

einer Suspension von 50 mg (0.018 mmol) **3** in 8 mL wasserfreiem Acetonitril gegeben. Nachdem sich aus der Suspension eine homogene Lösung gebildet hatte, wurden 3 mg (0.009 mmol) 4,4'-Biphenyldisulfonylchlorid in 0.5 mL wasserfreiem Acetonitril dazu injiziert. Die Reaktionsmischung wurde 30 min unter Rückfluss und weiter bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an Silicagel mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ethylacetat (3:1) als Eluens gereinigt, wobei ein farbloser Feststoff ( $R_f = 0.80$ ) erhalten wird. Ausb. 40 mg (75%); Schmp. > 300 °C. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = [0.05, 0.86, 0.95] (ArCH<sub>3</sub>), 1.24, 1.36, 1.48, 1.56, 1.82, 1.99, 2.14, 2.19, 2.24, 2.28, 2.32, 4.88 (m, 8H, OCH<sub>2</sub>), 4.99 (m, 2H, ArH), 5.31–5.46 (m, 8H, CH<sub>2</sub>=CH), 6.07 (m, 4H, CH=CH<sub>2</sub>), [6.42, 6.50, 6.63, 6.79, 6.89, 6.95, 6.98, 7.16, 7.34, 7.50, 7.52, 7.56, 7.77, 7.80, 7.82, 7.87, 7.90, 7.92, 7.98, 8.02, 8.05, 8.09, 8.11, 8.20] (ArH), [8.27, 8.58, 9.06, 9.13, 9.31, 9.35, 9.47, 9.57, 9.78, 9.79, 10.21, 10.48, 10.52, 10.57, 10.99, 11.00, 11.04, 11.06 ppm] (NH); MALDI-TOF-MS: 5972.1 [M<sup>+</sup>], 5995.7 [M+Na<sup>+</sup>]; ber. für C<sub>378</sub>H<sub>400</sub>N<sub>30</sub>O<sub>34</sub>S<sub>2</sub>: 5971.5 [M<sup>+</sup>].

Eingegangen am 7. Oktober 2002 [Z50315]

- [1] Der Begriff „Knotaxan“, ein Kompositum aus „Knoten“ und „Rotaxan“, wird hier erstmals verwendet. Bekannte Rotaxane mit zentralchiralen Stoppern: a) A. Archut, W. M. Müller, S. Baumann, M. Habel, F. Vögtle, *Liebigs Ann.* **1997**, 495–499; b) T. Schmidt, R. Schmieder, W. M. Müller, B. Kiupel, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2003–2007; c) P. R. Ashton, J. A. Bravo, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 899–908.
- [2] J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots: A Journey Through the World of Molecular Topology*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [3] Erläuterung des Begriffs „molekulare Hantel“: M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1996**, 61, 1–43.
- [4] J. Recker, W. M. Müller, U. Müller, T. Kubota, Y. Okamoto, M. Nieger, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4434–4442.
- [5] O. Safarowsky, M. Nieger, R. Fröhlich, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1699–1701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1616–1618.
- [6] F. Vögtle, A. Hüntten, E. Vogel, S. Buschbeck, O. Safarowsky, J. Recker, A. Parham, M. Knott, W. M. Müller, U. Müller, Y. Okamoto, T. Kubota, W. Lindner, E. Francotte, S. Grimme, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2534–2537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2468–2471.
- [7] Röntgenstrukturanalyse von **1**: C<sub>186</sub>H<sub>201</sub>N<sub>15</sub>O<sub>15</sub>·3CHCl<sub>3</sub>·13MeOH·2H<sub>2</sub>O, farblose Kristalle, Kristallabmessungen 0.50 × 0.30 × 0.10 mm,  $M_r = 3697.28$  (2886.70 + 810.58 (Lösungsmittel)); monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14),  $a = 20.2432(1)$ ,  $b = 39.5892(3)$ ,  $c = 25.2668(2)$  Å,  $\beta = 91.830(1)^\circ$ ,  $V = 20238.8(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.195 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 198(2) \text{ K}$ ,  $F(000) = 7872$ . Nonius-Kappa-CCD, 62070 gesammelte Reflexe ( $2\theta = 5^\circ$ ), davon 35289 unabhängig;  $wR2(F^2) = 0.408$  (alle Daten),  $R_1 = 0.131$  ( $I > 2\sigma(I)$ ), 2247 Parameter, 2282 Restriktionen. CCDC-193813 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).
- [8] M. Darzac, T. Brotin, D. Bouchu, J.-P. Dutasta, *Chem. Commun.* **2002**, 48–49.
- [9] A. Arduini, G. Giorgi, A. Pochini, A. Secchi, F. Ugozzoli, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8302–8308.

- [10] a) Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5357–5359; b) Y. Okamoto, M. Kawashima, K. Hatada, *J. Chromatogr.* **1986**, 363, 173–186.
- [11] N. Enomoto, S. Furukawa, Y. Ogasawara, H. Akano, Y. Kawamura, E. Yashima, Y. Okamoto, *Anal. Chem.* **1996**, 68, 2798–2804.
- [12] a) N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, 401, 152–155; b) N. Koumura, E. M. Geertsema, A. Meetsma, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12005–12006; c) N. Koumura, E. M. Geertsema, A. Meetsma, M. B. van Gelder, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5037–5051; d) C. A. Stanier, S. J. Alderman, T. D. W. Claridge, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1847–1850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1769–1772; e) J.-P. Sauvage, Vortrag bei der *EuroConference on Molecular Rods, Wires and Switches* (San Feliú de Guixols, Spanien), **2002**.
- [13] a) A. R. Pease, J. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 433–444; b) R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 445–455; c) A. Harada, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 456–464; d) C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 465–476; e) J.-P. Collin, C. Dietrich-Buchecker, P. Gavina, M. C. Jiménez-Molero, J.-P. Sauvage, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 477–487; f) V. Amendola, L. Fabbrizzi, C. Mangano, P. Pallavicini, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 488–493.
- [14] a) G. M. Hübner, J. Gläser, C. Seel, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 395–398; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 383–386; b) C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 21–24.

### Dreifachbindung zu Zinn

## Dreifachbindung zu Zinn: Synthese und Charakterisierung des Stannylidinkomplexes *trans*-[Cl(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>W≡Sn–C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-Mes<sub>2</sub>]<sup>\*\*</sup>

Alexander C. Filippou,\* Peter Portius,  
Athanasios I. Philippopoulos und Holger Rohde

Professor Dieter Fenske zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Synthese der ersten Übergangsmetall-Carbin-Komplexe war ein Meilenstein in der Metallorganischen Chemie.<sup>[1]</sup> Eine Vielzahl stöchiometrischer und katalytischer Umsetzungen

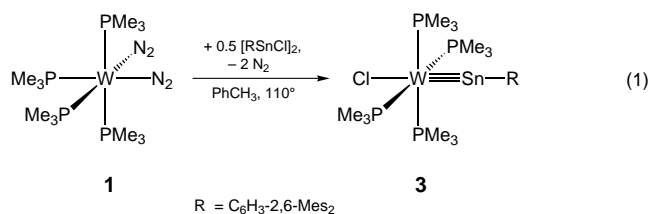
[\*] Prof. Dr. A. C. Filippou, Dr. A. I. Philippopoulos,  
Dipl.-Chem. H. Rohde  
Institut für Chemie  
Humboldt-Universität zu Berlin  
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-2093-6939  
E-mail: [filippou@chemie.hu-berlin.de](mailto:filippou@chemie.hu-berlin.de)

Dr. P. Portius  
School of Chemistry  
University of Nottingham  
University Park, Nottingham, NG7 2RD (Großbritannien)

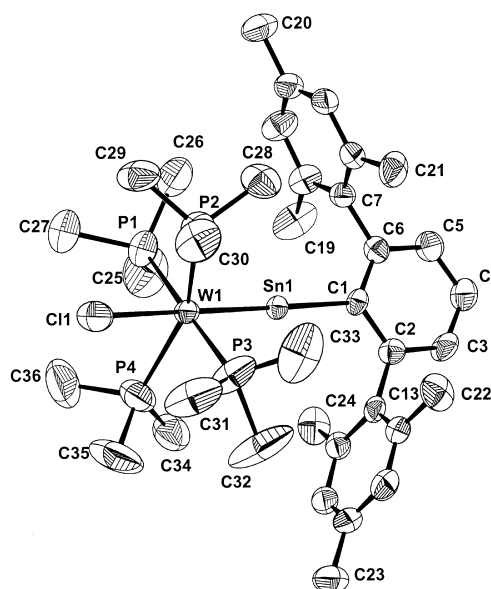
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Humboldt-Universität unterstützt. Wir danken Dr. B. Ziemer und P. Neubauer für die Kristallstrukturanalyse und W.-D. Bloedorn, alle Humboldt-Universität, für die Aufnahme des <sup>119</sup>Sn-NMR-Spektrums von **3**. Mes = 2,4,6-Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.

wurde mit diesen Verbindungen durchgeführt.<sup>[2]</sup> Im Vergleich dazu gibt es nur sehr wenige Untersuchungen über die schwereren Analoga der Carbinkomplexe in der IV. Hauptgruppe,  $[L_nM \equiv E-R]$  ( $L$  = Ligand,  $M$  = Übergangsmetall,  $E$  = Si–Pb,  $R$  = organischer Rest). Silylidin-,<sup>[3]</sup> Stannylidin- und Plumbylidinkomplexe waren bislang unbekannt, und im Fall von Germanium konnten bisher nur die Gernylidinkomplexe  $[(\eta^5-C_5H_5)(CO)_2M \equiv Ge-R]$  ( $M$  = Cr–W,  $R$  = 2,6-Mes<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, 2,6-Trip<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (Trip = 2,4,6-Triisopropylphenyl))<sup>[4]</sup> und *trans*- $[X(L_2)_2M \equiv Ge(\eta^1-C_5Me_5)]$  ( $X$  = Cl–I,  $L_2$  = R<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PR<sub>2</sub> ( $R$  = Et (depe),  $R$  = Ph (dppe)), 2PMe<sub>3</sub>,  $M$  = Mo, W)<sup>[5]</sup> isoliert werden. Wegen der geringen Neigung der schwereren Elemente der IV. Hauptgruppe zur Bildung von Dreifachbindungen ist dies keineswegs überraschend. Entsprechend gehört der Aufbau solcher Bindungen zu den größten Herausforderungen der Hauptgruppenelement-Chemie.<sup>[6]</sup> Wir beschreiben nun die Synthese und die Struktur des ersten Stannylidinkomplexes, *trans*- $[Cl(PMe_3)_4W \equiv Sn-C_6H_3-2,6-Mes_2]$  (**3**).

Wird ein Gemisch aus *cis*- $[W(N_2)_2(PMe_3)_4]$  (**1**)<sup>[7]</sup> und dem *meta*-Terphenylzinn(II)-chlorid  $[Sn(2,6-Mes_2C_6H_3Cl)_2]$  (**2**)<sup>[8]</sup> in siedendem Toluol erhitzt, so bildet sich rasch unter Farbänderung nach rotbraun der Stannylidinkomplex **3** [Gl. (1)]. Die Reaktion ist nach wenigen Minuten abgeschlossen, und es konnten IR-spektroskopisch keine Intermediate nachgewiesen werden. Darüber hinaus zeigten die <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren des nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukts die selektive Bildung von **3** an.<sup>[9]</sup> Der Stannylidinkomplex wurde nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Pentan als rotbrauner, mikrokristalliner, sehr luftempfindlicher Feststoff in 47 % Ausbeute isoliert. Dunkelrote Pentanlösungen von **3** färben sich bei Luftzutritt schlagartig gelb, und es entsteht ein weißer Niederschlag. Thermisch dagegen ist Komplex **3** bemerkenswert stabil: Er zersetzt sich erst oberhalb 165 °C unter allmählicher Umwandlung in eine schwarzbraune Masse.



Die Struktur von **3** im Festkörper wurde durch Röntgenbeugung am Einkristall ermittelt.<sup>[10]</sup> In der Elementarzelle liegen zwei unabhängige Moleküle mit geringfügig unterschiedlichen Bindungsparametern vor.<sup>[11]</sup> Die Struktur eines der beiden Moleküle ist in Abbildung 1 dargestellt, die zugehörigen Bindungsparameter finden sich in der Legende. Für die nachfolgende Diskussion wurden die Mittelwerte verwendet. Das Wolframatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert, und Chloro- und Stannylidinligand sind *trans* angeordnet (Cl–W–Sn 179.3°). Zwei *trans*-koordinierte PMe<sub>3</sub>-Liganden (P2 und P4 in Abbildung 1) sind um 11.2° zum Chloroliganden, die beiden anderen (P1 und P3) um 1.7° zum



**Abbildung 1.** DIAMOND-Abbildung der Struktur eines der beiden unabhängigen Moleküle von **3** im Kristall. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–Sn1 2.4901(7), W1–Cl1 2.507(2), W1–P1 2.470(2), W1–P2 2.454(2), W1–P3 2.425(2), W1–P4 2.500(2), Sn1–C1 2.179(5), W1–Sn1–C1 178.2(1), Sn1–W1–Cl1 179.52(7), Sn1–W1–P1 87.23(5), Sn1–W1–P2 101.42(5), Sn1–W1–P3 90.02(6), Sn1–W1–P4 100.25(5), Cl1–W1–P1 93.20(8), Cl1–W1–P2 78.39(7), Cl1–W1–P3 89.55(9), Cl1–W1–P4 79.96(7), Sn1–C1–C2 119.9(4), Sn1–C1–C6 121.3(4).

Stannylidinliganden geneigt. Die gleiche Verzerrung des  $M(PMe_3)_4$ -Koordinationspolyeders (von planar-quadratisch zu einem abgeflachten Tetraeder) tritt auch in den Carbinkomplexen *trans*- $[Cl(PMe_3)_4W \equiv C-R]$  ( $R$  = H, Me)<sup>[12]</sup> und im Gernylidinkomplex *trans*- $[Cl(PMe_3)_4Mo \equiv Ge-(\eta^1-C_5Me_5)]$ <sup>[5c]</sup> auf. Die 2.4902(8) Å lange W–Sn-Bindung in **3** ist 0.2–0.3 Å kürzer als W–Sn-Einfach- oder -Doppelbindungen (2.71–2.81 Å).<sup>[13]</sup> Bemerkenswert ist auch die Längendifferenz von 0.188 Å zwischen den W–E-Dreifachbindungen im Stannylidinkomplex **3** und im Gernylidinkomplex *trans*- $[Cl(dppe)_2W \equiv Ge-(\eta^1-C_5Me_5)]$ .<sup>[5a]</sup> Sie unterscheidet sich nur marginal von der Differenz der Elementradien (0.19 Å), die aus dem E–E-Abstand in den Alkin-Homologen REER ( $E$  = Ge, Sn;  $R$  = 2,6-Dipp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>, Dipp = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) berechnet wurden,<sup>[6e,f]</sup> und auch von der Differenz der Kovalenzradien von Zinn und Germanium (0.20 Å).<sup>[14]</sup> Ein weiteres Strukturmerkmal von **3** ist die lineare Koordination des Zinnatoms (W–Sn–C<sub>Aryl</sub> 178.2(1)°). Darin unterscheidet sich der Komplex **3** vom „Distannin“  $R\text{SnSn}R$  ( $R$  = 2,6-Dipp<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), das eine *trans*-gewinkelte Struktur mit einem Sn–Sn–C<sub>Aryl</sub>-Bindungswinkel von 125.24(7)° einnimmt.<sup>[6e]</sup>

Die <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-, <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}- und <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektren von **3** bestätigen die im Einkristall gefundene Struktur (siehe Experimentelles). So zeigt das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ein Singulett für die chemisch äquivalenten PMe<sub>3</sub>-Liganden bei  $\delta$  = –27.7 ppm. Dieses Signal wird wegen der Kopplung mit dem <sup>183</sup>W- (<sup>1</sup> $J$ (W,P) = 256.7 Hz) und den <sup>117</sup>Sn/<sup>119</sup>Sn-Kernen (<sup>2</sup> $J$ (Sn,P) = 129.6 Hz) von zwei Satelliten-Paaren begleitet. Weiterhin findet man im <sup>119</sup>Sn{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum von **3** ein

Quintett bei  $\delta = 340.1$  ppm ( $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 133.8$  Hz), das bei höherem Feld als das  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Signal der Ausgangsverbindung **2** ( $\delta = 562$  ppm)<sup>[8]</sup> oder anderer Stannylidene liegt.<sup>[15]</sup>

Die Synthese des ersten Komplexes mit einer Dreifachbindung zu einem linear koordinierten Zinnatom<sup>[16]</sup> bekräftigt die Effektivität der Distickstoff-Eliminierungs-Methode bei der Knüpfung von Dreifachbindungen zu den höheren Homologen des Kohlenstoffs. Außerdem belegen die inzwischen erfolgten Synthesen der verwandten Molybdän-Stannylinidinkomplexe  $\text{trans}[\text{Cl}(\text{L}_2)_2\text{Mo}=\text{Sn}-\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{Mes}_2]$  ( $\text{L}_2 = \text{dppe}$ ,  $2\text{PMe}_3$ ) und der Wolframverbindungen  $\text{trans}[\text{Cl}(\text{dppe})_n(\text{PMe}_3)_m\text{W}=\text{Sn}-\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{Mes}_2]$  ( $n = 1$ ,  $m = 2$ ;  $n = 2$ ,  $m = 0$ ) den beachtlichen Anwendungsbereich der Methode.<sup>[16]</sup> Die Eignung der Stannylidinkomplexe als SnR-Transfer-Reagentien wird zurzeit untersucht.

## Experimentelles

Zu den Versuchsbedingungen und analytischen Methoden siehe Lit. [5b]. Die NMR-Spektren wurden in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  bei  $25^\circ\text{C}$  mit einem Bruker-AM-300-Spektrometer aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale des *meta*-Terphenylsubstituenten in **3** wurden durch  $\text{H,H-COSY}$ -,  $\text{H,C-COSY}$ - und  $\text{HMBC}$ -Experimente zugeordnet. Das  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **3** wurde gegen eine externe  $\text{SnMe}_4$ -Lösung in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  kalibriert.

**3**: Zu einem äquimolarem Gemisch aus orangefarbenem **1** (0.217 g, 0.399 mmol) und gelbem **2** (0.187 g, 0.200 mmol) wurde im Vakuum Toluol (ca. 20 mL) kondensiert. Die so erhaltene dunkelrote Lösung wurde in der Handschuhbox bei Raumtemperatur gerührt. In einem mehrere Stunden später aufgenommenen IR-Spektrum der Lösung war die Intensität der  $\nu(\text{N}_2)$ -Absorptionsbanden von **1** bei 1984 und  $1923\text{ cm}^{-1}$  nur wenig verringert, was auf eine langsam voranschreitende Reaktion hinwies. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch in einem vorgeheizten Ölbad ( $150^\circ\text{C}$ ) zum Rückfluss erwärmt, worauf sich die Lösung rasch dunkelrotbraun färbte. Das nach 4 min aufgenommene IR-Spektrum belegte nun die vollständige Umsetzung des Ausgangskomplexes. Das Lösungsmittel wurde unter Lichtausschluss verdampft und das verbliebene rotbraune Öl ca. 12 h im Kühlschrank bei  $-30^\circ\text{C}$  gelagert. Hierbei kristallisierte das Öl zu einem aus verfilzten Nadeln bestehenden, rotbraunen Block. Der kristalline Block wurde bei  $45^\circ\text{C}$  im Vakuum 0.5 h getrocknet. Anschließend wurde Pentan (ca. 30 mL) einkondensiert. Die so erhaltene, trübe, dunkelrote Lösung wurde von einer kleinen Menge eines unlöslichen, khakifarbenen Stoffes abfiltriert, der bei Luftkontakt rauchte. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zum Einsetzen der Kristallisation eingeeengt und anschließend erst bei  $-30^\circ\text{C}$  und danach auf Trockeneis gelagert. Die Mutterlauge wurde bei tiefer Temperatur von den Kristallen abdekantiert, diese unter Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h getrocknet. Man erhielt 178 mg (47% bezogen auf **1**) eines rotbraunen, mikrokristallinen Feststoffs, der sich ab  $165^\circ\text{C}$  zersetzte.

$\text{C,H,N,Cl}$ -Analyse: ber. für  $\text{C}_{36}\text{H}_{61}\text{ClP}_4\text{SnW}$  (955.78): C 45.24, H 6.43, Cl 3.71, N 0.00; gef.: C 44.84, H 6.03, Cl 3.92, N 0.00;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.39$  (m, 36H,  $4 \times \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.06 (s, 12H,  $4 \times o\text{-CH}_3$ , Mes), 2.31 (s, 6H,  $2 \times p\text{-CH}_3$ , Mes), 6.87 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz, 2H, *m*-H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.87 (s, 4H, *m*-H, Mes), 7.29 ppm (t,  $^3J(\text{H,H}) = 7.5$  Hz, 1H, *p*-H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 21.3$  (s,  $2 \times p\text{-CH}_3$ , Mes), 21.8 (s,  $4 \times o\text{-CH}_3$ , Mes), 30.2 (m,  $4 \times \text{P}(\text{CH}_3)_3$ ), 128.1 (s, *p*-C,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 129.9 (s,  $4 \times m\text{-C}$ , Mes), 130.6 (s,  $2 \times m\text{-C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 136.7 (s,  $4 \times o\text{-C}$ , Mes), 137.4 (s,  $2 \times p\text{-C}$ , Mes), 142.4 (s,  $2 \times ipso\text{-C}$ , Mes), 146.2 (quint,  $^4J(\text{P,C}) = 1.4$  Hz,  $2 \times o\text{-C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 191.8 ppm (quint,  $^3J(\text{P,C}) = 0.8$  Hz,  $1 \times ipso\text{-C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = -27.7$  ppm [s,  $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}) = 256.7$  Hz,  $^2J(^{119}\text{Sn}/^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 129.6$  Hz (die Kopplungen zu den  $^{117}\text{Sn}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Kernen konnten wegen der zu großen Linienbreite der Zinn-Satellitensignale nicht

aufgelöst werden)];  $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta = 340.1$  ppm (quint,  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P}) = 133.8$  Hz).

Eingegangen am 26. August 2002 [Z50045]

- [1] E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 618–620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 564–565.
- [2] Ausgewählte Übersichten zu Carbinkomplexen: a) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss, *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim, **1988**; b) A. Mayr, H. Hoffmeister, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 227–324; c) R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 145–179.
- [3] Ein Donor-stabilisierter Silylidinkomplex mit einem vierfach koordinierten Siliciumatom,  $[\text{Cp}^*(\text{PMe}_3)_2\text{RuSi}\{(2,2'\text{-bpy})\}(\text{SC}_6\text{H}_4\text{-4-Me})](\text{OTf})_2$  ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ , bpy = Bipyridyl), wurde beschrieben von S. D. Grubine, R. K. Chadha, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1518–1520.
- [4] a) R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11966–11967; b) L. Pu, B. Twamley, S. T. Haubrich, M. M. Olmstead, B. V. Mork, R. S. Simons, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 650–656.
- [5] a) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2881–2884; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2778–2781; b) A. C. Filippou, P. Portius, A. I. Philippopoulos, *Organometallics* **2002**, 21, 653–661; c) A. C. Filippou, A. I. Philippopoulos, P. Portius, D. U. Neumann, XXXV<sup>th</sup> International Conference on Coordination Chemistry (ICCC35), Heidelberg, **2002**, Book of Abstracts, S. 129.
- [6] Neuere experimentelle Arbeiten über Alkin-Analoga der schwereren Elemente der IV. Hauptgruppe: a) L. Pu, B. Twamley, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3524–3525; b) R. Pietschnig, R. West, D. R. Powell, *Organometallics* **2000**, 19, 2724–2729; c) C. Bibal, S. Mazieres, H. Gornitzka, C. Couret, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 978–980; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 952–954; d) N. Wiberg, W. Niedermayer, H. Nöth, M. Warchhold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1717–1722; e) A. D. Phillips, R. J. Wright, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5930–5931; f) M. Stender, A. D. Phillips, R. J. Wright, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1863–1865; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1785–1787.
- [7] E. Carmona, A. Galindo, M. L. Poveda, R. D. Rogers, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4033–4039.
- [8] R. S. Simons, L. Pu, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1997**, 16, 1920–1925.
- [9] Nach den NMR-Spektren wurden auch  $\text{PMe}_3$  und  $2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_4$  in geringem Anteil freigesetzt.
- [10] Kristallstrukturanalyse von **3**:  $\text{C}_{36}\text{H}_{61}\text{ClP}_4\text{SnW}$ ,  $M_r = 955.72$ . Dunkelrote Einkristalle entstanden in einer konzentrierten Pentanlösung durch langsames Verdampfen und Abkühlen von 20 auf  $-23^\circ\text{C}$ . Monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 24.926(5)$ ,  $b = 27.909(5)$ ,  $c = 12.290(5)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 93.98(3)^\circ$ ,  $V = 8529(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.489\text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50.00^\circ$ , STOE-IPDS-Diffraktometer mit Flächendetektor,  $T = 180(2)$  K,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu = 3.515\text{ mm}^{-1}$ ,  $F(000) = 3824$ , 54394 Reflexe, davon 14246 unabhängig, 812 Parameter, GOF = 1.025,  $R_1 = 0.0383$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $wR_2 = 0.1022$  (alle Daten), min./max. Restelektronendichte  $-1.742/1.473\text{ e Å}^{-3}$ . CCDC-192090 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)).

- [11] Die beiden Moleküle unterscheiden sich in der relativen Orientierung des *meta*-Terphenylsubstituenten zum  $\text{WCl}(\text{PMe}_3)_4$ -Fragment. In einem Molekül (Abbildung 1) nimmt der Terphenylsubstituent eine gestaffelte Konformation ein, wie der Diederwinkel von  $49.2^\circ$  zwischen dem zentralen Arylring und der besten Ebene durch die Atome Cl1, W1, P2 und P4 (Fläche der kleinsten Fehlerquadrate) zeigt. Im zweiten Molekül hingegen beträgt der entsprechende Winkel  $12.9^\circ$ .
- [12] a) M. R. Churchill, A. L. Rheingold, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3392–3399; b) L. M. Atagi, J. M. Mayer, *Polyhedron* **1995**, 14, 113–125.
- [13] Ausgewählte Veröffentlichungen zu Komplexen mit W-Sn-Einfach- und -Doppelbindungen: a) W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1019–1047; b) M. S. Holt, W. L. Wilson, J. H. Nelson, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 11–49; c) O. Kircher, G. Huttner, B. Schiemenz, K. Heinze, L. Zsolnai, O. Walter, A. Jakobi, A. Driess, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 687–699; d) T. Szymanska-Buzar, T. Glowiak, *Polyhedron* **1998**, 17, 3419–3426; e) H. Nakazawa, M. Kishishita, T. Ishiyama, T. Mizuta, K. Miyoshi, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 453–463.
- [14] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **1985**, 128, 21–27.
- [15] a) B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1999**, 38, 203–264; b) B. E. Eichler, B. L. Phillips, P. P. Power, M. P. Augustine, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 5450–5453.
- [16] Die experimentell gefundenen Bindungsparameter stimmen gut mit den Ergebnissen quantenmechanischer Berechnungen (RIMP2/TZVP, B3LYP/TZVP, RI-BP86/TZVP, HF/TZVP) an den Modellkomplexen  $\text{trans-}[\text{Cl}(\text{PR}_3)_4\text{W}=\text{Sn}-\text{R}']$  ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{Me}$ ,  $\text{R}'=\text{Me}$ ,  $\text{Ph}$ ) überein. Außerdem ergaben Bindungsanalysen mithilfe der CDA- und der NBO-Methode, dass die  $\text{W}=\text{Sn}$ -Bindungen aus einer  $\sigma$ - und zwei entarteten, polaren  $\pi$ -Bindungen bestehen. Die Stannylidinkomplexe  $\text{trans-}[\text{Cl}(\text{L}_2)_2\text{Mo}=\text{Sn}-\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{Mes}_2]$  ( $\text{L}_2=\text{dppe}$ ,  $2\text{PMe}_3$ ) und  $\text{trans-}[\text{Cl}(\text{dppe})_n(\text{PMe}_3)_m\text{W}=\text{Sn}-\text{C}_6\text{H}_3-2,6-\text{Mes}_2]$  ( $n=1$ ,  $m=2$ ;  $n=2$ ,  $m=0$ ) wurden durch Einkristallstrukturanalysen charakterisiert und haben die gleichen Strukturmerkmale wie **3**: A. C. Filippou, G. Schnakenburg, A. I. Philippopoulos, H. Rohde, P. Portius, unveröffentlichte Ergebnisse.