

**SYNTHESE UND STRUKTURUNTERSUCHUNGEN VON ZWEI
STANNYLWOLFRAMPENTACARBONYLEN $R_2Sn-W(CO)_5$
($R = (o\text{-DIMETHYLAMINOMETHYL})\text{PHENYL}$ BZW.
($o\text{-DIPHENYLPHOSPHINOMETHYL})\text{PHENYL}$)**

H.-P. ABICHT, K. JURKSCHAT, A. TZSCHACH,

*Sektion Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Weinbergweg 16,
DDR-4050 Halle/S (D.D.R.)*

K. PETERS*, E.-M. PETERS und H.G. VON SCHNERING

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-7000 Stuttgart 80 (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. Dezember 1986)

Summary

The compounds $[o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{E}]_2\text{Sn-W(CO)}_5$, ($\text{E} = \text{NMe}_2$ (**1**) or PPh_2 (**2**)) have been prepared by reaction of $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{E}$ with pentacarbonyltungsten tin(II) chloride $(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2$. The complexes were characterized by ^{13}C , ^{31}P , and ^{119}Sn NMR spectroscopy and by X-ray diffraction analyses. **1** crystallizes monoclinically in the space group $C2/c$ (no. 15) with a 1310.2(4), b 1552.1(4), c 1202.9(4) pm, β 90.11(4)°, and $Z = 4$. **2** crystallizes monoclinically in the space group $P2_1/n$ (no. 14) with a 2108.1(4), b 1707.7(4), c 1283.7(3) pm, β 97.47(2)° and $Z = 4$. The structures were refined to final R values of 0.029 and 0.039, respectively.

The Sn-W bond distances of 274.9 and 276.2 pm are very similar in both complexes. The Sn atoms are penta-coordinated by 2C, 2N and W in **1** and by 2C, 2P and W in **2**. The penta-coordination comprises one Sn-W and two Sn-C single bonds, and either a Sn-N (in **1**) or a Sn-P bond (in **2**) of bond order 0.45. In the stannyl group of **1** the Sn-N bond distances both are identical by symmetry (256.4 pm), whereas the two Sn-P bond lengths of **2** differ to some extent (283.1 and 301.2 pm).

Zusammenfassung

Die Verbindungen $[o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{E}]_2\text{Sn-W(CO)}_5$ ($\text{E} = \text{NMe}_2$ (**1**) oder PPh_2 (**2**)) wurden durch Reaktion von $o\text{-LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{E}$ mit Wolframpentacarbonyl-Zinn(II)chlorid $(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2$ dargestellt. Die Komplexe werden durch ^{13}C , ^{31}P und ^{119}Sn -NMR-Spektroskopie sowie durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. **1** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15) mit a 1310.2(4), b 1552.1(5), c 1202.9(4) pm, β 90.11(4)° und $Z = 4$. **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe

TABELLE 1

¹³C-NMR-DATEN VON 1 (CDCl₃) UND 2 (CD₂Cl₂) BEI T 30 °C

| Verbindung | E/E' | Chemische Verschiebungen δ (ppm) | | | | | | | | |
|------------|------------------|----------------------------------|--------------|---------------------|--------|--------|--------------|-------|--------------|--------|
| | | 1/1' | 2/2' | 3/3' | 4/4' | 5/5' | 6/6' | 7/7' | 8 | 9 |
| 1 | NMe ₂ | 153.10 | 144.37 | 127.03 ^a | 128.21 | 137.41 | 126.63 | 67.74 | 200.43 | 202.25 |
| 2 | PPh ₂ | 149.33 | 142.80 | 129.30 | 131.81 | 138.02 | 126.32 | 36.11 | 200.73 | 203.32 |
| Verbindung | E/E' | Kopplungskonstanten J (Hz) | | | | | | | | |
| | | 1-Sn | 3-Sn | 5-Sn | 6-Sn | 8-Sn | 9-Sn | 8-W | 9-W | |
| 1 | NMe ₂ | 182 | 22 | 64 | 42 | 53 | ^b | 122 | ^b | |
| 2 | PPh ₂ | 179 | ^b | 63 | 45 | 46 | 39 | 122 | 165 | |
| Verbindung | E/E' | 1-P | 1-P' | 2-P | 2-P' | | | | | |
| 2 | PPh ₂ | 25 | 25 | 4 | 4 | | | | | |

^a δ(NMe₂) von 1: 46.88 ppm (breit); δ(PPh₂) von 2: C₁ nicht beobachtet, C_o 133.09, C_m 128.87, C_p 130.36 ppm. ^b Nicht beobachtet.

$P2_1/n$ (Nr. 14) mit a 2108.1(4), b 1707.7(4), c 1283.7(3) pm, β 97.47(2)° und $Z = 4$. Die Strukturen wurden auf R -Werte von 0.029 bzw. 0.039 verfeinert.

Die Bindungsabstände Sn–W 274.9 bzw. 276.2 pm sind in beiden Komplexen sehr ähnlich. Die Sn-Atome sind fünffach koordiniert durch 2C, 2N und W in **1** bzw. 2C, 2P und W in **2**. Die fünffache Koordination setzt sich zusammen aus der Sn–W und zwei Sn–C-Einfachbindungen sowie aus Sn–N bzw. Sn–P-Bindungen mit der Bindungsordnung 0.45 in **1** bzw. **2**. In der Stannylgruppe von **1** sind beide Sn–N-Abstände aus Symmetriegründen identisch (256.4 pm), während die beiden Bindungen Sn–P in **2** merklich voneinander abweichen 283.1 bzw. 301.2 pm.

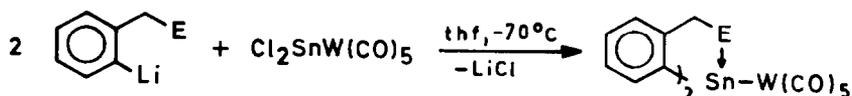
Einleitung

Es ist seit längerem bekannt, dass sich Stannylene R_2Sn durch sterisch anspruchsvolle Organogruppen stabilisieren lassen [1,2]. Auch die entsprechenden Metallpentacarbonylkomplexe des Typs $R_2Sn-M(CO)_5$ sind monomer. Wird die Raumerfüllung der Liganden R herabgesetzt, so lassen sich offensichtlich monomere Komplexe nur durch die Einführung von mindestens einem intramolekularen Donoratom stabilisieren [3,4,5]. Im Rahmen unserer Arbeiten über intramolekular-basenstabilisierte Stannylene des Typs $Sn(XCH_2CH_2)_2E$ ($X = O, S, NMe$; $E = NR, PR, O, S$) konnten wir zeigen, dass der Grad der Autassoziation von der Natur der Heteroatome X und E abhängt [6–8].

Kürzlich berichteten wir über Versuche, durch Umsetzung von *o*-metalliertem Benzylidiphenylphosphin mit Zinn(II)chlorid zum intramolekular-basenstabilisierten Stannylene des Typs $[o-C_6H_4CH_2PPh_2]_2Sn$ zu gelangen [9]. Im Rahmen dieser Arbeit war auch die Darstellung des entsprechenden Wolframpentacarbonylkomplexes $[(o-C_6H_4CH_2PPh_2)_2Sn-W(CO)_5]$ von Interesse [9]. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über ausführliche Strukturuntersuchungen an diesem Komplex und dem stickstoffsubstituierten Analogon $[(o-C_6H_4CH_2NMe_2)_2Sn-W(CO)_5]$.

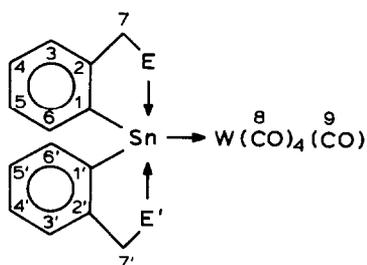
Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindungen **1** und **2** werden gemäss Gl. 1 durch die Umsetzung von Wolframpentacarbonylzinn(II)chlorid mit zwei Äquivalenten der entsprechenden Lithiumbenzylidorganoelement-Spezies als farblose Kristalle erhalten. Die Verbindungen sind in kristalliner Form an der Luft stabil, **2** färbt sich unter Lichteinwirkung allmählich gelb. In der Lösung liegen Monomere vor.



Kernresonanz-Untersuchungen

Die ^{13}C -NMR-Daten von **1** und **2** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Unsubstituierte Diphenylzinnkomplexe sind in der Literatur ausführlich beschrieben und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert worden [9–13]. Aufgrund der Symmetrie beobachtet man für die Kohlenstoffatome vier ^{13}C -Resonanzen in der Reihenfolge



SCHEMA 1

$\delta(C_i) > \delta(C_o) > \delta(C_p) > \delta(C_m)$. Die ^{119}Sn -Kopplungen zu den *meta*-C-Atomen sind in der Regel grösser als zu den *ortho*-Kohlenstoffatomen. In 1 und 2 ist durch die *ortho*-Substitution die Symmetrie aufgehoben, so dass sechs ^{13}C -Resonanzen zu erwarten sind. Die Zuordnung der Signale erfolgte unter Beachtung der ^{119}Sn - ^{13}C - und ^{31}P - ^{13}C -Kopplungen und durch Vergleich mit analogen Platin- und Palladiumkomplexen [14]. Die an die Zinnatome gebundenen *ipso*-Kohlenstoffatome C(1) zeigen erwartungsgemäss die grösste Tieffeldverschiebung, gefolgt von den C(2)-Kohlenstoffatomen. Die Differenz der chemischen Verschiebungen der C(1)-Atome in 1 und 2 spiegelt den in den Molekülstrukturen gefundenen Unterschied der Winkel C-Sn-C wider. Bemerkenswert ist die Hochfeldverschiebung von C(6) und die Tieffeldverschiebung von C(5). Bei der Zuordnung dieser Signale wurde der aus der Literatur bekannten Sequenz für die Kopplungskonstanten ($^3J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C}) > ^2J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$) der Vorrang gegenüber der Verschiebungsreihenfolge ($\delta(C_o) > \delta(C_m)$) gegeben [9–13]. Bemerkenswert ist ferner das Fehlen einer ^{119}Sn - ^{13}C (2)-Kopplung. Eine Wertung dieser Phänomene ist jedoch erst durch systematische Untersuchungen einer Reihe ähnlicher Verbindungen möglich.

In 2 erscheinen die Signale für die Kohlenstoffatome C(1)/C(1') und C(2)/C(2') jeweils als Pseudotriplett (AXX'-System mit X/X' = P/P'), wobei die Kopplungen zu beiden Phosphorkernen jeweils gleich sind. Auffallend sind die sehr kleinen und nahezu gleichen $^1J(^{119}\text{Sn}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten in 1 und 2. Aufgrund dieser Werte hatten wir für das Zinnatom in 2 eine trigonal bipyramidale Struktur mit apicaler Anordnung der Atome C(1) und C(1') vermutet [15]. Für 1 ist diese Anordnung jedoch wegen der Polaritätsregel [16] von vornherein wenig wahrscheinlich. Die Ursache für die kleinen Kopplungen liegt demnach offensichtlich in einer Verschiebung der *s*-Elektronendichte in die Zinn-Wolfram-Bindung. ^{13}C -Daten vergleichbarer Stannylenkomplexe sind unseres Wissens bisher nicht beschrieben worden, jedoch zeigt die $^2J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ -Kopplung in $\text{Me}_2\text{Sn}-\text{Cr}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ ebenfalls einen sehr kleinen Wert [17].

Das ^{119}Sn -NMR-Spektrum von 1 (in CDCl_3 , T 30 °C) zeigt ein Singulett bei δ 195.39 ppm mit einer $^1J(^{183}\text{W}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplung von 892 ± 6 Hz, während für 2 (in CD_2Cl_2 , T 28 °C) ein Triplett bei δ -7.49 ppm ($J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 443 ± 6 Hz) mit einer $^1J(^{183}\text{W}-^{119}\text{Sn})$ -Kopplung von 894 ± 6 Hz beobachtet wird. Derartige Unterschiede in den ^{119}Sn -NMR-Verschiebungen in Abhängigkeit von Donoratom E wurden bereits an Verbindungen der Typen $(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ (E = NBu^t , PPh) [8] und $(\text{CO})_5\text{MSnCl}_2 \cdot \text{E}$ (M = Cr, W, E = PR_3 , THF) [18] gemessen. Die Temperaturabhängigkeit des ^{31}P -NMR-Spektrums von 2 (T 25 °C: δ = -12.49 ppm, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 444.9 Hz; T -80 °C: δ -14.22 ppm, $J(^{119}\text{Sn}-^{31}\text{P})$ 489.0 Hz)

und die Verbreiterung des *N*-Methylsignals im ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** lassen auf dynamische Austauschprozesse schliessen, wie sie bereits für Verbindungen der Art $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{SnBrPh}$ [19], $(\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{SnCl}_2$ [20] und $(\text{R}_2\text{ECH}_2\text{CH}_2\text{X})_2\text{Sn}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}; \text{E} = \text{N}, \text{P}$) [21] beschrieben wurden. Die IR-Spektren in KBr (**1**, $\nu(\text{CO})$ 2048, 1955, 1920; **2**, $\nu(\text{CO})$ 2055, 1960, 1920, 1900 cm^{-1}) deuten für beide Komplexe auf eine gestörte C_{4v} -Symmetrie hin. Das π -Akzeptorverhalten der Stannylengruppierungen in **1** und **2** ist dem der Stanna(II)bicyclooctane $\text{Sn}(\text{XCH}_2\text{CH}_2)_2\text{E}$ vergleichbar [8].

Kristall- und Molekülstruktur

Die Molekülstrukturen von **1** und **2** sind in Fig. 1 und 2 dargestellt, die Packungen in den Elementarzellen in Fig. 3 und 4. Die Elementarzelle von **2** enthält ein Molekül THF pro Komplex, welches jedoch die Geometrie des Komplexes nicht beeinflusst ($d(\text{Sn} \cdots \text{O})$ 571.6 pm) und somit nicht in die Diskussion der Molekülstruktur einbezogen wird. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind in den Tab. 2 und 3 zusammengestellt. Obwohl Molekül **1** eine höhere Symmetrie als Molekül **2** besitzt, zeigen beide Strukturen grosse Ähnlichkeit, die sich besonders in den $\text{C}_2\text{E}_2\text{SnW}$ -Gerüsten widerspiegelt. Sowohl die Zinn-Wolfram- als auch die Zinn-Kohlenstoff-Bindungslängen sind nahezu gleich. Letztere sind den in $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ und $(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{SnPh}_2\text{Br}$ gefundenen Werten vergleichbar [22,23], jedoch deutlich kürzer als die Sn-C-Bindungen in $t\text{-Bu}_2\text{SnCr}(\text{CO})_5 \cdot \text{py}$ [24].

In beiden Verbindungen besitzt das Sn-Atom eine (3 + 2)-Koordinationszahl, wenn man die sehr unterschiedlichen Bindungsordnungen berücksichtigt. Nach Donnay und Allmann [30] erhält man für die Bindungen Sn-W und Sn-C die Bindungsordnung $n \approx 1.0$. Dagegen ergibt sich für die sehr grossen Abstände Sn-N bzw. Sn-P in **1** bzw. **2** (vgl. Tab. 2) nur $n \approx 0.4\text{--}0.5$. Eine (3 + 2)-Koordinationszahl dieses Typs wird im allgemeinen mit einer verzerrten trigonalen Bipyramide in Zusam-

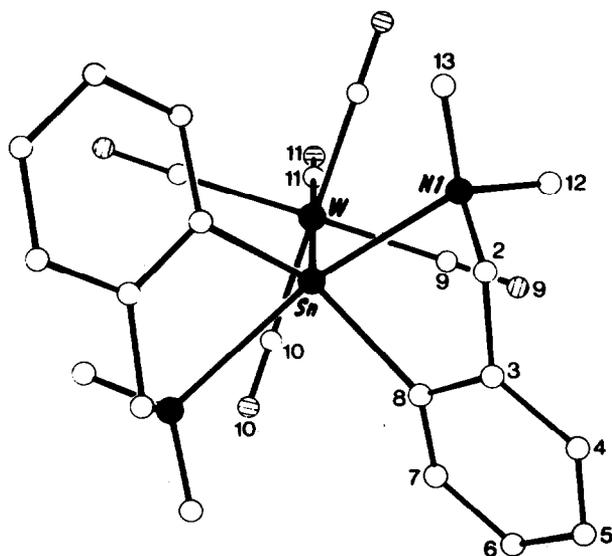


Fig. 1. Molekülstruktur von **1**.

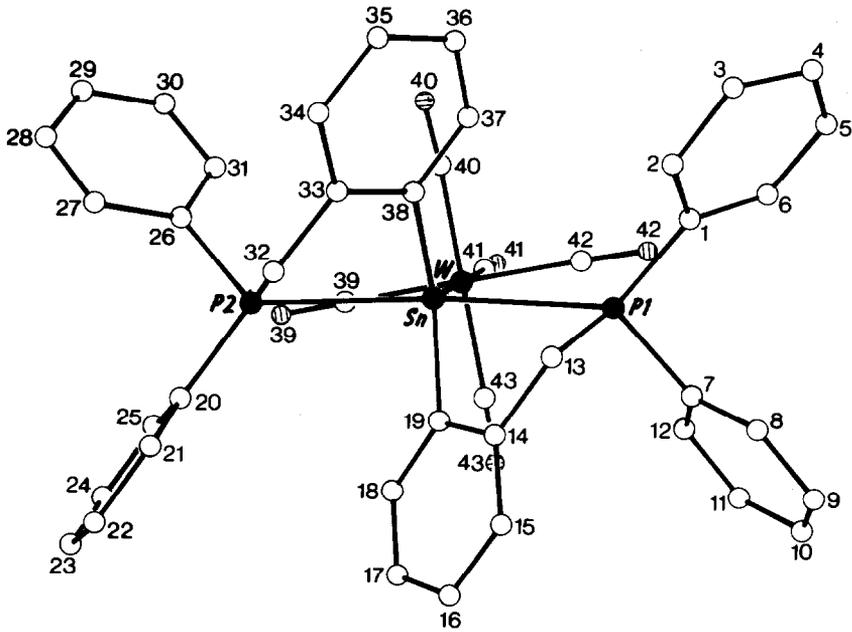


Fig. 2. Molekülstruktur von 2.

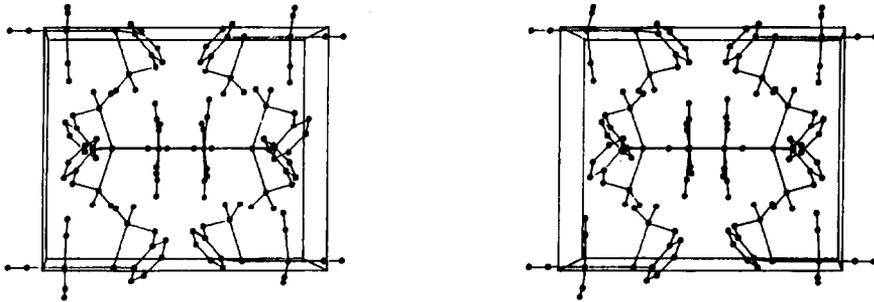


Fig. 3. Stereopaar der Elementarzelle von 1.

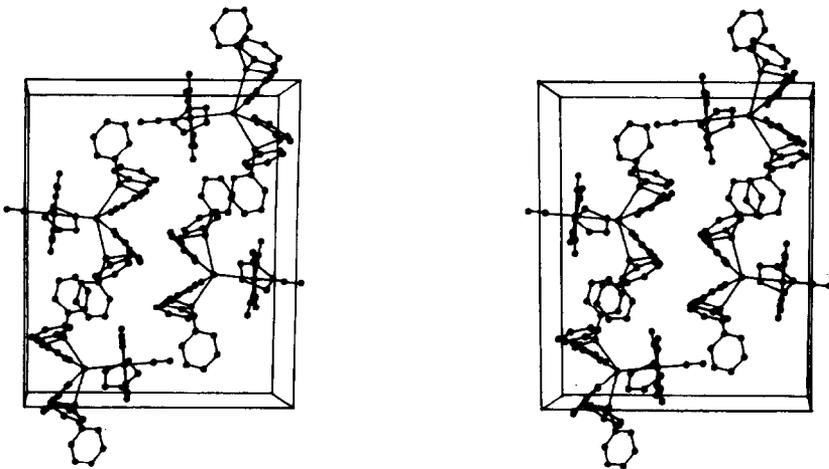


Fig. 4. Stereopaar der Elementarzelle von 2.

TABELLE 2
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) IN 1 UND 2

| 1 | | 2 | |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| W-Sn | 274.9(1) | W-Sn | 276.2(1) |
| W-C(9) | 205.2(7) | W-C(39) | 204.3(9) |
| W-C(9') | 205.2(7) | W-C(42) | 203.6(9) |
| W-C(10) | 202.4(7) | W-C(40) | 201.1(8) |
| W-C(10') | 202.5(7) | W-C(43) | 202.2(8) |
| W-C(11) | 198.7(8) | W-C(41) | 199.0(8) |
| Sn-N(1) | 256.4(4) | Sn-P(1) | 301.2(2) |
| Sn-N(1') | 256.4(4) | Sn-P(2) | 283.1(2) |
| Sn-C(8) | 216.4(5) | Sn-C(19) | 218.2(7) |
| Sn-C(8') | 216.4(5) | Sn-C(28) | 218.5(7) |
| C(9)-O(9) | 112.4(10) | C(39)-O(39) | 113.4(12) |
| C(10)-O(10) | 113.6(10) | C(40)-O(40) | 113.0(11) |
| C(11)-O(11) | 114.5(11) | C(41)-O(41) | 113.2(9) |
| | | C(42)-O(42) | 122.4(12) |
| | | C(43)-O(43) | 114.7(11) |
| N(1)-C(2) | 147.5(7) | P(1)-C(1) | 182.5(8) |
| N(1)-C(12) | 148.8(7) | P(1)-C(7) | 182.1(7) |
| N(1)-C(13) | 148.0(8) | P(1)-C(13) | 183.3(7) |
| | | P(2)-C(20) | 180.4(8) |
| | | P(2)-C(26) | 181.9(7) |
| | | P(2)-C(32) | 184.4(8) |
| C(2)-C(3) | 149.5(8) | C(13)-C(14) | 149.2(11) |
| C(3)-C(8) | 139.7(7) | C(32)-C(33) | 147.3(11) |
| | | C(14)-C(19) | 140.0(10) |
| | | C(33)-C(38) | 141.8(10) |
| C(3)-C(4) | 138.8(8) | C(14)-C(15) | 138.6(10) |
| | | C(33)-C(34) | 138.2(11) |
| C(4)-C(5) | 136.5(9) | C(15)-C(16) | 139.5(13) |
| | | C(34)-C(35) | 135.8(13) |
| C(5)-C(6) | 139.7(10) | C(16)-C(17) | 135.8(13) |
| | | C(35)-C(36) | 138.1(13) |
| C(6)-C(7) | 137.3(8) | C(17)-C(18) | 137.7(12) |
| | | C(36)-C(37) | 138.6(12) |
| C(7)-C(8) | 138.1(7) | C(18)-C(19) | 139.2(11) |
| | | C(37)-C(38) | 138.1(11) |

menhang gebracht. Andererseits verwendet man als Mass für die Verzerrung im wesentlichen die Abweichungen der zentralen Bindungswinkel von den Idealwerten. In diesem Sinne steht die Sn-Koordination beider Verbindungen einer verzerrten tetragonalen Pyramide wesentlich näher, siehe Fig. 5. In Tab. 6 werden die Bindungswinkel an den Sn-Atomen mit denen von idealer trigonaler Bipyramide bzw. denen von tetragonaler Pyramide verglichen. Die mittleren Abweichungen betragen für die trigonale Bipyramide $\pm 17^\circ$, für die tetragonale Pyramide aber nur $\pm 9^\circ$. In der tetragonalen Pyramide der Stickstoffverbindung liegt das Sn-Atom sowohl innerhalb der W,N,N'- als auch der W,C,C'-Ebene. Für die Phosphorverbindung beträgt die Auslenkung des Sn-Atoms aus der W,C,C'-Ebene 7.7 pm und aus der W,P,P-Ebene 0.6 pm. Eine schematische Darstellung ist in Fig. 5 wiedergegeben.

TABELLE 3
AUSGEWÄHLTE BINDUNGSWINKEL (°) IN 1 UND 2

| 1 | | 2 | |
|----------------|----------|----------------|----------|
| Sn-W-C(9) | 88.5(2) | Sn-W-C(39) | 90.6(2) |
| Sn-W-C(9') | 88.4(2) | Sn-W-C(42) | 87.8(2) |
| Sn-W-C(10) | 86.9(2) | Sn-W-C(40) | 89.6(2) |
| Sn-W-C(10') | 86.9(2) | Sn-W-C(43) | 89.3(2) |
| Sn-W-C(11) | 180.0(1) | Sn-W-C(41) | 177.7(2) |
| C(9)-W-C(10) | 88.7(3) | C(39)-W-C(40) | 90.6(4) |
| C(9)-W-C(11) | 91.5(2) | C(39)-W-C(41) | 91.7(3) |
| C(9)-W-C(9') | 176.9(4) | C(39)-W-C(42) | 178.4(3) |
| C(9)-W-C(10') | 91.1(3) | C(39)-W-C(43) | 90.0(4) |
| C(10)-W-C(10') | 173.7(3) | C(40)-W-C(43) | 178.8(3) |
| C(10)-W-C(11) | 93.1(2) | C(40)-W-C(42) | 89.4(4) |
| C(11)-W-C(9') | 91.6(2) | C(40)-W-C(41) | 90.3(3) |
| C(11)-W-C(10') | 93.1(2) | C(41)-W-C(42) | 90.0(3) |
| | | C(41)-W-C(43) | 90.7(3) |
| | | C(42)-W-C(43) | 89.9(4) |
| W-Sn-N(1) | 109.6(1) | W-Sn-P(1) | 109.0(1) |
| W-Sn-N(1') | 109.6(1) | W-Sn-P(2) | 114.1(1) |
| W-Sn-C(8) | 121.3(1) | W-Sn-C(19) | 126.5(2) |
| W-Sn-C(8') | 121.3(1) | W-Sn-C(38) | 126.7(2) |
| C(8)-Sn-C(8') | 117.4(2) | C(19)-Sn-C(38) | 106.5(3) |
| N(1)-Sn-C(8) | 72.5(2) | P(1)-Sn-C(19) | 71.0(2) |
| N(1)-Sn-C(8') | 87.3(2) | P(1)-Sn-C(38) | 80.8(2) |
| N(1')-Sn-C(8) | 87.4(2) | P(2)-Sn-C(19) | 83.6(2) |
| N(1')-Sn-C(8') | 72.5(2) | P(2)-Sn-C(38) | 73.7(2) |
| N(1)-Sn-N(1') | 140.9(2) | P(1)-Sn-P(2) | 136.9(1) |

Auf die schwachen Bindungen Sn-N bzw. Sn-P ($n \cong 0.4-0.5$) wurde bereits hingewiesen. In diesem Zusammenhang sind einige Vergleiche von Interesse. Der Sn-N-Abstand von 256.4 pm (in 1) ist deutlich länger als die koordinativen Sn-N-Wechselwirkungen in den meisten bekannten Stannylenen $[\text{Sn}(\text{NMe}_2)]_2$ (226 pm) [25], $(\text{CO})_5\text{CrSnBu}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (229 pm) [24], $(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NBu}^t$ (240 pm) [4], $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NBu}^t)_2\text{Sn} \cdot \text{NH}_2\text{Bu}^t$ (246 pm) [1] und $[\text{C}_3\text{Me}_3\text{Sn} \cdot$

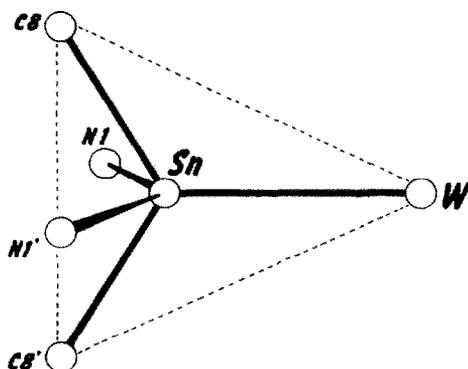


Fig. 5. Schematische Darstellung der Konfiguration des Zinnatoms in 1.

tatsächlich eine verzerrte trigonale Bipyramide vor, für die die mittlere Abweichung der Bindungswinkel ebenfalls $\pm 9^\circ$ beträgt, ψ -koordinierte Zinnkomplexe können kaum zu Vergleichen herangezogen werden, da wegen des Fehlens einer beobachtbaren Polyederecke zuverlässige Aussagen schwerfallen.

Massenspektren

Die massenspektroskopischen Daten sind in Tab. 4 zusammengestellt. Während **2** rückstandsfrei verdampft, ist bei **1** ein schwarzer Rückstand zu beobachten.

Eine TG-Analyse von **1** zeigt, dass als erster Schritt der Fragmentierung bei etwa 90°C alle fünf Carbonylgruppen abgespalten werden. Charakteristisch für Benzylverbindungen im Massenspektrum ist das Auftreten des Tropyliumkations C_7H_7^+ . Üblicherweise zeigen derartige Verbindungen auch keine Molpeaks oder nur solche mit sehr geringer Intensität. Zinn- oder wolframhaltige Bruchstücke treten überraschend nicht auf.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre unter Verwendung frisch destillierter Lösungsmittel ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer WP 200 der Firma Bruker aufgenommen. ^{13}C bei 50.39, ^{31}P bei 81.026 und ^{119}Sn bei 74.64 MHz. Für die Aufnahme der IR-Spektren stand ein Zeiss Specord M 80 zur Verfügung, die Massenspektren wurden durch ein QMG 511 der Firma Balzers erstellt.

Darstellung von **1**

2 g (5.68 mmol) Wolframhexacarbonyl werden in 200 ml THF gelöst und etwa 6 h mit einer Hg-Hochdrucktauchlampe bestrahlt. Anschliessend werden unter magnetischem Rühren 1.1 g (5.68 mmol) wasserfreies Zinn(II)chlorid zugegeben. Es wird 30 min gerührt und anschliessend bei -70°C mit 11.4 mmol *o*- $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2$ versetzt. Das Lösungsmittel wird auf dem Wasserbad entfernt und der Rückstand zur Entfernung von nicht umgesetztem Wolframhexacarbonyl bei 60°C und 0.1 mmHg getrocknet. Anschliessend wird mit heissem Benzol extrahiert, man erhält 2.46 g **1** (61% d. Th.) in Form farbloser Kristalle vom Fp. $225\text{--}230^\circ\text{C}$ (Zers.), Gef.: C, 38.20; H, 3.15; N, 3.79. $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_5\text{SnW}$ ber.: C, 38.83; H, 3.38; N, 3.94%.

Darstellung von **2**

Analog **1** werden aus 2 g (5.68 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$, 1.1 g (5.68 mmol) SnCl_2 und 11.4 mmol *o*- $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$ (als Etherat) 2.54 g **2** (45% d.Th.) in Form farbloser Kristalle vom Fp. $236\text{--}238^\circ\text{C}$ (Zers.) erhalten. Gef.: C, 51.56; H, 3.09. $\text{C}_{43}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{P}_2\text{SnW}$ ber.: C, 51.98; H, 3.22%.

Kristallstrukturbestimmung

Einkristalle von **1** wurden aus Chloroform, von **2** aus einem Benzol/THF-Gemisch erhalten. Für **2** enthielt die Elementarzelle pro Formeleinheit ein Molekül THF. Experimentelle Einzelheiten der Strukturbestimmung sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Die Verbindungen lagen in gelben transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer

TABELLE 5
KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON 1 UND 2

| | | |
|---|--|---|
| Summenformel; Molmasse (amu) | C ₂₃ H ₂₄ N ₂ O ₅ SnW; 710,993 | C ₄₇ H ₄₀ P ₂ O ₆ SnW; 1064,211 |
| Kristallgrösse (mm) | 0.4 × 0.4 × 0.1 | 0.4 × 0.4 × 0.4 |
| Gitterkonstanten | | |
| <i>a</i> (pm) | 1310.2(4) | 2108.1(4) |
| <i>b</i> (pm) | 1552.1(5) | 1707.7(4) |
| <i>c</i> (pm) | 1202.9(49) | 1283.7(3) |
| β (°) | 90.11(2) | 97.47(2) |
| MV (cm ³ /mol); <i>d</i> _{ber} (g/cm ³) | 368.3; 1.930 | 690.0; 1.439 |
| Raumgruppe (Nr.); Z | C2/c (15); 4 | P2 ₁ /n (14); 4 |
| Strahlung | | Mo-K _α ; Graphitmonochromator |
| μ (cm ⁻¹); F(000) | 60.25; 1360 | 33.03; 1936 |
| Messbereich (2θ); Scan | | 3.5–55.0°; ω |
| Messgeschwindigkeit | | 0.5–29.3 |
| N(<i>hkl</i>); N(<i>F</i> > 3σ(<i>F</i>)) | 2820; 2730 | 6758; 6729 |
| R(aniso) (H-atome isotrop) | 0.029 | 0.039 |

bestimmt wurden. Die Reflexintensitäten wurden nach dem ω-Verfahren (Molybdänstrahlung, Graphitmonochromator) mit einem Scangebereich von 1° und einer Scangeschwindigkeit zwischen 0.5 und 29.3° min⁻¹ in Abhängigkeit von der Höhe der Reflexintensität gemessen. Bei 2θ(max) = 55° wurde die angegebene Anzahl beobachteter Reflexe *hkl* (*F* > 3σ(*F*)) erhalten, die zur Strukturbestimmung verwendet wurden. Die Auswertung erfolgte auf einer Rechenanlage Eclipse S/250. Die Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst. Die Verfeinerungen der Parameter wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate vorgenommen und führten bei anisotroper Beschreibung zu den angegebenen *R*-Werten. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit isotroper Beschreibung bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2,

TABELLE 6
VERGLEICH DER WINKEL AUS DEN KOORDINATIONSSPHÄREN DES ZINNS IN 1 UND 2 MIT DENJENIGEN DER TRIGONALEN BIPYRAMIDE (TRBP) UND EINER TETRAGONALEN PYRAMIDE (TEP) (in °) (Die Bezeichnung der Atome entsprechen Schema 2)

| Winkel | TRBP | 1 | 2 | TEP |
|----------|------|-------|-------|-------|
| W–Sn–E | 90 | 109.6 | 109.0 | 117.3 |
| W–Sn–E' | 90 | 109.6 | 114.1 | 117.3 |
| W–Sn–1 | 120 | 121.3 | 126.5 | 117.3 |
| W–Sn–1' | 120 | 121.3 | 126.7 | 117.3 |
| E–Sn–E' | 180 | 140.9 | 136.9 | 125.4 |
| E–Sn–1 | 90 | 72.5 | 71.0 | 77.9 |
| E–Sn–1' | 90 | 87.3 | 80.8 | 77.9 |
| E'–Sn–1 | 90 | 87.4 | 83.6 | 77.9 |
| E'–Sn–1' | 90 | 72.5 | 73.7 | 77.9 |
| 1–Sn–1' | 120 | 117.4 | 106.5 | 125.4 |

unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52122, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Literatur

- 1 M. Veith und O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.*, 104 (1982) 1.
- 2 P.B. Hitchcock, M.F. Lappert, B.J. Samways und E.L. Weinberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1492.
- 3 G.W. Grunkewich, B.Y.K. Ho, T.J. Marks, D.L. Tomaja und J.J. Zuckerman, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 2522.
- 4 A. Tzschach, K. Jurkschat, M. Scheer, J. Meunier-Piret und M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.*, 259 (1983) 165.
- 5 M. Veith, H. Lange, K. Bräuer und R. Bachmann, *J. Organomet. Chem.*, 216 (1981) 377.
- 6 K. Jurkschat, M. Scheer, A. Tzschach, J. Meunier-Piret und M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.*, 281 (1985) 173.
- 7 U. Baumeister, H. Hartung, K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 304 (1986) 107.
- 8 A. Zschunke, E. Völtzke, M. Scheer, K. Jurkschat und A. Tzschach, *J. Organomet. Chem.*, 308 (1986) 325.
- 9 A. Lyčka, J. Holeček, M. Nádvorník und K. Handlíř, *J. Organomet. Chem.*, 280 (1985) 323, dort weitere Literaturzitate.
- 10 A. Lyčka, M. Nádvorník, K. Handlíř und J. Holeček, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 49 (1984) 2903.
- 11 B. Mathiasch, *Org. Magn. Res.*, 17 (1981) 296.
- 12 M. Gielen und K. Jurkschat, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) 303.
- 13 M. Gielen, K. Jurkschat, J. Meunier-Piret und M. van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93 (1984) 379.
- 14 H.-P. Abicht und K. Issleib, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 201.
- 15 K. Jurkschat, H.-P. Abicht, A. Tzschach und B. Mathieu, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) C47.
- 16 P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E.A. Tsolis und I. Ugi, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 691.
- 17 T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 7090.
- 18 W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 700.
- 19 G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski und J.G. Noltes, *J. Organomet. Chem.*, 177 (1979) 283.
- 20 K. Jurkschat, J. Kalbitz, M. Dargatz, E. Kleinpeter und A. Tzschach, *Publikation in Vorbereitung*.
- 21 M. Dargatz, K. Jurkschat, E. Kleinpeter und A. Tzschach, *Publikation in Vorbereitung*.
- 22 H.P. Weber und R.F. Bryan, *Acta Crystallogr.*, 22 (1967) 822.
- 23 G. van Koten, J.G. Noltes und A.L. Spek, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) 183.
- 24 M.D. Brice und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 4529.
- 25 M.M. Olmstead und P.P. Power, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 413.
- 26 F.X. Kohl, E. Schlüter, P. Jutzi, C. Krüger, G. Wolmershäuser, P. Hoffmann und P. Stauffert, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1178.
- 27 J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, K. Jurkschat und A. Tzschach, *Publikation in Vorbereitung*.
- 28 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 404.
- 29 H. Weichmann, J. Meunier-Piret und M. van Meerssche, *J. Organomet. Chem.*, 309 (1986) 267.
- 30 R. Allmann, *Monatsh. Chem.*, 106 (1975) 779.