

Übergangsmetall-Stannyl-Komplexe

V*. Darstellung der anionischen Stannyl-Komplexe $\text{K}[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]$ und Reaktion mit Organozinnhalogeniden zu Bis(stannyl)-Komplexen $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnR}_3)$ ($\pi\text{-Aromat} = \text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{Me}_n$)

Ulrich Schubert und Jürgen Schubert

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Januar 1992)

Abstract

The anionic stannyl complexes $\text{K}[(\pi\text{-arene})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]$ ($\pi\text{-arene} = \text{C}_6\text{H}_6$, 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$, C_6Me_6) were prepared by deprotonation of the corresponding hydrido stannyl complexes $(\pi\text{-arene})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnPh}_3$ with KH. Cyclovoltammetric investigations showed that the anionic complexes are reversibly oxidized and that the oxidation potential increases from $\pi\text{-arene} = \text{benzene}$ ($E_{1/2} = -0.481$ V) to $\pi\text{-arene} = \text{C}_6\text{Me}_6$ ($E_{1/2} = -0.677$ V). The influence of the electronic and steric properties of the $\pi\text{-arene}$ ligand and the halide on the ratio between substitution and redox reaction was investigated by reaction with different organotin halides. With Me_3SnCl or Me_2SnCl_2 the anionic stannyl complexes exclusively give the substitution products $(\pi\text{-aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_2\text{X})$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$). Upon reaction with Ph_3SnCl or Ph_2SnCl_2 , oxidation becomes increasingly competitive when the $\pi\text{-arene}$ ligand is successively substituted by methyl groups; for $\pi\text{-benzene}$ only formation of $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnPh}_2\text{X})$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$) is observed, for $\pi\text{-C}_6\text{Me}_6$ only oxidation. Products arising from both substitution and oxidation are found for $\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$.

Zusammenfassung

Die anionischen Stannyl-Komplexe $\text{K}[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]$ ($\pi\text{-Aromat} = \text{C}_6\text{H}_6$, 1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$, 1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$, C_6Me_6) wurden durch Deprotonierung der entsprechenden Hydrido-Stannyl-Komplexe $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnPh}_3$ mit KH dargestellt. Cyclovoltammetrische Messungen zeigten, daß die anionischen Komplexe reversibel oxidierbar sind und daß das Oxidations-Potential von $\pi\text{-Aromat} = \text{Benzol}$ ($E_{1/2} = -0.481$ V) nach $\pi\text{-Aromat} = \text{C}_6\text{Me}_6$ ($E_{1/2} = -0.677$ V) anwächst. Durch Umsetzung mit verschiedenen Organozinnhalogeniden wurde untersucht, wie die unterschiedlichen

Correspondence to: Dr. U. Schubert, Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, W-8700 Würzburg, Deutschland.

* IV. Mitteilung siehe Lit. 1

elektronischen und sterischen Eigenschaften der π -Aromat-Liganden und des Halogenids das Verhältnis von Substitutions- zu Redox-Reaktionen beeinflussen. Unabhängig von der Art des π -Liganden reagieren alle anionischen Stannyl-Komplexe mit Me_3SnCl oder Me_2SnCl_2 ausschließlich zu den Substitutions-Produkten $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_2\text{X})$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$). Bei der Umsetzung mit Ph_3SnCl oder Ph_2SnCl_2 gewinnt mit zunehmendem Substitutionsgrad des π -Aromat-Liganden Oxidation des Komplexes an Bedeutung; für π -Benzol wird nur Bildung von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnPh}_2\text{X})$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Cl}$) beobachtet, für $\pi\text{-C}_6\text{Me}_6$ nur Oxidation. Für $\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$ werden sowohl Substitutions- als auch Oxidations-Produkte gefunden

Am Beispiel der Komplexe $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn-ER}_3]^-$ und $[(\text{CO})_3(\text{PR}'_3)\text{Fe-ER}_3]^-$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Sn}$) haben wir gezeigt, daß anionische Silyl- und Stannyl-Komplexe sehr nützliche Synthesebausteine sind, besonders zur Darstellung von silyl- oder stannylsubstituierten Mehrkern-Komplexen [2] oder zur Darstellung von Komplexen mit Metall-Element-Doppelbindungen [3]. Anionische Silyl- und Stannyl-Komplexe, $[\text{L}_n\text{M-ER}_3]^-$, sind bei diesen Reaktionen Synthese-Äquivalente zu entsprechenden di-anionischen Komplexen, L_nM^{2-} . Verglichen mit Komplexen L_nM^{2-} sind sie leichter zugänglich, leichter handhabbar und leichter modifizierbar.

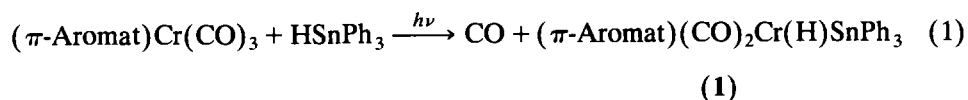
Wir berichten in dieser Arbeit über Darstellung und Charakterisierung der anionischen Stannyl-Komplexe $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]^-$ ($\pi\text{-Aromat} = \text{Benzol}, \text{Mesitylen}, 1,2,4,5\text{-Tetramethylbenzol}, \text{Hexamethylbenzol}$), die eine Übertragung dieser Ergebnisse auf Komplexe mit $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Fragmenten erlauben sollen. Die Umsetzung der anionischen Stannyl-Chrom-Komplexe mit Chlorstannanen wurde von uns als Test-Reaktion gewählt, um festzustellen, wie sich Variation von Größe und Elektronendonator-Vermögen des π -Aromat-Liganden auf die Reaktivität der anionischen Komplexen auswirkt. Bei Umsetzungen anionischer Silyl- und Stannyl-Komplexe mit Halogeniden treten neben den gewünschten Substitutions-Reaktionen häufig Elektronentransfer-Reaktionen auf, die vermutlich über $\text{L}_n\text{M-ER}_3$ -Radikale u.a. zu den Hydrido-Komplexen $\text{L}_n\text{M}(\text{H})\text{ER}_3$ führen [3]. Die Untersuchung von Art und Menge der Nebenprodukte in Abhängigkeit von den Eigenschaften des π -Aromat-Liganden war eines der wichtigsten Ziele dieser Arbeit.

Hydrido-Silyl-Komplexe $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SiR}_3$ können zwar ebenfalls zu den entsprechenden anionischen Komplexen $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSiR}_3]^-$ deprotoniert werden, es zeigt sich aber, daß dabei stärker als bei entsprechenden Stannyl-Komplexen Neben- bzw. Zersetzungsreaktionen ablaufen [4]. Diese machen die Synthese der anionischen Silyl-Komplexe schlecht reproduzierbar und komplizieren nachfolgende Umsetzungen. Während die anionischen Stannyl-Komplexe in THF-Lösung bei Raumtemperatur mehrere Tage stabil sind, zersetzen sich die anionischen Silyl-Komplexe unter gleichen Bedingungen innerhalb weniger Stunden. Wir beschränken uns in dieser Arbeit daher auf *Stannyl*-Komplexe.

Darstellung und Charakterisierung von $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnR}_3$ und $\text{K}[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnR}_3]$

Zur Darstellung der Komplexe $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnPh}_3$ wird eine Lösung von $(\pi\text{-Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_3$ und eines leichten Überschußes an HSnR_3 in Petrolether

bei Temperaturen zwischen 0 und -15°C mit UV-Licht bestrahlt (Gl. 1). Die Hydrido-Stannyl-Komplexe **1** fallen dabei als ockerfarbene, pulverige Feststoffe in guten Ausbeuten (70–90%) aus der Lösung aus.



	π -Aromat	
1a	C_6H_6	(Bzl)
1b	1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$	(Mes)
1c	1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$	(Tmb)
1d	C_6Me_6	(Hmb)

Die Komplexe **1** sind sehr gut löslich in Aceton, THF und Toluol, mäßig löslich in Ether und unlöslich in Petrolether. An Luft zersetzen sie sich als Feststoffe nur langsam, in Lösung sind sie aber extrem oxidationsempfindlich. Darstellung und Struktur von **1b** wurden schon früher von uns beschrieben [5]. Durch spektroskopische Untersuchungen und eine Röntgenstrukturanalyse wurde gezeigt, daß in **1b** eine Cr,H,Sn-Dreizentrenbindung vorliegt. Diese Bindungssituation ist aufgrund analoger Spektren (s.u.) auch für **1a,c,d** anzunehmen.

Wegen der η^2 -Koordination der H-SnPh₃-Bindung ist die Koordinations-Geometrie der Komplexe **1** vom "three-legged piano-stool"-Typ (der HSnPh₃-Ligand besetzt nur eine Koordinationsstelle), mit CO-Cr-CO-Bindungswinkeln von ca. 90° . Demnach treten in den IR-Spektren zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden von fast gleicher Intensität auf (die Bande bei höheren Wellenzahlen ist etwas stärker). Da mit zunehmender Methyl-Substitution des π -Aromat-Liganden dessen Elektronendonator-Charakter zunimmt, werden die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **1a** nach **1d** zunehmend zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

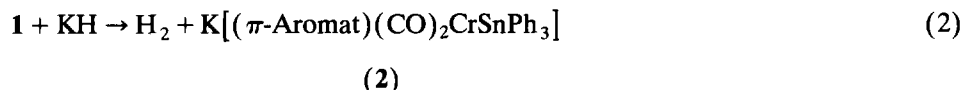
Die Komplexe **1a–d** unterscheiden sich im ^1H -NMR-Spektrum hauptsächlich durch die chemische Verschiebung des Hydrid-Liganden. Diese Resonanz wird von **1a** nach **1d** um fast 1 ppm zu tieferem Feld verschoben. Wichtige Informationen über die Art der Bindung des Stannans an das $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Fragment liefern die Werte der Sn,Cr,H-Kopplungskonstanten. Für $^1J(\text{SnH})$ liegen sie im Bereich von 1500–1800 Hz. Für vollständig an ein Übergangsmetall addierte SnH-Bindungen findet man die Kopplungskonstanten $^2J(\text{SnMH})$ im Bereich von 50–70 Hz. Die Kopplungskonstanten für **1a–d** von 256 bis 332 Hz liegen in dem Bereich, der typisch für Komplexe ist, bei denen das Vorliegen von M,H,Sn-Dreizentrenbindungen strukturell gesichert ist [5–7]. Qualitativ läßt sich die Größe der Kopplungskonstanten in gleichartigen Komplexen mit dem Grad der Addition des Stannans an das Metall korrelieren [7]. Bei den Komplexen **1a–d** nimmt die Größe der Kopplungskonstanten mit steigendem Methylierungsgrad des π -Aromat-Liganden ab. Trotz der zunehmenden sterischen Behinderung wird also aus elektronischen Gründen (Zunahme der Elektronendichte am Chrom-Atom) Addition des Stannans in zunehmendem Maße begünstigt. Der Einfluß von Ring-Substituenten auf die Dreizentrenbindung in entsprechenden *Silyl*-Komplexen wurde bereits von Matarasso-Tchiroukhine und Jaouen [8] untersucht.

Da die Substituenten am Zinn-Atom Einfluß auf die Acidität der Hydrido-Stannyl-Komplexe bzw. auf die Basizität der entsprechenden anionischen Komplexe

haben sollten, wurde auch die photochemische Umsetzung von $(\text{Mes})\text{Cr}(\text{CO})_3$ mit ${}^n\text{Bu}_3\text{SnH}$ unter gleichen Bedingungen wie bei der Umsetzung mit Ph_3SnH untersucht. Nach 4 h beobachtet man neben den Banden des Tricarbonyls vier neue, schwache Banden. Die gleichstarken Banden bei 1918 und 1860 cm^{-1} sind der erwarteten Verbindung $\text{Mes}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnBu}_3$ zuzuordnen, die beiden anderen bei 1880 und 1831 cm^{-1} , deren Intensitäten sich wie 1/2 verhalten, in Analogie zu den unter beschriebenen Komplexen $(\text{Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnR}_3)$ der Verbindung $\text{Mes}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnBu}_3)_2$. Es ist anzunehmen, daß sich zunächst der Hydrido-Stannyl-Komplex durch oxidative Addition bildet, der dann mit noch vorhandenem ${}^n\text{Bu}_3\text{SnH}$ unter H_2 -Abspaltung zu dem Bisstannyl-Komplex abreagiert, wie das auch von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SnPh}_3$ bei der Umsetzung mit überschüssigem Ph_3SnH [6] und anderen Komplexen bekannt ist. Die SnPh_3 -substituierten Komplexe **1** sind vermutlich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Petrol-ether einer Weiterreaktion zu den entsprechenden Bis(stannyl)-Komplexen entzogen.

Setzt man die Hydrido-Stannyl-Komplexe **1** bei Raumtemperatur in THF mit Kaliumhydrid um, so erhält man nahezu quantitativ unter H_2 -Entwicklung die neuen anionischen Stannyl-Komplexe **2** (Gl. 2). Es empfiehlt sich, vor der Reaktion Kaliumhydrid über Nacht in THF zu rühren. Die bei Zugabe der Komplexe **1** zunächst heftige Gasentwicklung ist dann bei Umsetzung von **1a** nach ca. 1 h, bei **1d** nach 2 h beendet.

Komplex **2a** wurde bereits durch Umsetzung von $[(\text{Bzl})\text{Cr}(\text{CO})_2]^{2-}$ mit Ph_3SnCl dargestellt [9]; der von uns hier beschriebene Weg der Deprotonierung von Hydrido-Stannyl-Komplexen ist aber präparativ viel einfacher.



	π -Aromat	
2a	C_6H_6	(Bzl)
2b	1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$	(Mes)
2c	1,2,4,5- $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$	(Tmb)
2d	C_6Me_6	(Hmb)

Die anionischen Verbindungen **2** werden für die nachfolgend beschriebenen Reaktionen nicht isoliert, was aber prinzipiell möglich ist. Die gelben Feststoffe sind sowohl in fester Form als auch in Lösung extrem luftempfindlich.

In den IR-Spektren sind die $\nu(\text{CO})$ -Signale von **2** relativ zu **1** um ca. 80 cm^{-1} erniedrigt. Wie bei den Hydrido-Stannyl-Komplexen **1** verschieben sie sich mit zunehmender Zahl an Methylsubstituenten am aromatischen Ring zu kleineren Wellenzahlen und zwar pro Methylgruppe um etwa 5 cm^{-1} . Die anionischen Stannyl-Komplexe **2** sollten eigentlich C_{2v} -Symmetrie besitzen. Statt der dann zu erwartenden zwei $\nu(\text{CO})$ -Banden werden aber drei beobachtet. Dies ist auf die Ausbildung von Kontaktionenpaaren zurückzuführen, wie dies für anionische Komplexe typisch ist [10]. Durch Zugabe einer äquimolaren Menge an 18-Krone-6, also Komplexbildung von K^+ , wird diese Wechselwirkung aufgehoben. Man findet dann für **2b** in THF zwei scharfe Banden bei 1839 und 1785 cm^{-1} , die im Vergleich zum symmetriestörten Komplexanion zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.

Wie nachfolgend beschrieben, treten bei Umsetzungen von **2** neben den erwarteten Substitutions-Reaktionen in unterschiedlichem Maße auch Redox-Reaktionen auf. Um Aussagen über die Elektronendichte am Zentralatom und damit über die Oxidations-Empfindlichkeit der anionischen Komplexe zu treffen, wurden an Lösungen von **2a,b,d** in Acetonitril cyclovoltammetrische Messungen durchgeführt. Das Halbstufen-Potential ($E_{1/2}$) kann als Maß für die Oxidationsempfindlichkeit angesehen werden kann. Darüber hinaus können nach Atwood [11] die anodischen Oxidations-Potentiale (E_{pc}) mit der Nucleophilie der Komplexe korreliert werden.

Dem Verlauf der Cyclovoltogramme ist zu entnehmen, daß unter den gegebenen Bedingungen alle drei Komplexe reversibel oxidierbar sind. Die Halbstufen-Potentiale (**2a** -0.481 , **2b** -0.554 , **2d** -0.677 V) bzw. Oxidations-Potentiale werden mit zunehmender Zahl an Methyl-Substituenten am π -Aromat-Liganden negativer, d.h. Elektronendichte am Zentralatom und Oxidierbarkeit des anionischen Komplexes wachsen in dieser Reihenfolge. Verglichen mit den weniger negativen Halbstufen-Potentialen der anionischen Silyl-Komplexe $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnSiMePh}_2]^-$ (-0.28 V) [3] und $[(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{FeSiMePh}_2]^-$ (-0.27 V) in THF [12] ist bei Umsetzungen von **2** ein verstärktes Auftreten von Redoxreaktionen in Konkurrenz zur Substitution zu erwarten.

Wie bei Umsetzungen von $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnSiR}_3]^-$ gezeigt und diskutiert, führen Redox-Reaktionen zur Bildung von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ und $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$ [3]. Die durch Elektronenübertragung zunächst gebildete radikalische Verbindung $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnSiR}_3]^\cdot$ kann entweder ein Wasserstoffatom vom Lösungsmittel aufnehmen oder sich unter Bildung der 16-Elektronen-Spezies $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ zersetzen. Bei den Umsetzungen der anionischen Stannyl-Komplexe **2** wären demnach $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnPh}_3$ und/oder $(\pi\text{-Aromat})\text{Cr}(\text{CO})_3$ zu erwarten, wenn Redox-Reaktionen ablaufen.

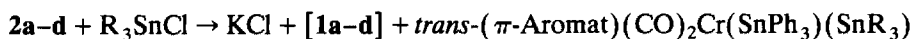
Umsetzung von $\text{K}[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]$ mit Organozinnhalogeniden

Als Test-Reaktion zur Untersuchung des elektronischen und sterischen Einflusses der unterschiedlich substituierten π -Aromat-Liganden auf das Verhältnis von Substitutions- und Redox-Reaktionen wurde die Umsetzung der anionischen Stannyl-Komplexe **2** mit verschiedenen Organozinnhalogeniden gewählt. Dazu wurden die Komplexe **2a,b,d** zunächst in THF mit Me_3SnCl umgesetzt. Dabei bilden sich ausschließlich die Bis(stannyl)-Komplexe $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_3)$ (**3a-c**) in mittleren bis guten Ausbeuten (Gl. 3). Nebenprodukte können selbst bei Umsetzung von **2d** (mit dem sperrigen Hexamethylbenzol-Liganden) IR-spektroskopisch nicht beobachtet werden. In allen drei Fällen ist die Reaktion innerhalb weniger Minuten nach Zugabe des Chlorstannans abgeschlossen.

Die Umsetzungen von **2a-d** mit Ph_3SnCl verlaufen deutlich unterschiedlich. Für **2a** (Aromat = Benzol) beobachtet man wie bei der Reaktion mit Me_3SnCl nur die Bildung des Bis(stannyl)-Komplexes **3d**. Für **2b** (Aromat = Mesitylen) findet man im IR-Spektrum neben den $\nu(\text{CO})$ -Banden des Bis(stannyl)-Komplexes **3e** auch die des Hydrido-Stannyl-Komplexes **1b** etwa im Verhältnis 2/1. Erhöht man die Zahl der Methyl-Substituenten am π -gebundenen Aromaten weiter, so wird IR-spektroskopisch für **2c** (Aromat = Tetramethylbenzol) als Hauptprodukt **1c** nachgewiesen, **3f** fällt nur in minimalen Mengen an. Bei der Umsetzung von **2d** mit

Ph_3SnCl wird schließlich nur der Hydrido-Stannyl-Komplex **1d** und kein $(\text{C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)_2$ gebildet.

Diese Versuche zeigen, daß sowohl die Liganden im anionischen Metallkomplex als auch die Substituenten des Halogenstannans den Verlauf der Reaktion deutlich beeinflussen. Beim Metallkomplex-Fragment dürfte sowohl die mit steigender Zahl der Methylgruppen steigende Oxidierbarkeit als auch die zunehmende sterische Abschirmung des Metall-Zentrums eine Rolle spielen. Während mit kleinen Reaktionspartnern wie Me_3SnCl auch noch bei Anwesenheit eines Hexamethylbenzol-Liganden glatt Substitution erfolgt, kann mit sterisch anspruchsvolleren Reaktionspartnern, etwa Ph_3SnCl , nur dann noch Substitution erfolgen, wenn das Metallkomplex-Fragment nicht zu sperrig ist. Wenn Substitution kinetisch gehemmt ist, gewinnt Oxidation zunehmend an Bedeutung, zumal die zunehmende Zahl an Methyl-Substituenten am aromatischen Liganden nicht nur die Substitution hemmt, sondern auch die Oxidierbarkeit fördert.



(3)

(3)

	π -Aromat	SnR_3
3a	Bzl	SnMe_3
3b	Mes	SnMe_3
3c	Hmb	SnMe_3
3d	Bzl	SnPh_3
3e	Mes	SnPh_3
3f	Tmb	SnPh_3
3g	Bzl	SnMe_2Cl
3h	Mes	SnMe_2Cl
3i	Hmb	SnMe_2Cl
3j	Bzl	SnPh_2Cl
3k	Mes	SnPh_2Cl

Nahezu identische Verhältnisse bezüglich der Konkurrenz-Reaktionen Substitution und Oxidation findet man, wenn statt der Monohalogenstannane Me_3SnCl oder Ph_3SnCl die Dihalogenstannane Me_2SnCl_2 oder Ph_2SnCl_2 eingesetzt werden. Bei der Darstellung der Komplexe **3g–j** ist keine Bildung von **1** zu beobachten. Erhöht man jedoch bei den Umsetzungen mit Ph_2SnCl_2 die Zahl der Methyl-Substituenten am π -Aromat-Liganden, entstehen zunehmende Anteile an dem entsprechenden Hydrido-Stannyl-Komplex. Bei der Umsetzung von **2b** mit Ph_2SnCl_2 werden **3k** und **1b** ungefähr im Verhältnis 1/1 gebildet; bei der Reaktion von **2d** mit Ph_2SnCl_2 entsteht nur **1d**. Der Chlor-Substituent am Zinn-Atom beeinflusst lediglich die Reaktionsgeschwindigkeit: Während alle Reaktionen mit Me_3SnCl und Me_2SnCl_2 und die Umsetzungen von **2a** mit Ph_3SnCl und Ph_2SnCl_2 innerhalb weniger Minuten ablaufen, verkürzt sich die Dauer der Reaktion von **2b** und **2d** von 2–6 h mit Ph_3SnCl auf 15 min mit Ph_2SnCl_2 .

Substitution des zweiten Chlor-Substituenten am Zinn-Atom wurde in keinem Fall festgestellt, auch nicht, wenn die isolierten Komplexe **3h** und **3k** mit einem weiteren Äquivalent des anionischen Komplexes **2b** umgesetzt wurden.

Bemerkenswert ist, daß die Reaktion der anionischen Stannyl-Komplexe **2** mit Me_3SnCl , Me_2SnCl_2 oder Ph_2SnCl nicht zum Austausch des SnPh_3 -Liganden und zur Bildung von Bis(stannyl)-Komplexen mit zwei gleichen Stannyl-Liganden führt, wie dies bei ähnlichen Umsetzungen mit anionischen Mangan-Silyl- und Eisen-Stannyl-Komplexen beobachtet wurde. Umsetzung von $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnSiMePh}_2]^-$ mit Ph_2SnCl_2 ergibt nicht den erwarteten Silyl-Stannyl-Komplex, sondern den Bis(stannyl)-Komplex $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SnPh}_2\text{Cl})_2$ [12]. Ebenso erhält man bei der Umsetzung von $[(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{FeSnMe}_3]^-$ mit überschüssigem Me_2SnCl_2 den symmetrisch substituierten Komplex $(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{Fe}(\text{SnMe}_2\text{Cl})_2$ [13].

Die hellgelben (**3a–c**, **3g–i**) bzw. intensiv gelben Feststoffe (**3d,e,j,k**) sind in Petrolether unlöslich; sie lösen sich mäßig in Ether und Toluol und gut in THF. Die Löslichkeit der Chlorstannyl-Derivate **3g–k** in Ether und Toluol ist deutlich geringer. Im festen Zustand sind die Komplexe **3** an Luft mehrere Stunden unzersetzt handhabbar. Die Komplexe **3h** und **3k** konnten selbst nach mehrstündigem Erhitzen einer THF-Lösung unter Rückfluß unzersetzt zurückgewonnen werden.

Die Bis(stannyl)-Komplexe **3** zeigen im IR-Spektrum eine mittelstarke $\nu(\text{CO})$ -Bande im Bereich von 1913 bis 1872 cm^{-1} und eine starke im Bereich von 1858 bis 1823 cm^{-1} . Die Lage der Banden wird erwartungsgemäß sowohl vom π -Aromat-Liganden als auch von den Substituenten am Zinn-Atom beeinflusst. Das Intensitätsverhältnis der beiden Banden ist etwa 1/2, was für eine *trans*-ständige Anordnung der beiden Stannyl-Liganden zu erwarten ist. Diese Geometrie konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_2\text{Cl})_2$ bestätigt werden [14]. Dieser Komplex, der auf andere Weise dargestellt wurde, hat völlig analoge IR-Daten.

Der Komplex **3d** wurde bereits von Cooper *et al.* durch Umsetzung des dianionischen Komplexes $[(\text{Bzl})\text{Cr}(\text{CO})_2]^{2-}$ mit 2.5 Äquivalenten Ph_3SnCl dargestellt [9]. Die vorgeschlagene Struktur mit *cis*-ständigen Stannyl-Liganden kann wegen des Intensitäts-Verhältnisse der $\nu(\text{CO})$ -Banden jedoch nicht zutreffend sein.

Diskussion

Trotz der verglichen mit den bisher von uns untersuchten anionischen Silyl-Komplexen $[\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{MnSiMePh}_2]^-$ und $[(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)\text{FeSiMePh}_2]^-$ höheren Oxidations-Potentiale sind Substitutions-Reaktionen mit den anionischen Stannyl-Komplexen $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]^-$ (**2**) durchführbar. Komplikationen durch Redox-Reaktionen treten auf, wenn der Methylierungsgrad des π -Aromat-Liganden zu hoch ist. Dies hat vermutlich zwei Ursachen: Durch zunehmende Zahl an Methyl-Substituenten am π -Aromat-Liganden wird das Oxidations-Potential des anionischen Komplexes negativer, was Redox-Reaktionen begünstigt. Außerdem vergrößert sich der Raumbedarf des $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Fragments, was Substitutions-Reaktionen behindert. Allerdings habe die sterischen Eigenschaften der Halogen-Verbindung auch einen großen Einfluß auf den Ablauf der Reaktion, wie der Vergleich der Umsetzung der anionischen Komplexe **2** mit Me_3SnCl und Me_2SnCl_2 einerseits und mit Ph_3SnCl und Ph_2SnCl_2 andererseits zeigt. Bei Verwendung der anionischen Stannyl-Komplexe $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]^-$ (**2**) für präparative Zwecke wird es also sehr darauf ankommen, sterische und elektro-

nische Eigenschaften des π -Aromat-Liganden von **2** und des Reaktionspartners gut aufeinander abzustimmen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Für die UV-Bestrahlung wurde eine gekühlte Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 (180 W) der Firma Heraeus benutzt. Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer Modell 283 (CaF₂-Küvetten) ¹H-NMR: Bruker AC200 und AC400; es sind nur die Kopplungskonstanten zum Isotop ¹¹⁹Sn angegeben. ¹³C-NMR: Bruker AC200 (50.3 MHz) ³¹P-NMR: JEOL FX-90Q (36.23 MHz) rel. ext. 85% H₃PO₄. ¹¹⁹Sn-NMR: JEOL FX-90Q (33.35 MHz). Cyclovoltammetrie: Potentiostan Wenking POS 73 der Firma Bank Elektronik. Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse an einem DuPont Thermal Analyzer 990 bestimmt. Die Metall-Analysen wurden mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektroskopie durchgeführt.

Darstellung von (Aromat)(CO)₂Cr(H)(SnPh₃) (**1**)

Darstellung von **1a–d** erfolgt nach der für **1b** publizierten Vorschrift [5] unter Verwendung eines 1.5- bis 2-fachen Überschusses an HSnPh₃. Die spektroskopischen Daten von **1b** werden zum Vergleich nochmals angegeben.

(π -C₆H₆)(CO)₂Cr(H)SnPh₃ (**1a**). Reaktionsdauer: 16 h bei –15°C. Ausb. 88%, Schmp. 42°C (Zers.). Gef.: C, 57.57; H, 4.28. C₂₆H₂₂CrO₂Sn (537.2) ber.: C, 58.13; H, 4.13%. IR (THF): ν (CO) 1934vs, 1876s cm⁻¹. ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ 7.84–7.33 (m, 15H, C₆H₅), 4.50 (s, 6H, C₆H₆), –8.66 (s, 1H, Cr–H, *J*(SnCrH) 331.6 Hz). ¹¹⁹Sn-NMR (Benzol-*d*₆): δ 75.9.

(π -1,3,5-C₆H₃Me₃)(CO)₂Cr(H)SnPh₃ (**1b**). Reaktionsdauer: 5 h bei –15°C. Ausb. 83%, Schmp. 53°C (Zers.). IR (THF): ν (CO) 1918vs, 1860s cm⁻¹. ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ 7.81–7.29 (m, 15H, C₆H₅), 4.47 (s, 3H, C₆H₃Me₃), 1.60 (s, 9H, C₆H₃Me₃), –8.10 (s, 1H, Cr–H, *J*(SnCrH) 327.6 Hz). ¹³C-NMR (Benzol-*d*₆): δ 241.1 (CO), 146.2–128.0 (C₆H₅), 109.7, 93.7 (C₆H₃Me₃), 20.3 (C₆H₃Me₃). ¹¹⁹Sn-NMR (Benzol-*d*₆): δ 63.1.

(π -1,2,4,5-C₆H₂Me₄)(CO)₂Cr(H)SnPh₃ (**1c**). Reaktionsdauer: 16 h bei –15°C. Ausb. 71%, Schmp. 98°C (Zers.). Gef.: C, 60.75; H, 5.31. C₃₀H₃₀CrO₂Sn (593.3) ber.: C, 60.73; H, 5.10%. IR (THF): ν (CO) 1918vs, 1858s cm⁻¹. ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ 7.86–7.36 (m, 15H, C₆H₅), 4.99 (s, 2H, C₆H₂Me₄), 1.60 (s, 12H, C₆H₂Me₄), –8.08 (s, 1H, Cr–H, *J*(SnCrH) 274.5 Hz). ¹¹⁹Sn-NMR (Benzol-*d*₆): δ 52.7.

(π -C₆Me₆)(CO)₂Cr(H)SnPh₃ (**1d**). Reaktionsdauer: 24 h bei 0°C. Ausb. 79%, Schmp. 47°C (Zers.). Gef.: C, 61.42; H, 5.30. C₃₂H₃₄CrO₂Sn (621.3) ber.: C, 61.86; H, 5.52%. IR (THF): ν (CO) 1908vs, 1850s cm⁻¹. ¹H-NMR (Benzol-*d*₆): δ 7.79–7.28 (m, 15H, C₆H₅), 1.74 (s, 18H, CH₃), –7.73 (s, 1H, Cr–H, *J*(SnCrH) 256.1 Hz). ¹¹⁹Sn-NMR (Benzol-*d*₆): δ 55.8.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von K[(π -Aromat)(CO)₂CrSnPh₃] (**2**)

Zu 20 ml THF gibt man mehrere Spatelspitzen KH und rührt diese Suspension mehrere Stunden bei Raumtemp. Anschließend gibt man 0.5–1.0 mmol des jeweiligen Hydrido-Stannyl-Komplexes **2** zu. Die Reaktionsmischung wird bei

Raumtemp. langsam gerührt und der Fortgang der Reaktion IR-spektroskopisch verfolgt. Die zunächst hellgelbe Lösung färbt sich unter Gasentwicklung allmählich tieforange. Nach beendeter Gasentwicklung wird überschüssiges KH abfiltriert. Die klare Lösung kann *in situ* für weitere Umsetzungen eingesetzt werden.

Soll der anionische Komplex isoliert werden, so wird die Lösung im Vak. zur Trockne eingengt und der gelbe, ölige Rückstand in 5 ml Ether suspendiert. Die Etherlösung wird abdekantiert, das gelbe Pulver zweimal mit wenig Petrolether gewaschen und anschließend im Vak. getrocknet. Man erhält ein intensiv gelbes Pulver, das sich an Luft sofort exotherm zersetzt.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen. Pt-Arbeits- und Gegen-Elektrode; Kalomel Referenz-Elektrode. Es wurden 10^{-3} M Lösungen von **2** in Acetonitril bei Raumtemp. vermessen mit 10^{-1} M $\text{N}^1\text{Bu}_4\text{PF}_6$ als Leitsalz. Scan range 100 mV s^{-1} ; Ferrocen als Referenz.

2a: IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1843s, 1820sh, 1763s cm^{-1} . Cyclovoltammetrie: $E_{\text{pa}} -0.424$, $E_{\text{pc}} -0.538$, $E_{1/2} -0.481$ V.

2b: IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1831s, 1806s, 1749s cm^{-1} . Cyclovoltammetrie: $E_{\text{pa}} -0.456$, $E_{\text{pc}} -0.652$, $E_{1/2} -0.554$ V.

2c: IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1824s, 1798s, 1740s cm^{-1} .

2d: IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1815s, 1792s, 1732s cm^{-1} . Cyclovoltammetrie: $E_{\text{pa}} -0.630$, $E_{\text{pc}} -0.728$, $E_{1/2} -0.677$ V.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_3)$ (**3a-c**)*

Zur Lösung des anionischen Komplexes **2** in THF gibt man bei Raumtemp. eine äquimolare Menge an Me_3SnCl , wobei sich die Lösung sofort hellgelb färbt. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt und der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen. Nach Filtration wird das Lösungsmittel wieder im Vak. entfernt, worauf ein gelbes Öl zurückbleibt, das in Ether gelöst wird. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels ergibt gelbe Pulver, die noch zweimal mit wenig Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet werden.

$(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_3)$ (**3a**). Ausb. 44%, Schmp. 92°C (Zers.). Gef.: C, 50.44; H, 4.47. $\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{CrO}_2\text{Sn}_2$ (700.0) ber.: C, 49.76; H, 4.32%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1896m, 1848s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 7.87–7.28 (m, 15H, C_6H_5), 4.44 (s, 6H, C_6H_6), 0.51 (s, 9H, CH_3 , $^2J(\text{SnCH})$ 44 Hz). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 176.3 (SnMe_3). Das SnPh_3 -Signal wurde aus meßtechnischen Gründen nicht gefunden.

$(\pi\text{-1,3,5-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_3)$ (**3b**). Ausb. 72%, Schmp. 68°C (Zers.). Gef.: C, 51.37; H, 4.85; Cr, 6.98; Sn, 30.72. $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{CrO}_2\text{Sn}_2$ (742.0) ber.: C, 51.80; H, 4.89; Cr, 7.01; Sn, 31.99%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1884m, 1834s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 8.04–7.31 (m, 15H, C_6H_5), 4.67 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.77 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 0.53 (s, 9H, SnMe_3 , $^2J(\text{SnCH})$ 45 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 235.2 (CO), 145.8, 137.1, 127.7 (C_6H_5), 108.1, 94.2 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 20.6 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), -3.6 (SnMe_3). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 172.3 (SnMe_3), 91.6 (SnPh_3). Massenspektrum (70 eV): m/e 743 (M^+ , 0.2 %), 351 (SnPh_3^+ , 85.6%), 172 (MesCr^+ , 38.6%), 163 (SnMe_3^+ , 22.2%), 120 (Mes^+ , 70.5%).

$(\pi\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_3)$ (**3c**). Ausb. 58%, Schmp. 67°C (Zers.). Gef.: C, 53.87; H, 5.32. $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{CrO}_2\text{Sn}_2$ (784.1) ber.: C, 53.61; H, 5.40%. IR

(Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1872m, 1823s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 7.78–7.20 (m, 15H, C_6H_5), 1.79 (s, 18H, C_6Me_6), 0.48 (s, 9H, SnMe_3 , $^2J(\text{SnCH})$ 44 Hz).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)_2$ (3d–f)

Zur Lösung des anionischen Komplexes **2a–c** in THF gibt man bei Raumtemp. eine äquimolare Menge an Ph_3SnCl , wobei sich die Lösung sofort hellgelb färbt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Mit **2a** ist die Reaktion schon nach 5 min beendet, mit **2b** dauert die Reaktion 2 h. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt und der Rückstand in 10 ml Toluol aufgenommen und zur Abtrennung von Unlöslichem über Zelite filtriert. Die gelbe, klare Lösung wird im Vak. zur Trockne eingeeengt. Bei der Umsetzung von **2b** wird der Rückstand zur Abtrennung von **1b** mit wenig kaltem Ether gewaschen, bis IR-spektroskopisch keine Banden von **1b** mehr zu beobachten sind. Das gelbe Pulver von **3b** bzw. **3e** wird noch zweimal mit wenig Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet.

Die Verbindung **3f** entsteht nur in geringen Mengen neben **1c**, von dem es aufgrund nahezu identischer Löslichkeit und Wanderungsgeschwindigkeit bei der Chromatographie nicht abgetrennt werden kann. Daher wird **3f** nur spektroskopisch identifiziert.

$(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)_2$ (**3d**). Ausb. 74%, Schmp. 159°C (Zers.). Gef.: C, 59.58; H, 4.23. $\text{C}_{44}\text{H}_{36}\text{CrO}_2\text{Sn}_2$ (886.1) ber.: C, 59.64; H, 4.10%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1901m, 1854s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 7.81–7.04 (m, 30H, C_6H_5), 5.54 (s, 6H, C_6H_6). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 80.5.

$(\pi\text{-1,3,5-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)_2$ (**3e**). Ausb. 43%, Schmp. 147°C (Zers.). Gef.: C, 60.69; H, 4.84. $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{CrO}_2\text{Sn}_2$ (928.2) ber.: C, 60.82; H, 4.56%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1893m, 1843s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 7.84–7.13 (m, 30H, C_6H_5), 5.59 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.84 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 72.4. $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 237.5 (CO), 146.4, 138.3, 128.7 (C_6H_5), 114.4, 93.1 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 21.9 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$).

$(\pi\text{-1,2,4,5-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)_2$ (**3f**). IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1880m, 1833s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 7.79–7.23 (m, 30H, C_6H_5), 5.62 (s, 2H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$), 1.61 (s, 12H, $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 72.8.

Darstellung von $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnR}_2\text{Cl})$ (3g–k)

Zur Lösung der anionischen Komplexe **2** in THF gibt man bei Raumtemp. die äquimolare Menge an Me_2SnCl_2 bzw. Ph_2SnCl_2 . Bei Zugabe findet sofortige Reaktion statt, was man an der Farbänderung der Lösung von orange nach hellgelb erkennt. Man läßt noch 10 min rühren und entfernt dann das Lösungsmittel im Vak. Der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, über Zelite filtriert und die Lösung zur Trockne eingeeengt. Das gelbe Pulver wird mit wenig Ether suspendiert und die Etherlösung abdekantiert. Nach erneutem Trocknen im Vak. wird der Rückstand aus Toluol/Petrolether bei -78°C umkristallisiert.

$(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_2\text{Cl})$ (**3g**). Ausb. 51%, Schmp. 160°C (Zers.). Gef.: C, 46.51; H, 3.81. $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{ClCrO}_2\text{Sn}_2$ (720.4) ber.: C, 46.69; H, 3.78%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1903m, 1853s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 7.83–7.13 (m, 15H, C_6H_5), 4.67 (s, 6H, C_6H_6), 0.90 (s, 6H, SnMe_2 , $^2J(\text{SnCH})$ 41 Hz).

$(\pi\text{-1,3,5-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_2\text{Cl})$ (**3h**). Ausb. 42%, Schmp. 158°C (Zers.). Gef.: C, 48.95; H, 4.44; Cr, 7.14; Sn, 29.46. $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{ClCrO}_2\text{Sn}_2$ (762.4) ber.: C, 48.84; H, 4.36; Cr, 6.82; Sn, 31.13%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1900m, 1844s cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 8.13–8.00, 7.40–7.30 (m, 15H, C_6H_5), 4.98 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 1.85 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 0.90 (s, 6H, SnMe_2 , $^2J(\text{SnCH})$ 41 Hz). $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 236.1 (CO), 145.2, 137.7, 128.7 (C_6H_5), 112.3, 98.1 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 20.3 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 5.4 (SnMe_2). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 77.2 (SnPh_3). Das SnMe_2Cl -Signal wurde aus meßtechnischen Gründen nicht gefunden.

($\pi\text{-C}_6\text{Me}_6$)(CO) $_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnMe}_2\text{Cl})$ (**3i**). Ausb. 44%, Schmp. 148°C (Zers.). Gef.: C, 50.98; H, 4.48. $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{ClCrO}_2\text{Sn}_2$ (804.5) ber.: C, 50.76; H, 4.89%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1887m, 1831s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 8.18–8.14, 7.40–7.20 (m, 15H, C_6H_5), 1.88 (s, 18H, C_6Me_6), 0.75 (s, 6H, SnMe_2 , $^2J(\text{SnCH})$ 40 Hz).

($\pi\text{-C}_6\text{H}_6$)(CO) $_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnPh}_2\text{Cl})$ (**3j**). Ausb. 43%, Schmp. 79°C (Zers.). Gef.: C, 54.05; H, 3.72; Cr, 6.54; Sn, 28.73. $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{ClCrO}_2\text{Sn}_2$ (844.5) ber.: C, 54.09; H, 3.70; Cr, 6.16; Sn, 28.11%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1913m, 1858s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 7.88–7.12 (m, 25H, C_6H_5), 5.81 (s, 6H, C_6H_6). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (CDCl_3): δ 261.8 (SnPh_2Cl). Das SnPh_3 -Signal wurde aus meßtechnischen Gründen nicht gefunden.

($\pi\text{-1,3,5-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$)(CO) $_2\text{Cr}(\text{SnPh}_3)(\text{SnPh}_2\text{Cl})$ (**3k**). Ausb. 54%, Schmp. 83°C (Zers.). Gef.: C, 54.59; H, 4.24. $\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{ClCrO}_2\text{Sn}_2$ (886.6) ber.: C, 55.54; H, 4.21%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1902m, 1847s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 7.72–7.21 (m, 25H, C_6H_5), 5.77 (s, 3H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 2.31 (s, 9H, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$). $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): δ 236.6 (CO), 145.1, 138.1, 136.3, 129.1, 128.9 (C_6H_5), 114.0, 98.3 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$), 20.2 ($\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_3$). $^{119}\text{Sn-NMR}$ (Benzol- d_6): δ 282.1 (SnPh_2Cl), 64.3 (SnPh_3).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 Ch. Muller und U. Schubert, Chem Ber., 124 (1991) 2181.
- 2 E. Kunz und U. Schubert, Chem Ber., 122 (1989) 231, U. Schubert, E. Kunz, M. Knorr und J. Müller, Chem Ber., 120 (1987) 1079; E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker und U. Schubert, New J Chem., 12 (1988) 467; G. Reinhard, B. Hirtle und U. Schubert, J Organomet Chem., 427 (1992) 173.
- 3 U. Kirchgässner und U. Schubert, Organometallics, 7 (1988) 784; U. Schubert, U. Kirchgässner, J. Grönen und H. Piana, Polyhedron, 8 (1989) 1589; U. Schubert, U. Kirchgässner und J. Grönen, in U. Schubert (Hrsg.), Advances in Metal Carbene Chemistry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989, S. 153; U. Kirchgässner, H. Piana und U. Schubert, J Am Chem. Soc., 113 (1991) 2228; U. Kirchgässner und U. Schubert, Chem. Ber., 122 (1989) 1481.
- 4 J. Schubert, Dissertation, Universität Würzburg, 1992.
- 5 H. Piana, U. Kirchgässner und U. Schubert, Chem Ber., 124 (1991) 743.
- 6 U. Schubert, E. Kunz, B. Harkens, J. Willnecker und J. Meyer, J. Am. Chem. Soc., 111 (1989) 2572.
- 7 U. Schubert, Adv. Organomet. Chem., 30 (1990) 151.
- 8 E. Matarasso-Tchroukhine und G. Jaouen, Can. J Chem 66 (1988) 2157
- 9 V.S. Leong und N.J. Cooper, Organometallics, 6 (1987) 2000.
- 10 M.Y. Darensbourg, Prog. Inorg. Chem., 33 (1985) 221.
- 11 C.-K. Lai, W.G. Feighery, Y. Zhen und J.D. Atwood, Inorg. Chem., 28 (1989) 3929
- 12 U. Kirchgässner, Dissertation, Universität Würzburg, 1990.
- 13 M. Knorr, H. Piana, S. Gilbert und U. Schubert, J. Organomet. Chem., 388 (1990) 327.
- 14 S. Mock, Dissertation, Universität Würzburg, 1992