

Reaktionen an komplexgebundenen Carbenanalogen, II¹⁾**Synthese und Schwingungsspektren von Pentacarbonyl[chlor-(di-*tert*-butylphosphino)stannilen]metall(VI A)-Komplexen**

Wolf-Walther du Mont* und Brigitte Neudert

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

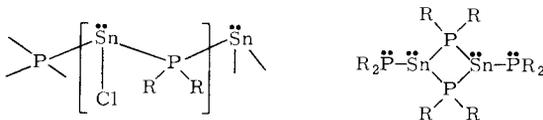
Eingegangen am 5. Oktober 1977

Die SnCl_2 -Metallkomplexe Pentacarbonyl(dichlorotetrahydrofuran-stannio)chrom(0) (**1**), -molybdän(0) (**2**) und -wolfram(0) (**3**) reagieren mit Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin unter Verdrängung von Tetrahydrofuran und Eliminierung von Chlortrimethylsilan, wobei die neuen basenfreien Stannylkomplexe $(\text{CO})_5\text{M}-\text{Sn}(\text{Cl})[\text{P}(\text{tBu})_2]$ (**4–6**: M = Cr, Mo, W) in 75–85% Ausbeute erhalten werden. Die Ligandeneigenschaften von Chlor(di-*tert*-butylphosphino)stannandiyl (-stannilen) werden anhand von IR- und Raman-Daten sowie der physikalischen Eigenschaften von Ligand und Komplexen diskutiert.

Reactions of Complex-bound Carbene Analogues, II¹⁾**Synthesis and Vibrational Spectra of Pentacarbonyl[chloro(di-*tert*-butylphosphino)stannio]metal(VI A) Complexes**

The tin dichloride complexes pentacarbonyl(dichlorotetrahydrofuran-stannio)chromium(0) (**1**), -molybdenum(0) (**2**) and -tungsten(0) (**3**) react with di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphine with elimination of tetrahydrofuran and formation of chlorotrimethylsilane to give the new, base free stannio complexes $(\text{CO})_5\text{M}-\text{Sn}(\text{Cl})[\text{P}(\text{tBu})_2]$ (**4–6**: M = Cr, Mo, W) with 75 to 85% yield. The ligand properties of chloro(di-*tert*-butylphosphino)stannandiyl (-stannylene) are discussed on the basis of infrared and Raman data, and other physical properties.

Organophosphinsubstituierte Zinn(II)-Verbindungen wurden von uns vor kurzem erstmals hergestellt durch Umsetzung von Silylphosphinen oder Metalldialkylphosphiden mit Zinndihalogeniden. Die so erhaltenen gemischten Stannylene $\text{R}_2\text{P}-\text{Sn}-\text{X}$ liegen als Koordinationspolymere vor, das Bis(phosphin)-stannilen $[\text{tBu}_2\text{P}]_2\text{Sn}$ ist dimer^{2,3)}. Die Brückenfunktion der Phosphinogruppen konnte in letzterem Fall ³¹P-NMR- und ¹¹⁹Sn-NMR-spektroskopisch bewiesen, bei den gemischten Stannylenen auf Basis von IR-, Raman- und ^{119m}Sn-Mößbauer-Daten vorgeschlagen werden.



¹⁾ Vorbericht: W.-W. du Mont, J. Organomet. Chem. **131**, C 37 (1977).

²⁾ W.-W. du Mont und H. Schumann, Angew. Chem. **87**, 354 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 368 (1975); W.-W. du Mont und B. Neudert, Z. Anorg. Allg. Chem. **436**, 270 (1977).

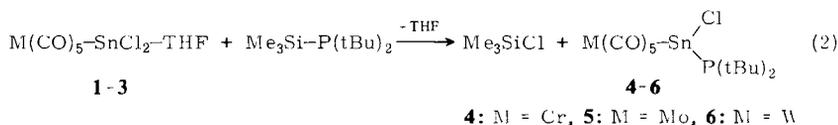
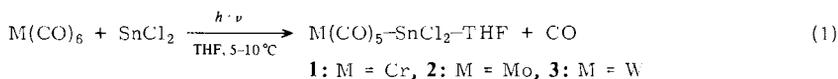
³⁾ W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, Angew. Chem. **89**, 832 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 792 (1977).

Die carbenoide Elektronenlücke am Zinn wird also in jedem Fall durch verbrückende Phosphinogruppen abgesättigt, wobei das Zinn die Koordinationszahl 3 erreicht. Uns interessierte die Frage, ob durch Koordination dieser Stannylene über das nichtbindende Elektronenpaar am Zinn an Übergangsmetalleinheiten, bei denen signifikante Metall-Zinn- π -Bindungsverstärkungen zu erwarten sind, in Analogie zu den bekannten funktionell substituierten Carbenkomplexen⁴⁾ auch monomere phosphinsubstituierte Stannylenkomplexe (Stanniokomplexe) erhältlich sind.

Die bisher bekannten und strukturell gesicherten Stanniokomplexe liegen entweder als basenstabilisierte Ylidkomplexe mit vierbindigem Zinn vor⁵⁾, oder sie sind abgeleitet von Stannylenen, die aufgrund besonderer sterisch oder/und elektronisch wirksamer Substituenten bereits in unpolaren Lösungsmitteln monomer existenzfähig sind⁶⁾.

Darstellung

Aminofunktionelle Zinn(II)-Verbindungen reagieren mit Übergangsmetallcarbonylen unter CO-Substitution⁶⁾ oder unter nucleophilem Angriff am Carbonyl-Kohlenstoff⁷⁾. Da bei phosphinsubstituierten Stannylenen in Analogie zur Komplexchemie der Organostannylphosphine auch mit Koordination über den Phosphor zu rechnen ist, übertrugen wir unsere Synthese der gemischten Stannylene $R_2P-Sn-X$ aus Silylphosphinen und Zinndihalogeniden einfach auf Komplexderivate von $SnCl_2$ ^{1,2)}. Einen entsprechenden Darstellungsweg benutzten *Jutzi* und *Steiner* zur Herstellung von Organylthioermylenen und deren Komplexderivaten⁸⁾. Über die Reaktion der Metall(VI A)-hexacarbonyle mit Germanium- und Zinn(II)-halogeniden wurde bereits von anderen Autoren berichtet⁹⁾; wir führten die Reaktionen mit den Zinn(II)-halogeniden in etwas variiertes Form durch und beobachteten stets die Bildung von gelben, THF-haltigen Stanniokomplexen (Gl. 1)¹⁰⁾. Löst man die $SnCl_2$ -Komplexe **1–3** unter Zugabe einiger Tropfen THF in Toluol und versetzt die klaren gelben Lösungen mit jeweils der äquimolaren Menge an Di-*tert*-butyl-(trimethylsilyl)phosphin, so erhält man sofort orangerote Lösungen, aus denen sich nach etwa 10–30 min die neuen phosphinsubstituierten Stanniokomplexe **4–6** in Form intensiv gelber Pulver in 75–85 proz. Ausbeute abscheiden (Gl. 2).



⁴⁾ A. J. Hartshorn, M. F. Lappert und K. Turner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 929; E. O. Fischer, W. Kleine und F. R. Kreißl, J. Organomet. Chem. **107**, C 23 (1976).

⁵⁾ T. J. Marks, J. Am. Chem. Soc. **93**, 7090 (1971); T. J. Marks und A. R. Newman, J. Am. Chem. Soc. **95**, 769 (1973).

⁶⁾ M. F. Lappert und P. P. Power, Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser. (Washington) **157**, 70 (1976); J. D. Cotton, P. J. Davidson und M. F. Lappert, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 2275.

⁷⁾ W. Petz und A. Jonas, J. Organomet. Chem. **120**, 423 (1976).

⁸⁾ P. Jutzi und W. Steiner, Angew. Chem. **88**, 720 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 684 (1976).

⁹⁾ D. Uhlig, H. Behrens und E. Lindner, Z. Anorg. Allg. Chem. **401**, 233 (1973); P. Jutzi und W. Steiner, Chem. Ber. **109**, 3473 (1976).

¹⁰⁾ W.-W. du Mont und G. Rudolph, unveröffentl. Ergebnisse.

Zum Verlauf der Substitutionsreaktionen nach Gl. (2) haben wir folgende mechanistische Vorstellungen: Erster Schritt sollte die Substitution des an das koordinierte SnCl_2 gebundenen THF durch das Silylphosphin sein, wobei Phosphor-Zinn-Ylidkomplexe gebildet werden. Unsere Untersuchung der Reaktionen von **1–3** mit einigen tertiären Organophosphinen und Aminophosphinen hat gezeigt, daß die Neigung von komplexgebundenem SnCl_2 zur Bildung von Phosphinaddukten größer ist als die von SnCl_2 selber. So ist zum Beispiel ein SnCl_2 -Triphenylphosphinkomplex bisher unbekannt, während **1** und **3** mit Triphenylphosphin glatt unter Verdrängung von THF zu den Ylidkomplexen vom Typ $(\text{CO})_5\text{M}-\text{SnCl}_2-\text{PR}_3$ reagieren¹¹⁾. Auch ESR-Untersuchungen am Nitroxid-Addukt eines Di-*tert*-butylstanniokomplexes wiesen auf die beträchtliche Akzeptorfähigkeit von komplexgebundenem Sn^{II} hin¹²⁾.

Die physikalischen Eigenschaften und spektroskopischen Daten der Stanniokomplexe **4–6** deuten sehr stark darauf hin, daß nicht Metall-Zinn- π -Rückbindungen die $\text{P}^{\text{III}}-\text{Sn}^{\text{II}}$ -Koordination zurückdrängen, sondern daß diese Assoziation durch die vergrößerte Akzeptorfähigkeit des koordinierten Sn^{II} noch verstärkt wird! Die Stanniokomplexe **4–6** sind ähnlich schwerlöslich in Ethern und Kohlenwasserstoffen wie der Ligand Chlor(di-*tert*-butylphosphino)-stannandiyl, ihre Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit ist geringer als die des Liganden. Die schwingungsspektroskopischen Daten der Komplexe **4–6** (Tabelle 1) ermöglichen vernünftige Aussagen über Bau und Bindungssituation der neuen Verbindungen: Im Bereich der CO-Valenzschwingungen monosubstituierter Pentacarbonylmetall(VI A)-Komplexe erscheinen in den Infrarot- wie in den Raman-Spektren von **4–6** vier Banden, von denen die Banden höchster Wellenzahl bei etwa 2075 cm^{-1} vA^(cis) und die sehr starken IR-Banden bei etwa 1940 cm^{-1} vE zuzuordnen sind. Die in den Raman-Spektren sehr starke B_1 -Bande bei $1980-1990\text{ cm}^{-1}$ tritt auch in den IR-Spektren auf, ein Hinweis darauf, daß die tatsächliche Symmetrie der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmente unter dem Einfluß des Stannioliganden von der C_{4v} -Modellvorstellung abweicht. Die Lage der CO-Valenzschwingungsbanden in **4–6** zeigt, daß der Ligand tBu_2PSnCl als Akzeptor vergleichbar ist mit $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sn}$, Phosphiten oder Dihalogengermylenen. tBu_2PSnCl ist ein besserer Akzeptor als Chlor(diethylamino)carben Et_2NCCl oder basenstabilisierte Stannylenganden wie $\text{THF}-\text{Sn}(\text{tBu})_2$, $\text{THF}-\text{SnCl}_2$ oder $\text{R}_3\text{P}-\text{SnCl}_2$ ^{4-6,11)}. Die Metall-Kohlenstoff-Valenzschwingungen findet man im Erwartungsbereich, zum Teil überlagert mit dem Phosphor-Kohlenstoff-Valenzschwingungspaar bei $570/590\text{ cm}^{-1}$. Die Zinn-Chlor-Valenzschwingung erscheint in den Stannio-komplexen **4–6** durchweg bei höheren Wellenzahlen als bei Chlor(di-*tert*-butylphosphino)-stannandiyl. Dieser Effekt trägt dem Ladungsabzug von dem koordinierenden Atom bei Inanspruchnahme des „freien“ Elektronenpaars Rechnung. Schwierigkeiten bereitet lediglich die Zuordnung der Zinn-Phosphor-Valenzschwingungen: Zum einen ist Kopplung mit $\nu(\text{SnCl})$ nicht auszuschließen, zum anderen muß mit Überlagerung durch intensitätsstarke Deformationsschwingungen des Liganden gerechnet werden²⁾. Brauchbare Aussagen über den Valenzzustand von formal zweiwertigen Zinnverbindungen liefern im allgemeinen ^{119m}Sn-Mößbauer-Spektren¹³⁻¹⁵⁾. Entsprechende Daten von strukturell ge-

¹¹⁾ *W. W. du Mont*, 2nd Int. Conf. Organomet. Coord. Chem. Ge, Sn, Pb, Nottingham 1977, Abstr., J. Organomet. Chem., im Druck.

¹²⁾ *A. H. Cohen* und *B. M. Hoffman*, Inorg. Chem. **13**, 1484 (1974).

¹³⁾ *G. W. Grynkewich*, *B. Y. K. Ho*, *T. J. Marks*, *D. L. Tomaja* und *J. J. Zuckerman*, Inorg. Chem. **12**, 2522 (1973).

Tab. 1. Schwingungsspektroskopische Daten von Pentacarbonylmetall(VI A)-Komplexen funktionell substituierter Halogencarbene und -carbenoide
 $[\text{cm}^{-1}]^{\text{a, b}}$

Verbindung	$\nu(\text{CO})$			$\nu(\text{PC}_2)$		$\nu(\text{MC}_5)$			$\nu(\text{SnCl})$
	A ₁	B ₁	E	A ₁	V _{as}	V _s			
(CO) ₅ CrCl(NEt ₂) ⁴⁾	IR	2059	1930						
(CO) ₅ CrGeCl ₂ ⁸⁾	IR	2075	1960	1985					
(CO) ₅ CrSnCl[P(tBu) ₂] 4	IR	2061	1995	1945	610	550 ^{e)}	465	309	
	RE	2063	1986	1950	1925	568 ^{e)}	489	306	
(CO) ₅ MoSnCl[P(tBu) ₂] 5	IR	2079	2001	1947	610 ^{e)}	583 ^{e)}	473	379	310
(CO) ₅ WSnCl[P(tBu) ₂] 6	IR	2075	1991	1940	600 ^{e)}	574 ^{e)}	465	412	315
	RE	2074	1986	1958	1919	595 ^{e)}	467	423	310
(CO) ₅ WSnCl[As(tBu) ₂]	IR	2078	1992	1940	1905				
(CO) ₅ WSn[N(SiMe ₃) ₂] ⁶⁾	RE	2073	1986	1955	1919				
	IR	2073	1969	1958	1931				

^{a)} IR-Spektrometer Perkin Elmer 457, Raman-Spektrometer Cary 82/Kr Laser Spectra Physics 647.1 nm.

^{b)} Vollständige Daten von **4**–**6** im exp. Teil.

^{c)} Überlagert mit $\delta(\text{MCO})$.

sicherten Stannio-komplexderivaten stabiler Stannylene sind allerdings bisher nur von Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]stannylene (I.S. = 2.16 mm/s, Q.S. = 2.31 mm/s) und seinen Metallcarbonylkomplexderivaten (I.S. = 2.05 bis 2.21 mm/s, Q.S. = 4.04 bis 4.57 mm/s) bekannt¹⁵⁾. Da in diesem Fall das freie Stannylene über eine schwache Zinn-Zinn-Bindung dimerisiert, liegt sowohl beim Stannylene als auch bei seinen Komplexderivaten Zinn der Koordinationszahl 3 vor. In unserem Fall assoziiert das „freie“ Stannylene $t\text{Bu}_2\text{PSnCl}$ über verbrückende Phosphinogruppen, die verhältnismäßig große Isomerieverschiebung (I.S. = 2.96 ± 0.06 mm/s, Q.S. = 1.68 ± 0.12 mm/s²⁾) steht im Einklang mit der Koordinationszahl 3 ohne Zinn-Zinn-Bindungen. Die Isomerieverschiebung des Stannio-komplexes **6** (I.S. = 2.16 ± 0.06 mm/s, Q.S. = 2.17 ± 0.12 mm/s, $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ -Quelle) steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Daten der von Lappert und Mitarb. hergestellten Dialkylstannio-komplexe und der basenhaltigen Komplexe vom Typ $\text{L}-t\text{Bu}_2\text{Sn}-\text{Cr}(\text{CO})_5$. Von letzteren Komplexen ist bekannt, daß die Donorfähigkeit des Liganden L einen signifikanten Einfluß auf die Quadrupolaufspaltung hat, so führt etwa der Ersatz von Tetrahydrofuran durch Pyridin zu einer Verringerung des Q.S. um 0.70 mm/s, während die Isomerieverschiebung nahezu konstant bleibt¹³⁾.

Überträgt man diese Befunde auf die in dieser Arbeit zur Diskussion stehenden Penta-carbonyl[chlor(di-tert-butylphosphino)-stannylene]metall(VIA)-Komplexe, so sollte der Übergang vom monomeren „echten“ Stannylene-komplex (Koordinationszahl 3 am Zinn) zum Koordinationspolymeren (das durch intermolekulare Basenstabilisierung entsteht) von einer relativen Verringerung der Quadrupolaufspaltung begleitet sein. Auf Basis des bisher vorliegenden $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -MB-spektroskopischen Materials (rel. kleines Q.S. in **6**) erscheint es daher vernünftig anzunehmen, daß verbrückende Phosphinogruppen die carbenoide Elektronenlücke in **4–6** intermolekular koordinativ absättigen, so daß am Zinn die Koordinationszahl 4 erreicht wird. Die bemerkenswerte Donorfähigkeit von Phosphinen gegenüber freien und komplexgebundenen Stannylene^{3,11)} ist bekannt. Intramolekulare P–Sn-Bindungsverstärkungen spielen offenbar keine wesentliche Rolle und auch die Metall-Zinn- π -Rückbindungen in **4–6** reichen nicht aus, um die Akzeptorfähigkeit des koordinierenden Zinnatoms merklich herabzusetzen.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dipl.-Chem. *W. Erb* für die Aufnahme der Raman-Spektren, Herrn Prof. Dr. *J. J. Zuckerman*, Oklahoma/USA, für das $^{119\text{m}}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektrum und Herrn Prof. Dr. *H. Schumann* für die freundliche Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter sorgfältig von Sauerstoff und Wasser befreitem Argon ausgeführt, die Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Pentacarbonyl[chlor(di-tert-butylphosphino)stannylene]chrom(0) (**4**): Eine Lösung von 2.3 g (5.1 mmol) $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{SnCl}_2-\text{THF}$ (**1**) in 25 ml Toluol und 0.5 ml THF wird bei Raumtemp. unter Rühren mit 1.1 g (5 mmol) Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin versetzt. Die Reaktionslösung nimmt orange Farbe an, nach einigen Minuten beginnt die Abscheidung eines intensiv gelben Pulvers, das nach 3 h von der Lösung abgetrennt, mit Toluol sowie THF gewaschen und schließlich

¹⁴⁾ *P. G. Harrison* und *J. J. Zuckerman*, *Inorg. Chim. Acta* **21**, L 3 (1977) und dort zit. Lit.

¹⁵⁾ *J. D. Cotton*, *P. J. Davidson*, *M. F. Lappert*, *J. D. Donaldson* und *J. Silver*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2286.

bei 0.1 Torr getrocknet wird. Ausb. 2.0 g (81%) **4**, schwerlöslich in Ethern und Kohlenwasserstoffen. **4** zersetzt sich beim Erwärmen ab 140 °C (Verfärbung).

IR (Nujol, CsI): 309 m, 465 m, 550 s, 610 ss (Sch), 650 st, 670 s(Sch), 805 ss, 936 ss, 1021 ss, 1161 s, 1908 m, 1945 st, 1995 s(Sch), 2061 m. — Raman (–70 °C): 62 (10), 82 (8, Sch), 112 (15), 144 (20), 186 (3), 220 (3), 306 (4), 398 (10), 403 (<1), 414 (1), 489 (10), 568 (2), 670 (2), 804 (1), 1925 (7), 1950 (<1), 1986 (10), 2063 (5).

$C_{13}H_{18}ClCrO_5PSn$ (491.4) Ber. C 31.78 H 3.69 Gef. C 32.01 H 3.65

Pentacarbonyl[chlor(di-tert-butylphosphino)stannyl]molybdän(0) (**5**): Entsprechend der Darstellung von **4** werden 2.5 g (5 mmol) frisch hergestelltes $Mo(CO)_5-SnCl_2-THF^{10)}$ mit 1.1 g (5 mmol) Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin zur Reaktion gebracht. Aus der Reaktionslösung kristallisieren 2.0 g (75%) zitronengelbes **5** vom Zers.-P. 140 °C (Verfärbung, ab 185 °C dunkles Öl).

IR (Nujol, CsI): 310 m, 379 st, 397 m, 450 ss, 473 ss, 525 ss, 583 st, 610 st, 810 s, 877 ss, 935 ss, 1025 s, 1168 m, 1914 s(Sch), 1947 sst, 2001 m, 2079 st.

$C_{13}H_{18}ClMoO_5PSn$ (535.3) Ber. C 29.17 H 3.39 Gef. C 29.30 H 3.47

Pentacarbonyl[chlor(di-tert-butylphosphino)stannyl]wolfram(0) (**6**): Entsprechend werden 2.9 g (4.95 mmol) $W(CO)_5-SnCl_2-THF^{10)}$ mit 1.1 g Di-tert-butyl(trimethylsilyl)phosphin zur Reaktion gebracht. Aus der Reaktionslösung kristallisieren 2.8 g (90%) **6**. Gelbe Kristalle vom Schmp. 175–178 °C (Zers.).

IR (Nujol, CsI): 310 m(Sch), 315 st, 358 sst, 412 st, 465 s, 535 s, 574 sst, 600 sst, 808 ss, 898 ss, 937 m, 1003 s, 1022 s, 1058 ss, 1168 m, 1905 m, 1940 st, 1991 s, 2075 m. — Raman: 75 (14), 109 (20), 143 (10), 176 (6), 221 (4), 310 (5), 381 (2), 423 (2), 433 (10), 467 (9), 570 (1), 595 (1), 804 (1), 933 (<1), 1016 (<1), 1170 (<1), 1192 (1), 1919 (4), 1958 (1), 1986 (10), 2074 (5), 2909 (1) br., 2970 (<1) br.

$C_{13}H_{18}ClO_5PSnW$ (623.24) Ber. C 25.05 H 2.91 Cl 5.68 Gef. C 26.04 H 3.00 Cl 5.75

[333/77]