

Übergangsmetall-Stannyl-Komplexe, 3¹⁾

Metall, Wasserstoff, Zinn-Dreizentrenbindung bei Hydrido-Stannyl-Komplexen der 6. Nebengruppe

Hermann Piana, Uwe Kirchgäßner und Ulrich Schubert*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 28. September 1990

Key Words: Stannyl complexes / Hydride complexes / Three-center bonds**Transition-Metal Stannyl Complexes, 3¹⁾. – Metal, Hydrogen, Tin Three-Center Bonding in Group VI Hydrido Stannyl Complexes**

The hydrido stannyl complex $(\pi\text{-}1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{-SnPh}_3$ (**1**) is prepared by photochemical reaction of $(\pi\text{-}1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3)(\text{CO})_3\text{Cr}$ with HSnPh_3 . The $^{119}\text{SnHCr}$ coupling constant (327.6 Hz) and an X-ray structure analysis [$\text{Sn}-\text{H}$ 202(4), $\text{Cr}-\text{H}$ 159(4), $\text{Cr}-\text{Sn}$ 270.16(6) pm] show that the $\text{Sn}-\text{H}$ bond is coordinated in an η^2 fashion. The complexes $(\text{CO})_4(\text{R}_3\text{P})\text{-W}(\text{H})\text{SnPh}_3$ ($\text{R}_3\text{P} = \text{Ph}_3\text{P}, \text{MePh}_2\text{P}$) (**2**) and $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{-SnR}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{SnR}_3 = \text{SnPh}_3; \text{M} = \text{Mo}, \text{SnR}_3 = \text{SnMe}_3, \text{SnPh}_3; \text{M} = \text{W}, \text{SnR}_3 = \text{SnMe}_3, \text{SnPh}_2\text{Me}, \text{SnPh}_3$) (**4–6**) are obtained either by thermal reaction of $(\text{CO})_4(\text{R}_3\text{P})\text{W}(\text{THF})$ or $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{ML}$ ($\text{L} = \text{THF}, \text{acetone}$) with HSiR_3 , or by photochemical reaction of $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{M}$ with HSnPh_3 . Reaction of $(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{THF})$ with HSnMe_3 yields $(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{Sn-}$

$\text{Me}_3)_2$ (**3**). The $\text{Sn}, \text{M}, \text{H}$ coupling constants in the complexes **2** and $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SnR}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) are in the range of 250–315 Hz and therefore these complexes seem to contain an η^2 -coordinated stannane. Contrary to this, the SnWH coupling constants in $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{SnR}_3$ are considerably lower (70–90 Hz), suggesting complete oxidative addition of the $\text{H}-\text{Sn}$ bond. The complexes $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$ decompose in benzene solution at room temperature to give, inter alia, hexaphenyldistannane. $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ crystallizes in the space group $R\bar{3}$ ($Z = 1$); in the crystal lattice the benzene molecules are perpendicular to the three-fold axis of symmetry of the distannane molecule.

Komplexe mit $\text{M}, \text{H}, \text{E}$ -Dreizentrenbindungen, in denen M ein Übergangsmetall und E ein Hauptgruppen-Element ist, sind mittlerweile für $\text{E} = \text{H}, \text{B}, \text{C}$ und Si gut untersucht und durch viele Beispiele belegt. Derartige Verbindungen, in denen die oxidative Addition einer $\text{E}-\text{H}$ -Bindung nicht vollständig (also bis zum vollständigen Bruch) abgelaufen ist, sind Modellsysteme für die oxidative Addition von $\text{E}-\text{H}$ -Bindungen an die jeweiligen Metallkomplex-Fragmente. Sie können als "eingefrorene" Zwischenstufen auf der Reaktionskoordinate aufgefaßt werden und erlauben daher Aussagen zum stereochemischen Ablauf der Additions-Reaktionen. Über die Beteiligung schwerer Hauptgruppen-Elemente an Dreizentrenbindungen ist noch wenig bekannt; so kennen wir nur zwei strukturell gesicherte Beispiele von $\text{M}, \text{H}, \text{Sn}$ -Dreizentrenbindungen, $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SnPh}_3$ ²⁾ und $(\text{CO})_{10}\text{Os}_3(\text{H})(\text{HSnR}_2)$ [$\text{R} = \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$]³⁾; bei den Verbindungen $(\text{CO})_6\text{Mn}_2(\text{R}_2\text{PXP}_2)(\text{H})(\text{HSnPh}_2)$ ($\text{X} = \text{O}, \text{R} = \text{OEt}$; $\text{X} = \text{CH}_2, \text{R} = \text{Ph}$)⁴⁾ und $(\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{SnCl}_3)$ wird, bei letzterem Komplex in DMF-Lösung, eine solche Wechselwirkung postuliert⁵⁾. Auf der Suche nach weiteren Beispielen schienen uns elektronenreiche L_5M -Fragmente der 6. Nebengruppe, z.B. $(\text{CO})_{5-n}(\text{R}_3\text{P})_n\text{M}$ oder $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{M}$, besonders geeignet zu sein, eine $\text{M}, \text{H}, \text{Sn}$ -Dreizentrenbindung zu stabilisieren.

Es sind bisher nur wenige Hydrido-Stannyl-Komplexe der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram bekannt, diese

sind fast ausschließlich vom Typ $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{SnR}_3$. Lappert et al. erhielten diese sehr reaktiven Komplexe erstmals durch Amin-Eliminierung aus Cp_2MH_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{Me}_3\text{Sn-NMe}_2$ ⁶⁾. In neueren Arbeiten konnten Bulychev et al. zeigen, daß sie durch intermolekulare HCl -Eliminierung aus $\text{Cp}_2\text{-MH}_2$ und ClSnR_3 mit den unterschiedlichsten Resten am Zinn zugänglich sind⁷⁾.

Ellis et al.⁷⁾ stellten durch Protonierung von $[(\text{CO})_3\text{M}(\text{SnPh}_3)_3]^{3-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) die 7fach koordinierten anionischen Komplexe $[(\text{CO})_3\text{M}(\text{H})(\text{SnPh}_3)_3]^{2-}$ dar. Dagegen waren frühere Versuche von Graham et al. erfolglos, die durch Umsetzung von $\text{Li}[\text{SnPh}_3]$ mit $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) unter CO -Abspaltung gewonnenen anionischen Komplexe $[(\text{CO})_5\text{MSnPh}_3]^-$ zu protonieren und so die entsprechenden Hydrido-Stannyl-Komplexe zu erhalten⁸⁾. Eigene Versuche, Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{M}(\text{H})\text{SnR}_3$ durch photochemische Reaktionen der Hexacarbonyl $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) oder durch thermische Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{W}(\text{THF})$ mit HSnR_3 darzustellen, bestätigten die Vermutung von Graham et al.⁸⁾, daß die Pentacarbonyl-Komplexe offenbar zu leicht HSnR_3 eliminieren und daher zu instabil sind, um bei Normalbedingungen isoliert werden zu können.

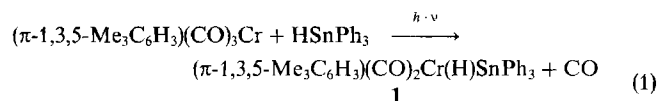
Erhöhung der Elektronendichte am Metall führt bei Hydrido-Silyl- bzw. Hydrido-Stannyl-Komplexen generell zu einer Stabilisierung der Produkte der oxidativen Addition⁹⁾.

So war es naheliegend, zur Synthese von Hydrido-Stannyl-Komplexen der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram von basischeren Metall-Fragmenten auszugehen.

Hydrido-Stannyl-Komplex $\text{Mes}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnPh}_3$

Durch systematische Untersuchungen, besonders an Komplexen des Typs $(\pi\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}'_3$, fanden wir, daß $(\pi\text{-Aromat})(\text{L})_2\text{M}$ -Fragmente der Metalle der ersten Übergangsmetall-Periode [z. B. $(\pi\text{-Aromat})\text{M} = (\pi\text{-C}_4\text{R}_4)\text{-Fe}$, $(\pi\text{-C}_5\text{R}_5)\text{Mn}$, $(\pi\text{-C}_6\text{R}_6)\text{Cr}$] die Ausbildung von Metall-Wasserstoff-Silicium-Dreizentrenbindungen begünstigen⁹⁾. Der Vergleich spektroskopischer und struktureller Daten von $(\pi\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiHPh}_2$ und $(\pi\text{-C}_6\text{Me}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SiPh}_2$ zeigte, daß das Mangan-Fragment die oxidative Addition etwas stärker begünstigt als das Chrom-Fragment¹⁰⁾. Da andererseits in $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SnPh}_3$ ($\text{MeCp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me}$) die $\text{H}\cdots\text{Sn}$ -Wechselwirkung etwas schwächer ist als die $\text{H}\cdots\text{Si}$ -Wechselwirkung im entsprechenden Silyl-Komplex $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiPh}_3$, die oxidative Addition von HSnPh_3 also etwas weiter fortgeschritten ist als die von HSiPh_3 ²⁾, erschien es sehr wahrscheinlich, daß in Stannyl-Komplexen $(\pi\text{-C}_6\text{R}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnR}'_3$ etwa der gleiche Grad an M,H,E-Dreizentrenbindung vorliegen würde wie bei Silyl-Komplexen $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ mit gleichen Resten R.

Durch Umsetzung von HSnPh_3 mit der photochemisch erzeugten 16-Elektronen-Spezies $[\text{Mes}(\text{CO})_2\text{Cr}]$ ($\text{Mes} = \pi\text{-1,3,5-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$) erhält man bei -10°C in Petrolether in hoher Ausbeute den neuen Hydrido-Stannyl-Komplex **1**, der aus der Reaktionslösung ausfällt und als Pulver oder in kristalliner Form luftstabil ist. Die Verbindung **1** ist in Toluol und THF sehr gut, in Petrolether fast nicht löslich.



Im Unterschied zu $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SnPh}_3$ zeigt **1** keine Tendenz zur Bildung des entsprechenden Bis(stannyl)-Komplexes $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SnPh}_3)_2$, wenn man den Komplex bei Raumtemperatur mit der äquimolaren Menge Ph_3SnH in THF rührt [analoge Bedingungen wie bei der Synthese von $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{SnPh}_3)_2$ aus $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SnPh}_3$ ²⁾].

Aus dem Intensitätsverhältnis der $\nu(\text{CO})$ -Banden geht hervor, daß Komplex **1** ausschließlich als *cis*-Isomeres vorliegt. Dies ist ein erster Hinweis auf das Vorliegen einer Cr,H,Sn-Dreizentrenbindung, denn bei vollständiger Addition der Sn—H-Bindung sollte wenigstens teilweise auch das sterisch günstigere *trans*-Isomere auftreten⁹⁾. Einen gewichtigeren Hinweis auf eine Cr,H,Sn-Dreizentrenbindung liefert die Sn,Cr,H-Kopplungskonstante. Bei Komplexen mit M,H,E-Dreizentrenbindungen liegen die Werte der NMR-Kopplungskonstanten zwischen denen für $^1J_{\text{EH}}$ und $^2J_{\text{EMH}}$. Die Größe der Kopplungskonstante korreliert bei einem gegebenen Komplex mit dem Ausmaß an $\text{E}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung^{9,11)}. Bei tetraedrischen Zinnhydriden liegt $^1J_{\text{SnH}}$ im Bereich von 1500–1950 Hz¹²⁾. In Hydrido-Stannyl-Komplexen ohne Dreizentrenbindung ist $^2J_{\text{SnMH}}$ normalerweise

nicht größer als 150 Hz^{1,13)} (zum Vergleich: $^2J_{\text{SnCH}} < 100 \text{ Hz}$ ¹²⁾). Gemessen an diesen Grenzwerten liegt die $^{119}\text{Sn,Cr,H}$ -Kopplungskonstante in **1** mit 327.6 Hz in einem Bereich, den man bei einer Dreizentrenbindung erwarten würde. Einen sogar etwas niedrigeren Wert findet man bei dem verwandten Komplex $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SnPh}_3$ (270 Hz), bei dem eine Dreizentrenbindung durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurde. (Es werden hier nur die Werte für ^{119}Sn angegeben und diskutiert; die Werte für ^{117}Sn sind entsprechend kleiner.) Daß die Absolutwerte der Kopplungskonstanten aber möglicherweise kein zwingender Beweis für eine Dreizentrenbindung sind, zeigt das Beispiel $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{SnR}_3$. Obwohl bei Röntgenstrukturanalysen dieser Komplexe keine $\text{Sn}\cdots\text{H}$ -Wechselwirkung gefunden wurde, sind die Kopplungskonstanten J_{SnMoH} sehr groß (für $\text{SnR}_3 = \text{SnCl}_3$ 318 und SnMeCl_2 238.2 Hz in DMF-Lösung; SnMe_2Cl 198.2 und SnMe_3 148.1 Hz in CH_2Cl_2)^{5b)}. Da die Verbindungen nur in polaren Lösungsmitteln löslich sind, ist es aber auch denkbar, daß in Lösung durch Solvens-Wechselwirkungen andere Bindungs-Verhältnisse vorliegen^{5a)}.

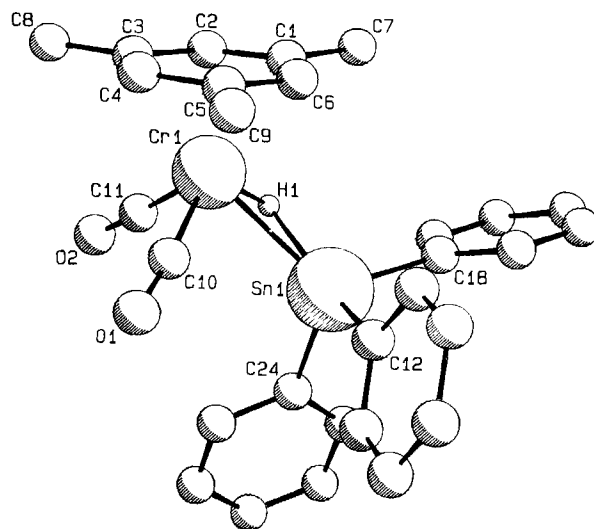


Abb. 1. Ansicht von **1**. Die Wasserstoff-Atome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] in **1**

Sn—H1	202 (4)	Cr—C10	182.2 (4)
Sn—C12	216.7 (4)	Cr—C11	182.3 (4)
Sn—C18	215.7 (4)	Cr—H1	159 (4)
Sn—C24	215.8 (4)	Cr—Sn	270.16 (6)
Sn—Cr—C11	102.6 (1)	C12—Sn—C18	104.8 (1)
Sn—Cr—C10	73.8 (1)	C12—Sn—C24	104.0 (1)
Sn—Cr—H1	48. (1)	C18—Sn—C24	104.6 (1)
C10—Cr—C11	84.8 (11)	C18—Sn—H1	90 (1)
Cr—Sn—H1	36 (1)	C12—Sn—H1	147 (1)
Cr—Sn—C24	113.3 (1)	C24—Sn—H1	100 (1)
Cr—Sn—C12	112.5 (9)	C10—Cr—H1	112 (1)
Cr—Sn—C18	116.4 (9)	C11—Cr—H1	79 (1)

Den Beweis für eine Sn,Cr,H-Dreizentrenbindung in **1** liefert die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1; Tab. 1, 2): Bei *cis*-ständiger Anordnung des Hydrid- und Stannyl-Liganden

beträgt der Sn—H-Abstand 202(4) pm und ist damit nur ca. 30 pm größer als in Stannanen mit tetraedisch koordiniertem Zinn-Atom¹⁴. (Die Lage des Hydrid-Liganden konnte verfeinert werden, ist also mit der im Rahmen einer Röntgenstrukturanalyse für Wasserstoffatome erzielbaren Genauigkeit als gesichert zu betrachten.)

Tab. 2. Atomparameter von 1

Atom	x	y	z	B
Sn1	0.45722(3)	0.21573(2)	0.11264(1)	2.815(4)
Cr1	0.58499(7)	-0.00635(6)	0.14938(2)	2.62(1)
O1	0.6627(4)	0.2135(3)	0.21075(9)	5.20(7)
O2	0.9362(4)	0.0094(4)	0.1279(1)	6.28(9)
C1	0.4113(5)	-0.1638(4)	0.1237(1)	3.97(8)
C2	0.5648(5)	-0.2220(4)	0.1315(1)	3.65(8)
C3	0.6404(5)	-0.2126(4)	0.1724(1)	3.39(7)
C4	0.5593(5)	-0.1442(4)	0.2046(1)	3.25(7)
C5	0.4079(5)	-0.0808(4)	0.1971(1)	3.56(8)
C6	0.3371(5)	-0.0920(4)	0.1563(1)	3.98(9)
C7	0.3291(7)	-0.1833(5)	0.0807(2)	6.2(1)
C8	0.8018(6)	-0.2787(5)	0.1810(1)	4.73(9)
C9	0.3268(6)	-0.0061(5)	0.1810(2)	5.7(1)
C10	0.6293(5)	0.1317(4)	0.1859(1)	3.37(7)
C11	0.7997(5)	0.0058(4)	0.1357(1)	3.92(8)
C12	0.3118(4)	0.3320(4)	0.1566(1)	3.02(7)
C13	0.3578(5)	0.4621(4)	0.1675(1)	3.85(8)
C14	0.2677(6)	0.5385(4)	0.1956(1)	4.7(1)
C15	0.1312(5)	0.4872(4)	0.2140(1)	4.30(9)
C16	0.0819(5)	0.3601(5)	0.2036(1)	3.96(8)
C17	0.1706(5)	0.2836(4)	0.1752(1)	3.53(7)
C18	0.3009(5)	0.1843(4)	0.0577(1)	3.18(7)
C19	0.1372(5)	0.2140(4)	0.0583(1)	4.00(8)
C20	0.0394(5)	0.1930(5)	0.0226(2)	5.0(1)
C21	0.1032(6)	0.1407(5)	-0.0138(1)	4.9(1)
C22	0.2653(6)	0.1129(5)	-0.0153(1)	4.9(1)
C23	0.3637(5)	0.1341(5)	0.0201(1)	4.27(9)
C24	0.6393(5)	0.3554(4)	0.0910(1)	3.36(7)
C25	0.6193(6)	0.4236(5)	0.0527(2)	5.3(1)
C26	0.7375(7)	0.5123(5)	0.0382(2)	6.5(1)
C27	0.8750(6)	0.5349(5)	0.0619(2)	5.2(1)
C28	0.8964(5)	0.4710(4)	0.1002(1)	4.25(9)
C29	0.7801(5)	0.3819(4)	0.1143(1)	3.88(8)

Der C(CO)—Cr—C(CO)-Winkel in 1 liegt mit 84.8(2)° zwischen den Werten, die für „three-legged“- und „four-legged piano-stool“-Geometrien typisch sind (90 bzw. <80°). Obwohl die charakteristische „three-legged piano-stool“-Geometrie von Verbindungen des Typs (π -Aromat)-(L)₂M(H)ER₃ mit Dreizentrenbindung, in denen H—ER₃ nur eine Koordinationsstelle einnimmt⁹, nicht ganz erreicht wird, beweisen die in 1 gefundenen Bindungslängen, daß das Stannan HSnPh₃ η^2 -koordiniert ist.

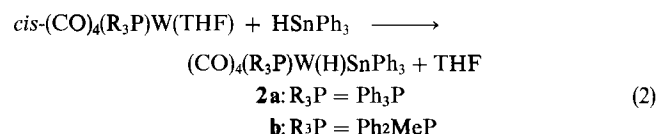
In 1 ist trotz der hohen Standardabweichungen der Wasserstoff-Parameter der Cr—H1-Abstand [159(4) pm] signifikant länger und der Sn—H1-Abstand [202(4) pm] kürzer als entsprechende Abstände in MeCp(CO)₂Mn(H)SnPh₃² [137(4) bzw. 216(4) pm]. Obwohl der kovalente Radius von Cr(0) in einander entsprechenden Komplexen nur 1–2 pm größer ist als der von Mn(I), ist der Metall-Zinn-Abstand in 1 [270.16(6) pm] 6.5 pm länger als in MeCp(CO)₂Mn(H)-SnPh₃. Wie bei den entsprechenden Hydrido-Silyl-Komplexen¹⁰ ist aus den beobachteten Bindungslängen-Unterschieden der Schluß zu ziehen, daß die Dreizentrenbindung in 1 einem etwas früheren Stadium der oxidativen Addition der Sn—H-Bindung entspricht als im Mangan-Komplex: die Schwächung der Sn—H-Bindung relativ zu unkoordinier-

tem Ph₃SnH und die Ausbildung der Metall-Zinn- bzw. Metall-Wasserstoff-Wechselwirkung sind noch nicht so stark fortgeschritten wie im Mangan-Komplex. Diese Interpretation wird auch durch die größere Sn,M,H-Kopplungskonstante in 1 unterstützt.

Setzt man MesCr(CO)₃ unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von 1 mit Me₃SnH um, erscheinen im IR-Spektrum nach wenigen Minuten zwei neue ν (CO)-Banden, die sich dem Hydrido-Stannyl-Komplex Mes(CO)₂Cr(H)SnMe₃ zuordnen lassen. Nach zweistündiger Bestrahlung hat sich laut IR-Spektrum MesCr(CO)₃ vollständig umgesetzt. Arbeitet man die Reaktionslösung bei Raumtemperatur auf, zersetzt sich der Hydrido-Stannyl-Komplex vollständig zu MesCr(CO)₃. Vermutlich ist in Mes(CO)₂Cr(H)SnMe₃ die Elektronendichte am Chrom-Atom nicht groß genug, um einen Trialkylstannan-Liganden zu stabilisieren. Reduktive Eliminierung von Me₃SnH erfolgt deswegen sehr leicht, so daß Mes(CO)₂Cr(H)SnMe₃ unter Normalbedingungen nicht isoliert werden kann. Analoge Beobachtungen machten wir schon früher bei Hydrido-Silyl-Komplexen des Mangans: MeCp(CO)₂Mn(H)SiPh₃ ist bei Raumtemperatur sehr stabil, MeCp(CO)₂Mn(H)SiMe₃ dagegen nicht isolierbar; erhöht man die Elektronendichte am Mangan durch Substitution eines CO-Liganden gegen PR₃, dann können auch HSi(Alkyl)₃-Komplexe isoliert werden¹¹.

Hydrido-Stannyl-Komplexe (CO)₄(R₃P)W(H)SnPh₃ und (CO)₃(dppe)M(H)SnR₃ (M = Cr, Mo, W)

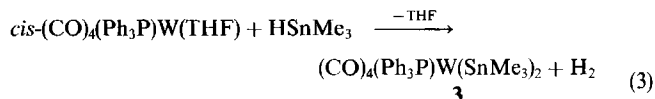
Komplexe mit einer vergleichbaren Elektronendichte am Metall wie 1 sollten sich auch dann erhalten lassen, wenn nicht durch π -Aromat-, sondern Phosphan-Liganden die Elektronendichte am Metall erhöht wird. Photochemische Umsetzung von (CO)₅(Ph₃P)M (M = Cr, Mo, W) mit Triphenylstannan führt nicht zum gewünschten Erfolg. Dagegen kann Triphenylstannan unter Verdrängung von THF aus (CO)₄(R₃P)W(THF) oxidativ an das Metall addiert werden (Gl. 2).



Während die Komplexe 2 relativ stabil sind, scheiterten alle Versuche, entsprechende Hydrido-Stannyl-Komplexe von Chrom oder Molybdän herzustellen. Der bekanntlich starke Einfluß des Zentralatoms auf die Stabilität von Produkten der oxidativen Addition⁹ wird auch bei diesen neuen Hydrido-Stannyl-Komplexen deutlich. Überraschend groß ist der Stabilitäts-Unterschied zwischen 2a und 2b: Das PPh₃-Derivat 2a ist als Feststoff kurzzeitig an Luft handhabbar und bei -20°C beliebig lange lagerbar, 2b dagegen zersetzt sich selbst unter Inertgas innerhalb einiger Wochen bei -20°C langsam.

Setzt man (CO)₄(R₃P)W(THF) mit einem Überschuß an HSnMe₃ um, so bleibt die Reaktion nicht auf der Stufe der Hydrido-Stannyl-Verbindung stehen, sondern führt unter Wasserstoff-Abspaltung zum Bis(stannyl)-Komplex 3, einem

wachweichen gelben Feststoff mit einem Zersetzungspunkt von nur 35°C (Gl. 3).

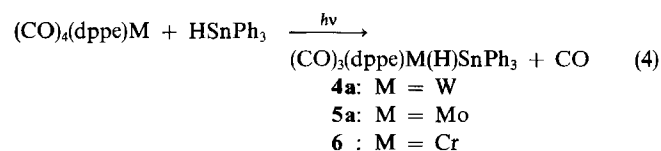


Auch bei äquimolarem Einsatz der Edukte erhält man immer Produkt-Gemische, die laut spektroskopischer Daten **3** und $(\text{CO})_5(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}$, aber nur in geringen Mengen den Hydrido-Stannyl-Komplex $(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{H})\text{SnMe}_3$ [$\nu(\text{CO})$ 2024 (m), 1914 (s), 1886 (vs) und 1875 (sh) cm^{-1}] enthalten. Weiterreaktion von Hydrido-Silyl- und Hydrido-Stannyl-Komplexen zu den entsprechenden Bis(silyl)- und Bis(stannyl)-Komplexen ist nicht ungewöhnlich und hängt von den elektronischen Verhältnissen am Metall und von den Substituenten am Silicium- bzw. Zinn-Atom ab^{2,15)}.

Die Verbindungen **2a, b** zeigen im IR-Spektrum vier deutlich getrennte $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechend einer *cis*-($\text{CO})_4$ -WLL'-Grundstruktur. Diese Geometrie wird auch durch das ^{13}C -NMR-Spektrum von **2a** unterstützt, das im Carbonyl-Bereich zwischen $\delta = 199$ und 206 drei Dubletts aufweist. Zwei der vier Carbonyl-Liganden sind also chemisch äquivalent, oder der Komplex ist in Lösung dynamisch. In den ^1H -NMR-Spektren findet man für den Hydrid-Liganden ein Dublett bei etwa $\delta = -2$ mit PWH-Kopplungskonstanten von 37.9 (**2a**) bzw. 37.2 Hz (**2b**). Die Größe von $^2J_{\text{PWH}}$ belegt, daß der Hydrid-Ligand *cis* zum Phosphor-Atom angeordnet ist. Die $^{119}\text{SnWH}$ -Kopplungskonstante in **2a** ist mit 273.7 Hz überraschend hoch. Wie bei **1** diskutiert, ist dies ein starker Hinweis auf das Vorliegen einer W,H,Sn-Dreizentrenbindung, in jedem Fall ein Beweis für eine *cis*-Anordnung von Hydrid- und Stannyl-Ligand. Eine detailliertere Diskussion der Bindungs-Situation und der Strukturen erfolgt bei den dppe-substituierten Verbindungen **4–6**.

Im IR-Spektrum der Bis(stannyl)-Verbindung **3** findet man wie bei den Hydrido-Stannyl-Komplexen **2** vier Banden, die eine ähnliche Geometrie erwarten lassen. Die CO-Schwingungen von **3** sind aber wegen der durch das Eintreten des zusätzlichen Donor-Liganden SnMe_3 deutlich erhöhten Elektronendichte am Metall um ca. 30 cm^{-1} zu niedrigeren Werten verschoben. Die spektroskopischen Daten für **3** reichen zur genaueren Klärung der Struktur nicht aus.

Erhöht man die Elektronendichte am Metallatom durch Verwendung des dppe-Liganden (dppe = $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$), gelingt es problemlos, auch von den Metallen Chrom und Molybdän Hydrido-Stannyl-Komplexe zu erhalten. Die Triphenylstannyl-Komplexe **4a, 5a** und **6** erhält man dabei am besten photochemisch durch direkte Reaktion von $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{M}$ mit HSnPh_3 (Gl. 4).



Wegen der höheren Elektronendichte am Metallatom ist nun einerseits die Darstellung stabiler Hydrido-Triphenyl-

stannyl-Komplexe der Metalle Chrom und Molybdän möglich, andererseits auch die von SnMe_3 -Derivaten. Für die Derivate **4b, 4c** und **5b** erweist sich thermische Substitution eines labil gebundenen Lösungsmittel-Moleküls als die bessere Methode (Gl. 5). Die Triphenylstannyl-Derivate **4a** und **5a** lassen sich ebenfalls auf diesem Weg darstellen, **6** jedoch nicht. Die Chrom-Verbindung $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{Cr}(\text{H})\text{SnMe}_3$ ist nach keiner dieser Methoden zugänglich.



	M	L	SnR ₃
4a	W	THF	SnPh ₃
b	W	THF	SnPh ₂ Me
c	W	THF	SnMe ₃
5a	Mo	THF	SnPh ₃
b	Mo	Aceton	SnMe ₃

Die Verbindungen **4–6** sind gelbe bis ockerfarbene Pulver, die kurzzeitig an Luft handhabbar sind. Ihre thermische Stabilität ist aber begrenzt, so daß sich ihre Aufbewahrung bei -20°C empfiehlt.

In den IR-Spektren treten drei $\nu(\text{CO})$ -Banden auf, wie es für eine *meridionale* Konfiguration der drei Carbonyl-Liganden in einem Komplex des Typs $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{ML}$ zu erwarten ist. Im ^{13}P -NMR-Spektrum findet man für alle Verbindungen **4–6** AB-Spinsysteme der beiden chemisch und magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratome. Darüber hinaus zeigt ein hochaufgelöstes ^{31}P -NMR-Spektrum von **4a** noch die $^{117/119}\text{Sn}$ - sowie die ^{183}W -Satelliten, wobei die beiden nicht äquivalenten Phosphoratome unterschiedlich große WP- und SnWP-Kopplungen aufweisen. Die Komplexe haben also, im Unterschied zu den vergleichbaren Komplexen $(\text{CO})_2(\text{dppe})\text{Fe}(\text{H})\text{SiR}_3^{16)}$, bei Raumtemperatur in Lösung statische Strukturen. In den ^{13}C -NMR-Spektren von **4–6** treten für die CO-Kohlenstoffatome bei tiefem Feld oberhalb $\delta = 200$ zwei Signale auf. Dabei ist das Signal bei höherem Feld immer ein Dublett vom Dublett, das andere Signal ein Triplett, lediglich beim Chrom-Komplex **6** ebenfalls ein Dublett vom Dublett.

Die ^1H -NMR-Spektren der Wolfram- und Molybdän-Verbindungen **4** und **5** zeigen neben den anschließend detailliert diskutierten SnMH-Kopplungskonstanten eine weitere Besonderheit: Bei allen fünf Vertretern erscheinen die Hydrid-Signale lediglich als Dubletts und nicht, wie beim Chrom-Komplex **6**, als ein Dublett von Dubletts. Da bei derartigen Verbindungen immer die *trans*-Kopplung den kleineren Wert hat (z.B. in **6**: *cis*-Kopplung 59 Hz, *trans* 8.7 Hz), muß davon ausgegangen werden, daß sie so klein ist, daß sie nicht mehr aufgelöst wird (Betrag $^2J_{\text{PMH}} < 3$ Hz). Diese Beobachtung ist um so erstaunlicher, als sie nahezu unbeeinflusst von den Substituenten am Zinn ist.

Obwohl keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden konnten, ergeben sich für die Molybdän- und Chrom-Komplexe **5** und **6** sowie die Mono-

phosphan-Komplexe **2** deutliche NMR-spektroskopische Hinweise auf das Vorliegen von M,H,Sn-Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen. Wie bei **2** sind auch für **5** und **6** die $^{119}\text{Sn}, \text{M}, \text{H}$ -Kopplungskonstanten mit 250–315 Hz sehr groß, während sie bei den Wolfram-Komplexen **4** deutlich kleiner sind (70–90 Hz) und im Bereich „normaler“ Sn,M,H-Kopplungskonstanten liegen.

Der Gang der Größe des Betrags von J_{SnMH} in Abhängigkeit von den Liganden am Metall, den Substituenten am Zinn-Atom und von der Art des Zentralmetalls deuten ebenfalls auf das Vorliegen von Dreizentrenbindungen hin. Die Bereitschaft zur oxidativen Addition einer H–ER₃-Bindung an ein Übergangsmetallkomplex-Fragment wird z.B. durch 1. erhöhte Elektronendichte am Metall, 2. elektronenziehende (elektronegative) Substituenten an E und 3. zunehmende Ordnungszahl des Metalls innerhalb einer Gruppe des Periodensystems begünstigt^{9,11}. Bei Dreizentrenbindungen kann durch Änderung dieser Parameter das Stadium, in dem sich die oxidative Addition einer E–H-Bindung in einem bestimmten Komplex-Typ befindet, verändert werden und eventuell vollständige oxidative Addition erreicht werden. Bei Änderungen von Liganden, Substituenten oder Metallatom wird die Größe des Betrags der E,M,H-Kopplungskonstanten sowohl durch die sich ändernde E–H-Wechselwirkung als auch durch die „normalen“ Substituenten-, Liganden- oder Metallatom-Effekte beeinflusst. Beide Einflüsse können zwar einander entgegengesetzt sein, man findet in den bisher untersuchten Fällen jedoch eine Netto-Zunahme von J_{EMH} mit zunehmender E–H-Wechselwirkung (eine größere E–H-Wechselwirkung entspricht einem früheren Stadium der oxidativen Addition der E–H-Bindung)⁹.

Beispielsweise beobachtet man bei Komplexen des Typs $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{H})\text{SiR}_3$ mit Si,Mn,H-Dreizentrenbindung beim Wechsel von Substituenten am Silicium eine Vergrößerung von J_{SiMH} beim schrittweisen Übergang vom SiCl_3 - zum SiPh_3 -Derivat¹¹. Dies entspricht der in dieser Richtung zu erwartenden zunehmenden Bindungs-Delokalisation; im SiCl_3 -Derivat ist die oxidative Addition des Silans weiter fortgeschritten als im SiPh_3 -Derivat. Dabei übt aber die mit dem Austausch der elektronegativen Chlor-Substituenten gegen Phenyl-Reste verbundene Abnahme des s-Anteils des auf das Metall gerichteten Silicium-Orbitals einen gegenläufigen Effekt auf J_{SiMH} aus als die zunehmende Si–H-Wechselwirkung. Da letzterer Einfluß überwiegt, wird beim Übergang von SiCl_3 zu SiPh_3 eine Netto-Zunahme des Betrages von J_{SiMH} beobachtet. Vorausgesetzt wird dabei, daß die Vorzeichen der Kopplungskonstanten in beiden Fällen gleich sind.

Bei den neuen Hydrido-Stannyl-Komplexen **2** und **4–6** findet man den gleichen Gang der Kopplungskonstanten in Abhängigkeit von den Liganden am Metall, den Substituenten am Zinn-Atom und dem Metallatom wie bei den Komplexen $\text{CpL}_2\text{M}(\text{H})\text{SiR}_3$ (M = Mn, Re), bei denen diese Einflüsse auf die Dreizentrenbindung gut untersucht sind⁹:

(a) Beim Übergang von **2** nach **4a** wird durch den zweiten Phosphan-Liganden die Elektronendichte am Metall erhöht. Dies begünstigt die oxidative Addition von HSnPh_3

und bewirkt eine Verringerung von J_{SnWH} von 273.7 (**2a**) bzw. 271.9 Hz (**2b**) auf 69.5 Hz (**4a**). Während also für **2a** und **2b** Dreizentrenbindungen angenommen werden können, ist in **4a** wegen der erhöhten Elektronendichte die Sn–H-Bindung vollständig oder zumindest weitgehend oxidativ addiert. Wegen zu geringer Elektronendichte am Metall sind die Pentacarbonyl-Derivate $(\text{CO})_5\text{M}(\text{H})\text{SnR}_3$ nicht stabil.

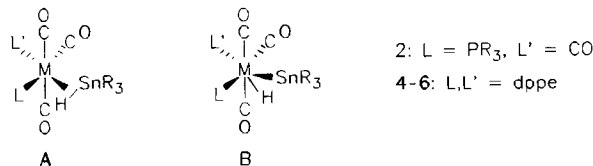
(b) Die zunehmende Neigung der schwereren Metalle einer Gruppe des Periodensystems zur oxidativen Addition spiegelt sich im Gang von J_{SnMH} bei $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$ (**4a**, **5a**, **6**) wider. Die Kopplungskonstante sinkt vom Chrom-Derivat **6** (314 Hz) über die Molybdän-Verbindung **5a** (251 Hz) zum Wolfram-Komplex **4a** (69 Hz). Da $^2J_{\text{SnMH}}$ -Kopplungskonstanten unter 150 Hz typisch für „klassische“ Hydrido-Stannyl-Komplexe (ohne Dreizentrenbindung) sind, dürfte in den Wolfram-Komplexen **4** keine Dreizentrenbindung mehr vorliegen. In diesen Komplexen begünstigt die Kombination von schwerem Übergangsmetall und erhöhter Elektronendichte am Metall durch den zweiten Phosphan-Liganden die oxidative Addition so stark, daß vollständige Addition der Sn–H-Bindung an das Metall resultiert. Wegen der geringeren Elektronendichte am Metallatom in **2** bleibt dagegen die Addition des Stannans auch mit Wolfram als Zentralmetall auf der Stufe der Dreizentrenbindung stehen.

(c) Phenyl-Reste am Zinn-Atom sind im Vergleich zu Methyl-Gruppen weniger stark elektronenschiebend und begünstigen daher die oxidative Addition des Stannans. Die SnMH-Kopplungskonstanten nehmen deshalb beim Übergang vom SnMe_3 -Derivat **5b** (298 Hz) zum SnPh_3 -Derivat **5a** (251 Hz) um 47 Hz ab. Wegen der geringeren Elektronendichte am Metallatom sind zwar Komplexe des Typs **2** mit SnPh_3 -Liganden, nicht aber solche mit SnMe_3 -Liganden stabil. Ebenso ist ein $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{Cr}$ -Fragment (leichtes Übergangsmetall) nicht in der Lage, HSnMe_3 so weit zu addieren, daß ein stabiler Komplex resultiert.

Detaillierte Strukturuntersuchungen an $(\pi\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})\text{-}(\text{L})\text{Mn}(\text{H})\text{ER}_3'$ (E = Si, Sn) und verwandten Komplexen haben gezeigt, daß der η^2 -koordinierte HER_3 -Ligand nur eine Koordinationsstelle am Metall besetzt, also Komplexe des Strukturtyps $(\pi\text{-C}_5\text{R}_5)(\text{CO})(\text{L})(\text{L}')\text{Mn}$ mit nahezu unverzerrter Geometrie vorliegen. Überträgt man diese strukturellen Befunde auf die Komplexe **2** und **4–6**, dann sollte es sich, falls M,H,Sn-Dreizentrenbindungen vorliegen, um oktaedrische Komplexe *cis*-(CO)₄(PR₃)WL' bzw. *mer*-(CO)₃-(dppe)WL' handeln, in denen der sechste Ligand L' der η^2 -koordinierte HSnR_3 -Ligand ist (A). Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit allen IR- und NMR-spektroskopischen Daten (s.o.). Über die Stellung des H–Sn-Vektors relativ zum $(\text{CO})_3\text{LL}'\text{M}$ -Fragment lassen sich ohne Strukturuntersuchung keine Aussagen treffen.

Falls keine Dreizentrenbindung vorliegt (wie vermutlich in **4**), handelt es sich um siebenfach koordinierte Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{CO})_3\text{L}_2\text{M}(\text{X})\text{Y}$, von denen etliche Derivate bekannt sind. Für diesen Verbindungstyp findet man in der Mehrzahl der strukturell gesicherten Fälle eine überkappt oktaedrische Geometrie mit einem CO-Li-

ganden in der überkappenden Position¹⁷⁾. In $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{Cl}$, dem ersten Beispiel, in dem X ein Hydrid-Ligand ist¹⁸⁾, befindet sich der sterisch wenig anspruchsvolle Hydrid-Ligand in der „capping position“. In diesem Komplex sind die CO-Liganden *facial*, und der Hydrid-Ligand überlappt die aus den beiden Phosphor-Atomen und dem zum Chlorid-Liganden *trans*-ständigen CO gebildete Dreiecksfläche.



Auch wenn in den Komplexen **2** und **4–6** die CO-Liganden anders angeordnet sind, wie aus den IR-Spektren hervorgeht, kann man doch davon ausgehen, daß der Hydrid-Ligand aus sterischen Gründen ebenfalls die überbrückende Stellung einnimmt. Die spektroskopischen Daten lassen den Schluß zu, daß er eine aus dem PR_3 -Liganden, einem CO-Liganden und dem Stannyl-Rest gebildete Dreiecksfläche des Oktaeders überbrückt (**B**). Eine 4 + 3-Geometrie (L' und zwei CO als Dreiecksfläche) kann auch nicht ausgeschlossen werden, sie unterscheidet sich von einem überkappenden Oktaeder nur durch eine leichte Drehung des H–Sn-Vektors. Der Unterschied zwischen Geometrie **B** (ohne Dreizentrenbindung) und Geometrie **A** (mit Dreizentrenbindung) besteht nur in einer Vergrößerung des H–Sn-Abstandes; wegen des geringen Platzbedarfs des Hydrid-Liganden sollte dies mit einer nur geringen Verzerrung des $(\text{CO})_3\text{LL}'\text{M}$ -Fragments möglich sein.

Thermischer Zerfall von $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$

Gesättigte Lösungen von **4a**, **5a** und **6** in Benzol zersetzen sich bei 5–20 °C zu $[(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}]_2\text{dppe}$ (spektroskopisch identifiziert), Ph_6Sn_2 und weiteren, nicht identifizierten Verbindungen. Triphenylstannan war nicht nachzuweisen. Dies ist insofern erstaunlich, als thermolabile Hydrido-Silyl- oder -Stannyl-Komplexe meist unter Eliminierung von HSiR_3 bzw. HSnR_3 zerfallen. Die Zerfallsreaktion der Komplexe **4–6** verläuft daher möglicherweise nicht über die reduktive Eliminierung von HSnPh_3 , sondern homolytische Spaltung der M–Sn-Bindung. Denkbar wäre zwar, daß abgespaltenes HSnPh_3 mit noch vorhandenem $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$ zu Bis(stannyl)-Komplexen $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{SnPh}_3)_2$ reagiert, die dann unter Abspaltung von Hexaphenyldistannan zerfallen. Dieser Weg ist aber wenig wahrscheinlich, da dann auch bei der Darstellung der Hydrido-Stannyl-Komplexe zumindest teilweise Bis(stannyl)-Komplexe gebildet werden müßten, und da bisher bei CO-haltigen Bis(silyl)-Silyl-Stannyl- und Bis(stannyl)-Komplexen, z.B. der Art $(\text{PR}_3)_n(\text{CO})_{4-n}\text{Fe}(\text{ER}_3)(\text{ER}'_3)$ oder $\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{ER}_3)_2$ ($\text{E}, \text{E}' = \text{Si}, \text{Sn}$), reduktive Eliminierung von Disilanen, Silylstannanen und Distannanen nicht beobachtet wurde^{1,19)}. Außerdem sind derartige Bis(silyl)-, Silyl-Stannyl- und Bis(stannyl)-Komplexe in der Regel weniger thermolabil als die entsprechenden Hydrido-Silyl- oder -Stannyl-Komplexe.

Aus den Lösungen der Zersetzungs-Produkte kristallisierte $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ aus. In der Elementarzelle der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$ ist das Stannan so orientiert, daß die dreizählige Drehachse des Moleküls (entlang der Sn–Sn-Bindung) mit der dreizähligen kristallographischen Drehachse zusammenfällt. Die Benzol-Moleküle liegen senkrecht zur dreizähligen Drehachse jeweils oberhalb und unterhalb jedes Distannan-Moleküls (Abb. 2).

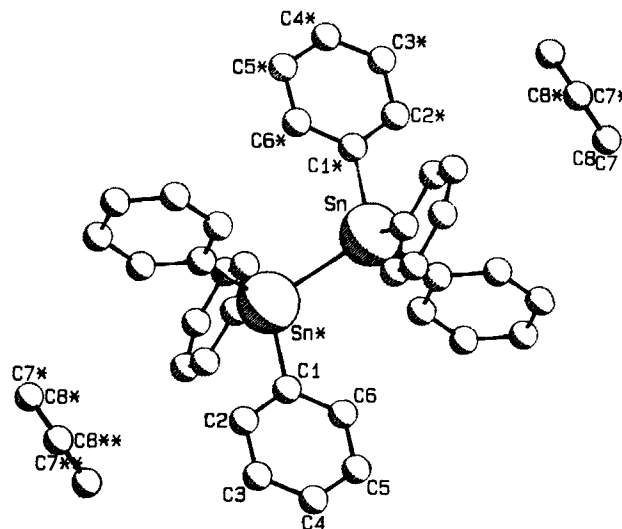


Abb. 2. Gegenseitige Orientierung von Hexamethyldistannan- und Solvens-Molekülen im Kristallgitter von $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$

Ph_6Sn_2 kristallisiert aus CHCl_3 in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle²⁰⁾. Ein Vergleich ausgewählter Abstände und Winkel (Tab. 3) zeigt nur einen geringen Einfluß der unterschiedlichen Packung im Kristall. Auffallend ist nur der etwas kürzere Sn–C-Abstand in der Struktur von $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$.

Tab. 3. Abstände und Winkel der verschiedenen Kristallstrukturen von Hexaphenyldistannan

Raumgruppe		$R\bar{3}^a)$	$P2_1/c^{20)}$	
Abstände [Å]	Sn–Sn	2.7666(4)	2.780(4)	2.759(4)
	Sn–C1	2.137(2)	2.170(13)	2.168(16)
	Sn–C2		2.168(20)	2.141(15)
	Sn–C3		2.164(14)	2.268(18)
	Sn–Sn–C1	110.01(8)	113.2(5)	109.5(5)
Winkel [°]	Sn–Sn–C2		110.5(5)	110.7(6)
	Sn–Sn–C3		110.7(5)	106.9(5)

^{a)} Benzol-Solvat; diese Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Sauerstoff- und Wasser-freiem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden getrocknet, destilliert und mit Schutzgas gesättigt. – UV-Bestrahlungen: Gekühlte Quecksilber-Hochdruck-Tauchlampe TQ 150 der Firma Haereus, Hanau. – IR: Geräte 283 und 983 der Firma Perkin-Elmer, CaF_2 - oder NaCl -Lösungsmittel-

Küvetten. — $^1\text{H-NMR}$: Varian T 60, Jeol PMX 60 SI, Jeol FX 90 Q, Bruker AC 200. — $^{31}\text{P-NMR}$: Bruker FT 90 WM (36.2 MHz) und Jeol FX 90Q (36.3 MHz). — $^{13}\text{C-NMR}$: Jeol FX 90 Q (22.5 MHz) und Bruker AC 200 (50.3 MHz). — $^{119}\text{Sn-NMR}$: Jeol FX90Q (33.35 MHz). Die ^{13}C -, ^{119}Sn - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, Protonen-entkoppelt aufgenommen. — Schmelz- und Zersetzungspunkte: Differential-Thermoanalyse.

Darstellung von $\text{Mes}(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{H})\text{SnPh}_3$ (1): Eine Lösung von 1.2 g (4.6 mmol) $\text{MesCr}(\text{CO})_3$ in 250 ml Petrolether wird mit 1.6 g (4.6 mmol) Ph_3SnH versetzt und anschließend bei -10°C so lange mit UV-Licht bestrahlt (durch die Reaktionsmischung wird ein kontinuierlicher, schwacher N_2 -Strom geleitet), bis die Banden von $\text{MesCr}(\text{CO})_3$ IR-spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen sind (Dauer ca. 2 h). Während der Bestrahlung bildet sich ein gelber, in Petrolether schlecht löslicher Feststoff. Nach beendeter Bestrahlung wird die Reaktionslösung von dem sich im Laufe der Reaktion gebildeten Niederschlag dekantiert. Der Rückstand wird zur Entfernung geringer Mengen $\text{MesCr}(\text{CO})_3$ zwei- bis dreimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Das Produkt liegt danach analysenrein vor. Kristalle werden erhalten, indem man eine Toluol-Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Pentan versetzt und dann auf -35°C kühlt. Ausb. 1.7 g (65%), Schmp. 39°C (Zers.). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -8.1$ (s, 1H, CrH), 1.64 (s, 9H, CH_3), 4.46 (s, 3H, C_6H_5), 7.1–8.1 (m, 15H, C_6H_5). — IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 1922 cm^{-1} (s), 1868 (s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 241.1$ (CO), 128–146.2 (C_6H_5), 109.7, 93.7 (C_6H_5), 20.6 (CH_3). — $^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 63.1$.

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{CrO}_2\text{Sn}$ (579.2) Ber. C 60.14 H 4.87
Gef. C 60.00 H 5.10

Röntgenstrukturanalyse von 1: Ockerfarbene Kristalle ($0.3 \times 0.1 \times 0.05$ mm). — Zellparameter: monoklin, $a = 821.4(1)$, $b = 997.1(1)$, $c = 3126.9(3)$ pm, $\beta = 90.62(1)^\circ$, $V = 2561 \cdot 10^6$ pm 3 , Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$), $d_{\text{ber.}} = 1.50$ g/cm 3 . — Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von je 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Die Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich $3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei Raumtemperatur mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator) nach der $\omega/2\theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur ($\mu = 14.1$ cm $^{-1}$, min. Transmission 85.4%) wurden 5377 unabhängige Strukturfaktoren erhalten. — Lösung der Struktur: SHELXS. Der Hydrid-Ligand wurde durch eine Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Die Lagen der übrigen Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und isotrop verfeinert. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Enraf-Nonius SDP). $R = 0.029$, $R_w = 0.030$ für 4238 Reflexe mit $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$; $w = 1$. — In Tab. 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel, in Tab. 2 die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome wiedergegeben²¹⁾.

Darstellung von $(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{H})\text{SnPh}_3$ (2a): Eine Lösung von 800 mg (1.40 mmol) $(\text{CO})_5\text{WPPH}_3$ in 250 ml THF wird bei -20°C bis zur vollständigen Umsetzung zu *cis*-($\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}$ -(THF) bestrahlt [IR-Kontrolle: $\nu(\text{CO}) = 2011$ cm^{-1} (w), 1930 (m), 1889 (vs) und 1847 (m)]. Nach Abschalten der UV-Lampe gibt man 1.40 g (4.00 mmol) HSnPh_3 zu der tiefgelben Lösung und läßt auf Raumtemp. erwärmen. Nach 1 h ist die Reaktion beendet. Nach Filtrieren entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. Der noch etwas klebrige beige Rückstand wird mehrmals mit je 15 ml Pentan ge-

waschen, um überschüssiges Stannan zu entfernen. Durch Trocknen i. Vak. erhält man **2a** als hellbeiges Pulver. Gegebenenfalls kann aus CH_2Cl_2 umkristallisiert werden. Ausb. 1.08 g (85%), Schmp. 132°C . — IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 2039$ cm^{-1} (m), 1960 (m, sh), 1928 (vs), 1894 (sh). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -1.64$ (d, 1H, WH; $^2J_{\text{PWH}} = 37.9$, $^1J_{\text{WH}} = 36.1$, $^2J_{\text{WSnWH}} = 273.7$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta(\text{CO}) = 205.5$ (d, $^2J_{\text{PWC}} = 10.5$ Hz), 204.7 (d, $^2J_{\text{PWC}} = 11.9$ Hz), 199.2 (d, $^2J_{\text{PWC}} = 7.8$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 20.52$ ($^1J_{\text{WP}} = 190.5$, $^2J_{\text{SnWP}} = 86.5$ Hz).

$\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PSnW}$ (909.2) Ber. C 52.84 H 3.44
Gef. C 52.98 H 3.55

Darstellung von $(\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{W}(\text{H})\text{SnPh}_3$ (2b): Man bestrahlt eine Lösung von 1.30 g (2.48 mmol) $(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{W}$ in 200 ml THF bei -20°C bis zur vollständigen Bildung von *cis*-($\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{W}(\text{THF})$ [$\nu(\text{CO}) = 2007$ cm^{-1} (m), 1932 (m), 1885 (vs) und 1845 (s)]. Dann gibt man 1.76 g (5.00 mmol) HSnPh_3 zu und läßt unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen. Die Farbe hellt sich von tiefgelb nach blaßgelb auf. Nachdem IR-spektroskopisch kein THF-Komplex mehr in der Lösung zu beobachten ist, wird filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen und zum Entfernen geringer Mengen an zurückgebildeten $(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{W}$ aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausb. 1.34 g (64%), hellgelbes Pulver, Schmp. 40°C (Zers.). — IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 2037$ cm^{-1} (w), 1960 (m, sh), 1929 (vs), 1884 (s). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.09$ (d, 1H, WH; $^2J_{\text{PWH}} = 37.2$, $^1J_{\text{WH}} = 37.6$, $^2J_{\text{WSnWH}} = 271.9$ Hz), 1.91 (d, 3H, CH_3 , $^2J_{\text{PCH}} = 7.3$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -6.55$ ($^1J_{\text{WP}} = 291.0$, $^2J_{\text{SnWP}} = 90.9$ Hz).

$\text{C}_{35}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{PSnW}$ (847.15) Ber. C 49.62 H 3.45
Gef. C 49.89 H 4.00

Darstellung von $(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{H})\text{SnMe}_3$ (3): Analog der Darstellung von **1a** stellt man eine Lösung von 1.00 mmol $(\text{CO})_5(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{THF})$ in 200 ml THF her und gibt bei 0°C 0.50 g (3.00 mmol) HSnMe_3 zu. Unter Gasentwicklung hellt sich die tiefgelbe Lösung innerhalb 15 min etwas auf. Im IR-Spektrum können zwischenzeitlich neue $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2024 (m), 1914 (s), 1886 (vs) und 1875 (sh) cm^{-1} beobachtet werden, die dem Hydrido-Stannyl-Komplex $(\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{H})\text{SnMe}_3$ zugeordnet werden. Nach 30 min ist die Gasentwicklung beendet und im IR-Spektrum sind nur noch die $\nu(\text{CO})$ -Banden von **3** zu beobachten. Nach Filtrieren und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. verbleibt ein gelber öligler Rückstand. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Pentan liefert **3** als gelben klebrigen Feststoff. Wegen der hohen Zersetzlichkeit gelang keine befriedigende Elementaranalyse, und der Komplex wurde nur spektroskopisch identifiziert. Ausb. 0.31 g (35%), Schmp. 35°C (Zers.). — IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO}) = 2007$ cm^{-1} (m), 1935 (br, sh), 1886 (vs, br), 1838 (w, sh). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.54$ (s, 6H, SnMe, $^2J_{\text{SnCH}} = 52.2$ Hz), 7.0–7.7 (m, 15H, Ph). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 62.21$ (s).

Allgemeine Vorschrift zur photochemischen Darstellung von $(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$ (4a, 5a, 6): Es werden jeweils Lösungen von 1–2 mmol $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{M}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit der zweifachen molaren Menge an HSnPh_3 bei -20°C in Toluol bestrahlt, bis kein Tetracarbonyl-Komplex mehr nachweisbar ist (IR-Kontrolle, 8–12 h). Die Lösungen werden filtriert und das Lösungsmittel wird i. Vak. vollständig entfernt. Zum Entfernen des überschüssigen Stannans wird mehrmals mit Pentan gewaschen und anschließend aus CH_2Cl_2 /Pentan (5:1) umkristallisiert. Gelbe bis ockerfarbene Pulver.

$(\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{H})\text{SnPh}_3$ (4a): Ausb. 87%, Schmp. 56°C (Zers.). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1991$ cm^{-1} (w), 1910 (m, sh), 1886

(vs). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.65$ (d, 1H, WH; $^2J_{\text{PWH}} = 44.2$, $^1J_{\text{WH}} = 38.7$, $^2J_{\text{H}^{19}\text{SnWH}} = 69.5$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 50.9$ ($^1J_{\text{WP}} = 180$, $^2J_{\text{H}^{19}\text{SnWP}} = 80.5$ Hz), 48.4 ($^1J_{\text{WP}} = 240$, $^2J_{\text{H}^{19}\text{SnWP}} = 77.5$ Hz), $J_{\text{AB}} = 18.7$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 214.8$ (t, CO, $^2J_{\text{PWC}} = 9.2$ Hz), 203.2 (dd, $^2J_{\text{PWC}} = 8.0$, 4.6 Hz), 32.0, 28.4 (dd, PCH₂).

$\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{P}_2\text{SnW}$ (1017.35) Ber. C 55.48 H 3.96
Gef. C 54.71 H 4.36

(CO)₃(dppe)Mo(H)SnPh₃ (**5a**): Ausb. 76%, Schmp. 40°C (Zers.). — IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1998$ cm⁻¹ (w), 1912 (m, sh), 1895 (vs). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.85$ (d, 1H, MoH; $^2J_{\text{PMoH}} = 37.5$, $^2J_{\text{H}^{19}\text{SnMoH}} = 250.8$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 67.7$, 66.9, $J_{\text{AB}} = 24.9$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 211.8$ (t, CO; $^2J_{\text{PMoC}} = 8.6$ Hz), 201.2 (dd, $^2J_{\text{PMoC}} = 8.2$, 4.3 Hz), 30.7, 28.4 (dd, PCH₂).

$\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{MoO}_3\text{P}_2\text{Sn}$ (929.4) Ber. C 60.74 H 4.34
Gef. C 59.82 H 4.39

(CO)₃(dppe)Cr(H)SnPh₃ (**6**): Ausb. 68%, Schmp. 82°C (Zers.). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1979$ cm⁻¹ (w), 1905 (sh), 1886 (vs). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.65$ (d, 1H, CrH; $^2J_{\text{PCrH}} = 59.7$, 8.7; $^2J_{\text{H}^{19}\text{SnCrH}} = 314.4$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 94.2$, 90.4, $J_{\text{AB}} = 34.2$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 234.5$ (dd, CO, $^2J_{\text{PCrC}} = 25.0$, 8.8 Hz), 222.5 (dd, $^2J_{\text{PCrC}} = 14.6$, 12.3 Hz), 31.2, 29.4 (t, PCH₂).

$\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{CrO}_3\text{P}_2\text{Sn}$ (885.5) Ber. C 61.04 H 4.55
Gef. C 60.88 H 4.65

Thermische Synthese von (CO)₃(dppe)W(H)SnR₃ (4**):** Eine Lösung von 1.00 mmol fac-(CO)₃(dppe)W(THF) in 200 ml THF [hergestellt durch 8stdg. Bestrahlen einer Lösung von (CO)₄(dppe)W in THF] wird bei -20°C jeweils mit 2.00 mmol HSnPh₃, HSnMePh₂ bzw. HSnMe₃ versetzt. Langsames Erwärmen auf Raumtemp. führt jeweils innerhalb 1 h zur Bildung der Hydrido-Stannyl-Komplexe **4a**, **4b** und **4c**. Daneben findet man in allen Fällen geringe Mengen an rückgebildetem (CO)₄(dppe)W. Man filtriert, entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. und wäscht mit mehreren Portionen von je 10 ml Pentan. Die erhaltenen ockerfarbenen Pulver werden zur weiteren Reinigung aus CH₂Cl₂ durch Zugabe von Pentan umgefällt.

4a: Ausb. 1.28 g (63%).

4b: Ausb. 1.14 g (57%), Schmp. 70°C (Zers.). — IR (Toluol): $\nu(\text{CO}) = 1988$ cm⁻¹ (w), 1907 (m, sh), 1884 (vs). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -2.84$ (d, 1H, WH; $^2J_{\text{PWH}} = 41.9$, $^1J_{\text{WH}} = 40.9$, $^2J_{\text{H}^{19}\text{SnWH}} = 89.8$ Hz), 1.39 (d, 3H, CH₃; $^2J_{\text{SnCH}} = 45.8$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 50.6$, 49.0, $J_{\text{AB}} = 17.6$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 210.2$ (t, CO, $^2J_{\text{PWC}} = 8.2$ Hz), 203.6 (dd, $^2J_{\text{PWC}} = 7.4$, 4.4 Hz), 32.1, 28.7 (dd, PCH₂), -3.8 (s, CH₃).

$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{P}_2\text{SnW}$ (955.25) Ber. C 52.81 H 4.01
Gef. C 52.79 H 3.94

4c: Ausb. 1.00 g (60%), Schmp. 97°C (Zers.). — IR (THF): $\nu(\text{CO}) = 1982$ cm⁻¹ (w), 1898 (sh), 1879 (vs). — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -3.39$ (d, 1H, WH; $^2J_{\text{PWH}} = 39.6$, $^1J_{\text{WH}} = 43.0$, $^2J_{\text{H}^{19}\text{SnWH}} = 93.0$ Hz), 1.05 (d, 9H, CH₃; $^2J_{\text{SnCH}} = 47.1$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 40.4$, 39.9, $J_{\text{AB}} = 15.4$ Hz. — $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 216.7$ (t, CO, $^2J_{\text{PWC}} = 12.2$ Hz), 204.7 (dd, $^2J_{\text{PWC}} = 12.2$, 7.4 Hz), 32.5, 28.9 (dd, PCH₂), -2.8 (s, CH₃).

$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{P}_2\text{SnW}$ (831.0) Ber. C 46.40 H 4.21
Gef. C 47.02 H 4.36

Darstellung von 5a auf thermischem Weg: Analog der Darstellung von **4a–c** wird eine Lösung von 0.80 g (1.72 mmol) (CO)₄(dppe)Mo in THF bestrahlt, bis vollständiger Umsatz zu fac-(CO)₃(dppe)Mo(THF) erfolgt ist [4 h, $\nu(\text{CO}) = 1933$ cm⁻¹ (vs), 1838 (s) und 1813 (s)]. Dann gibt man 1.0 g (2.85 mmol) HSnPh₃ zu und läßt unter

Rühren langsam auf +10°C erwärmen. IR-spektroskopisch wird die Bildung von **5a** beobachtet, das allerdings zu etwa 20% mit (CO)₄(dppe)Mo verunreinigt ist. Nach Aufarbeitung wie bei **4** und mehrfachem Umkristallisieren aus CH₂Cl₂ erhält man reines **5a**. Spektroskopische Daten wie oben. Ausb. 0.70 g (44%).

Darstellung von (CO)₃(dppe)Mo(H)SnMe₃ (5b**):** 1.00 g (1.66 mmol) (CO)₄(dppe)Mo werden bei -20°C in 180 ml Aceton mit UV-Licht bestrahlt. Nach 3.5 h ist die Reaktion beendet, das IR-Spektrum der tiefgelben Lösung zeigt die Bildung von fac-(CO)₃(dppe)Mo(OCMe₂) an [$\nu(\text{CO}) = 1926$ cm⁻¹ (s), 1828 (s), 1798 (m)]. Man gibt 0.50 g (3.00 mmol) HSnMe₃ zu und rührt 1 h bei Raumtemp. Es wird quantitative Umsetzung zu **5b** beobachtet. Man filtriert, entfernt alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. und wäscht den Rückstand mehrmals mit Pentan. Das so erhaltene cremefarbene Pulver von **5b** wird im Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.70 g (57%), Schmp. 114°C. — IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO}) = 1985$ (w), 1881 (vs, br) cm⁻¹. — $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -3.91$ (d, 1H, MoH; $^2J_{\text{PMoH}} = 33.0$, $^2J_{\text{H}^{19}\text{SnWH}} = 298.0$ Hz), 1.00 (d, 9H, CH₃; $^2J_{\text{SnCH}} = 47.8$ Hz). — $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 67.7$, 66.3, $J_{\text{AB}} = 22.0$ Hz.

$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{MoO}_3\text{P}_2\text{Sn}$ (743.2) Ber. C 51.71 H 4.61
Gef. C 51.81 H 4.68

Thermolyse der Hydrido-Stannyl-Komplexe 4–6: Man läßt jeweils gesättigte Lösungen von **4a**, **4b**, **5a** oder **6** in Benzol bei Raumtemp. einige Wochen stehen. Aus den Lösungen von **5a** und **6** fallen farblose Kristalle der Zusammensetzung Ph₆Sn₂ · 2 C₆H₆ aus, die abgetrennt werden. (In gesättigter benzolischer Lösung sind die Kristalle bei Raumtemp. beliebig stabil.) In den Lösungen der Zerfalls-Produkte von **5a** bzw. **4b** kann als einziges CO-haltiges Produkt [(CO)₃(dppe)M]₂dppe (M = Mo, W) IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Röntgenstrukturanalyse von Ph₆Sn₂ · 2 C₆H₆: Kristalle: (0.3 × 0.3 × 0.3 mm) wurden durch langsame Zersetzung von **6** in Benzol im Laufe mehrerer Wochen erhalten. — Zellparameter: Trigonal, $a = 1097.4(2)$ pm, $\alpha = 63.35(2)^\circ$, $V = 1004 \cdot 10^6$ pm³, Raumgruppe $R\bar{3}$, $Z = 1$, $d(\text{ber.}) = 1.42$ g/cm³. — Datensammlung: Ein ausgewählter Kristall wurde in eine Kapillare eingeschmolzen und bei -100°C vermessen. Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinern von 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Gitters bestimmt. Die Messung der Reflexintensitäten im Bereich $3^\circ \leq 2\Theta \leq 56^\circ$ erfolgte auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator) nach der ω/Θ -Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur ($\mu = 12.78$ cm⁻¹, min. Transmission 93%) wurden 2995 unabhängige Strukturfaktoren erhalten. — Lösung der Struktur: Patterson-Methode. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Enraf-Nonius SDP). $R = 0.030$, $R_w = 0.034$ für 2864 Reflexe

Tab. 4. Atomparameter von Ph₆Sn₂ · 2 C₆H₆

Atom	X	Y	Z	B
Sn	0.05284(3)	0.05284(3)	0.05284(3)	1.984(1)
C1	0.7828(2)	0.8594(2)	0.1155(2)	2.21(4)
C2	0.6677(2)	0.8637(2)	0.0891(2)	2.66(5)
C3	0.5589(2)	0.8105(2)	0.2014(3)	3.15(6)
C4	0.5645(2)	0.7536(2)	0.3393(3)	3.28(6)
C5	0.6781(3)	0.7473(3)	0.3676(3)	3.48(6)
C6	0.7867(2)	0.8004(2)	0.2557(2)	3.05(5)
C7	0.1646(4)	0.2441(5)	0.3955(4)	7.8(1)
C8	0.2892(4)	0.1426(4)	0.3722(5)	8.0(1)

mit $F_o \geq 1.0 \sigma(F_o)$, $1/w = \sigma^2$. In Tab. 3 sind ausgewählte Abstände und Winkel, in Tab. 4 die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome wiedergegeben²¹⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 131104-17-1 / **2a**: 131078-85-8 / **2b**: 131078-86-9 / **3**: 131078-87-0 / **4a**: 131078-88-1 / **4b**: 131078-91-6 / **4c**: 131078-92-7 / **5a**: 131078-89-2 / **5b**: 131078-94-9 / **6**: 131078-90-5 / Ph_6Sn_2 : 1064-10-4 / $\text{Ph}_6\text{Sn}_2 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$: 131068-89-8 / HSnPh_3 : 892-20-6 / HSnMe_3 : 1631-73-8 / HSnMePh_2 : 38563-73-4 / $\text{MesCr}(\text{CO})_3$: 12129-67-8 / $(\text{CO})_5\text{WPPPh}_3$: 15444-65-2 / *cis*-($\text{CO})_4(\text{Ph}_3\text{P})\text{W}(\text{THF})$: 101420-47-7 / $(\text{CO})_3(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{W}$: 18534-36-6 / *cis*-($\text{CO})_4(\text{Ph}_2\text{MeP})\text{W}(\text{THF})$: 131078-84-7 / $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{Cr}$: 29890-04-8 / $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{Mo}$: 15444-66-3 / $(\text{CO})_4(\text{dppe})\text{W}$: 29890-05-9 / *fac*-($\text{CO})_3(\text{dppe})\text{W}(\text{THF})$: 88035-88-5 / *fac*-($\text{CO})_3(\text{dppe})\text{Mo}(\text{THF})$: 131078-93-8

- ¹⁾ 2. Mitteilung: M. Knorr, H. Piana, S. Gilbert, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **388** (1990) 327; 1. Mitteilung: Lit.²⁾
- ²⁾ U. Schubert, E. Kunz, B. Harkers, J. Willnecker, J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2572.
- ³⁾ C. J. Cardin, D. J. Cardin, H. E. Parge, J. M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 609.
- ⁴⁾ R. Carreño, V. Riera, M. A. Ruiz, Y. Jeannin, M. Philoche-Levisalles, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 15.
- ⁵⁾ ^{5a)} A. N. Protsky, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, *Inorg. Chim. Acta* **71** (1983) 35. — ^{5b)} A. N. Protsky, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Belsky, *Inorg. Chim. Acta* **115** (1986) 121.
- ⁶⁾ D. H. Harris, S. A. Keppie, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1653.

- ⁷⁾ G. L. Rochfort, J. E. Ellis, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 265, 277.
- ⁸⁾ E. E. Isaacs, W. A. G. Graham, *Can. J. Chem.* **53** (1975) 465.
- ⁹⁾ U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **30** (1990) 151.
- ¹⁰⁾ U. Schubert, J. Müller, H. G. Alt, *Organometallics* **6** (1987) 469.
- ¹¹⁾ U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Wörle, R. F. D. Stansfield, *J. Organomet. Chem.* **306** (1986) 303.
- ¹²⁾ T. F. Bolls, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 5730; N. Fliteroff, H. D. Kaesz, *ibid.* **85** (1963) 1377.
- ¹³⁾ R. A. Smith, M. J. Bennett, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **33** (1977) 1113; J. R. Moss, W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* **18** (1969) P24; T. M. Gilbert, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3508; J. Ruiz, C. M. Spencer, B. E. Mann, B. F. Taylor, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **325** (1987) 253.
- ¹⁴⁾ D. R. Linde, *J. Chem. Phys.* **19** (1951) 1605; B. Beagley, K. McAloon, J. M. Freeman, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 444.
- ¹⁵⁾ M. Knorr, U. Schubert, *Transition Met. Chem.* **11** (1986) 268.
- ¹⁶⁾ M. Knorr, J. Müller, U. Schubert, *Chem. Ber.* **120** (1987) 879.
- ¹⁷⁾ P. K. Baker, A. Bury, *J. Organomet. Chem.* **359** (1989) 189, und die dort zitierte Literatur.
- ¹⁸⁾ H. Piana, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- ¹⁹⁾ U. Schubert, M. Knorr, C. Straßer, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- ²⁰⁾ H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396** (1973) 81.
- ²¹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54843, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[332/90]