M<sub>A</sub>H<sup>2</sup>, M<sub>A</sub>H<sub>n</sub>Al/GaR<sub>4–n</sub><sup>3</sup>] (M<sub>A</sub> = Li, Na); HAlMe<sub>2</sub><sup>4</sup>] berichtet. In den Produkten ist ein carbanionisches C-Atom oder hydridisches H-Atom an Nickel(0) als Lewis-Säure gebunden, wobei laut Kristallstrukturanalysen<sup>1a,c,2,4</sup> zudem Bindungsbeziehungen zwischen den Hauptgruppenmetallen und den Nickelat(0)-Gruppen bestehen. In Fortführung dieser Untersuchungen interessierten wir uns für die Komplexbildung von (η-Alken)nickel(0)-Komplexen mit Diorganostannenen, die im Unterschied zu den Lithium- und Magnesiumalkyl-Verbindungen am Hauptgruppenmetall über ein „freies“ Elektronenpaar verfügen.

Das von Lappert und Davidson erhaltene<sup>5a,b</sup> Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]distannen, {(Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Sn = Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> (Festzustand)<sup>5d</sup>, unterliegt in Lösung einer temperaturabhängigen Dissoziation<sup>6</sup> in sein Monomeres, aus dem auch die Gasphase besteht<sup>5e</sup>. Bereits früh wurden dessen Ligandeneigenschaften aufgezeigt [z. B. (CO)<sub>3</sub>Cr = Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub><sup>5a</sup>, Cr–Sn 2.56 Å<sup>5c</sup>]; inzwischen sind zahlreiche weitere Carben-Komplex-homologe Übergangsmetall-Verbindungen mit Si<sup>7a</sup>, Ge, Sn<sup>7b</sup>, Pb bekannt geworden<sup>7</sup>. Im Vergleich zu diesen Komplexen ist in der Titelverbindung erstmals ein koordinativ ungesättigtes Zentralatom mit leicht verdrängbaren Ethen-Liganden vorhanden. Die nachfolgend beschriebenen Ergebnisse entstammen zu einem Großteil einer Diplomarbeit<sup>8a</sup> und sind auf einer Tagung mitgeteilt worden<sup>8b</sup>.

Tris(η<sup>2</sup>-ethen)nickel(0)<sup>9</sup> reagiert mit der äquimolaren Menge Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub> in Pentan bei –10°C zu einer tiefroten Lösung, aus der bei –78°C der dunkelrote Komplex **1** kristallisiert (73%). **1** ist in kaltem Pentan gut, in Ether und THF sehr gut löslich. Die Kristalle von **1** zersetzen sich langsam bei 0°C; dennoch läßt sich im Massenspektrum (70 eV, 58°C) das Molekül-Ion bei *m/z* = 552 detektieren. Mit P(OPh)<sub>3</sub> oder 1,5-Cyclooctadien (cod) im Überschuß werden alle Liganden vom Nickel-Atom verdrängt. Dabei

wurden die Freisetzung von 1.4 Äquiv. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> pro Ni-Atom sowie die Bildung von Ni(cod)<sub>2</sub> nachgewiesen. Die in [D<sub>8</sub>]Toluol und [D<sub>8</sub>]THF aufgenommenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ließen eine ausgeprägte Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit erkennen.

Schema 1



2, 4	n-Donor
a	NH <sub>3</sub>
b	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N
c	(Me <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> PO

Eine Lösung von **1** in [D<sub>8</sub>]Toluol zeigt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) bei –100°C für die Ethen-Protonen

zwei nicht aufgelöste, gleich intensive Multipletts bei  $\delta_{\text{H}} = 3.05$  und  $2.87$ ; im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75.5 MHz,  $-80^\circ\text{C}$ ) liefern die Ethen-C-Atome zwei Resonanzen  $\delta_{\text{C}} = 48.6$  und  $43.4$ . Die Tieftemperatur-Spektren sind mit einer trigonal-planaren Koordination des Nickel-Atoms durch die beiden Ethen-Liganden und den Stannen-Liganden vereinbar, wobei die Ethen-C-Atome in der Koordinationsebene liegen. Mit steigender Temperatur tritt Koaleszenz der Signale ein, die mit einer Rotation der Ethen-Liganden um ihre Bindungsachse zum Nickel-Atom erklärt wird. Für den Stannen-Liganden werden jeweils nur eine Methin- ( $\delta_{\text{H}} = 1.53$ ;  $\delta_{\text{C}} = 47.3$ ) und eine Methyl-Resonanz ( $\delta_{\text{H}} = 0.20$ ;  $\delta_{\text{C}} = 3.6$ ) beobachtet; diese Signallagen sind temperaturunabhängig.

Für eine Lösung von **1** in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  werden in den Tieftemperatur- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gleichfalls zwei Signale für die Ethen-Protonen und -C-Atome erhalten, die bei Temperaturerhöhung koaleszieren. Für die Methin- und Methyl-H- und -C-Atome wird wieder nur jeweils eine Resonanz angetroffen; das Methin-C-Atom-Signal liegt bei niedriger Temperatur jedoch bei relativ hohem Feld ( $-105^\circ\text{C}$ :  $\delta_{\text{C}} = 27.4$ ) im Vergleich zur Toluol-Lösung und wird mit Temperaturerhöhung deutlich tieffeldverschoben ( $-30^\circ\text{C}$ :  $\delta_{\text{C}} = 47.1$ ). Dieser Befund läßt sich durch eine bei tiefer Temperatur partiell stattfindende, reversible Solvat-Komplexbildung der Stannen-Gruppe (s. u.) erklären, die bei höherer Temperatur zurückgedrängt wird. Mit anderen Worten liegt in THF bei tiefer Temperatur ein (nicht isolierbarer) Solvat-Komplex vor, der mit steigender Temperatur zunehmend dissoziiert, obgleich der Komplex im Donor-Solvens gelöst ist. Wie die Messungen zeigen, ist  $\delta_{\text{C}}$  der

Sn-Methin-Gruppen (s. u.) von den Koordinationsverhältnissen am Zinn-Atom stark abhängig. Den NMR-Spektren von **1** kann die Orientierung der Koordinationsebenen des Nickel- und Zinn-Atoms zueinander (starre Anordnung oder Rotation) nicht entnommen werden.

Die Kristallstrukturanalyse von **1** (Abb. 1) bestätigt die trigonal-planare Koordination des Nickel-Atoms durch die beiden Ethen-Liganden und das Zinn-Atom. Die Ebenen C5, C6, Sn und Sn, Ni, C1, C2, C3, C4 stehen im Kristall zueinander im Winkel von  $74^\circ$  [vgl. (pmdta)LiO(Me<sub>2</sub>N)C–Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;  $84^\circ$ <sup>10</sup>]. Der Sn–Ni-Abstand von  $2.387(1)$  Å ist deutlich kürzer als die Summe der Kovalenzradien von Nickel- und Zinn-Atom ( $2.56$  Å) und auch als die bisher bekannten Sn–Ni-Bindungsabstände von Komplexen mit tetravalentem Zinn ( $2.56$  Å<sup>11a</sup>),  $2.49$  Å<sup>11b</sup>) und zeigt somit Mehrfachbindungscharakter an. Der Sn–Ni-Abstand entspricht exakt dem im homoleptischen Komplex Ni{Sn(NtBu)<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>}<sub>4</sub> ( $2.39$  Å)<sup>12</sup>.

Mit THF, 1-Azabicyclo[2.2.2]octan, *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda) oder  $\text{PMe}_3$  ließen sich keine Anlagerungsverbindungen von **1** isolieren. Bei Zugabe von  $\text{NH}_3$ , Pyridin ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid [(Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO] zu einer Pentan-Lösung von **1** bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden jedoch durch Koordination am Zinn-Atom die Addukte (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ni–Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(Donor) (Donor =  $\text{NH}_3$ ; **2a**, feine hellgelbe Kristalle, 56%;  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ; **2b**, verwachsene orangefarbene Kristalle, 80%; (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO; **2c**, verwachsene gelbe Kristalle, 89%) erhalten, die eine ähnliche Stabilität und Löslichkeit wie **1** aufweisen. Die Donor-Addukte **2a–c** lassen sich nicht unzersetzt verdampfen; die Aufnahme von Massenspektren war hier nicht möglich. Durch die Anlagerung der n-Donoren an die Zinn-Atome wird deren Basizität erhöht und in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine verstärkte Abschirmung der Ethen-C-Atome sowie Sn-Methin-C-Atome von **2a–c** relativ zu denen von **1** beobachtet. Aus einem Vergleich der Signallagen der Sn-Methin- und Ethen-C-Atome von **1**, dessen Tieftemperatur-THF-Komplex und der isolierbaren Derivate **2a–c** ergibt sich folgende Abstufung der Basizität der n-Donoren für die Koordination am Zinn-Atom:



In den Tieftemperatur- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) von **2a–c** ist wie für **1** eine eingeschränkte Ethen-Rotation um die Bindungsachsen zum Nickel-Atom festzustellen, wobei für die Ethen-Liganden von **2b** vier C-Atom-Signale und sechs von acht möglichen H-Atom-Signalen gefunden wurden. Die CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten liefern jetzt zwei Methin-Signale [z. B. Methin-C-Atome in **2b**:  $\delta_{\text{C}} = 15.4$ ,  $J(\text{C},\text{H}) = 103$  Hz;  $13.6$ ,  $J(\text{C},\text{H}) = 107$  Hz] und vier Methyl-Signale. Die Tieftemperatur-Spektren sind prinzipiell mit einem ausgefrorenen, bezüglich der Bindung der  $\text{SnR}_2(\text{Donor})$ -Komponente an die Bis( $\eta^2$ -ethen)nickel(0)-Gruppe unsymmetrischen Rotations-Konformeren vereinbar. Wir halten jedoch folgende Deutung für richtig: Durch die Komplexbildung mit den Donorliganden (Hybridisierungsänderung am Zinn-Atom:  $\text{sp}^2 \rightarrow \text{sp}^3$ ) werden die sehr

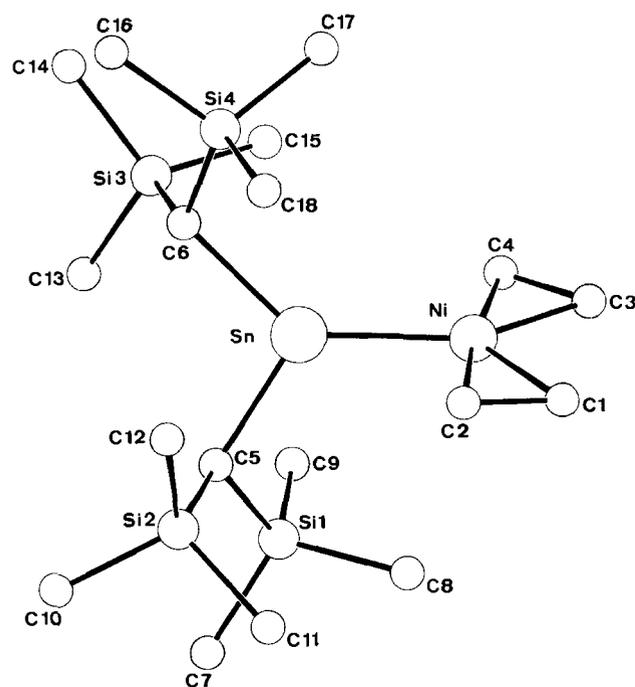
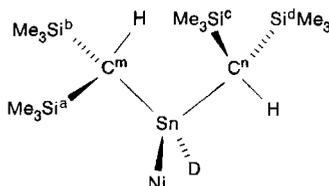


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall; ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: Ni–C1 1.982(3), Ni–C2 2.009(4), Ni–C3 1.978(3), Ni–C4 1.997(4), Sn–C5 2.184(3), Sn–C6 2.183(3), C1–C2 1.397(5), C3–C4 1.391(5); Ni–Sn–C5 120.8(1), Ni–Sn–C6 135.9(1), C5–Sn–C6 103.3(1)

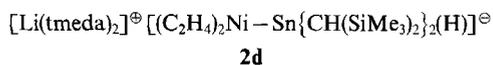
sperrigen (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH-Substituenten zusammengedrängt. Bei tiefer Temperatur ist die Rotation der (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CH-Substituenten um die Sn–C-Bindungen eingeschränkt: die Substituenten „verhaken“ ineinander und sind inäquivalent, wie dies in Schema 2 beispielhaft dargestellt ist. Nach beiden Erklärungen sind die Donorkomplexe **2a–c** in ihrer Grundform asymmetrisch.

Schema 2



a–d, m, n: NMR-spektroskopisch inäquivalent.

Um zu erkunden, ob sich die Ni–Sn-Bindung in **1** durch hydridischen Wasserstoff in einer Mehrzentrenbindung überbrücken läßt (siehe Einleitung), wurde **1** mit LiHAl*i*Bu<sub>3</sub> als Überträger von LiH<sup>2)</sup> in Ether/*t*meda bei –30°C zu dem beigefarbenen, feinkristallinen Komplex **2d** umgesetzt. **2d** liefert im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine SnH-Resonanz bei δ = 5.23. Demnach ist das Wasserstoff-Atom in **2d** in Analogie zum Aufbau der Komplexe **2a–c** allein am Zinn- und nicht an das Nickel-Atom gebunden [für Ni(0)–H–Metall erwartete chemische Verschiebung: δ = –2 bis –5<sup>2,3)</sup>].

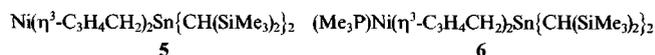


Die Ethen-Liganden von **1** bzw. **2a–c** sind leicht verdrängbar. Für eine Lösung von **1** in [D<sub>8</sub>]THF mit zugesetztem Ethen ist <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (80 MHz) oberhalb –30°C ein Austausch von gebundenem und freiem Ethen feststellbar. Durch Umsetzung von **1** mit drei Äquivalenten CO in Pentan bei –78°C entsteht unter Erhaltung der Ni–Sn-Bindung der orangefarbene feinkristalline Carbonyl-Komplex **3** (48%). **3** (Schmp. 32°C) ist thermisch deutlich stabiler als die vorgenannten Ethen-Derivate; im Massenspektrum (70 eV, 48°C) ist das Molekül-Ion bei *m/z* = 580 zu beobachten, das unter schrittweiser CO-Abspaltung fragmentiert. Im IR-Spektrum (KBr) von **3** werden die C≡O-Valenzschwingungen ν = 2060 (A<sub>1</sub>) und 1995 cm<sup>–1</sup> (E) gefunden; im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ([D<sub>8</sub>]Toluol, 38°C) erscheint das Signal der Carbonyl-Gruppen bei δ<sub>C</sub> = 197.6. Beide Befunde sind mit einem L–Ni(CO)<sub>3</sub>-Komplex mit L als mäßig starkem Donorligand vereinbar [vgl. (Et<sub>3</sub>P)Ni(CO)<sub>3</sub>: ν = 2062, 1978 cm<sup>–1</sup> (13a); δ<sub>C</sub> = 197.2 (13b)]. Für die Methin- und Methyl-H- und -C-Atome des Stannan-Liganden von **3** wird in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ([D<sub>8</sub>]Toluol und [D<sub>8</sub>]THF) bis –80 bzw. –100°C jeweils nur ein Signal erhalten. Dabei zeigt sich für **3** eine ähnliche Lösungsmittel- und Temperatur-Abhängigkeit der Sn-Methin-C-Atome {[D<sub>8</sub>]Toluol: δ = 52.9 (40°C); [D<sub>8</sub>]THF: δ = 49.4 (27°C), 21.5 (–100°C)} wie für **1**. Entsprechend

ändert sich die Signallage der Carbonyl-Resonanz {[D<sub>8</sub>]Toluol: δ = 197.6 (40°C); [D<sub>8</sub>]THF: δ = 198.3 (27°C), 200.4 (–100°C)}. Diese Befunde lassen sich gleichfalls durch einen in THF bei tiefer Temperatur vorliegenden, nicht isolierbaren Solvat-Komplex von **3** interpretieren, der mit steigender Temperatur (obschon im Donor-Solvens gelöst) dissoziiert.

Durch Zugabe entsprechender Mengen von NH<sub>3</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N oder (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO zu einer Lösung von **3** in Pentan (–78/–30°C) lassen sich die blaßgelben kristallinen Derivate (CO)<sub>3</sub>Ni–Sn{CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(Donor) (Donor = NH<sub>3</sub>; **4a**, 77%, Schmp. 65°C; C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N: **4b**, 56%, Zers.-P. 85°C; (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO: **4c**, 72%, Zers.-P. 79°C) gewinnen. In den Massenspektren von **4a, b** tritt als größte Gruppe das Molekül-Ion von **3** auf. In den Tieftemperatur-<sup>1</sup>H- und -<sup>13</sup>C-NMR-Spektren ([D<sub>8</sub>]THF, –80 bzw. –110°C) des intensiv untersuchten Pyridin-Derivats **4b** liefern die CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Substituenten (wie schon für **2b**) jeweils zwei deutlich verschiedene Methin- [δ<sub>H</sub> = 0.72, –0.38; δ<sub>C</sub> = 13.0, *J*(C,H) = 103 Hz; 12.1, *J*(C,H) = 111 Hz] und vier Methyl-Signale, die wir durch eine Asymmetrie des Komplexes erklären. Die in **4a–c** im Vergleich zu **3** erhöhte Basizität des Zinn-Atoms bewirkt eine Entschirmung<sup>14)</sup> der <sup>13</sup>C-NMR-Carbonyl-Resonanzen (**4b**: δ<sub>C</sub> = 201.2) und eine langwellige Verschiebung der C≡O-Valenzschwingungsbanden [**4b**: ν = 2042 (A<sub>1</sub>), 1974 und 1961 (E) cm<sup>–1</sup>].

Darüber hinaus ist die Reaktion von **1** mit Butadien von Interesse. Das dunkelrote **1** löst sich in flüssigem Butadien bei –78°C zu einer hellgelben Lösung unter Freisetzung der Ethen-Liganden und Spaltung der Sn–Ni-Bindung. Nach Entfernen des überschüssigen Butadiens im Hochvakuum verbleibt quantitativ der hellgelbe feinkristalline Komplex **5**, in dem nach vorläufigen Befunden ein μ-η<sup>3</sup>,η<sup>1</sup>-Butendiyl-Ni(II)-Sn(IV)-Ringsystem mit in *anti*-Stellung substituierten Allyl-Gruppen vorliegt. In **5** kann eine freie Koordinationsstelle am Nickel-Atom durch PMe<sub>3</sub> belegt werden, wobei der orangefarbene Additionskomplex **6** (75%) mit nun in *syn*-Stellung substituierten Allyl-Gruppen resultiert. Eine ausführliche Beschreibung dieser und weiterer Reaktionen ist in einem separaten Bericht vorgesehen.



## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi 510. – IR: Nicolet 7199 FT-IR. – <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WH 400, AM 200. – <sup>13</sup>C-NMR: Bruker WM 300. – <sup>31</sup>P-NMR: Bruker AM 200. – Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen wurden gegen Lösungsmittel-Signale bestimmt und sind relativ zu TMS berechnet angegeben; <sup>31</sup>P-NMR-chemische Verschiebung bezüglich 85proz. wäßriger H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als externem Standard. – MS: Varian CH-5. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Dornis und Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr. – Alle Substanzen sind luftempfindlich; die Reaktionen sind mit absoluten Lösungsmitteln und Reagenzien unter Schutzgas (Argon) durchzuführen.

{Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)}bis(η<sup>2</sup>-ethen)nickel(0) (**1**): Eine aus 0.70 g (3.00 mmol Ni) 95proz. (*all-trans*-1,5,9-

Cyclododecatrien)nickel (Rest kokristallisiertes Olefin) und Ethen hergestellte Lösung von  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3$ <sup>9</sup> in 20 ml Pentan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  auf 1.31 g (3.00 mmol)  $\text{Sn}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$  gegeben. Durch Erwärmen auf  $-10^\circ\text{C}$  erhält man eine tiefrote Reaktionslösung, aus der sich bei  $-78^\circ\text{C}$  dunkelrote Kristalle abscheiden. Diese werden mit einem Kapillarheber von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und bei  $-78^\circ\text{C}$  im Hochvakuum getrocknet, Ausb. 1.21 g (73%), Zers.-P.  $0^\circ\text{C}$ ; gut löslich in kaltem Pentan, Ether, THF. — IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3045 (=C—H), 1480 (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol,  $-100^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 3.05, 2.87 (jeweils 4H, =CH<sub>2</sub>), 1.53 (2H, SnCH), 0.20 (36H), SiMe<sub>3</sub>. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 48.6, 43.4 (jeweils 2C, =CH<sub>2</sub>), 47.3 [2C, J(C,H) = 110 Hz, SnCH], 3.6 (12C, SiMe<sub>3</sub>).

$\text{C}_{18}\text{H}_{46}\text{NiSi}_4\text{Sn}$  (552.3)

Ber. C 39.14 H 8.40 Ni 10.63 Si 20.34 Sn 21.49

Gef. C 38.70 H 8.63 Ni 10.86 Si 20.36 Sn 21.52

THF-Solvatkomplex:  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-100^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 2.57, 2.21 (jeweils m, 4H, =CH<sub>2</sub>), 0.11 (s, 36H, SiMe<sub>3</sub>), ca. 0.1 (SnCH, überlagert). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 46.8, 42.2 (jeweils m, 2C, =CH<sub>2</sub>), 35.7 (m, 2C,  $b_{1/2}$  = 35 Hz, SnC), 4.1 [m, 12C, J(Si,C) = 49.9 Hz,  $^3J(\text{Sn,C})$  = 34.6 Hz, SiCH<sub>3</sub>].

{*Amm*inbis[*bis*(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)}bis( $\eta^2$ -ethen)nickel(0) (**2a**): Zu einer roten Lösung von 1.66 g (3.00 mmol) **1** in 20 ml Pentan wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine geringe Menge (ca. 0.5 ml, Überschuß) NH<sub>3</sub> gehebert, wobei sich die Reaktionslösung gelb färbt. Es scheidet sich ein hellgelber feinkristalliner Feststoff ab, den man abfiltriert, zweimal mit kaltem Pentan wäscht und im Hochvakuum bei  $-78^\circ\text{C}$  trocknet; Ausb. 0.96 g (56%), Zers.-P.  $> -10^\circ\text{C}$ ; in Pentan und Ether gut, in THF sehr gut löslich. — IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3370, 3280, (NH<sub>3</sub>), 1480 (C=C);  $\delta$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1595 (NH<sub>3</sub>). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-100^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 3.73 (NH<sub>3</sub>), 2.25, 2.13 (jeweils 4H, =CH<sub>2</sub>), ca. 0.1 (1H, überlagert, SnCH), 0.19, -0.05 (jeweils 18H, SiMe<sub>3</sub>), -0.61 (1H, SnCH'). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-110^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 41.4, 40.9 (jeweils 2C, =CH<sub>2</sub>), 13.2 [1C, J(C,H) = 108 Hz, SnCH], 11.6 [1C, J(C,H) = 106 Hz, SnC'H], 5.0, 4.7, 3.8, 3.7 (jeweils 3C, SnMe<sub>3</sub>).

$\text{C}_{18}\text{H}_{49}\text{NNiSi}_4\text{Sn}$  (569.3)

Ber. C 37.97 H 8.68 N 2.46 Ni 10.31 Sn 20.85

Gef. C 37.79 H 8.79 N 2.43 Ni 10.40 Sn 20.66

{*Bis*[*bis*(trimethylsilyl)methyl](pyridin)stannio(II)}bis( $\eta^2$ -ethen)nickel(0) (**2b**): Reaktionsführung wie für **2a** aber mit 0.30 ml (Überschuß) Pyridin verdünnt in 10 ml Pentan. Bei  $-40^\circ\text{C}$  wird eine orangefarbene Lösung erhalten, aus der bei  $-78^\circ\text{C}$  orangefarbene, verwachsene Kristalle ausfallen; Ausb. 1.51 g (80%), Zers.-P.  $0^\circ\text{C}$ ; löslich in Pentan, Ether, THF. — IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2940, 2890 (C—H), 1600, 1480, 1440 (C=C<sub>pyridin</sub>). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-110^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 9.03, 8.36, 7.87 (m, 5H, Pyridin), 2.51 (m, 3H), 2.37, 2.25, 2.08, 1.98, 1.92 (jeweils m, 1H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 0.47, -0.51 (jeweils s, 1H, SnCH), 0.27, -0.02, -0.11, -0.25 (jeweils s, 9H, SiMe<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-105^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 150.6, 142.8, 126.9 (jeweils d, insgesamt 5C, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), 44.8, 43.7, 43.2, 41.5 (jeweils 1C, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 15.4 [m, 1C, J(C,H) = 103 Hz, J(Si,C)  $\approx$  40 Hz, SnCH], 13.6 [m, 1C, J(C,H) = 107 Hz, J(Si,C)  $\approx$  41 Hz, SnC'H], 5.4, 4.6, 4.6, 3.6 [jeweils m, 3C, J(C,H)  $\approx$  118 Hz, J(Si,C)  $\approx$  50 Hz, SiMe<sub>3</sub>].

$\text{C}_{23}\text{H}_{51}\text{NNiSi}_4\text{Sn}$  (631.4)

Ber. C 43.75 H 8.14 N 2.22 Ni 9.30 Si 17.79 Sn 18.80

Gef. C 43.88 H 8.20 N 2.28 Ni 9.15 Si 17.61 Sn 18.94

{*Bis*[*bis*(trimethylsilyl)methyl](hexamethylphosphorsäuretriamid)stannio(II)}bis( $\eta^2$ -ethen)nickel(0) (**2c**): Analog zur Darstellung von **2b**, aber mit 0.60 ml (Überschuß) (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO; gelbe ver-

wachsene Kristalle; Ausb. 1.95 g (89%), Zers.-P.  $0^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 2.61, 2.56 (jeweils 9H, NMe<sub>2</sub>), 2.41 [8H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (rotierend)], 0.10 (36H, SiMe<sub>3</sub>), SnCH nicht eindeutig identifiziert. —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-110^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 44.9, 43.3 (jeweils 2C, br., C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 37.1, 36.7, 36.7 (insgesamt 6C, NMe<sub>2</sub>), 20.8, 20.3 (jeweils 1C, SnCH und SnC'H), 5.4, 4.6, 4.5, 4.4 (jeweils 3C, SiMe<sub>3</sub>). —  $^{31}\text{P-NMR}$  (81 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 23.7.

$\text{C}_{24}\text{H}_{64}\text{N}_3\text{NiOPSi}_4\text{Sn}$  (731.5)

Ber. C 39.41 H 8.82 N 5.74 Ni 8.03 Sn 16.23

Gef. C 39.45 H 8.88 N 6.55 Ni 7.83 Sn 15.63

*Bis*(*N,N,N',N'*-tetramethylethylendiamin)lithium-{*bis*[*bis*(trimethylsilyl)methyl](hydrido)stannio(II)}bis( $\eta^2$ -ethen)nickel(0) (**2d**): Zu einer Suspension von 552 mg (1.0 mmol) **1** in 10 ml Ether wird bei  $-30^\circ\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 206 mg (1.0 mmol) LiH-Al(*i*Bu)<sub>3</sub> in 10 ml Ether und 1 ml tmeda gegeben. Aus der orangefarbenen Reaktionslösung fallen nach kurzer Zeit beigefarbene Kristalle aus, die man wie für **1** beschrieben isoliert; Ausb. 635 mg (80%); in Ether gut, in THF sehr gut löslich. —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-50^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 5.23 (s, 1H, SnH), 2.30 (8H, NCH<sub>2</sub>), 2.15 (24H, NCH<sub>3</sub>), 1.99 (br., 8H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 0.05, -0.08 (jeweils 18H, SiMe<sub>3</sub>), -0.61 (2H, SnCH).

$\text{C}_{30}\text{H}_{79}\text{LiN}_4\text{NiSi}_4\text{Sn}$  (792.7) Ber. Li 0.88 N 7.07 Ni 7.41

Gef. Li 0.83 N 6.95 Ni 7.13

{*Bis*[*bis*(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)}tricarbornickel(0) (**3**): Eine Suspension von 2.21 g (4.00 mmol) **1** in 20 ml Pentan nimmt bei  $-78^\circ\text{C}$  unter starkem Rühren innerhalb von 2.5 h 280 ml (11.4 mmol) CO auf, wobei aus der braunen, trüben Reaktionslösung ein orangefarbener Niederschlag ausfällt. Isolierung wie für **1** beschrieben; Ausb. 1.12 g (48%), Schmp.  $32^\circ\text{C}$ ; in kaltem Pentan sehr gut löslich. — IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2060, 1995 (C $\equiv$ O). —  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-80^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 1.90 (2H, SnCH), 0.21 (36H, SiCH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]$ Toluol,  $40^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 197.6 (3H, CO), 52.9 [m, 2C, J(C,H) = 110 Hz, J(Si,C) = 37.6 Hz,  $J(^{119}\text{Sn,C})$  = 289.5 Hz, SnCH], 3.7 (12C, SiMe<sub>3</sub>); ( $-80^\circ\text{C}$ ): SnCH,  $b_{1/2} \approx 7$  Hz; (50.3 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 198.3 (3C, CO), 49.4 (m, 2C, SnCH), 3.8 (12C, SiMe<sub>3</sub>); (75.5 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-100^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 200.4 (3 C, CO), 21.5 (2 C, SnCH), 4.3 (12 C, SiMe<sub>3</sub>), alle Signale scharf.

$\text{C}_{17}\text{H}_{38}\text{NiO}_3\text{Si}_4\text{Sn}$  (580.2)

Ber. C 35.19 H 6.60 Ni 10.12 Sn 20.46

Gef. C 35.15 H 6.67 Ni 10.21 Sn 20.39

{*Amm*inbis[*bis*(trimethylsilyl)methyl]stannio(II)}tricarbornickel(0) (**4a**): Bei Zugabe von ca. 0.20 ml (Überschuß) NH<sub>3</sub> zur Reaktionslösung von **3** bei  $-78^\circ\text{C}$  färbt sich diese hellgelb, und es fällt sofort ein gleichfarbener feinkristalliner Niederschlag aus. Isolierung wie für **1** beschrieben; Ausb. 1.84 g (77%), Zers.-P.  $65^\circ\text{C}$ ; in Pentan sowie Ether gut und in THF sehr gut löslich. — IR (Nujol):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 3375, 3280 (NH<sub>3</sub>), 2040, 1969 (C $\equiv$ O);  $\delta$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1595 (NH<sub>3</sub>). —  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $-100^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 4.03 (3H, NH<sub>3</sub>), 0.16 (36H, SiMe<sub>3</sub>), ca. 0.18 (2H, überlagert, SnCH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.0 MHz,  $[\text{D}_8]$ THF,  $27^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  = 201.2 (3C, CO), 15.3 (2C, SnCH), 4.3 (12C, SiMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV,  $45^\circ\text{C}$ ):  $m/z$  (%) = 580 (2) [ $\text{M}^+$  - NH<sub>3</sub>], 552 (5), 524 (10), 496 (15).

$\text{C}_{17}\text{H}_{41}\text{NNiO}_3\text{Si}_4\text{Sn}$  (597.3)

Ber. C 34.19 H 6.92 N 2.35 Ni 9.83 Sn 19.87

Gef. C 34.10 H 7.05 N 2.44 Ni 9.89 Sn 19.78

{*Bis*[*bis*(trimethylsilyl)methyl](pyridin)stannio(II)}tricarbornickel(0) (**4b**): Reaktionsführung wie für **4a** aber mit 0.40 ml (Überschuß) Pyridin; bei Erwärmen auf  $-30^\circ\text{C}$  blaßgelbe Kristalle; Ausb. 1.48 g (56%), Zers.-P.  $85^\circ\text{C}$ ; in THF-Lösung bei  $22^\circ\text{C}$  teilweise

Freisetzung von Pyridin. — IR (Nujol):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2042 (A<sub>1</sub>), 1974, 1961 (E) (C≡O), 1605, 1485, 1450 (C=C<sub>Pyridin</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -80°C):  $\delta$  = 9.01 (2H), 8.34 (1H), 7.87 (2H) (Pyridin), 0.72 (1H, SnCH), 0.23, 0.23, -0.01, -0.14 (jeweils 9H, SiMe<sub>3</sub>), -0.38 (1H, SnCH'). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -110°C):  $\delta$  = 201.2 (3C, CO), 150.8, 143.5, 127.1 (insgesamt 5C, Pyridin), 13.0 [m, 1C, J(C,H) = 103 Hz, SnC], 12.1 [m, 1C, J(C,H) = 111 Hz, SnC], 4.9, 4.6, 4.3, 3.7 (jeweils 3C, SiMe<sub>3</sub>); (-30°C):  $\delta$  = 15.8 [2C, J(<sup>13</sup>C,Sn,C) ≈ 230 Hz, SnC], 4.6 (12C, SiMe<sub>3</sub>). — MS (70 eV, 40°C):  $m/z$  (%) = 580 (2) [M<sup>+</sup> - C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N], 552 (5), 524 (10), 496 (15).

C<sub>22</sub>H<sub>43</sub>NNiO<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>Sn (659.3)

Ber. C 40.08 H 6.57 N 2.12 Ni 8.90 Sn 18.00

Gef. C 40.00 H 6.61 N 2.03 Ni 9.07 Sn 17.88

{Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]hexamethylphosphorsäuretriamid}stannio(II)tricarbonylnickel(0) (4c): Reaktionsführung wie für 4a aber mit 0.80 ml (Überschub) (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>PO; nach Erwärmen auf -10°C bei -78°C große blaßgelbe Kuben; Ausb. 2.19 g (72%), Zers.-P. 79°C. — IR (KBr):  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2038, 1965 (C≡O). — <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -80°C):  $\delta$  = 2.65 (d, 18H, NMe<sub>2</sub>), ca. 0.2 (2H, überlagert, SnCH), 0.19, 0.15 (jeweils 18H, SiMe<sub>3</sub>). — <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, -110°C):  $\delta$  = 201.9 (3C, CO), 37.1 (6C, NMe<sub>2</sub>), ca. 20 (br., 2C, SnC), 4.7 (12C, SiMe<sub>3</sub>). — <sup>31</sup>P-NMR (81 MHz, [D<sub>8</sub>]THF, 27°C):  $\delta$  = 25.9.

C<sub>23</sub>H<sub>56</sub>N<sub>3</sub>NiO<sub>4</sub>PSi<sub>4</sub>Sn (759.4)

Ber. C 36.38 H 7.43 N 5.53 Ni 7.73 P 4.08 Si 14.79 Sn 15.63

Gef. C 36.31 H 7.49 N 5.42 Ni 7.72 P 4.03 Si 14.79 Sn 15.50

Kristallstrukturanalyse<sup>15</sup>: C<sub>18</sub>H<sub>46</sub>NiSi<sub>4</sub>Sn (1); Molmasse 552.3 g · mol<sup>-1</sup>; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c (Nr. 14); a = 11.009(2), b = 15.277(2), c = 17.191(1) Å; β = 107.76(1)°; Z = 4; d<sub>ber.</sub> = 1.33 g · cm<sup>-3</sup>; μ(Mo-K<sub>α</sub>) = 17.71 cm<sup>-1</sup> (keine Absorptionskorrektur). Enraf-Nonius-Diffraktometer; T = 100 K; 8658 gemessene Reflexe, davon 7047 beobachtet [I > 2σ(I)]; Strukturlösung: Schweratom-Methode; SHELX 86; R = 0.034; R<sub>w</sub> = 0.042 [w = 1/σ<sup>2</sup>(F<sub>o</sub>)] für 217

Tab. 1. Atomkoordinaten und gemittelte Temperaturfaktoren [Å<sup>2</sup>] von 1; U<sub>eq</sub> = 1/3 ΣΣ U<sub>ij</sub>a<sub>i</sub><sup>2</sup>a<sub>j</sub><sup>2</sup>

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Sn	0.2494(1)	0.2156(1)	0.0162(1)	0.014(1)
Ni	0.2704(1)	0.1258(1)	0.1332(1)	0.019(1)
Si(1)	0.4688(1)	0.3629(1)	0.1123(1)	0.018(1)
Si(2)	0.5167(1)	0.2503(1)	-0.0336(1)	0.019(1)
Si(3)	0.0049(1)	0.3340(1)	-0.0960(1)	0.018(1)
Si(4)	0.0193(1)	0.1302(1)	-0.1390(1)	0.021(1)
C(1)	0.3851(3)	0.0265(2)	0.1801(2)	0.031(2)
C(2)	0.3921(3)	0.0453(2)	0.1021(2)	0.032(2)
C(3)	0.2077(3)	0.1266(2)	0.2295(2)	0.029(2)
C(4)	0.1513(4)	0.1945(2)	0.1769(2)	0.033(2)
C(5)	0.4016(3)	0.3053(2)	0.0118(2)	0.015(1)
C(6)	0.1048(3)	0.2357(2)	-0.1016(2)	0.017(1)
C(7)	0.5988(3)	0.4403(2)	0.1086(2)	0.025(2)
C(8)	0.5335(3)	0.2833(2)	0.1977(2)	0.028(2)
C(9)	0.3395(3)	0.4259(2)	0.1374(2)	0.026(2)
C(10)	0.5786(3)	0.3321(2)	-0.0928(2)	0.027(2)
C(11)	0.6573(3)	0.1995(2)	0.0437(2)	0.029(2)
C(12)	0.4337(3)	0.1615(2)	-0.1055(2)	0.029(2)
C(13)	0.1005(3)	0.4367(2)	-0.0870(2)	0.027(2)
C(14)	-0.1370(3)	0.3460(2)	-0.1891(2)	0.031(2)
C(15)	-0.0516(3)	0.3284(2)	-0.0034(2)	0.027(2)
C(16)	-0.0730(4)	0.1369(2)	-0.2497(2)	0.036(2)
C(17)	-0.0884(4)	0.1019(2)	-0.0771(2)	0.038(2)
C(18)	0.1316(4)	0.0364(2)	-0.1292(2)	0.037(2)

Parameter; EOF = 2.36; Restelektronendichte 0.80 eÅ<sup>-3</sup>. Atomkoordinaten und gemittelte Temperaturfaktoren finden sich in Tab. 1.

CAS-Registry-Nummern

1: 130858-33-2 / 2a: 130858-34-3 / 2b: 130858-35-4 / 2c: 130858-36-5 / 2d: 130858-38-7 / 2 (Donor = THF): 130858-43-4 / 3: 130858-39-8 / 4a: 130858-40-1 / 4b: 130858-41-2 / 4c: 130858-42-33 / 5: 130858-44-5 / 6: 130882-70-1 / Sn[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: 41823-72-7 / (all-trans-1,5,9-Cyclododecatrien)nickel: 12126-69-1

- <sup>1a)</sup> K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, R. Benn, R. Mynott, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **118** (1985) 275. — <sup>1b)</sup> K. R. Pörschke, K. Jonas, G. Wilke, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1913. — <sup>1c)</sup> W. Kaschube, K. R. Pörschke, K. Angermund, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1921.
- <sup>2a)</sup> K. R. Pörschke, W. Kleimann, G. Wilke, K. H. Claus, C. Krüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 991. — <sup>2b)</sup> R. Goddard, C. Krüger, K. R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **308** (1986) 85. — <sup>2c)</sup> K. R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **349** (1988) 257.
- <sup>3a)</sup> K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* **118** (1985) 313. — <sup>3b)</sup> W. Kleimann, K. R. Pörschke, G. Wilke, *Chem. Ber.* **118** (1985) 323. — <sup>3c)</sup> K. R. Pörschke, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **358** (1988) 519.
- <sup>4)</sup> K. R. Pörschke, W. Kleimann, Y.-H. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1267.
- <sup>5a)</sup> P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 317. — <sup>5b)</sup> P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2268. — <sup>5c)</sup> J. D. Cotton, P. J. Davidson, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 2275. — <sup>5d)</sup> D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2387. — <sup>5e)</sup> T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1551.
- <sup>6a)</sup> Charakteristisch ist unter anderem die chemische Verschiebung der Methin-C-Atome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ([D<sub>8</sub>]Toluol; < -50°C, Dimer: δ<sub>C</sub> = 28.7; ca. 100°C, Monomer: δ<sub>C</sub> = 60.0; jeweils extrapoliert); vgl. Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR, Dimer: δ = 26.0; K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7236. — <sup>6b)</sup> Ein entsprechendes Temperaturverhalten der Methin-C-Atom-Signale zeigt eine Lösung von Sn[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> in [D<sub>8</sub>]THF; -105°C: δ<sub>C</sub> = 24.5; -50°C: δ<sub>C</sub> = 29.5; 38°C: δ<sub>C</sub> = 48.2.
- <sup>7)</sup> Zusammenfassungen: W. Petz, *Chem. Rev.* **86** (1986) 1019. — <sup>7a)</sup> Für Si sind bislang nur Donorligand-stabilisierte Derivate sicher bekannt [siehe aber: H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *Angew. Chem.* **90** (1978) 718; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 674]; C. Zybill, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **37** (1989) 248. — <sup>7b)</sup> M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **89** (1989) 11.
- <sup>8a)</sup> C. Pluta, *Diplomarbeit*, Universität Düsseldorf, 1988. — <sup>8b)</sup> C. Pluta, K. R. Pörschke, *VI. Int. Conf. Organomet. Coord. Chem. of Ge, Sn, Pb 1989*, Brüssel (23.–28. Juli 1989), P 83.
- <sup>9)</sup> K. Fischer, K. Jonas, G. Wilke, *Angew. Chem.* **85** (1973) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 565.
- <sup>10)</sup> K. R. Pörschke, G. Wilke, C. Krüger, *Angew. Chem.* **95** (1983) 564; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 547.
- <sup>11a)</sup> S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *J. Organomet. Chem.* **162** (1978) 109. — <sup>11b)</sup> F. H. Carre, R. J. P. Corriu, B. J. L. Henner, *J. Organomet. Chem.* **228** (1982) 139.
- <sup>12)</sup> M. Veith, L. Stahl, V. Huch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 359.
- <sup>13a)</sup> C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2953. — <sup>13b)</sup> G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 1932.
- <sup>14)</sup> H. Mahnke, R. K. Sheline, H. W. Spiess, *J. Chem. Phys.* **61** (1974) 55.
- <sup>15)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54915, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[303/90]