

Übergangsmetall-Stannyl-Komplexe, 9^[1]Substitutions-Reaktionen der anionischen Hydrid-Komplexe
[(π -MeC₅H₄)(CO)₂MnH]⁻ und [(π -Aromat)(CO)₂CrH]⁻

Stefan Mock und Ulrich Schubert*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Deutschland

Eingegangen am 28. Juni, 1993

Key Words: Anionic complexes / Chromium complexes / Manganese complexes / Stannyl complexes / Hydrido complexes**Transition Metal Stannyl Complexes, 9^[1]. – Substitution Reactions of the Anionic Hydrido Complexes [(π -MeC₅H₄)(CO)₂MnH]⁻ and [(π -Arene)(CO)₂CrH]⁻**

The anionic hydrido complexes K[(π -MeC₅H₄)(CO)₂MnH] (**2c**) and K[(π -arene)(CO)₂CrH] (π -arene = C₆H₆, C₆H₅Me, 1,2,3-C₆H₃Me₃, C₆Me₆, C₆H₅Ph, indan) (**5a–f**) are spontaneously formed on stirring THF solutions of the dianionic complexes K₂[(π -MeC₅H₄)(CO)₂Mn] (**1**) or K₂[(π -arene)(CO)₂Cr] (**4**) at -78°C. The dianionic complexes are obtained by potassium naphthalenide reduction of (π -MeC₅H₄)(CO)₂MnL or (π -arene)(CO)₂CrL (L = pyridine or THF). Reaction of **2c** with Me₃SnCl or Ph₂SnCl₂ yields the bis(stannyl) complexes Cp'(CO)₂Mn(SnR₃)₂ (SnR₃ = SnMe₃, SnPh₂Cl), while reactions with the „smaller“ stannanes Me₂SnCl₂ or Et₂SnCl₂ results in

the SnR₂-bridged complexes [Cp'(CO)₂Mn]₂(μ -SnR₂)(Mn–Mn). The bis(stannyl) complexes (π -arene)(CO)₂Cr(SnR₂Cl)₂ (R = Me, Ph) are obtained from **5** and R₂SnCl₂. However, the reaction is strongly influenced by steric effects: with Me₂SnCl₂, bis(stannyl) complexes are obtained for π -arene = C₆H₆, C₆H₅Me, 1,2,3-C₆H₃Me₃, or C₆Me₆, with Ph₂SnCl₂ only for π -arene = C₆H₆ and C₆H₅Me. Reaction of the sterically demanding complexes K[(π -C₆H₅Ph)(CO)₂CrH] or K[(π -indan)(CO)₂CrH] with Ph₂SnCl₂ stops at the stage of the anionic stannyl complexes K[(π -arene)(CO)₂Cr–SnPh₂Cl].

Komplexe des Typs Cp'(CO)₂Mn(H)ER₃ (Cp' = π -Me-C₅H₄) und (π -Aromat)(CO)₂Cr(H)ER₃ (E = Si, Ge, Sn) mit Metall,H,E-Dreizentrenbindung^[2] wurden bisher ausschließlich durch photochemische Umsetzung der Tricarbonyl-Komplexe mit HER₃ dargestellt. Eine mögliche präparative Alternative ist die schrittweise Umsetzung der kürzlich durch Reduktion von (π -C₆H₆)(CO)₂Cr(py) bzw. Cp(CO)₂Mn(py) (py = Pyridin) mit Natrium-naphthalid dargestellten dianionischen Komplexe [Cp(CO)₂Mn]²⁻ [3] (Cp = π -C₅H₅) und [(π -C₆H₆)(CO)₂Cr]²⁻ [4] mit H⁺ und R₃EX. Da die Komponenten des Dreizentrenbindungs-Systems in getrennten Reaktionsschritten eingefügt werden, bietet sich die Möglichkeit, derartige Komplexe mit neuem Substitutionsmuster darzustellen, speziell solche, deren photochemische Darstellung Schwierigkeiten bereitet.

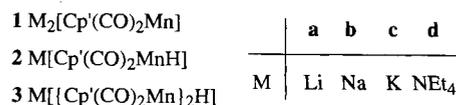
Die Chemie dianionischer Komplexe des Typs [L_nM]²⁻ ist eng mit der Chemie der korrespondierenden anionischen Hydrido-Komplexe [L_nMH]⁻ verflochten. So ist es möglich, durch Protonierung dianionischer Komplexe mit einem Äquivalent H⁺ anionische Hydrido-Komplexe zu erzeugen. Setzt man [Cp(CO)₂Mn]²⁻ und [(π -C₆H₆)(CO)₂Cr]²⁻ mit einem Äquivalent H₂O oder NH₄PF₆ um, erhält man die anionischen Hydrido-Komplexe [Cp(CO)₂MnH]⁻ und [(π -C₆H₆)(CO)₂CrH]⁻ [3,4]. Anionische Hydrido-Komplexe fallen in vielen Fällen bereits auch bei der Darstellung dianionischer Komplexe als Nebenprodukte an.

Leong und Cooper berichteten, daß bei der Umsetzung von [Cp(CO)₂Mn]²⁻ mit Ph₃SnCl schrittweise [Cp-

(CO)₂Mn–SnPh₃]⁻ und Cp(CO)₂Mn(SnPh₃)₂ entstehen^[3], entsprechende Produkte auch bei der Umsetzung von [(π -C₆H₆)(CO)₂Cr]²⁻ mit Ph₃PbCl^[4]. Wir berichten in dieser Arbeit, daß solche Produkte auch durch Umsetzung der anionischen Hydrido-Komplexe [Cp(CO)₂MnH]⁻ und [(π -Aromat)(CO)₂CrH]⁻ gebildet werden.

Darstellung anionischer Komplexe mit dem Cp'(CO)₂Mn- oder (π -Aromat)(CO)₂Cr-Fragment

Erste Versuche zur Darstellung von Na₂[Cp'(CO)₂Mn] (**1b**), die sich streng an die Arbeits-Vorschrift von Leong und Cooper zur Darstellung von Na₂[Cp(CO)₂Mn]^[3] hielten, ergaben, daß bei der Reduktion von Cp'(CO)₂Mn(py) der dianionische Komplex **1b** nur dann beobachtet werden kann, wenn man einen vier- bis fünffachen Überschuß an Natrium-naphthalid verwendet. Dies wirkt sich auf Folge-Reaktionen sehr ungünstig aus und macht die Reaktion schwer kontrollierbar. Bei Verwendung von nur zwei Äquivalenten NaC₁₀H₈ läßt sich in der Reaktionsmischung IR-spektroskopisch neben geringen Mengen des einkernigen Hydrido-Komplexes **2b** noch der zweikernige Hydrido-Komplex **3b** nachweisen, der nach Austausch von Na⁺ gegen NH₄⁺ in **3d** übergeführt wurde. Komplex **3b** wurde



bereits von Huttner et al.^[5] durch Umsetzung von $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{THF})$ mit NaBH_4 in Gegenwart von Kronenethern dargestellt und strukturell charakterisiert.

Im Unterschied dazu erreicht man bei Verwendung von Kalium-naphthalid glatte Umsetzung zum dianionischen Komplex **1c**. Mit Lithium-naphthalid findet bei -78°C keine Reaktion statt, und das Aufwärmen der Reaktionslösung auf -50°C führt zur Bildung von **3a**.

Neben dem Pyridin-Komplex $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{py})$ wurden auch andere Komplexe des Typs $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnL}$ als Substrate für die Naphthalid-Reduktion erprobt. Als Liganden *L* eignen sich auch Cycloocten und THF. THF hat zudem den Vorteil, daß die Anwesenheit eines zusätzlichen starken Donor-Liganden in der Reaktionslösung vermieden wird, was bei einigen Umsetzungen von Bedeutung ist.

Komplex **1c** sollte aufgrund seiner Molekülsymmetrie zwei IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Banden aufweisen. Tatsächlich beobachtet man drei Banden bei 1682, 1597 und 1546 cm^{-1} , die mit den von Leong und Cooper^[3] beobachteten Banden für $\text{Na}_2[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]$ weitgehend übereinstimmen. Das Auftreten der dritten Bande wurde mit einer Störung der lokalen Symmetrie durch Ionenpaar-Effekte erklärt. Diese Aussage läßt sich nach unseren Erkenntnissen nicht aufrechterhalten, da die Bande bei 1546 cm^{-1} bei verschiedenen Reaktionsansätzen im Vergleich zu den ersten beiden Banden eine deutlich unterschiedliche Intensität aufweist. Nach Umsetzungen bzw. Zersetzung von **1c** verschwinden nur die Banden bei 1682 und 1597 cm^{-1} , während die dritte Bande unverändert bleibt. Sie ist demnach keinesfalls dem Komplex **1c** zuzuordnen. Es scheint sich vielmehr um eine Aromaten-Valenzschwingung des in der Reaktionslösung vorhandenen Naphthalins zu handeln.

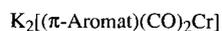
Um quantitativ **2c** aus **1c** zu erhalten, ist die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen Wasser oder NH_4PF_6 ^[3,4] nicht zweckmäßig, weil dabei der Zweikernkomplex **3c** gebildet wird. Vielmehr muß nach erfolgter Naphthalid-Zugabe nur einige Minuten bei -78°C gerührt werden, bis **1c** von selbst zum Hydrido-Komplex **2c** zerfällt. Der sehr empfindliche Komplex **2c** kann entweder unmittelbar nach seiner Bildung in situ weiter umgesetzt werden oder durch Zugabe von NEt_4Br bei -78°C als Derivat **2d** kristallisiert werden. Kristallines **2d** ist luft- und lichtempfindlich und zersetzt sich auch bei Lagerung zwischen -20 und -78°C innerhalb einiger Tage unter Bildung von **3c**. Dies gilt auch für Lösungen von **2**, die Temperaturen über -78°C ausgesetzt werden.

Für die gegenseitige Umwandlung der Komplexe **1–3** ergibt sich somit folgender Zusammenhang: Die Reduktion von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnL}$ ($L = \text{THF}, \text{Py}, \text{Cycloocten}$) mit Kalium-naphthalid führt zunächst zu der thermisch sehr labilen Verbindung $\text{K}_2[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]$ (**1c**). In Lösung reagiert **1c** innerhalb kurzer Zeit zu $\text{K}[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnH}]$ (**2c**) weiter, das seinerseits unter Bildung von $\text{K}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$ (**3c**) zerfällt.

Vermutlich erfolgt der Zerfall von **1c** unter primärer Abgabe eines Elektrons. Dies bedeutet eine teilweise Rückreaktion nach dem für die Naphthalid-Reduktion vorgeschlagenen Bildungsmechanismus^[6]. Mögliche Elektronenakzeptoren sind Komplexe des Typs $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnL}$ sowie Naphthalin. Es gibt Hinweise darauf, daß **1** mit Naphthalid im Gleichgewicht steht, da zur vollständigen Reduktion von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnL}$ mehr als die berechnete Menge Naphthalid nötig ist. Außerdem verzögert ein Überschuß an Naphthalid den Zerfall von **1**. Dadurch wird einerseits **1** aus dem Radikalanion zurückgebildet und andererseits die Konzentration von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnL}$ in Lösung reduziert, die den Zerfall begünstigt. Die nachfolgende Aufnahme eines H-Atoms aus dem Solvens durch das Radikalanion $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]^{\cdot-}$ ist irreversibel, kann also durch Naphthalid-Zugabe nicht rückgängig gemacht werden. Die Weiter-Reaktion von **2** zu **3** kann durch Reaktion mit $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnL}$ erfolgen. Da das Redoxpotential des Naphthalid-Radikalanions nicht entscheidend vom Gegenion abhängt, muß die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Art des Kations andere Ursachen haben, z.B. Destabilisierung der Komplexe **1** durch Ionenpaar-Wechselwirkungen mit den leichteren Alkalimetallen.

Auch für die Umsetzungen von $(\pi\text{-C}_6\text{R}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{py})$ erwies sich Kalium-naphthalid vorteilhafter als die von Leong und Cooper^[4] für die Reduktion von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{py})$ beschriebene Verwendung von Natrium-naphthalid; im folgenden wird daher nur über Darstellung und Umsetzung der Kalium-Derivate berichtet. Systematische Untersuchungen zur Umsetzung der anionischen Stannyl-Komplexe $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr-SnPh}_3]^-$ mit Halogeniden hatten ergeben, daß diese Reaktionen stark von sterischen Effekten beeinflusst werden^[7,8]. Deshalb wurden $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{py})$ -Komplexe mit unterschiedlichen Aromat-Liganden eingesetzt.

Lösungen von $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{py})$ wurden bei -78°C mit zwei Äquivalenten Kalium-naphthalid-Lösung versetzt. Die zunächst erhaltenen tiefroten Lösungen zeigen breite Banden der dianionischen Komplexe $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}]^{2-}$ (**4**), welche beim Rühren bei -78°C innerhalb weniger Minuten verschwinden und durch Banden der anionischen Hydrido-Komplexe $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrH}]^-$ (**5**) ersetzt werden. Für das Auftreten von zweikernigen Komplexen analog **3** gibt es keine Hinweise.



	Aromat		Aromat
4a	C_6H_6	5a	C_6H_6
b	1,3,5-Me ₃ C ₆ H ₃	b	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$
		c	1,3,5-Me ₃ C ₆ H ₃
		d	C_6Me_6
		e	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}$
		f	Indan

Die Verwendung von $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{THF})$ anstelle der Pyridin-Komplexe ist präparativ interessant, da die THF-Komplexe bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unproblematischer sind. Diese Variante ist allerdings für die Darstellung von **5a** nicht möglich, da $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{THF})$ durch photochemische Reaktion nicht in befriedigenden Ausbeuten zugänglich ist^[9].

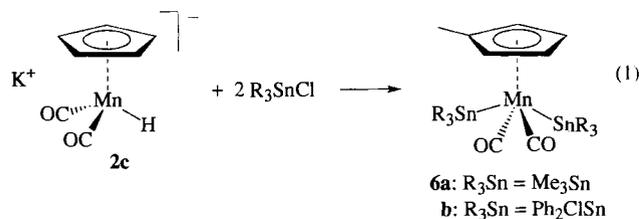
Die IR-Spektren von **4a, b** weisen zwei breite Banden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich auf. Außerdem beobachtet man eine weitere Bande bei ca. 1550 cm^{-1} , die auch nach vollständiger Reaktion des Komplexes noch zu beobachten ist. Sie dürfte, wie bei der Darstellung von **1** diskutiert, einer Aromaten-Valenzschwingung des in der Reaktionslösung vorhandenen Naphthalins zuzuordnen sein.

Umsetzung der anionischen Hydrido-Komplexe $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnH}]^-$ und $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrH}]^-$ mit Halogen-Verbindungen

Bei der Umsetzung von Lösungen der Komplexe **2c** oder **5** mit verschiedenen Chlorsilanen, wie Ph_3SiCl , Ph_2SiCl_2 , Ph_2SiHCl , Me_3SiCl oder Me_2SiCl_2 , bei -78°C zersetzt sich der anionische Hydrido-Komplex unmittelbar nach Zugabe des Chlorsilans. Dabei bilden sich die Komplexe $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ und $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnL}$ ($\text{L} = \text{Py}$, Cycloocten, je nach Art der für die Darstellung von **2c** verwendeten Verbindung) bzw. $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{py})$ und $(\pi\text{-Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_3$. Lediglich bei Verwendung von Ph_3SiCl wurden Spuren von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_3$ beobachtet. Es ist nicht ungewöhnlich, daß anionische Übergangsmetall-Komplexe mit Halogensilanen unter Elektronen-Übertragung statt Substitution reagieren. Zahlreiche Untersuchungen zeigen, daß neben der Polarität des Lösungsmittels auch die Nucleophilie des anionischen Komplexes und die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Silans den Reaktionsverlauf beeinflussen^[1,7,10]. Bei der Umsetzung mit Halogenstannanen tritt diese Komplikation meist nicht auf.

Cooper und Leong erhielten bei der Reaktion von $\text{Na}_2[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}]$ mit einem Äquivalent Ph_3SnCl zunächst den anionischen Stannyl-Komplex $\text{Na}[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]$, dessen Weiterreaktion mit einem weiteren Äquivalent Ph_3SnCl dann zu $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)_2$ führte. Umsetzung des anionischen Hydrido-Komplexes $\text{Na}[(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{CrH}]$ mit Ph_3SnCl ergab nicht den Hydrido-Stannyl-Komplex, sondern ein Gemisch von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)_2$ und $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{CrH}_2$. Die Umsetzung von $\text{Na}_2[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}]$ bzw. $\text{Na}[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnH}]$ mit Ph_3PbCl verläuft völlig analog^[3,4].

Setzt man den in situ erzeugten Komplex **2c** mit überschüssigem Trimethylzinnchlorid um, so beobachtet man unmittelbar nach Zugabe des Halogenids bei -78°C die Bildung nur eines Reaktionsproduktes, bei dem es sich aber nicht um das (sehr instabile) $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SnMe}_3$, sondern um den Bis(stannyl)-Komplex **6a** handelt (Gl. 1). Der Hydrido-Stannyl-Komplex bildet sich auch nicht, wenn man äquimolare Mengen des Hydrido-Komplexes und des Stannans einsetzt. Bei der Umsetzung **2c** mit Ph_2SnCl_2 entsteht analog der Bis(stannyl)-Komplex **6b** (Gl. 1).

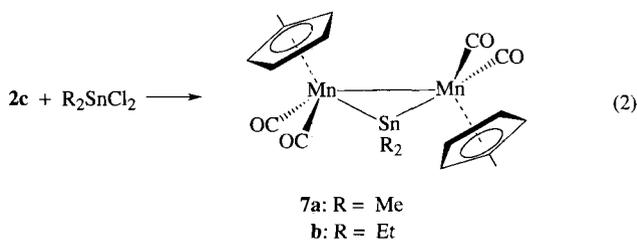


Die Verbindungen **6** zeigen im CO-Bereich des IR-Spektrums zwei Banden, deren Intensitäts-Verhältnis von ca. 1:2 dem eines Komplexes mit „Four-legged-Piano-Stool“-Geometrie entspricht. Das Intensitäts-Verhältnis der SnR_3 - und Cp' -Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt ebenfalls eindeutig die Bildung der Bis(stannyl)-Komplexe.

Um sicherzustellen, daß tatsächlich der anionische Hydrido-Komplex **2c** für die Bildung der Bis(stannyl)-Komplexe **6** verantwortlich ist, wurde die Umsetzung mit analytisch reinem **2d** wiederholt. Dabei bildet sich ebenfalls der Bis(stannyl)-Komplex **6a**.

Einen völlig anderen Verlauf nehmen die Umsetzungen von **2c** mit den kleineren und reaktiveren Dihalogeniden Me_2SnCl_2 und Et_2SnCl_2 . Man erhält dabei die Stannylen-verbrückten Zweikern-Komplexe **7** (Gl. 2), tiefrote, in unpolaren Lösungsmitteln gut lösliche, in Substanz sowie in Lösung extrem luftempfindliche Verbindungen. Wegen ihrer Empfindlichkeit und der schwierigen Abtrennung von nicht umgesetztem R_2SnCl_2 konnten die Komplexe nicht analytisch rein isoliert werden. Der Strukturvorschlag ist jedoch durch die spektroskopischen Daten abgesichert.

Die Bildung von **7** aus **2c** und R_2SnCl_2 verläuft vermutlich primär unter doppelter Substitution des Zinn-Atoms. Aus der nicht beobachtbaren Zwischenstufe $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnH}]_2\text{SnR}_2$ könnte sich unter intramolekularer Wasserstoff-Abspaltung die Mn–Mn-Bindung ausbilden. Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die Bildung von $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{Ge}$ aus $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})$ und GeH_4 postuliert^[11].

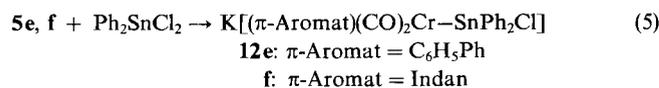


Die IR-Spektren von **7** zeigen jeweils zwei schwache und zwei starke $\nu(\text{CO})$ -Banden. *cis*-Isomeres (Punktgruppe C_s) und *trans*-Isomeres (Punktgruppe C_2) können IR-spektroskopisch nicht unterschieden werden. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren findet man das für den Verbindungstyp $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{E}$ typische Bild. Das Integrations-Verhältnis der Protonen des π -gebundenen Liganden sowie der Wasserstoffatome der Alkyl-Reste bestätigt, daß pro SnR_2 -Einheit zwei $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente vorhanden sein müssen. Man findet bei **7a** für die SnMe_2 -Gruppe ein Singulett, was ein Hinweis für das Vorliegen einer *trans*-Struktur mit enantiotopen Protonen wäre. Allerdings ist dies sowohl aufgrund der Verbreiterung der Signale wegen des Quadrupolmoments der Mn-Kerne als auch aufgrund der Tatsache, daß eine zufällige Isochronie der diastereotopen Methylgruppen nicht ausgeschlossen werden kann, kein endgültiger Beweis. Der vergleichbare Komplex $\text{NEt}_4\{[\text{CpMn}(\text{CO})_2]_2\text{H}\}$ liegt im Festkörper in der *trans*-Konfiguration vor^[5].

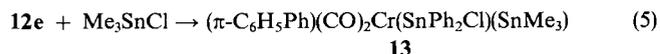
Die in situ dargestellten Komplexe **5a, c, d** reagieren ebenfalls mit Me_3SnCl bei -78°C spontan. Während bei der

spruchsvollen **5d** den Bis(stannyl)-Komplex ergibt, läßt sich bei der Reaktion von **5c** mit Ph_2SnCl_2 der Bis(stannyl)-Komplex nur noch IR-spektroskopisch im Reaktionsgemisch nachweisen. Bei Verwendung des sterisch noch anspruchsvolleren Komplexes **5d** führt die Reaktion mit Ph_2SnCl_2 nur zur Zersetzung unter Bildung von $(\pi\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$. An anderer Stelle wurde bereits ausführlich diskutiert, daß bei der Reaktion anionischer Komplexe $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr-SnR}_3]^-$ mit $\text{R}'_3\text{SnCl}$ sterische Effekte einen sehr starken Einfluß darauf haben, ob Substitutions- oder Redox-Reaktion erfolgt^[7,8].

Durch Wahl eines π -Aromat-Liganden, der sterisch anspruchsvoll ist, aber die Elektronendichte am Metall nicht zu stark erhöht, sollte die Reaktion mit dem zweiten Äquivalent R_3SnCl so weit erschwert sein, daß die Reaktion auf der Stufe des Mono-Substitutionsproduktes stehenbleibt. Aus diesem Grund wurden Reaktionen mit **5e** und **5f** durchgeführt. In beiden Komplexen ist eine Seite des Zentralmetalls sterisch stark abgeschirmt.

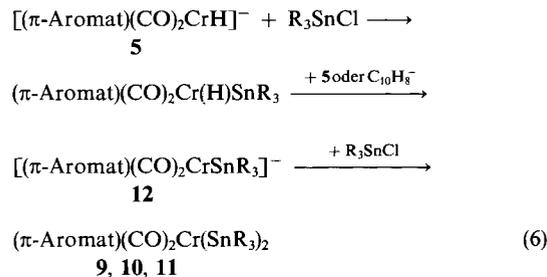


Setzt man die in situ erzeugten Komplexe **5e, f** mit Ph_2SnCl_2 bei -78°C um, so beobachtet man im IR-Spektrum zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden, die sich von denen der Komplexe **5e, f** nur geringfügig unterscheiden und den anionischen Stannyl-Komplexen **12e, f** zuzuordnen sind (Gl. 5). Auch bei Verwendung von überschüssigem Ph_2SnCl_2 und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 0°C ist keine Bildung von Bis(stannyl)-Komplexen feststellbar. Um zu überprüfen, ob Weiterreaktion mit einem kleineren, sterisch weniger anspruchsvollen, aber auch reaktiveren Halogenid möglich ist, wurde die Verbindung **12e** exemplarisch mit Me_3SnCl umgesetzt. Erwartungsgemäß erfolgt spontane Reaktion zum unsymmetrisch substituierten Bis(stannyl)-Komplex **13** (Gl. 6).



Aufgrund der in Gl. (4) wiedergegebenen Ergebnisse ist es plausibel anzunehmen, daß der Primärschritt der Reaktion der anionischen Chrom-Hydrido-Komplexe **5** mit Organozinnhalogeniden (entsprechendes gilt auch für die Mangan-Komplexe **2**) in der nucleophilen Substitution der Zinn-Verbindung besteht. Auf diese Weise wird intermediär der entsprechende Hydrido-Stannyl-Komplex $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnR}_3$ gebildet. Da isolierte Komplexe dieser Art keine Tendenz zur Reaktion mit Chlorstannanen zeigen, muß vor der Reaktion mit einem zweiten Äquivalent an Chlorstannan der Hydrido-Stannyl-Komplex deprotoniert werden. Dies könnte entweder durch nicht abreagierten anionischen Hydrido-Komplex oder durch überschüssiges, in der Reaktionslösung verbliebenes Naphthalid, das zur vollständigen Umsetzung etwa des Pyridin-Komplexes notwendig ist, geschehen. Wir favorisieren die erstere Möglichkeit, da, wie oben ausgeführt, auch isoliertes, also Naphthalid-

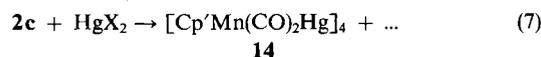
freies **2d** mit Me_3SnCl zu **6a** reagiert. Eine entsprechende Reaktion ist auch von dem anionischen Hydrido-Komplex $\text{K}[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{ReH}]$ mit überschüssigem MeI bekannt, die $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{ReMe}_2$ liefert^[15]. Der bei Deprotonierung durch **5** zusätzlich zu erwartende Dihydrid-Komplex $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrH}_2$ ist sehr instabil und konnte unter den von uns angewandten Reaktionsbedingungen nicht beobachtet werden. Weiterreaktion des anionischen Stannyl-Komplexes erfolgt auf bekannte Weise^[7] unter Salz-Eliminierung (Gl. 6).



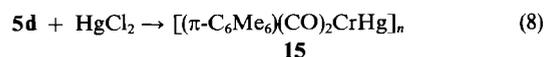
Bei den Umsetzungen mit Organozinnhalogeniden verhalten sich die anionischen Hydrido-Komplexe **2** und **5**, wie man es für die entsprechenden dianionischen Komplexe **1** bzw. **4** erwartet. Durch Umsetzung mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) sollte untersucht werden, ob dies auch auf die Umsetzung mit Metallhalogeniden übertragbar ist.

Beim Rühren des Komplexes **2c** mit HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl, Br}$) bei -78°C bildet sich eine olivgrüne, elementares Hg enthaltende Suspension. Im IR-Spektrum der Reaktionsmischung beobachtet man zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden gleicher Intensität bei 1904 und 1862 cm^{-1} . Die Verbindung zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein Hydrid-Signal mehr, sondern lediglich Signale für die Protonen des Cp' -Liganden.

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten und der Zellkonstanten von Einkristallen des Produktes mit denen des bekannten, bei der Umsetzung von $\text{K}[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\text{GeH}_3]$ mit Hg^{2+} in wäßrigem Medium erhaltenen Mangan-Quecksilber-Komplexes $[\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Hg}]_4$ ^[16] zeigt, daß es bei der Umsetzung von **2c** mit HgX_2 ebenfalls dieser Komplex entsteht.



Die Reaktionen der entsprechenden Chrom-Hydrido-Komplexe **5a, c, d** verlaufen ähnlich. Nach Zugabe von HgCl_2 bei -78°C erhält man auch hier olivgrüne Suspension. Allerdings sind die Komplexe **15** deutlich labiler als der Mangan-Komplex **14** und zersetzen sich in Lösung bereits bei 0°C innerhalb weniger Minuten unter Abscheidung von elementarem Quecksilber. Daher war nur die Isolierung des Hexamethylbenzol-Derivats **15** als relativ stabilster Verbindung möglich.



Die IR-Spektren von **15** zeigen zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden annähernd gleicher Intensität. Damit ist eine *cis*-Anordnung

der Carbonylgruppen wie im Mangan-Komplex **14** gegeben. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt lediglich ein Signal für die Protonen des π -koordinierten Aromaten.

Die ähnlichen Spektren und die Löslichkeit von **15** in CH_2Cl_2 und THF legen die Vermutung nahe, daß **15** wie der Mangan-Komplex **14** oligomer ist. Umsetzung mit einer äquimolaren Menge PMe_3 in Dichlormethan bei -20°C ergibt unter Abscheidung von elementarem Quecksilber ($\pi\text{-C}_6\text{Me}_6\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)$). Massenspektroskopische Untersuchungen scheiterten an der leichten Zersetzung unter Abspaltung von elementarem Quecksilber. Als Signal bei höchster Masse wurde nur Hg^+ beobachtet.

Diskussion

Unsere Untersuchungen zeigen, daß Umsetzung der anionischen Hydrido-Komplexe **2** oder **5** zur Bildung der gleichen Produkte führt wie die Umsetzung der dianionischen Komplexe **1** und **4**, auch wenn das Chlorstannan im Unterschub eingesetzt wird. Durch IR-spektroskopische Kontrolle wurde sichergestellt, daß zum Zeitpunkt der Umsetzung tatsächlich nur der anionische Hydrido-Komplex in der Reaktionslösung vorhanden war. Derartige Reaktionen sind also zur chemischen Charakterisierung der dianionischen Komplexe ungeeignet.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff oder Argon unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff oder Argon gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Für die Reaktionen der anionischen Komplexe wurden die verwendeten Reaktionsgefäße i.Vak. flammengetrocknet, um an der Glaswand haftende Wasserspuren zu beseitigen. Das als Solvens verwendete THF wurde von blankem Kalium unmittelbar vor der Umsetzung in die Reaktionsgefäße eindestilliert. — UV-Bestrahlungen: Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 (stärkste Resonanzlinie bei 366 nm), Firma Heraeus Hanau. — Säulenchromatographie (Säule 1×50 cm): Kieselgel (63–200 mesh, Firma Woelm), 1–2 h i.Vak. ausgeheizt und mit Schutzgas gesättigt. — IR: Perkin-Elmer Modell 283 (CaF₂-Küvetten). — ^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker AC 200 (200 bzw. 50.3 MHz). — ^{119}Sn -NMR: Jeol FX 90 Q (33.35 MHz). ^{13}C - und ^{119}Sn -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt vermessen. — MS: Varian MAT-SM-CH7 (70 eV). — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Differential-Thermoanalyse, DuPont Thermal Analyser 990.

Darstellung von $K_2[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]$ (1c**) und $K[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnH}]$ (**2c**):** Zu einer Lösung von 1.0 mmol $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnL}$ (L = THF, Pyridin, Cycloocten)^[7] in 20–60 ml THF gibt man bei -78°C 2.0–2.2 mmol KC_{10}H_8 in $\text{THF}^{[18]}$. Unmittelbar nach Zugabe des Naphthalids läßt sich **1c** IR-spektroskopisch nachweisen: $\nu(\text{CO}) = 1682 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1597 (s). Nach 5 min. Rühren bei -78°C erhält das IR-Spektrum nur noch die Banden von **2c**. Ein größerer Naphthalid-Überschub verzögert die Bildung von **2c**. IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1865 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1779 (s).

Darstellung von $\text{NEt}_4[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnH}]$ (2d**):** Eine Lösung von 225 mg (0.840 mmol) $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{py})$ in 30 ml THF wird bei -78°C mit 11.0 ml $\text{KC}_{10}\text{H}_8/\text{THF}$ -Lösung (0.168 mol/l; 1.85 mmol) versetzt und 5 min gerührt. Anschließend gibt man 353 mg (1.68

mmol) NEt_4Br zu und rührt noch 1 h bei -78°C . Man filtriert rasch und versetzt die kalte Lösung mit 20 ml Toluol. Bei -78°C fällt **2d** zusammen mit Naphthalin sowie Resten von $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{py})$ innerhalb 1 h aus. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wäscht man den Rückstand mit Toluol und Ether bei -50°C , löst das gelbe Pulver in 5 ml -78°C kaltem THF und versetzt mit Petrolether bis zur beginnenden Trübung. Beim Stehenlassen bei -78°C bilden sich gelbe, licht- und luftempfindliche Kristalle, welche abgetrennt und mit Petrolether gewaschen werden. Ausb. 75 mg (28%). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1863 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1773 (s).

Darstellung von $\text{Li}[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{H}$ (3a**):** Zu einer Lösung von 151 mg (0.56 mmol) $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{py})$ in 20 ml THF gibt man bei -78°C 7.4 ml $\text{LiC}_{10}\text{H}_8/\text{THF}$ -Lösung (0.150 mol/l; 1.40 mmol) und läßt 30 min bei -78°C rühren. Da IR-spektroskopisch keine Umsetzung zu beobachten ist, läßt man auf -50°C erwärmen. Man rührt 1 h bei -50°C , filtriert und entfernt das Solvens bei Raumtemp. i.Vak. Nach Waschen mit Toluol erhält man **3a** als rotes Kristallpulver. Ausb. 18.1 mg (17%). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1895 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1871 (vs), 1823 (vs), 1785 (m).

Darstellung von $M[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]_2\text{H}^-$ (M = Na⁺ **3b, K⁺ **3c**, NEt_4^+ **3d**):**

a) Eine Lösung von 243 mg (0.90 mmol) $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{py})$ in 30 ml THF wird bei -78°C mit 17.8 ml $\text{NaC}_{10}\text{H}_8$ (0.111 mol/l; 1.98 mmol) bzw. 1.98 mmol $\text{KC}_{10}\text{H}_8/\text{THF}$ versetzt. Nachdem die Umsetzung zu **2** vollständig ist (IR-Spektrum), gibt man 16.2 ml (0.90 mmol) H_2O zu. Unmittelbar nach Zugabe beobachtet man im IR-Spektrum die Bildung von **3b** bzw. **3c**. Zu ihrer Isolierung entfernt man das Solvens bei Raumtemp. i.Vak. und wäscht den Rückstand zuerst mit 2×10 ml Toluol, anschließend mit 10 ml Petrolether. Man erhält tiefrote, sehr luftempfindliche Kristallpulver. **3b**: Ausb. 81.8 mg (45%). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1897 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1872 (vs), 1824 (vs), 1786 (m). **3c**: Ausb. 90.2 mg (48%). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1895 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1871 (vs), 1823 (vs), 1785 (m).

Zur Darstellung von **3d** gibt man zur Lösung von **3b** oder **3c** 210 mg (1.00 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Br}$ und rührt 1 h bei -78°C . Das Solvens wird nach Filtrieren bei Raumtemp. i.Vak. entfernt, der Rückstand mit 2×10 ml Toluol gewaschen und mit 10 ml THF extrahiert. Man engt auf ca. 5 ml ein und überschichtet die tiefrote Lösung mit 5 ml Petrolether. Bei Raumtemp. bilden sich innerhalb einiger Tage tiefrote, luftempfindliche Kristalle. Ausb. 106.0 mg (46%). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1897 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1872 (vs), 1824 (vs), 1772 (m).

b) **Variante für die Darstellung von **3b**:** Zu einer Lösung von 150 mg (0.56 mmol) $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{py})$ in 15 ml THF gibt man bei -78°C 13.9 ml $\text{NaC}_{10}\text{H}_8/\text{THF}$ -Lösung (0.13 mol/l; 1.80 mmol) und rührt 10 min bei -78°C . In der Reaktionslösung sind IR-spektroskopisch geringe Mengen von **2b** und **3b** nachweisbar. Nach weiteren 20 min ist neben $\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_3$ nur **3b** nachweisbar. Nach Filtrieren der Lösung gibt man 15 ml Toluol zu, filtriert das ausgefallte Produkt ab, wäscht es mit Toluol und Et_2O und trocknet es i.Vak. Ausb. 30.6 mg (27%).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $K[(\pi\text{-Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{H}]$ (5**):** Zu einer Lösung von 1.0–2.0 mmol $(\pi\text{-Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{py})^{[9]}$ in 20 ml THF gibt man bei -78°C 2.0–2.2 bzw. 4.0–4.4 mmol einer Lösung von KC_{10}H_8 in THF. Unmittelbar danach lassen sich für $(\pi\text{-Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{py})$ ($\pi\text{-Aromat} = \pi\text{-C}_6\text{H}_6$, $\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$) die dianionischen Komplexe **4a** und **4b** IR-spektroskopisch nachweisen. Nach 5 min hat sich laut IR-Spektrum nahezu quantitativ der jeweilige Komplex **5** gebildet. Die Lösungen werden ohne Isolierung von **5** umgesetzt.

IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1665 \text{ cm}^{-1}$ (s), 1581 (s) (**4a**); 1636 (s), 1522 (s) (**4b**); 1831 (s), 1747 (m), (**5a**); 1823 (s), 1743 (m) (**5b**); 1816 (s), 1744

(m) (**5c**); 1801 (s), 1728 (m) (**5d**); 1821 (s), 1749 (m) (**5e**); 1831 (s), 1777 (m) (**5f**).

Darstellung von $Cp'(CO)_2Mn(SnMe_3)_2$ (6a**):** Zu einer Lösung von **2c**, dargestellt aus 287 mg (1.10 mmol) $Cp'(CO)_2Mn(py)$ und 20.0 ml $KC_{10}H_8/THF$ -Lösung (0.120 mol/l; 2.4 mmol) in 25 ml THF, gibt man bei $-78^\circ C$ 438 mg (2.20 mmol) Me_3SnCl und läßt 10 min rühren. Dann entfernt man bei $-78^\circ C$ das Solvens i.Vak. bei Raumtemp. und extrahiert den Rückstand mit 3×10 ml Petroläther. Bei Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther bei $-20^\circ C$ und Elution von **6a** als breite gelbe Bande mit Petroläther/ Et_2O (10:1) kann keine vollständige Trennung von $Cp'Mn(CO)_3$ erreicht werden. Ockerfarbenes Kristallpulver, Ausb. 84 mg (15%). — IR (THF): $\nu(CO) = 1920\text{ cm}^{-1}$ (m), 1868 (s); (Petroläther) 1925 (m), 1880 (s). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.75$ (m, 4H, $C_5H_4CH_3$), 1.62 (s, 3H, $C_5H_4CH_3$), 0.84 (s, 12H, $SnCH_3$).

Darstellung von $Cp'(CO)_2Mn(SnPh_2Cl)_2$ (6b**):** Zu einer Lösung von **2c**, dargestellt aus 214 mg (0.80 mmol) $Cp'(CO)_2Mn(py)$ nach der oben angegebenen Vorschrift in 20 ml THF, gibt man bei $-78^\circ C$ 550 mg (1.60 mmol) Ph_2SnCl_2 , läßt 30 min bei $-78^\circ C$ rühren und dann auf Raumtemp. erwärmen. Das Solvens wird i.Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml Toluol extrahiert. Man chromatographiert den auf ca. 5 ml konzentrierten Extrakt an Kieselgel bei $-20^\circ C$. Zuerst wird $Cp'(CO)_2Mn(py)$ als rote Zone mit Et_2O eluiert, anschließend mit Toluol **6b** als schwachgelbe Zone. Nach Konzentration des Eluats gibt man Petroläther bis zur vollständigen Fällung zu. Ockerfarbenes Pulver. Ausb. 157 mg (24%). — IR (Toluol): $\nu(CO) = 1956\text{ cm}^{-1}$ (m), 1902 (s). — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.2$ – 7.9 (m, 20H, Ph), 4.0, 4.9 (m, 4H, $C_5H_4CH_3$), 1.4 (s, 3H, $C_5H_4CH_3$). — ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 221.0$ (CO), 144.9, 135.4, 130.1, 129.2 (C_6H_5), 101.2, 87.1, 83.6 (C_5H_4), 11.8 (CH_3). — ^{119}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = 226.1$.

Darstellung von $[Cp'(CO)_2Mn]_2SnMe_2$ (7a**):** Zu einer Lösung von **2c**, dargestellt aus $Cp'(CO)_2Mn(THF)$ [654 mg (3.00 mmol) $Cp'Mn(CO)_3$] in 20 ml THF nach der oben angegebenen Vorschrift gibt man bei $-78^\circ C$ 660 mg (3.00 mmol) Me_2SnCl_2 und läßt 1 h bei $-78^\circ C$ rühren. Dann entfernt man das Solvens bei $0^\circ C$ i.Vak. Der Rückstand wird mit 2×10 ml Petroläther extrahiert. Der dunkelrote Extrakt wird auf $0^\circ C$ gekühlt, wobei sich unumgesetztes Me_2SnCl_2 abscheidet. Nach zweimaligem Ausfrieren des Edukts kühlt man die Lösung auf $-25^\circ C$, wobei sich das Reaktionsprodukt in feinen tiefroten Nadeln abscheidet. Ausb. 135 mg (17%). — IR (Petroläther): $\nu(CO) = 1956\text{ cm}^{-1}$ (w), 1926 (w), 1896 (s), 1887 (s). — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.25$, 3.84 (m, 4H, $C_5H_4CH_3$), 1.76 (s, 6H, $C_5H_4CH_3$), 1.15 (s, 6H, $SnCH_3$).

Darstellung von $[Cp'(CO)_2Mn]_2SnEt_2$ (7b**):** Zu einer Lösung von **2c**, dargestellt aus 408 mg (1.52 mmol) $Cp'(CO)_2Mn(py)$ in 20 ml THF nach der oben angegebenen Vorschrift, gibt man bei $-78^\circ C$ 376 mg (1.52 mmol) Et_2SnCl_2 und läßt 5 min bei $-78^\circ C$ rühren. Dann läßt man auf Raumtemp. erwärmen und entfernt das Solvens bei ca. $0^\circ C$ i.Vak. Man extrahiert anschließend den Rückstand mit 3×10 ml Petroläther und chromatographiert den konzentrierten Extrakt an Kieselgel mit Petroläther bei $-20^\circ C$. Zunächst wird **7b** zusammen mit wenig $Cp'Mn(CO)_3$ mit Petroläther/ Et_2O (9:1) eluiert. Anschließend kann noch eine Zone von $Cp'(CO)_2Mn(py)$ eluiert werden. Komplex **7b** kristallisiert beim Abkühlen des konzentrierten Eluats auf $-78^\circ C$. Tiefrote Kristalle. Ausb. 76 mg (18%). — IR (Petroläther): $\nu(CO) = 1955\text{ cm}^{-1}$ (w), 1924 (w), 1894 (s), 1884 (s). — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 4.27$, 3.80 (m, 4H, $C_5H_4CH_3$), 1.73 (s, 6H, $C_5H_4CH_3$), 1.40 (m, br, 10H, $SnCH_2CH_3$).

Umsetzung von $[(\pi\text{-Aromat})(CO)_2CrH]^-$ mit Me_3SnCl : Zu einer Lösung von **5**, dargestellt aus 0.5–0.7 mmol (π -Aromat)- $(CO)_2Cr(py)$ nach der oben angegebenen Vorschrift in 20 ml THF,

gibt man bei $-78^\circ C$ die doppelte molare Menge Me_3SnCl und läßt 10 min bei $-78^\circ C$ rühren. Anschließend wird das Solvens i.Vak. bei -20 bis $0^\circ C$ entfernt, der Rückstand mit 2×10 ml Petroläther extrahiert und bei $-20^\circ C$ an Kieselgel mit Petroläther chromatographiert.

9a: Aus 176 mg (0.66 mmol) $(\pi\text{-}C_6H_6)(CO)_2Cr(py)$. Bei der Chromatographie wird **9a** als zweite gelbe Zone mit Petroläther/ Et_2O (10:1) eluiert. Eine vollständige Abtrennung von $(\pi\text{-}C_6H_6)Cr(CO)_3$ gelang auch durch wiederholte Chromatographie nicht. Gelbes Kristallpulver, Ausb. 220 mg (65%). — IR (Petroläther): $\nu(CO) = 1910$ (m) cm^{-1} , 1853 (s). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.44$ (s, 6H, C_6H_6), 0.59 [s, 18H, $SnCH_3$, $^2J(SnH) = 43.3$ Hz].

9c und 8c: Aus 199 mg (0.65 mmol) $(\pi\text{-}C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(py)$. Bei der Chromatographie enthält die erste gelbe Zone **8c**. Gelbes Kristallpulver. Ausb. 75 mg (30%). — IR (Petroläther): $\nu(CO) = 1928\text{ cm}^{-1}$ (s), 1871 (s).

Eine zweite Bande, welche hauptsächlich $(\pi\text{-}C_6H_3Me_3)Cr(CO)_3$ enthält, wurde verworfen. Die dritte Zone enthält **9c**. Gelbes Kristallpulver. Ausb. 143 mg (40%), Schmp. $67^\circ C$ (Zers.). — IR (Petroläther): $\nu(CO) = 1889\text{ cm}^{-1}$ (m), 1844 (s). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.97$ [s, 3H, $C_6H_3(CH_3)_3$], 2.14 [s, 9H, $C_6H_3(CH_3)_3$], 0.32 [s, 18H, $SnCH_3$, $^2J(SnH) = 43.2$ Hz]. — ^{13}C -NMR (50.3 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 234.6$ (CO), 93.4 [$C_6H_3(CH_3)_3$], 20.63 [$C_6H_3(CH_3)_3$], -3.99 ($SnCH_3$). — ^{119}Sn -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 174.2$.

9d und 8d: Aus 195 mg (0.56 mmol) $(\pi\text{-}C_6Me_6)Cr(CO)_2(py)$. Die erste gelbe Zone wird mit Petroläther/ Et_2O (25:1) eluiert. Man engt dieses Eluat auf ca. 20 ml ein und kühlt auf $-78^\circ C$, wobei **8d** in blaßgelben Blättchen auskristallisiert. Ausb. 66 mg (27%), Schmp. $100^\circ C$ (Zers.). — IR (Petroläther): $\nu(CO) = 1914\text{ cm}^{-1}$ (s), 1857 (s). — 1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.93$ [s, 18H, $C_6(CH_3)_6$], 0.66 (s, $SnCH_3$), -9.31 [s, 1H, SnH , $^2J(^{117}SnCrH) = 322.4$, $^2J(^{119}SnCrH) = 337.2$, $^2J(SnH) = 46.6$ Hz]. — ^{119}Sn -NMR (C_6D_6): $\delta = 100.58$. — $C_{17}H_{28}CrO_2Sn$ (435.1): ber. C 46.93, H 6.49; gef. C 46.12, H 6.07.

Eine zweite Fraktion, welche **9d** enthält, wird mit Petroläther/ Et_2O (10:1) eluiert. Gelbes Kristallpulver. Ausb. 66 mg (20%), Schmp. $102^\circ C$ (Zers.). — IR (Petroläther): $\nu(CO) = 1878\text{ cm}^{-1}$ (m), 1833 (s). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.25$ (s, 18H, $C_6(CH_3)_6$), 0.41 [s, 18H, $SnCH_3$, $^2J(SnH) = 43.2$ Hz]. — $C_{20}H_{36}CrO_2Sn_2$ (597.9): ber. C 40.18, H 6.07; gef. C 40.15, H 6.46.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Komplexe (π -Aromat)- $(CO)_2Cr(SnMe_2Cl)$ (10**):** Zu einer Lösung von **5**, dargestellt aus 0.5–3.0 mmol $(\pi\text{-}C_6H_6)(CO)_2Cr(py)$ und 1.0–6.0 mmol $KC_{10}H_8$ -Lösung in 20–40 ml THF, gibt man bei $-78^\circ C$ 2 Äquivalente Me_2SnCl_2 und rührt 1 h bei $-78^\circ C$. Nach Erwärmen auf Raumtemp. werden flüchtige Bestandteile i.Vak. entfernt, und der Rückstand wird mit 40 ml Et_2O extrahiert. Man chromatographiert den auf 15 ml konzentrierten Extrakt an Kieselgel bei $-20^\circ C$, wobei zunächst mit Et_2O /Petroläther (1:3) Reste des Komplexes $(\pi\text{-}C_6H_6)(CO)_2Cr(py)$ eluiert werden. Anschließend wird eine breite gelbe Zone mit THF (**10a, c**), Et_2O (**10c**) oder Petroläther/ Et_2O (20:1) (**10e**) eluiert. Nach Entfernen des Solvens wird das Produkt bei Bedarf aus Et_2O /Petroläther oder Et_2O bei $-78^\circ C$ umkristallisiert. Gelbe Feststoffe.

10a: Aus 663 mg ($\pi\text{-}C_6H_6$)- $(CO)_2Cr(py)$ (2.50 mmol) in 40 ml THF. Ausb. 458 mg (33%), Schmp. $105^\circ C$ (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO) = 1915\text{ cm}^{-1}$ (m), 1860 (s). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 5.67$ (s, 6H, C_6H_6), 0.89 [s, 12H, $SnCH_3$, $^2J(SnCH) = 42.4$ Hz]. — $C_{12}H_{18}Cl_2CrO_2Sn_2$ (554.6): ber. C 25.99, H 3.27; gef. C 25.74, H 3.35.

10c: Aus 129 mg (0.42 mmol) $(\pi\text{-}C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(py)$ in 20 ml THF. Ausb. 0.19 g (74%), Schmp. $114^\circ C$ (Zers.). — IR (Et_2O): $\nu(CO) = 1914\text{ cm}^{-1}$ (m), 1913 (sh), 1857 (s), 1856 (sh). — 1H -NMR

(CDCl₃): δ = 5.48 (s, 3H, C₆Me₃H₃), 2.35 (s, 9H, CCH₃), 0.82 [s, 12H, SnCH₃, ²J(SnCH) = 42.0 Hz]. — C₁₅H₂₄Cl₂CrO₂Sn₂ (596.6): ber. C 30.20, H 4.05; gef. C 30.06, H 3.98.

10d: Aus 1.088 g (3.11 mmol) (π -C₆Me₆)(CO)₂Cr(py) in 20 ml THF. Ausb. 1.03 g (52%), Schmp. 108 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): ν (CO) = 1896 cm⁻¹ (m), 1841 (s). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.37 (s, 18H, C—CH₃), 0.76 [s, 12H, SnCH₃, ²J(SnCH) = 37 Hz]. — C₁₈H₃₀Cl₂CrO₂Sn₂ (638.7): ber. C 33.85, H 4.73; gef. C 33.50, H 4.51.

10e: Aus 326 mg (0.96 mmol) (π -C₆H₅Ph)(CO)₂Cr(py) in 20 ml THF. Ausb. 60 mg (10%), Schmp. 108 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): ν (CO) = 1914 cm⁻¹ (m), 1858 (s). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.49 (m, 5H, C₆H₅), 6.28 (m, 2H, *o*- π -C₆H₅), 6.06 (m, 2H, *m*- π -C₆H₅), 5.40 (m, 1H, *p*- π -C₆H₅), 0.73 [s, 12H, SnCH₃, ²J(SnH) = 44.0 Hz]. — C₁₈H₂₂Cl₂CrO₂Sn₂ (630.65): ber. C 34.28, H 3.52; gef. C 33.87, H 3.73.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe (π -Aromat)-(CO)₂Cr(SnPh₂Cl)₂ (11): Zu einer Lösung von **5**, dargestellt aus 0.5–1.0 mmol (π -Aromat)(CO)₂Cr(py), gibt man bei –78 °C 2 Äquivalente Ph₂SnCl₂ und rührt 1 h bei –78 °C. Anschließend läßt man innerhalb 1 h auf Raumtemp. erwärmen. Die flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches werden i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 4 × 10 ml Et₂O gewaschen und mit 30 ml Toluol extrahiert. Zu dem auf 10 ml eingeeengten Extrakt gibt man 20 ml Petrolether und kühlt auf –78 °C.

11a: Aus 165 mg (0.62 mmol) (π -C₆H₆)Cr(CO)₂(py) in 20 ml THF. Goldgelbes Kristallpulver. Ausb. 274 mg (55%), Schmp. 212 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): ν (CO) = 1923 cm⁻¹ (m), 1867 (s). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 7.25 (m, 20H, SnC₆H₅), 4.97 (s, 6H, C₆H₆). — C₃₂H₂₆Cl₂CrO₂Sn₂ (802.8): ber. C 47.87, H 3.26; gef. C 47.70, H 3.45.

11b: 271 mg (0.97 mmol) (π -C₆H₅CH₃)(CO)₂Cr(py) in 25 ml THF. Goldgelbes Kristallpulver, Ausb. 0.35 g (44%), Schmp. 202 °C (Zers.). — IR (CH₂Cl₂): ν (CO) = 1919 cm⁻¹ (m), 1864 (s). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.44 (m, 20H, SnC₆H₅), 5.85 (m, 5H, C₆H₅CH₃), 1.99 (s, 3H, CH₃). — C₃₃H₂₈Cl₂CrO₂Sn₂ (816.9): ber. C 48.52, H 3.46; gef. C 48.63, H 3.27.

Röntgenstrukturanalyse von 11a: Ein geeigneter Kristall (0.2 × 0.2 × 0.1 mm) wurde aus CH₂Cl₂ erhalten. — *Zellparameter*: monoklin, *a* = 1009(2) *b* = 1556(1), *c* = 1985(3) pm, β = 100.55(1)°, *V* = 3063 · 10⁶ pm³; Raumgruppe P2₁/c (*Z* = 4), *d*_{ber.} = 1.74 g/cm³. — *Datensammlung*: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflexintensitäten im Bereich 2° ≤ 2 θ ≤ 40° erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur mit Mo-K α -Strahlung (λ = 71.069 pm) nach der $\Theta/2\Theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations-, einer empirischen Absorptions- (μ = 21.68 cm⁻¹, min. Transmission 95.9%) und einer Zerfalls-Korrektur (Intensitätsverlust 0.3%) wurden 3220 unabhängige Strukturfaktoren erhalten. — *Lösung der Struktur* nach der Patterson-Methode (Programm SHELXS). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert. *R* = 0.027, *R*_w = 0.028 (*w* = 1) für 2550 Reflexe mit *I* ≥ 2.0 σ (*I*). — In Abb. 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel wiedergegeben^[19].

Darstellung der anionischen Stannyl-Komplexe K[(π -Aromat)-(CO)₂CrSnPh₂Cl] (12e, f): Zu einer Lösung von **5e** bzw. **5f**, dargestellt aus 0.5–0.7 mmol (π -Aromat)(CO)₂Cr(py) in 20 ml THF, gibt man bei –78 °C 1 oder 2 Äquivalente Ph₂SnCl₂ und rührt 30 min bei –78 °C. Dann zeigt ein IR-Spektrum der Reaktionsmi-

schung in beiden Fällen die ausschließliche Bildung von **12e, f** an. — **12e**: IR (THF): ν (CO) = 1841 cm⁻¹ (s, br), 1770 (s, br). — **12f**: IR (THF): ν (CO) = 1836 cm⁻¹ (s, br), 1781 (s, br).

Darstellung von (π -C₆H₅Ph)(CO)₂Cr(SnPh₂Cl)SnMe₃ (13): Zu einer Lösung von **5e**, dargestellt aus 205 mg (0.60 mmol) (π -C₆H₅Ph)(CO)₂Cr(py) in 20 ml THF, gibt man bei –78 °C 206 mg (0.60 mmol) Ph₂SnCl₂ und rührt 10 min bei –78 °C. Anschließend beobachtet man im IR-Spektrum die Banden von **12e**. Man gibt 120 mg (0.60 mmol) Me₃SnCl zu, rührt 2 h bei –78 °C und dann 1 h bei ca. 0 °C, entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemp. i.Vak. und extrahiert den Rückstand mit 2 × 10 ml Et₂O. Man chromatographiert den auf ca. 5 ml konzentrierten Extrakt an Kieselgel mit Petrolether und eluiert das Reaktionsprodukt als breite gelbe Zone mit Petrolether/Et₂O (2:1). Eine vollständige Trennung von (π -C₆H₅Ph)Cr(CO)₃ gelang nicht. Gelbes Pulver, Ausb. 34 mg (8%). — IR (Et₂O): ν (CO) = 1895 cm⁻¹ (m), 1846 (s). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.41 [m, 15H, Sn(C₆H₅) und C₆H₅- π -C₆H₅], 6.12–5.97 (m, 4H, *o*- und *m*- π -C₆H₅), 5.32 (m, 1H, *p*- π -C₆H₅), 0.57 [s, 9H, SnCH₃, ²J(SnH) = 43.0 Hz].

Darstellung von [Cp'Mn(CO)₂Hg]₄ (14): Zu einer Lösung von **2c**, dargestellt aus 442 mg (1.64 mmol) Cp'(CO)₂Mn(py) in 25 ml THF, gibt man bei –78 °C 445 mg (1.64 mmol) HgCl₂ und rührt 10 min. Dann entfernt man das Solvens i.Vak., wäscht den olivgrünen Rückstand mit 6 × 10 ml Et₂O und extrahiert das Rohprodukt mit 40 ml CH₂Cl₂. Der dunkelrote Extrakt wird auf ca. 15 ml eingeeengt, mit 15 ml Petrolether überschichtet und auf –20 °C gekühlt. Das Produkt kristallisiert in dunkelroten Nadeln. Ausb. 269 mg (42%). — IR (THF): ν (CO) = 1904 cm⁻¹ (s), 1862 (s). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 4.95 (m, 4H, CH₃C₅H₄), 1.83 (s, 3H, CH₃C₅H₄). — ¹³C-NMR (CD₂Cl₂): δ = 195.2 (CO), 99.27 (*ipso*-CH₃C₅H₄), 80.07, 79.75 (CH₃C₅H₄), 13.94 (CH₃C₅H₄).

Darstellung von [(π -C₆Me₆)(CO)₂CrHg]_n (15): Zu einer Lösung von **5d**, dargestellt aus 137 mg (0.39 mmol) (π -C₆Me₆)(CO)₂Cr(py) in 20 ml THF, gibt man bei –78 °C 220 mg (0.78 mmol) HgCl₂. Nach 15 min. Rühren und Erwärmen der Reaktionsmischung auf –50 °C zeigt ein IR-Spektrum vollständige Umsetzung an. Man rührt noch 1 h bei –20 °C, filtriert die olivgrüne Suspension zur Abrennung von elementarem Quecksilber mehrfach über Filterflocken, engt die Lösung bei –20 °C auf 10 ml ein und gibt 10 ml Petrolether bis zur beginnenden Trübung zu. Bei –78 °C kristallisiert **15** in roten Nadeln aus. Diese werden abgetrennt, mit 10 ml Petrolether gewaschen und im Ar-Strom getrocknet. Ausb. 46 mg (25%), Schmp. 60 °C (Zers.). — IR (THF): ν (CO) = 1896 cm⁻¹ (s), 1841 (s). — ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 2.44 [s, C₆(CH₃)₆]. — [C₁₄H₁₈CrHgO₂]_n (470.88)_n: ber. C 35.71, H 3.85; gef. C 35.09, H 3.63.

[1] 8. Mitteilung: S. Seebald, B. Mayer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[2] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, *30*, 151.

[3] V. S. Leong, N. J. Cooper, *Organometallics* **1988**, *7*, 2080.

[4] V. S. Leong, N. J. Cooper, *Organometallics* **1987**, *6*, 2000.

[5] K. Plöböl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 446; F. Ettl, G. Huttner, C. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *414*, 71.

[6] J. M. Maher, R. P. Beatty, N. J. Cooper, *Organometallics* **1985**, *4*, 1354.

[7] U. Schubert, J. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 169.

[8] J. Schubert, S. Mock, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 657.

[9] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3608.

[10] B. J. Aylett, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1982**, *25*, 1.

[11] W. Gäde, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *213*, 451; W. A. Hermann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56.

- [12] H. Piana, U. Kirchgäßner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 743.
- [13] W. Jetz, W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2773.
- [14] M. D. Brice, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4529.
- [15] G. K. Yang, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6500.
- [16] W. Gäde, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 803.
- [17] W. Strohmeier, K. Gerlach, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1960**, *15*, 675; U. Koelle, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *133*, 53.
- [18] J. M. Maher, J. R. Fox, B. M. Foxman, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2347.
- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57387, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[203/93]