

Darstellung, Stereochemie und Reaktivität von Hydrido-Stannyl-Komplexen des Eisens und davon abgeleiteter anionischer Stannyl-Komplexe

Michael Knorr, Hermann Piana, Steffen Gilbert und Ulrich Schubert *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg (F.R.G.)

(Eingegangen den 14. Dezember 1989)

Abstract

Octahedral hydrido stannyl complexes of iron can be prepared by three different routes: (i) *mer*-(CO)₃(PPh₃)Fe(H)SnR₃ (**1a,b**) or *cis,cis*-(CO)₂(dppe)Fe(H)SnR₃ (**1c,d**) (R = Me, Ph) by treating the silyl complexes (CO)₃(PPh₃)Fe(H)SiMe₃ or (CO)₂(dppe)Fe(H)SiMe₃ with the corresponding stannane, (ii) (CO)₂[P(OPh)₃]₂-Fe(H)SnR₃ (**1f,g**) by addition of HSnR₃ to (CO)₂[P(OPh)₃]₂Fe, and (iii) the SnCl₃ derivatives *cis,cis*-(CO)₂(dppe)Fe(H)SnCl₃ (**1e**) and (CO)₂[P(OPh)₃]₂Fe(H)SnCl₃ (**1h**) by reaction of the corresponding dihydride complexes with SnCl₄. In the complexes **1f,g** the carbonyl ligands are mutually *trans* and the phosphite ligands are *cis* at room temperature. At -40 °C another isomer is present which has ligands *cis* CO and *trans* phosphite ligands. This isomer is observed for **1h** at room temperature. Deprotonation of the SnMe₃- or SnPh₃-substituted complexes by KH gives the corresponding anionic complexes K[(CO)₃(PPh₃)FeSnR₃] (**3a,b**) and K[(CO)₂L₂FeSnR₃] (**3c,d**: L₂ = dppe; **3e,f**: L = P(OPh)₃). The anionic complexes react with methyl iodide or triorganyltin halides to yield methyl stannyl or bisstannyl complexes. The bisstannyl complex *mer*-(CO)₃(Ph₃P)Fe(SnMe₂Cl)₂ (**4d**) is obtained by reaction of the trimethylstannyl derivative **3a** with an excess of Me₂SnCl₂. An X-ray diffraction study of **4d** reveals that the two stannyl ligands do not interact with each other in the solid state. However, NMR spectra in nonpolar solvents indicate the presence of another isomer, which contains chloro bridges between both tin atoms. Attempts to eliminate R₃E-SnR'₃ (E = C, Si, Sn) from iron complexes containing two main-group IV ligands on reaction with phosphines are only successful for methyl stannyl complexes. *mer*-(CO)₃(Ph₃P)Fe(SnMe₃)SiMePh₂ eliminates the siloxy stannane Ph₂MeSi-O-SnMe₃ instead. The complexes *mer*-(CO)₃(Ph₃P)Fe(SnMe₃)[Si(OEt)₃] and *mer*-(CO)₃(Ph₃P)Fe(SnMe₃)₂ decompose under SnMe₄ elimination to form [(CO)₃(Ph₃P)Fe(μ-SnMe₂)]_n.

Zusammenfassung

Oktaedrische Hydrido-Stannyl-Komplexe können auf drei verschiedenen Wegen dargestellt werden: (i) *mer*-(CO)₃(PPh₃)Fe(H)SnR₃ (**1a,b**) oder *cis,cis*-(CO)₂(dppe)Fe(H)SnR₃ (**1c,d**) (R = Me, Ph) durch Umsetzung der Silyl-Komplexe (CO)₃(PPh₃)Fe(H)SiMe₃ oder (CO)₂(dppe)Fe(H)SiMe₃ mit den entsprechenden Stannanen, (ii) (CO)₂[P(OPh)₃]₂Fe(H)SnR₃ (**1f,g**) durch Zugabe von HSnR₃ zu (CO)₂[P(OPh)₃]₂Fe und (iii) die SnCl₃-Derivate *cis,cis*-(CO)₂(dppe)Fe(H)SnCl₃ (**1e**) und (CO)₂[P(OPh)₃]₂Fe(H)SnCl₃ (**1h**) durch Umsetzung der entsprechenden Dihydrid-Komplexe mit SnCl₄. In den Komplexen **1f,g** sind bei Raumtemperatur die Carbonyl-Liganden gegenseitig *trans* und die Phosphit-Liganden *cis*. Bei -40 °C tritt ein anderes Isomeres auf, in dem die CO Liganden *cis* und die Phosphit-Liganden *trans* sind. Das letztere Isomere wird bei **1h** bereits bei Raumtemperatur beobachtet. Deprotonierung der SnMe₃- oder SnPh₃-substituierten Komplexe durch KH ergibt die entsprechenden anionischen Komplexe K[(CO)₃(PPh₃)FeSnR₃] (**3a,b**) und K[(CO)₂L₂FeSnR₃] (**3c,d**: L₂ = dppe; **3e,f**: L = P(OPh)₃), die mit Methyljodid oder Triorganylzinnhalogeniden zu Methyl-Stannyl- oder Bisstannyl-Komplexen umgesetzt werden können. Der Bisstannyl-Komplex *mer*-(CO)₃(Ph₃P)Fe(SnMe₂Cl)₂ (**4d**) wird bei der Umsetzung des Trimethylstannyl-Derivates **3a** mit einem Überschuss an Me₂SnCl₂ erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse von **4d** zeigt, dass im festen Zustand die beiden Stannyl-Liganden keine Wechselwirkung untereinander eingehen. Die NMR-Spektren in unpolaren Lösungsmitteln deuten jedoch das Vorliegen eines weiteren Isomeren mit Chloro-Brücken zwischen den beiden Zinnatomen an. Versuche, aus Eisen-Komplexen, die zwei Liganden der 4. Hauptgruppe enthalten, durch Umsetzung mit Phosphin Verbindungen der Art R₃E-SnR'₃ (E = C, Si, Sn) reduktiv zu eliminieren, sind nur für Methyl-Stannyl-Komplexe erfolgreich. Aus *mer*-(CO)₃(Ph₃P)Fe(SnMe₃)SiMePh₂ wird statt dessen das Siloxystannan Ph₂MeSi-O-SnMe₃ eliminiert. Die Komplexe *mer*-(CO)₃(Ph₃P)Fe(SnMe₃)[Si(OEt)₃] und *mer*-(CO)₃(Ph₃P)Fe(SnMe₃)₂ zersetzen sich unter Eliminierung von SnMe₄ und Bildung von [(CO)₃(Ph₃P)Fe(μ-SnMe₂)]_n.

Oktaedrische Hydrido-Silyl-Komplexe des Eisens, (CO)_{4-n}L_nFe(H)SiR₃ (*n* = 0–2; L = PR'₃, P(OR')₃, 0.5Ph₂PCH₂PPh₂ (dppe)) [1–9], bzw. entsprechende Bis-silyl-Komplexe, (CO)_{4-n}L₂Fe(SiR₃)₂ [1,2,5,7,8] haben interessante strukturelle Eigenschaften und sind auch von grossem präparativem Interesse. Dies gilt auch ganz besonders für die durch Deprotonierung der Hydrido-Silyl-Komplexe erhältlichen anionischen Komplexe [(CO)_{4-n}L_nFeSiR₃]⁻, die als leicht handhabbare Synthese-Äquivalente für entsprechende dianionische Komplexe [(CO)_{4-n}L_nFe]²⁻ zur Darstellung von mehrkernigen Komplexen [10] oder Eisen-Carben-Komplexen [11] einsetzbar sind. Die Eigenschaften der Komplexe werden nicht nur durch Art und Anzahl der Liganden L und deren sterische und elektronische Eigenschaften beeinflusst, sondern auch durch die Art der Substituenten am Silicium. Es schien daher lohnenswert, auch entsprechende Stannyl-Komplexe in die Untersuchung einzubeziehen, um auf diese Weise zusätzliche Variationsmöglichkeiten zu gewinnen. Wir beschränkten uns dabei auf Phosphin- bzw. Phosphit-substituierte Derivate, da unsere Erfahrungen mit anionischen Silyl-Komplexen des Eisens

gezeigt haben, dass die Tetracarbonyl-Derivate $[(\text{CO})_4\text{FeSiR}_3]^-$ zu wenig nucleophil für die meisten Substitution-Reaktionen sind.

Hydrido-Stannyl-Komplexe der Eisen-Gruppe wurden bisher kaum untersucht. Von Eisen ist kein Vertreter dieser Verbindungsklasse bekannt; Versuche zur Darstellung von $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{H})\text{SnPh}_3$ durch Protonierung von $\text{NEt}_4[(\text{CO})_4\text{FeSnPh}_3]$ schlugen fehl [12]. Hydrido-Stannyl-Komplexe des Ru und Os konnten durch Reduktion von $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Ru}(\text{I})\text{SnMe}_3$ mit NaBH_4 [13], durch thermische Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{OsH}_2$ mit SnCl_4 [14] oder durch photochemische Umsetzung von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit HSnMe_3 [15] erhalten werden.

Darstellung und Stereochemie der Hydrido-Stannyl-Komplexe

Für die Darstellung der Hydrido-Silyl Derivate $(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n\text{Fe}(\text{H})\text{SiR}_3$ ist die oxidative Addition von HSiR_3 an photochemisch erzeugtes, koordinativ ungesättigtes $(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n\text{Fe}$ in den meisten Fällen die Methode der Wahl. Sie ist im Prinzip auch auf Zinnverbindungen übertragbar, doch zeigte sich z.B. bei der photochemischen Umsetzung von $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ mit HSnPh_3 , dass der Hydrido-Stannyl-Komplex $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SnPh}_3$ sehr leicht photochemisch mit noch nicht umgesetztem Stannan zum Bis-Stannyl-Komplex $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SnPh}_3)_2$ weiterreagiert [16]. Diese Folge-Reaktion tritt bei der Darstellung der Hydrido-Silyl-Komplexe noch nicht störend in Erscheinung.

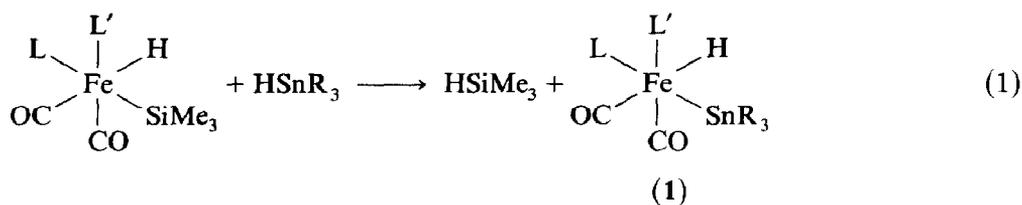
Bestrahlt man eine Toluol- oder Methylcyclohexan-Lösung äquimolarer Mengen von $(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Fe}$ und HSnPh_3 bei 0°C , sind im IR-Spektrum der Reaktionslösung sehr rasch die $\nu(\text{CO})$ -Banden des Hydrido-Stannyl-Komplexes $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{H})\text{SnPh}_3$ (**1a**) zu beobachten. Daneben treten aber auch schon nach kurzer Zeit die Banden des Bisstannyl-Komplexes *mer*- $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{SnPh}_3)_2$ (s.u.) auf. Bei längerer Reaktionsdauer bilden sich ausserdem zunehmende Mengen an $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Fe}$. Da die Trennung der drei Produkte schwierig ist, wurde zur Darstellung von Hydrido-Stannyl-Komplexen ein anderer Weg eingeschlagen.

Nach Untersuchungen von Clemmit und Glockling an Platin-Komplexen lassen sich SiMe_3 -Liganden fast quantitativ gegen GeMe_3 - oder SnMe_3 -Liganden austauschen, wenn die Silyl-Komplexe mit der stöchiometrischen Menge an HGeMe_3 oder HSnMe_3 versetzt werden [17]. Als Triebkraft der Reaktion wird die Zunahme der Pt-ER₃ Bindungsenergie von Si über Ge nach Sn, sowie die höhere Si-H-Bindungsenergie diskutiert. Ähnliche Austauschreaktionen sind auch für Ru- und Os-Verbindungen bekannt [15,18].

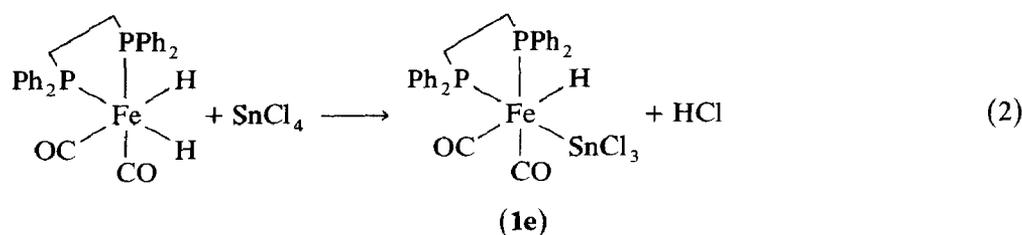
Die Übertragung dieses Konzeptes auf die Umsetzung von Hydrido-Trimethylsilyl-Komplexen des Eisens mit Stannanen erwies sich als ausgezeichnete Methode zur Darstellung der Hydrido-Stannyl-Komplexe **1a-d** (Gl. 1).

Mehrstündiges Erwärmen von Lösungen der Silyl-Komplexe auf 40°C (PPh_3 -Derivat) bzw. 80°C (dppe -Derivat) führt in Gegenwart von HSnR_3 zum vollständigen Austausch der Silylgruppe, ohne dass Bisstannyl-Komplexe gebildet werden. Begünstigend dürfte sich auch die Flüchtigkeit von HSiMe_3 auswirken, das so dem Gleichgewicht entzogen wird.

Das Trichlorstannyl-Derivat **1e** wurde analog zur Darstellung von $(\text{CO})_4\text{Os}(\text{H})\text{SnCl}_3$ aus $(\text{CO})_4\text{OsH}_2$ und SnCl_4 [14] ausgehend von $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{FeH}_2$ [4] erhalten (Gl. 2).

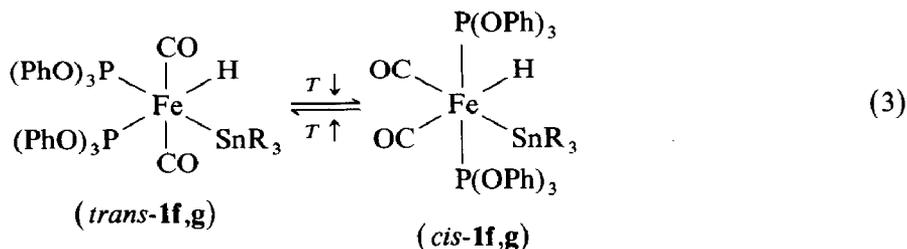
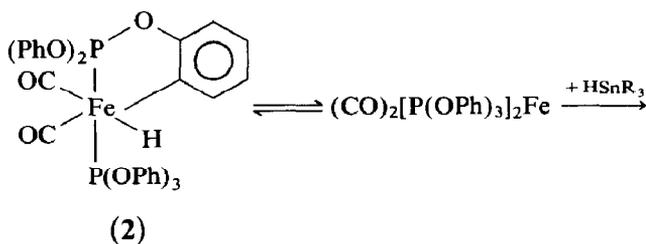


	L	L'	R
1a	PPh ₃	CO	Ph
1b	PPh ₃	CO	Me
1c	dppe		Me
1d	dppe		Ph



Die spektroskopischen Daten der Hydrido-Stannyl-Komplexe **1a–d** (s. Experimenteller Teil) sind bis auf kleinere Verschiebungen in den Banden- bzw. Signal-Lagen identisch mit denen der analogen Silyl-Komplexe [1,2,9]. Einander entsprechende Silyl- und Stannyl-Derivate sind also isostrukturell: Hydrid- und Stannyl-Ligand sind in allen Fällen *cis*-ständig; die PPh₃-substituierten Derivate **1a,b** haben eine meridionale, die dppe-substituierten Derivate **1c,d** eine *cis*-ständige Anordnung der CO-Liganden. Wie auch entsprechende Silyl-Derivate sind die Komplexe **1a–d** fluktuierend, was bei Raumtemperatur zu einem gemittelten Signal für die CO-Liganden im ¹³C-NMR-Spektrum von **1b** führt. Die Substitution der Methylgruppen am Zinn in **1c** gegen Phenylgruppen (**1d**) bewirkt einen starken Anstieg der Aktivierungs-Energie für den dynamischen Prozess: Während man bei **1c**, wie bei allen Silyl-Derivaten (CO)₂(dppe)Fe(H)SiR₃ [2], bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum ein Triplett für den Hydrid-Liganden beobachtet, ist die mittlere Linie dieser Signalgruppe bei **1d** deutlich verbreitert und flach. Erst bei +70 °C werden die beiden Phosphorkerne magnetisch äquivalent. Dass die Struktur von **1d** weniger dynamisch ist, zeigt sich auch im ³¹P-NMR-Spektrum: bei –60 °C liegt ein AB-Spinsystem vor, das bei Raumtemperatur zu zwei breiten, nicht mehr aufgelösten Signalen kollabiert. Erst bei +80 °C wird ein Singulett, wenn auch noch verbreitert, erhalten. Im Unterschied zu **1c,d** und auch im Unterschied zum entsprechenden Silyl-Komplex (CO)₂(dppe)Fe(H)SiCl₃ [2] hat der Trichlorostannyl-Komplex **1e** bei Raumtemperatur bereits eine statische Struktur: Im ³¹P-NMR-Spektrum wird für die beiden nicht äquivalenten Phosphor-Atome ein AX-Spinsystem und im ¹H-NMR-Spektrum für den Hydrid-Liganden ein Dublett von Dubletts mit Sn-Satelliten beobachtet. Der Austausch von Silicium gegen Zinn führt also bei gleicher Geometrie des Komplexes zu einem starrerem Molekülgerüst.

Zur Darstellung der Phosphit-substituierten Komplexe **1f,g** wurde auf eine Methode zurückgegriffen, die sich schon bei entsprechenden Silyl-Komplexen bewährt hat [3]. Der bei UV-Bestrahlung von $(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Fe}$ entstehende 16-Elektronen-Komplex $(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Fe}$ steht mit seinem *Ortho*-Metallierungs-Produkt **2** im thermischen Gleichgewicht [19]. Aus **2** kann auf thermischem Weg der 16-Elektronen-Komplex freigesetzt und zur Reaktion gebracht werden. Durch Umsetzung mit SnCl_4 erhielten Grant und Mannig auf diese Weise $(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Fe}(\text{Cl})\text{SnCl}_3$ [19], mit HSnR_3 entstehen glatt die gewünschten Hydrido-Stannyl-Komplexe **1f,g** (Gl. 3).



(**1f**: R = Me; **1g**: R = Ph)

Aus den $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum von **1f,g** geht eindeutig hervor, dass die CO-Liganden *trans*-ständig sind (*trans-1f,g*), wenn auch das Auftreten einer schwachen Bande bei ca. 2000 cm^{-1} auf eine Verzerrung der oktaedrischen Geometrie hinweist. Aus ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren (s.u.) geht eindeutig hervor, dass es sich um das Isomere handelt, bei dem die beiden Phosphit-Liganden (und damit auch H und SnR_3) *cis*-ständig zueinander sind. Damit sind die Komplexe **1f,g** ebenfalls isostrukturell mit entsprechendem Silyl-Derivaten.

Durch NMR-Spektroskopie (s. Fig. 1) lässt sich allerdings zeigen, dass es sich dabei um das Hochtemperatur-Isomere von **1f,g** handelt, das in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit einer Tieftemperatur-Isomeren steht (Gl. 3). Unter mehreren analog gebauten Hydrido-Silyl-Derivaten wurde dieses Phänomen bisher nur bei $(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Fe}(\text{H})\text{SiMeCl}_2$ beobachtet [3]. Bei $+108^\circ\text{C}$ erscheint im ^1H -NMR-Spektrum von **1g** für das hydridische Wasserstoffatom ein Triplett bei -10.0 ppm , dessen Linie bei tiefstem Feld aber schon leicht verbreitert ist. Bei dieser Temperatur liegt allein das Isomere *trans-1g* vor, das wie alle oktaedrischen Hydrido-Silyl- oder Stannyl-Komplexe fluktuierend ist. Bei Raumtemperatur ist die mittlere Linie des ehemaligen Triplets weitgehend kollabiert und bei -40°C ist nur noch ein breites, unstrukturiertes Signal zu erkennen. Allerdings tritt bei -40°C ein neues Triplett bei tieferem Feld (-8.5 ppm) auf, dessen wesentlich grössere PFeH-Kopplungskonstante (64.0 Hz) auf eine *cis*-Stellung beider Phosphit-Liganden relativ zum Hydrid-Liganden hinweist (*cis-1g*). Die (reversible)

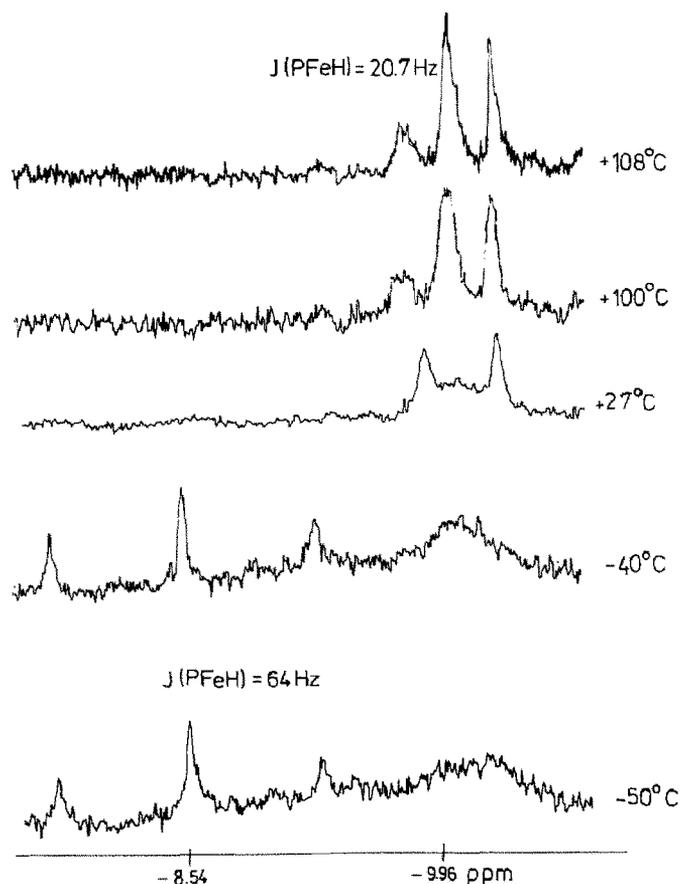


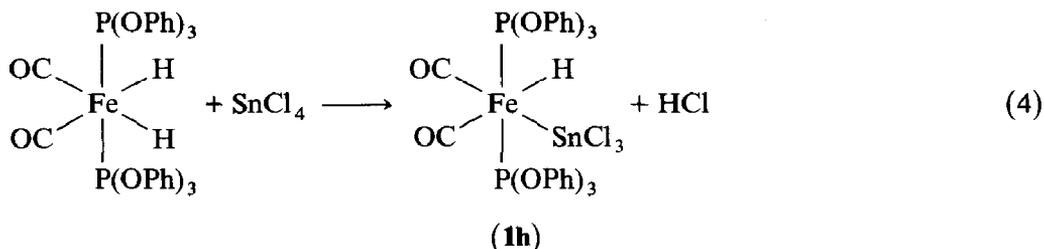
Fig. 1. Thermische Isomerisierung von **1g**: Temperaturabhängigkeit des Fe-H-Signals im ^1H -NMR-Spektrum (90 MHz) (s.Text).

Isomerisierung von *trans*-**1g** in *cis*-**1g** lässt sich auch $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch verfolgen. Bei Raumtemperatur ist nur ein Singulett bei 163.2 ppm zu beobachten (*trans*-**1g** fluktuierend). Bei -60°C ist dieses Signal in ein AB-Spinsystem mit Schwerpunkt bei 164.9 ppm aufgespalten (J_{AB} 79 Hz; *trans*-**1g** statisch) und ausserdem findet sich ein scharfes Singulett bei 162.7 ppm für *cis*-**1g**. Überraschenderweise treten noch zwei weitere schwache Banden auf (164.1 ppm), bei denen es sich um die inneren Linien eines AB-Spinsystems handeln könnte. Möglicherweise entsteht also noch ein weiteres Isomeres, das im ^1H -NMR-Spektrum bei -40°C (noch?) nicht erkennbar ist.

Die für **1g** ausführlich beschriebene Isomerisierung läuft beim SnMe_3 -Derivat **1f** in gleicher Weise ab. Aus der Beobachtung, dass beim entsprechenden Silyl-Derivat, $(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Fe}(\text{H})\text{SiMe}_3$ bei Raumtemperatur noch ein Triplett mit scharfen Linien beobachtet wird, bei **1f** dagegen bei gleicher Temperatur das Signal bei tiefstem Feld nur noch ein breiter Buckel ist, muss man folgern, dass die Substitution von SiMe_3 gegen SnMe_3 den Umlagerungsprozess des *trans*-Isomeren verlangsamt.

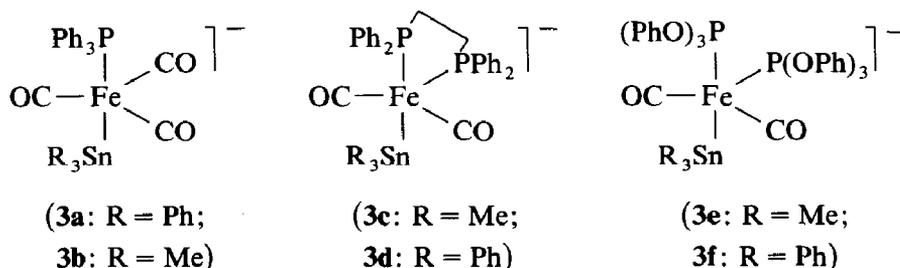
Im Unterschied zu dem SnMe_3 -Derivat **1f** und dem SnPh_3 -Derivat **1g** liegt das SnCl_3 -Derivat **1h**, das sich analog Gl. 2 durch Umsetzung des Dihydrid-Komplexes

$(\text{CO})_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{FeH}_2$ mit SnCl_4 darstellen lässt (Gl. 4), bereits bei Raumtemperatur als das *cis*-Isomere vor (zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum; Triplett im ^1H -NMR-Spektrum für das Hydrid-Signal mit $^2J(\text{PFeH})$ 60.0 Hz; Triplett im ^{119}Sn -NMR-Spektrum). Untersuchungen zur Isomerisierung wurden bei **1f** nicht durchgeführt.



Darstellung und Stereochemie anionischer Stannyl-Komplexe

Zur Darstellung anionischer Silyl-Komplexe hat sich die Deprotonierung entsprechender Hydrido-Silyl-Komplexe durch NaH oder KH bewährt [3,10], da dabei keine störenden Nebenprodukte entstehen. Bei der Umsetzung der Mono-Phosphin- bzw. Bis-Phosphit-Komplexe **1a,b** und **1f,g** mit KH in THF werden die anionischen Stannyl-Komplexe **3a,b** und **3e,f** ebenfalls rasch und quantitativ erhalten. Komplex **3a** wurde bereits durch Umsetzung von $\text{K}_2[(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}]$ mit Ph_3SnCl dargestellt [20], doch ist dies keine präparative Alternative zur hier diskutierten Darstellungsmethode. Im Unterschied zu **1a,b** und **1f,g** sind die dppe-substituierten Komplexe **1c,d** gegenüber KH inert, da durch die höhere Elektronendichte am Metall die Acidität der Komplexe stark herabgesetzt ist. Deprotonierung zu den anionischen Komplexen **3c,d** gelingt aber, wenn man der THF-Lösung eine etwas mehr als äquimolare Menge an 18-Krone-6 zusetzt. Die Metallate **3a-f** lassen sich aus konzentrierten THF-Lösungen in Form blass-gelber Feststoffe auskristallisieren; dies ist aber für nachfolgende Umsetzungen nicht nötig.

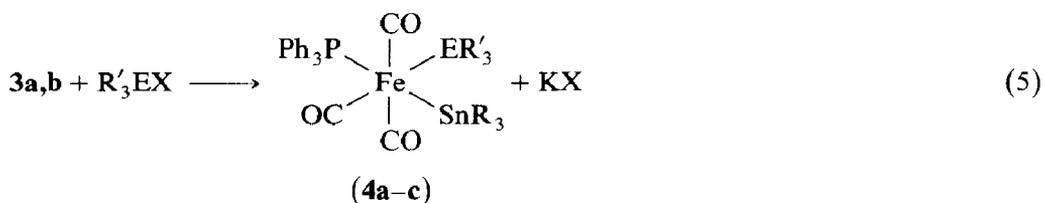


Sowohl bei **3a,b** als auch bei **3e,f** treten im IR-Spektrum mehr $\nu(\text{CO})$ -Banden auf als für C_{3v} - bzw. C_{2v} -symmetrische Verbindungen zu erwarten ist. Der Grund dafür sind Kontakt-Ionenpaare, die wir für die entsprechenden Silyl-Derivate an anderer Stelle [3,10a], ausführlich diskutiert haben. Wird durch Zusatz von 18-Krone-6 eine Trennung der Ionen erzwungen, beobachtet man bei beiden Verbindungen nur das Spektrum des ungestörten Ions. Da die dann bei **3e,f** auftretenden zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden ungleiche Intensität haben, muss der Bindungswinkel zwischen den beiden CO-Liganden ungleich 90° sein, d.h. eine axial/equatoriale Anordnung der CO-Liganden scheidet aus. Das gleiche Argument gilt für die Metallate **3c,d**. Da bereits

bei ihrer Darstellung Kronenether zugegeben wird, können sich keine Kontaktionenpaare bilden und es werden nur zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden (ungleicher Intensität) beobachtet. Eine Verzerrung in Richtung auf eine quadratisch-pyramidale Anordnung, wie sie beim isoelektronischen Komplex $(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{CoSiMePh}_2$ gefunden wurde [21], kann aufgrund der IR-Spektren von **3c-f** nicht ausgeschlossen werden.

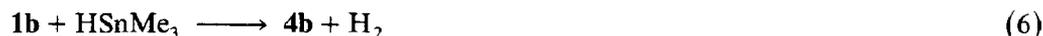
Umsetzung der anionischen Stannyl-Komplexe **3** mit Halogeniden der 4. Hauptgruppe

Um die Reaktivität der neu dargestellten anionischen Stannyl-Komplexe **3**, vor allem im Vergleich mit entsprechenden Silyl-Komplexen, in Substitutions-Reaktionen zu testen, wurden sie mit ausgewählten Organoelementhalogeniden der 4. Hauptgruppe umgesetzt. Der Grund für diese Auswahl war auch unser Interesse an Eliminierungsreaktionen der Liganden ER_3 und $\text{E}'\text{R}'_3$ ($\text{E}, \text{E}' = \text{Element der 4. Hauptgruppe}$) aus Komplexen $(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n\text{Fe}(\text{ER}_3)\text{E}'\text{R}'_3$ (s.u.).



	$\text{R}'_3\text{EX}$	R
4a	CH_3I	Me
4b	Me_3SnCl	Me
4c	Ph_3SnCl	Ph

Die anionischen Stannyl-Komplexe **3a,b** reagieren mit Methyljodid oder Triorganylzinnhalogeniden rasch und glatt zu dem Methyl-Stannyl-Komplex **4a** bzw. den Bisstannyl-Komplexen **4b,c** (Gl. 5). Bisstannyl-Komplexe $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SnR}_3)_2$ gehören zu den am längsten bekannten dreikernigen Metallkomplexen, was sicher auch an der generell hohen Stabilität der Fe-Sn-Bindung liegt. Zu den bisher angewandten Synthesemethoden gehören z.B. die Umsetzung von $[(\text{CO})_4\text{Fe}]^{2-}$ oder $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{ZnCl})_2$ mit Organozinnhalogeniden [22] oder von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit R_3SnH , SnCl_4 [23a] oder $\text{N}(\text{SnMe}_3)_3$ [23b] unter CO-Eliminierung. Phosphan-substituierte Derivate sind allerdings bisher noch nicht bekannt. In Anlehnung an die Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit HSnR_3 , bei der vermutlich Hydrido-Stannyl-Komplexe als Zwischenstufendurchlaufen werden, die dann mit einem zweiten Äquivalent HSnR_3 zu Bisstannyl-Komplexen reagieren, kann der Komplex **4b** auch durch Umsetzung des Hydrido-Stannyl-Komplexes **1b** mit HSnMe_3 dargestellt werden (Gl. 6).

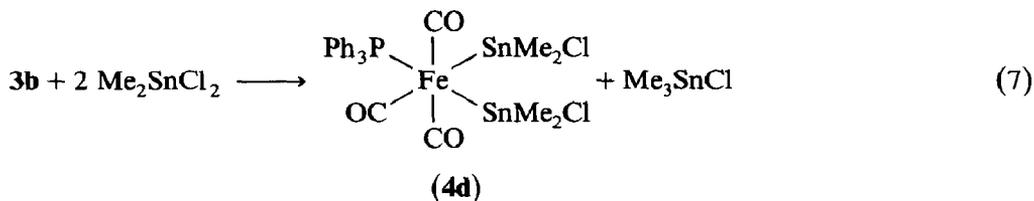


Für die Synthese von **4b** ist Reaktion nach Gl. 5 allerdings vorteilhafter, da die Umsetzung von **1b** mit HSnMe_3 (Gl. 6) in Benzol erst bei 80°C vollständig abläuft, sich bei dieser Temperatur das Produkt **4b** aber schon teilweise zersetzt. So fällt bei längerem Erwärmen des Reaktionsgemisches ein gelber Niederschlag aus, bei dem es sich wahrscheinlich um den polymeren Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\mu\text{-SnMe}_2)]_n$ (**6**) handelt, der durch Abspaltung von Tetramethylzinn aus **4b** entsteht (s.u.).

Wie in den Hydrido-Stannyl-Komplexen **1a,b** sind in **4a–c** die drei CO-Liganden meridional angeordnet, was aus den IR-Spektren dieser Komplexe im $\nu(\text{CO})$ -Bereich hervorgeht. Beim Methyl-Stannyl-Komplex **4a**, als einem Komplex des Typs $(\text{CO})_3\text{FeLL'L''}$, sind drei Isomere mit meridionaler Anordnung der CO-Liganden denkbar, die sich durch die relative Position von PPh_3 -, CH_3 - und SnMe_3 -Ligand unterscheiden. Die Grösse der $^3J(\text{PFech})$ -Kopplungskonstanten der metallgebundenen Methylgruppe (8.8 Hz) erlaubt keine eindeutige Festlegung auf eines der Isomeren. Die chemische Verschiebung des Phosphorkernes in **4a** (58.8 ppm), die der des Hydrido-Stannyl-Komplexes **1b** (63.2 ppm), in dem PPh_3 und SnMe_3 eindeutig *trans*-ständig sind, sehr ähnlich ist, lässt es jedoch sehr wahrscheinlich erscheinen, dass **4a** die in Gl. 5 angegebene Struktur hat, bei der PPh_3 und SnMe_3 ebenfalls *trans* sind. Ein gewichtiges Argument für diese Geometrie ist auch, dass in dem bei der analogen Umsetzung von $[(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{FeSiMePh}_2]^-$ mit Ph_3PAuCl gebildeten Komplex *mer*- $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{SiMePh}_2)\text{AuPPh}_3$ Silyl- und Phosphinligand ebenfalls *trans* sind, wie durch eine Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden konnte [10a].

Komplex **4a** unterscheidet sich allerdings von **1b** hinsichtlich seines dynamischen Verhaltens. Während **1b** bei Raumtemperatur fluktuierend ist (s.o.), zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **4a** zwei getrennte Signalgruppen für die chemisch unterschiedlichen Carbonyl-Liganden. Bemerkenswert ist, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4b** nur eine CO-Resonanz und im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Methylgruppen-Signal auftritt, dieser Komplex also im Unterschied zu **4a** fluktuierend ist. Dieses Phänomen wurde bisher bei oktaedrischen Komplexen des Typs *mer*- $(\text{CO})_3(\text{PR}_3)\text{Fe}(\text{R}')\text{ER}'_3$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$) bei Raumtemperatur nur dann beobachtet, wenn R' ein Wasserstoffatom ist, für R' gleich Methyl, Silyl oder Stannyl allenfalls bei höheren Temperaturen. Von **4c** konnte wegen der Schwerlöslichkeit dieses Komplexes kein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden.

Mit der Absicht, einen Bisstannyl-Komplex mit zwei unterschiedlichen Stannyl-Einheiten zu synthetisieren, wurde der anionische Stannyl-Komplex **3b** in THF mit Me_2SnCl_2 umgesetzt. Um die Bildung SnMe_2 -verbrückter Spezies zu unterdrücken, wurde die doppelte Menge Me_2SnCl_2 eingesetzt. Unter diesen Bedingungen entsteht jedoch nicht $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{SnMe}_3)(\text{SnMe}_2\text{Cl})$ sondern der zwei gleiche Stannyl-Liganden enthaltende sehr stabile Komplex **4d** (Gl. 7).



Da Umverteilungs-Reaktionen in der Chemie von Organozinnhalogeniden nicht ungewöhnlich, ja vielmehr wichtige präparative Darstellungsmethoden sind, könnte bei der Umsetzung von **3b** mit Me_2SnCl_2 durchaus zunächst der gemischt-substituierte Komplex $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{SnMe}_3)(\text{SnMe}_2\text{Cl})$ entstehen, der dann mit einem zweiten Äquivalent Me_2SnCl_2 unter Methyl/Chlor-Austausch zu **4d** reagiert. Über ähnliche Umverteilungs-Reaktionen bei Eisen- und Kobalt-Stannyl-Komplexen berichteten Kummer und Graham [23,24]. Sie erhielten bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit PhSnCl_3 den Bisstannyl-Komplex *trans*- $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SnCl}_3)_2$, der in

Tabelle 1

Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von **4d**

Fe–Sn(1)	259.3(2)	Sn(1)–C(4)	213.8(13)
Fe–Sn(2)	259.2(2)	Sn(1)–C(5)	210.0(11)
Fe–P	226.1(3)	Sn(2)–C(6)	213.5(13)
Fe–C(1)	178.7(14)	Sn(2)–C(7)	212.7(14)
Fe–C(2)	174.4(11)	C(1)–O(1)	114.3(14)
Fe–C(3)	176.4(12)	C(2)–C(2)	116.0(14)
Sn(1)–Cl(1)	243.9(3)	C(3)–O(3)	116.5(14)
Sn(2)–Cl(2)	241.1(4)		
P–Fe–Sn(1)	96.61(9)	Sn(1)–Fe–C(3)	85.04(4)
P–Fe–Sn(2)	172.39(1)	C(1)–Fe–C(2)	93.17(5)
P–Fe–C(1)	89.55(4)	C(3)–Fe–C(2)	160.77(5)
P–Fe–C(2)	96.03(4)	C(1)–Fe–C(3)	103.00(5)
P–Fe–C(3)	94.41(4)	Sn(2)–Fe–C(1)	85.89(4)
Sn(1)–Fe–Sn(2)	88.83(5)	Sn(2)–Fe–C(2)	90.31(4)
Sn(1)–Fe–C(1)	169.48(4)	Sn(2)–Fe–C(3)	88.83(4)
Sn(1)–Fe–C(2)	77.75(4)		

Lösung zum *cis*-Isomeren umlagert [23]. Allerdings wird bei der Umsetzung des anionischen Silyl-Komplexes $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn-SiMePh}_2]^-$ mit Ph_2SnCl_2 ebenfalls ein Bisstannyl-Komplex, *trans*- $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SnPh}_2\text{Cl})_2$, gebildet [25], so dass für die Bildung von **4d** auch Mechanismen diskutiert werden müssen, bei denen der gesamte Stannyl-Ligand ausgetauscht wird.

Als Ursache für die höhere Stabilität von *cis*- $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SnCl}_3)_2$, relativ zum *trans*-Isomeren, wurde die Ausbildung intramolekularer Chloro-Brücken zwischen den Zinn-Atomen diskutiert. Um dies für **4d** zu überprüfen, wurde eine

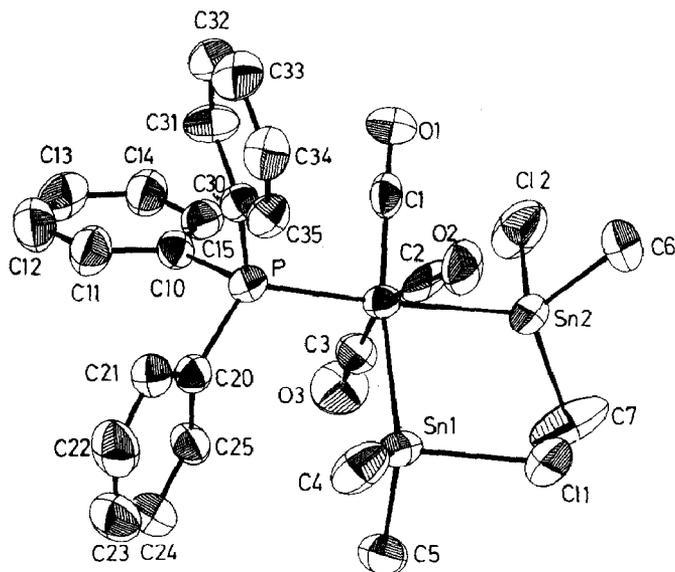


Fig. 2. Molekülstruktur von **4d**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Tab. 1 und 2, Fig. 2). Danach besitzt der Komplex eine leicht verzerrte oktaedrische Geometrie. Interessanterweise sind die CO-Liganden zu den SnMe_2Cl -Liganden hin gebogen, was zu einer Aufweitung der Winkel zwischen den CO-Liganden führt (s. Tab. 1). Dieses Phänomen wurde auch bei $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SnPh}_3)_2$ [26] und bei oktaedrischen Silyl-Komplexen beobachtet. Die Stannyl-Liganden in **4d** sind wie erwartet *cis*-ständig ($\text{Sn}(1)\text{--Fe--Sn}(2)$ 88.8°). Obwohl die Konformation der Stannyl-Liganden mit $\text{Sn}(1)$ nicht ungünstig für eine Wechselwirkung von $\text{Cl}(1)$ mit dem Nachbar-Zinnatom ist, ist der Abstand $\text{Sn}(2)\text{--Cl}(1)$ mit 341.5 (3) pm viel zu lang dafür. Die Stannyl-Liganden sind also im festen Zustand unabhängig voneinander und bilden keine intramolekularen Chloro-Brücken aus.

Auffallend ist, dass die beiden Fe–Sn-Abstände mit 259.3(2) und 259.2(2) pm identisch sind, obwohl ein Stannyl-Ligand *trans* zu CO, der andere aber *trans* zum stärkeren π -Donor-Liganden PPh_3 ist. Bei Silyl-Komplexen verkürzt sich der Metall–Silicium-Abstand, wenn ein *trans*-ständiger CO-Ligand durch Phosphin substituiert wird [2]. Bei Stannyl-Komplexen scheinen sich also derartige elektronische Änderungen am Metallatom weniger stark auf die Bindungslängen auszuwirken als bei Silyl-Komplexen. Die im Vergleich mit $\text{cis}-(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SnPh}_3)_2$ [26] (Fe–Sn 266.6(1) und 265.5(1) pm) kürzeren Fe–Sn-Abstände in **4d** sind auf die unterschiedlichen Substituenten am Zinn-Atom zurückzuführen.

Anders als im festen Zustand finden sich bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung von **4d** in Lösung unter bestimmten Bedingungen Hinweise für das Auftreten Chloro-verbrückter Spezies. In Aceton- d_6 -Lösung treten im ^1H -NMR-Spektrum die für eine statische Struktur zu erwartenden getrennten Signale für die Methylgruppen der chemisch nicht äquivalenten Stannyl-Reste bei 1.07 und 0.53

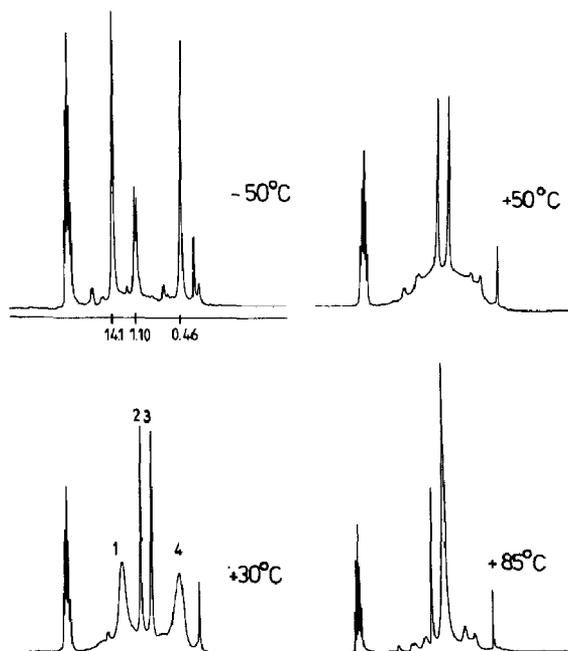


Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum einer Toluol- d_8 Lösung von **4d** im Methylgruppen-Bereich bei verschiedenen Temperaturen (s. Text).

ppm auf. Die ${}^2J(\text{SnCH})$ -Kopplungskonstanten entsprechen mit 53.4 Hz für das Signal bei 1.07 ppm bzw. 44.5 Hz für das Signal bei 0.53 ppm den Erwartungswerten für vierfach-koordiniertes Zinn. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4d** in Toluol ist über einen weiten Temperaturbereich wesentlich komplexer (Fig. 3).

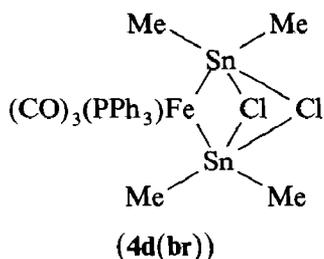
Im Tieftemperatur- ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (-50°C , 90 MHz) werden vier Signale bei 1.41, 1.10, 1.07 und 0.46 ppm im Verhältnis 2.2/1/1/2.2 (im folgenden abgekürzt als Signal 1 bis 4) mit den dazu gehörenden Sn-Satelliten gefunden. Beim Erwärmen auf -10°C bleibt die Linienform weitgehend unverändert, jedoch vergrößert sich der Abstand zwischen Signal 2 und 3 von 0.03 auf 0.09 ppm, während sich die beiden äussersten Linien aufeinander zubewegen. Für die vier Signale werden vier Sätze von Sn-Satelliten-Paaren beobachtet. Die ${}^2J(\text{SnCH})$ -Kopplungskonstanten von Signal 1 und 4 entsprechen mit 54.0/51.7 Hz (${}^{117}\text{Sn}$ und ${}^{119}\text{Sn}$) bzw. 45.6/43.8 Hz etwa den Kopplungskonstanten in Aceton-Lösung. Dagegen ist ${}^2J(\text{SnCH})$ für die beiden mittleren Signale (2 und 3) mit 74 und 77 Hz sehr hoch (wegen der geringen Intensität der Signale konnte die ${}^{117}\text{Sn}/{}^{119}\text{Sn}$ -Kopplung nicht mehr aufgelöst werden).

Bei weiterem Erwärmen werden Signal 1 und 4 immer breiter und erreichen bei $+50^\circ\text{C}$ den Koaleszenzpunkt. Die beiden mittleren Signale (2 und 3) bleiben dagegen scharf; lediglich ihr Abstand vergrößert sich auf 0.15 ppm (bei $+30^\circ\text{C}$). Bei $+60^\circ\text{C}$ sind die ehemaligen Signale 1 und 4 zu einem verbreiterten Singulett kollabiert, das bei weiterer Temperatur-Erhöhung schärfer wird und Signal 3 überlagert. Bei $+85^\circ\text{C}$ findet sich für das aus Signal 1 und 4 entstandene neue Signal eine Kopplungskonstante ${}^2J({}^{117,119}\text{SnCH})$ von 49.1 Hz (Mittelwert der Kopplungskonstanten der ehemaligen Signale 1 und 4). Die Linienform der Signale 2 und 3 bleibt unverändert, die Kopplungskonstanten betragen 82.9/84.9 Hz für Signal 2 und 77.2/80.6 Hz für Signal 3.

In Toluol-Lösung liegen also zwei unterschiedliche Isomere von **4d** vor, die bei tiefen Temperaturen je zwei Methyl-Resonanzen (Signal 1 und 4 bzw. Signal 2 und 3) zeigen. Das Signal 1 und 4 zuzuordnende Isomere ist bei höherer Temperatur fluktuierend. Die zugehörigen Kopplungskonstanten sind gleich gross wie die Kopplungskonstanten von **4d** in Aceton-Lösung und nur wenig grösser als ${}^2J(\text{SnCH})$ der Komplexe **4a,b**. Demnach dürften die Signale 1 und 4 der auch im festen Zustand gefundenen Struktur von **4d** zuzuordnen sein, bei der zwei voneinander unabhängige Stannyl-Liganden vorliegen. Wie zuvor für **4b** diskutiert, ist es nicht ungewöhnlich, dass ein Komplex dieses Typs bei erhöhter Temperatur ein dynamisches Verhalten aufweist.

Der Strukturvorschlag für das zweite Isomere (Signale 2 und 3), das im untersuchten Temperatur-Bereich eine statische Struktur besitzt, geht davon aus, dass die hohen Beträge der ${}^2J(\text{SnCH})$ -Kopplungskonstanten nur mit fünffach-koordinierten Zinnatomen vereinbar sind. Der Betrag von ${}^2J(\text{SnCH})$ ist zum einen abhängig von der Elektronegativität der Substituenten am Zinnatom. So wächst z.B. ${}^2J(\text{SnCH})$ im nicht koordinierenden Lösungsmittel Benzol von Me_4Sn (53.9 Hz) über Me_3SnCl (58.4 Hz) und Me_2SnCl_2 (69.3 Hz) auf 95.4 Hz in MeSnCl_3 [27]. Für die meisten bekannten und auch für die in dieser Arbeit neu dargestellten Stannyl-Komplexe liegt ${}^2J(\text{SnCH})$ unter 50 Hz. Die Kopplungskonstante ist aber zum anderen auch abhängig von den Donor-Eigenschaften des Solvens. ${}^2J(\text{SnCH})$ von Me_2SnCl_2 erhöht sich von 69.3 in Benzol auf 86.5 in Aceton und 117.1 Hz in Dimethylsulfoxid, da nun durch Bildung von Solvens-Addukten die Koor-

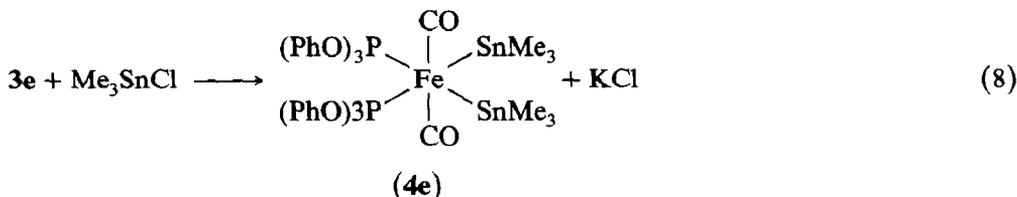
dinationszahl des Zinnatoms erhöht wird [27]. Bei dem Isomeren von **4d** mit den Methylgruppen-Signalen 2 und 3 könnte durch die Ausbildung intra- oder intermolekularer Chloro-Brücken eine höhere Koordinationszahl erreicht werden. Wegen der dafür günstigen *cis*-Anordnung der beiden Stannyl-Liganden käme Struktur **4d(br)** in Frage:



Im polaren Lösungsmittel Aceton wird die Bildung von **4d(br)** möglicherweise durch Wechselwirkungen mit dem Solvens unterdrückt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4d** in Benzol- d_6 werden bei Raumtemperatur vier ungefähr gleich intensive Signale für Methyl-Kohlenstoffatome und zwei Dubletts (Intensitätsverhältnis ca. 2/1) für Carbonyl-Kohlenstoffatome beobachtet. Dieses Spektrum ist ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag **3d(br)**. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt auch in Toluol- d_8 nur eine Phosphor-Resonanz auf, was möglicherweise an der grossen Entfernung des Phosphor-Kerns zu den Zinnatomen liegt.

Wir haben früher gezeigt, dass Verbindungen des Typs $\text{L}_n(\text{R}_3\text{Si})\text{M}-\text{E}(\text{Cl})\text{R}'_m$ ($\text{E} = \text{C}, \text{P}$) bzw. analoge Germyl- und Stannyl-Derivate unter Eliminierung von R_3SiCl (bzw. R_3GeCl , R_3SnCl) in Komplexe $\text{L}_n\text{M} = \text{ER}'_m$ mit Metall-Element-Doppelbindungen übergehen können [11,28]. Komplex **4d** ist eine Verbindung dieses Typs. Es tritt zwar in diesem Fall keine Me_2SnCl_2 -Abspaltung unter Ausbildung monomerer oder oligomerer Stannylen-Komplexe ein, doch kann die Ausbildung von **4d(br)** als ein erster Schritt auf der Reaktionskoordinate in Richtung einer Chlorstannan-Eliminierung aufgefasst werden.

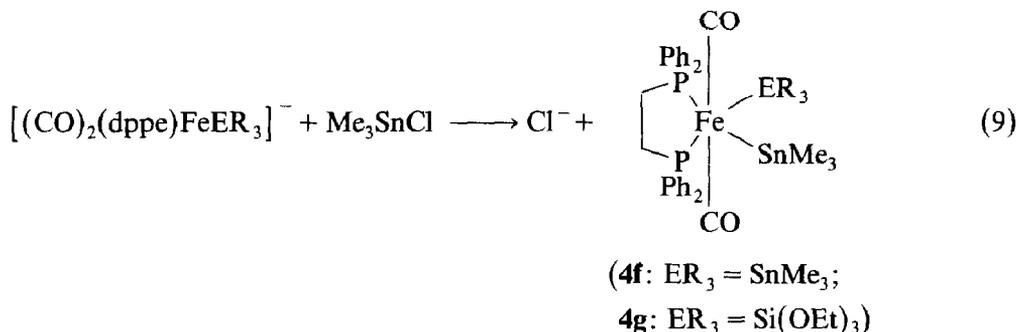
Ebenso wie die anionischen Stannyl-Komplexe **3a,b** setzt sich auch das Bisphosphit-substituierte Metallat **3e** mit Me_3SnCl in Cyclohexan glatt zum Bisstannyl-Komplex **4e** um (Gl. 8), der nur mässig stabil ist (s.u.).



Da **4e** nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande aufweist, müssen die CO-Liganden zueinander *trans*-ständig sein. Durch das hohe σ -Donor-Vermögen der beiden SnMe_3 -Einheiten sinkt $\nu(\text{CO})$ auf 1927 cm^{-1} ab. Die beiden Phosphit-Liganden dürften wie in den bereits früher beschriebenen Silyl-Stannyl-Derivaten $(\text{CO})_2[\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_2\text{Fe}(\text{SnR}_3)$ $\text{Si}(\text{OEt})_3$ [3], deren NMR-Spektren wegen der unsymmetrischeren Substitution eindeutiger strukturelle Aussagen zulassen, *cis*-ständig zueinander sein.

Bei der Umsetzung der dppe-substituierten Metallate **3c,d** war vor allem die Frage interessant, ob die Anwesenheit des Kronenethers die Bildung von Substitu-

tions-Produkten behindern würde. Die Umsetzung von **3c** mit Me_3SnCl in THF ist innerhalb weniger Minuten abgeschlossen und man erhält den Bisstannyl-Komplex **4f** in guten Ausbeuten. Für die Synthese eines dppe-substituierten Silyl-Stannyl-Derivats haben wir den bisher noch nicht beschriebenen, aber völlig analog zu **3c,d** hergestellten anionischen Silyl-Komplex $[\text{K}(18\text{-Krone-6})][(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{FeSi}(\text{OEt})_3]$ mit Me_3SnCl umgesetzt und erhielten auch dabei ohne Komplikationen den Silyl-Stannyl-Komplex **4g** (Gl. 9).



Beide Komplexe zeigen im IR-Spektrum nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande; die CO-Liganden sind daher wie im Bisphosphit-Komplex **4e** *trans*-ständig. Anders als bei den Monophosphin- bzw. Bisphosphitsubstituierten anionischen Stannyl-Komplexen **3a,b,e,f** (und analogen anionischen Silyl-Komplexen) haben also bei dppe-substituierten Komplexen die korrespondierenden Hydrido-Stannyl-Komplexe **1c,d** eine andere Geometrie (*cis*-ständige CO-Liganden) als die durch Umsetzung mit Halogen-Verbindungen, z.B. Me_3SnCl , erhaltenen Produkte, z.B. **4f,g**. Wie auch bei Bissilyl-Komplexen des Typs, $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{SiR}_3)_2$ [2], können wegen der Anwesenheit eines zweiten basischen Phosphor-Atoms beide Silyl- bzw. Stannyl-Liganden die für sie elektronisch günstigere Position *trans* zum Phosphor-Atom einnehmen.

Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum von **4f** beweist das Auftreten eines Dubletts von Dubletts, dass dieser Komplex bei Raumtemperatur stereochemisch starr ist. Der gleiche Befund ergibt sich bei **4g** wegen der geringeren Symmetrie dieses Komplexes bereits aus den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren: Die chemisch nicht äquivalenten Methylen-Gruppen des dppe-Liganden ergeben getrennte Signal-Gruppen und die Resonanzen der beiden Phosphor-Kerne erscheinen als der AB-Teil, die Resonanz des ^{119}Sn -Kerns als der X-Teil eines ABX-Spinsystems. Auch bei den Komplexen **4f** und **4g** bestätigt sich also die Erfahrung, dass der Austausch eines Hydrid-Liganden gegen einen Silyl- oder Stannyl-Liganden zu stereochemisch starrerem Molekülgerüst führt.

Versuche zur Abspaltung von $\text{R}_3\text{E}-\text{E}'\text{R}'_3$ aus $(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n\text{Fe}(\text{ER}_3)\text{E}'\text{R}'_3$

Metallkomplexe, die zwei Liganden der 4. Hauptgruppe enthalten, sind nicht zuletzt unter dem Aspekt der reduktiven Eliminierung von $\text{R}_3\text{E}-\text{E}'\text{R}'_3$ (E und E' = Element der 4. Hauptgruppe) interessant. Die bisherigen Befunde bei oktaedrischen Eisen-Komplexen sind sehr uneinheitlich und erlauben noch kein klares Bild. Wir haben deshalb bei einigen der in dieser Arbeit neu dargestellten Komplexe Abspaltungs-Reaktionen untersucht, wobei die Ergebnisse allerdings noch vorläufigen Charakter haben.

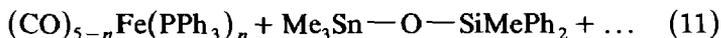
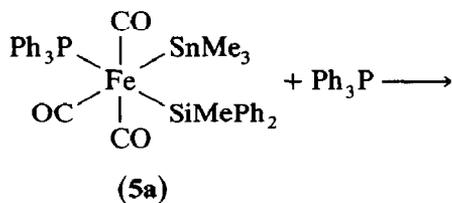
Beim thermischen Zerfall der Methyl-Silyl-Komplexe $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ [29] bzw. *mer*- $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{Me})\text{SiMePh}_2$ [10a] entstehen unter reduktiver Eliminierung die Alkylsilane SiMe_4 bzw. Me_2SiPh_2 . Diese Reaktion kann als Modellreaktion für den produktbildenden Teilschritt bei Hydrosilylierungs-Reaktionen betrachtet werden. Bei Zugabe von PPh_3 lagert $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ dagegen zu dem Acyl-Komplex $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{O})\text{Me}$ und durch anschließende silatropie Wanderung zum Siloxycarben-Komplex $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{FeC}(\text{OSiMe}_3)\text{Me}$ um [29].

Bei der Umsetzung von **4a** mit PPh_3 in Benzol wird quantitativ Tetramethylstannan abgespalten (Gl. 10). Hinweise auf die Bildung eines Carben-Komplexes fanden sich nicht.



Ebenso finden sich auch bei der Umsetzung von *mer*- $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{Me})\text{SiR}_3$ ($\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3, \text{SiMePh}_2, \text{Si}(\text{OEt})_3$) mit PPh_3 oder PMePh_2 (im Unterschied zur entsprechenden Umsetzung des Tetracarbonyl-Derivats $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{Me})\text{SiMe}_3$ [29]) ausschliesslich die durch reduktive Eliminierung entstandenen Methylsilane MeSiR_3 , die gaschromatographisch identifiziert wurden.

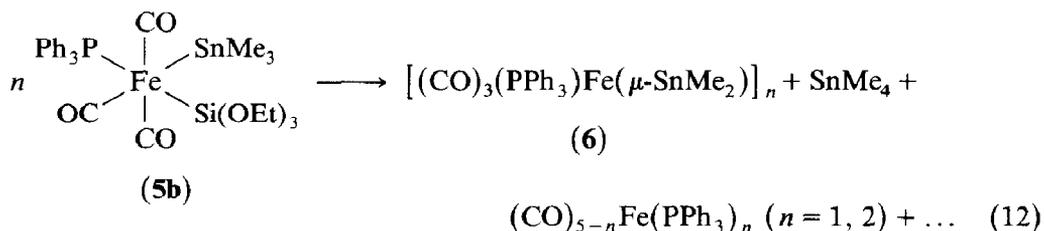
Während also bei Alkyl-Silyl- und Alkyl-Stannyl-Komplexen reduktive Eliminierung von Alkylsilanen bzw. Alkylstannanen möglich ist, ist das Verhalten von Bissilyl-, Bisstannyl- und Silyl-Stannyl-Komplexen wesentlich komplizierter. Wie wir an anderer Stelle ausführlicher beschreiben werden, entstehen beim thermischen Zerfall oder bei der Umsetzung mit Phosphinen aus Bissilyl-Komplexen $(\text{CO})_3\text{LFe}(\text{SiR}_3)_2$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{PR}_3$) neben verschiedenen silylsubstituierten und auch Silylgruppen-freien Metallkomplexen als einzige Metall-freie Silicium-Verbindungen auch bei striktem Ausschluss von Feuchtigkeit Disiloxane $(\text{R}_3\text{Si})_2\text{O}$, in keinem Fall Disilane (die angebliche Bildung von Si_2Cl_6 durch Umsetzung von $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{SiCl}_3)_2$ mit PR_3 [30] konnten wir [31] und andere [7] nicht reproduzieren). Der von uns bereits früher beschriebene Silyl-Stannyl-Komplex *mer*- $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{SiMePh}_2)\text{SnMe}_3$ [10a] verhält sich völlig analog: Umsetzung dieses Komplexes mit PPh_3 in Benzol führt ausschliesslich zur Bildung von $\text{Ph}_2\text{MeSi-O-SnMe}_3$ (Gl. 11), für die reduktive Eliminierung von $\text{Ph}_2\text{MeSi-SnMe}_3$ findet sich kein Hinweis.



$$(n = 1, 2)$$

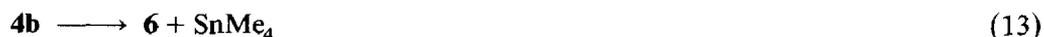
Obwohl $\text{Ph}_2\text{MeSi-O-SnMe}_3$ nur als ein mit PPh_3 verunreinigtes Öl erhalten werden konnte, sind die spektroskopischen Daten, besonders das Massenspektrum, eindeutig. Die chemische Verschiebung des ^{119}Sn -Kernes (118.0 ppm) ist mit der von $\text{Me}_3\text{Sn-O-SiPh}_3$ ($\delta(\text{Sn}) = 121.0$ ppm) [32] fast identisch. Die Beträge der Kopplungskonstanten $^2J(^{117,119}\text{SnCH})$ von 55.9 bzw. 58.3 Hz sind ähnlich wie in $\text{Me}_3\text{Sn-O-SiMe}_3$ (54.9/57.4 Hz) [33], jedoch deutlich unterschiedlich zu $\text{Me}_3\text{Sn-O-SiMe}_3$.

SiMe₃ (45.6/47.8 Hz) [34]. Überraschenderweise zerfällt das zu **5a** analoge Si(OEt)₃-Derivat **5b** [10a] sowohl in Abwesenheit als auch in Gegenwart von PPh₃ auf völlig andere Weise (Gl. 12): Beim Erhitzen einer Benzol-Lösung von **5b** fällt ein hellgelbes Pulver aus; in Lösung kann (CO)_{5-n}Fe(PPh₃)_n (n = 1, 2) und als einziges zinnorganisches Produkt SnMe₄ nachgewiesen werden. Hinweise auf Me₃Sn–O–Si(OEt)₃ oder Me₃Sn–Si(OEt)₃ finden sich nicht. Die ausgefallene gelbe, äusserst stabile Verbindung ist in allen gängigen Solventien unlöslich. Im IR-Spektrum (KBr-Pressling oder Nujol-Verreibung) zeigt sie im ν(CO)-Bereich drei Banden, die auf eine *mer*-(CO)₃Fe-Einheit hindeuten, im Fingerprint-Bereich sind ausserdem die für PPh₃ typischen Banden zu erkennen. Die Elementaranalyse ergibt eine relativ gute Übereinstimmung für **6**.



Danach könnte es sich um einen Phosphan-substituierten Komplex mit Stannyl-Brücken handeln. Die ν(CO)-Banden von **6** liegen allerdings bei tieferen Wellenzahlen als bei den elektronisch vergleichbaren monomeren Komplexen **4b,c**. Phosphan-substituierte dimere μ-Stannyl-Komplexe [(CO)₃(PR₃)Fe(μ-SnR'₂)]₂ wurden bereits früher durch CO/PR₃-Austausch dargestellt [23,35], die Autoren erwähnen aber keine Schwerlöslichkeit dieser Komplexe; die IR-Spektren sind ähnlich. Wegen der Unlöslichkeit von **6** vermuten wir, dass dieser Komplex oligomer oder polymer ist. Ungeklärt bleibt vorerst das Schicksal der Si(OEt)₃-Einheit von **5b**. Da bei der Umsetzung grössere Mengen an (CO)₃Fe(PPh₃)₂ entstehen, müssen am Zerfall von **5b** noch andere Reaktionen beteiligt sein.

Abspaltung von SnMe₄ wird auch beim thermischen Zerfall der Bis(trimethylstannyl)-Komplexe **4b** und **4e** beobachtet. Im Falle von **4b** (Gl. 13) entsteht als weiteres Produkt eine schwerlösliche Verbindung, bei der es sich laut IR-Spektrum ebenfalls um den polymeren Komplex **6** handelt. Der Verbleib des Metall-Komplex-Fragments von **4e** konnte nicht geklärt werden. Thermogravimetrische Untersuchung von **4b** ergab beim Erhitzen bis 95°C einen Gewichtsverlust von 21.5%; bei der vollständigen Abspaltung von SnMe₄ sollte 24.5% Gewichtsverlust erreicht werden.



Die relativ leichte Abspaltung von SnMe₄ aus **4b** ist im Hinblick auf die unter analogen Bedingungen nicht ablaufende Eliminierung von Me₂SnCl₂ aus **4d** (s.o.) besonders bemerkenswert. Eine genauere, besonders mechanistische Aufklärung der Zerfalls-Reaktionen von Bisstannyl- und Silyl-Stannyl-Komplexen des Eisens muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, Sauerstoff-freiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt.

Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse (DuPont Thermal Analyzer) bestimmt. IR-Spektren: Gerät 283 Perkin Elmer, CaF₂-Küvetten. ¹H-NMR Spektren: Varian T60, JEOL FX90Q und Bruker AC200. ¹³C-NMR-Spektren: Bruker AC200 (50.3 MHz). ³¹P-NMR-Spektren: Bruker FT & WM90 (36.44 MHz). ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren: JEOL FX90Q (35.35 MHz).

mer-(CO)₃(PPh₃)Fe(H)SnPh₃ (**1a**)

Eine Lösung von 1.0 g (2.1 mmol) *mer*-(CO)₃(PPh₃)Fe(H)SiMe₃ (dargestellt analog Ref. 1) und 1.05 g (3.0 mmol) HSnPh₃ in 50 ml Petrolether wird 10 h auf 40–45 °C erhitzt. Komplex **1a** fällt als blassgelbes Pulver aus, wird nach Beendigung der Reaktion abfiltriert, mit Petrolether gewaschen, im Vak. getrocknet und aus warmem Toluol umkristallisiert. Ausb. 1.34 g (85%). Schmp. 74–76 °C. Gef. C, 62.97; H, 4.22. C₃₉H₃₁FeO₃PSn (735.0) ber.: C, 62.19; H, 4.15%. IR (Toluol): ν(CO) 2029w, 1981s,sh, 1969 vs cm⁻¹. ¹H-NMR (Benzol): δ -8.9 ppm (d, Fe-H, ²J(PFeH) 30.0 Hz). ³¹P{¹H}-NMR (Benzol-*d*₆): δ 63.3 ppm, *J*(SnFeP) 110 Hz.

mer-(CO)₃(PPh₃)Fe(H)SnMe₃ (**1b**)

Eine Lösung von 1.0 g (2.1 mmol) *mer*-(CO)₃(PPh₃)Fe(H)SiMe₃ und 0.8 g (5 mmol) HSnMe₃ in 10 ml Benzol wird 3 h auf 40–45 °C erhitzt. Anschliessend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 50–60 ml Petrolether extrahiert (Abtrennung vom Nebenprodukt (CO)₃(PPh₃)₂Fe). Nach Einengen der filtrierten Lösung fällt **1b** bei -20 °C aus. Ausb. 0.95 g (80%). Schmp. 58–60 °C (Zers.). Gef. C, 50.67; H, 4.55. C₂₄H₂₅FeO₃PSn (567.0) ber.: C, 50.84; H, 4.45%. IR (Cyclohexan): ν(CO) 2029w, 1980s,sh, 1966vs cm⁻¹. ¹H-NMR (Benzol): δ -9.5 ppm (d, Fe-H, ²J(PFeH) 28.6 Hz, ²J(SnFeH) 101.8 Hz), 0.81(s, SnCH₃, ²J(SnCH) 42.9 Hz). ³¹P{¹H}-NMR (Benzol-*d*₆): δ 63.2 ppm, *J*(SnFeP) 82 Hz. ¹³C{¹H}-NMR (Benzol-*d*₆): δ 212.8 (CO, *J*(PFeC) 11.3 Hz), -4.1(SnCH₃, *J*(SnC) 244/258 Hz).

cis,cis-(CO)₂(dppe)Fe(H)SnR₃ (**1c,d**)

Eine Lösung von 584 mg (1 mmol) (CO)₂(dppe)Fe(H)SiR₃ [2] und 2.5 mmol HSnR₃ in 10 ml Benzol wird 4 h auf 80 °C erwärmt. Anschliessend wird die Lösung filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit 5 ml Petrolether gewaschen und getrocknet. Komplex **1c** wird in wenig Methylenchlorid gelöst und durch Zugabe von Petrolether ausgefällt, Komplex **1d** aus Toluol umkristallisiert. Man erhält farblose Feststoffe, die durch Vergleich mit entsprechenden Silyl-Komplexen spektroskopisch identifiziert wurden.

1c: Ausb. 0.60 g (90%), Schmp. 118 °C (Zers.). IR (Benzol): ν(CO) 1974vs, 1935s, 1904m,sh cm⁻¹. ¹H-NMR (Benzol): δ -10.5(t, Fe-H, ²J(PFeH) 40.0 Hz), 1.9(d, ²J(PCH) 19 Hz, PCH₂), 0.40(s, SnCH₃). ³¹P{¹H}-NMR (Benzol-*d*₆) δ 93.5 ppm.

1d: Ausb. 0.80 g (90%), Schmp. 187 °C (Zers.). IR (Benzol): ν(CO) 1984 vs, 1944s cm⁻¹. ¹H-NMR (Benzol) δ -9.8 ppm (t, Fe-H, ²J(PFeH) 42.0 Hz), 2.2 (d, ²J(PCH) 19 Hz, PCH₂). ³¹P{¹H}-NMR (Aceton-*d*₆, -60 °C) δ 90.6 ppm, *J*_{AB} 22.3 Hz (s.Text).

cis,cis-(CO)₂(dppe)Fe(H)SnCl₃ (**1e**)

Eine Lösung von 0.25g (0.5 mmol) (CO)₂(dppe)FeH₂ [4] in 30 ml CH₂Cl₂ wird tropfenweise mit 0.6g (2.3 mmol) SnCl₄ versetzt. Nach 2h Rühren bei Raumtemp. wird filtriert, aus dem Filtrat das Lösungsmittel abgezogen, wobei der schwerlösliche,

blaugelbe Komplex **1e** auszufallen beginnt. Es wird mit wenig Toluol gewaschen und am Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.24 g (64%), Schmp. 176 °C (Zers). Gef. C, 45.12; H, 3.42. $C_{28}H_{25}FeCl_3O_2P_2Sn$ (736.4) ber.: C, 45.67; H, 3.42%. IR (CH_2Cl_2): $\nu(CO)$ 2021vs, 1986vs cm^{-1} . 1H -NMR (CD_2Cl_2): δ -9.7 ppm (dd, Fe-H, $^2J(PFeH)$ 40.5, 48.5 Hz, $^2J(SnFeH)$ 372/359 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CH_2Cl_2/Benzol-d_6$): δ 96.9, 87.7 ppm, J_{AX} 35 Hz.

$(CO)_2[P(OPh)_3]_2Fe(H)SnR_3$ (**If,g**)

Die Darstellung erfolgt durch Umsetzung von $(CO)_2[P(OPh)_3]_2Fe$ [19] mit $HSnR_3$ analog zu der in Ref. 3 gegebenen Vorschrift zur Darstellung der entsprechenden SiR_3 -substituierten Komplexe.

If: Ausb. 70%, Schmp. 74 °C. Gef. C, 54.71; H, 4.49. $C_{41}H_{40}FeO_8P_2Sn$ (897.3) ber.: C, 54.88; H, 4.49%. IR (Petrolether): $\nu(CO)$ 2000w, 1953vs cm^{-1} . 1H -NMR (Toluol- d_8) +70 °C: δ -11.0 ppm (t, Fe-H, $^2J(PFeH)$ 23.0 Hz), 0.44(s, $SnCH_3$, $^2J(SnCH)$ 47.2/49.2); 50 °C: δ -9.9 ppm (t, Fe-H, $^2J(PFeH)$ 64.0 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol- d_8): δ 165.4 ppm.

Ig: Ausb. 70%, Schmp. 147 °C. Gef. C, 62.17; H, 4.33. $C_{56}H_{46}FeO_8P_2Sn$ (1083.5) ber. C, 62.19; H, 4.28%. IR (Cyclohexan): $\nu(CO)$ 2005w, 1964vs cm^{-1} . 1H -NMR (Toluol- d_8) +108 °C: δ -10.0 ppm (t, Fe-H, $^2J(PFeH)$ 20.7 Hz) -40 °C: δ -8.5 ppm (t, Fe-H, $^2J(PFeH)$ 64.0 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Aceton- d_6): δ 163.2 ppm.

$(CO)_2[P(OPh)_3]_2Fe(H)SnCl_3$ (**Ih**)

Zur Lösung von 366 mg (0.5 mmol) $(CO)_2[P(OPh)_3]_2FeH_2$ [4,19] in 50–60 ml Et_2O werden bei Raumtemp. 300 mg (1.15 mmol) $SnCl_4$ getropft. In exothermer Reaktion bildet sich sofort ein farbloser Niederschlag (vermutlich $SnCl_4(OEt)_2$), der sich im Laufe von 2–3 h weitgehend wieder auflöst. Die grünliche Lösung wird filtriert und im Vakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der gelbgrüne ölige Rückstand wird in 5 ml Toluol aufgenommen und wieder zur Trockene eingengt. Komplex **Ih** wird anschliessend aus Petrolether/Ether in der Kälte ausgefällt. Ausb. 335 mg (70%), Schmp. 101–103 °C. Gef. C, 47.44; H, 3.15. $C_{38}H_{31}Cl_3FeO_8P_2Sn$ (958.5) ber. C, 47.61; H, 3.26%. IR (Toluol): $\nu(CO)$ 2045s, 2000s cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol): δ -8.9 ppm (t, Fe-H, $^2J(PFeH)$ 60.0 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 155.6, $J(SnFeP)$ 781/818 Hz. $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (Benzol): δ 69.6 ppm (t), $J(SnFeP)$ 818 Hz.

Allgemeine Vorschrift zur Deprotonierung von **1a,b** und **1f,g**

Zur Suspension eines 10- bis 20-fachen Überschusses von KH in ca. 70 ml THF werden 2–3 mmol **1a,b** bzw. **1f,g** gegeben. Das Gemisch wird ca 1 h bei Raumtemp. gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist. Nach Beendigung der quantitativ verlaufenden Reaktion wird von überschüssigem KH abfiltriert. Beim Einengen der Lösung fallen die Metallate **3a,b** bzw. **3e,f** in der Kälte aus. Für nachfolgende Umsetzungen wird jedoch gleich die filtrierte Lösung verwendet. IR (THF, $\nu(CO)$) **3a**: 1905w, 1842vs, 1789vs; **3b**: 1917w, 1842vs, 1796s; **3e**: 1893s, 1839vs, 1809s, **3f**: 1898s, 1840s, 1814vs cm^{-1} .

Darstellung von $K[(CO)_2(dppe)FeSnR_3]$ (**3c,d**)

Zu einer Suspension von ca. 10 mmol KH in 20 ml THF wird unter kräftigem Rühren ca. 1 mmol des Hydrid-Komplexes **1c,d** und 1.1–1.5 mmol 18-Krone-6

Tabelle 2. Atomparameter der Nicht-Wasserstoffatome von 4d

Atom	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe	0.5252(1)	0.2200(1)	0.22623(7)	2.41(7)	3.22(8)	3.34(7)	-0.03(6)	-0.19(6)	-0.24(6)
C(1)	0.6448(10)	0.2894(9)	0.1959(5)	4.1(6)	3.4(6)	3.3(5)	-0.5(5)	-0.1(5)	-1.3(4)
O(1)	0.7248(7)	0.3275(7)	0.1763(4)	3.7(4)	6.0(5)	5.3(5)	-1.1(4)	-1.2(4)	0.0(4)
C(2)	0.5966(9)	0.0967(8)	0.2300(6)	3.5(6)	1.3(5)	8.7(8)	-0.6(4)	-0.4(6)	-2.2(5)
O(2)	0.6417(7)	0.0154(7)	0.2258(4)	5.8(5)	4.5(5)	6.4(4)	0.8(4)	-0.1(4)	-2.6(4)
C(3)	0.4166(9)	0.3138(9)	0.2162(5)	3.4(6)	4.9(7)	3.4(5)	0.0(5)	0.2(4)	-0.2(5)
O(3)	0.3446(7)	0.3754(7)	0.2095(5)	4.9(5)	5.4(5)	7.8(6)	1.9(4)	-0.7(4)	0.1(4)
Sn(1)	0.36687(6)	0.08976(6)	0.25870(4)	2.91(4)	3.98(4)	4.61(4)	-0.58(3)	-0.07(3)	-0.07(3)
Cl(1)	0.3579(3)	-0.0368(3)	0.1658(2)	5.6(2)	5.1(2)	6.2(2)	-1.2(1)	-0.2(1)	-1.3(1)
C(4)	0.4027(11)	-0.0226(10)	0.3368(7)	6.6(8)	4.7(7)	6.6(7)	-1.8(6)	-1.9(6)	1.4(6)
C(5)	0.1987(9)	0.1381(12)	0.2574(5)	3.5(6)	10.6(10)	2.8(5)	-0.7(6)	-0.3(5)	0.7(6)
Sn(2)	0.47527(6)	0.18724(6)	0.10049(4)	5.71(4)	5.08(5)	3.62(4)	-0.83(4)	-0.42(3)	-0.74(4)
Cl(2)	0.5248(3)	0.3533(3)	0.0484(2)	9.0(2)	7.3(2)	5.0(2)	-3.5(2)	-1.8(2)	1.3(2)
C(6)	0.5902(11)	0.0854(11)	0.0504(6)	6.1(8)	8.2(9)	5.2(7)	-0.2(7)	1.4(6)	-2.7(7)
C(7)	0.3069(11)	0.1867(11)	0.0644(9)	4.7(8)	5.6(8)	14.8(13)	-1.1(6)	-4.2(8)	1.4(8)
P	0.5700(2)	0.2717(2)	0.3323(1)	2.8(1)	3.1(1)	3.2(1)	-1.0(1)	-0.2(1)	0.1(1)
C(10)	0.5758(8)	0.4152(8)	0.3468(5)	3.0(5)	3.2(5)	3.1(5)	0.4(4)	-0.1(4)	-0.3(5)
C(11)	0.5846(10)	0.4528(10)	0.4126(6)	6.1(8)	4.3(7)	4.3(7)	-0.9(6)	0.0(5)	-0.6(5)
C(12)	0.5909(12)	0.5596(11)	0.4251(6)	7.4(9)	5.7(9)	4.9(7)	-1.0(7)	1.2(6)	-1.4(6)
C(13)	0.5908(10)	0.6305(9)	0.3730(7)	5.5(7)	2.5(6)	7.0(8)	-0.7(5)	-0.2(6)	-0.3(3)
C(14)	0.5847(10)	0.5963(10)	0.3072(6)	4.9(7)	4.2(7)	4.1(7)	-0.4(5)	0.0(5)	-0.5(5)
C(15)	0.5777(9)	0.4883(9)	0.2949(6)	3.3(6)	3.7(6)	4.5(6)	0.0(5)	0.0(4)	-0.5(5)
C(20)	0.4763(9)	0.2300(8)	0.3991(5)	4.0(6)	2.9(5)	3.2(5)	-0.7(5)	0.3(5)	-0.3(4)
C(21)	0.5115(10)	0.1753(9)	0.4579(6)	4.2(6)	4.2(6)	4.1(6)	0.0(5)	0.1(5)	-0.6(5)
C(22)	0.4321(14)	0.1442(11)	0.5041(6)	8.0(10)	6.1(8)	3.6(6)	-0.2(7)	0.6(7)	0.7(6)
C(23)	0.3224(13)	0.1680(11)	0.4955(7)	6.6(9)	6.5(9)	5.1(8)	-1.3(7)	1.9(7)	0.3(6)
C(24)	0.2892(10)	0.2242(11)	0.4400(7)	4.2(7)	7.4(9)	5.5(7)	-0.5(6)	1.3(6)	-1.4(7)
C(25)	0.3646(9)	0.2575(9)	0.3926(5)	3.3(6)	4.7(6)	2.9(5)	0.6(5)	0.1(4)	0.0(5)
C(30)	0.7095(8)	0.2259(8)	0.3565(5)	2.8(5)	3.6(6)	3.0(5)	0.1(5)	-0.5(4)	0.0(4)
C(31)	0.8000(9)	0.2936(9)	0.3567(6)	3.3(6)	3.6(6)	5.9(7)	-0.4(5)	0.0(5)	1.6(5)
C(32)	0.9080(10)	0.2548(11)	0.3704(6)	3.3(6)	6.8(8)	4.9(7)	-0.3(6)	-0.6(5)	-0.9(6)
C(33)	0.9240(10)	0.1515(12)	0.3839(6)	3.8(7)	6.1(8)	5.2(7)	1.2(6)	-1.7(5)	0.3(6)
C(34)	0.8357(11)	0.0817(10)	0.3831(6)	5.4(7)	4.3(6)	4.5(6)	1.0(6)	-1.1(6)	0.2(5)
C(35)	0.7292(10)	0.1183(9)	0.3686(6)	4.1(6)	3.9(7)	4.0(6)	-0.1(5)	-0.8(5)	0.1(5)

gegeben. Dabei färbt sich die Lösung tief orange und H_2 entweicht. Nach 2 h wird die Lösung von **3c,d** von überschüssigem KH abfiltriert. IR (THF, $\nu(CO)$) **3c**: 1838s, 1787vs; **3d**: 1845s, 1796vs cm^{-1} (K^+ durch Kronenether komplexiert!). Um durch den Kronenether gelöstes überschüssiges KH zu zerstören, muss vor weiterer Umsetzung der Metallate **3c,d** eine kleine Menge (0.05–0.1 ml) Aceton zugegeben werden.

Darstellung von mer-(CO)₃(PPh₃)Fe(Me)SnMe₃ (4a)

Die wie zuvor beschrieben hergestellte Lösung von 2 mmol des Metallats **3b** in 25 ml THF wird in ein Schlenkrohr mit 20 mmol Methyljodid gegossen. Unter IR-spektroskopischer Kontrolle wird bei Raumtemp. und unter Lichtausschluss 3–4 h gerührt. Anschliessend werden im Vak. alle flüchtigen Bestandteile entfernt und der hellbraune feste Rückstand mit Petrolether extrahiert. Beim Abkühlen der eingengten Lösung auf $-25^\circ C$ fällt **4a** als nahezu farbloser Feststoff aus. Ausb. 0.87 g (75%). Schmp. $71^\circ C$ (Zers.). Gef. C, 51.96; H, 4.82. $C_{25}H_{27}FeO_3PSn$ (581.0) ber.: C, 51.63; H, 4.68%. IR (Petrolether): $\nu(CO)$ 2018w, 1955vs,br cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol): δ $-0.15(d, FeCH_3, J(PFeCH) 8.8$ Hz), $0.60(s, SnCH_3, ^2J(SnCH) 46.2/48.0$ Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 58.8 ppm, $J(SnFeP) 168/176$ Hz. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 216.2 ($CO, d, J(PFeC) 11$ Hz), 212.5 ($CO, d, J(PFeC) 13$ Hz), -5.6 ($SnCH_3, J(SnC) 237/247$ Hz), -9.4 ($FeCH_3, J(PFeC) 9$ Hz). $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (Benzol): δ 100.0 ppm, $J(PFeSn) 176$ Hz.

Darstellung von mer-(CO)₃(PPh₃)Fe(SnMe₃)₂ (4b)

(a) 567 mg (1 mmol) **1b** werden mit Benzol gelöst und mit 0.8 g (5 mmol) Me_3SnH versetzt. Die Lösung wird mehrere Std. bei Raumtemperatur gerührt, bis ein gelber Niederschlag auszufallen beginnt. Nach Filtration wird aus dem Filtrat das Lösungsmittel in Vak. entfernt und der feste Rückstand mit warmem Petrolether extrahiert. Nach Einengen des Extraktes fällt **4b** bei $-25^\circ C$ als blassgelber Feststoff aus, der spektroskopisch identifiziert wird. Ausb. 0.37 g (50%), Schmp. $69-70^\circ C$ (Zers.). IR (Cyclohexan): $\nu(CO)$ 2000m, 1947s, 1930vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol): δ 0.43(s, $SnCH_3, ^2J(SnCH) 45.5/48.0$ Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 59.9 ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6) δ 212.7 ($CO, J(PFeC) 13$ Hz), -2.8 ($SnCH_3, J(SnC) 253$ Hz). Massenspektrum (70 eV, Masseangaben bez. auf ^{120}Sn) m/e 730 (0.1, $[M]^+$), 715 (0.4, $[M - CH_3]^+$), 659 (0.1, $[M - CH_3 - 2CO]^+$), 552 (0.5, $[M - SnMe_4]^+$), 496 (0.8, $[M - SnMe_4 - 2CO]^+$), 468 (0.7, $[M - SnMe_4 - 3CO]^+$), 453 (0.1, $[PPh_3FeSnMe]^+$), 402 (4.9, $[M - Sn_2Me_6]^+$), 374 (7.2, $[(CO)_2(PPh_3)Fe]^+$), 346 (15.0, $[(CO)(PPh_3)Fe]^+$), 318 (100, $[(PPh_3)Fe]^+$), 262 (58.2, $[PPh_3]^+$), 185 (21.6, $[PPh_2]^+$), 165 (95.7, $[SnMe_3]^+$), 150 (22.7, $[SnMe_2]^+$).

(b) Die wie zuvor hergestellte Lösung von 1 mmol des Metallats **3b** in THF wird bei $0^\circ C$ zu 0.24 g (1.2 mmol) Me_3SnCl gegossen, das in einem Schlenkrohr vorgelegt wird. Nach 5 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt und wie unter (a) aufgearbeitet. Ausb. 0.51 g (70%).

Darstellung von mer-(CO)₃(PPh₃)Fe(SnPh₃)₂ (4c)

Eine Lösung von 1 mmol **3a** in 20 ml THF wird zu 0.58 g (1.5 mmol) Ph_3SnCl gegossen, das in einem Schlenkrohr vorgelegt wird. Nach 30 min wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der feste Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Ph_3SnCl mit Petrolether gewaschen. Anschliessend wird mit

warmem Toluol extrahiert. Nach Einengen des Extraktes fällt bei -25°C **4c** in Form farbloser Kristalle aus. Ausb. 0.55 g (50%), Schmp. $195\text{--}196^{\circ}\text{C}$. Gef. C, 61.50; H, 4.36. $\text{C}_{57}\text{H}_{45}\text{FeO}_3\text{P}_2\text{Sn}_2$ (1102.2) ber.: C, 62.10; H, 4.12%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 2003m, 1964s, 1938vs cm^{-1} .

Darstellung von mer-(CO)₃(PPh₃)Fe(SnMe₂Cl)₂ (4d)

Eine Lösung von 2 mmol **3b** in 35 ml THF wird in mehreren Portionen langsam zu 878 mg (4 mmol) Me_2SnCl_2 gegossen, das in einem Schlenkrohr vorgelegt ist. Nach 5 min Rühren bei Raumtemp. wird die hellgelbe Lösung zur Trockene eingengt und der feste Rückstand mit 5 ml Methylcyclohexan gewaschen. Anschliessend wird mit warmem Toluol (50°C) extrahiert. Beim Abkühlen auf -25°C fällt **4d** in Form blassgelber Kristalle aus und wird spektroskopisch und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Ausb. 0.94 g (60%), Schmp. $92\text{--}94^{\circ}\text{C}$. IR (Methylcyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 2029s, 1980m, 1949vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Toluol- d_8): siehe Text. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Toluol- d_8) δ 55.5 ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 210.4 (CO, $J(\text{PFeC})$ 12.3 Hz), 209.2 (CO, $J(\text{PFeC})$ 14.5 Hz), 13.3, 12.0, 7.9, 4.1 (SnCH_3 , s.Text).

Röntgenstrukturanalyse von 4d

Zellparameter. monoklin, a 1195.5(3), b 1259.5(5), c 1985.5(5) pm, β $90.80(2)^{\circ}$, V 2989×10^6 pm³; Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $d_{\text{ber.}}$ 1.82 g/cm³.

Datensammlung. Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$ erfolgte auf einem Syntex $P2_1$ Diffraktometer mit Mo- K_{α} -Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator) nach der $\omega/2\theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur (μ 24.2 cm^{-1}) wurden 3799 unabhängige Strukturparameter erhalten.

Lösung der Struktur. Patterson-Methode. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Syntex XTL). $R = 0.061$, $R_w = 0.056$ für 3287 Reflexe mit $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$. $w^{-1} = \sigma^2 + 0.000025F_o^2$. In Tab. 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel, in Tab. 2 die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome wiedergegeben.

Darstellung von (CO)₂[P(OPh)₃]₂Fe(SnMe₃)₂ (4e)

Die THF-Lösung des Metallats **3e** wird im Vakuum zur Trockene eingengt, mit 5 ml Petrolether gewaschen und dann in 5 ml Cyclohexan aufgeschlämmt. Dazu gibt man 440 mg (2.2 mmol) Me_3SnCl und rührt 45 min bei Raumtemperatur, wobei sich das Metallat fast vollständig auflöst. Die Lösung wird filtriert, zur Trockene eingengt und mit Petrolether extrahiert. Beim Einengen der Extraktionslösung fällt **4e** als farbloser Feststoff aus, der sich bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Ausb. 1.25 g (60%). Gef.: C, 50.30; H, 4.61. $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{FeO}_8\text{P}_2\text{Sn}_2$ (1060.1) ber.: C, 49.86; H, 4.56%. IR (Cyclohexan): $\nu(\text{CO})$ 1927vs cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): δ 0.65(s, SnCH_3 , $^2J(\text{SnCH})$ 46.4 Hz). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 157.6 ppm.

Darstellung von $(CO)_2(dppe)Fe(SnMe_3)_2$ (**4f**)

Zu einer Lösung von 1 mmol **3c** in 20 ml THF gibt man unter Eiskühlung 0.26 g (1.3 mmol) Me_3SnCl . Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit je 10 ml eiskaltem Diethylether gewaschen und dann mit heissem Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden auf 20 ml eingengt. Bei $-25^\circ C$ kristallisiert **4f** aus und wird noch einmal aus Diethylether umkristallisiert. Ausb. 0.67 g (80%). Schmp. $72^\circ C$ (Zers.). Gef.: C,48.29; H,5.29. $C_{34}H_{42}FeO_2P_2Sn_2$ (837.9) ber.: C,48.47; H,5.05%. IR (THF): $\nu(CO)$ 1885 vs. 1H -NMR (Benzol): δ 0.2 (s, 18H, $SnCH_3$, $^2J(SnCH)$ 43.6/47.6 Hz) 1.8 (d, 4H, PCH_2 , $J(PCH)$ 21 Hz). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 84.7 ppm. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 215.2 (CO, $J(PFeC)$ 9.4 Hz), 32.7 (PCH_2 , $J(PC)$ 23.2 Hz), -2.3 ($SnCH_3$, $J(SnC)$ 217.0/226.4 Hz). $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 65.5 (dd, $J(SnFeP)$ 84.6, 200.1 Hz).

Darstellung von $(CO)_2(dppe)Fe(SnMe_3)Si(OEt)_3$ (**4g**)

Zu einer Eis-gekühlten Lösung von $K[(CO)_2(dppe)FeSi(OEt)_3]$, die analog zu **3c,d** durch Umsetzung von 1 mmol $(CO)_2(dppe)Fe(H)Si(OEt)_3$ [2] mit KH in Gegenwart von 18-Krone-6 in 20 ml THF dargestellt wird, gibt man 0.26 g (1.3 mmol) Me_3SnCl . Dabei erfolgt Farbumschlag von orange nach gelb. Nach 10 min Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der feste Rückstand nach Waschen mit 10 ml Petrolether und 3 ml kaltem Diethylether mit warmem Diethylether extrahiert. Nach Einengen der Extraktions-Lösung auf 10 ml fällt **4g** bei $-25^\circ C$ als gelber Feststoff aus. Ausb. 0.71 g (85%). Schmp. $87^\circ C$ (Zers.). Gef.: C,52.74; H,5.82. $C_{37}H_{48}FeO_5P_2SiSn$ (837.4) ber.: C,53.07; H,5.78%. IR (THF) $\nu(CO)$ 1899 vs cm^{-1} . 1H -NMR (Benzol): δ 0.4 (s, 9H, $SnCH_3$, $^2J(SnCH)$ 44.4/46.4 Hz), 0.9 (t, 9H, CCH_3 , $J(HCCH)$ 7.2 Hz), 1.6 und 2.0 (m, 4H, PCH_2), 3.7 (q, 6H, OCH_2). $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (Toluol- d_8): δ 80.8 ppm, J_{AB} 13.4 Hz. $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 214.7 (CO, t, $J(PFeC)$ 10 Hz), 59.0 (OCH_2), 33.2 (PCH_2 , $^1J(PC)$ 26.1, $^2J(PCC)$ 20.2 Hz), 31.7 (PCH_2 , $^1J(PC)$ 25.3, $^2J(PCC)$ 18.4 Hz), 18.3 (CCH_3), -1.8 ($SnCH_3$, $J(SnC)$ 227.7/237.9 Hz). $^{119}Sn\{^1H\}$ -NMR (Benzol- d_6): δ 58.9 (dd, $J(SnFeP)$ 165.2, 79.2 Hz).

Eliminierung von $SnMe_4$ aus **4a**

0.29 g (0.5 mmol) **4a** und 0.27 g (1.5 mmol) PPh_3 werden in 5 ml Benzol gelöst und unter Rühren auf $50-60^\circ C$ erwärmt. Die Reaktion wird 1H -NMR- und IR-spektroskopisch verfolgt und $SnMe_4$ anhand seiner charakteristischen $SnCH$ -Kopplungskonstante im Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert. Beim Erkalten der Reaktionslösung kristallisiert $(CO)_3Fe(PPh_3)_2$ aus.

Umsetzung von *mer*- $(CO)_3(PPh_3)Fe(SiMePh_2)SnMe_3$ (**5a**) mit PPh_3

0.76 g (1 mmol) **5a** [10a] und 0.54 g (3 mmol) PPh_3 werden in 10 ml Benzol gelöst und auf $80^\circ C$ erhitzt. Die Reaktion wird IR- und 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 10 h wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit 15–20 ml Petrolether extrahiert. Dabei bleibt $(CO)_3Fe(PPh_3)_2$ ungelöst. Die Extraktionslösung wird vom Lösungsmittel befreit und in einer Kurzweg-Destille bei $180^\circ C/10^{-4}$ Torr destilliert. Dabei werden 60 mg $Me_3Sn-O-SiMePh_2$ erhalten, welches noch mit PPh_3 verunreinigt ist. 1H -NMR (Benzol): δ 0.68 (s, 1H, $SiCH_3$), 0.13 (s, 9H, $SnCH_3$; $J(SnCH)$ 55.9/58.3 Hz). ^{119}Sn -NMR (Benzol- d_6): δ 118.0 ppm

(Dezett, $^2J(\text{SnCH})$ 58.4 Hz). Massenspektrum (70 eV, Masseangaben rel. ^{120}Sn): m/e 378 (0.9, $[\text{M}]^+$), 363(100, $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$), 333 (4.3, $[\text{M} - 3\text{CH}_3]^+$), 301 (5.0, $[\text{M} - \text{Ph}]^+$), 241 (1.5, $[\text{PhSnSiO}]^+$), 213 (1.0, $[\text{Ph}_2\text{MeSiO}]^+$), 209 (2.6), 197 (20.6, $[\text{SiMePh}_2]^+$), 181 (2.6, $[\text{Me}_3\text{SnOSi}]^+$), 165 (5.6, $[\text{SnMe}_3]^+$).

Thermischer Zerfall von mer-(CO)₃(PPh₃)₂Fe[Si(OEt)₃]SnMe₃ (5b)

Eine Lösung von 0.73 g (1 mmol) **5b** in 15 ml Benzol wird im geschlossenen Schlenkrohr auf 100 °C erhitzt, wobei nach mehreren Stunden ein gelber Niederschlag von **6** ausfällt, der abfiltriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Vak. getrocknet wird. Die Lösung wird IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht und SnMe₄ und (CO)_{5-n}Fe(PPh₃)_n (n = 1, 2) im Vergleich mit authentischen Verbindungen identifiziert.

6: Ausb. 150 mg. Schmp. 269 °C (Zers.). IR (Nujol): $\nu(\text{CO})$ 1962m, 1932s,sh, 1915vs. Gef.: C,51.28; H,3.84; Fe,10.20; Sn,19.40. $[\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{FeO}_3\text{PSn}]_n$ ber.: C,50.10; H,3.84; Fe,10.13; Sn,21.50%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden, Frau R. Schedl für die DTA-Messungen und Dr. W. Buchner für NMR-Untersuchungen.

Literatur

- 1 M. Knorr, U. Schubert, *Transition Met. Chem.*, 11 (1986) 268.
- 2 M. Knorr, J. Müller, U. Schubert, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 879.
- 3 M. Knorr, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 365 (1989) 151.
- 4 U. Schubert, M. Knorr, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1765.
- 5 W. Jetz, W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 4.
- 6 G. Schmid, E. Welz, *Z. Naturforsch., Teil b*, 34 (1979) 929.
- 7 (a) R.K. Pomeroy, K.S. Wijesekera, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 3729; (b) R. Krentz, R.K. Pomeroy, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2976.
- 8 A.J. Blakeney, D.L. Johnson, P.W. Donovan, J.A. Gladysz, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4415.
- 9 (a) D.K. Liu, C.G. Brinkley, M.S. Wrighton, *Organometallics*, 3 (1984) 1449; (b) C.G. Brinkley, J.C. Dewan, M.S. Wrighton, *Inorg. Chim. Acta*, 121 (1986) 119; (c) G. Bellachioma, G. Cardaci, E. Colomer, R.J.P. Corriu, A. Vioux, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 519.
- 10 (a) U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr, J. Müller, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1079; (b) E. Kunz, U. Schubert, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 231; (c) P. Braunstein, M. Knorr, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1414; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1359; (d) P. Braunstein, M. Knorr, B.E. Villarroja, J. Fischer, *New. J. Chem.*, im Druck.
- 11 (a) U. Kirchgässner, U. Schubert, *Organometallics*, 7 (1988) 784; (b) U. Schubert, U. Kirchgässner, J. Grönen, H. Piana, *Polyhedron*, 8 (1989) 1589.
- 12 W.A.G. Graham, E.E. Isaacs, *J. Organomet. Chem.*, 85 (1975) 237.
- 13 M.J. Ash, A. Brookes, S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., A*, (1971) 458.
- 14 J.R. Moss, W.A.G. Graham, *J. Organomet. Chem.*, 18 (1969) P24.
- 15 S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 3147.
- 16 U. Schubert, E. Kunz, B. Harkers, J. Willnecker, J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 2572.
- 17 A.F. Clemmit, F. Glockling, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1164.
- 18 S.A.R. Knox, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., A*, (1969) 2559; (1970) 3147.
- 19 S.M. Grant, A.R. Manning, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1789.
- 20 J.E. Ellis, Y.-S. Chen, *Organometallics*, 8 (1989) 1350.

- 21 U. Schubert, J. Müller, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 101.
- 22 (a) L. Vancea, R.K. Pomeroy, W.A.G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1407; (b) F. Hein, W. Jehn, *Ann. Chem.*, 684 (1965) 4. (c) J.M. Burlitch, R.C. Winterton, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 2309.
- 23 (a) R. Kummer, W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1208; (b) W. Petz, B. Wrackmeyer, W. Storch, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 2261.
- 24 R. Kummer, W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 523.
- 25 U. Schubert und U. Kirchgässner, unveröffentlicht.
- 26 R.K. Pomeroy, L. Vancea, H.P. Calhoun, W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1508.
- 27 G. Matsubayashi, Y. Kawasaki, T. Tanaka, R. Okawara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 40 (1967) 1566.
- 28 U. Kirchgässner, U. Schubert, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1481.
- 29 K.C. Brinkman, A.J. Blakeney, W. Krone-Schmidt, J.A. Gladysz, *Organometallics*, 3 (1984) 1325.
- 30 R.V. Parish, B.F. Riley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 482.
- 31 Dissertation M. Knorr, Universität Würzburg, 1988.
- 32 P. Smith, L. Smith, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, 7 (1973) 11.
- 33 H. Schmidbaur und H. Hussek, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1964) 244.
- 34 H. Schumann, S. Ronecker, *Z. Naturforsch. B*, 22 (1967) 452.
- 35 O. Kahn, M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 137. T.J. Marks, A.R. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 769.