

## BEITRÄGE ZUR CHEMIE DES BORS

### LX\* ZUR REAKTION VON BORHALOGENIDEN MIT TRIMETHYLSTANNYLDIPHENYLPHOSPHIN-METALL-PENTACARBONYLEN: METHYLHALOGENSTANNYLDIPHENYLPHOSPHIN-METALL-PENTACARBONYLE

H. NÖTH und S. N. SZE

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, München (Deutschland)*

(Eingegangen den 26. April 1972)

#### SUMMARY

The stannylphosphine-metal pentacarbonyls  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) methylate  $\text{BCl}_3$  and yield the monochloro compounds  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$ . However, up to two of the methyl groups are replaced during the reaction with  $\text{BBr}_3$  in benzene solution, the products being  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$  and  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$ .

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Stannylphosphin-metall-pentacarbonyle  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) methylieren  $\text{BCl}_3$  und liefern die Monochlor-Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$ .  $\text{BBr}_3$  vermag hingegen in benzolischer Lösung bis zu zwei Methylgruppen zu verdrängen; dabei bilden sich  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$  und  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$ .

---

#### EINLEITUNG

Bor-Verbindungen  $\text{BX}_3$  fungieren nicht nur als Lewis-Säuren, sondern auch als Lewis-Basen, wenn X über ein freies Elektronenpaar verfügt, das nicht oder nur in schwacher Wechselwirkung mit dem  $p_z$ -Orbital des Boratoms steht. Typische Beispiele für Übergangsmetall-Komplexe mit bororganischen Lewis-Basen sind etwa  $\text{B}(\text{NMe}_2)_3 \cdot \text{W}(\text{CO})_3^1$ ,  $\text{B}(\text{SMe}_2)_3 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3^2$ ,  $\text{BrB}(\text{NMe}_2)_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3^3$  oder  $\text{ROB}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_3^4$ . Der Weg zu diesen Verbindungen führt über Ligandenverdrängung entweder durch direkte Einwirkung der Bor-Verbindung auf ein Metallcarbonyl oder auf ein substituiertes Metallcarbonyl  $\text{L}_n\text{M}(\text{CO})_m$ .

In jüngster Zeit hat Vahrenkamp<sup>5</sup> zahlreiche neue organometallsubstituierte Übergangsmetallcarbonyle zugänglich gemacht durch Spaltung etwa einer Sn-S-

---

\* Für LIX. Mitteilung siehe Ref. 15.

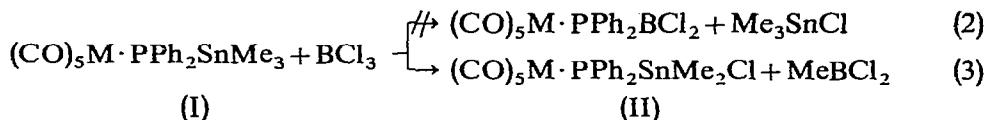
Bindung eines koordinierten Mercaptostannans mittels eines geeigneten Hauptgruppen- oder Organometall-halogenides. Wir versuchten, diesen Reaktionstyp auf die Synthese von Borylphosphin-Metallkomplexen zu übertragen.

#### DARSTELLUNG VON METHYLHALOGENSTANNYLDIPHENYLPHOSPHIN-METALL-PENTACARBONYLEN

Borhalogenide reagieren mit Tetramethylstannan<sup>6</sup> unter Methyl-Halogen-Austausch. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch ungeklärt, obschon angenommen wird, dass ein Synchronprozess vorliegt. Ein komplexgebundenes Stannyldiphosphin enthält ein P-Atom, dessen freies Elektronenpaar durch die Komplexbildung vor dem Angriff einer Lewis-Säure, etwa einem Borhalogenid, abgeschirmt ist. Eine Reaktion nach (1) wird man nur erwarten, wenn das Stannyldiphosphin am Metallatom locker gebunden ist. Ausserdem sollten die Produkte dieser Reaktion

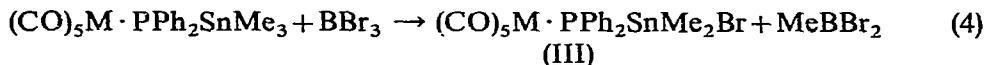


wenig stabil sein und folglich weiterreagieren. Denkbar ist jedoch, dass sich ein Borhalogenid entweder nach (2) oder (3) mit der Komplex-Verbindung umsetzt, wobei im ersten Falle das Halogenid nucleophil am P-Atom angreift und es im anderen Falle im Sinne der genannten Austauschreaktion zur Halogenierung am Zinnatom kommt.



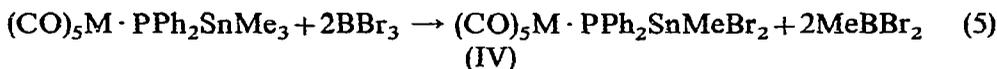
Bortrichlorid reagiert im Sinne der Reaktion (3). Auch bei  $\text{BCl}_3$ -Überschuss wird bei Raumtemperatur nur eine Methylgruppe auf das Borhalogenid und dementsprechend ein Chloratom auf das komplexgebundene Stannyldiphosphin übertragen\*. Dies entspricht der Beobachtung, dass bei der Einwirkung von  $\text{BCl}_3$  auf  $\text{SnMe}_4$  nur zwei der vier Methylgruppen alkylieren<sup>6</sup>. Die Komplex-Verbindungen (I)\*\* enthalten eine Trimethylzinn-Gruppe und die Produkte (II) den Dimethylzinnrest, der gegenüber  $\text{BCl}_3$  unter Normalbedingungen inert ist.

Die im Vergleich zu  $\text{BCl}_3$  stärkere Lewis-Säure  $\text{BBr}_3$  erlaubt es, die Umsetzungen mit (I) über die Stufe der Monohalodimethylstannyldiphosphinverbindungen (III) hinaus gemäss (5) zu den Dibrommethylstannyldiphosphin-metall-pentacarbonylen (IV) zu führen. Die Darstellung eines Tribromstannyldiphosphin-Komplexes nach dieser Methode gelang bislang nicht.



\*  $\text{BCl}_3$  reagierte mit  $(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$  in Pentan in 5 Stdn. nicht, wohl aber in Gegenwart von Benzol oder in diesem als Lösungsmittel.

\*\* Die Darstellung der in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindungen (I) erfolgte im Fall von  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$  und  $\text{W}$  durch die indirekte photochemische Methode<sup>7,8</sup> aus den Hexacarbonylen in Tetrahydrofuran. Im Falle von  $\text{M} = \text{Mo}$ , führte die Verdrängung von Piperidin aus  $(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{NHC}_5\text{H}_{10}$ <sup>9</sup> mit  $\text{PPh}_2\text{SnMe}_3$  zu besseren Ausbeuten.



Diese Ergebnisse entsprechen den Reaktionen von Borhalogeniden mit Tetramethylzinn. Wie oben erwähnt überträgt  $\text{SnMe}_4$  nur zwei seiner vier Methylgruppen auf  $\text{BCl}_3$ , während  $\text{BBr}_3$  drei Methylgruppen,  $\text{BJ}_3$  sogar alle vier vom Zinnatom ablösen kann\*. Dies entspricht hier den Koordinationsverbindungen (II), (III) und (IV).

Die Borhalogenide  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BBr}$ ,  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{BCl}$  und  $\text{Me}_2\text{BBr}$  setzten sich mit (I) nicht um. Aber auch mit  $\text{Me}_2\text{BSMe}$  unterblieb eine Reaktion, obschon sich nach George und Lappert<sup>10</sup> der freie Ligand Trimethylstannyldiphenylphosphin mit Diphenylbutylmercaptoboran zu  $\text{Me}_3\text{Sn-SBu}$  und  $\text{Ph}_2\text{B-PPh}_2$  umsetzt. Dies bedeutet, dass auch für diesen Substituentenaustausch das freie Elektronenpaar am Phosphoratom des Stannylphosphins für die Reaktion zur Verfügung stehen muss und der Schwefel der RS-Gruppe das Sn-Atom nicht nucleophil unter Lösen der Sn-P-Bindung angreifen kann.

#### SPÉKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

Der Ersatz der Methylgruppen von (I) gegen Halogen müsste auf Grund des

TABELLE 1

#### CO-VALENZSCHWINGUNGEN DER METHYLSTANNYLDIPHENYLPHOSPHIN-METALL-PENTACARBONYLE $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_{3-n}\text{Hal}_n$

Verbindung	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})^a$			
	$A_1^a$	B	E	$A_1^b$
$(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$	2060 st	1979 m	1935 sst	1945 st 2053 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$	2063 st	1985 m	1942 sst	1953 st 2057 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$	2066 st	1988 ms	1940 sst	1954 st 2054 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$	2064 st	1985 m	1953 sst, 1940 st	1959 st 2058 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$	2070 st	1985 m	1943 sst, 1938 sst	1947 st 2062 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$	2072 st	1991 m	1950 sst	1956 st 2065 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$	2072 st	1992 m	1950 sst	1956 st 2066 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$	2075 st	1996 m	1958 st, 1948 st	1963 sst 2067 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$	2070 st	1977 m	1934 sst	1943 st 2061 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$	2071 st	1984 m	1942 sst, 1932 sst, sh	1951 sst 2064 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$	2071 st	1983 m	1940 sst	1951 st 2064 (sh) s
$(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$	2074 st	1987 ms	1950 st, sh, 1940	1956 sst 2065 (sh) s

<sup>a</sup> Intensität: sst, sehr stark; st, stark; m, mittel; s, schwach; (sh), Schulter.

\* Die Umsetzung von (I) ( $\text{M}=\text{Cr}$ ) mit  $\text{BJ}_3$  ergab ein gelbes Pentacarbonylderivat (Schmp.  $72.5^\circ$ ;  $\delta(^{31}\text{P}) - 89.9$  ppm,  $\nu(\text{CO})$  2067, 1994, 1957, 1953, 1963, 2061 (sh)  $\text{cm}^{-1}$ , dessen Analyse bezüglich des Jodgehalts, nicht jedoch bezüglich des CH-Gehalts, der Verbindung  $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{PPh}_2\text{SnJ}_3$  (Ber.: C, 23.29; H, 1.15; J, 43.44; Gef.: C, 34.37; H, 1.76; J, 43.68) entsprach. Da das gefundene CH-Verhältnis (1.63/1) dem berechneten (1.70/1) sehr nahe kommt, könnte bei der Einwage zur CH-Analyse Hydrolyse stattgefunden haben. Mit grosser Wahrscheinlichkeit entstand bei dieser Reaktion die Trijod-Verbindung.

induktiven Effekts die Akzeptoreigenschaften des Phosphors verstärken. Die IR- und Protonenresonanzspektren verdeutlichen diesen Einfluss, wie man den Daten der Tabelle 1 entnehmen kann.

Der  $M(\text{CO})_5$ -Gruppe in den Verbindungen  $(\text{CO})_5M \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_{3-n}\text{Hal}_n$  kommt die Symmetrie der Punktgruppe  $C_{4v}$  zu. Für diese erwartet man 3 IR-aktive CO-Valenzschwingungen. Die Symmetrie der Moleküle ist aber geringer ( $C_s$  oder  $C_1$ ), daher sollte man 5 CO-Valenzschwingungen beobachten. Die in Pentanlösung aufgenommenen IR-Spektren zeigen in einigen Fällen diese erwartete Aufspaltung der CO-Schwingungen der Rasse  $E(C_{4v})$ . Die in Tabelle 1 vorgenommene Zuordnung folgt der für die Punktgruppe  $C_{4v}$  üblichen. Die  $A_1^s$ -Schwingung zeigt Isotopenaufspaltung.

Der durch die Halogensubstitution hervorgerufene Effekt sollte sich am stärksten in der zum Phosphinliganden *trans*-ständigen CO-Gruppe äussern. Die Tabellenwerte lehren, dass der Ligandeneinfluss am stärksten in den  $A_1^b$ - und den E-Schwingungen zum Ausdruck kommt. Bezieht man auf die Trimethylstannyl-Verbindungen (I), so steigt die Akzeptorstärke des Zentralatoms etwa mit der Zahl der Halogenatome am Zinnatom, und der Effekt des Bromids übertrifft meist den des Chlorids. In der Reihe der Molybdänverbindungen sind die CO-Banden des Monochlorids und Monobromids praktisch identisch. Der Einfluss des Halogens auf die Basizität des Phosphors in (I) ist, wie die kleinen CO-Frequenzverschiebungen lehren, gering. Er ist verständlich, denn die CO-Gruppen sind immerhin 4 Bindungen vom Halogen entfernt. Allerdings entspricht der beobachtete Trend nicht dem Gang der Lewis-Acidität der Zinnhalogenide, wonach die Chloride die stärkeren Lewis-Säuren als die Bromide sind<sup>11</sup>.

#### KERNRESONANZSPEKTREN

Die Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -KMR-spektroskopischen Untersuchungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Durch die Koordination des freien Liganden an die Metallatome Cr, Mo und W erfährt das P-Atom einen Abschirmungsverlust, der in der Reihe Cr, Mo, W abnimmt. Dieser Gang der Koordinationsverschiebung wurde bei zahlreichen Phosphinkomplexen beobachtet<sup>12</sup>; ein in dieser Reihenfolge zunehmender Anisotropie-Effekt ist dafür verantwortlich. Die Halogensubstitution am Zinn beeinflusst die Lage des  $^{31}\text{P}$ -Signals beträchtlich. Dabei übertrifft das Bromid die Wirkung des Chlorids und der Abschirmungsverlust steigt mit der Zahl der substituierten Methylgruppen. Ein induktiver Effekt der Halogenatome übt sicherlich nicht einen derart drastischen Einfluss aus, zumal dieser die CO-Frequenzen nur geringfügig beeinflusst. Daher dürften auch hierfür Anisotropie-Effekte verantwortlich sein. Da freie Halogenmethylstannyldiphenylphosphine unseres Wissens noch unbekannt sind, können einerseits keine Koordinationsverschiebungen angegeben, andererseits aber auch keine Vergleiche mit dem Effekt der Halogensubstitution in den unkoordinierten Liganden angestellt werden.

Während das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal der Methylprotonen des Trimethylstannyldiphenylphosphins bei der Koordination an eine  $(\text{CO})_5M$ -Gruppe nur geringfügig zu niedrigerem Feld verschoben wird, obwohl das P-Atom seine Koordinationszahl ändert und positiviert wird, üben die Halogenatome in (II), (III) und (IV) einen un-

TABELLE 2

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN UND KOPPLUNGSKONSTANTEN DER METHYLSTANNYLDIPHENYLPHOSPHIN-METALL-PENTACARBONYLE  $(CO)_5M \cdot PPh_2SnMe_{3-n}Hal_n$ , GEMESSEN IN BENZOLLÖSUNGEN

Verbindung	$\delta(^{31}P)^a$ (ppm)	$\tau(CH_3)^b$	$^3J(PSnCH)$ (Hz)	$^2J(^{119}SnCH)$ (Hz)	$^2J(^{117}SnCH)$ (Hz)
$PPh_2 + SnMe_3$	+ 56.2	9.88	2.05	53.0	49.8
$(CO)_5Cr \cdot PPh_2SnMe_3$	+ 11.3	9.79	3.4		
$(CO)_5Cr \cdot PPh_2SnMe_2Cl$	- 8.3	9.5	2.1	54.2	52.2
$(CO)_5Cr \cdot PPh_2SnMe_2Br$	- 7.2	9.4	2.3	52.7	50.6
$(CO)_5Cr \cdot PPh_2SnMeBr_2$	- 40.7	9.1	0.8	56.0	53.6
$(CO)_5Mo \cdot PPh_2SnMe_3$	+ 30.0	9.80	3.6	51.6	49.0
$(CO)_5Mo \cdot PPh_2SnMe_2Cl$	+ 12.9	9.50	2.40	53.6	50.9
$(CO)_5Mo \cdot PPh_2SnMe_2Br$	+ 14.7	9.42	2.45	52.7	50.4
$(CO)_5Mo \cdot PPh_2SnMeBr_2$	- 17.6	9.14	0.9	53.5	51.2
$(CO)_5W \cdot PPh_2SnMe_3$	+ 51.3	9.80	3.4	51.4	49.2
$(CO)_5W \cdot PPh_2SnMe_2Cl$	+ 34.9	9.50	2.3	54.0	51.7
$(CO)_5W \cdot PPh_2SnMe_2Br$	+ 35.5	9.40	2.5	55.2	52.6
$(CO)_5W \cdot PPh_2SnMeBr_2$	+ 7.3	9.2	0.75	54.0	51.7

<sup>a</sup> Standard 85%  $H_3PO_4$ . <sup>b</sup> Standard int. TMS.

gleich stärkeren Effekt aus; der Halogeneinfluss entspricht im wesentlichen dem bei den Methylhalogenstannanen beobachteten<sup>13,14</sup>. Gleiches gilt für die Veränderungen der Kopplungskonstanten  $^2J(^{119}SnCH_3)$  und  $^2J(^{117}SnCH_3)$ .

Aufschlussreich sind die Kopplungskonstanten  $^3J(PSnCH)$ . Mit steigender Halogensubstitution am Zinnatom werden sie kleiner. Die Einführung von Chlor an Stelle von Methyl beeinflusst diese Kopplung stärker als die Substitution durch Brom. Nimmt man an, dass der Fermi-Kontakt-Term und damit im wesentlichen der Beitrag des *s*-Orbitals zur Bindung den Wert der Kopplungskonstante determiniert und sich das Vorzeichen der Kopplungskonstante nicht ändert, dann sinkt mit steigender Zahl von Halogenatomen am Sn-Atom der *s*-Anteil in der Sn-P-Bindung entsprechend einer Verkleinerung des C-Sn-P-Bindungswinkels. Die Zunahme des Raumbedarfs sowie der interelektronischen Abstossung beim Ersatz von Methyl durch Chlor und Brom bietet hierfür eine einleuchtende Erklärung. Die Zunahme von  $^3J(PSnCH)$  bei der Koordination des Liganden  $Ph_2PSnMe_3$  entspricht dem grösseren *s*-Anteil in der Sn-P-Bindung des koordinierten Liganden.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden unter sauerstofffreiem, trockenem Stickstoff durchgeführt. Diphenylphosphin erhielten wir durch Reduktion von  $Ph_2PCl$  mit  $LiAlH_4$ . Es wurde mit  $Me_3SnNMe_2$  zu  $Me_3SnPPh_2$  umgesetzt<sup>10</sup>. Alle übrigen Ausgangsverbindungen waren Handelspräparate. Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts ausgeführt, Halogen durch registrierende Potentiometrie bestimmt. IR-Spektren registrierte ein Perkin-Elmer-

TABELLE 3

## ZUSAMMENFASSUNG DER VERSUCHSERGEBNISSE. ANALYTISCH CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN

Verbindung	Summenformel		Mol.-Gewicht <sup>a</sup>					Schmp. (°C)	Farbe	Ausbeute % (b)
	Ber.	Gef.	C	H	Hal	Analys. Gef. (ber.) (%)				
(CO) <sub>5</sub> Cr · PPh <sub>2</sub> SnMe <sub>3</sub>	541.0		43.20 (44.40)	3.55 (3.54)			108	Gelborange	49.1 <sup>b</sup> (1.59)	
(CO) <sub>5</sub> Cr · PPh <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> Cl	561.5	529	41.15 (40.44)	2.90 (2.88)	6.34 (6.31)		87 (Zers.)	Zitronengelb	68 (0.10)	
(CO) <sub>5</sub> Cr · PPh <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> Br	605.9	590	36.58 (37.66)	2.51 (2.66)	13.00 (13.19)		103	Gelb	70 (0.24)	
(CO) <sub>5</sub> Cr · PPh <sub>2</sub> SnMeBr <sub>2</sub>	670.8	700	32.18 (32.21)	2.00 (1.95)	24.5 (23.82)		122	Gelborange	63 (0.21)	
(CO) <sub>5</sub> Mo · PPh <sub>2</sub> SnMe <sub>3</sub>	585.0	580	40.53 (41.06)	3.30 (3.28)			98	Hellgelb	84.6 <sup>c</sup> (2.48)	
(CO) <sub>5</sub> Mo · PPh <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> Cl	605.4	584	37.24 (37.69)	2.83 (2.66)	5.91 (5.86)		94	Orange	39.6 (0.15)	
(CO) <sub>5</sub> Mo · PPh <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> Br	649.9	640	34.96 (35.12)	2.48 (2.48)	12.55 (12.29)		105	Rotgelb	72 (0.19)	
(CO) <sub>5</sub> Mo · PPh <sub>2</sub> SnMeBr <sub>2</sub>	714.7	717	29.87 (30.26)	1.90 (1.83)	22.41 (22.37)		102 (Zers.)	Orangegelb	52 (0.17)	
(CO) <sub>5</sub> W · PPh <sub>2</sub> SnMe <sub>3</sub>	672.9	660	35.39 (35.67)	2.88 (2.84)			115	Hellgelb	53.4 <sup>b</sup> (1.62)	
(CO) <sub>5</sub> W · PPh <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> Cl	693.3	690	32.44 (32.99)	2.17 (2.32)	5.16 (5.11)		107	Pastellgelb	65 (0.31)	
(CO) <sub>5</sub> W · PPh <sub>2</sub> SnMe <sub>2</sub> Br	737.8	744	30.56 (30.93)	2.30 (2.19)	11.20 (10.83)		118	Gelborange	60 (0.24)	
(CO) <sub>5</sub> W · PPh <sub>2</sub> SnMeBr <sub>2</sub>	802.6		27.54 (26.95)	1.70 (1.63)	19.77 (19.11)		124	Gelborange	42 (0.14)	

<sup>a</sup> Osmometrisch in Benzol. <sup>b</sup> Bezogen auf Ph<sub>2</sub>PSnMe<sub>3</sub>. <sup>c</sup> Bezogen auf Piperidin-molybdän-pentacarbonyl.

IR-Spektrograph 325, Protonenresonanzspektren ein Varian A 60-Gerät und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ein HA-100-Kernresonanzspektrometer mit  $^1\text{H}$ -Rauschentkopplung.

*Trimethylstannyldiphenylphosphin-metall-pentacarbonyl*

10 mMol  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$ ) wurden in 160 ml frisch über  $\text{LiAlH}_4$  destilliertem Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Wasser mit einem Quarz-Hochdruckbrenner, Typ Hanau Q 150 bis zur Abspaltung von 10 mMol CO bestrahlt. Die dafür erforderliche Zeit beträgt etwa 30 min. Zur Reaktionslösung fügte man 6 mMol  $\text{Ph}_2\text{PSnMe}_3$  und entfernte nach 1/2 h Rühren das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Metallhexacarbonyl bei  $40^\circ$  im Hochvakuum. Der Rückstand wurde in Pentan aufgenommen und nach dem Filtrieren das Filtrat bis zur eben beginnenden Kristallisation eingengt. Die bei  $-20^\circ$  abgeschiedenen Kristalle wurden mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet (siehe Tabelle 3).

*Trimethylstannyldiphenylphosphin-molybdän-pentacarbonyl*

1.61 g Piperidinmolybdänpentacarbonyl (5 mMol) und 20 ml Benzol versetzte man bei Raumtemperatur unter Rühren mit 5 mMol  $\text{Ph}_2\text{PSnMe}_3$ . Nach 4 Stdn. entfernte man alles Flüchtige im Hochvakuum, fügte zum Rückstand 20 ml Benzol und 15 mMol  $\text{Ph}_2\text{PSnMe}_3$  und verjagte nach weiteren 4 h Lösungsmittel und Piperidin bei  $10^{-3}$  mm Hg. Umkristallisieren des Rückstandes aus Pentan lieferte hellgelbes  $(\text{CO})_5\text{Mo} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$  (siehe Tabelle 3).

*Darstellung von  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$*

Etwa 0.5 mMol  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$  löste man in 5 ml Benzol und tropfte unter Rühren 4 ml einer 1.1 mMol  $\text{BCl}_3$ -Lösung in Pentan hinzu. Das Gemisch wurde dann 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile kristallisierte man die Verbindungen  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Cl}$  (vgl. Tabelle 3) aus Pentan bei  $-20^\circ$  um.

*Darstellung von  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_2\text{Br}$*

0.5 mMol  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$  wurden in 5 ml Benzol mit  $\text{BBr}_3$  im Molverhältnis 1/1 versetzt und das Gemisch 7 h gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend. Im Falle von  $\text{M} = \text{Mo}$  führte erst zweimaliges Umkristallisieren zu einem reinen Produkt (vgl. Tabelle 3).

*Darstellung von  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$*

0.5 mMol  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMe}_3$  brachte man in 5 ml Benzol mit 1.5 mMol  $\text{BBr}_3$  zur Reaktion. Nach 16 h wurde alles Flüchtige im Vakuum entfernt und der Rückstand von  $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{PPh}_2\text{SnMeBr}_2$  aus Pentan umgelöst. Im Falle von  $\text{M} = \text{W}$  erfolgte die Aufarbeitung erst nach 36 Stdn. (vgl. Tabelle 3).

DANK

Wir danken Herrn A. Tuerk und Frl. G. Bienlein für die Registrierung der NMR-Spektren, Frau G. Hanatschek für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn G. Schoenauer für die Ausführung der Elementaranalysen. Die Arbeit wurde durch

ein Stipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes an S. N. Sze ermöglicht. Hierfür danken wir, ebenso dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik AG für Unterstützung dieser Arbeit.

## LITERATUR

- 1 G. Schmid, H. Nöth und J. Deberitz, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 282.
  - 2 H. Nöth und U. Schuchardt, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 435.
  - 3 G. Schmid, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 528.
  - 4 G. E. Herberich und H. Müller, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1020.
  - 5 H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 167; W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 3563.
  - 6 H. Nöth und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 399, und die dort zit. Literatur.
  - 7 F.-J. Müller und W. Strohmeier, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3608.
  - 8 H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhmey und U. Niederreuther, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 993.
  - 9 D. J. Darensbourg und T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1679.
  - 10 T. A. George und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., A.*, (1969) 992.
  - 11 I. R. Beattie, *Quart. Rev.*, 17 (1963) 382.
  - 12 S. O. Grime, D. A. Wheatland und W. McFarlane, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 5573.
  - 13 M. L. Maddox, S. L. Stafford und H. D. Kaesz, *Advan. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 1.
  - 14 J. Lorberth und H. Vahrenkamp, *J. Organometal. Chem.*, 11 (1968) 281.
  - 15 J. Kronawitter und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2423.
- J. Organometal. Chem.*, 43 (1972)