

# Zwei Extreme in der Zinnchemie: Ein nichtbindender Sn–Sn-Abstand von 285 pm und eine $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Verschiebung $\delta = 3301$ in metallorganischen Derivaten von $\text{Sn}(0)^{\star}$

Berthold Schiemenz, Gottfried Huttner\*, Laszlo Zsolnai, Peter Kircher und Tammo Diercks

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,  
Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg, Germany

Eingegangen am 26. Mai 1994

**Key Words:** Tin complexes / Transition metal complexes / NMR,  $^{119}\text{Sn}$  /  $\text{Sn}(0)$  compounds

## Two Extremes in Tin Chemistry: A Non-bonding Sn–Sn Distance of 285 pm and a $^{119}\text{Sn}$ -NMR Shift $\delta = 3301$ in Organometallic Derivatives of $\text{Sn}(0)$

The reaction of  $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$  with  $\text{SnCl}_2$ , which produces the indenyl compound  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn} \equiv \text{Sn}(\text{Cl}) \equiv \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^-$  under standard workup procedures, results in the formation of  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{MnSn}\}_2\{\mu_2\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'\}_2\{\mu_2\text{-Cl}\}]^-$  (**1**) when quenched with unpolar solvents. While, formally, **1** contains tin in its oxidation state zero, it may be conceived as composed of an  $\text{Sn}_2^{2-}$  entity, which is linearly end-on coordinated to two  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$  16-electron species; in addition the tin centers are bridged by two  $\mu_2\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'$  moieties and a  $\mu_2\text{-Cl}$  function. The resulting connectivity  $\text{Sn}_2\{\mu_2\text{-Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}'\}_2\{\mu_2\text{-Cl}\}$  thus corresponds to a [1.1.1]propellane scaffolding. While there is no obvious need for a tin-tin bond

in this propellane-type cage, a short Sn–Sn contact of only 285 pm is observed. While the  $^{119}\text{Sn}$ -NMR signal of **1** could not be recorded, the peculiar bonding in this type of compounds is generally mirrored in their unconventional  $^{119}\text{Sn}$ -NMR shift wherever signals can be observed: it is found that  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_3(\mu_3\text{-Sn})]$ , which contains trigonally planar-coordinated  $\mu_3\text{-Sn}$  as a naked ligand atom, has its  $^{119}\text{Sn}$ -NMR resonance at  $\delta = 3301$  well beyond the known range of  $^{119}\text{Sn}$ -NMR shifts. This finding is interpreted in terms of a relatively weak  $\text{Sn}_{\text{p}\pi}\text{-Mn}_{\text{d}\pi}$   $\pi$  bonding which leads to low-energy unoccupied molecular orbitals as the prerequisite for a large paramagnetic contribution to the NMR shift.

Zinn-Atome konnten als Liganden in  $\text{L}_n\text{M}$ -Komplexen [ $\text{L}_n\text{M} = 16$ -Elektronenkomplexfragment, z.B.  $^{\text{R}}\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ ,  $\text{W}(\text{CO})_5$ ] in sehr verschiedenen Koordinationsformen eingebunden werden<sup>[1]</sup>. Ein Beispiel ist das Dimetallastannacumulen  $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^*]^{[2]}$ , in dem das Zinn-Atom ebenso wie in dem Komplex  $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}_3(\mu_3\text{-Sn})]^{[3]}$  ausschließlich an Übergangsmetalle gebunden ist; in allen diesen Komplexen liegt formal  $\text{Sn}(0)$  vor. Eine präparativ ergiebige Syntheseroute zu  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$  bietet die Reaktion des Metallatkomplexes  $\text{Na}\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}^{[4]}$  mit Zinn(II)-halogeniden<sup>[5]</sup>. Durch Addition von Nucleophilen an  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$  wurden die ersten Zinn-„Iniden“-Komplexe<sup>[6,7]</sup>  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn} \equiv \text{Sn}(\text{Nu}) \equiv \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^-$  ( $\text{Nu} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{tBu}$ )<sup>[5]</sup> erhalten, in denen das Zinn-Atom trigonal-planar koordiniert ist. Auch neutrale Chelatbasen wie 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin addieren an das koordinativ ungesättigte  $\text{Sn}(0)$ -Zentrum des „Cumulen“-Komplexes  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^{[8]}$ , wodurch das Zinn-Atom eine tetraedrische Koordination erreicht. Wir beschreiben hier weitere Untersuchungen zur Reaktion von  $\text{Na}\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}$  mit Zinn(II)-chlorid, die zu neuen  $\text{Sn}(0)$ -Komplexen führten.

### Ergebnisse und Diskussion

Wasserfreies Zinn(II)-chlorid reagiert in THF mit  $\text{Na}\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}^{[4]}$  bereits bei  $-30^\circ\text{C}$  unter Bildung

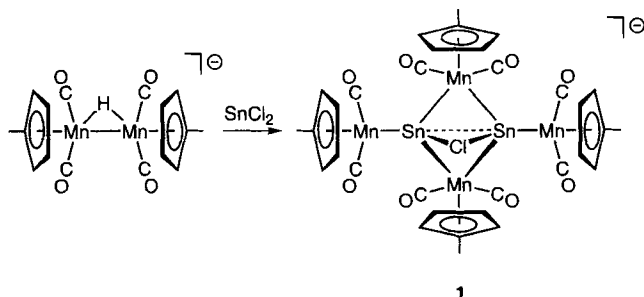
einer hochreaktiven, tiefroten Lösung; diese scheint aufgrund IR-spektroskopischer Daten und der Reaktivität den „Cumulen“-Komplex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$  zu enthalten<sup>[5,8]</sup>. Nach Zugabe von [2.2.2]Kryptand zu solchen Reaktionslösungen bildet sich aus dem „Cumulen“-Komplex durch nucleophile Addition von  $\text{Cl}^-$  der „Iniden“-Komplex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn} \equiv \text{Sn}(\text{Cl}) \equiv \text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^-$ , der als  $[\text{Na}^+ \cdot [2.2.2]\text{Kryptand}]$ -Salz isoliert wurde<sup>[5]</sup>. Wird die THF-Reaktionslösung jedoch mit Petrolether (40/60) auf das zehnfache Volumen aufgefüllt, so fallen die bei der Reaktion gebildeten anorganischen Salze aus dem Lösungsmittelgemisch zusammen mit noch nicht verbrauchten Ausgangsverbindungen aus und können abfiltriert werden. Das IR-Spektrum dieser Lösung zeigt  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1928 vs, 1907 vs, 1901 sh, 1872 s, 1847  $\text{cm}^{-1}$ .

Da die Reaktionslösung von  $\text{Na}\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}$  mit Zinn(II)-chlorid in THF vor dem Ausfällen stark polarer Verbindungen die  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 1963 s, 1900 vs, 1841 s und 1820 sh  $\text{cm}^{-1}$  zeigt<sup>[5]</sup>, die dem „Cumulen“-Komplex zugeordnet werden können<sup>[5,8]</sup>, ist sichergestellt, daß sich eine bislang unbekannte Verbindung in dem relativ weniger polaren Lösungsmittelgemisch [THF/Petrolether (40/60)  $\approx$  1:10] gebildet hat, die nicht das Primärprodukt der Reaktion ist.

Aus der konzentrierten rotbraunen Lösung fällt bei  $-30^\circ\text{C}$  die Verbindung  $[\text{Na}(\text{THF})_4][\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_4\text{Sn}_2\text{Cl}] \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$  (**1a**) in kompakten, braunen Kristallen aus. Diese

Kristalle werden außerhalb der Reaktionslösung sehr schnell röntgenamorph; sie können auch bei  $-70^{\circ}\text{C}$  außerhalb der Mutterlauge unter Schutzgas nur kurzzeitig gehandhabt werden. Durch Zugabe von [2.2.2]Kryptand zu THF-Lösungen von **1a** kann das Anion **1** als  $[\text{Na}^+ \cdot [2.2.2]\text{Kryptand}]$ -Salz **1b** isoliert werden; **1b** ist erheblich stabiler als **1a** und kann in kristalliner Form auch an Luft einige Minuten unzersetzt gehandhabt werden.

Schema 1. Darstellung des Anions **1**



Das IR-Spektrum der Verbindung **1b** ist mit  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei 1921 s, 1909 sh, 1883 m und 1849 vs  $\text{cm}^{-1}$  merklich von dem von **1a** verschieden (s.o.); demnach müssen in Lösung erhebliche Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen angenommen werden.

#### Kristallstruktur von **1** in **1a** und **1b**

Die Struktur des Anions **1** ist von der Art des Kations weitgehend unabhängig. Kernstück des Anions **1** in **1a** und **1b** bildet jeweils eine  $\text{Sn}_2$ -Einheit mit einem Sn–Sn-Abstand von 285 pm (Abb. 1); dieser Abstand entspricht einer typischen Sn–Sn-Einfachbindung<sup>[9]</sup>. Die  $\text{Sn}_2$ -Einheit wird durch zwei  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente und ein Cl-Atom jeweils symmetrisch überbrückt. Nach außen hin ist jedes der beiden Sn-Atome an eine weitere  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheit koordiniert, so daß sich eine nahezu lineare  $\text{Mn}_2\text{Sn}_2$ -Einheit ergibt ( $\text{Mn3-Sn1-Sn2-Mn2}$ , Abb. 1).

Die Sn–Mn-Bindungen dieser terminal gebundenen Metallkomplexfragmente sind mit durchschnittlich 251 pm signifikant kürzer als die Sn–Mn-Bindungen zwischen den brückenständigen Mangan-Atomen ( $\text{Mn1}$ ,  $\text{Mn4}$ ) und den Zinn-Zentren, bei denen diese Abstände im Mittel 275 pm betragen. Dieser deutliche Unterschied ist auf die verschiedene Art der Koordination und Koordinationszahl der Mangan-Atome zurückzuführen (Abb. 2). Die Sn–Cl-Abstände sind mit durchschnittlich 275 pm aufgrund der verbrückenden Stellung des Chlor-Atoms erwartungsgemäß vergleichsweise groß<sup>[5,9]</sup>.

Das Anion **1** in **1b** ist nur idealisiert  $\text{C}_2$ -symmetrisch, durch das  $\text{Mn}_4\text{Sn}_2\text{Cl}$ -Grundgerüst des Anions **1** in **1a** verläuft jedoch auch eine kristallographische  $\text{C}_2$ -Achse, auf der das Chlor-Atom und der Mittelpunkt der Sn–Sn-Bindung liegen (Abb. 2). Die Besonderheiten der Festkörperstruktur von **1b** liegen in den Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen (Abb. 2).

Das Natrium-Ion  $\text{NaI}$  liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum; es wird zum einen durch vier

Abb. 1. Kristallstruktur des Anions **1** in **1b**; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel  $^{\circ}$ : Sn1–Sn2 285.3(2), Sn1–Mn1 275.6(3), Sn1–Mn4 273.8(3), Sn2–Mn1 276.0(3), Sn2–Mn4 275.6(3), Sn1–Mn3 250.7(2), Sn2–Mn2 251.6(2), Sn1–Cl 275.4(3), Sn2–Cl 274.4(3); Mn1–Sn1–Mn3 124.0(1), Mn4–Sn1–Mn3 128.9(1), Mn1–Sn1–Mn4 102.3(1), Mn1–Sn1–Cl 92.1(1), Mn3–Sn1–Cl 105.5(1), Sn1–Cl–Sn2 62.5(1), Sn1–Mn1–Sn2 62.3(1), Sn1–Mn4–Sn2 62.6(1)

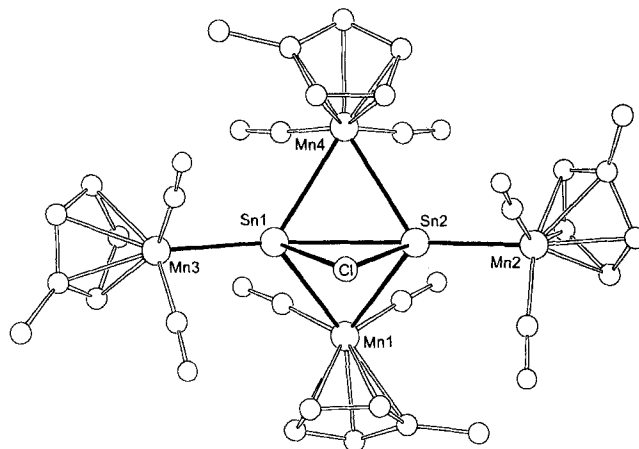
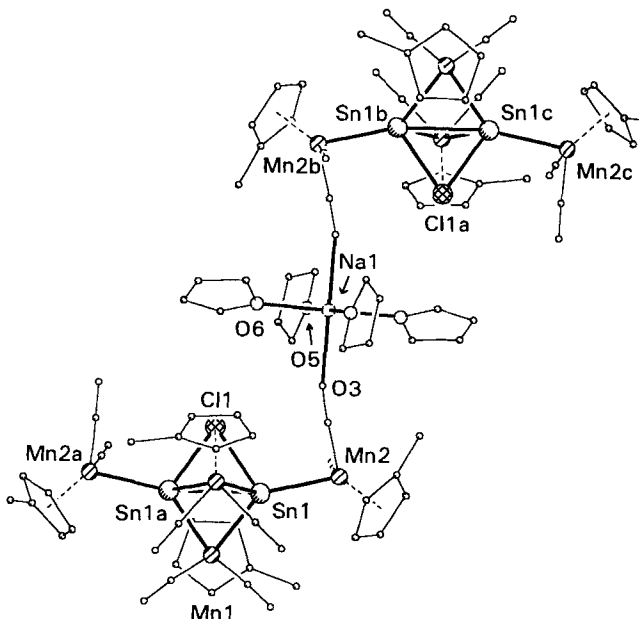


Abb. 2. Kristallstruktur von **1a**; Ausschnitt aus der Kettenstruktur, die durch  $\text{Mn}(\text{CO})\text{-Na}$ -Wechselwirkungen im Festkörper entsteht; ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel  $^{\circ}$ : Sn1–Sn1a 285.1(17), Sn1–Mn1 273.4(11), Sn1–Mn1a 275.0(11), Sn1–Mn2 250.8(14), Sn1–Cl1 274.3(10), Sn1a–Cl1 274.3(10), Na1–O3 237.2(10), Na1–O5 233.8(9), Na1–O6 234.4(14); Mn1–Sn1–Mn2 124.6(3), Mn1a–Sn1–Mn2 127.7(3), Mn1–Sn1–Mn1a 102.9(3), Mn1–Sn1–Cl1 91.5(3), Mn2–Sn1–Cl1 106.7(3), Sn1–Cl1–Sn1a 62.6(3), Sn1–Mn1–Sn1a 62.6(3), Sn1–Mn1a–Sn1a 62.6(3). – [a] Das Chlor-Atom Cl1 in **1a** liegt auf einer kristallographischen  $\text{C}_2$ -Achse, das Natrium-Atom Na1 in einem Inversionszentrum; die Atombezeichnungen Xi und Xia stehen für symmetrisch verwandte Atome.

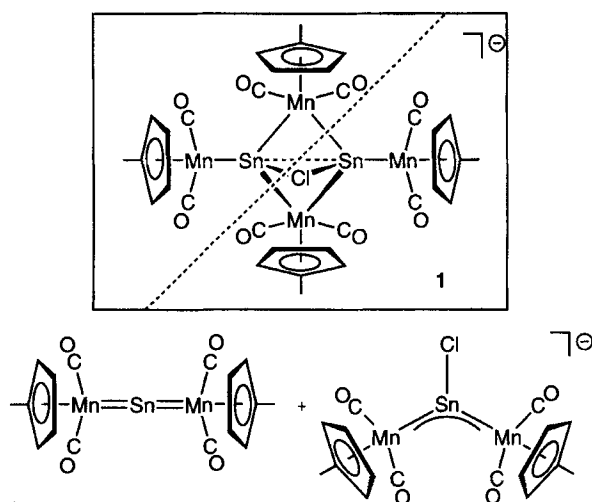


Sauerstoffatome (O5, O5a, O6, O6a) von vier THF-Molekülen koordiniert. Die zum Erreichen der Oktaederkonfiguration des Natriums noch verbleibenden zwei Koordina-

tionstellen besetzen die Carbonylsauerstoffatome O3 und O3a terminal stehender  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente (Abb. 2). Auf diese Weise verbrückt ein Natrium-Ion im Kristall von **1a** die benachbarten Anionen **1** so, daß sich im Festkörper eine Kettenstruktur aus alternierenden Kationen ( $\text{Na} \cdot 4 \text{ THF}$ ) und Anionen **1** ergibt (Abb. 2).

Formal kann das Anion **1** in den „Cumulen“-Komplex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$  und den „Iniden“-Komplex  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}(\text{Cl})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^-$  zerlegt werden (Schema 2). Von Verbindungen des Typs  $[\{\mu_2\text{-Fe}(\text{CO})_4\}_2\{\mu_2\text{-SnR}_2\}]$  ist bekannt, daß sie sich in koordinationsfähigen Lösungsmitteln teilweise unter Bildung der entsprechenden solvatstabilisierten Monomere  $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SnR}_2(\text{Solvat})]$  spalten<sup>[10]</sup>. Entsprechend ist es denkbar, daß sich ein „Cumulen“- und ein „Iniden“-Komplex oder zwei „Cumulen“-analoge Verbindungen und ein Chlorid-Ion in unpolaren Solvenzen gegenseitig stabilisieren. Der Aufbau von **1** steht also mit der Existenz einer Verbindung  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']$  als Primärprodukt der Reaktion von  $\text{Na}[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{H}]$  mit Zinn(II)-chlorid in THF im Einklang<sup>[5]</sup>.

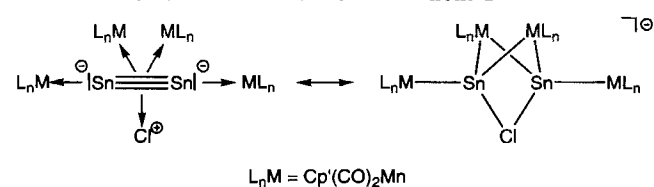
Schema 2. Formale Zerlegung von **1** in einen „Iniden“- und einen „Cumulen“-Komplex



In einer anderen Sichtweise kann das Anion  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_4\text{Sn}_2\text{Cl}]^-$  (**1**) auch als Analogon der Di-Elementkomplexe  $[\{\text{L}_n\text{M}\}_3\text{E}_2]$  ( $\text{E} = \text{As}^{[11]}, \text{Sb}^{[12]}, \text{Bi}^{[13]}$ ) aufgefaßt werden. In diesen Verbindungen wird die zentrale  $\text{E}=\text{E}$ -Einheit durch „side-on“-Koordination an drei Übergangsmetallkomplexfragmente so stabilisiert, daß die unter normalen Bedingungen (Raumtemperatur,  $10^5 \text{ Pa}$ ) nicht stabilen Homologen von  $\text{N}_2$  als Liganden in Komplexverbindungen wirken können. Wiewohl **1** Zinn in der formalen Oxidationsstufe 0 enthält, kann das Anion **1** im weiteren Sinne entsprechend als ein Derivat von  $\text{Sn}_2^{2-}$  aufgefaßt werden: Aus der isoelektronischen Verwandtschaft von  $\text{N}_2$  und  $\text{C}_2^{2-}$ <sup>[14]</sup> ergibt sich die entsprechende Beziehung zwischen  $\text{Sb}_2$  und  $\text{Sn}_2^{2-}$ . Völlig analog zu dem Komplex  $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}_3\text{Sb}_2]^{[12]}$ , in dem die  $\text{Sb}_2$ -Hantel an die drei  $(\text{CO})_5\text{W}$ -16-Elektronenkomplexfragmente „side-on“-koor-

diniert ist, ist das  $\text{Sn}_2^{2-}$ -Gerüst in **1** als 6- $\pi$ -Elektronendonator „side-on“ an drei Brückenbausteine gebunden. Zwei von diesen sind 16-Elektronen- $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Bausteine; die dritte Brückengruppe ist ein Chlor, das in dieser Sichtweise als 6-Elektronen- $\text{Cl}^+$ -Baustein aufzufassen ist (A, Schema 3). Die Zinn-Zinn- $\sigma$ -Bindung ist energetisch so hoch gelegen, daß sie, wie die entsprechenden  $\text{E}-\text{E}$ -Bindungen in den Komplexverbindungen  $[\{\text{L}_n\text{M}\}_3\text{E}_2]$  (s.o.), als Elektronendonator wirken kann<sup>[11]</sup>. Die beiden verbleibenden Elektronenpaare des  $\text{Sn}_2^{2-}$ -Gerüsts sind an die beiden terminal gebundenen  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Fragmente „end-on“ koordiniert. Diese Art der Beschreibung sagt nichts über die tatsächliche Ladungsverteilung in **1** aus, da die Valenzelektronen in der Clusterverbindung mit Sicherheit delokalisiert sind; die Form A ist also nur eine extreme mesomere Grenzformel, die auf bekannte Modelle zurückgreift.

Schema 3. Mesomere Grenzformen des Anions **1**



Die Clusterverbindung **1** kann in einer anderen mesomeren Grenzformel auch als eine dem [1.1.1]Propellan analoge Verbindung aufgefaßt werden (B, Schema 3). Bei dieser Betrachtungsweise erscheint die Existenz einer bindenden Wechselwirkung zwischen den beiden Zinn-Atomen, wie sie der Sn–Sn-Abstand von nur 285 pm anzudeuten scheint, zunächst erstaunlich. Ab-initio-Rechnungen an Käfigverbindungen mit Propellanstruktur von nunmehr allen schweren Elementen der 4. Hauptgruppe<sup>[15]</sup> zeigen jedoch, daß zwei Effekte den  $\text{E}-\text{E}$ -Abstand in solchen Molekülen entscheidend beeinflussen: 1. Durch die Donorwirkung der drei überbrückenden Liganden [2  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$ , Cl in **1**] wird Elektronendichte in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital der  $\text{E}-\text{E}$ -Einheit ( $\text{Sn}_2^{2-}$  in **1**) übertragen. 2. Die Elektronendichte in der Umgebung der verbrückenden Einheiten vergrößert die Ausdehnung aller Valenzorbitale der  $\text{E}-\text{E}$ -Einheit.

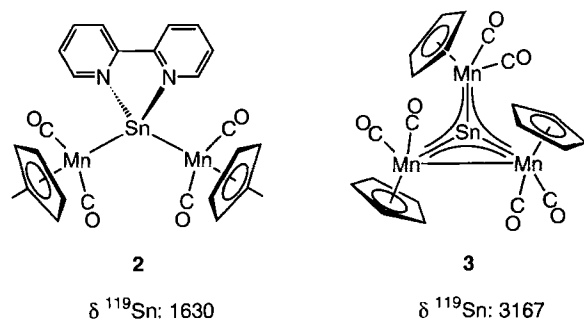
Beide Effekte führen zwar zu einer Aufweitung des  $\text{E}-\text{E}$ -Abstandes der den [1.1.1]Propellane zugrundeliegenden Dreifachbindungen der freien  $\text{E}=\text{E}$ -Einheit. Die Aufweitung kann aber dann vergleichsweise klein bleiben, wenn die Brückenbausteine stark elektronegativer sind<sup>[15]</sup>. Entsprechend sollten stark elektronenziehende Bausteine in den überbrückenden Positionen zu besonders kurzen  $\text{E}-\text{E}$ -Kontakten führen. Sowohl die metallorganische Lewis-Säure  $\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$  als auch das stark elektronegative Chlor sind effektive Elektronenakzeptoren und lassen damit den kurzen Sn–Sn-Kontakt in **1** zu<sup>[16]</sup>. So kann das Anion **1**, wie es auch für andere Verbindungen getan wurde<sup>[17]</sup>, sowohl als  $\pi$ -Komplex A als auch alternativ als polycyclische Verbindungen B aufgefaßt werden.

### $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Untersuchungen

$^{31}\text{P}$ -NMR-Untersuchungen an Phosphinidenkomplexen haben gezeigt, daß die ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse der  $\text{M}=\text{P}=\text{M}$ -Heteroallylssysteme zu extremen Tieffeldverschiebungen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale führen<sup>[18]</sup>. Versuche,  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren von Zinn-„Iniden“-Komplexen  $[\text{L}_n\text{M}=\text{Sn}(\text{R})=\text{ML}_n]^{-[5]}$  aufzunehmen, waren bislang vergeblich.

Eine prinzipielle Schwierigkeit könnte hier in der potentiellen Dynamik von „Iniden“-Komplexen liegen<sup>[19]</sup>. Von konformativ stabilisierten Komplexen ähnlichen Typs **2** und **3** lassen sich dagegen sehr aufschlußreiche  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren erhalten: Die Verbindung  $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}(\text{bipy})]^{[8]}$  (**2**) ist vergleichsweise stabil und in THF ausreichend löslich. Unter geeigneten Bedingungen findet man im  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum von **2** in THF ein deutliches, zu Tetramethylzinn tieffeldverschobenes Signal bei  $\delta = +1630$ . Diese Resonanz ist auch allgemein im Vergleich zu tetraedrisch koordinierten Zinnverbindungen stark tieffeldverschoben<sup>[20]</sup> und spiegelt die synthetisch belegte Verwandtschaft von **2** mit den „Iniden“-Komplexen  $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{Sn}(\text{R})=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}']^{-[5,8]}$  wider.

Schema 4.  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Untersuchungen



In den Verbindungen  $[(\text{L}_n\text{M})_3(\mu_3\text{-Sn})]^{[2,3]}$  ist das Zinn-Atom jeweils trigonal-planar zwischen drei  $\text{L}_n\text{M}-\text{R}^*\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Einheiten koordiniert. Wir konnten nun zeigen, daß die Verbindungen  $[\{\text{R}^*\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_3(\mu_3\text{-Sn})]^{[2]}$   $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanzen bei  $\delta = 3167$  ( $\text{R}^*\text{Cp} = \text{Cp}$ ), 3185 ( $\text{R}^*\text{Cp} = \text{Cp}'$ ) und 3301 ( $\text{R}^*\text{Cp} = \text{Cp}^*$ ) zeigen. Diese Signale liegen damit nahezu 1000 ppm außerhalb des in der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie bislang beobachteten Bereichs, der von  $\delta = +2325$  für Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]zinn bis  $-2171$  für  $\text{Cp}_2\text{Sn}^{[20]}$  reicht. Starke paramagnetische (Tieffeld)Verschiebungen sind für ein Element immer dann zu erwarten, wenn es am Zustandekommen energetisch niedrig liegender, unbesetzter Molekülorbitale wesentlich beteiligt ist. Die so induzierten Verschiebungen sind um so größer, je kleiner die Energiedifferenz zwischen besetzten und unbesetzten Orbitalen ist<sup>[21]</sup>. Die  $\pi$ -Systeme in Komplexen mit trigonal-planar koordinierten Hauptgruppenelementen bilden, wegen der relativen Schwäche der Metall- $d\pi$ -Element- $\pi$ -Wechselwirkung ideale Beispiele für die Verifizierung dieses Prinzips. So wie die chemischen Verschiebungen in Phosphinidenkomplexen  $[\text{L}_n\text{M}=\text{P}(\text{R})=\text{ML}_n]$  mit bis zu  $\delta =$

1362 seit Jahren unverändert das äußerste Ende der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Skala markieren<sup>[18]</sup>, dürften auch die hier beschriebenen  $^{119}\text{Sn}$ -Resonanzen ein schwer zu überbietendes Extrem in der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektroskopie darstellen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. B. Eber und Herrn Prof. Dr. H. Grützmacher sind wir für die Hilfe bei der Aufnahme der  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren dankbar. Der Belegschaft des mikroanalytischen Laboratoriums danken wir für die Bestimmung der Elementaranalysen.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenk-Arbeitstechnik unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff (Ar-Schutzgas, aufbereitet über BTS-CuO-Katalysator und Molekularsieb 4 Å) durchgeführt. Alle Lösungsmittel wurden frisch absolutiert eingesetzt und folgendermaßen getrocknet: Petrolether (40/60) mit  $\text{CaH}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}$  mit Natriumsuspension/Benzophenon; THF mit Kalium/Benzophenon. –  $^1\text{H}$ -NMR: Bruker AC-200 (200 MHz). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR: Bruker AC-200 (74.62 MHz),  $\text{SnMe}_4$  (30% in  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ ) als externer Standard,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  als externes Locksignal, Anregungspuls 20  $\mu\text{s}$  (60°). Die Spektren wurden jeweils  $^1\text{H}$ -entkoppelt bei 296 K mit 3 ml einer  $\approx 0.05$  M THF-Lösung in einem 10-mm-NMR-Röhrchen und mit  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  gefüllter Innenkapillare aufgenommen. – IR: Bruker IFS 66; Lösungen in Küvetten mit  $\text{CaF}_2$ -Fenstern. – CHN-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, CHN-Analysator der Fa. Heraeus.

**1** ·  $[\text{Na}(\text{THF})_4] \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$ : Eine Lösung von 404 mg (1.0 mmol)  $\text{Na}[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2\text{H}]^{[4]}$  in 10 ml THF wird in einem 2-Propanol-Bad auf  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu der braunen Lösung werden unter Rühren auf einmal 189 mg (1.0 mmol) festes  $\text{SnCl}_2$  gegeben; anschließend wird das 2-Propanol-Bad entfernt. In 15 min erwärmt sich die Reaktionslösung auf Raumtemp.; sie wird anschließend mit Petrolether (40/60) auf 100 ml aufgefüllt. Ein brauner Niederschlag wird über 5 cm Kieselgur/THF abfiltriert. Das rote Filtrat wird bei Raumtemp. im Hochvakuum bis auf 5 ml eingengt. Um weiteren Petrolether zu entfernen, werden 20 ml THF zugesetzt; es wird erneut im Hochvakuum auf 5 ml eingengt; der  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich des IR-Spektrums dieser Lösung zeigt nur die für **1a** typischen Absorptionen. Nach Zugabe von 0.5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  wird die so erhaltene rotbraune Lösung in einem Schlenkrohr langsam auf  $-30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Dazu wird dieses Schlenkrohr in ein mit 2-Propanol gefülltes und auf  $16^\circ\text{C}$  getempertes Dewar-Gefäß (Volumen = 2 l) eingebracht; dieses wird in eine Tiefkühltruhe ( $-30^\circ\text{C}$ ) gestellt. Die Verbindung **1a** fällt innerhalb von 4 d in rotbraunen Kristalle aus, die sich bereits bei  $0^\circ\text{C}$  außerhalb der Mutterlauge innerhalb weniger min zersetzen. – IR (THF):  $\nu_{\text{CO}} = 1928$  vs, 1907 vs, 1901 sh, 1872 s, 1847  $\text{cm}^{-1}$ .

**1b** · THF: Zu einer aus 404 mg (1.0 mmol)  $\text{Na}[\{\text{Cp}'\text{Mn}(\text{CO})_2\}_2\text{H}]^{[4]}$  und 189 mg (1.0 mmol)  $\text{SnCl}_2$  (s.o.) dargestellten Lösung von **1** ·  $[\text{Na}]$  in 30 ml THF werden auf einmal 188 mg (0.5 mmol)  $[\text{2.2.2}]\text{Kryptand}$  gegeben. Nach 5 min. Rühren wird die Lösung über 2 cm Kieselgur/THF filtriert und im Ölpumpenvakuum auf 5 ml eingengt. Diese Lösung wird zu gleichen Teilen auf drei Reagenzgläser ( $\varnothing = 1$  cm) verteilt, die in ein Schlenkrohr (250 ml) eingebracht sind. Dieses Schlenkrohr wird mit 10 ml Diethylether beschickt und bei  $18^\circ\text{C}$  3 h erschütterungsfrei stengelassen. Während dieser Zeit diffundieren ca. 0.5 ml Diethylether über den Gasraum auf die Lösung. Der Diethylether wird aus dem Schlenkrohr entfernt und die Lösung in den Reagenzgläsern mit je 2 ml Petrolether (40/60) überschichtet. **1b** · THF fällt innerhalb einer Woche

in rotbraunen, plattenförmigen Kristallen aus. Ausb. 200 mg (15%), Schmp. 202°C (Zers.). – IR (THF):  $\nu_{\text{CO}} = 1921 \text{ s}, 1909 \text{ sh}, 1883 \text{ m}, 1849 \text{ vs cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 1.88 \text{ (s, 12 H, CpCH}_3\text{)}, 2.70 \text{ (m, 2 H, NCH}_2\text{)}, 3.67 \text{ (m, 24 H, OCH}_2\text{)}, 4.47 \text{ (m, 8 H, Cp)}, 4.65 \text{ (m, 8 H, Cp)}$ .

**Röntgenstrukturanalysen von 1a und 1b:** Die Bestimmung der Elementarzelle sowie die Sammlung der Meßdaten wurde mit einem Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $K_1 = 0.7107 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Zellparameter wurden jeweils auf einer Basis von 21–25 zentrierten Reflexen bestimmt. Die Daten wurden durch  $\omega$ -Scan aufgenommen. Eine Qualitätskontrolle des Kristalls erfolgte durch Messen von zwei Checkreflexen nach je 50 Meßdaten. Für alle Kristalle wurden semiempirische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Für alle nicht fehlgeordneten Nichtwasserstoff-Atome wurden, wenn möglich, anisotrope Temperaturfaktoren errechnet. Die Lagen der Wasserstoff-Atome wurden entweder aus den Differenz-Fourier-Synthesen entnommen oder mit einem idealisierten Abstand in die Strukturfaktorberechnungen miteinbezogen. Die Verfeinerung wurde mit allen gemessenen Reflexen gegen  $F^2$  durchgeführt. Die Lösung und Verfeinerung erfolgten mit den Programmen SHELX86 und SHELXL93<sup>[22]</sup>.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58293, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

**1a:** Monoklin,  $\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{ClMn}_4\text{NaO}_{12}\text{Sn}_2 \cdot 0.5 \text{ Et}_2\text{O}$  (1376.6), Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z = 4$ ,  $a = 2632.5(10)$ ,  $b = 1380.5(5)$ ,  $c = 1879.7(9) \text{ pm}$ ,  $\beta = 121.47(2)^\circ$ ,  $V = 5826 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ , Dichte (berechnet):  $1.57 \text{ g cm}^{-3}$ , Meßtemperatur: 222 K, Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung: 24,  $2\theta$ -Bereich:  $2 \leq 2\theta \leq 47^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit ( $^\circ\text{min}^{-1}$ ):  $3.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ , 4267 gemessene Reflexe, 4277 unabhängige Reflexe, 3889 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 348 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte:  $1.17 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ ,  $R_1 = 0.055$ ,  $R_w = 0.18$  (Basis  $F^2$ , alle Daten). Die THF-Moleküle und der Diethylether sind fehlgeordnet.

**1b:** Orthorhombisch,  $\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{ClMn}_4\text{N}_2\text{NaO}_{14}\text{Sn}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (1488.6), Raumgruppe  $Pbca$  (Nr. 61),  $Z = 8$ ,  $a = 1781(20)$ ,  $b = 1971(2)$ ,  $c = 3395(2) \text{ pm}$ ,  $V = 11916(18) \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ , Dichte (berechnet):  $1.66 \text{ g cm}^{-3}$ , Meßtemperatur: 212 K, Zahl der Reflexe zur Zellparameterverfeinerung: 22,  $2\theta$ -Bereich:  $2.4 \leq 2\theta \leq 46^\circ$ , Scan-Geschwindigkeit ( $^\circ\text{min}^{-1}$ ):  $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$ , 8311 gemessene Reflexe, 8311 unabhängige Reflexe, 5825 beobachtete Reflexe [ $I \geq 2\sigma(I)$ ], 759 verfeinerte Parameter, maximale Restelektronendichte:  $1.06 \cdot 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ ,  $R_1 = 0.058$ ,  $R_w = 0.18$  (Basis  $F^2$ , alle Daten). Die Methylengruppen des  $[\text{2.2.2}]$ Kryptanden sind teilweise fehlgeordnet.

☆ Herrn Prof. Dr. G. P. Schiemenz gewidmet.

- [1] [1a] N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 31, 91. – [1b] W. Petz, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 1019. – [1c] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 56.
- [2] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 437.
- [3] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 331.
- [4] [4a] P. Oltmanns, D. Rehder, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 345, 87. – [4b] K. Plöchl, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 482; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 446.
- [5] [5a] F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 414, 71. – [5b] F. Ettel, M. Schollenberger, B. Schiemenz, W. Imhof, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, 207.
- [6] Der Terminus „Iniden“ wird im folgenden anstelle der IUPAC-Bezeichnung „andiyl“ verwendet.
- [7] [7a] G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 585. – [7b] G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 406. – [7c] G. Huttner, H. Lang in *Organometallic  $\pi$  Systems* (Hrsg.: H. W. Roesky), Elsevier, Amsterdam, Oxford, **1989**, S. 409. – [7d] S. J. Davies, N. C. Compton, G. Huttner, L. Zsolnai, S. E. Garner, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 2731.
- [8] [8a] F. Ettel, G. Huttner, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 397, 299. – [8b] F. Ettel, M. Schollenberger, B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 476, 153.
- [9] P. G. Harrison, *Chemistry of Tin*, Blakie & Son Ltd, Glasgow, London, **1989**.
- [10] A. B. Cornwell, P. G. Harrison, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2017.
- [11] B. Sigwarth, L. Zsolnai, H. Berke, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 226, C5.
- [12] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 215.
- [13] [13a] G. Huttner, U. Weber, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1982**, 37, 707. – [13b] A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4836.
- [14] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.–100. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [15] [15a] S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* **1987**, 6, 2456. – [15b] S. Nagase, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 329. – [15c] S. Nagase, T. Kudo, *Organometallics* **1988**, 7, 2534. – [15d] S. Nagase, *Polyhedron* **1991**, 10 (11), 1299.
- [16] Der lange Abstand von 336.7 pm zwischen den Brückenkopf-atomten in Pentastanna[1,1,1]propellanen fügt sich in dieses Bild ein. L. R. Sita, R. D. Bickerstätt, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6454.
- [17] M. J. S. Dewar, G. P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 783.
- [18] G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, C11.
- [19] [19a] H. Braunwarth, F. Ettel, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 355, 281. – [19b] P. Lau, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1991**, 46, 719. – [19c] P. Lau, H. Braunwarth, G. Huttner, D. Günauer, K. Evertz, W. Imhof, C. Emmerich, L. Zsolnai, *Organometallics* **1991**, 10, 3861.
- [20] B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1985**, 16, 73.
- [21] R. S. Drago in *Physical Methods in Chemistry*, W. B. Saunders Company, Philadelphia, Eastbourne, Toronto, **1977**, S. 188.
- [22] G. M. Sheldrick, *SHELX86*, Universität Göttingen, **1986**, *SHELXL93*, Universität Göttingen, **1993**.

[197/94]