

Reaktivität metallorganischer Komplexe mit Zinn-Metall-Bindung, III¹⁾

SO₂-Einschiebung in Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)(triorganylstannyl)molybdän und -wolfram sowie Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)(triorganylstannyl)(triphenylphosphan)molybdän

Udo Kunze* und S. Budhi Sastrawan

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 28. Dezember 1978

Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)(triphenylstannyl)molybdän (**1a**) und -wolfram (**1b**) reagieren bei +25°C mit flüssigem Schwefeldioxid unter vorwiegender Spaltung von Sn–C-Bindungen zu den Diinsertionsprodukten **2a, b**, während sich der Chromkomplex **1c** und die Diphenylzinn-Verbindungen **3a, b** nicht mit SO₂ umsetzen. Die Trimethylstannyl-Komplexe **4a, b** nehmen in Abhängigkeit von der Temperatur 1 oder 2 Mol SO₂ unter Spaltung der Zinn-Metall-Bindung und Bildung verbrückter Me₃Sn(SO₂)_nM(CO)₃Cp-Einheiten **5a, b** (*n* = 1) bzw. **6a, b** (*n* = 2) auf. Substitution von Kohlenmonoxid durch den stärkeren σ-Donor Triphenylphosphan führt zu einer Aktivierung der Sn–C-Bindung in den Komplexen *trans*-R₃SnMo(CO)₂(PPh₃)Cp (**7a, 9a**), die schon bei –25°C zu den monomeren Monoininsertionsprodukten **8a** und **10a** vom Sulfinato-*O*-Typ reagieren, wobei die Insertion nur für R = Me (**9a**) einheitlich verläuft. Die IR- und NMR-Spektren der Reaktionsprodukte und mögliche Ursachen für den Reaktionsverlauf werden diskutiert.

Reactivity of Organometallic Complexes Containing Tin-Metal Bonds, III¹⁾

SO₂ Insertion into Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)(triorganylstannyl)molybdenum and -tungsten and Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)(triorganylstannyl)(triphenylphosphane)molybdenum

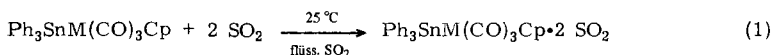
Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)(triphenylstannyl)molybdenum (**1a**) and -tungsten (**1b**) react with liquid sulfur dioxide at +25°C by prevailing cleavage of Sn–C bonds to yield the diinsertion products **2a, b**, whereas the chromium complex **1c** and the diphenyltin compounds **3a, b** show no reaction with SO₂. Contingent on the temperature the trimethylstannyl complexes **4a, b** absorb 1 or 2 moles of SO₂ by cleavage of the tin-metal bond and formation of bridged Me₃Sn(SO₂)_n-M(CO)₃Cp units **5a, b** (*n* = 1) or **6a, b** (*n* = 2). Substitution of carbon monoxide by the stronger σ donor triphenylphosphane causes an activation of Sn–C bond in the complexes *trans*-R₃SnMo(CO)₂(PPh₃)Cp (**7a, 9a**) which yield at –25°C the monomeric monoininsertion products **8a** and **10a** of sulfinato-*O* type. The insertion proceeds specifically only for R = Me (**9a**). The IR and NMR spectra of the reaction products and possible reasons for the reaction course are discussed.

Über SO₂-Einschiebungsreaktionen an organozinnsubstituierten Metallcarbonyl-derivaten berichteten erstmals Clark^{2, 3)} sowie Edmondson und Newlands⁴⁾. Für das Insertionsprodukt von Ph₂Sn[Fe(CO)₂Cp]₂ wurde röntgenographisch die Struktur eines Bis(sulfinato-*O*)-Komplexes nachgewiesen⁵⁾.

Wir untersuchten kürzlich eingehend das Verhalten von Pentacarbonyl(triorganylstannyl)mangan und -rhenium in flüssigem Schwefeldioxid¹⁾ und fanden eine ausgeprägte Abhängigkeit der Reaktionsrichtung vom Übergangsmetall. Während in den Manganverbindungen Sn–C- und Sn–Mn-Bindungen angegriffen werden können, erfolgt bei den Rheniumkomplexen wegen der hohen Stabilität der Sn–Re-Bindung⁶⁾ unabhängig vom Organorest eine Spaltung der Sn–C-Bindung. Entsprechende Untersuchungen an Organozinnderivaten von VIa-Metallen sind bisher nicht durchgeführt worden. Hier sollte eine Analogie zu den Eisenverbindungen $R_3SnFe(CO)_2Cp$ und $R_2Sn[Fe(CO)_2Cp]_2$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$)^{3,4)} zu erwarten sein. Weiterhin soll der Einfluß stärkerer σ -Donoren (Austausch von CO gegen PPh_3) auf das Verhalten der Komplexe gegen SO_2 geprüft werden.

1. Umsetzung von Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)(triphenylstannyl)-molybdän und -wolfram

Ähnlich wie die entsprechende Eisenverbindung⁴⁾ (s. oben) reagiert $Ph_3SnM(CO)_3Cp$ ($M = Mo, W$; **1a, b**) erst bei Raumtemperatur mit SO_2 zum Diinsertionsprodukt **2a, b** in hoher Ausbeute. Bei höheren Temperaturen verläuft die Umsetzung unkontrolliert.



1a: $M = Mo$

b: $M = W$

c: $M = Cr$

$Ph_2Sn[M(CO)_3Cp]_2$

3a: $M = Mo$

b: $M = W$

2a, b

	M	Ausb. (%)	Schmp. (Zers.) (°C)
2a	Mo	85	120
b	W	78	135

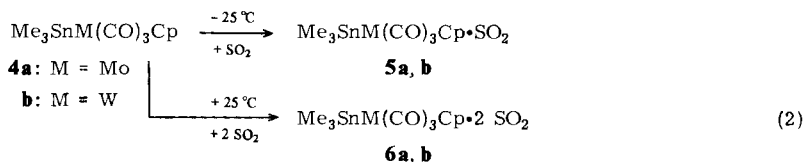
Die gelbgrünen bzw. dunkelgelben, luftstabilen Feststoffe **2a, b** sind in organischen Solvenzien schwerlöslich. $Ph_3SnCr(CO)_3Cp$ (**1c**) erweist sich als inert und reagiert selbst nach zwei Tagen nicht mit SO_2 . Die verminderte Reaktionsfähigkeit wurde auch bei anderen elektrophilen Reaktionen beobachtet und ist nach Literaturangaben⁷⁾ auf sterische Ursachen zurückzuführen.

Im Gegensatz zu $Ph_2Sn[Fe(CO)_2Cp]_2$ ⁴⁾ erweisen sich die Diphenylzinn-Verbindungen $Ph_2Sn[M(CO)_3Cp]_2$ ($M = Mo, W$; **3a, b**) als sehr reaktionsträge und setzen sich selbst bei $60^\circ C$ nicht mit SO_2 um. Vom Chrom über Mangan zum Eisen ist eine deutliche Aktivierung der Sn–C-Bindung zu beobachten.

2. Umsetzungen von Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)(trimethylstannyl)-molybdän und -wolfram

Wie Pentacarbonyl(trimethylstannyl)mangan und -rhenium¹⁾ reagiert $Me_3SnM(CO)_3Cp$ ($M = Mo, W$; **4a, b**) bereits bei $-25^\circ C$ rasch und quantitativ zum Monoinsertionsprodukt **5a, b**.

5a, b sind tieffarbige (schwarz bzw. dunkelgelb) Feststoffe mit geringer Löslichkeit in organischen Solvenzien. Bei Raumtemperatur erhält man aus **4a, b** tiefschwarze bzw.



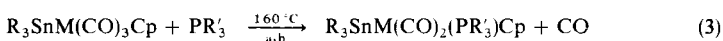
	M	Ausb. (%)	Schmp. (Zers.) (°C)		M	Ausb. (%)	Schmp. (Zers.) (°C)
5a	Mo	100	186	6a	Mo	95	98
b	W	96	165	b	W	90	105

gelbbraune Produkte der Zusammensetzung $\text{Me}_3\text{SnM}(\text{CO})_3\text{Cp}\cdot 2 \text{ SO}_2$ (**6a, b**), die sich in chlorierten Kohlenwasserstoffen gut, in Diethylether und THF dagegen wenig lösen. Merkwürdigerweise sind die IR- und ^1H -NMR-Spektren von **5a, b** und **6a, b** praktisch gleich.

3. Umsetzung der phosphansubstituierten Derivate $\text{R}_3\text{SnMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cp}$ ($\text{R} = \text{Ph, Me}$)

Zur Darstellung phosphansubstituierter Derivate von **1a, b** und **4a, b** sind in der Literatur drei Methoden beschrieben.

Thermolyse⁸⁾



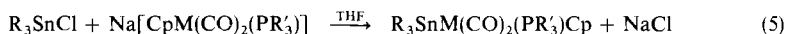
a: ohne Lösungsmittel

b: in Diglyme

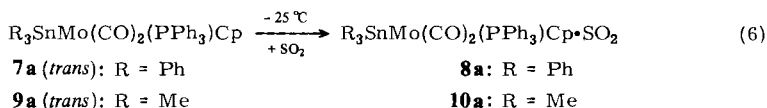
Photochemische Substitution⁹⁾ (vgl. Lit.¹⁰⁾)



Doppelte Umsetzung^{8, 11)}



Die Umsetzungen nach Gl. (3) und (5) führen zu sterisch einheitlichen Reaktionsprodukten (*trans*-Form), während bei der Photolyse (4) zwei Isomere entstehen, deren Natur noch nicht bekannt ist. Die thermochemische Reaktion (3) wurde bisher nur auf Methylzinnerivate angewendet⁸⁾. Wir konnten zeigen, daß die Umsetzungen in Diglyme sowohl für $\text{R} = \text{Ph}$ (**1a**) als auch $\text{R} = \text{Me}$ (**4a**) mit ca. 90proz. Ausbeute stereospezifisch verlaufen. Bei der photochemischen Reaktion (4) von **1a** erhält man dagegen ein Isomerengemisch in 75proz. Ausbeute (s. Abschn. 5). Es ist auffällig, daß die Darstellung eines *cis*-Isomeren bisher nicht beschrieben wurde^{8, 11)}.



Im Gegensatz zu **1a** setzt sich $\text{Ph}_3\text{SnMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cp}$ (**7a**) bereits bei -25°C nahezu vollständig unter Aufnahme von 1 Mol SO_2 um. Die Phosphansubstitution führt also zu einer deutlichen Aktivierung. Obwohl vom reinen *trans*-Isomeren ausgegangen wird, zeigt das IR- und NMR-Spektrum des Reaktionsprodukts **8a** wiederum das Vorliegen eines Gemisches (s. Abschn. 5). Unabhängig vom Isomerieproblem weisen die intensiven $\nu(\text{S}-\text{O})$ -Absorptionen bei 1100 und 850 cm^{-1} auf Insertion in eine Zinn-Phenyl-Bindung hin (Sulfinato-*O*-Komplex). Das gelbgrüne Insertionsprodukt **8a** (Zers.-P. 135°C) ist in chlorierten Kohlenwasserstoffen mäßig, in Diethylether und THF schwerlöslich.

Ähnlich wie die Einwirkung von SO_2 auf *trans*- $\text{CH}_3\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cp}$ (**12**) verläuft die SO_2 -Einschiebung in $\text{Me}_3\text{SnMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cp}$ (**9a**) stereospezifisch unter Konfigurationserhalt. Bereits bei -25°C entsteht in quantitativer Ausbeute *trans*- $\text{Me}_3\text{SnMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{Cp} \cdot \text{SO}_2$ (**10a**). Die IR- und ^1H -NMR-Spektren (s. Abschn. 5) zeigen, daß im Gegensatz zur unsubstituierten Verbindung **4a** eine Insertion in die Zinn-Methyl-Bindung (Sulfinato-*O*-Komplex) erfolgt. Das graugrüne Insertionsprodukt **10a** (Zers.-P. 76°C) ist sehr gut in CHCl_3 und CH_2Cl_2 , aber wenig in Diethylether löslich.

Zur Erklärung des Reaktionsverlaufs elektrophiler Substitutionen an Organozinn-Übergangsmetall-Komplexen werden in der Literatur elektronische, sterische und kinetische Effekte diskutiert¹¹. Alkylzinn-Reste besitzen σ -Donoreigenschaften und erleichtern durch Erhöhung der Ladungsdichte am Übergangsmetall die Spaltung der Zinn-Metall-Bindung. Umgekehrt führt die höhere π -Akzeptorwirkung von Arylzinn-Gruppen zu einer verstärkten Rückbindung und Erhöhung der Ladungsdichte im Ph_3Sn -Rest und begünstigt die Abspaltung von Phenylgruppen. Ersetzt man die *trans*-ständige Carbonylgruppe durch stärkere σ -Donoren, sollte eine weitere Aktivierung der $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindung zu erwarten sein¹¹. Diese Voraussage wird durch das Verhalten der phosphansubstituierten Derivate **7a** und **9a** bestätigt, bei denen auch für $\text{R} = \text{Me}$ ausschließlich Insertion in die $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindung erfolgt. Die Abnahme der *s*-Elektronendichte am Übergangsmetall und die Zunahme der Ladungsdichte am Zinn wurde im Falle des Eisens durch Mössbauer-Spektroskopie nachgewiesen¹⁰. Der ausgeprägte *trans*-Effekt des Phosphans läßt sich an homologen Wolfram-Komplexen NMR-spektroskopisch verfolgen¹⁹.

4. IR- und NMR-Spektren der unsubstituierten Komplexe

a) Phenylverbindungen (**1a, b**; **2a, b**)

Entsprechend der C_s -Symmetrie der Ausgangsprodukte **1a, b** findet man im IR-Spektrum (Tab. 1) drei $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Absorptionen^{13, 14}. In den Spektren der Reaktionsprodukte **2a, b** sind die niederfrequenten Absorptionen ($\text{A}' + \text{A}''$) nicht mehr ganz aufgelöst¹². Wie bei den Insertionsprodukten von $\text{Ph}_3\text{SnM}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Mn, Re}$)¹ führt auch hier die SO_2 -Einschiebung in die $\text{Sn}-\text{C}$ -Bindung zu einer Verstärkung der π -Akzeptorwirkung der Ph_3Sn -Gruppe mit entsprechender kurzwelliger Verschiebung der $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Frequenzen.

Im $\nu(\text{S}-\text{O})$ -Bereich ist das IR-Spektrum von **2a, b** mit $\text{Ph}_3\text{SnFe}(\text{CO})_2\text{Cp} \cdot 2\text{SO}_2$ ⁴ vergleichbar und weist mehrere wenig charakteristische Absorptionen auf. Vermutlich liegen Sulfinato-*O*- und Sulfinato-*O, O'*-Verknüpfung nebeneinander vor. Die Aufspaltung der $\gamma(\text{CH})$ bei 730 cm^{-1} und die verringerte Anzahl der $\nu(\text{Sn}-\text{Ph})$ -Banden zwischen 300 und 200 cm^{-1} zeigen eindeutig die Insertion in $\text{Sn}-\text{Ph}$ -Bindungen an. Andererseits würde aus dem Fehlen der $\nu(\text{Sn}-\text{M})$ auch eine Spaltung der Zinn-Metall-Bindung folgen; allerdings ist die $\nu(\text{Sn}-\text{M})$ oft sehr intensitätsschwach (vgl. Abschn. 5). Für die oben erwähnte Eisenverbindung sind keine FIR-Daten bekannt.

Tab. 1. $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Bereich (Lösung, CHCl_3) und wichtige Gruppenfrequenzen (fest, KBr) von **1a, b** und **2a, b** (in cm^{-1})

1a	1b	2a	2b	Zuordnung
2007 sst	2003 sst	2035 sst	2032 sst	$\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{A}')$
1938 m-st	1929 m-st	1972 Sch	1965 Sch	$\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{A}')$
1914 st	1902 sst	1954 sst, br	1943 sst	$\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{A}'')$
		1115 m, br	1090 m, br	$\nu(\text{S}=\text{O})?$
		1100 Sch		
		955 st, br	945 st, br	$\nu(\text{SO}_2)$
		844 st, br	848 st, br	$\nu(\text{S}-\text{O}-\text{Sn})?$
822 st	830 st			$\gamma(\text{CH})/\text{Cp}$
		758 m	755 m-st	$\gamma(\text{CH})/\text{Ph}-\text{S}$
732 st	730 st	735 m-st	735 m-st	$\gamma(\text{CH})/\text{Ph}-\text{Sn}$
FIR ^{a)}				
588 m-st	580 m-st	594 m-st	594 st	} $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O}) +$ $\delta(\text{SO}_2)$
573 st	563 m-st	575 m-st	568 m-st	
		553 st	542 st	
257 sst	259 sst	263 st	264 m-st	} $\nu(\text{Sn}-\text{Ph})$
237 sst	240 sst			
165 m-st	169 m-st			$\nu(\text{Sn}-\text{M})$

^{a)} FIR-Bereich: Polyethylen-Preßling.**b) Methylverbindungen (4a, b; 5a, b)**

Die $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Frequenzen der Ausgangsprodukte **4a, b** (Tab. 2) sind gegenüber den Phenylverbindungen **1a, b** wegen der geringeren π -Akzeptorwirkung der Me_3Sn -Gruppe langwellig verschoben¹⁾. In den Insertionsprodukten **5a, b** beobachtet man dagegen eine ausgeprägte kurzwellige Verschiebung von etwa 60 cm^{-1} , da das SO_2 direkt an das Metall gebunden ist¹²⁾. Der Grund für das Zusammenfallen der A' - und A'' -Absorptionen ist

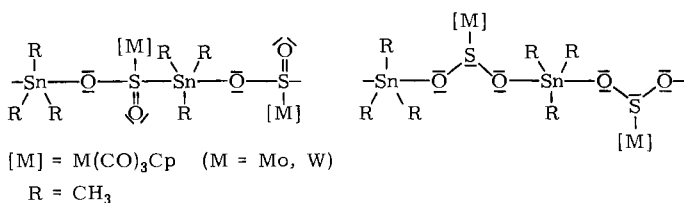
Tab. 2. $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Bereich (Lösung, CHCl_3) und wichtige Gruppenfrequenzen (fest, KBr) von **4a, b** und **5a, b** (in cm^{-1})

4a	4b	5a	5b	Zuordnung
1998 sst	1992 sst	2058 st	2052 st	$\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{A}')$
1923 m-st	1913 st	1986 sst	1972 sst	{ $\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{A}')$ $\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{A}'')$
1891 sst	1886 sst			
		1165 m-st	1167 m	{ $\nu(\text{SO}_2)$
		1010 m-st?	1018 m-st?	
		964 st, br	967 st, br	
771 m, br	765 st, br	787 st, br	785 st, br	$\rho(\text{CH}_3)$
601 Sch	589 st ^{a)}	616 st	620 st	{ $\delta(\text{M}-\text{C}-\text{O})$
588 st	570 st ^{a)}			
522 st	520 sst ^{a)}	552 m-st ^{a)}	551 st ^{a)}	$\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$
		535 st ^{a)}	529 st ^{a)}	$\delta(\text{SO}_2)?$
505 st ^{a)}	506 st ^{a)}	—	—	$\nu_{\text{s}}(\text{SnC}_3)$
165 sst ^{a)}	164 sst ^{a)}	—	—	$\nu(\text{Sn}-\text{M})$

^{a)} FIR-Spektrum (Polyethylen-Preßling).

unbekannt¹³⁾; hieraus dürfen keine Rückschlüsse auf die Symmetrie des Metallcarbonyl-Fragments gezogen werden.

Zwischen 1200 und 900 cm⁻¹ beobachtet man drei intensive Banden mit überwiegendem $\nu(\text{S}-\text{O})$ -Charakter. Zusammen mit der kurzwelligen Verschiebung der $\nu_{\text{as}}(\text{SnC}_3)$ ergibt sich eine Assoziation von (planaren oder pseudoplanaren) Trimethylzinn-Gruppen über MSO_2 -Brücken als mögliche Struktur¹⁾.



Die ¹H-NMR-Spektren von **4a**, **b** und **5a**, **b** (Tab. 3) zeigen übereinstimmend zwei Singulett, die der C_5H_5 - und $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$ -Gruppe entsprechen. Relativ zum Me_3Sn -Signal erscheint der Cp-Peak mit reduzierter Intensität. Im Unterschied zu $\text{Me}_3\text{SnRe}(\text{CO})_5$ ¹⁾ wird ausschließlich die Zinn-Metall-Bindung gespalten. Die Zunahme der Zinn-Methyl-Kopplungskonstanten weist auf eine Erhöhung des s-Charakters der Sn—C-Bindungen und die damit verbundene Aufweitung des C—Sn—C-Winkels hin^{15, 16)}. In Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum liegen wahrscheinlich planare sp²-hybridisierte Me_3Sn -Einheiten mit fünffach koordiniertem Zinn vor^{1, 17)}.

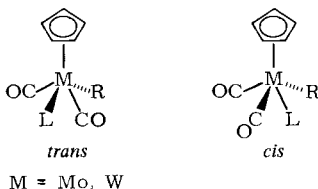
Tab. 3. ¹H-NMR-Daten (80 MHz) von **4a**, **b** und **5a**, **b** (Lösung, [D₄]Methanol, TMS-Standard

Verb.	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H})$ (Hz)	$J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H})$ (Hz)	s-Anteil der Sn—C-Bindung ^{a)} (%)
4a	5.37 s	0.44 s	50.3	48.1	23
4b	5.47 s	0.43 s	50.1	48.1	23
5a	5.80 s	0.58 s	68.9	65.9	32
5b	5.92 s	0.58 s	68.2	65.2	32

^{a)} Nach Lit.¹⁵⁾

5. IR- und NMR-Spektren der phosphansubstituierten Komplexe

Der Verbindungstyp $\text{CpM}(\text{CO})_2\text{LR}$ (M = Mo, W) hat quadratisch-pyramidale Struktur, so daß *cis-trans*-Isomerie möglich ist. Als Untersuchungsmethoden dienen vor allem die Kernresonanz- (¹H, ³¹P, ¹³C) und IR-Spektroskopie^{18–21)}. Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt das Resonanzsignal



der C_5H_5 -Ringprotonen, ob das *cis*- oder *trans*-Isomere vorliegt, da eine meßbare Kopplungskonstante zwischen Phosphor und dem Cp-Ring nur bei der *trans*-Form bestehen soll^{8, 9, 18, 19)} („through-space“-Kopplung¹⁹⁾). Allerdings sind auch Ausnahmen bekannt^{20, 21)}. Für $L = P(CH_3)_2R$ ²²⁾ erhält man zusätzlich Informationen aus dem Methylsignal. Da bei der *cis*-Form die magnetische Umgebung der beiden Methylgruppen verschieden ist, liefern diese zwei Dubletts, während bei der *trans*-Form nur ein Dublett erscheint. Kürzlich wurde auch das ^{13}C -NMR-Spektrum in die Diskussion einbezogen, da bei der *cis*-Form zwei Carbonylsignale, bei der *trans*-Form hingegen nur ein Signal zu erwarten ist²³⁾. Im IR-Spektrum lassen sich *cis*- und *trans*-Konfiguration aus dem Intensitätsverhältnis der $\nu(C-O)$ -Absorptionen unterscheiden, da die Frequenzlage überraschend fast gleich ist. Für das *trans*-Isomere sollte die langwellige Absorption intensiver als die kurzwellige sein, für das *cis*-Isomere gilt das Umgekehrte²⁴⁾.

Tab. 4. Gruppenfrequenzen der phosphansubstituierten Komplexe **7a**–**10a** (in cm^{-1})

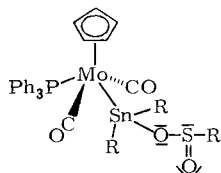
Verbindung	$\nu(C-O)$ (Lösung, $CHCl_3$)			$\nu(S=O)^a)$ $(\nu(S-O-M))$	$\nu(Sn-Mo)^b)$	
7a (th) ^{c)}		1914 m		1842 sst	— ^{d)}	
7a (hv) ^{e)}	1950 m	1914 m	1864 sst	1843 sst	— ^{d)}	
8a	1957 s	1933 s -- m	1886 st	1859 sst	1105 Sch 1094 st? (850 m, br)	167 s
9a		1901 m		1828 sst		165 m
10a		1924 m		1851 sst	1094 st? 1070 Sch (860 m, br)	172 m

a) Fest, KBr. — b) FIR (Polyethylen-Preßling). — c) Thermisches Produkt. — d) Zu intensitäts-schwach. — e) Photochemisches Produkt.

Die $\nu(C-O)$ -Frequenzen der phosphansubstituierten Komplexe **7a**–**10a** (Tab. 4) sind gegenüber den phosphanfreien Verbindungen wegen der stärkeren π -Rückbindung um ca. $100\ cm^{-1}$ langwellig verschoben. Das Absorptionsspektrum der thermisch gewonnenen Ausgangsverbindungen **7a** und **9a** weist eindeutig auf das *trans*-Isomere hin^{11, 24)}.

Während die SO_2 -Insertion in **9a** einheitlich unter Konfigurationserhalt verläuft, zeigt die Verdopplung der Bandenzahl im Spektrum von **8a**, daß hier vermutlich ein Isomerengemisch entstanden ist. Das Aufspaltungsmuster ist identisch mit dem photochemisch dargestellten Produkt **7a**. Wegen der großen Frequenzdifferenz der beiden Bandengruppen bei gleichem Intensitätsverhältnis erscheint eine *cis-trans*-Isomerie als wenig plausibel²⁴⁾. Rotationsisomerie, wie sie für die entsprechende Eisenverbindung¹⁰⁾ nachgewiesen wurde, läßt sich nicht ausschließen, ist aber wegen der andersartigen Geometrie von **7a** und **8a** auch nicht zwingend. Die Ergebnisse der Elementaranalyse schließen eine (partielle) Disubstitution^{10, 25)} oder die Bildung von Zweikern-Komplexen²⁵⁾ aus.

Aus der Lage der $\nu(S-O)$ -Absorptionen und dem Erhalt der $\nu(Sn-Mo)$ folgt eindeutig die Insertion in eine $Sn-C$ -Bindung unter Bildung eines Sulfinato-*O*-Komplexes¹⁷⁾. Die $\nu(Sn-C_3)$ -Valenzabsorptionen von **9a** und **10a** liefern wegen der Überlagerung mit PPh_3 -Substituentenschwingungen keine Informationen. Für die *trans*-Form von **8a** und **10a** resultiert das folgende Strukturmodell:

**8a**(*trans*): R = Ph**10a**(*trans*): R = Me

Im ^1H -NMR-Spektrum des photochemisch erzeugten Produkts **7a** (Tab. 5) erscheinen vier nahezu äquidistante C_5H_5 -Signale, so daß keine eindeutige Zuordnung getroffen werden kann. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zeigt dagegen zwei gut aufgelöste Signale. Ebenso wie die $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Absorptionen lassen sich die C_5H_5 -Signale mit keinem der bisher bekannten Isomeriekonzepte²⁵⁾ in Einklang bringen, so daß noch weitere Untersuchungen erforderlich sind.

Tab. 5. ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (80 MHz) von **7a** – **10a** (^1H : Lösung, CDCl_3 , int. TMS-Standard; ^{31}P : Lösung, CH_2Cl_2 , ext. H_3PO_4 -Standard)

Verbindung	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$J(^{31}\text{P}-\text{Cp})$ (Hz)	$\delta(^{31}\text{P})$
7a (th) ^{a)}	4.83 d		7.42 mc	0.98	70.22 s
7a (hv) ^{a)}	4.82 ^{b)} 4.83 4.84 4.86		7.42 mc	^{b)}	69.88 s 70.19 s
8a	5.10 d (2) ^{c)} 5.18 d (1)		7.52 mc	0.9 0.9	62.56 s ^{d)}
9a	4.79 d	0.38 ^{e)}	7.38 mc	0.78	73.53 s
10a	5.06 d	0.80 ^{f)} (2) ^{c)} 2.44 ^{h)} (1)	7.45 mc	≈ 1.0 ^{g)}	67.75 s

^{a)} Siehe Legende Tab. 4. – ^{b)} Multiplett-Struktur nicht genau erkennbar; möglicherweise Überlagerung von zwei Dubletts bei $\delta = 4.83$ und 4.85. – ^{c)} Intensitätsverhältnis 2:1. – ^{d)} Geringe Auflösung. – ^{e)} $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) = 46.2$ Hz, $J(^{117}\text{Sn}-^1\text{H}) = 44.4$ Hz. – ^{f)} $\delta(\text{Me}_2\text{Sn})$; $J(^{119}\text{Sn}-^1\text{H}) \approx 42$ Hz. – ^{g)} Nicht aufgelöst. – ^{h)} $\delta(\text{CH}_3\text{SO}_2)$.

Das ^1H -NMR-Spektrum des Insertionsprodukts **8a** zeigt im $\eta\text{-C}_5\text{H}_5$ -Bereich zwei Dubletts mit gleicher Kopplungskonstante im Intensitätsverhältnis 2:1. Dies würde auf eine Isomerisierung bei der SO_2 -Einschiebung hinweisen²³⁾; allerdings sind in allen bekannten Fällen die Kopplungskonstanten der *cis*- und *trans*-Form deutlich verschieden. Gegen eine Isomerisierung spricht auch das ^{31}P -NMR-Spektrum, das nur ein Signal aufweist. Wegen der geringen Löslichkeit von **8a** ist dieses aber nicht scharf genug, um eine Aufspaltung mit Sicherheit auszuschließen.

Wegen des Erhalts der Zinn-Metall-Bindung weisen die ^{31}P -Signale der Insertionsprodukte **8a** und **10a** nur geringe Hochfeldverschiebung gegenüber **7a** und **9a** auf. Im Vergleich zu entsprechenden Wolframverbindungen¹⁹⁾ ergeben die Molybdänkomplexe insgesamt größere Tieffeldverschiebungen („Schwermetalleffekt“, vgl. Lit.²⁶⁾).

Diese Untersuchungen werden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert, der wir unseren Dank aussprechen möchten. Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Fachliteratur.

Experimenteller Teil

Die Ausgangsprodukte **1a**, **b** und **4a**, **b** wurden nach bekannten Literaturmethoden¹³⁾ dargestellt. Die Umsetzungen mit flüssigem Schwefeldioxid wurden im Einschlußrohr durchgeführt und die Reaktionsprodukte unter N₂-Schutzgasatmosphäre aufgearbeitet²⁷⁾.

Spektrometer und Meßgeräte: IR: IR 12 Beckman-Spektralphotometer. — FIR: IFS 114 C Fourier-Spektrometer für fernes Infrarot, Firma Bruker-Physik. — NMR: WP 80 Multikern-Spektrometer von Bruker (80 MHz). — MS: MAT 711 A Massenspektrometer, Firma Varian, Bremen (70 eV, 200°C Quellentemperatur, Direkteinlaß). — Molmassenbestimmung: Dampfdruckosmometer der Firma Knauer.

1. Umsetzungen von $R_3SnM(CO)_3Cp$ (**1a**, **b**; **4a**, **b**) und $R_3SnMo(CO)_2(PPh_3)Cp$ (**7a**, **9a**)

Die angegebene Menge (s. Tab. 6) **1a**, **b**, **4a**, **b**, **7a** und **9a** wird mit etwa 25 ml flüssigem SO₂ 24 h umgesetzt. Nach dem Abdampfen des überschüssigen Schwefeldioxids wird das Reaktionsprodukt mit Diethylether aufgenommen und filtriert (D 3). **2a**, **b**, **5a**, **b**, **8a** und **10a** werden zweimal mit je 2 ml Diethylether gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. **6a**, **b** wird zweimal mit je 10 ml CH₂Cl₂ gewaschen und geht ins Filtrat über. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Trocknen i. Vak. erhält man analysenreines **6a**, **b**.

6a. IR (CHCl₃): 2058 st (CO), 1986 cm⁻¹ sst (CO). — IR (KBr): 1162 m (SO), 1010 m – st (SO), 962 st (SO), 785 st (CH₃), 617 st (M–CO), 555 Sch, 540 st (SnC₃, SO), 515 cm⁻¹ s (SnC₃). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.65 (s, 9 H, (CH₃)₃Sn), 5.71 (s, 5 H, C₅H₅).

6b. IR (CHCl₃): 2042 st (CO), 1963 cm⁻¹ sst (CO). — IR (KBr): 1163 m (SO), 1010 m – st (SO), 960 st (SO), 780 st (CH₃), 615 st (M–CO), 556 st (SnC₃), 529 cm⁻¹ st (SO ?). — ¹H-NMR ([D₄]-Methanol): δ = 0.69 (s, 9 H, (CH₃)₃Sn), 5.92 (s, 5 H, C₅H₅).

2. Darstellung der phosphansubstituierten Komplexe **7a** und **9a**

Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)(trimethylstannyl)(triphenylphosphan)molybdän (**9a**) wurde nach Lit.⁸⁾ dargestellt.

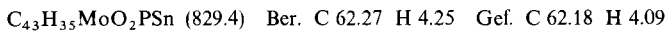
Tab. 6. Analytische Daten der Reaktionsprodukte

Edukt Temp. (°C)	Produkt	Ansatz mg (mmol)	Ausb. mg (%)		C	Analysen H S		M ^{a)}	Molmasse
1 a +25	2 a	1035 (1.74)	1069 (85)	Ber. 43.18 Gef. 42.71	2.78 2.89	8.86 8.43	13.26 13.85		723.2
1 b +25	2 b	1500 (2.19)	1390 (78)	Ber. 38.50 Gef. 38.27	2.48 2.77	7.91 7.93	22.66 22.38		811.1
4 a −25	5 a	350 (0.86)	405 (100)	Ber. 27.93 Gef. 27.78	2.98 2.83	6.78 6.96	20.28 20.57		472.9
4 a +25	6 a	425 (1.04)	530 (95)	Ber. 24.60 Gef. 23.56	2.62 2.73	11.94 11.32	17.86 17.92		537.0 579 ^{b)}
4 b −25	5 b	520 (1.05)	563 (96)	Ber. 23.56 Gef. 23.37	2.52 2.68	5.72 5.97	32.78 32.25		560.8
4 b +25	6 b	480 (0.97)	543 (90)	Ber. 21.14 Gef. 21.04	2.26 2.45	10.26 9.98	29.42 29.19		624.9 626 ^{c)}
7 a −25	8 a	850 (1.03)	861 (94)	Ber. 57.81 Gef. 58.71	3.95 3.70	3.59 3.95	10.74 10.64		893.4
9 a −25	10 a	460 (0.72)	506 (100)	Ber. 47.55 Gef. 47.32	4.13 3.97	4.53 4.29	13.56 13.87		707.2 693 ^{b)}

^{a)} Gravimetr. als Oxinat, MO₂(oxin)₂ (M = Mo, W). — ^{b)} Osmometr. in CHCl₃. — ^{c)} MS: M⁺⁺ (¹²⁰Sn/¹⁸⁴W).

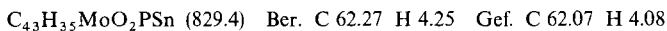
Zur Synthese von Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)(triphenylstannyl)molybdän (**7a**) wurde nach zwei Methoden verfahren:

a) *thermisch* (analog Lit.⁸⁾): 1.04 g (1.74 mmol) **1a** und 457.2 mg (1.74 mmol) PPh₃ werden in 30 ml Diglyme unter Rückfluß 12 h gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag filtriert (D3), zweimal mit je 5 ml n-Hexan gewaschen und i. Vak. getrocknet. **7a** (th): Ausb. 1.30 g (90%), Zers.-P. 260°C (Lit.¹¹) 266°C).



Molmasse 830 (massenspektrometr., bezogen auf ¹²⁰Sn/⁹⁶Mo bzw. ¹¹⁸Sn/⁹⁸Mo).

b) *photochemisch* (nach Lit.⁹⁾): 2.00 g (3.36 mmol) **1a** und 880.3 mg (3.36 mmol) PPh₃ werden in 300 ml n-Hexan gelöst und 24 h belichtet (Hg-Hochdrucklampe TQ-150, Hanau). Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und das verbleibende rote Öl ca. 30 min mit Ethanol gekocht. Der unlösliche Rückstand wird schnell heiß filtriert (D3) und i. Hochvak. getrocknet. **7a** (hv): Ausb. 2.10 g (75%), Zers.-P. 174°C.



Molmasse 830 (massenspektrometr., bezogen auf ¹²⁰Sn/⁹⁶Mo bzw. ¹¹⁸Sn/⁹⁸Mo).

Literatur

- ¹⁾ II. Mitteil.: U. Kunze und S. B. Sastrawan, J. Organomet. Chem. **154**, 223 (1978); Inorg. Nucl. Chem. Lett. **14**, 485 (1978).
- ²⁾ N. A. D. Carey und H. C. Clark, Can. J. Chem. **46**, 643 (1968).
- ³⁾ R. E. J. Bichler und H. C. Clark, J. Organomet. Chem. **23**, 427 (1970).
- ⁴⁾ R. C. Edmondson und M. J. Newlands, Chem. Commun. **1968**, 1219; R. C. Edmondson, D. S. Field und M. J. Newlands, Can. J. Chem. **49**, 618 (1971).
- ⁵⁾ R. F. Bryan und A. R. Manning, Chem. Commun. **1968**, 1220.
- ⁶⁾ R. A. Burnham und S. R. Stobart, J. Organomet. Chem. **86**, C 45 (1975); J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1977**, 1489.
- ⁷⁾ J. R. Chipperfield, A. C. Hayter und D. E. Webster, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 2048.
- ⁸⁾ T. A. George, Inorg. Chem. **11**, 77 (1972).
- ⁹⁾ R. B. King und K. H. Pannel, Inorg. Chem. **7**, 2356 (1968).
- ¹⁰⁾ W. R. Cullen, J. R. Sams und J. A. J. Thompson, Inorg. Chem. **10**, 843 (1971).
- ¹¹⁾ A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1968**, 651.
- ¹²⁾ M. Graziani, J. P. Bibler, R. M. Montesano und A. Wojcicki, J. Organomet. Chem. **16**, 507 (1969).
- ¹³⁾ R. H. Patil und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **5**, 1401 (1966).
- ¹⁴⁾ R. B. King und L. W. Houk, Can. J. Chem. **47**, 2959 (1969).
- ¹⁵⁾ J. R. Holmes und H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3909 (1961).
- ¹⁶⁾ M. Gielen, M. de Clerq und J. Nasielski, Bull. Soc. Chim. Belg. **78**, 237 (1969).
- ¹⁷⁾ E. Lindner und U. Kunze, Rev. Si, Ge, Sn and Pb Compounds **1**, 35 (1972).
- ¹⁸⁾ J. W. Faller und A. S. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1550 (1969); **92**, 5852 (1970).
- ¹⁹⁾ T. A. George und C. D. Turnipseed, Inorg. Chem. **12**, 394 (1973).
- ²⁰⁾ P. Kalck und R. Poilblanc, J. Organomet. Chem. **19**, 115 (1969).
- ²¹⁾ P. Kalck, R. Pince, R. Poilblanc und J. Roussel, J. Organomet. Chem. **24**, 445 (1970).
- ²²⁾ R. J. Mawby und G. Wright, J. Organomet. Chem. **21**, 169 (1970).
- ²³⁾ D. L. Beach und K. W. Barnett, J. Organomet. Chem. **97**, C 27 (1978).
- ²⁴⁾ A. R. Manning, J. Chem. Soc. A **1967**, 1984.
- ²⁵⁾ H. G. Alt und J. A. Schwärzle, J. Organomet. Chem. **162**, 45 (1978).
- ²⁶⁾ D. H. Harris, M. F. Lappert, J. S. Poland und W. McFarlane, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 311.
- ²⁷⁾ U. Kunze und L. Steinmann, J. Organomet. Chem. **150**, 39 (1978).