

Journal of Organometallic Chemistry, 165 (1979) 199–207
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

NEUARTIGE DICARBENSTANNYLEN-KOMPLEXE UND STICKSTOFF—ZINN-YLID-KOMPLEXE DURCH VERWENDUNG VON $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ ALS KOMPLEXLIGAND

WOLFGANG PETZ

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge, 3550 Marburg/Lahn (B.R.D.)

(Eingegangen den 14. Juli 1978)

Summary

The reaction of $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ with photochemically generated $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ complexes yields the dimeric nitrogen—tin ylide complexes $[(\text{CO})_5\text{MSn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). With pentacarbonyliron by addition of the two Sn—N bonds to neighbouring carbonyl groups dicarbene-stannylenes complexes are formed. The structures of these compounds are deduced from IR and ^1H NMR spectra.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ mit photochemisch erzeugten $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ -Komplexen liefert die dimeren Stickstoff—Zinn-Ylid-Komplexe $[(\text{CO})_5\text{MSn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$). Mit Pentacarbonylisen entstehen die Dicarbene-stannylen-Komplexe durch Addition der beiden Sn—N-Bindungen an benachbarte Carbonylgruppen. Die Strukturen der neuen Komplexe werden aus den IR- und ^1H -NMR-Daten abgeleitet.

Einleitung

Zweiwertige Zinnverbindungen sind als Reaktionspartner von Übergangsmetallkomplexen bereits seit längerem bekannt. Ihr Reaktionsverhalten wird von einem freien Elektronenpaar und Elektronenlücken in *p*- und *d*-Orbitalen geprägt. Die Chemie dieser Spezies ist daher durch eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten gekennzeichnet. Unter Einschiebung in M—M-, M—H-, M—X- oder M—Alkylbindungen wird Zinn(II) formal zur vierwertigen Stufe oxidiert. Zusätzlich vermag sich das "Stannylen" als weiche Base mit seinem freien Elektronenpaar an Übergangsmetallen unter Bildung von Stannylenkomplexen zu koordinieren.

Infolge der Analogie zu den Carbenen ist das Interesse an dieser Verbindungsklasse in den letzten Jahren stark angewachsen.

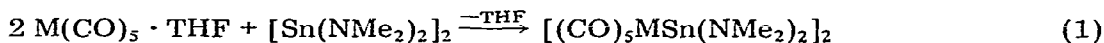
Monomere Stannylenkomplexe mit dreifach koordiniertem Zinn werden vor allem von den Übergangsmetallcarbonylen der Elemente Cr, Mo und W gebildet, wenn der Stannylenligand raumfüllende Liganden trägt [1]. Mit sterisch weniger anspruchsvollen Substituenten erhält man basen-stabilisierte Ylidkomplexe mit vierfach koordiniertem Zinn [2]. Dimere, über SnR_2 -Brücken verknüpfte Komplexe lassen sich mit Hilfe von Basen (THF oder Pyridin) in monomere Ylidkomplexe überführen [3].

In diesem Beitrag berichten wir über neue Stickstoff-Zinn-Ylid-Komplexe mit $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ als Komplexligand und Umsetzung der Reaktionsprodukte zur neuen Verbindungsklasse der Dicarbenstannylenkomplexe.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ [4] mit Pentacarbonyleisen, über die wir kürzlich berichteten [5], liefert durch Addition zweier Sn-N-Bindungen an benachbarte CO-Gruppen des Metallcarbonyls den roten monomeren Dicarbenkomplex $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$. Vergleichbare Reaktionen, die jedoch nur einen carbenoiden Liganden erzeugen, gehen die Dialkylamide des Aluminiums [6,7] und des Titans [8] ein. Die binären Übergangsmetallcarbonyle der VI. Nebengruppe reagieren mit dimerem Bis(dimethylamino)stannylen nicht in diesem Sinne.

Setzt man jedoch frisch bereitete Lösungen der $\text{M}(\text{CO})_5\text{-THF}$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) mit $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ um, so erhält man in guten Ausbeuten bei Raumtemperatur monosubstituierte lösungsmittelfreie Stannylenkomplexe ohne Spaltung der Sn-N-Bindung.

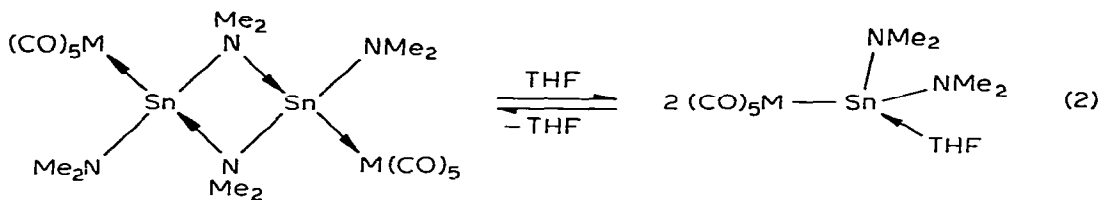


- (I, M = Cr;
II, M = Mo;
III, M = W)

Hinweise auf eine Assoziation zur dimeren Formeleinheit, analog zum freien Stannylen, entnehmen wir aus der Schwerlöslichkeit der luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Komplexe in unpolaren Lösungsmitteln und aus dem Vergleich der IR-Spektren mit dem von $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$. Die Dimerisierung ist nicht überraschend, da der Stickstoff zum Zinnatom keine Rückbindung ausbildet, die einem dreifach koordiniertem Zinn zusätzliche Stabilisierung bringen könnte. Die Bildung eines Vierrings zum elektronischen Ausgleich ist trotz der gebundenen Metallcarbonylfragmente offensichtlich sterisch noch möglich. Auch phosphinsubstituierte Stannylenkomplexe zeigen Neigung, durch Verbrückung die Koordinationszahl des Zinns auf vier zu erhöhen [9].

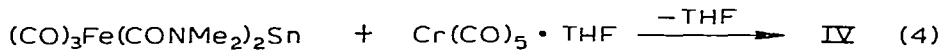
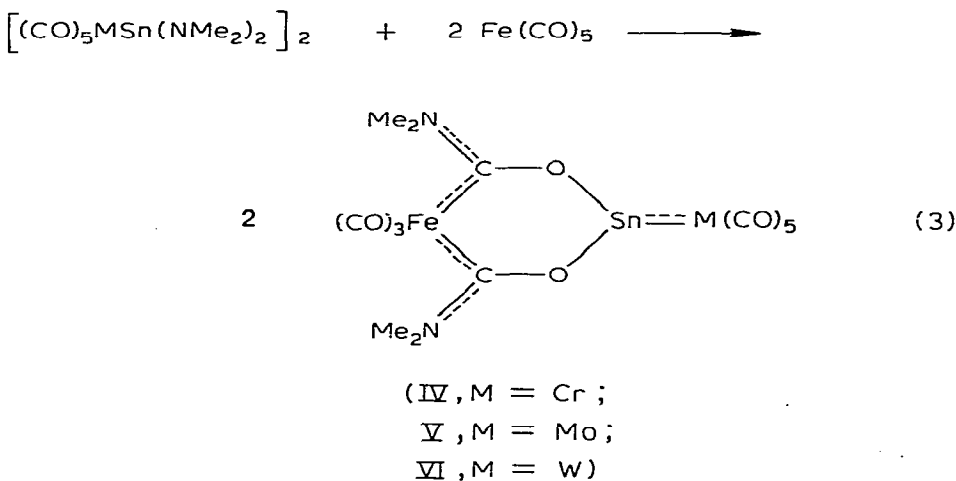
Die Komplexe I–III lösen sich sehr gut in koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder Acetonitril. In Lösung liegen vermutlich die monomeren basen-stabilisierten Ylid-Komplexe vor, die durch Entfernen des Lösungsmittels wieder in die dimere Form überführt werden können; durch interne Stabili-

sierung entstehen wiederum Ylidkomplexe:



Im Gegensatz zu den bisher in der Literatur beschriebenen Stannylen- oder Stannylen-Ylid-Komplexen enthalten die neuen Verbindungen in der unverändert gebliebenen Aminogruppe eine weitere funktionelle Gruppe, die durch die Komplexbildung nichts von ihrer Reaktionsfähigkeit eingebüsst hat.

Das durch Komplexierung formal oxidierte Stannylene (eine $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit ist als Elektronenpaarakzeptor mit Sauerstoff vergleichbar) reagiert gemäss Gl. 3 analog zum freien Stannylene mit Pentacarbonylisen in Benzol unter Addition von zwei Sn—N-Bindungen an benachbarte Carbonylgruppen zu Dicarbenkomplexen:



Die Komplexe IV—VI können als Dicarbenstannylen-Komplexe bezeichnet werden, deren Übergangsmetallcarbonyl-Fragmente durch den dreizähligen Liganden $(\text{NMe}_2\text{—C—O})_2\text{Sn}$ verknüpft werden. Sie sind intensiv gelb gefärbt und lösen sich ausgezeichnet in aromatischen Lösungsmitteln. Der monomere Charakter ist durch die Bestimmung der Molmasse gesichert.

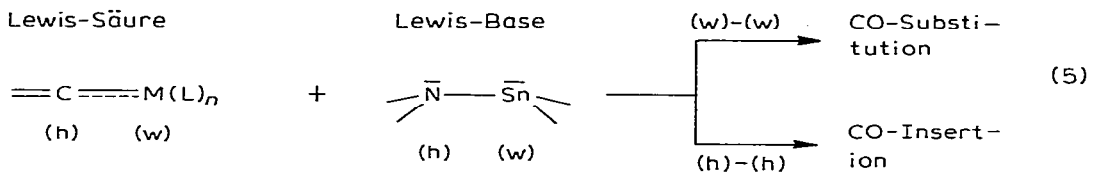
Die neuartigen Komplexe lassen sich auch formal als $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Derivate auffassen, die den Dicarbenkomplex $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$ als Liganden L enthalten. Dies wird durch einen zweiten Syntheseweg für IV bestätigt. Aus $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$ und einer Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ isoliert man eine Verbindung, die IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit IV identisch ist.

Die Möglichkeit, die Dicarbenstannylen-Komplexe auf zwei verschiedenen Wegen zu synthetisieren, ist als weiterer Hinweis für den vorgeschlagenen Reak-

tionsablauf zu werten. Zugleich ist der bereits vorher vermutete Stannylcharakter von $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$, dessen Zinnatom nur über die Koordinationszahl 2 verfügt, durch Einsatz als Komplexligand bewiesen. Dieser Befund ist umso bemerkenswerter, da es nur wenige gesicherte monomere Stannylene mit der Koordinationszahl 2 gibt [10,11].

Das unterschiedliche Verhalten von $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ gegenüber Carbonylen von Elementen der VI. und VIII. Nebengruppe ist zunächst überraschend, korrespondiert jedoch vermutlich mit den unterschiedlichen Gruppenelektro negativitäten der $\text{M}(\text{CO})_4$ - bzw. $\text{M}(\text{CO})_5$ -Reste, die sich auf die elektrophilen Eigenschaften des reagierenden Carbonylkohlenstoffatoms auswirken.

Nach dem HSAB-Prinzip enthält das dimere Bis(dimethylamino)zinn(II) zwei nucleophile Zentren unterschiedlicher Härte, die als Reaktionspartner für Übergangsmetallcarbonyl-Komplexe in Frage kommen. Die Metall-Carbonyl-Anordnung kann dagegen als Kombination einer harten (Carbonylkohlenstoffatom) und einer weichen Lewis-Säure (Übergangsmetall nach Abzug einer CO-Gruppe) betrachtet werden. Dies hat zur Folge, dass das System die Wahl zwischen einem harten und einem weichen Reaktionstyp hat (Gl. 5).



Eine Reaktion nach dem (w)-(w)-Muster verläuft sicherlich langsamer, als eine CO-Insertion, da ihr als geschwindigkeitsbestimmender Schritt eine CO-Dissoziation vorangehen muss. Daraus ist zu schliessen, dass die Elektrophilie der Carbonylkohlenstoffatome den Reaktionsablauf entscheidet. Da bisher nur Pentacarbonyleisen nach dem (h)-(h)-System reagiert, lässt sich die Elektrophilie der Carbonylkohlenstoffatome in der Reihe $\text{Fe}(\text{CO})_5 > \text{Cr}(\text{CO})_6 \cong \text{Mo}(\text{CO})_6 \cong \text{W}(\text{CO})_6$ abstufen.

IR-Spektren

Wie aus Tab. 1 hervorgeht, gleichen die IR-Spektren der Komplexe I–III zwischen 1400 und 700 cm^{-1} dem Spektrum des freien Liganden $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$. Dies lässt auf identische Symmetrieverhältnisse schliessen. In diesem Wellenzahlenbereich liegen vor allem die Schwingungen des Metall–Stickstoff-Vierring-systems, das sich auch bei den ähnlich gebauten Dialkylamiden des Aluminiums und Galliums wiederfindet [12]. Im freien Liganden nehmen die einsamen Elektronenpaare die *trans*-Position ein [4]. Sie werden wahrscheinlich ohne Konfigurationsänderung von den $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmenten besetzt. Wir formulieren die Komplexe I–III deshalb ebenfalls als dimere Einheiten. Die Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln verhindert eine kryoskopische Bestimmung der Molmasse.

Die Sn–N-Valenzschwingung des freien Liganden ist im komplex gebundenen zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Bindungsverstärkung, verursacht durch eine Abnahme der Elektronendichte am Zinnatom, bestätigt die koordi-

TABELLE 1

SCHWINGUNGSFREQUENZEN DER KOMPLEXE I—III IM VERGLEICH ZU $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ (in cm^{-1} ; in Nujol)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	Sonstige Banden ^a	$\delta(\text{CO})$	$\nu(\text{Sn—N})$
$[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$	—	1240m, 1213m, 1165s, 1130(sh), 1122m, 1063m, 1038m, 945vs, 900s, 870(sh), 515w		440s
I	2058s, 1945(sh), 1920vs(br)	1250m, 1220w, 1166m, 1145m, 1220m, 1060w, 1030m, 955s, 930m, 880m, 550w	683s, 662vs	485m
II	2075s, 1930vs(br)	1252m, 1220w, 1175m, 1142w, 1122m, 1063w, 1032m, 958s, 930m, 880m, 535w	615s, 592vs	472m
III	2070s, 1970(sh), 1930vs(br)	1252m, 1220w, 1168m, 1144w, 1122m, 1060w, 1030m, 956s, 930m, 880s, 535w	608s, 580s	470m

^a vs, sehr stark; s, stark; m, mittel; (sh), Schulter; w, schwach; (br), breit.

native Bindung des freien Elektronenpaares an das Übergangsmetallmolekül-Fragment.

Eine ähnliche Verschiebung tritt bei Übergangsmetallkomplexen mit basenstabilisierten Dichlorgermylenen als Liganden auf [13]. Die Autoren führen eine Zunahme der $\nu(\text{Ge—Cl})$ -Frequenzen, die etwa in der gleichen Größenordnung liegt wie bei den $\nu(\text{Sn—N})$ -Schwingungen, gleichfalls auf einen Elektronenmangel am koordinierenden Atom durch Komplexbildung zurück.

Aus dem $\nu(\text{CO})$ -Bereich ist für die Metallcarbonyl-Fragmente eine lokale C_{4v} -Symmetrie ablesbar. Man findet in der Regel 3 $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen, deren kurzweilige Lage auf eine Rückbindung zum Zinnatom hinweist. Im Vergleich zu ähnlich strukturierten Germylen- oder Stannylenkomplexen bilden sie jedoch keine Besonderheit. Zieht man carbenoide Liganden zum Vergleich heran, ergibt sich für den Stannylenliganden ein kleineres σ -Donor/ π -Akzeptorverhältnis. Analog aufgebaute basenstabilisierte Carbenkomplexe, die keine Möglichkeit zur Rückbindung aufweisen, liegen mit ihren $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen bei kleineren Wellenzahlen [14].

Die IR-Spektren der Dicarbenstannylen-Komplexe IV—VI stimmen bis auf den $\nu(\text{CO})$ - und $\delta(\text{CO})$ -Bereich mit dem Spektrum von $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$ überein, das noch über eine freie Stannylenfunktion verfügt. Charakteristisch für die Bildung carbenoider Liganden sind Banden bei 1520 und 1240 cm^{-1} , die den $\text{C}_{\text{Carben}}\text{—N-}$ bzw. $\text{C}_{\text{Carben}}\text{—O-}$ Schwingungen zugeordnet werden können.

Der $\nu(\text{CO})$ -Bereich ist wenig übersichtlich, da die Banden der $\text{M}(\text{CO})_5$ - und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen sich teilweise überlagern. Im $\delta(\text{CO})$ -Bereich sind die Banden besser zuzuordnen. Der "Ligand" $(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$ weist zwischen 700 und 600 cm^{-1} vier mittelstarke Banden auf, die den $\delta(\text{CO})$ - und $\nu(\text{Sn—O})$ -Schwingungen zugeordnet werden können. Sie finden sich bei IV—VI im gleichen Frequenzbereich wieder. Zusätzlich treten jeweils zwei intensivere

Banden auf, die mit den entsprechenden Absorptionsbanden der korrespondierenden Komplexe I–III identisch sind; sie sind in Tab. 2 besonders hervorgehoben.

¹H-NMR-Spektren

Von den Komplexen I–III konnten wegen ungünstiger Lösungseigenschaften keine ¹H-NMR-Spektren in unpolaren Lösungsmitteln aufgenommen werden. In polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril-*d*₃ findet man bei einer frisch gelösten Probe ein Singulett, das die chemische Äquivalenz aller Dimethylaminoprotonen anzeigt. Wir ordnen dieses Signal einer monomeren Spezies zu, die durch den Angriff des Lösungsmittels auf die Zinn–Stickstoff-Brücke gebildet wird. Nach wenigen Minuten verschwindet das Signal jedoch zugunsten eines anderen bei tieferem Feld, das wir einem Reaktionsprodukt mit dem Lösungsmittel zuordnen.

Die ¹H-NMR-Daten der Dicarbenstannylene-Komplexe IV–VI sind in Tab. 3 aufgelistet. Man beobachtet zwei Signale gleicher Intensität, die für carbenoide Ligandensysteme typisch sind, deren Carbenkohlenstoffatome durch eine Dimethylaminogruppe stabilisiert werden [15]. Durch die Addition der beiden Sn–N-Bindungen der Ylidkomplexe an benachbarte CO-Gruppen von Penta-carbonylisen wird so ein sechsgliedriges Ringsystem aufgebaut, das zwei chemisch äquivalente Carbengruppierungen enthält.

Relativ zu (CO)₃Fe(CONMe₂)₂Sn, das den Komplexen IV–VI als freier Stannylene-Ligand zugrundeliegt, erscheint das Zentrum der Signale mit einer kleinen Abweichung von 0.1 ppm zu höherem Feld kaum verschoben. Bemerkenswert ist jedoch die geringere Signaltrennung Δ (ppm) der chemisch nicht äquivalenten Methylengruppen am Stickstoff; sie geht von 0.46 ppm des freien Liganden auf etwa 0.25 ppm zurück. Da Δ (ppm) in die Berechnung der Rotationsbarriere eingeht [16], haben wir die Δ*G*_c[‡]-Werte von (CO)₃Fe(CONMe₂)₂Sn und IV ermittelt.

Die gegenüber (CO)₃Fe(CONMe₂)₂Sn (Koaleszenztemperatur 80°C; Δ*G*_c[‡] 18 kcal/mol) erhöhte Rotationsbarriere von IV (Koaleszenztemperatur 115°C;

TABELLE 2

CHARAKTERISTISCHE SCHWINGUNGSFREQUENZEN DER DICARBENSTANNYLEN-KOMPLEXE IV–VI IM VERGLEICH ZU (CO)₃Fe(CONMe₂)₂Sn (in cm⁻¹; in Nujol)

Verbindung	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N})$	$\nu(\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O})$	$\delta(\text{CO}) + \nu(\text{Sn}-\text{O})^a$
(CO) ₃ Fe(CONMe ₂) ₂ Sn	1996s(br), 1930s(br)	1495s	1240m	618m, 650m, 645sh, 615m, 598m
IV	2070s, 2035s, 1996s 1950(sh), 1920vs(br)	1522s	1245s	680s, 660s, 622m, 600m
V	2080vs, 2040s, 1995s, 1930vs(br)	1518s	1245m	690m, 648m, 610s, 588vs
VI	2080s, 2040s, 1998s, 1970(sh), 1925vs(br)	1518s	1248m	690m, 648m, 620m, 603s, 581s

^a Die $\delta(\text{CO})$ -Banden der M(CO)₅-Gruppen sind unterstrichen.

TABELLE 3

$^1\text{H-NMR-DATEN DER KOMPLEXE IV-VI UND } (\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn IN BENZOL } (\tau\text{-Werte (ppm) gegen int. TMS; rel. Intensitäten in Klammern})$

Verbindung	>C=NMe_2		$\tau_{\text{cis}} - \tau_{\text{trans}}$
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	
$(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{Sn}$	7.55(1)	7.09(1)	0.46
IV	7.49(1)	7.23(1)	0.26
V	7.59(1)	7.34(1)	0.25
VI	7.62(1)	7.36(1)	0.26

ΔG_c^\ddagger 20.2 kcal/mol) lässt sich zwanglos mit einem Elektronenabzug durch das $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragment erklären. Der gesteigerte Elektronenbedarf des Zinnatoms wird über das Ringsystem durch einen verstärkten $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Doppelbindungsanteil ausgeglichen. Im IR-Spektrum macht sich dies durch eine geringe kurzwellige Verschiebung der $\nu(\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N})$ -Schwingung bemerkbar (Tab. 2). Sterische Effekte, die den Übergangszustand der Rotation destabilisieren könnten, spielen wegen der grossen Entfernung der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe vermutlich keine Rolle. Zieht man zum Vergleich die ΔG_c^\ddagger -Werte ähnlich strukturierter Dicarbenkomplexe heran, die sich vom Zinn(IV) ableiten [5], so lässt sich je nach Hybridisierungsgrad des Zinnatoms eine unterschiedliche Beteiligung der Stickstoffheteroatome an der Stabilisierung des carbenoiden Ligandensystems herauslesen. Man findet eine Abstufung der ΔG_c^\ddagger -Werte in der Reihenfolge $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{sp}^2) > \text{Sn}^{\text{II}}(\text{p}^2) > \text{Sn}^{\text{IV}}(\text{sp}^3)$.

$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$

Zur Ergänzung haben wir das $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$ von IV in Benzol- d_6 aufgenommen. Analog zum $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ spiegelt sich die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Dimethylamino-Kohlenstoffatome im Auftreten von zwei Signalen bei 41.8 und 35.8 ppm (rel. zu int. TMS) wider. Im Carbonylbereich findet man erwartungsgemäss vier Signale, die wir anhand von Literaturdaten [17] zuordnen. Dem $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest gehören mit grosser Wahrscheinlichkeit die Signale bei 224.8 ($\delta(\text{CO}_{\text{trans}})$) und 218.0 ppm ($\delta(\text{CO}_{\text{cis}})$) an. Die Signale der am Eisenatom koordinierten Kohlenstoffatome liegen bei 218.8 ($\delta(\text{CO})$) und 210.2 ppm ($\delta(\text{C}_{\text{Carben}})$). Das durch die Heteroatome Sauerstoff und Stickstoff abgesättigte Carbenkohlenstoffatom weist keine extreme Entschirmung mehr auf [18]. Die relativen Intensitäten der Signale untereinander stützen diese Zuordnung.

Präparative Vorschrift

Alle Operationen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden absolutiert, mit Stickstoff gesättigt und frisch destilliert eingesetzt. Für die $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ standen Varian T60-, A60- und CFT20-Geräte zur Verfügung. Die IR-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer-Gerät Nr. 457 aufgenommen. C, H, N-Analysen: Analytisches Labor des Fachbereichs.

Für die Durchführung der Metallanalysen nach der Röntgen-Fluoreszenz-Methode danken wir Herrn Prof. Dr. G. Stork und Herrn Dipl.-Chem. J. Kinscher.

Darstellung der Komplexe I—III

16 mmol Metallcarbonyl werden in 120 ml Tetrahydrofuran in einer Bestrahlungsapparatur 8 h mit einer Hg-Hochdrucktauchlampe unter Durchleiten eines langsamen Stickstoffstroms bestrahlt. Anschliessend wird die intensiv farbige Lösung des THF-Komplexes mit einer Lösung von 8 mmol $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ in wenig THF versetzt und 2 h bei Raumtemperatur magnetisch gerührt. Dabei tritt eine Farbaufhellung nach schwach-gelb auf, bei die $M = \text{Cr}$ am deutlichsten zu beobachten ist. Nach Einengen auf etwa die Hälfte des Volumens wird von wenig ausgefallenem, unumgesetzten Carbonyl abfiltriert und das Filtrat im Hochvakuum zur Trockene eingeengt. Die trockene Masse wird pulverisiert und weitere 4 h im Hochvakuum gehalten, um restliche Spuren von unumgesetztem Carbonyl zu entfernen. Man extrahiert mit Benzol/Pentan (ca. 1/1) und filtriert über eine G-3-Fritte ab. Trocknen im Hochvakuum liefert die Komplexe I—III in 70—80 prozentiger Ausbeute als schwach gelbe, feinkristalline Produkte.

$[(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ (I) (Gef.: C, 27.59; H, 3.10; Cr, 12.93; N, 6.77; Sn, 29.88. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Sn}_2$ ber.: C, 27.10; H, 3.03; Cr, 13.04; N, 7.02; Sn, 29.75%).

$[(\text{CO})_5\text{MoSn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ (II) (Gef.: C, 23.13; H, 2.55; Mo, 19.50; N, 5.98; Sn, 26.51. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Sn}_2$ ber.: C, 24.41; H, 2.73; Mo, 21.66; N, 6.33; Sn, 26.28%).

$[(\text{CO})_5\text{WSn}(\text{NMe}_2)_2]_2$ (III) (Gef.: C, 19.96; H, 2.31; N, 5.01; Sn, 22.30; W, 32.70. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Sn}_2\text{W}_2$ ber.: C, 20.37; H, 2.28; N, 5.28; Sn, 22.36; W, 34.64%).

Darstellung der Komplexe IV—VI

3.5 mmol I—III in 30 ml Benzol werden mit 7 mmol Pentacarbonyleisen versetzt und 4 h bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Die dann klare orangefarbige Lösung wird eventuell von wenig Ungelöstem abfiltriert. Man entfernt ca. 80—90% des Lösungsmittels bis zur beginnenden Kristallisation, versetzt mit 50 ml Pentan und filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man in 80%iger Ausbeute die intensiv gelben Komplexe IV—VI in analysenreiner Form.

$(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{SnCr}(\text{CO})_5$ (IV) (Gef.: C, 25.02; H, 1.87; Cr, 8.28; N, 4.41; Sn, 19.76. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CrFeN}_2\text{O}_{10}\text{Sn}$ ber.: C, 28.28; H, 2.03; Cr, 8.74; N, 4.71; Sn, 19.95%).

$(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{SnMo}(\text{CO})_5$ (V) (Gef.: C, 24.54; H, 1.86; Mo, 15.30; N, 4.37; Sn, 16.90. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FeMoN}_2\text{O}_{10}\text{Sn}$ ber.: C, 26.33; H, 1.89; Mo, 15.03; N, 4.39; Sn, 18.58%).

$(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CONMe}_2)_2\text{SnW}(\text{CO})_5$ (VI) (Gef.: C, 21.38; H, 1.64; N, 3.74; Sn, 15.90; W, 26.00. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{FeN}_2\text{O}_{10}\text{SnW}$ ber.: C, 23.14; H, 1.66; N, 3.86; Sn, 16.33; W, 25.30%).

Literatur

- 1 J.D. Cotton, P.J. Davison, D.E. Goldberg, M.F. Lappert and K.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 893.
- 2 A.B. Cornwell, P.G. Harrison und J.A. Richards, *J. Organometal. Chem.*, 108 (1976) 47.
- 3 T.J. Marks und A.R. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95 (1973) 769.
- 4 P. Foley und M. Zeldin, *Inorg. Chem.*, 14 (1975) 2264.
- 5 W. Petz und A. Jonas, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 423.
- 6 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, 55 (1973) C42.
- 7 W. Petz und G. Schmid, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 997.
- 8 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, 72 (1974) 369.
- 9 W.-W. du Mont und B. Neudert, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2267.
- 10 D.H. Harris und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 895.
- 11 P.J. Davidson und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 317.
- 12 O.T. Beachley, G.E. Coates und G. Kohnstam, *J. Chem. Soc.*, (1965) 3248.
- 13 P. Jutzi und W. Steiner, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 3473.
- 14 F.R. Kreissl und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 183.
- 15 E.O. Fischer, H.-J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 162.
- 16 H. Kessler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 237.
- 17 B.E. Mann, *Advan. Organometal. Chem.*, 12 (1974) 135.
- 18 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, W. Kalbfuss und E. Winkler, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) C53.