

## Molybdocen- und Wolframocen-Derivate mit zwei unterschiedlichen Liganden der 4. Hauptgruppe

Steffen Seebald<sup>a</sup>, Guido Kickelbick<sup>b</sup>, Frank Möller<sup>a</sup> und Ulrich Schubert<sup>\*a, b, [1]</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg<sup>a</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien<sup>b</sup>,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien  
Telefax: (internat.) +43-1-5816668  
E-mail: uschuber@fbch.tuwien.ac.at

Received March 12, 1996

**Key Words:** Stannyl complexes / Plumbyl complexes / Tungsten complexes / Molybdenum complexes

### Transition-Metal Stannyl Complexes, 10<sup>[1]</sup>. – Molybdocen and Wolframocen Derivatives with Two Different Main-Group-4 Ligands

Reactions of  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{MSnPh}_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) with  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{BuBr}$ ,  $\text{PhCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{PhC}(\text{O})\text{Cl}$  or  $\text{Br}(\text{CH}_2)_n\text{Br}$  ( $n = 4, 5$ ) yield  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{R})\text{SnPh}_3$  [ $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Bu}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{C}(\text{O})\text{Ph}, (\text{CH}_2)_n\text{Br}$ ], while  $t\text{BuBr}$  or  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  give the hydrido complexes  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$ . A silyl stannyl complex is only obtained from  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{WSnPh}_3]$  and  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$ , but not with  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  or from the anionic Mo complex. In contrast, the reactions of chlorostannanes provide the bis(stannyl) complexes  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnR}_3)\text{SnPh}_3$  or  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnR}_2\text{Cl})\text{SnPh}_3$ . R/Cl exchange at

the tin atom is observed when an excess of the chlorostannane is used. Upon reaction of  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{MSnPh}_3]$  with  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  only  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{PbPh}_3)\text{SnPh}_3$  is formed, while a mixture of  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{PbMe}_3)\text{SnPh}_3$  and  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{PbMe}_2\text{Cl})\text{SnPh}_3$  is obtained with  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  due to redistribution reactions. The structures of  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ ,  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl}$  and  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{PbMe}_2\text{Cl}$  were determined by X-ray structure analyses.

Oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen von C–C-Bindungen sind gut untersucht, da sie ein Schlüsselschritt bei vielen katalytischen Reaktionen in der metallorganischen Chemie sind. Im Vergleich dazu ist über die oxidative Addition und reduktive Eliminierung von  $\text{R}_3\text{E}–\text{E}'\text{R}'_3$  der höheren Elemente der 4. Hauptgruppe (E, E') wenig bekannt<sup>[2]</sup>. Da sterische und elektronische Faktoren, die die reduktive Eliminierung begünstigen, die oxidative Addition erschweren, und umgekehrt, lassen sich aus Untersuchungen zur reduktiven Eliminierung von  $\text{R}_3\text{E}–\text{E}'\text{R}'_3$  aus Komplexen des Typs  $\text{L}_n\text{M}(\text{ER}_3)\text{E}'\text{R}'_3$  auch Rückschlüsse auf deren oxidative Additionen ziehen. Dieser Ansatz hat den Vorteil, daß Komplexe des Typs  $\text{L}_n\text{M}(\text{ER}_3)\text{E}'\text{R}'_3$  auch anders als durch oxidative Addition darstellbar sind, z.B. durch Umsetzung von Hydrido-Komplexen  $\text{L}_n\text{M}(\text{H})\text{ER}_3$  mit  $\text{HER}_3$  unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung oder durch Umsetzung von anionischen Silyl-, Germyl- oder Stannyl-Komplexen  $[\text{L}_n\text{M}–\text{ER}_3]^-$ <sup>[3]</sup> mit  $\text{R}'_3\text{E}'\text{X}$ . Die erste der beiden Methoden unterliegt starken Einschränkungen bezüglich der Liganden am Metall (L) und der Reste R und liefert in der Regel nur die symmetrisch substituierten Komplexe  $\text{L}_n\text{M}(\text{ER}_3)_2$ . Umsetzungen der anionischen Komplexe  $[\text{L}_n\text{M}–\text{ER}_3]^-$  unterliegen weit weniger Einschränkungen.

Bei der Untersuchung der reduktiven Eliminierung von  $\text{R}_3\text{E}–\text{SiR}_3$  aus den Komplexen  $[\text{mer}-(\text{CO})_3\text{LFe}(\text{ER}_3)\text{E}'\text{R}'_3]$  ( $\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$ ) wurde reduktive Eliminierung nur für die Alkyl-Silyl-Derivate  $[\text{mer}-(\text{CO})_3\text{LFe}(\text{CH}_3)\text{ER}_3]$  beobachtet. Dagegen war das Reaktionsverhalten der entsprechenden Bis(silyl)- ( $\text{E}, \text{E}' = \text{Si}$ ) oder Silyl-Stannyl-Komplexe ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{E}' = \text{Si}$ ) wesentlich komplizierter. In Abhängigkeit von den Substituenten R und den Liganden L wurde eine Vielfalt von Produkten gebildet, neben verschiedenen Metallkomplexen jedoch nur Disiloxane oder Siloxystannane, aber keine Produkte aus reduktiven Eliminierungen<sup>[4]</sup>.

Um Komplikationen durch Bildung Sauerstoff-haltiger Produkte zu vermeiden, ist es daher zweckmäßig CO-freie Komplexe zu verwenden. Oxidative Additionen/reduktive Eliminierungen von Disilanen wurden bisher nur an Pd- und Pt-Komplexen  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{SiR}_3)_2$  bzw.  $(\text{R}_3\text{P})_2\text{M}(\text{SiR}_3)(\text{SiR}'_3)$  systematischer untersucht<sup>[5]</sup>. Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von CO-freien Komplexen des Typs  $\text{L}_n\text{M}(\text{ER}_3)\text{E}'\text{R}'_3$  mit einem Zentralmetall aus einer der mittleren Gruppen des Periodensystems. Über Versuche zur reduktiven Eliminierung von  $\text{R}'_3\text{E}–\text{ER}_3$  aus diesen Komplexen werden wir an anderer Stelle berichten. Aus der metallorganischen Chemie ist bekannt, daß Molybdocen und Wolframocen bereitwillig oxidative Additionen eingehen, bzw. aus den Derivaten  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{R}$  reduktive Eliminierung von C–H-Bindungen erfolgen kann<sup>[6]</sup>.

<sup>[\*]</sup> Korrespondenzadresse: Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien.

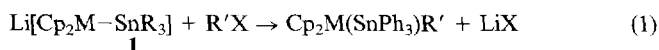
Komplexe des Typs  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{ER}_3)\text{E}'\text{R}'_3$  bzw.  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{ER}_3)_2$  wurden nur vereinzelt dargestellt; es ist uns nichts über oxidative Additionen und reduktive Eliminierungen von  $\text{R}_3\text{E}-\text{E}'\text{R}'_3$  bzw.  $\text{R}_3\text{E}-\text{ER}_3$  mit diesen Komplexen bekannt. Einen Bis(stannyl)-Komplex mit dem  $\text{Cp}_2\text{M}$ -Fragment,  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnMe}_2\text{Cl})_2$ , erhielten B. M. Bulychev et al. durch Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  mit einem Überschuß an  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ <sup>[7]</sup>. Bis(silyl)- und Germyl-Silyl-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SiMe}_3)\text{ER}_3$  ( $\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}$ ) wurden von Berry et al. durch Umsetzung des stabilen Silaethen-Komplexes  $\text{Cp}_2\text{W}(\eta^2\text{-Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2)$  mit Silanen oder Germanen  $\text{HER}_3$  dargestellt<sup>[8]</sup>.

Wir haben vor einiger Zeit die anionischen Stannyl-Komplexe  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{M}-\text{SnPh}_3]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) durch Deprotonierung von  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$  mit Butyllithium dargestellt<sup>[9]</sup>. Während die entsprechenden anionischen Silyl-Komplexe wegen Silylgruppen-Wanderung vom Metall zum Cp-Ring nicht zugänglich sind, sind die Stannyl-Derivate  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{M}-\text{SnR}_3]$  (**1a**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ; **1b**:  $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ; **2a**:  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ; **2b**:  $\text{M} = \text{W}$ ,  $\text{R} = \text{Me}$ ), wertvolle Edukte für die Synthese von Derivaten des Typs  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Y})\text{SnPh}_3$ . Über die Darstellung von zwei- und dreikernigen Komplexen mit dem  $\text{Cp}_2\text{M}$ -Fragment durch Umsetzungen von **1** mit Übergangsmetallhalogeniden haben wir bereits an anderer Stelle berichtet<sup>[1]</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

### Alkyl-(Acyl)-Stannyl-Komplexe

Die anionischen Triphenylstannyl-Komplexe **1** reagieren schon bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Methyljodid, Butylbromid, Benzylbromid oder Benzoylchlorid zu den Substitutionsprodukten **3–6**. Sowohl das Lösungsmittel als auch die Reaktionsführung haben einen großen Einfluß auf Ausbeuten und Produktverteilung. So entstehen bei Verwendung von THF größere Mengen an Zersetzungsprodukten, insbesondere die Hydrido-Stannyl-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{SnR}_3$ . Günstiger ist ein unpolares Solvens oder eine Reaktionsführung, bei der die Halogenkomponente in Toluol vorgelegt und dazu eine konzentrierte THF-Lösung des Metallates getropft wird. Alternativ kann auch eine DME- oder DME/Toluol-Suspension von **1** mit einer Lösung des Halogenids  $\text{R}'\text{X}$  versetzt werden [Gl. (1)].



	3a	3b	4a	4b	5a	5b	6a	6b
M	Mo	W	Mo	W	Mo	W	Mo	W
R'	Me	Me	Bu	Bu	$\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{CH}_2\text{Ph}$	$\text{C}(\text{O})\text{Ph}$	$\text{C}(\text{O})\text{Ph}$

Die Umsetzung von **1** mit *tert*-Butylbromid oder Acetylchlorid liefert nicht die erwarteten Butyl- bzw. Acetyl-Stannyl-Komplexe, sondern ausschließlich die Hydrido-Stannyl-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$ .

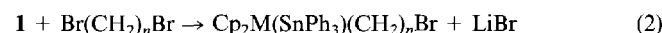
Für die Entstehung von  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$  als Haupt- oder Nebenprodukt gibt es zwei mögliche Ursachen: Wie wir am Beispiel anderer anionischer Silyl- und Stannyl-Komplexe gezeigt haben, treten in Konkurrenz zu Substitutionsreaktionen auch Redoxprozesse auf, die u.a. zu den Hydrido-

Komplexen führen<sup>[10,11]</sup>. Redoxreaktionen werden durch sterisch anspruchsvolle Reaktionspartner begünstigt. Die alternative Möglichkeit ist, daß die stark basischen anionischen Komplexe **1** Alkylhalogenide deprotonieren, besonders dann, wenn diese relativ acide CH-Gruppen enthalten.

Bei der Darstellung der Benzyl-Komplexe **5** werden als Nebenprodukte auch geringe Mengen der Komplexe  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{Br}$  isoliert. Diese entstehen vermutlich durch Halogenierung von  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{SnPh}_3$  mittels des Benzylbromids. Diese Halogeno-Komplexe konnten auf diesem Weg schon früher gezielt dargestellt werden<sup>[1]</sup>.

Durch Umsetzung bestimmter anionischer Silyl- und Stannyl-Komplexe mit geminalen organischen Dihalogeniden werden Carben-Komplexe gebildet, wobei nach Substitution des ersten Halogenids die Bildung der  $\text{M}=\text{C}$ -Bindung durch 1,2-Chlorsilan- bzw. Chlorstannan-Eliminierung erfolgt<sup>[11]</sup>. An einem Beispiel konnte dieser Syntheseweg auf die Bildung von Phosphiniden-Komplexen übertragen werden<sup>[12]</sup>. Prinzipiell sollte es durch diese Reaktionsfolge auch möglich sein, durch Umsetzung mit organischen  $\alpha,\omega$ -Dihalogenverbindungen Metallacyklen darzustellen. Metallacycloalkane  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_2)_n$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $n = 2-5$  wurden auf verschiedene Weise erhalten<sup>[13]</sup> und sind als ausreichend stabile Verbindungen beschrieben.

Setzt man eine THF-Lösung von **1** mit überschüssigem 1,2-Dibromethan in Toluol um, so erfolgt zwar spontane Reaktion, anstelle der erwarteten Ethen-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{M}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)$  können jedoch als einzige Cp-haltige Produkte nur die Komplexe  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{Br}$  nachgewiesen werden. Es läßt sich nicht entscheiden, ob diese Komplexe durch Redoxreaktion und anschließende Halogenierung von primär gebildetem  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{H}$  gebildet werden oder unter  $\beta$ -Eliminierung aus dem Substitutionsprodukt  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ . Letztes erscheint nicht unwahrscheinlich, da bei der Umsetzung von 1,4-Dibrombutan bzw. 1,5-Dibrompentan mit **1** die Substitutionsprodukte **7** und **8** in hohen Ausbeuten entstehen (Gl. 2).



	7a	7b	8a	8b
M	Mo	W	Mo	W
n	4	4	5	5

Die Verbindungen **7** und **8** zeigen sowohl im Festkörper als auch in Lösung, auch beim Erwärmen, keinerlei Tendenz zur Abspaltung von  $\text{Ph}_3\text{SnBr}$  und Bildung der entsprechenden Metallacycloalkane.

Um zu überprüfen ob das Ausbleiben der intramolekularen  $\text{Ph}_3\text{SnBr}$ -Abspaltung auf eine sterisch ungünstige Orientierung der zu eliminierenden Gruppen zurückzuführen ist, wurde auch  $\omega,\omega'$ -Dibromxylole umgesetzt. In der Zwischenstufe  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$  sollte die für die Eliminierung notwendige Wechselwirkung von Halogen- und  $\text{SnPh}_3$ -Substituent leichter möglich sein. Die Umsetzung von **1** mit  $\omega,\omega'$ -Dibromxylole bei  $-78^\circ\text{C}$  führte jedoch neben zahlreichen, nicht charakterisierbaren Zersetzungsprodukten nur zu den Bromo-Komplexen  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{Br}$ . Das Ausbleiben einer intramolekularen

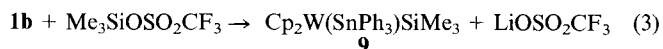
$\text{Ph}_3\text{SnX}$ -Eliminierung unter Cyclisierung ist vermutlich auf die sehr stabilen Metall–Sn-Bindungen zurückzuführen.

### Silyl-Stannyl-Komplexe

Die Umsetzung anionischer Komplexe mit Halogensilanen führt in vielen Fällen nicht zur Bildung von Silyl-Komplexen, auch wenn die Umsetzung mit Alkylhalogeniden oder Halogenstannanen komplikationslos verläuft<sup>[14]</sup>. Anstelle der Substitutionsreaktionen werden häufig Redoxprozesse beobachtet. So werden bei der Umsetzung anionischer Silyl- und Stannyl-Komplexe mit Halogensilanen meist die entsprechenden Hydrido-Silyl-Komplexe isoliert, die durch Redoxreaktionen gebildet werden<sup>[15]</sup>.

Über die Umsetzung des anionischen *Molybdän*-Komplexes **1a** mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  oder des reaktiveren  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  in THF haben wir bereits an anderer Stelle berichtet<sup>[9]</sup>. Unter Ringöffnung eines THF-Moleküls wird dabei der Komplex  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnPh}_3)(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$  gebildet.

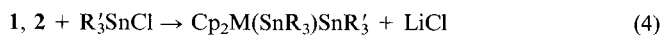
Ein analoger Komplex wird bei der Umsetzung des anionischen *Wolfram*-Komplexes **1b** nicht beobachtet. Umsetzung mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  führt nur zur weitgehenden Bildung von  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{SnPh}_3$ . Dagegen wird bei Verwendung von  $\text{Me}_3\text{SiOSO}_2\text{CF}_3$  neben  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{H})\text{SnPh}_3$  der gewünschte Silyl-Stannyl-Komplex **9** mit mittlerer Ausbeute gebildet (Gl. 3).



### Bis(stannyl)-Komplexe

Wie wir am Beispiel der Umsetzung von  $[(\pi\text{-Aromat})\text{-(CO)}_2\text{Cr-SnR}_3]^-$ -Komplexen gezeigt haben, eignen sich Umsetzungen anionischer Silyl- und Stannyl-Komplexe mit Organozinhalogeniden besonders gut zum Studium sterischer und elektronischer Einflüsse auf die Konkurrenz von Substitutions- und Redox-Reaktionen<sup>[10]</sup>.

Die anionischen Stannyl-Komplexe **1** und **2** reagieren in THF/Toluol oder DME/Toluol bereits bei tiefen Temperaturen glatt mit Trialkyl- oder Triarylchlorstannanen (Gl. 4) zu den Bis(stannyl)-Komplexen **10–13**. Auf diesem Weg sind auch unsymmetrisch substituierte Komplexe zugänglich.

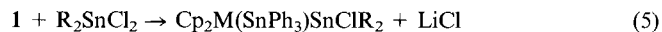


	10a	10b	11a	11b	12a	12b	13a	13b
M	Mo	W	Mo	W	Mo	W	Mo	W
R	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Ph	Me	Me
R'	Me	Me	Et	Et	Ph	Ph	Et	Et

Die Synthese der Komplexe **12** verdeutlicht, daß die Metallate **1, 2** auch mit sperrigen Reaktionspartnern erfolgreich umgesetzt werden können. In diesen Fällen waren bei der Umsetzung der anionischen Stannyl-Komplexe  $[(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{CrSnPh}_3]^-$  bereits sterische Probleme aufgetreten. Offensichtlich sind die Metallzentren in **1** und **2** sterisch noch nicht zu überfrachtet, so daß der Verlauf der Substitutionsreaktionen nur in geringem Maße sterischen Einflüssen unterliegt.

Die Umsetzung von **1** mit einem Äquivalent an Dimethyl-, Diethyl- und Diphenylzinndichlorid verläuft völlig

analog zur Umsetzung mit den Monochloriden. Es werden die entsprechenden unsymmetrisch substituierten, einkernigen Komplexe **14–16** gebildet (Gl. 5), ohne daß es zur Substitution des zweiten Halogenids, zu Umverteilungs- oder 1,2-Eliminierungsreaktionen kommt. Stannylene-verbrückte Zweikernkomplexe wurden auch dann nicht erhalten, wenn eine doppelte Menge an **1** eingesetzt wurde.



	14a	14b	15a	15b	16a	16b	17
M	Mo	W	Mo	W	Mo	W	W
R	Me	Me	Et	Et	Ph	Ph	<i>t</i> Bu

Setzt man das sterisch gehinderte *t*Bu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> ein, wird bei der Umsetzung mit dem anionischen Wolfram-Komplex **1b** das Substitutionsprodukt **17** gebildet. Die Reaktion mit dem anionischen Molybdän-Komplex **1a** nimmt dagegen einen anderen Verlauf. Es fällt ein rotbraunes Produktgemisch an, das nach <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum lediglich  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{SnPh}_3$  und  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnPh}_3)\text{Cl}$  enthält. Aus den bereits zuvor diskutierten Gründen dürfte auch bei dieser Reaktion sterische Gründe für das Ausbleiben der Substitutionsreaktion verantwortlich sein.

Die Halogenstannyl-Komplexe **14–17** erscheinen prinzipiell zur Bildung von Stannylene-Komplexen  $\text{Cp}_2\text{M}=\text{SnR}_2$  durch 1,2-Halogenstannan-Eliminierung geeignet. Lappert et al. konnten erstmalig derartige Komplexe durch basenkatalysierte HF-Abspaltung aus  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{H})\text{SnR}_2\text{F}$  herstellen<sup>[16]</sup>. Die Komplexe **14–17** zeigen jedoch keine Tendenz zur Eliminierung von  $\text{R}_3\text{SnCl}$ . Auch mehrstündiges Erhitzen von **16** und **17** in Gegenwart von Pyridin (zur Stabilisierung eines eventuell entstandenen Stannylene-Komplexes) war nicht zielführend.

Im Unterschied zu den Reaktionen von **1** mit Organozinndihalogeniden führt die Reaktion mit  $\text{SnCl}_4$  zu einem Produktgemisch, das sich nach NMR-spektroskopischer Analyse aus einem Gemisch verschiedener Bis(stannyl)-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_{3-x}\text{Cl}_x)\text{SnCl}_3$  ( $x = 0–3$ ) zusammensetzt. Weder durch fraktionierte Kristallisation noch durch Säulenchromatographie konnte das Produktgemisch aufgetrennt oder eine der verschiedenen Komponenten angereichert werden.

In der Chemie von Halogenstannanen spielen Umverteilungs-Reaktionen eine große Rolle<sup>[17]</sup>. Auch von Stannyl-Metallkomplexen sind derartige Reaktionen bekannt. So erhielten wir beispielsweise bei der Umsetzung von  $[(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{P})\text{FeSnMe}_3]^-$  mit überschüssigem  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$  nur den Komplex *mer*-(CO)<sub>3</sub>(Ph<sub>3</sub>P)Fe(SnClMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>[18]</sup>. Methyl-/Chlor-Austausch konnten B. M. Bulychev et al. auch bei der Umsetzung eines zweifachen Überschusses an  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  mit  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$  nachweisen, bei der der Komplex  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})\text{SnMe}_2\text{Cl}$  entstand<sup>[7]</sup>. Da die Tendenz zu Umverteilungsreaktionen mit der Zahl der Halogensubstituenten am Zinnatom steigt, ist es nicht überraschend, daß derartige Reaktionen bevorzugt bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{SnCl}_4$  auftreten.

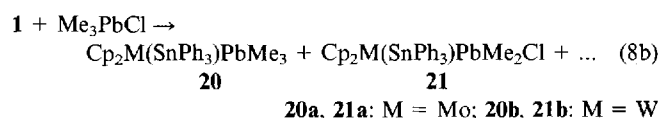
Bei der 1:1-Umsetzung von **1** mit einer äquimolaren Menge an  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  (Gl. 5) beobachteten wir in keinem Fall Umverteilungsreaktionen. Setzt man jedoch (exemplarisch)

$$\mathbf{1b} + \text{Et}_2\text{SnCl}_2 \text{ (Überschuß)} \rightarrow \text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_2\text{Cl})\text{SnEt}_2\text{Cl} + \dots \quad (6)$$
$$\mathbf{10} + \text{Me}_3\text{SnCl} \text{ oder } \text{Ph}_3\text{SnCl}_2 \rightleftharpoons \mathbf{14} + \dots \quad (7)$$

Der Mechanismus der Umverteilungsreaktionen wurde von uns nicht untersucht. Für den Substituentenaustausch zwischen den benachbarten Silicium-Atomen bzw. zwischen Si und Ge in  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SiMe}_3)\text{ER}_2\text{Cl}$  ( $\text{E} = \text{Si, Ge}$ ) (der nur bei höheren Temperaturen beobachtet wird) wurde von Berry et al. ein intramolekularer Mechanismus postuliert<sup>[8]</sup>. Nach Dissoziation von  $\text{Cl}^-$  bildet sich intermediär ein Silyl-Silylen(Germylen)-Komplex, in dem leicht 1,3-Wanderungen der organischen Gruppen stattfinden können. In unserem Fall deuten die experimentellen Befunde eher darauf hin, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen ein intermolekularer R/Cl-Austausch zwischen dem jeweiligen Bis-(stannyl)-Komplex und nicht koordiniertem Chlorstannan stattfindet, vermutlich unter Beteiligung ähnlicher Zwischenstufen (mit höherkoordinierten Sn-Atomen) wie beim Substituenten-Austausch zwischen zwei Stannanen.

$$\mathbf{1a} + \text{Ph}_3\text{PbCl} \rightarrow \text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{PbPh}_3 + \text{LiCl} \quad (8a)$$

**19a:** M = Mo; **19b:** M = W



Me<sub>3</sub>PbCl unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein Produktgemisch, das sich nach NMR-spektroskopischer Analyse aus den Substitutionsprodukten **20** und den durch Austauschreaktionen entstandenen Chlorplumbyl-Komplexen **21** zusammensetzt. Modifizierte Reaktionsbedingungen erlauben jedoch die weitgehende Unterdrückung der Umverteilungsreaktion. Gibt man zu einer DME-Suspension der Metallate **1** bei –30°C eine äquimolare Menge an Me<sub>3</sub>PbCl, werden überwiegend die Substitutionsprodukte **20** gebildet.

In Analogie zu den Bis(stannyll)-Komplexen muß als Ursache der Bildung von **21** eine Umverteilungsreaktion zwischen primär gebildetem  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{PbMe}_3$  (**20**) und noch nicht abreagiertem  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  angesehen werden. Dies wurde durch ein Kontrollexperiment bestätigt. Die Komplexe **20** reagieren mit einer äquimolaren Menge an  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  in THF bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zu den Chloroplumbyl-Komplexen **21**. Bemerkenswert ist dabei die gegenüber  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  deutlich erhöhte Aktivität der Organoblei-Verbindung. Während mit  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  ein vollständiger Methyl/Chlor-Austausch erreicht werden kann, reagieren unter gleichen Bedingungen lediglich 20% an  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  ab.

Die gelben bis braunen Komplexe  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{Y})\text{SnR}_3$  fallen als mäßig oxidations- und temperaturempfindliche Feststoffe an. Sie lösen sich sehr gut in den meisten polaren organischen Lösemitteln. Generell sind die Chlorostannyl- und Chloroplumbyl-Komplexe **14–17** bzw. **19–21** schlechter löslich als entsprechende Triorganylstannyl- und -plumbyl-Komplexe und lösen sich daher in aromatischen Lösemitteln nur noch mäßig.

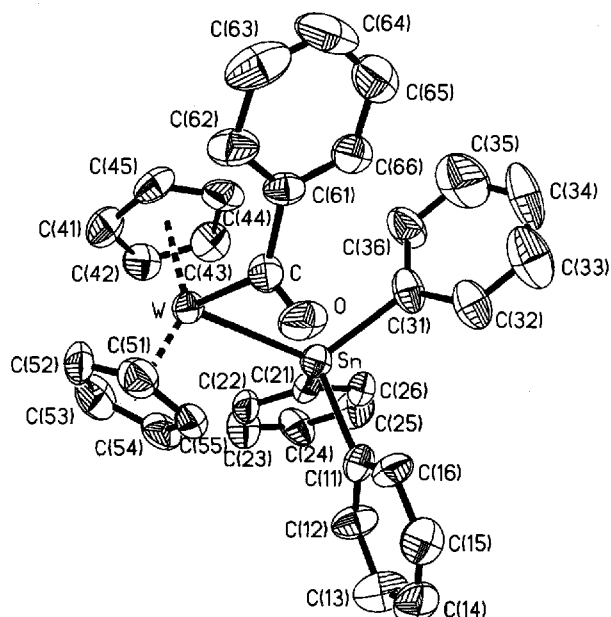
Die  $^1\text{H-NMR-}$  und  $^{13}\text{C-NMR-Signale}$  unterliegen nur einem geringen Substituenten-Einfluß. Die Kopplungskonstanten zu den Zinn-Isotopen haben die zu erwartenden charakteristischen Werte. In jedem Fall ist in den  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  die  $^3\text{J-Kopplung}$  der Zinn-Isotope zu den Protonen der Cp-Liganden gut aufgelöst. In den  $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$  der  $\text{SnPh}_3$ -Derivate lassen sich die Kopplungen meist bis zu den *para*-Kohlenstoffatomen nachweisen, nicht jedoch Sn,C-Kopplungen über die Metallzentren hinweg. Die  $^2\text{J}(\text{SnCH})$ - bzw.  $^1\text{J}(\text{SnC})$ -Kopplungskonstanten in den  $\text{SnMe}_3$ - bzw.  $\text{SnMe}_2\text{Cl}$ -substituierten Komplexen sind mit 32–38 Hz ( $^2\text{J}$ ) bzw. 168.0–207.2 Hz ( $^1\text{J}$ ) geringer als bei den entsprechenden Methylstannanen  $\text{SnMe}_4$  ( $^2\text{J}$  54.3 Hz,  $^1\text{J}$  337.8 Hz)<sup>[19]</sup> und  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  ( $^2\text{J}$  58.1 Hz,  $^1\text{J}$  379.7 Hz)<sup>[20]</sup>, was auf eine Zunahme des s-Charakters des an der M–Sn-Bindung beteiligten Sn-Orbitals hinweist. Dies ist für Stannyl-Komplexe typisch<sup>[7,21]</sup> und steht im Einklang mit der strukturanalytisch beobachteten Vergrößerung der M–Sn–C-Bindungswinkel.

Generell treten die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Resonanzen der Molybdän-Komplexe bei positiven Verschiebungen auf, während die Signale der analogen Wolfram-Komplexe um durchschnittlich 150 ppm hochfeldverschoben, überwiegend im negativen Bereich zu finden sind. Als allgemeiner Trend läßt sich bei den Stannyl-Komplexen des Typs

$\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{Y}$  unabhängig von der Art des Übergangsmetallzentrums eine sukzessive Hochfeldverschiebung der  $\text{SnPh}_3$ -Resonanzen in der Reihe  $\text{Y} = \text{H}$ ,  $\text{SnPh}_3$ ,  $\text{SnR}_3$ ,  $\text{PbR}_3$ , Alkyl/Acyl, Cl/Br feststellen. Hierbei fällt auf, daß der Gang der Verschiebungen nicht immer mit den Elektronegativitäten bzw. dem induktiven Effekt von Y korreliert.

Generell bewirkt der Austausch von Alkyl- gegen Aryl-Gruppen eine signifikante Hochfeldverschiebung. Die Substitution eines Alkylrestes durch Chlorid bewirkt eine deutliche Tieffeldverschiebung der Sn-Resonanzen um 350–360 ppm im Falle der Molybdän- und um ca. 330 ppm im Falle der Wolfram-Komplexe. Bei den phenylsubstituierten Stannyl-Komplexen ist dieser Effekt mit einer Differenz von 220 bzw. 180 ppm weniger stark ausgeprägt. Dieser Trend zeigt sich auch bei den korrespondierenden Stannanen  $\text{SnR}_4/\text{R}_3\text{SnCl}$ , ist jedoch, verglichen mit den Metallkomplexen nur annähernd halb so groß.

Abb. 1. Molekülstruktur von  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{Ph}$  (**6b**)

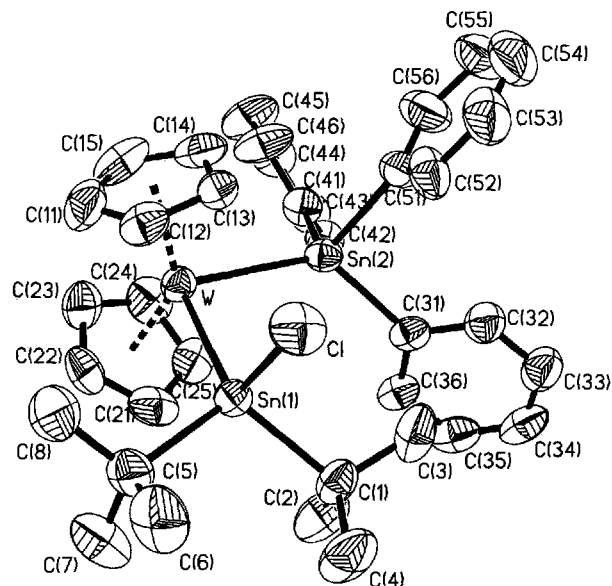


W–Sn 277.6(1), W–Cp(1) 198.0, W–Cp(2) 198.6, W–C 220(2), W–C(41) 230(2), W–C(42) 232(2), W–C(43) 235(2), W–C(44) 230(2), W–C(45) 229(2), W–C(51) 231(2), W–C(52) 232(2), W–C(53) 235(2), W–C(54) 231(2), W–C(55) 226(2) pm. Sn–W–C 80.7(4), Cp(1)–W–Cp(2) 137.2, W–Sn–C(11) 116.5(4), W–Sn–C(21) 114.8(4), W–Sn–C(31) 117.3(5), C(11)–Sn–C(31) 103.8(7), C(21)–Sn–C(31) 101.8(6), C(11)–Sn–C(21) 100.4(6), W–C–O 123(1), W–C–C(61) 126(1), O–C–C(61) 111(1)° (Cp = Schwerpunkte der Cp-Liganden).

### Kristallstrukturanalysen

Von den Wolfram-Komplexen  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{C}(\text{O})\text{Ph}$  (**6b**) (Abb. 1),  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl}$  (**17**) (Abb. 2) und  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{PbMe}_2\text{Cl}$  (**21b**) (Abb. 3) wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Die der Molybdän-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnPh}_3)\text{CH}_3$  (**3a**) und  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnPh}_3)(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$  wurden bereits früher publiziert<sup>[9]</sup>. Alle Verbindungen haben die für die strukturell und theoretisch<sup>[22]</sup> gut untersuchten Komplexe des Typs  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{X})\text{Y}$  typische Geometrie. Die Cp-Liganden in allen drei Wolf-

Abb. 2. Molekülstruktur von  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{Sn}t\text{Bu}_2\text{Cl}$  (**17**)

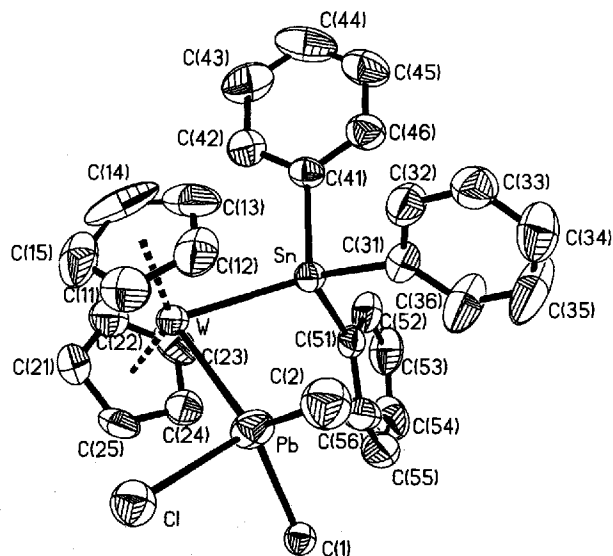


W–Sn(1) 281.1(1), W–Sn(2) 279.4(2), W–Cp(1) 198.1, W–Cp(2) 197.0, Sn(1)–Cl 242.8(3), W–C(11) 231(1), W–C(12) 231.8(9), W–C(13) 228.1(9), W–C(14) 231.2(9), W–C(15) 230(1), W–C(21) 235.4(9), W–C(22) 227.6(9), W–C(23) 225.0(9), W–C(24) 228.2(9), W–C(25) 232.4(9) pm. Sn(1)–W–Sn(2) 94.59(3), Cp(1)–W–Cp(2) 139.7, W–Sn(1)–C(1) 124.1(2), W–Sn(1)–C(5) 114.8(3), W–Sn(1)–Cl 110.41(7), W–Sn(2)–C(31) 129.5(2), W–Sn(2)–C(41) 107.1(3), W–Sn(2)–C(51) 116.7(2), C(1)–Sn(1)–C(5) 108.3(3), Cl–Sn(1)–C(1) 97.0(3), Cl–Sn(1)–C(5) 97.4(3), C(31)–Sn(2)–C(41) 98.3(3), C(31)–Sn(2)–C(51) 98.5(3), C(41)–Sn(2)–C(51) 102.6(3)°.

ram-Komplexen sind wegen sterischer Wechselwirkungen der Cp-Liganden untereinander leicht asymmetrisch koordiniert (W–C<sub>cp</sub>-Abstände zwischen 225(1) und 236(1) pm). Die Abstände der Schwerpunkte der Cp-Liganden zum Metallzentrum (196.2–198.6) als auch die Winkel Cp–M–Cp (**6b**: 137.2°, **17**: 139.7°, **21b**: 139.2°) liegen im Erwartungsbereich.

Der W–C-Abstand in **6b** (219(2) pm) ist um ca. 10 pm kürzer als in verwandten Komplexen, etwa  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{CH}_2\text{Ph})_2$ <sup>[23]</sup>, was auf die unterschiedliche Hybridisierung der metallgebundenen Kohlenstoffatome zurückzuführen ist. In Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Daten ist der Benzoyl-Ligand also eindeutig  $\eta^1$ -koordiniert.

Zur Beurteilung der M–Sn-Bindungslänge bietet sich der Vergleich der Abstände W–Sn und W–C in **6b** an. Es müßte, falls keine besonderen Effekte vorliegen, die Differenz der Abstände  $d(\text{W–Sn}) - d(\text{W–C})$  der Differenz der Atomradien  $r(\text{Sn}) - r(\text{C})$  entsprechen. Der kovalente Radius von C<sub>sp2</sub> beträgt 74 pm. Der kovalente Radius des Zinnatoms in einer SnPh<sub>3</sub>-Gruppierung ergibt sich mit 140 pm aus dem Sn–C-Abstand in SnPh<sub>4</sub> (214 pm)<sup>[24]</sup> abzüglich des kovalenten Radius von C<sub>ph</sub> (74 pm). Während die Differenz der Bindungsradien  $r(\text{Sn}) - r(\text{C})$  somit 66 pm beträgt, ist die Differenz der Abstände  $d(\text{W–Sn}) - d(\text{W–C})$  mit ca. 59 pm deutlich kleiner. Gegenüber der Summe der Bindungsradien verkürzte Metall–Zinn-Ab-

Abb. 3. Molekülstruktur von  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{PbMe}_2\text{Cl}$  (**21b**)

W–Pb 276.62(8), W–Sn 279.13(8), W–Cp(1) 197.0, W–Cp(2) 196.2, Pb–Cl 269.8(6), Pb–Cl\* 258.2(6), W–C(11) 228(1), W–C(12) 230(1), W–C(13) 233(1), W–C(14) 230(1), W–C(15) 225(1), W–C(21) 228(1), W–C(22) 231(1), W–C(23) 233(1), W–C(24) 227(1), W–C(25) 228(1) pm. Pb–W–Sn 83.37(3), Cp(1)–W–Cp(2) 139.19, W–Pb–Cl 100.3(1), W–Pb–Cl\* 108.0(2), W–Pb–C(1) 129.0(5), W–Pb–C(1)\* 117.0(1), W–Pb–C(2) 123.2(7), W–Pb–C(2)\* 132.5(9), W–Sn–C(31) 120.1(2), W–Sn–C(41) 111.9(3), W–Sn–C(51) 115.6(2), Cl–Pb–C(2) 93.0(7), Cl\*–Pb–C(2) 79.1(7), Cl–Pb–C(1) 94.8(4), Cl\*–Pb–C(1) 98.0(5), C(1)–Pb–C(2) 104.0(9), C(31)–Sn–C(41) 99.9(4), C(31)–Sn–C(51) 103.2(3), C(41)–Sn–C(51) 104.0(3)<sup>o</sup> (\* = fehlgeordnete Atomlagen).

stände sind durchaus typisch und haben u.a. ihre Ursache in der Zunahme des s-Charakters des an der M–Sn-Bindung beteiligten Sn-Orbitals, was sich auch in der Vergrößerung der M–Sn–C-Bindungswinkel gegenüber Tetraorganylstannanen äußert.

Die W–Sn-Abstände der  $\text{SnPh}_3$ -Liganden in **17** [279.40(9) pm] und **21** [279.12(8) pm] sind innerhalb der Standardabweichungen gleich und nur geringfügig länger als in **6b** [277.6(1) pm] und  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{Hgl}^{[1]}$  [276.8(2) pm]. Der W–Sn*t*Bu<sub>2</sub>Cl-Abstand ist mit 281.09(8) pm deutlich größer als man aufgrund der Substituenten am Zinn-Atom erwarten würde. Beispielsweise betragen die Mo–Sn-Abstände in  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnMe}_2\text{Cl})_2$  270.6(1) und 271.7(1) pm<sup>[25]</sup>; der W–Sn*t*Bu<sub>2</sub>Cl Abstand in **17** sollte demnach bei etwa 275 pm liegen. Die Verlängerung ist offenbar auf sterische Wechselwirkungen zwischen den sperrigen *t*Bu-Gruppen und dem  $\text{Cp}_2\text{WSnPh}_3$ -Fragment zurückzuführen.

Der Platzbedarf des Sn*t*Bu<sub>2</sub>Cl-Liganden verursacht ein Kippen des  $\text{SnPh}_3$ -Liganden relativ zur W–Sn-Achse. So sind die Winkel W–Sn(2)–C(31) und W–Sn(2)–C(51) mit 129.3(2)<sup>o</sup> und 116.7(2)<sup>o</sup> gegenüber entsprechenden Winkeln z.B. in **6b** deutlich vergrößert, während der W–Sn(2)–C(41)-Winkel auf 107.2(3)<sup>o</sup> gestaucht ist.

Bislang wurde nur eine sehr begrenzte Zahl an Übergangsmetall-Plumbyl-Komplexen strukturanalytisch untersucht. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Substituenten und Co-Liganden, ist der W–Pb-Abstand in **21b** mit

276.69(7) pm gut mit dem in  $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{H})]_2\text{Pb}(\text{OAc})_2$  gefundenen Wert [280.8(1) pm]<sup>[26]</sup> vergleichbar.

In allen drei strukturell untersuchten Komplexen ist eine Wechselwirkung zwischen dem Zinn-Atom der  $\text{SnPh}_3$ -Gruppe und einem Lewis-basischen Zentrum am zweiten  $\sigma$ -Liganden denkbar ( $\text{Sn}\cdots\text{O}$  in **6b**,  $\text{Sn}\cdots\text{Cl}$  in **17** und **21b**). Im festen Zustand sind derartige Wechselwirkungen nicht zu beobachten (auch in Lösung gibt es keinen Hinweis darauf). Sowohl die Acyleinheit in **6b** und die Sn–Cl-Bindung in **17** als auch die Pb–Cl-Bindung in **21** sind aus der W,Sn,X-Ebene (X = C, Sn oder Pb) herausgedreht, so daß eine Wechselwirkung auszuschließen ist. Möglicherweise ist diese Anordnung der Acyl-Einheit auch verantwortlich dafür, daß keine Wanderung des Stannyl-Liganden zum Sauerstoff-Atom unter Bildung eines Stannoxycarbon-Komplexes beobachtet wird<sup>[27]</sup>.

Charakteristische Strukturparameter von „Bent-Sandwich“-Komplexen des Typs  $\text{Cp}_2\text{MX}_2$  sind der Kippwinkel  $\Theta$  zwischen den beiden Cp-Liganden und der Winkel X–M–X. Diese beiden Größen hängen nicht nur von der Art der beiden Liganden X ab, sondern vor allem von der Besetzung des nichtbindenden Molekülorbitals  $1a_1$ , das in der  $\text{MX}_2$ -Ebene liegt. Aus Extended-Hückel-Rechnungen (Modell:  $\text{Cp}_2\text{MoH}_2$ ) ergibt sich bei  $d^2$ -Konfiguration des Metallzentrums ein Winkel von etwa 78<sup>o</sup> zwischen den Liganden X, die dann nahezu in den Knotenebenen des Orbitals  $1a_1$  liegen<sup>[22]</sup>. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, stimmen die in den bisher strukturell untersuchten Komplexen  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnR}_3)\text{X}$  (X  $\neq$  H) gefundenen Winkel recht gut mit diesem Wert überein. Eine signifikante Ausnahme bildet lediglich **17** mit einem Sn–W–Sn-Winkel von 94.95(2)<sup>o</sup>. Eine ähnlich starke Winkelaufweitung fanden Berry et al. im Falle des Bis(silyl)-Komplexes  $\text{Cp}_2\text{W}(\text{SiMe}_3)_2\text{Si}^i\text{tBu}_2\text{H}$ , dessen Si–W–Si-Winkel sogar 97.3(1)<sup>o</sup> beträgt<sup>[8]</sup>. In beiden Fällen dürften die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen für die Winkelaufweitung verantwortlich sein. Eine leichte Aufweitung gegenüber dem Idealwert findet sich auch in **21b**.

Für unsymmetrisch substituierte Metallocen-Derivate  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{X})\text{Y}$  sind die Winkel der Vektoren M–X und M–Y mit der Rotationsachse (Z) des  $\text{Cp}_2\text{M}$ -Fragments von zusätzlichem diagnostischen Wert. Die größte Asymmetrie bei den drei strukturell untersuchten Komplexen wird beim Acyl-Stannyl-Komplex **6b** beobachtet (Z–W–Sn 47<sup>o</sup> und Z–W–C 34<sup>o</sup>). Eine ähnlich große Winkeldifferenz wurde bisher nur noch bei  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnPh}_3)(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$ <sup>[9]</sup> angetroffen (Tab. 1). Dagegen beträgt die Winkeldifferenz in **17** und **21b** jeweils nur 4<sup>o</sup>. Die Vergrößerung des Sn–W–Sn bzw. Sn–W–Pb-Winkels relativ zum theoretischen Idealwert von 78<sup>o</sup> wird demnach etwa gleichmäßig auf beide Liganden verteilt.

Ein offensichtlicher Zusammenhang zwischen der Größe der Liganden und der Differenz zwischen den Winkeln Z–W–Sn und Z–W–X ist nicht zu erkennen. So wird beispielsweise bei etwa gleichem Sn–W–C-Winkel in  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnPh}_3)\text{CH}_3$  ( $\Delta = 6^\circ$ ) eine symmetrischere Anordnung der beiden Liganden beobachtet als in  $\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnPh}_3)(\text{CH}_2)_4\text{OSiMe}_3$  ( $\Delta = 20^\circ$ )<sup>[9]</sup>, obwohl die Methylgruppe

sterisch weniger anspruchsvoll ist als der Siloxybutyl-Rest. In **17** sollte man aufgrund des größeren Raumbedarfs des  $\text{Sn}/\text{Bu}_2\text{Cl}$ -Liganden im Vergleich zur  $\text{SnPh}_3$ -Gruppe eine entgegengesetzte Winkelverteilung erwarten.

Tabelle 1. Vergleich der Winkel  $\text{Sn}-\text{M}-\text{X}$ ,  $\text{Z}-\text{M}-\text{Sn}$  und  $\text{Z}-\text{M}-\text{X}$  in Komplexen des Typs  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{X}$

	$\text{Sn}-\text{M}-\text{X}$	$\text{Z}-\text{M}-\text{Sn}$	$\text{Z}-\text{M}-\text{X}$	$\Delta^{[a]}$
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnPh}_3)\text{CH}_3^{[9]}$	79.6(3)	43	37	6
$\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{SnPh}_3)(\text{CH}_2)_4^-$	79.7(3)	50	30	20
$\text{OSiMe}_3^{[9]}$				
<b>6b</b>	80.5(4)	47	34	13
<b>17</b>	94.95(2)	49 <sup>[b]</sup>	45	4
<b>21b</b>	83.36(2)	44	40	4
$\text{Cp}_2\text{W}(\text{SnPh}_3)\text{HgI}^{[1]}$	78.87(6)	40	39	1

<sup>[a]</sup>  $\Delta$  = Winkel ( $\text{Z}-\text{M}-\text{Sn}$ ) – Winkel ( $\text{Z}-\text{M}-\text{X}$ ). – <sup>[b]</sup>  $\text{Sn} = \text{SnPh}_3$ .

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und Sauerstoff-freiem Argon unter Verwendung getrockneter und mit Argon gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. – Für UV-Beirahlungen wurde die Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 (stärkste Resonanzlinie bei 366 nm) der Firma Heraeus/Hanau in einem Quarzkühlmantel eingesetzt. – Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel (mesh, 63–200, Firma Woelm), verwendet, das 6 h im Hochvak. ausgeheizt und anschließend mit Schutzgas gesättigt wurde. –  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  wurde zur Entfernung von  $\text{HCl}$ -Spuren von Chinolin abdestilliert. – IR: Perkin-Elmer 283 ( $\text{CaF}_2$ -Küvetten). –  $^1\text{H}$ -NMR: Jeol PMX 60 SI, Bruker AC 200 und AMX 400. –  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bruker AC 200 (50.3 MHz) und Bruker AMX 400 (100.61 MHz); –  $^{29}\text{Si}$ -NMR: Jeol FX 90 Q (17.8 MHz); Standard: ext.  $\text{SiMe}_4$ . –  $^{31}\text{P}$ -NMR: Jeol FX-90Q (36.23 MHz), Bruker AMX 400 (162.0 MHz); Standard ext. 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR: Jeol FX 90 Q (33.4 MHz), Bruker AMX 400 (149.2 MHz); Standard: ext.  $\text{SnMe}_4$ . Die  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{31}\text{P}$ - sowie  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt aufgenommen. Wenn nicht anders angegeben, sind mittlere Kopplungskonstanten zu den Isotopen  $^{117}/^{119}\text{Sn}$  angegeben. – Schmp., Zers.-P.: Differential-Thermoanalyse; DuPont Thermal Analyser 9000 bestimmt.

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Alkyl- und Acyl-Stannyl-Komplexe  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{R}$  (3–8):** Eine Lösung von  $\text{Li}[\text{Cp}_2\text{MSnPh}_3]$  (**1**)<sup>[9]</sup> in THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  unter kräftigem Rühren zu destillativ gereinigtem, überschüssigem Alkyl- bzw. Acylhalogenid in Toluol getropft. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch spontan orange bis orangerot. Die Mischung wird noch 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  und 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann im Vak. zur Trockene eingengt.

**Aufarbeitung.** – **3 und 6:** Das Rohprodukt wird in Toluol aufgenommen und über Kieselgel (**3**) oder Celite (**6**) filtriert. Die Lösung wird im Vak. eingedampft, der Rückstand in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und durch Zugabe von 30 ml Petrolether ein orange-gelber, flockiger Feststoff fällt. Der Niederschlag wird dreimal mit je 10 ml Petrolether gewaschen und getrocknet. Zur Kristallisation wird das Produkt in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, über Celite filtriert und auf 2 ml eingengt. Nach Zusatz von 6 ml Petrolether fällt das Produkt bei  $-25^\circ\text{C}$  aus.

**4, 7 und 8:** Das Rohprodukt wird in 30 ml Toluol aufgenommen, die Lösung über Filterflocken filtriert, auf 4 ml eingengt und bei  $-5^\circ\text{C}$  über Kieselgel (Säule  $50 \times 1 \text{ cm}$ ) mit Toluol (**4**) bzw. Toluol/Petrolether (1:1) (**7, 8**) als Laufmittel chromatographiert. Die breite, orange Zone wird eluiert, zur Trockene eingengt und in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**4**) bzw. 2 ml Toluol (**7, 8**) aufgenommen. Nach Zugabe von 30 ml (6–8 ml) Petrolether fällt bei  $-25^\circ\text{C}$  ein gelber bis oranger Feststoff aus, der abgetrennt, dreimal mit je 5–10 ml Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet wird. Kristallisation von **4** erfolgt aus 12 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:3) bei  $-25^\circ\text{C}$ .

**5:** Das Rohprodukt wird in 5 ml Toluol aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Beim Auswaschen des Kieselgels mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man eine weitere, violette Fraktion, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels wenig blaugrauer bzw. rotvioletter Feststoff gewonnen wird, der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch als  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{Br}^{[1]}$  identifiziert wird. Die Toluolphase wird zur Trockene eingengt, der Rückstand in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und durch Zugabe von 40 ml Petrolether ein orangefarbener Feststoff gefällt. Nach Abdekantieren der hellgelben Mutterlauge wird der Niederschlag dreimal mit je 10 ml Petrolether gewaschen und getrocknet. Zur Kristallisation wird der Feststoff in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, über Celite filtriert und auf ein Volumen von 3 ml reduziert. Nach Zusatz von 9 ml Petrolether fällt das Produkt bei  $-25^\circ\text{C}$  in Form orangebrauner, feiner Nadeln an, die abgetrennt, mehrmals mit je 10 ml Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet werden.

**3a:** Ansatz: 0.69 mmol **1a** in 7 ml THF; 0.10 ml (1.54 mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$  in 14 ml Toluol. Ausb. 281 mg (69%), orangebraune Kristalle; Schmp.  $91^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.52$ – $7.22$  (m, 15H, Ph), 4.70 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 7.6 \text{ Hz}$ ],  $-0.06$  [s, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 12.7 \text{ Hz}$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 149.9$  ( $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ), 138.2 ( $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 28.8 \text{ Hz}$ ), 128.3 ( $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 32.1 \text{ Hz}$ ), 127.8 ( $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ,  $^4J(\text{SnCCCC}) = 7.6 \text{ Hz}$ ), 85.0 (Cp),  $-24.4$  ( $\text{CH}_3$ ). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 58.2$ . –  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{MoSn}$  (591.2): ber. C 58.92, H 4.77; gef. C 59.05, H 4.85.

**3b:** Ansatz: 0.65 mmol **1b** in 7 ml THF; 0.10 ml (1.54 mmol)  $\text{CH}_3\text{I}$  in 14 ml Toluol. Ausb. 340 mg (77%), orangebraune Kristalle; Schmp.  $164^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.52$ – $7.19$  (m, 15H, Ph), 4.68 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 6.7 \text{ Hz}$ ], 0.20 [s, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{SnWCH}) = 17.5 \text{ Hz}$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 146.9$  ( $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 28.9 \text{ Hz}$ ), 127.6 ( $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 32.7 \text{ Hz}$ ), 127.1 ( $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ), 80.3 (Cp),  $-42.3$  ( $\text{CH}_3$ ). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -113.2$ . –  $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{SnW}$  (679.1): ber. C 51.29, H 4.16; gef. C 50.94, H 4.34.

**4a:** Ansatz: 0.57 mmol **1a** in 6 ml THF; 0.10 ml (0.93 mmol)  $\text{BuBr}$  in 12 ml Toluol. Ausb. 227 mg (63%), gelborange Kristalle; Schmp.  $98^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.53$ – $7.21$  (m, 15H, Ph), 4.72 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 7.6 \text{ Hz}$ ], 1.28–1.05 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.76 [t, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{HCCPh}) = 6.7 \text{ Hz}$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 149.1$  ( $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ), 137.5 ( $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 28.5 \text{ Hz}$ ), 127.7 ( $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 32.7 \text{ Hz}$ ), 127.1 ( $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ), 83.1 (Cp), 41.7, 28.7 ( $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ ), 13.8 ( $\text{CH}_3$ ),  $-3.8$  ( $\text{Mo}-\text{CH}_2$ ). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 42.7$ . –  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{MoSn}$  (633.2): ber. C 60.69, H 5.41; gef. C 60.44, H 5.50.

**4b:** Ansatz: 0.53 mmol **1b** in 6 ml THF; 0.10 ml (0.93 mmol)  $\text{BuBr}$  in 12 ml Toluol. Ausb. 226 mg (59%), gelborange Kristalle; Schmp.  $189^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 7.52$ – $7.20$  (m, 15H, Ph), 4.70 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.3 \text{ Hz}$ ], 1.28–1.05 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ), 0.75 [t, 3H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{HCCPh}) = 7.2 \text{ Hz}$ ]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.0$  ( $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ), 137.7 ( $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 28.6 \text{ Hz}$ ), 127.6 ( $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) =$



32.7 Hz], 127.0 (C<sub>para</sub>-Ph), 79.6 (Cp), 42.7, 29.4 (C-CH<sub>2</sub>-C), 13.7 (CH<sub>3</sub>), -20.2 (W-CH<sub>2</sub>). - <sup>119</sup>Sn-NMR (33.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -118.6. - C<sub>32</sub>H<sub>34</sub>SnW (721.2): ber. C 53.29, H 4.75; gef. C 52.97, H 4.43.

**5a:** 0.67 mmol **1a** in 7 ml THF; 0.12 ml (0.97 mmol) PhCH<sub>2</sub>Br in 14 ml Toluol. Ausb. 282 mg (63%), orangebraune Nadeln; Schmp. 134°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 7.56–7.25 (m, 15H, Sn-Ph), 7.05–6.77 (m, 5H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.70 [s, 10H, Cp, <sup>3</sup>J(SnMoCH) = 7.0 Hz], 2.46 [s, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(SnMoCH) = 15.7 Hz]. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.1 [C<sub>ipso</sub>-Ph(Benzyl)], 147.1 [C<sub>ipso</sub>-SnPh, <sup>1</sup>J(SnC) = 239.4 Hz], 137.4 [C<sub>ortho</sub>-SnPh, <sup>2</sup>J(SnCC) = 28.7 Hz], 127.9 [C<sub>meta</sub>-SnPh, <sup>3</sup>J(SnCCC) = 34.1 Hz], 127.6, 127.4, 126.7, 122.0 (Benzyl-Ph und C<sub>para</sub>-Ph), 84.1 (Cp), -1.0 [Mo-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(SnCC) = 73.4 Hz]. - <sup>119</sup>Sn-NMR (33.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 43.3. - C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>MoSn (667.3): ber. C 55.67, H 4.27; gef. C 55.52, H 4.25.

**5b:** 0.63 mmol **1b** in 7 ml THF; 0.11 ml (0.91 mmol) PhCH<sub>2</sub>Br in 14 ml Toluol. Ausb. 338 mg (71%), orange Nadeln; Schmp. 186°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 7.55–7.15 (m, 15H, Sn-Ph), 7.08–6.77 (m, 5H, CH<sub>2</sub>Ph), 4.70 [s, 10H, Cp, <sup>3</sup>J(SnWCH) = 6.5 Hz], 2.63 [s, 2H, CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(SnWCH) = 16.7 Hz]. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.5 [C<sub>ipso</sub>-Ph(Benzyl)], 146.2 (C<sub>ipso</sub>-SnPh), 137.5 [C<sub>ortho</sub>-SnPh, <sup>2</sup>J(SnCC) = 28.5 Hz], 127.8 [C<sub>meta</sub>-SnPh, <sup>3</sup>J(SnCCC) = 33.7 Hz], 127.4, 127.3, 126.9, 122.3 (Benzyl-Ph und C<sub>para</sub>-Ph), 80.6 (Cp), -16.6 (W-CH<sub>2</sub>). - <sup>119</sup>Sn-NMR (33.4 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -124.2. - C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>SnW (755.2): ber. C 63.00, H 4.83; gef. C 63.31, H 5.03.

**6a:** 0.72 mmol **1a** in 8 ml THF; 0.11 ml (0.95 mmol) PhC(O)Cl in 16 ml Toluol. Ausb. 446 mg (91%), ziegelrote Nadeln; Schmp. 167°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.68–7.23 (m, 15H, Sn-Ph), 7.17–6.87 [m, 5H, C(O)Ph], 4.74 [s, 10H, Cp, <sup>3</sup>J(SnMoCH) = 7.6 Hz]. - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 273.8 (CO), 156.0 (Benzoyl-C<sub>ipso</sub>), 148.0 [C<sub>ipso</sub>-SnPh, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>SnC) = 282.8 Hz], 137.6 [C<sub>ortho</sub>-SnPh, <sup>2</sup>J(SnCC) = 30.3 Hz], 127.7 [C<sub>meta</sub>-SnPh, <sup>3</sup>J(SnCCC) = 36.4 Hz], 128.2, 127.3, 127.2, 124.5 (Benzoyl-Ph und C<sub>para</sub>-Ph), 85.1 (Cp). - <sup>119</sup>Sn-NMR (33.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 33.0. - C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>MoOSn (681.3): ber. C 61.71, H 4.44; gef. C 62.02, H 4.59.

**6b:** Ansatz: 0.67 mmol **1b** in 7 ml THF; 0.10 ml (0.90 mmol) PhC(O)Cl in 14 ml Toluol. Ausb. 433 mg (84%), rotorange Nadeln; Schmp. 195°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.68–7.22 (m, 15H, Sn-Ph), 7.13–6.84 [m, 5H, C(O)Ph], 4.95 [s, 10H, Cp, <sup>3</sup>J(SnWCH) = 7.4 Hz]. - <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 259.2 (CO), 159.2 (Benzoyl-C<sub>ipso</sub>), 146.7 [C<sub>ipso</sub>-SnPh, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>SnC) = 295.9 Hz], 137.7 [C<sub>ortho</sub>-SnPh, <sup>2</sup>J(SnCC) = 30.2 Hz], 127.7 [C<sub>meta</sub>-SnPh, <sup>3</sup>J(SnCCC) = 36.2 Hz], 127.4, 127.3, 127.2, 124.0 (Benzoyl-Ph und C<sub>para</sub>-Ph), 82.3 (Cp). - <sup>119</sup>Sn-NMR (33.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = -112.2. - C<sub>35</sub>H<sub>30</sub>OSnW (769.2): ber. C 54.65, H 3.93; gef. C 54.63, H 4.00.

**7a:** Ansatz: 0.65 mmol **1a** in 7 ml THF; 0.10 ml (0.87 mmol) Br(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br in 14 ml Toluol. Ausb. 375 mg (81%), gelborange Kristalle; Schmp. 103°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 7.52–7.20 (m, 15H, Ph), 4.76 [s, 10H, Cp, <sup>3</sup>J(SnMoCH) = 7.5 Hz], 3.37 [t, 2H, CH<sub>2</sub>Br, <sup>3</sup>J(HCCH) = 6.8 Hz], 1.67–0.98 (m, 6H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.7 [C<sub>ipso</sub>-Ph, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>SnC) = 238.4 Hz], 137.5 [C<sub>ortho</sub>-Ph, <sup>2</sup>J(SnCC) = 28.5 Hz], 127.8 [C<sub>meta</sub>-Ph, <sup>3</sup>J(SnCCC) = 33.0 Hz], 127.2 [C<sub>para</sub>-Ph, <sup>4</sup>J(SnCCCC) = 8.6 Hz], 83.2 (Cp), 37.9, 36.8, 34.4 (C-CH<sub>2</sub>), -5.2 [Mo-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(SnMoC) = 73.4 Hz]. - C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>BrMoSn (712.2): ber. C 53.97, H 4.67; gef. C 54.00, H 4.72.

**7b:** Ansatz: 0.36 mmol **1b** in 4 ml THF; 0.056 ml (0.47 mmol) Br(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>Br in 8 ml Toluol. Ausb. 222 mg (77%), gelborange, faserige Kristalle; Schmp. 158°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz,

[D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 7.51–7.19 (m, 15H, Ph), 4.74 [s, 10H, Cp, <sup>3</sup>J(SnWCH) = 7.0 Hz], 3.36 [t, 2H, CH<sub>2</sub>Br, <sup>3</sup>J(HCCH) = 7.0 Hz], 1.62–1.02 (m, 6H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 146.7 [C<sub>ipso</sub>-Ph, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>SnC) = 249.8 Hz], 137.6 [C<sub>ortho</sub>-Ph, <sup>2</sup>J(SnCC) = 28.6 Hz], 127.7 [C<sub>meta</sub>-Ph, <sup>3</sup>J(SnCCC) = 33.0 Hz], 127.1 (C<sub>para</sub>-Ph), 79.6 (Cp), 38.5, 38.0, 34.4 (C-CH<sub>2</sub>), -21.8 [W-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(SnWC) = 60.6 Hz]. - C<sub>32</sub>H<sub>33</sub>BrSnW (800.1): ber. C 48.04, H 4.16; gef. C 48.19, H 4.00.

**8a:** Ansatz: 0.69 mmol **1a** in 8 ml THF; 0.12 ml (0.91 mmol) Br(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br in 16 ml Toluol. Ausb. 371 mg (74%), gelborange Kristalle; Schmp. 103°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.48–7.22 (m, 15H, Ph), 4.54 [s, 10H, Cp, <sup>3</sup>J(SnMoCH) = 7.4 Hz], 3.31 [t, 2H, CH<sub>2</sub>Br, <sup>3</sup>J(HCCH) = 7.0 Hz], 1.76–0.96 (m, 8H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 147.9 [C<sub>ipso</sub>-Ph, <sup>1</sup>J(<sup>119</sup>SnC) = 236.5 Hz], 137.5 [C<sub>ortho</sub>-Ph, <sup>2</sup>J(SnCC) = 28.5 Hz], 127.7 [C<sub>meta</sub>-Ph, <sup>3</sup>J(SnCCC) = 32.8 Hz], 127.2 [C<sub>para</sub>-Ph, <sup>4</sup>J(SnCCCC) = 8.4 Hz], 83.2 (Cp), 38.5, 34.4, 34.3, 32.7 (C-CH<sub>2</sub>), -3.6 [Mo-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(<sup>119</sup>SnMoC) = 76.3 Hz]. - C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>BrMoSn (726.2): ber. C 54.48, H 4.86; gef. C 54.88, H 4.98.

**8b:** Ansatz: 0.34 mmol **1b** in 4 ml THF; 0.061 ml (0.45 mmol) Br(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Br in 8 ml Toluol. Ausb. 209 mg (75%), gelboranger Feststoff; Schmp. 143°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.47–7.21 (m, 15H, Ph), 4.53 [s, 10H, Cp, <sup>3</sup>J(SnWCH) = 7.1 Hz], 3.32 [t, 2H, CH<sub>2</sub>Br, <sup>3</sup>J(HCCH) = 7.0 Hz], 1.74–1.00 (m, 8H, CH<sub>2</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 146.8 (C<sub>ipso</sub>-Ph), 137.6 (C<sub>ortho</sub>-Ph), 127.7 (C<sub>meta</sub>-Ph), 127.1 (C<sub>para</sub>-Ph), 79.6 (Cp), 39.6, 35.1, 34.4, 32.7 (C-CH<sub>2</sub>), -20.1 (W-CH<sub>2</sub>). - C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>BrSnW (814.1): ber. C 48.69, H 4.33; gef. C 49.05, H 4.39.

*Alternative Darstellung von Cp<sub>2</sub>M(SnPh<sub>3</sub>)R in DME/Toluol:* Eine Suspension von ca. 0.4 mmol **1** in 8 ml DME wird bei -50°C mit der Lösung der etwa 1.5-fachen molaren Menge Halogenid in 4 ml Toluol versetzt. Das Gemisch wird 15 min bei -50°C gehalten, auf Raumtemp. erwärmt und weitere 60 min gerührt. Aufarbeitung erfolgt wie oben beschrieben. Ausb. **3b**: 81%, **4b**: 67%, **6a**: 83%.

*Darstellung von Cp<sub>2</sub>W(SnPh<sub>3</sub>)SiMe<sub>3</sub> (9):* Eine Lösung von 0.52 mmol **1b** in 6 ml THF wird mit 12 ml Toluol versetzt und auf -78°C gekühlt. Bei Zugabe von 0.14 ml (0.76 mmol) Me<sub>3</sub>SiOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> färbt sich die Lösung spontan orangc-braun. Sie wird noch 30 min bei -78°C gerührt, innerhalb von 2 h auf Raumtemp. erwärmt und schließlich zur Trockene eingengt. Das Rohprodukt wird in 30 ml Toluol aufgenommen, die Lösung über Filterflocken filtriert und erneut zur Trockene eingengt. Zur weiteren Reinigung wird der Rückstand in 5 ml Toluol/Petrolether (1:1) aufgenommen und bei 5°C über Kieselgel chromatographiert. Die erste, mit Toluol/Petrolether (1:1) eluierte, orangefarbene Zone liefert nach Entfernen des Lösungsmittels ein orangefarbenes Öl. Mit Toluol als Laufmittel wird eine weitere, gelbgefärbte Fraktion erhalten, die größere Mengen an Cp<sub>2</sub>W(H)SnPh<sub>3</sub> enthält. Das Öl wird in 3 ml Toluol aufgenommen und mit 6 ml Petrolether versetzt. Bei -25°C scheiden sich gelborange Kristalle von **9** ab, die abgetrennt, dreimal mit je 5 ml Petrolether gewaschen und getrocknet werden. - Ausb. 88 mg (23%); Schmp. 136°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 7.53–7.19 (m, 15H, Ph), 4.72 [s, 10H, Cp, <sup>3</sup>J(SnWCH) = 7.2 Hz], 0.36 [s, 9H, Me, <sup>2</sup>J(SiCH) = 5.8 Hz]. - <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 148.0 (C<sub>ipso</sub>-Ph), 138.5 (C<sub>ortho</sub>-Ph), 128.4 (C<sub>meta</sub>-Ph), 127.8 (C<sub>para</sub>-Ph), 81.0 (Cp), 6.3 (Si-Me). - <sup>29</sup>Si-NMR (17.8 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ = 3.8. - <sup>119</sup>Sn-NMR (33.4 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol): δ = -120.3. - C<sub>31</sub>H<sub>34</sub>SiSnW (737.3): ber. C 50.50, H 4.65; gef. C 49.76, H 4.38.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Bis(stannyl)-Komplexe Cp<sub>2</sub>M(SnR<sub>3</sub>)SnR<sub>3</sub> (10–17).* - Variante 1: Eine Lösung von **1** in



THF wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter kräftigem Rühren zu der Lösung des Chlorstannans in Toluol getropft, wobei eine spontane Umsetzung unter Farbumschlag der Lösung von tiefrot nach gelb zu beobachten ist. Nach 15 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  wird innerhalb von 1 h auf Raumtemp. erwärmt und weitere 30–60 min gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

**Variante 2:** Eine Suspension von **1** oder **2** in DME wird bei  $-50^{\circ}\text{C}$  tropfenweise mit einer Lösung von  $\text{R}_3\text{SnCl}$  in Toluol versetzt. Während des Zutropfens färbt sich die zunächst rote Reaktionsmischung orange und schließlich gelb. Nach beendeter Chlorstannan-Zugabe liegt eine klare Lösung vor, die 15 min bei  $-50^{\circ}\text{C}$  und anschließend 30 min bei Raumtemp. gerührt wird. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt.

**Aufarbeitung: 10–12, 15, 16:** Der Rückstand wird mit wenig Toluol aufgenommen. Die Lösung wird über Filterflocken oder Kieselgel filtriert und erneut zur Trockene eingengt. Nach Aufnehmen in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wenn nötig nochmaligem Filtrieren und Zusatz von Petrolether fällt bei  $-25^{\circ}\text{C}$  ein hellgelber Feststoff aus, der abgetrennt, dreimal mit je 5–10 ml Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet wird. Umkristallisation erfolgt durch Lösen in einem minimalen Volumen an  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Zugabe von Petrolether. Die bei  $-25^{\circ}\text{C}$  ausfallenden gelben Kristalle werden abgetrennt, mehrmals mit je 5 ml Petrolether gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Die Komplexe **15** werden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether, die Komplexe **16** und **17** aus Toluol umkristallisiert.

**13:** Das gelbbraune Öl wird in 5 ml Toluol gelöst und über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vak. wird mit 20 ml Petrolether aufgenommen und erneut filtriert. Das Filtrat wird wiederum im Vak. vom Lösungsmittel befreit und in wenig Methanol aufgenommen. Bei  $-25^{\circ}\text{C}$  kristallisieren gelbe Nadeln aus, die abfiltriert und im Vak. getrocknet werden.

**14:** Der Rückstand wird in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird über Celite filtriert und auf ca. 10 ml eingengt. Nach Zugabe von 40 ml Petrolether fällt ein gelber Feststoff aus, der abgetrennt, dreimal mit je 10 ml Petrolether gewaschen und anschließend getrocknet wird. Umkristallisation erfolgt durch Lösen in einem minimalen Volumen an  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Zugabe von Petrolether.

**17:** Der Rückstand wird in 30 ml Toluol aufgenommen und die Lösung über Celite filtriert. Aus dem auf 10 ml eingecengten Filtrat wird durch Zusatz von 40 ml Petrolether ein gelboranger Feststoff gefällt, der abgetrennt und dreimal mit je 5 ml Petrolether gewaschen wird. Nach Aufnehmen in möglichst wenig Toluol und erneutem Ausfällen mit Petrolether wird das Produkt aus wenig Toluol/Petrolether (1:1) bei  $-25^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Die abgeschiedenen Kristalle werden mit wenig Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet.

**18:** Der Rückstand wird in 15 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  digeriert und die Suspension auf eine mit Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gefüllte Chromatographiesäule aufgetragen. Mit THF wird eine orangegelbe Fraktion eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels einen gelbbraunen Rückstand ergibt. Dieser wird in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und die Lösung über Celite filtriert. Nach Zugabe von 40 ml Petrolether fällt ein orangegelber Feststoff aus, der abgetrennt, dreimal mit je 10 ml Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet wird. Umkristallisation aus 6 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (2:1) bei  $-25^{\circ}\text{C}$ .

**10a:** Ansatz (Variante 1): 0.63 mmol **1a** in 7 ml THF; 166 mg (0.83 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 14 ml Toluol. Ausb. 392 mg (84%) gelbe Kristalle; Schmp.  $109^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.44\text{--}7.21$  (m, 15H, Ph), 4.48 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 6.8$  Hz],  $-0.03$  [s, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J(^{119}\text{SnMoCH}) = 37.9$  Hz]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.4$  ( $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ), 137.4 [ $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.2$  Hz], 127.7 [ $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 34.8$  Hz],

127.2 ( $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ), 77.5 (Cp),  $-3.3$  [ $\text{CH}_3$ ,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 190.7$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (33.4 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 120.6$  (SnMe), 90.8 (SnPh). –  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{MoSn}_2$  (740.0): ber. C 50.32, H 4.63; gef. C 51.08, H 4.62.

**10b:** Ansatz (Variante 1): 0.56 mmol **1b** in 6 ml THF; 140 mg (0.70 mmol)  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  in 12 ml Toluol. Ausb. 366 mg (79%) gelbe Kristalle; Schmp.  $212^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40\text{--}7.20$  (m, 15H, Ph), 4.46 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.0$  Hz],  $-0.05$  [s, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J(^{119}\text{SnWCH}) = 24.8$  Hz]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.7$  ( $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ), 137.4 [ $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.0$  Hz], 127.7 [ $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 34.7$  Hz], 127.2 [ $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ,  $^4J(\text{SnCCCC}) = 8.85$  Hz], 73.8 (Cp),  $-4.5$  [ $\text{CH}_3$ ,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 200.2$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (33.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -27.3$  (SnMe),  $-49.1$  (SnPh). –  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{Sn}_2\text{W}$  (827.9): ber. C 44.98, H 4.14; gef. C 45.24, H 4.30.

**11a:** Ansatz (Variante 1): 0.69 mmol **1a** in 8 ml THF; 0.15 ml (0.91 mmol)  $\text{Et}_3\text{SnCl}$  in 16 ml Toluol. Ausb. 404 mg (75%), orangegelbe Kristalle; Schmp.  $48^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.44\text{--}7.17$  (m, 15H, Ph), 4.50 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 8.3$  Hz,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 5.6$  Hz], 1.08 [t, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{HCCH}) = 8.1$  Hz,  $^2J(^{119}\text{SnCCH}) = 60.0$  Hz], 0.71 (q, 6H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.8$  [ $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 249.8$  Hz], 137.4 [ $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.1$  Hz], 127.6 [ $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 34.2$  Hz], 127.1 [ $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ,  $^4J(^{119}\text{SnC}) = 8.7$  Hz], 76.7 (Cp), 12.4 [ $\text{CH}_3$ ,  $^2J(^{119}\text{SnCC}) = 23.1$  Hz], 6.1 [ $\text{CH}_2$ ,  $^1J(^{119}\text{SnCC}) = 199.6$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (33.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 127.3$  (SnEt), 88.5 (SnPh). –  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{MoSn}_2$  (782.1): ber. C 52.22, H 5.13; gef. C 52.51, H 5.33.

**11b:** Ansatz (Variante 1): 0.59 mmol **1b** in 7 ml THF; 0.13 ml (0.78 mmol)  $\text{Et}_3\text{SnCl}$  in 14 ml Toluol. Ausb. 374 mg (73%), tiefgelbe Kristalle; Schmp.  $84^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.43\text{--}7.19$  (m, 15H, Ph), 4.48 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.9$  Hz,  $^3J(\text{SnWCH}) = 6.0$  Hz], 1.07 [t, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $^3J(\text{HCCH}) = 7.9$  Hz,  $^2J(^{119}\text{SnCCH}) = 58.7$  Hz], 0.69 (q, 6H,  $\text{CH}_2$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.1$  [ $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 268.0$  Hz], 137.5 [ $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.0$  Hz], 127.6 [ $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 34.5$  Hz], 127.1 [ $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ,  $^4J(^{119}\text{SnC}) = 7.6$  Hz], 73.1 (Cp), 12.5 [ $\text{CH}_3$ ,  $^2J(^{119}\text{SnCC}) = 22.3$  Hz], 4.9 [ $\text{CH}_2$ ,  $^1J(^{119}\text{SnCC}) = 209.8$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (33.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -14.7$  (SnEt),  $-53.0$  (SnPh). –  $\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{Sn}_2\text{W}$  (870.0): ber. C 46.94, H 4.63; gef. C 47.71, H 5.04.

**12a:** Ansatz (Variante 1): 0.45 mmol **1a** in 6 ml THF; 230 mg (0.60 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  in 12 ml Toluol. Ausb. 287 mg (69%), orangegelbe Kristalle; Schmp.  $102^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.28\text{--}6.96$  (m, 30H, Ph), 4.69 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 7.8$  Hz]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.1$  [ $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 270.2$  Hz], 137.3 [ $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.5$  Hz], 128.0 [ $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 35.6$  Hz], 127.3 ( $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ), 78.9 (Cp). –  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (149.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 81.1$ . –  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{MoSn}_2$  (926.2): ber. C 59.65, H 4.35; gef. C 59.79, H 4.31.

**12b:** Ansatz (Variante 1): 0.53 mmol **1b** in 7 ml THF; 255 mg (0.66 mmol)  $\text{Ph}_3\text{SnCl}$  in 15 ml Toluol. Ausb. 408 mg (76%), gelbe Kristalle; Schmp.  $241^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.22\text{--}7.05$  (m, 30H, Ph), 4.67 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.5$  Hz]. –  $^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.5$  [ $\text{C}_{\text{ipso-Ph}}$ ,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 284.1$  Hz], 137.4 [ $\text{C}_{\text{ortho-Ph}}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.2$  Hz], 128.0 [ $\text{C}_{\text{meta-Ph}}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 35.9$  Hz], 127.3 [ $\text{C}_{\text{para-Ph}}$ ,  $^4J(^{119}\text{SnC}) = 8.6$  Hz], 75.4 (Cp). –  $^{119}\text{Sn-NMR}$  (149.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -60.6$ . –  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{Sn}_2\text{W}$  (926.2): ber. C 54.48, H 3.98; gef. C 54.75, H 4.10.

**13a:** Ansatz (Variante 2): 0.68 mmol **2a** in 14 ml DME; 0.11 ml (0.68 mmol)  $\text{Et}_3\text{SnCl}$  in 7 ml Toluol. Ausb. 270 mg (67%), orangegelbe Kristalle; Schmp.  $41^{\circ}\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,

[D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 3.97$  [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 6.6$  Hz], 1.34 [t, 9H, CH<sub>3</sub>,  $^3J(\text{HCCH}) = 8.0$  Hz,  $^3J(^{119}\text{SnCCH}) = 58.1$  Hz], 0.91 [q, 6H, CCH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnCH}) = 40.1$  Hz], 0.29 [s, 9H, SnCH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnCH}) = 36.6$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 75.4$  (Cp), 12.8 [CCH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnCC}) = 21.5$  Hz], 6.1 [CH<sub>2</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 190.1$  Hz], –2.8 [SnCH<sub>3</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 175.5$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 129.1$  (SnEt), 115.1 (SnMe). – C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>MoSn<sub>2</sub> (595.8): ber. C 38.30, H 5.75; gef. C 38.13, H 5.58.

**13b:** Ansatz (Variante 2): 0.61 mmol **2b** in 14 ml DME; 0.10 ml (0.61 mmol) Et<sub>3</sub>SnCl in 7 ml Toluol. Ausb. 296 mg (71%), orangegelbe Nadeln; Schmp. 46°C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 3.89$  [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 6.2$  Hz], 1.34 [t, 9H, CH<sub>3</sub>,  $^3J(\text{HCCH}) = 8.0$  Hz,  $^3J(^{119}\text{SnCCH}) = 57.1$  Hz], 0.91 [q, 6H, CCH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnCH}) = 40.3$  Hz], 0.31 [s, 9H, SnCH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnCH}) = 36.1$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = 71.7$  (Cp,  $^2J(\text{SnWC}) = 32.6$  Hz), 12.9 [CCH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnCC}) = 20.8$  Hz], 5.0 [CH<sub>2</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 200.4$  Hz], –4.0 [SnCH<sub>3</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 185.9$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.2 MHz, [D<sub>6</sub>]Benzol):  $\delta = -7.6$  (SnEt), –35.8 (SnMe). – C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>Sn<sub>2</sub>W (683.8): ber. C 33.38, H 5.01; gef. C 32.91, H 4.79.

**14a:** Ansatz (Variante 1): 0.71 mmol **1a** in 8 ml THF; 196 mg (0.89 mmol) Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub><sup>[28]</sup> in 16 ml Toluol. Ausb. 442 mg (82%) zitronengelbe Nadeln; Schmp. 159°C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.36$ –7.23 (m, 15H, Ph), 4.73 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 7.8$  Hz], 0.49 [s, 6H, CH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnMoCH}) = 32.5$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 146.3$  (C<sub>ipso</sub>-Ph), 136.9 [C<sub>ortho</sub>-Ph,  $^2J(\text{SnCC}) = 32.5$  Hz], 128.2 [C<sub>meta</sub>-Ph,  $^3J(\text{SnCCC}) = 37.0$  Hz], 127.8 (C<sub>para</sub>-Ph), 79.6 (Cp), 5.9 [CH<sub>3</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 178.4$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 480.3$  (SnMe<sub>2</sub>Cl), 85.5 (SnPh<sub>3</sub>). – C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>ClMoSn<sub>2</sub> (760.4): ber. C 47.39, H 4.11; gef. C 47.68, H 4.23.

**14b:** Ansatz (Variante 1): 0.60 mmol **1b** in 7 ml THF; 166 mg (0.76 mmol) Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub><sup>[28]</sup> in 14 ml Toluol. Ausb. 428 mg (84%) hellgelbe Nadeln; Schmp. 208°C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.35$ –7.23 (m, 15H, Ph), 4.71 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.8$  Hz], 0.48 [s, 6H, CH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnWCH}) = 34.2$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 145.7$  (C<sub>ipso</sub>-Ph), 136.9 [C<sub>ortho</sub>-Ph,  $^2J(\text{SnCC}) = 32.1$  Hz], 128.2 [C<sub>meta</sub>-Ph,  $^3J(\text{SnCCC}) = 37.0$  Hz], 127.8 (C<sub>para</sub>-Ph), 76.12 (Cp), 4.5 (CH<sub>3</sub>). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 309.2$  (SnMe<sub>2</sub>Cl), –39.5 (SnPh<sub>3</sub>). – C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>ClSn<sub>2</sub>W (848.3): ber. C 42.48, H 3.68; gef. C 42.76, H 3.78.

**15a:** Ansatz (Variante 1): 0.82 mmol **1a** in 9 ml THF; 258 mg (1.04 mmol) Et<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub><sup>[29]</sup> in 18 ml Toluol. Ausb. 471 mg (73%), orangegelbe Kristalle; Schmp. 149°C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.36$ –7.25 (m, 15H, Ph), 4.74 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 7.4$  Hz], 1.29 [t, 6H, CH<sub>3</sub>,  $^3J(\text{HCCH}) = 7.8$  Hz,  $^3J(^{119}\text{SnCCH}) = 71.9$  Hz], 1.10–0.94 (m, 4H, CCH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 146.8$  [C<sub>ipso</sub>-Ph,  $^1J(\text{SnC}) = 283.8$  Hz], 136.9 [C<sub>ortho</sub>-Ph,  $^2J(\text{SnCC}) = 32.4$  Hz], 128.1 [C<sub>meta</sub>-Ph,  $^3J(\text{SnCCC}) = 36.9$  Hz], 127.7 (C<sub>para</sub>-Ph), 79.1 (Cp), 16.7 [CH<sub>2</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 189.3$  Hz], 11.5 [CH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnCC}) = 28.1$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 479.3$  (SnEt<sub>2</sub>Cl), 85.2 (SnPh<sub>3</sub>). – C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>ClMoSn<sub>2</sub> (788.5): ber. C 48.75, H 4.47; gef. C 48.34, H 4.47.

**15b:** Ansatz (Variante 1): 0.67 mmol **1b** in 8 ml THF; 211 mg (0.85 mmol) Et<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub><sup>[29]</sup> in 16 ml Toluol. Ausb. 459 mg (78%), orangegelbe Nadeln; Schmp. 215°C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.34$ –7.23 (m, 15H, Ph), 4.72 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.4$  Hz], 1.28 [t, 6H, CH<sub>3</sub>,  $^3J(\text{HCCH}) = 7.8$  Hz,  $^3J(^{119}\text{SnCCH}) = 71.3$  Hz], 1.07–0.94 (m, 4H). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 146.2$  [C<sub>ipso</sub>-Ph,  $^1J(\text{SnC}) = 297.9$  Hz], 136.9 [C<sub>ortho</sub>-Ph,  $^2J(\text{SnCC}) = 32.1$  Hz], 128.1 [C<sub>meta</sub>-Ph,  $^3J(\text{SnCCC}) =$

36.9 Hz], 127.7 [C<sub>para</sub>-Ph,  $^4J(\text{SnCCCC}) = 8.8$  Hz], 75.6 (Cp), 15.3 [CH<sub>2</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 207.2$  Hz], 11.5 [CH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnCC}) = 27.7$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.2 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 314.5$  (SnEt<sub>2</sub>Cl), –42.63 (SnPh<sub>3</sub>). – C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>ClSn<sub>2</sub>W (876.4): ber. C 43.86, H 4.03; gef. C 43.54, H 3.86.

**16a:** Ansatz (Variante 1): 0.72 mmol **1a** in 8 ml THF; 310 mg (0.90 mmol) Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> in 16 ml Toluol. Ausb. 533 mg (77%), orangegelbe Kristalle; Schmp. 94°C (Zers.). **16a** kristallisiert mit einem Äquivalent Toluol, das auch nach mehreren Stunden im Hochvakuum nicht entfernt werden kann. –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.30$ –7.05 (m, 30H, Ph), 4.85 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 8.9$  Hz,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 7.2$  Hz], 2.33 (s, 3H, Me). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 150.1$  (C<sub>ipso</sub>-SnPh<sub>2</sub>Cl), 146.7 [C<sub>ipso</sub>-SnPh<sub>3</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 293.0$  Hz], 137.9 (C<sub>ipso</sub>-Toluol), 137.1 [C<sub>ortho</sub>-SnPh<sub>3</sub>,  $^2J(\text{SnCC}) = 32.1$  Hz], 135.6 [C<sub>ortho</sub>-SnPh<sub>2</sub>Cl,  $^2J(\text{SnCC}) = 41.2$  Hz], 129.0–125.3 (C<sub>meta,para</sub>-Ph), 80.1 (Cp), 21.5 (Toluol-CH<sub>3</sub>). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 298.8$  (SnPh<sub>2</sub>Cl), 73.5 (SnPh<sub>3</sub>). – C<sub>40</sub>H<sub>35</sub>ClMoSn<sub>2</sub> · C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (976.7): ber. C 57.80, H 4.44; gef. C 57.44, H 4.20.

**16b:** Ansatz (Variante 1): 0.64 mmol **1b** in 7 ml THF; 278 mg (0.81 mmol) Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> in 14 ml Toluol. Ausb. 511 mg (75%), orangegelbe Kristalle; Schmp. 106°C (Zers.). **16b** kristallisiert mit einem Äquivalent Toluol, das auch nach mehreren Stunden im Hochvakuum nicht entfernt werden kann. –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.27$ –7.04 (m, 30H, Ph), 4.83 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 8.9$  Hz,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.1$  Hz], 2.33 (s, 2.2H, CH<sub>3</sub>). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 148.6$  (C<sub>ipso</sub>-SnPh<sub>2</sub>Cl), 146.3 [C<sub>ipso</sub>-SnPh<sub>3</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 305.2$  Hz], 137.1 [C<sub>ortho</sub>-SnPh<sub>3</sub>,  $^2J(\text{SnCC}) = 32.6$  Hz], 135.6 [C<sub>ortho</sub>-SnPh<sub>2</sub>Cl,  $^2J(\text{SnCC}) = 40.8$  Hz], 129.0–125.3 (C<sub>meta,para</sub>-Ph), 76.6 (Cp), 21.6 (Toluol-CH<sub>3</sub>). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 123.3$  (SnPh<sub>2</sub>Cl), –59.5 (SnPh<sub>3</sub>). – C<sub>40</sub>H<sub>35</sub>ClSn<sub>2</sub>W · C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (1064.6): ber. C 53.05, H 4.07; gef. C 52.23, H 3.87.

**17:** Ansatz (Variante 1): 0.61 mmol **1b** in 7 ml THF; 264 mg (0.8 mmol) tBu<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub><sup>[30]</sup> in 14 ml Toluol. Ausb. 354 mg (58%), orangegelbe Kristalle; Schmp. 150°C (Zers.). **17** kristallisiert mit 0.75 Äquivalenten Toluol, das auch nach mehreren Stunden im Hochvakuum nicht entfernt werden kann. –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.43$ –7.13 (m, 18.7H, Ph), 4.84 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.6$  Hz], 2.33 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 1.17 [s, 18H, CCH<sub>3</sub>,  $^3J(^{119}\text{SnWCH}) = 64.3$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 147.4$  (C<sub>ipso</sub>-SnPh<sub>3</sub>), 137.8 [C<sub>ortho</sub>-SnPh<sub>3</sub>,  $^2J(\text{SnCC}) = 30.3$  Hz], 137.3 (C<sub>ipso</sub>-Toluol), 129.0, 128.2 (C<sub>ortho,meta</sub>-Toluol), 127.7 [C<sub>meta</sub>-SnPh<sub>3</sub>,  $^3J(\text{SnCCC}) = 35.0$  Hz], 127.3 (C<sub>para</sub>-SnPh<sub>3</sub>), 125.3 (C<sub>para</sub>-Toluol), 75.0 (Cp), 40.8 (CCH<sub>3</sub>), 32.5 (CCH<sub>3</sub>), 21.4 (Toluol-CH<sub>3</sub>). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 238.6$  (Sn<sub>2</sub>Bu<sub>2</sub>Cl), –76.6 (SnPh<sub>3</sub>). – C<sub>36</sub>H<sub>40</sub>ClSn<sub>2</sub>W · 0.75 C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (1001.6): ber. C 49.47, H 4.93; gef. C 49.09, H 5.06.

**18:** Ansatz (Variante 1): 0.76 mmol **1b** in 9 ml THF; 282 mg (1.14 mmol) Et<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub><sup>[29]</sup> in 18 ml Toluol. Ausb. 196 mg (31%), orangegelbe Nadeln; Schmp. 202°C (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.56$ –7.23 (m, 10H, Ph), 4.79 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 9.3$  Hz,  $^3J(\text{SnWCH}) = 6.6$  Hz], 1.41–1.26 (m, 10H, Et). –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 148.3$  (C<sub>ipso</sub>-Ph), 134.9 [C<sub>ortho</sub>-Ph,  $^2J(\text{SnCC}) = 42.1$  Hz], 128.6 (C<sub>para</sub>), 128.5 [C<sub>meta</sub>-Ph,  $^3J(\text{SnCCC}) = 43.2$  Hz], 76.3 (Cp), 15.9 [CH<sub>2</sub>,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 240.3$  Hz], 11.5 [CH<sub>3</sub>,  $^2J(^{119}\text{SnCC}) = 28.3$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 279.3$  (SnEt<sub>2</sub>Cl), 122.7 (SnPh<sub>2</sub>Cl). – C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>W (834.70): ber. C 37.41, H 3.62; gef. C 37.30, H 3.55.

*Umsetzung von Cp<sub>2</sub>M(SnPh<sub>3</sub>)SnMe<sub>3</sub> mit Me<sub>3</sub>SnCl oder Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>:* Eine Lösung von 190 mg (0.26 mmol) **10a** bzw. 232 mg (0.28 mmol) **10b** in 6 ml THF wird mit 51 mg (0.26 mmol) bzw. 55 mg (0.28 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl versetzt und 15 h bei Raumtemp.

gerührt. Im Verlauf der Umsetzung scheidet sich aus der klaren, gelben Reaktionslösung wenig flockiger Niederschlag ab, der abfiltriert wird. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. wird ein gelber Feststoff erhalten, der sich laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aus einem Gemisch von **10** und **14** im Verhältnis 4:1 zusammensetzt.

Die analoge Umsetzung einer Lösung von 178 mg (0.24 mmol) **10a** bzw. 180 mg (0.22 mmol) **10b** in 6 ml THF mit 41 mg (0.12 mmol) bzw. 38 mg (0.11 mmol)  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  ergibt ein gelbgrünes Öl, dessen  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung das Vorliegen eines Gemischs von **10** und **14** im Verhältnis 2:3 anzeigt.

**Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{PbPh}_3$  (**19**):** Eine Lösung von 0.48 mmol **1a** bzw. 0.47 mmol **1b** in 5 ml THF wird unter kräftigem Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  zu einer Suspension von 284 mg (0.60 mmol) bzw. 280 mg (0.59 mmol)  $\text{Ph}_3\text{PbCl}$  in 10 ml Toluol getropft, wobei unter Farbumschlag nach orange und Abscheidung eines orangefarbenen Niederschlags eine spontane Reaktion eintritt. Das Reaktionsgemisch wird nach 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  auf Raumtemp. erwärmt und weitere 60 min gerührt. Die nun klare, intensiv rote Lösung wird im Vak. eingedampft und das Rohprodukt in 40 ml Toluol aufgenommen. Nach Abtrennen unlöslicher Bestandteile über Celite wird das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und durch Zugabe von 60 ml Petrolether ein roter Feststoff gefällt. Dieser wird abgetrennt, dreimal mit je 20 ml Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether bei  $-25^\circ\text{C}$ .

**19a:** Ausb. 380 mg (78%), ziegelrote Kristalle; Schmp.  $138^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.26\text{--}7.06$  (m, 30H, Ph), 4.79 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 7.4$  Hz,  $^3J(\text{PbMoH}) = 16.1$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 158.5$  [ $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ,  $^1J(\text{PbC}) = 108.6$  Hz], 147.5 [ $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 276.2$  Hz], 138.0 [ $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ,  $^2J(\text{PbCC}) = 49.2$  Hz], 137.3 [ $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.5$  Hz], 128.7 [ $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$ ,  $^3J(\text{PbCCC}) = 35.3$  Hz], 128.1 [ $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 36.9$  Hz], 127.5, 126.8 ( $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$ ), 79.9 (Cp). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 63.6$ . –  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{MoPbSn}$  (1014.7): ber. C 54.45, H 3.97; gef. C 53.50, H 3.85.

**19b:** Ausb. 420 mg (81%), orangerote Kristalle; Schmp.  $137^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.25\text{--}7.03$  (m, 30H, Ph), 4.77 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.2$  Hz,  $^3J(\text{PbWH}) = 15.1$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 155.4$  [ $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ,  $^1J(\text{PbC}) = 69.1$  Hz], 146.4 [ $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 289.2$  Hz], 137.4 [ $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ,  $^2J(\text{PbCC}) = 49.9$  Hz], 136.7 [ $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.5$  Hz], 127.9, 127.3 ( $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$ ), 126.8, 126.1 ( $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$ ), 75.8 (Cp). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -85.6$ . –  $\text{C}_{46}\text{H}_{40}\text{PbSnW}$  (1102.6): ber. C 50.11, H 3.66; gef. C 49.38, H 3.67.

**Umsetzung von **1** mit  $\text{Me}_3\text{PbCl}$ ; Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{PbMe}_2\text{Cl}$  (**21**):** Eine Suspension von 217 mg (0.76 mmol) bzw. 223 mg (0.78 mmol)  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  in 14 ml Toluol wird bei  $-78^\circ\text{C}$  tropfenweise mit einer frisch hergestellten Lösung von 0.60 mmol **1a** bzw. 0.62 mmol **1b** in 7 ml THF versetzt. Dabei nimmt die Reaktionsmischung eine orangerote Farbe an. Die Lösung wird nach 15 min bei  $-78^\circ\text{C}$  noch 60 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend im Vak. eingedampft. Die  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung des Rückstandes zeigt, daß ein ungefähres 1:1-Gemisch von **20** und **21** vorliegt. Das Rohprodukt wird in 20 ml Toluol digeriert und die Suspension auf Kieselgel/Toluol aufgetragen. Mit THF als Laufmittel wird eine orangegelbe Fraktion eluiert, die nach Einengen zur Trockne einen ockerfarbenen Feststoff liefert. Dieser wird in 60 ml Toluol aufgenommen, filtriert und im Vak. eingedampft. Lösen in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Zusatz von 30 ml Petrolether liefert einen orangefarbenen Feststoff, der abgetrennt, dreimal mit je 10 ml Petrolether gewaschen und getrocknet wird. Umkristallisation aus 6 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:1) bei  $-25^\circ\text{C}$ .

**21a:** Ausb. 120 mg (24%), orangerote Nadeln; Schmp.  $164^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (200.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.40\text{--}7.21$  (m, 15H, Ph), 4.87 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 7.0$  Hz,  $^3J(\text{PbMoCH}) = 16.6$  Hz], 1.07 [s, 6H,  $^2J(\text{PbCH}) = 7.2$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144.9$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ), 136.6 [ $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 32.9$  Hz], 128.4 [ $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 38.4$  Hz], 128.1 [ $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$ ,  $^4J(\text{SnCCC}) = 8.6$  Hz], 81.3 (Cp), 25.3 ( $\text{CH}_3$ ). –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (33.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 63.6$ . –  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClMoPbSn}$  (848.9): ber. C 42.43, H 3.68; gef. C 42.18, H 3.53.

**21b:** Ausb. 137 mg (23%), orangerote Kristalle; Schmp.  $178^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.32\text{--}7.23$  (m, 15H, Ph), 4.87 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 6.9$  Hz,  $^3J(\text{PbWCH}) = 15.6$  Hz], 1.10 [s, 6H,  $^2J(\text{PbCH}) = 10.6$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 144.7$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ), 136.6 [ $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 32.6$  Hz], 128.4 [ $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 38.2$  Hz], 128.0 [ $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$ ,  $^4J(\text{SnCCC}) = 10.0$  Hz], 77.9 (Cp), 22.0 [ $\text{CH}_3$ ,  $^1J(\text{PbC}) = 108.7$  Hz]. –  $^{119}\text{Sn}$ -NMR (149.2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -66.5$ . –  $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClPbSnW}$  (936.8): ber. C 38.46, H 3.34; gef. C 38.10, H 3.24.

**Darstellung von  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{PbMe}_3$  (**20**):** Zu einer Suspension von 0.48 mmol **1a** bzw. 0.44 mmol **1b** in 10 ml DME werden bei  $-30^\circ\text{C}$  tropfenweise 138 mg (0.48 mmol) bzw. 127 mg (0.44 mmol)  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  in 5 ml DME zugegeben. Im Verlauf der Umsetzung färbt sich die anfangs rote Reaktionsmischung allmählich orange und klart auf. Die Lösung wird 15 min bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend im Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird in 10 ml Toluol aufgenommen und bei  $-10^\circ\text{C}$  silanisierendem Kieselgel chromatographiert. Die erste, mit Toluol eluierte Fraktion liefert nach Entfernen des Lösungsmittels **20** als orangefarbenen Feststoff. Mit THF wird eine weitere Fraktion eluiert, die geringe Mengen an **21** enthält. Umkristallisation von **20** aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:2) bei  $-25^\circ\text{C}$ .

**20a:** Ausb. 227 mg (57%) orange Nadeln; Schmp.  $161^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.39\text{--}7.22$  (m, 15H, Ph), 4.56 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnMoCH}) = 7.5$  Hz,  $^3J(\text{PbMoCH}) = 14.0$  Hz], 0.51 [s, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J(\text{PbCH}) = 20.2$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.9$  [ $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ,  $^1J(^{119}\text{SnC}) = 263.3$  Hz], 137.3 [ $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.1$  Hz], 127.8 [ $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 35.1$  Hz], 127.3 [ $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$ ,  $^4J(\text{SnCCCC}) = 9.7$  Hz], 78.4 (Cp),  $-0.8$  [ $\text{CH}_3$ ,  $^1J(\text{PbC}) = 80.3$  Hz]. –  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{MoPbSn}$  (828.5): ber. C 44.94, H 4.14; gef. C 44.80, H 4.18.

**20b:** Ausb. 204 mg (53%) orange Nadeln; Schmp.  $109^\circ\text{C}$  (Zers.). –  $^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.37\text{--}7.21$  (m, 15H, Ph), 4.54 [s, 10H, Cp,  $^3J(\text{SnWCH}) = 7.2$  Hz,  $^3J(\text{PbWCH}) = 13.1$  Hz],  $-0.51$  [s, 9H,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J(\text{PbWCH}) = 21.3$  Hz]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 147.3$  ( $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$ ), 137.3 [ $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$ ,  $^2J(\text{SnCC}) = 31.2$  Hz], 127.8 [ $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$ ,  $^3J(\text{SnCCC}) = 35.2$  Hz], 127.3 [ $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$ ,  $^4J(\text{SnCCCC}) = 8.6$  Hz], 74.8 (Cp),  $-3.7$  [ $\text{CH}_3$ ,  $^1J(\text{PbC}) = 54.9$  Hz]. –  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{PbSnW}$  (916.4): ber. C 40.63, H 3.74; gef. C 40.22, H 3.60.

**Umsetzung von  $\text{Cp}_2\text{M}(\text{SnPh}_3)\text{PbMe}_3$  mit  $\text{Me}_3\text{PbCl}$ :** Eine Lösung von 224 mg (0.27 mmol) **20a** bzw. 238 mg (0.26 mmol) **20b** in 10 ml THF wird mit 78 mg (0.27 mmol) bzw. 75 mg (0.26 mmol)  $\text{Me}_3\text{PbCl}$  umgesetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die orangefarbene Lösung eintrübt. Das Reaktionsgemisch wird im Vak. eingedampft und der Rückstand in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Unlösliche Bestandteile werden über Celite abfiltriert. Das Filtrat wird auf ca. 10 ml eingeeengt und mit 40 ml Petrolether versetzt, worauf ein orangefarbener Feststoff ausfällt, der mehrmals mit je 10 ml Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet wird. Das Produkt ist laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum fast reines **20**, das in fast quantitativer Ausbeute anfällt.

**Röntgenstrukturanalysen:** **6b:** rotorange Kristalle ( $0.2 \times 0.3 \times 0.5$  mm) aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1:2) bei  $-25^\circ\text{C}$ . **17:** orangegelbe

Kristalle ( $0.4 \times 0.1 \times 0.1$  mm) aus Toluol/Petrolether (4:3) bei  $-25^\circ\text{C}$ . **21b**: orangefarbene Kristalle ( $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm) aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (2:1) bei Raumtemp.

**Zellparameter**: **6b**: tetragonal,  $a = 1918.8(3)$ ,  $c = 3139.6(4)$  pm,  $V = 11560 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $I4_1/a$  ( $Z = 16$ ),  $d_{\text{ber}} = 1.77$  g/cm<sup>3</sup>. **17**: monoklin,  $a = 1530.7(10)$ ,  $b = 1446.8(5)$ ,  $c = 1736.1(11)$  pm,  $\beta = 107.88(3)^\circ$ ,  $V = 3659 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ),  $d_{\text{ber}} = 1.74$  g/cm<sup>3</sup>. **21b**: monoklin,  $a = 942.2(3)$ ,  $b = 2327.7(4)$ ,  $c = 1336.9(5)$  pm,  $\beta = 103.65(2)^\circ$ ,  $V = 2849 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>, Raumgruppe  $P2_1/n$  ( $Z = 4$ ),  $d_{\text{ber}} = 2.18$  g/cm<sup>3</sup>.

**Datensammlung**: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von je 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich  $12^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$  (**6b**),  $3^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$  (**17**) bzw.  $46^\circ$  (**21b**) erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer bei Raumtemperatur mit Mo- $K_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 71.069$  pm, Graphit-Monochromator) nach der  $\omega/2\theta$ -Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations- und einer empirischen Absorptions-Korrektur (**6b**:  $\mu = 48.7$  cm<sup>-1</sup>, min. Transmission 93.5%; **17**:  $\mu = 45.9$  cm<sup>-1</sup>, min. Transmission 96.4%; **21b**:  $\mu = 109.0$  cm<sup>-1</sup>, min. Transmission 50.7%) wurden 2243 (**6b**), 4483 (**17**) bzw. 3948 (**21b**) unabhängige Strukturfaktoren erhalten.

**Lösung der Struktur**: Direkte Methoden (SHELXS-86). Die Lage der Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und isotrop verfeinert. Die an Blei-Atom koordinierten Chlor- und Kohlenstoff-Atome in **21b** sind fehlgeordnet. Je zwei durch Differenz-Fourier-Analysen lokalisierte Atomlagen wurden isotrop verfeinert. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Enraf-Nonius SDP). **6b**:  $R = 0.042$ ,  $R_w = 0.109$  für 1966 Reflexe mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$ ; **17**:  $R = 0.029$ ,  $R_w = 0.074$  für 3769 Reflexe mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$ ;  $w = 1$ . **21b**:  $R = 0.032$ ,  $R_w = 0.075$  für 3406 Reflexe mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$ ;  $w = 1$ . In Tab. 1–3 sind die Atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoffatome wiedergegeben<sup>[31]</sup>.

[1] 9. Mitteilung: S. Seebald, B. Mayer, U. Schubert, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5285.

[2] U. Schubert, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 435; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 419.

[3] U. Schubert in N. Auner, J. Weis (Hrsg.), *Organosilicon Chemistry – From Molecules to Materials*, VCH, Weinheim **1993**, S. 205.

[4] U. Schubert, M. Knorr, C. Straßer, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 75.

[5] T. Kobayashi, T. Hayashi, H. Yamashita, M. Tanaka, *Chem. Lett.* **1988**, 1411. H. Yamashita, M. Tanaka, M. Goto, *Organometallics* **1992**, 11, 3227. U. Schubert, Ch. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 383, 165. F. Ozawa, M. Sugawara, T. Hayashi, *Organometallics* **1994**, 13, 3237. H. K. Sharma, K. H. Pannel,

*Chem. Rev.* **1995**, 95, 1351. M. Suginome, H. Oike, Y. Ito, *Organometallics* **1994**, 13, 4148.

[6] M. L. H. Green, *Pure Appl. Chem.* **1978**, 27, M. L. H. Green, P. J. Knowles, *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 1508. N. J. Cooper, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1557.

[7] A. N. Protsky, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, V. K. Belsky, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 115, 121.

[8] T. S. Koloski, D. C. Pestana, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1994**, 13, 489. D. C. Pestana, T. S. Koloski, D. H. Berry, *Organometallics* **1994**, 13, 4173. L. K. Figge, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **1996**, 15, 209.

[9] S. Seebald, B. Mayer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 225.

[10] U. Schubert, J. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 434, 169. J. Schubert, S. Mock, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 657.

[11] U. Schubert, U. Kirchgäßner, J. Grönen, H. Piana, *Polyhedron* **1989**, 8, 1589. U. Kirchgäßner, H. Piana, U. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2228.

[12] U. Kirchgäßner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1481.

[13] J. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1838. M. Ephritikhine, B. R. Francis, M. L. H. Green, R. E. Mackenzie, M. J. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1131. P. Diversi, G. Ingrosso, W. Porzio, M. Zocchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 967. G. E. Herbereich, K. Linn, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 425, C4.

[14] Zum Beispiel: W. Malisch, M. Kuhn, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 979.

[15] E. Kunz, M. Knorr, J. Willnecker, U. Schubert, *New J. Chem.* **1988**, 12, 467.

[16] R. Bohra, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *Polyhedron* **1989**, 8, 1884.

[17] I. Omae, *J. Organomet. Chem. Libr.*, Vol. 21 (1989).

[18] M. Knorr, H. Piana, S. Gilbert, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 388, 327.

[19] H. G. Kuivila, J. L. Considine, R. H. Sarma, R. J. Mynott, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 111, 178.

[20] V. S. Petrosyan, A. B. Permin, O. A. Reutov, *J. Magn. Res.* **1980**, 40, 511. T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, 189.

[21] D. H. Harris, M. F. Lappert, J. S. Poland, W. McFarlane, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 311.

[22] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1729.

[23] B. R. Francis, M. L. H. Green, T. Luong-thi, G. A. Moser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1339.

[24] J. A. Zubieta, J. J. Zuckerman, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, 251; P. C. Chieh, J. Trotter, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 911.

[25] V. K. Belsky, A. N. Protsky, B. M. Bulychev, G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 280, 45.

[26] M. M. Kubicki, R. Kergoat, J. E. Guerschais, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1791.

[27] K. C. Brinkman, A. J. Blakeney, W. Krone-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1984**, 3, 1325.

[28] D. Grant, J. R. van Wazer, *J. Organomet. Chem.* **1965**, 4, 229; H. G. Kuivila, R. Sommer, D. C. Green, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1119.

[29] L. Riccoboni, *Gazz. Chim. Ital.* **1941**, 71, 696; U. Belluco, G. Tagliavini, *Ann. Chim.* **1958**, 48, 940.

[30] S. A. Kandil, A. L. Allred, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2987.

[31] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Germany), unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404906 bis 404908 angefordert werden. [96049]