

*Journal of Organometallic Chemistry*, 120 (1976) 423–432  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## MONO- UND DICARBENKOMPLEXE DURCH REAKTION VON PENTACARBONYLEISEN MIT EINIGEN DIALKYLAMIDEN DES ZWEI- UND VIERWERTIGEN ZINNS

WOLFGANG PETZ\* und ADOLF JONAS

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge (B.R.D.)*  
 (Eingegangen den 5. Mai 1976)

### Summary

The dialkylamides of tin react with ironpentacarbonyl to form carbene complexes. With  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$  and  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$  yellow dicarbene complexes are formed by addition of two Sn—N bonds to adjacent carbonyl groups. The two carbenoid systems on the central atom are parts of a chelate ligand connected by an —O—Sn—O— bridge. Using  $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ , a red monomeric compound  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$  containing the same cyclic structural unit can be isolated. The free activation enthalpy of rotation about the C(carbene)—N bond in the tin (IV) dicarbene complexes was found to be  $16.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

### Zusammenfassung

Die Dialkylamide von Zinn reagieren mit Eisenpentacarbonyl zu Carbenkomplexen ab.  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$  und  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$  bilden durch Addition von je zwei Sn—N Bindungseinheiten an benachbarte Carbonylgruppen gelbe Dicarbenekomplexe. Die beiden carbenoiden Systeme am Zentralatom sind über eine —O—Sn—O— Brücke zu einem Chelat-Liganden verbunden. Mit  $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$  kann eine rote monomere Verbindung der Zusammensetzung  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$  isoliert werden, die das gleiche ringförmige Strukturelement enthält. Die freie Aktivierungsenthalpie der Rotation um die C(Carben)—N Achse wurde bei den Zinn(IV)-dicarbenekomplexen mit  $16.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt.

---

### Über die Bildung von ein-, zwei- und vierzähligen Carbenliganden durch Reaktion von Zinnamiden mit Eisenpentacarbonyl

Metallalkylamide wie  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  oder  $[\text{Al}(\text{NMe}_2)_3]_2$ , die über vernachlässigbare  $\pi$ -Rückbindungsanteile vom Stickstoff zum Metall verfügen, vereinigen saure und basische Eigenschaften in einem Molekül. Die Chemie dieser Verbindungen ist daher von einer gesteigerten Reaktivität gegenüber dipolaren  $\text{A}=\text{B}$

Systemen [1] bestimmt, die sich in die Amidbindung einschieben (Gl. 1):



Die Carbonylgruppe von Übergangsmetallcarbonylen stellt ebenfalls ein solches A=B System dar und ist unter bestimmten Voraussetzungen in dieses Reaktionsschema einbeziehbar. Man erhält Komplexe, in denen das LM-B-A-NR<sub>2</sub> System einen carbenoiden Liganden mit A als Carbenkohlenstoff darstellt [2,3].

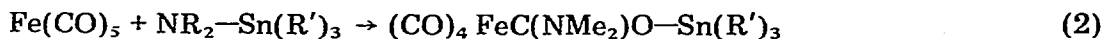
Die Amide der 4. Hauptgruppe reagieren unterschiedlich mit Metallcarbonylen. Mit Ausnahme von Tetrakis(dimethylamino)methan, das salzartige Carbamoylkomplexe liefert [4], sind die Amide von Silizium und Germanium gegenüber Eisenpentacarbonyl inert. Yoder und Mack [5] haben durch Bestimmung der relativen Basizität gegenüber Chloroform gezeigt, dass diese Element-Stickstoffverbindungen über beträchtliche  $d_\pi-p_\pi$  Rückbindungsanteile verfügen, die die Polarität stark herabsetzen. Beim höheren Homologen Zinn ist dieser Anteil vernachlässigbar klein. Es ist daher nicht überraschend, dass sämtliche Amide der Reihe R<sub>4-n</sub>Sn(NR'<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n = 1-4) grosse Affinität zu dipolaren A=B Systemen zeigen und in ihrem Reaktionsverhalten weitgehend den Amididen des Titans gleichen.

Vom Zinn sind Amide der Oxidationsstufen zwei und vier bekannt und charakterisiert. Das erst kürzlich von Foley und Jeldin [6] dargestellte dimere Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> gleicht in Bezug auf die Reaktivität der Zinn-Stickstoff-Bindung weitgehend den vierwertigen Amididen. Damit wird deutlich, dass hier ein  $d_\pi-p_\pi$  Rückbindungsanteil ebenfalls vernachlässigt werden kann. Das freie Elektronenpaar zweiwertiger Zinnverbindungen ("Stannylene") besitzt basischen Charakter und vermag gegenüber Übergangsmetallen niedriger Oxidationsstufe als Elektronendonator zu fungieren. Basenstabilisierte Stannylenkomplexe alkyl- oder halogensubstituierter Zinn(II) Verbindungen sind aus der Literatur hinreichend bekannt [7,8].

Dieser Beitrag beschäftigt sich mit Umsetzungen von Zinn(II) und Zinn(IV)-amiden mit Eisenpentacarbonyl. Anhand von spektroskopischen Daten und der analytischen Zusammensetzung wird die Struktur der Reaktionsprodukte diskutiert.

### Reaktionen von Eisenpentacarbonyl mit Zinn(IV)amiden

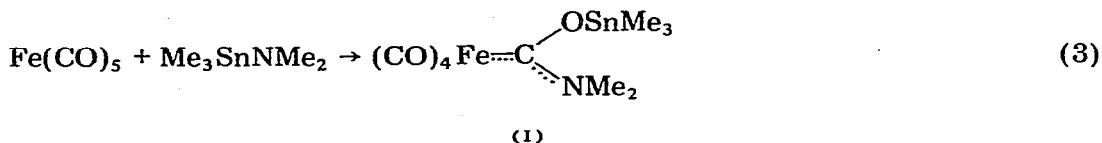
Nach bisherigen Erfahrungen bei der Synthese von Carbenkomplexen aus Metallcarbonylen und Metallamiden wurden mit Zinn(IV)amiden ebenfalls 1 : 1 Additionsverbindungen erwartet, die durch den nucleophilen Angriff eines basischen Stickstoffatoms am Carbonylkohlenstoff eingeleitet werden:



(R' = Nme<sub>2</sub>, Alkyl)

Aus der Reihe der untersuchten Zinn(IV)amide folgt jedoch nur Me<sub>3</sub>SnNMe<sub>2</sub>, das lediglich eine Aminfunktion enthält, diesem Reaktionsschema. Durch Umsetzung mit Eisenpentacarbonyl in Pentan bei 0°C erhält man ein hellgelbes, in allen übrigen organischen Lösungsmitteln sehr gut lösliches Produkt. Die ana-

lytische Zusammensetzung und die spektroskopischen Daten stehen mit der Bildung eines carbenoiden Liganden im Einklang.



Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum besteht aus drei Signalen mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 3, deren Zuordnung sich aus den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen ergibt. Da bei der Bildung eines carbenoiden Liganden das freie Elektronenpaar der Aminogruppe durch  $p_\pi-p_\pi$  Rückbindung zur elektronischen Absättigung des Carbenkohlenstoffs beiträgt, ist die Äquivalenz dieser Methylgruppen durch eine Rotationshinderung um die C(Carben)—N Achse aufgehoben und man beobachtet zwei Signale.

Lösungen von I sind nicht sehr lange stabil; bereits nach einigen Stunden werden die Signale der Dimethylaminprotonen breiter und das der Trimethylzinngruppe verschwindet zugunsten zweier neuer Signale im Intensitätsverhältnis 1 : 2, die noch nicht zugeordnet werden konnten. Lösungsmittelfrei und unter Schutzgas ist I jedoch unbegrenzt haltbar.

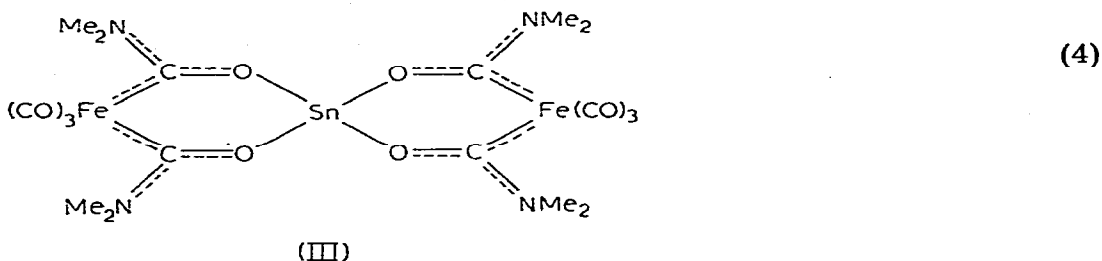
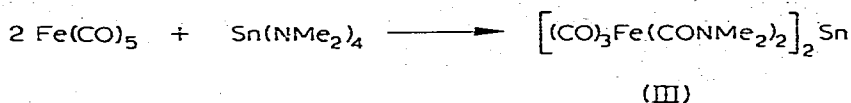
Unter gleichen Reaktionsbedingungen erhält man mit  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ebenfalls ein 1 : 1 Additionsprodukt (II), dessen Struktur vermutlich mit der des analogen Titanaddukts identisch ist. Die NMR-Spektren zeigen jedoch, dass II sich in Lösung sofort strukturell verändert. An Stelle der zu erwartenden drei Signale im Flächenverhältnis 1 : 1 : 6 findet man kurz nach dem Lösen der Substanz drei Signale über einem breiten Untergrund, die innerhalb weniger Minuten zugunsten von vier weiteren Signalen an Intensität verlieren. Nach etwa 50 Minuten wird ein Zustand erreicht, dessen Spektrum aus insgesamt sieben Signalen unterschiedlicher Intensität besteht. Verschiedene Ansätze liefern reproduzierbare Ergebnisse. Das Verhalten in Lösung legte den Schluss nahe, dass die freien Zinn—Stickstoffbindungen weitere CO Gruppen nucleophil angreifen.

Dies wird durch Umsetzung von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$  im Molverhältnis 2 : 1 bestätigt. Bei etwas veränderten Versuchsbedingungen isoliert man eine orangegelbe Verbindung, deren Zusammensetzung dem eingesetzten Molverhältnis entspricht (Gl. 4).

Die Stabilität des neuen Komplexes (III) gegenüber Luftsauerstoff ist im Verhältnis zu den übrigen deutlich erhöht. Analyse, Molgewicht und spektroskopische Daten stehen mit der Ausbildung eines tetrafunktionellen Carbenliganden im Einklang. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von III besteht aus einem Dublett, das bereits bei  $38^\circ\text{C}$  zur Koaleszenz gebracht werden kann. Aus der Äquivalenz aller Dimethylaminogruppen lässt sich eine Struktur ableiten, die einen neuartigen Liganden mit vier carbenoiden Funktionen enthält, wobei zwei chelatartig an eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  Gruppe gebunden sind.

Aus der Geometrie vierwertigen Zinns ist eine Spirokonfiguration der beiden heterocyclischen Ringe zu erwarten. Die freie Energie  $\Delta G_c^\ddagger$  der Rotation um die C(Carben)—N Achse errechnet sich aus Koaleszenztemperatur und Linienabstand zu  $16.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

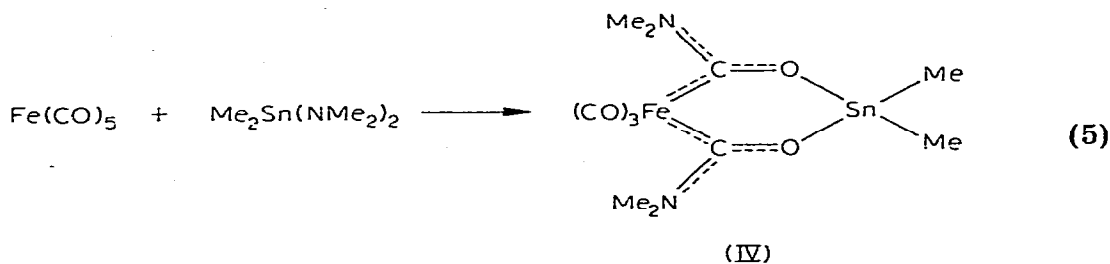
Das zum Zinn(IV)amid isostrukturelle  $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$  addiert nur eine Ti—N Bin-



dung an Metallcarbonyle. Dieses unterschiedliche Verhalten muss auf geringe, aber dennoch merkliche Basizitätsdifferenzen zurückzuführen sein. Vermutlich ist der Ti—N-Doppelbindungsanteil gegenüber einer Sn—N Bindung durch energetisch günstigere *d* Orbitale doch etwas erhöht, was die Basizität deutlich mindert.

Die Umwandlung einer Carbonylgruppe in einen carbenoiden Liganden wirkt sich entscheidend auf die elektrophilen Eigenschaften der restlichen Carbonylgruppen aus. Die  $\nu(\text{CO})$  Valenzschwingungen von Verbindungen der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  L. Reihe sind gewöhnlich zu niederen Wellenzahlen verschoben, da das Donor/Akzeptor Verhältnis der meisten Liganden grösser ist als das von CO; die erhöhte negative Partialladung des Zentralatoms muss in antibindende Ligandenorbitale abgeführt werden. Die Elektronendichte am Kohlenstoff wird grösser und der nucleophile Angriff einer weiteren Base wird konsequenterweise erschwert. Die Synthese von III beweist, dass die Reaktivität einer Sn—N-Bindung ausreicht, die bei der Addition einer weiteren Aminogruppe auftretende Reaktionsschwelle zu überwinden.

Das lediglich zwei Aminofunktionen tragende Bis(dimethylamino)zinndimethyl fñgt sich in dieses Reaktionsschema ein. Unter äquivalenten Bedingungen bildet sich ebenfalls ein Komplex mit einem chelatartig gebundenen Dicarbenliganden (Gl. 5).



Das mit III übereinstimmende Strukturelement  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$  spiegelt sich in sehr ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften wieder. Das  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von IV zeigt für die Dimethylaminoprotonen bei tiefen Temperaturen ebenfalls ein Dublett, das bei  $33^\circ\text{C}$  zur Koaleszenz gebracht werden kann. Die

freie Energie  $\Delta G_c^\ddagger$  der Rotation um die C(Carben)—N Achse ist mit 16.2 kcal mol<sup>-1</sup> nahezu identisch.

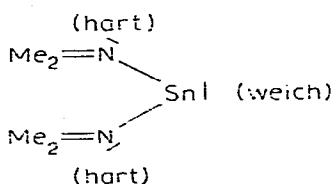
Aus den Bedingungen zur Darstellung von II einerseits und III und IV andererseits leiten sich unterschiedliche Geschwindigkeiten für die Addition der ersten und zweiten Amidbindung ab. Die Bildung des Monocarbens erfolgt sehr schnell; die Folgereaktion zum Dicarbenliganden bedarf einer längeren Reaktionszeit. Aus Lösungsmitteln, die die Carbene nur wenig lösen, lassen sich die Monoadditionsverbindungen abfangen. Die zahlreichen Methylsignale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von II deuten darauf hin, dass sämtliche Aminogruppen von Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> nucleophil aktiv werden. Da der Angriff sowohl intra- als auch intermolekular erfolgen kann, sind zahlreiche Reaktionsprodukte unterschiedlichen Assoziationsgrades denkbar. Bei der Umsetzung im Molverhältnis 2 : 1 wird ausschliesslich III gebildet. Der Vorrang der Bildung des Dicarbenliganden zugunsten höherer Assoziate ist sehr sicherlich in einer gewissen Vorordnung des Systems zu suchen, die die Reaktionspartner bereits in sterisch günstiger Position fixiert hält.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich bei der Umsetzung von Fe(CO)<sub>5</sub> mit Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> die Geschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen qualitativ in der Reihenfolge: Monocarben > Dicarben > Oligomerisierung abschätzen.

#### Reaktion von Eisenpentacarbonyl mit [Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>

Im Gegensatz zu Zinn(IV)amiden, die der Oktettregel genügen und abgesehen von der Akzeptorwirkung leerer *d* Orbitale elektronisch abgesättigt sind, verfügt monomeres Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> seinerseits über ein freies Elektronenpaar und somit über ein zweites basisches Zentrum. Stannylene benötigen auf Grund des nominell vorhandenen Elektronensextetts zur Stabilisierung ein weiteres Elektronenpaar, das beispielsweise von Äthern oder Aminen geliefert werden kann; die Dimerisierung von Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ist ein weiterer Weg, um zu einem Oktett zu gelangen.

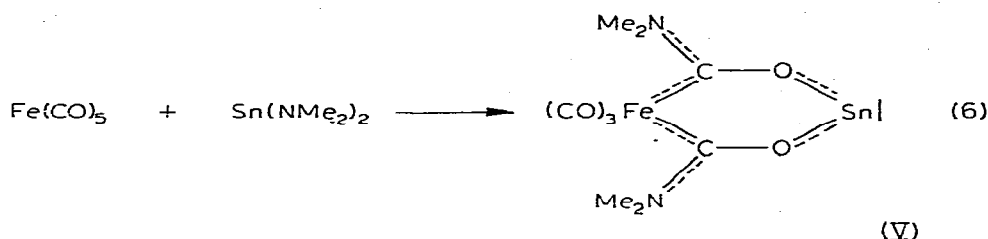
Das freie Elektronenpaar, verbunden mit leeren *d* Orbitalen, ermöglicht die Ausbildung eines  $\sigma$ -Donor— $\pi$ -Akzeptor-Bindungsverhältnisses, was Zinn(II) Verbindungen den Charakter von "weichen" Basen verleiht. Stabile Komplexe mit Übergangsmetallen niederer Oxidationstufen bestätigen diese Eigenschaft. Die Basizität von monomeren Sn(NMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> lässt sich demnach in "harte" und "weiche" Stellen gliedern:



Es bot sich an, dass bei der Umsetzung mit Eisenpentacarbonyl weiche und harte Base miteinander konkurrieren, was einerseits zur CO Substitution und andererseits zur Bildung eines carbenoiden Liganden Anlass gibt.

Eisenpentacarbonyl reagiert mit dimerem Bisdimethylaminozinn bei 0°C sehr schnell und ohne Entwicklung von Kohlenmonoxid ab. Aus Pentanlösung fällt

ein dunkelrotes, gut kristallines Produkt an, dessen Struktur auf Grund spektroskopischer und analytischer Daten ebenfalls als Ergebnis einer Addition beider Sn—N-Einheiten an benachbarte CO-Gruppen des Carbonyls anzusehen ist:



Die Bestimmung des Molgewichtes in Benzol hat überraschenderweise die monomere Eigenschaft des Moleküls bestätigt, obwohl das Zinn nach obiger Formulierung lediglich über ein Elektronensextett verfügt. Gewöhnlich sind Alkoxy-stannylene dimer oder zu Oligomeren zusammengeschlossen. Das aussergewöhnliche Verhalten von V ist vermutlich auf den grossen Raumbedarf des metallorganischen Restes zurückzuführen, der eine Dimerisierung zweier Formeleinheiten verhindert. Ob dieser Komplex noch über eine zusätzliche basische Stannylenefunktion verfügt, wird noch geprüft.

Die gegenüber der Substitution offensichtlich bevorzugte Basenreaktion verläuft ähnlich wie Ionenreaktionen sehr schnell. Die Substitutionsreaktion bedarf erst eines angeregten  $\text{Fe}(\text{CO})_5^*$  Moleküls, das unter CO Verlust ein äusserst reaktives  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  Fragment liefert, was mit dem Liganden abreagiert. Da solche Prozesse relativ langsame Teilschritte enthalten, läuft die Basenreaktion der Substitution den Rang ab.

Der in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Komplex ist sehr luftempfindlich und nur unter Inertgas handhabbar.

### $^1\text{H}$ -Kernresonanzuntersuchungen

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aller dargestellten Komplexverbindungen zeigen, dass sämtliche Zinn—Stickstoff-Bindungen an Carbonylgruppen addiert werden. Die Signale der Aminomethylprotonen weisen keine Spin—Spin Kopplung mehr auf, die einer  $^1\text{H—C—N—}^{117,119}\text{Sn}$  Anordnung entspricht. Die Aufspaltung in zwei Signale, die *cis*- und *trans*-ständigen Methylgruppen zugeordnet werden können, ist für Carbene und carbenoide Liganden typisch.

Die Dicarbenkomplexe von Zinn(IV) Verbindungen besitzen eine besonders niedrige freie Aktivierungsenergie der Rotation um die C(Carben)—N Achse. Bereits bei Raumtemperatur ist eine Signalverbreiterung festzustellen, die kurz oberhalb der Messtemperatur des NMR-Geräts zur Koaleszenz führt. Die daraus errechnete Aktivierungsenergie  $\Delta G_c^\ddagger$  liegt zwischen der vergleichbarer Carbamoyl- [11] und Monocarbenkomplexe [12]:

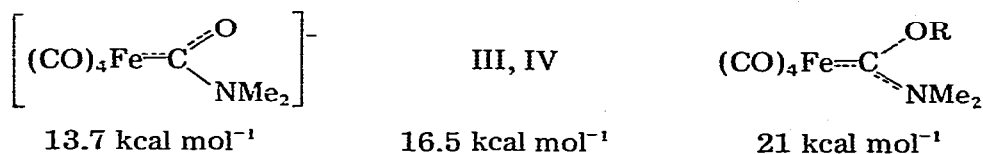


TABELLE 1

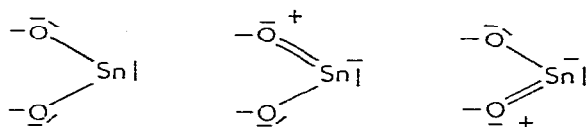
<sup>1</sup>H-NMR DATEN DER KOMPLEXE I, III, IV und V

τ-Werte gegen int. TMS; rel. Intensitäten in Klammern.

Verbindung	C—NMe <sub>2</sub>		SnMe	Lösungsmittel
	cis	trans		
I	7.70(1)	7.13(1)	9.63(3)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
III	7.41(1)	7.07(1)	—	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
IV	7.63(1)	7.20(1)	9.39(1)	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>
V	7.55(1)	7.09(1)	—	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>

Die Aktivierungsenergie ist ein Mass für die Beteiligung des Stickstoffs an der elektronischen Absättigung des Carben- oder Carbamoylkohlenstoffs. Möglicherweise begünstigt die Fixierung der beiden CO-Bindungen über eine Zinn-Brücke eine verstärkte  $p_{\pi}-p_{\pi}$  Wechselwirkung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff, so dass der Beitrag der Dimethylaminogruppe absinkt. Die zwischen Carbamoyl- und Carbenkomplexen liegende Werte sind ein Hinweis dafür, dass Sauerstoff und Stickstoff in der vorliegenden Atomanordnung mit annähernd gleichem Gewicht an der Stabilisierung beteiligt sind.

Trotz der strukturellen Ähnlichkeit von V mit III und IV ist hier die Rotationsbarriere um die C(Carben)—N Achse wieder erhöht, denn man beobachtet bei der Messtemperatur noch keinerlei Verbreiterung der Signale. Dies weist auf einen verstärkten Elektronenabzug durch die Sn<sup>II</sup>—O Bindung hin, wobei möglicherweise folgende Grenzstrukturen am Grundzustand des Moleküls beteiligt sind:



Die zur Erlangung des Elektronenoktetts erforderliche Dimerisierung ist offenbar aus sterischen Gründen nicht möglich und das System weicht zu erzwungenen  $d-p$  oder  $p_{\pi}-p_{\pi}$  Rückbindungen aus.

Damit wird das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wieder verstärkt zur Absättigung des Carbenkohlenstoffs herangezogen und man beobachtet auch bei Raumtemperatur für die Methylprotonen der Dimethylaminogruppen zwei scharfe Signale. Wir hoffen mit Hilfe der Sn-Mössbauerspektroskopie mehr Aufschluss darüber zu erhalten.

Die chemische Verschiebung der Dimethylaminoprotonen in äquivalenter Position stimmt nahezu überein, da sich unterschiedliche Substitution am Zinn auf Grund der räumlichen Entfernung kaum bemerkbar macht. Die Zuordnung zu *cis*- und *trans*-ständigen Protonen stützt sich auf Literaturangaben [12].

## IR-spektroskopische Untersuchungen

Im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich sämtlicher Komplexverbindungen finden sich ausschliesslich Banden terminaler Carbonylgruppen. Das Bandenmuster von I und II ent-

TABELLE 2

VERGLEICH EINIGER IR DATEN VON I–V UND  $[(\text{CO})_4\text{FeCONMe}_2]^-$  (VI) in  $\text{cm}^{-1}$ 

Zuordnung	I	II	VI	III	IV	V
$\nu(\text{CO})^a$	2015s 1890(br)	2045s 1980(sh) 1965s 1953s	2000s 1890(sh) 1870(br)	2035s 2005s 1936m	2020s 1996s 1941s	2000s 1960(sh) 1930s
$\nu(\text{C—N})$	1484m	1494m		1503m	1498m	1496m
$\nu(\text{C—O—})$	1243m	1240s	1518m	1240s	1241s	1220m 1237m
$\nu(\text{Sn—O})$	540m 598m	528m 610m		593m 610m	570m 615m	598m 615m
$\delta(\text{Fe}(\text{CO}))$	625m 661m	630m 653m	632m 660m	644m 677m	636m 670m	642m 650m 681m

<sup>a</sup> s, stark, m, mittel, (sh), Schulter, (br), breit. In Nujol; im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

spricht dem einer  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  Gruppierung, während das von III, IV und V mit einer *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_3$  Ligandenanordnung vereinbar ist. Das Restspektrum wird hauptsächlich von den Gerüstschwingungen der carbenoiden Liganden bestimmt. Allen Komplexen gemeinsam ist eine Bande mittlerer Intensität um  $1500\text{ cm}^{-1}$ , die wir der C(Carben)—N Schwingung zuordnen. Die  $\nu(\text{Sn—O})$ Banden, die nach Literaturangaben bei Methoxystannanen [13] zwischen  $540$  und  $625\text{ cm}^{-1}$  schwanken, sind schwer zu identifizieren, da sie in den Bereich der relativ intensiven  $\delta(\text{CO})$  Schwingungen fallen; sie sind in Tabelle 2 gemeinsam aufgeführt.

Aus der Vielzahl der Gerüstschwingungen der carbenoiden Liganden lässt sich eine Bande um  $1240\text{ cm}^{-1}$  der C—O-Valenzschwingung des C—O—Sn Systems zuordnen. Die wichtigsten Banden sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus sterischen Gründen müssen die Carbonylgruppen der Dicarbenkomplexe III, IV und V in *cis*-Position fixiert sein. Für  $\text{Fe}^0$  mit  $dsp^3$  Hybridisierung resultiert bei äquatorialer Ligandenanordnung eine lokale  $C_{2v}$  Symmetrie, die drei IR aktive  $\nu(\text{CO})$  Valenzschwingungen ( $2A_1, B_2$ ) erwarten lässt. Eine axial-äquatoriale Anordnung der Carbenliganden führt zur Punktgruppe  $C_s$  und gibt ebenfalls Anlass zu drei CO Schwingungen ( $2A', A''$ ).

Die Lösungsmittelspektren von IV und V weisen erwartungsgemäss drei scharfe CO Banden auf, die mit der vorgeschlagenen Struktur im Einklang stehen. Im Spektrum von III finden sich jedoch vier Valenzschwingungen, wobei sich die vierte durch Aufspaltung der langwelligsten Bande ergibt. Diese zusätzliche Bande ist entweder einer Kopplung beider  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  Systeme, oder einer geringfügigen Symmetrieabweichung des Molekülgerüsts zuzuschreiben. Im Idealfall sollte III der Punktgruppe  $D_{2d}$  angehören. Weitere Aussagen sind jedoch nur möglich, wenn eine grössere Anzahl von Modellverbindungen zur Verfügung steht mit den Methoden der IR- und Raman-Spektroskopie untersucht werden.

### Präparative Vorschrift

Sämtliche Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Die IR Spektren wurden an einem Perkin—Elmer 457 Gerät aufgenommen.



Zur Aufzeichnung der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden die Geräte Varian T60, XL100 und HA100 verwendet. Die analytischen Arbeiten wurden teils in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie in Marburg, teils von der Firma A. Bernhardt, Elbach durchgeführt.

(a)  $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{NMe}_2)\text{OSnMe}_3$  (I)

1.25 g (6.00 mMol)  $\text{SnMe}_3\text{NMe}_2$  werden in ca. 40 ml Pentan vorgelegt und unter magnetischem Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  langsam mit 1.18 g (6.00 mMol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  versetzt. Es fällt sofort ein fast farbloser kristalliner Niederschlag aus, der nach 30 min Stehen über eine G3 Fritte abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet wird. Ausbeute 2.1 g (87% d. Th.). (Gef.: C, 29.50; H, 4.01; Fe, 13.39; N, 3.52; Sn, 28.60.  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{FeNO}_5\text{Sn}$  ber.: C, 29.75; H, 3.74; Fe, 13.83; N, 3.47; Sn, 29.40%.)

(b)  $(\text{CO})_4\text{FeC}(\text{NMe}_2)\text{OSn}(\text{NMe}_2)_3$  (II)

2.55 g (8.75 mMol)  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$  werden unter gleichen Bedingungen wie I mit 1.70 g (8.75 mMol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  umgesetzt und isoliert. Ausbeute 4.10 g (96% d. Th.). (Gef.: C, 31.50; H, 5.04; Fe 11.90; N, 11.83; Sn, 23.96.  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{FeN}_4\text{O}_5\text{Sn}$  ber.: C, 31.81; H, 4.93; Fe, 11.38; N, 11.41; Sn, 24.18%.)

(c)  $[(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2]_2\text{Sn}$  (III)

2.00 g (6.80 mMol)  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$  werden in 50 ml absolutem Benzol vorgelegt und unter Eiskühlung mit 2.70 g (13.80 mMol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  versetzt. Die Lösung nimmt sofort eine gelbbraune Färbung an, die sich im Laufe der Zeit noch etwas vertieft. Nach ca. 90 min Rühren bei Raumtemperatur wird die klare rotbraune Lösung im Hochvakuum bis zur Bildung eines zähflüssigen Ols eingeeengt. Anschliessend wird 50 ml Pentan zugegeben und die entstandene Suspension bis zur vollständigen Kristallisation bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Filtrieren über ein G3 Fritte und Trocknen im Hochvakuum ergeben 4.20 g (90% d. Th.) einer orangegelben Verbindung, die sich an Luft nur langsam zersetzt. (Gef.: C, 31.53; H, 3.68; Fe, 15.00; N, 8.08; Sn, 17.41.  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Fe}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Sn}$  ber.: C, 31.48; H, 3.52; Fe, 16.26; N, 8.16; Sn, 17.18%.) Molgewicht (kryoskopisch in Benzol) gef.: 640; ber.: 686.80.

(d)  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{SnMe}_2$  (IV)

2.00 g (8.50 mMol)  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$  werden nach der präparativen Vorschrift für III mit 1.67 g (8.50 mMol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  umgesetzt. Es empfiehlt sich, das Lösungsmittel Benzol vollständig abzuziehen und den trockenen Rückstand mit wenig Pentan zu rühren, da das Produkt in Pentan merklich löslich ist. Nach Filtrieren und Trocknen im Hochvakuum erhält man ein hellgelbes Produkt. Ausbeute 1.63 g (52% d. Th.). (Gef.: C, 29.62; H, 4.12; Fe, 12.73; N, 6.57; Sn, 27.61.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5\text{FeSn}$  ber.: C, 30.52; H, 4.19; Fe, 12.90; N, 6.47; Sn, 27.42%.)

(e)  $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$  (V)

Zu einer Lösung von 1.00 g (4.85 mMol) frisch sublimiertem  $\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2$  in 50 ml Pentan gibt unter magnetischem Rühren und Eiskühlen 1.00 g (5.00 mMol)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  hinzu. Es fällt sofort ein rotes Öl aus, das durch kurzfristiges Eintauchen in flüssige Luft zur Kristallisation gebracht werden kann. Nach zwölfstündigem

Stehen im Kältebad bei  $-20^{\circ}\text{C}$  wird die rote, gut kristallisierte Additionsverbindung auf einer G3 Fritte gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 1.75 g (90% d. Th.) einer in organischen Lösungsmitteln gut löslichen Verbindung. (Gef.: C, 26.70; H, 3.07; Fe, 13.00; N, 6.87; Sn, 29.79.  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{FeN}_2\text{O}_5\text{Sn}$  ber.: C, 26.84; H, 3.00; Fe, 13.87; N, 6.96; Sn, 29.47%.) Molgewicht (kryoskopisch in Benzol) gef.: 385; ber.: 402.74.

## Literatur

- 1 G. Chandra, A.D. Jenkins, M.F. Lappert und R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 2550.
- 2 W. Petz und G. Schmid, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 997.
- 3 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 369.
- 4 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, 90 (1975) 223.
- 5 C.H. Yoder und J. Mack, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 278.
- 6 P. Foley und M. Zeidin, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2264.
- 7 A.B. Cornwell und P.G. Harrison, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 2017.
- 8 A.B. Cornwell, P.G. Harrison und J. Richards, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 47.
- 9 E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, 24 (1970) 407.
- 10 M. Zeidin und R. Gsell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37 (1975) 1133.
- 11 J. Schmetzer, J. Daub und P. Fischer, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 489.
- 12 E.O. Fischer, H.J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 162.
- 13 J. Lorberth und M.-R. Kula, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 3444.