

Kovalente und ionische (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-Verbindungen

Franz X. Kohl und Peter Jutzi*

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld,
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

Eingegangen am 29. Mai 1980

Bei den (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-Verbindungen vom Typ C_5Me_5SnX und ihren unsubstituierten Analoga C_5H_5SnX können kovalente Spezies C_5R_5Sn-X und ionische Strukturen $C_5R_5Sn^+X^-$ unterschieden werden. Letztere besitzen mit dem pentagonal-pyramidalen $C_5R_5Sn^+$ -Cluster ein Kation ungewöhnlicher Struktur. Die $C_5R_5Sn^+$ -Einheit zeigt elektrophile Eigenschaften, weshalb nur mit wenig nucleophilen Anionen X^- ionische Verbindungen gebildet werden; mit stärker nucleophilen Resten X^- entstehen kovalente Verbindungen, die häufig zu Disproportionierungsreaktionen neigen.

Covalent and Ionic (Pentamethylcyclopentadienyl)tin(II) Compounds

Among (pentamethylcyclopentadienyl)tin(II) compounds of the type C_5Me_5SnX and their unsubstituted analogues C_5H_5SnX a separation between covalent species C_5R_5Sn-X and ionic structures $C_5R_5Sn^+X^-$ is possible. With their pentagonal-pyramidal $C_5R_5Sn^+$ cluster ionic compounds contain a very unusual cation. The $C_5R_5Sn^+$ unit shows electrophilic character, so that ionic products can only be obtained with anions of poor nucleophilic reactivity; with more nucleophilic anions covalent species are formed, which often tend to disproportionation reactions.

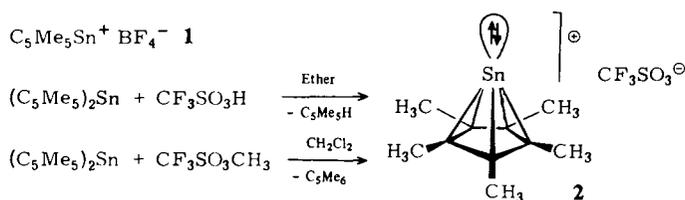
(Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-Verbindungen des Typs C_5Me_5SnX sind – ähnlich den entsprechenden Cyclopentadienylverbindungen – über Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinn („Decamethylstannocen“) zugänglich, über dessen Darstellung wir schon berichtet haben^{1,2)}. Im Einklang mit den vorgestellten Bindungsverhältnissen²⁾ zeigt das Metallocen Lewis-Basen-Charakter, der sich in einer bevorzugten Affinität elektrophiler Agentien gegenüber dem π -System der Ringliganden äußert. Der Angriff eines Elektrophils (im einfachsten Fall „ H^+ “, aber auch „ R^+ “ oder $AlCl_3$) führt dabei unter Abtrennung eines Ringliganden zu Verbindungen der Zusammensetzung C_5R_5SnX , die in Abhängigkeit von der Nucleophilie des Restes X^- kovalenten (C_5R_5Sn-X) oder ionischen ($C_5R_5Sn^+X^-$) Charakter besitzen; mit wenig nucleophilem Rest X^- resultieren ionische Spezies, deren ersten Vertreter wir mit dem $C_5Me_5Sn^+BF_4^-$ bereits vorgestellt haben^{2,3)}.

Wir berichten nunmehr über Synthese und Eigenschaften der – in bezug auf das Anion – neuen Tetrachloroaluminat- und Trifluormethansulfonat-Salze des (h^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-Kations sowie von kovalenten (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-carboxylaten. Daneben stellen wir auf dem Gebiet der einfachen (Cyclopentadienyl)zinn(II)-Verbindungen mit (h^5 -Cyclopentadienyl)zinn-tetrafluoroborat auch ein Salz des $C_5H_5Sn^+$ -Kations vor.

Ionische (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-Verbindungen

In vorangegangenen Arbeiten hatten wir von der Synthese des (h^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-tetrafluoroborates (**1**) berichtet, welches bei der Protonierung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinn mit etherischer Tetrafluorborsäure erhalten wird^{2,3}). Die analoge Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure, einer ebenfalls sehr starken Säure mit wenig nucleophilem Anion, führt zum (h^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-trifluormethansulfonat (**2**).

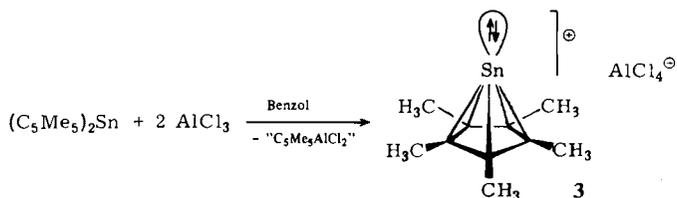
Auch die im Vergleich zur Protonierung deutlich schonendere Alkylierung des Decamethylstannocens mit dem Methyl ester der Trifluormethansulfonsäure (Reaktionsdauer: in Methylenechlorid etwa 60 min, in Ether, Hexan mitunter mehrere Tage) ergibt neben Hexamethylcyclopentadien (C_5Me_6) wiederum **2**.



Aus Toluol kristallisiert **2** in großen, farblosen, in Methylenechlorid, Acetonitril, Nitromethan und Toluol sehr gut löslichen, in Ether und Hexan jedoch nahezu unlöslichen Nadeln, die sich an der Luft rasch violett färben, unter Inertgasatmosphäre in der Kälte (-20°C) dagegen auch nach Wochen keinerlei Zersetzung zeigen.

Die Umsetzung des Decamethylstannocens mit frisch sublimiertem Aluminiumchlorid führt in ebenfalls nur langsamer Reaktion zum Tetrachloroaluminat **3**, das in farblosen bis blaßrosa getönten, perlmuttartig glänzenden Blättchen kristallisiert.

Die Substanz ist selbst in stark polaren Solventien (Methylenechlorid, Nitromethan) nur mäßig löslich, wobei gesättigte Lösungen stets blaßrosa bis hellrot getönt sind. Die Verbindung ist extrem hygroskopisch und färbt sich an der Luft unter Zerfließen allmählich violett; bei kühler Lagerung (-20°C) unter Inertgasatmosphäre wird dagegen auch nach Wochen keinerlei Veränderung beobachtet.



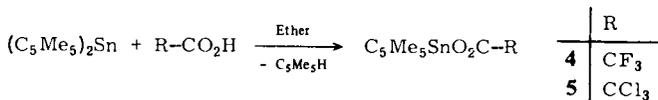
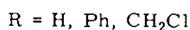
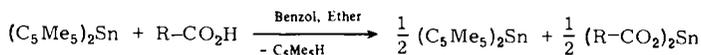
Die Bildung von **3** erfolgt auch bei Einsatz eines Unterschusses an $AlCl_3$, wobei das Metalloccen dementsprechend nur zum Teil umgesetzt wird⁴).

Für den ionischen Charakter der Verbindungen **2** und **3** spricht neben ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihren relativ hohen Schmelzpunkten die Übereinstimmung spektroskopischer Daten mit dem Tetrafluoroborat **1** (s. Tab. 1). Jedoch wird beim Trifluormethansulfonat **2** eine vergleichsweise deutlich bessere Löslichkeit beobachtet; ob-

wohl die Verbindung in (verdünnter) Lösung ionischen Charakter besitzt (Leitfähigkeitsmessung), zeigt sie in der Gasphase kovalente Eigenschaften, wie aus dem Auftreten des Molekülpeaks im Massenspektrum hervorgeht. Insofern könnten auch im festen Zustand kovalente Sn–X-Wechselwirkungen vorliegen, die zu einem Verlust der axialsymmetrischen, engen Metall-Ring-Beziehung im $C_5Me_5Sn^+$ -Clusterkation^{2,3} führen sollten.

Kovalente (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-Verbindungen

Bei den Umsetzungen des Decamethylstannocens mit Carbonsäuren wurde – angesichts der Nucleophilie des Carboxylatrestes – die Bildung kovalenter (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-carboxylate erwartet. Aufgrund der raschen Disproportionierung⁶ in Decamethylstannocen und Zinn(II)-carboxylat werden bei den Umsetzungen mit Ameisensäure, Benzoesäure und Chloressigsäure jedoch nur die reinen Zinn(II)-Salze (-format, -benzoat und -chloracetat) erhalten, die zumeist schon bei Zugabe der Säure aus der Reaktionsmischung ausfallen, während Pentamethylcyclopentadien und unverbrauchtes bzw. zurückgebildetes Decamethylstannocen in Lösung bleiben.



Im Gegensatz dazu führen die Umsetzungen mit Trifluor- und Trichloressigsäure zu den (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-trihalogenacetaten **4** und **5**, die aus Hexan und Petrolether in farblosen bis elfenbeinfarbenen Nadeln und Kuben kristallisieren und an der Luft rasch tintenartig violett anlaufen.

Sie sind gut löslich in unpolaren Kohlenwasserstoffen, neigen dabei aber zur Disproportionierung, so daß stets deutlich zitronengelb gefärbte ($(C_5Me_5)_2Sn$), geringfügig getrübe Lösungen ($(R-CO_2)_2Sn$) erhalten werden. Die CH-Analysen lassen darauf schließen, daß die Substanzen auch nach mehrfachem Umkristallisieren regelmäßig Anteile an Zinn(II)-acetaten enthalten (s. Tab. 2).

Die beobachteten Löslichkeitsverhältnisse sowie das Auftreten der Molekülpeaks in den Massenspektren belegen den kovalenten Charakter der Verbindungen.

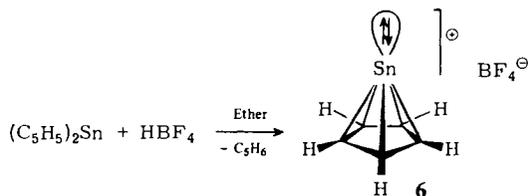
(Cyclopentadienyl)zinn(II)-Verbindungen

Kovalente (Cyclopentadienyl)zinn(II)-Verbindungen des Typs C_5H_5SnX (mit $X = Cl, Br$) wurden erstmals von *Noltes* und Mitarbb. beschrieben⁷ und im Falle von C_5H_5SnCl auch strukturanalytisch aufgeklärt⁸. Zu ihrer Synthese wurden neben Komproportionierungsreaktionen zwischen Stannocen und Zinn(II)-Salzen auch Protonierungsreaktionen am Stannocen vorgeschlagen.

Nach der Synthese ionischer (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-Verbindungen erhob sich naturgemäß (vor allem im Hinblick auf die massenspektrometrischen Befunde an Cyclopenta-

dieryl-4-B-Elementverbindungen^{2,3)} die Frage, ob auch Salze des unsubstituierten $C_5H_5Sn^+$ -Kations präparativ zugänglich sind.

Beim Zusatz etherischer Tetrafluoroborsäure zu einer auf $-15^\circ C$ gekühlten Lösung von Stannocen wird (h^5 -Cyclopentadienyl)zinn-tetrafluorborat (**6**) erhalten.



Die Verbindung verfärbt sich beim Erwärmen sowie bei Luftzutritt allmählich rotbraun; dagegen zeigt sie bei kühler Lagerung ($-20^\circ C$) unter Inertgasatmosphäre auch nach Wochen keinerlei Veränderung. Erwartungsgemäß ist das unsubstituierte Zinnsalz **6** im Unterschied zur permethylierten Verbindung **1** in Methylchlorid nur noch schwer, in Nitromethan und Acetonitril hingegen recht gut löslich; die 1H -NMR-Spektren zeigen ein scharfes Singulett, das mit $\delta = 6.41$ (in CD_3CN) bzw. 6.58 (in CD_3NO_2) bei recht tiefem Feld erscheint; Kopplungen zu den Zinnisotopen ^{117}Sn und ^{119}Sn werden nicht beobachtet. Eine Charakterisierung der Substanz in Lösung ist jedoch nur mit Vorbehalten möglich, da sie sich beim Lösung jeweils teilweise zersetzt.

Die erste ionische Spezies vom Typ $C_5H_5Sn^+ X^-$ könnte bereits von *Harrison* et al. bei der Umsetzung von (Cyclopentadienyl)zinn(II)-chlorid mit Aluminiumtrichlorid synthetisiert worden sein; für die als 1:1-Komplex beschriebene Verbindung wurden jedoch neben der ionischen Struktur vor allem verschiedene Addukt-Strukturen zur Diskussion gestellt⁵⁾.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff bzw. Argon) ausgeführt.

1H -NMR-Spektren: Varian T 60 (60 MHz) und Varian XL 100 (100 MHz); ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WH 90; Massenspektren: Varian MAT CH 7; Differential-Thermoanalysen: DuPont Thermal Analyzer 990; CH-Analysen (Verbrennungsanalysen) und Sn-Analysen (Atomabsorption): Mikrolaboratorien des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Würzburg.

(h^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-trifluormethansulfonat (**2**), s. Tab. 1

A) *Durch Protonierung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinn mit Trifluormethansulfonsäure*: Arbeitsweise analog zur Synthese des Tetrafluoroborates **1**³⁾;

B) *Durch Alkylierung von Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinn mit Trifluormethansulfonsäure-methylester*: Zur Lösung von 16.2 g Decamethylstannocen²⁾ (41.6 mmol) in 120 ml Methylchlorid werden 4.60 ml Trifluormethansulfonsäure-methylester (41.9 mmol) in 30 ml Methylchlorid gegeben. Dabei erwärmt sich die goldgelbe Lösung gelinde und nimmt langsam zitronengelbe Färbung an. Nach 1stdg. Rühren wird das Solvens bis auf etwa 50 ml abdestilliert und durch langsame Zugabe von 120 ml Hexan ein blaßgelber, feinkristalliner Niederschlag ausgefällt. Nach Einengen i. Vak. auf 75 ml wird die Kristallmasse abgetrennt und nach Trocknen i. Hochvak. aus Toluol (50 ml) umkristallisiert; 10.6 g (63%) große farblose, bisweilen blaßviolett schimmernde Kristalle.

Tab. 1. Eigenschaften, analytische und spektroskopische Daten der (1^5 -Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-Salze 1, 2 und 3

	$C_5Me_5Sn^+ BF_4^-$ (1)	$C_5Me_5Sn^+ CF_3SO_3^-$ (2)	$C_5Me_5Sn^+ AlCl_4^-$ (3)
Aussehen	farblos bis blaßviolette Nadeln	farblos bis blaßviolette Nadeln	farblos bis blaßrosa schimmernde Blättchen
Diff.-Thermoanalyse	Schmp. 210–218 °C unter beginnender Zers.	Schmp. 144–163 °C	kein Schmp., bei 231 °C Zers.
Elementaranalyse			
% C, % H, % Sn gef. ber.	35,27 4,09 – 35,25 4,44 34,84	32,93 3,72 29,5 32,79 3,75 29,45	26,92 ^{a)} 3,63 28,6 28,41 ^{b)} 3,58 28,08
Leitfähigkeit Λ_m^0 (Nitromethan, 20 °C)	127,4 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ ($1,036 \cdot 10^{-3} M$)	119,0 $cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ ($1,036 \cdot 10^{-3} M$)	
1H -NMR (CH_2Cl_2 , ext. TMS)	2,15 ppm (s; $J_{Sn} = 2,0$ Hz)	2,13 ppm (s; $J_{Sn} = 1,8$ Hz)	2,21 ppm (s; $J_{Sn} = 2,3$ Hz)
^{13}C -NMR (CD_3NO_2 , ext. TMS)	121,8 ppm (s; $J_{Sn} = 51,5$ Hz; Ring-C) 9,5 ppm (s; $J_{Sn} = 16,9$ Hz; CH_3)	121,6 ppm (q; $J_F = 319,1$ Hz; CF_3) 121,3 ppm (s ^d); Ring-C) 9,6 ppm (s ^d); CH_3)	– e)

a) Verbrennungsrückstand bei der CH-Analyse. – b) Bei quantitativer Al_4C_3 -Bildung können nur 26,28% C verbrennungsanalytisch erfaßt werden. –
c) Vergleichsmessung an $PhCH_2NEt_3^+ Cl^-$; $\Lambda_m^0 = 132,0 cm^2 \Omega^{-1} mol^{-1}$ ($1,017 \cdot 10^{-3} M$). – d) Verbreiterte Signale; in konzentrierten Lösungen werden keine Zinnsatelliten beobachtet. – e) Löslichkeit für ^{13}C -Messung zu gering.

(*η*⁵-Pentamethylcyclopentadienyl)zinn-tetrachloroaluminat (3), s. Tab. 1: Der Suspension von 1.15 g frisch sublimiertem AlCl₃ (8.63 mmol) in 180 ml Benzol wird langsam eine Lösung von 1.65 g Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zinn² (4.24 mmol) in 60 ml Benzol zugesetzt. Beim Erwärmen der trüben, gelben Reaktionslösung (50 °C) reagiert das AlCl₃ weitgehend ab, wobei sich die Lösung rosarot verfärbt und ein flockiger, farbloser Niederschlag auszufallen beginnt. Nach Filtrieren der heißen Lösung scheiden sich beim Abkühlen farblose Nadeln ab. Aus Benzol (150–180 ml) und anschließend aus Methylenchlorid (120 ml) kristallisieren 600 mg (33%) farblose bis blaßrosa getönte, perlmuttartig glänzende Blättchen.

(Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-trifluoacetat (4), s. Tab. 2: Zur Lösung von 2.88 g Decamethylstannocen² (7.40 mmol) in 25 ml Ether werden 27.5 ml einer 268 mM etherischen Lösung von Trifluoressigsäure (7.37 mmol) gegeben, wobei sich die goldgelbe Lösung nahezu entfärbt und gelegentlich leichte Trübung auftritt. Nach Filtrieren, Einengen i. Vak. und Kühlen über Trockeneis fallen blaßgelbe Nadeln an. Mehrfaches Umkristallisieren aus Ether oder Petrol-ether liefert farblose bis elfenbeinfarbene Nadeln. Das Produkt fällt zunächst in schneeweißen Nadeln an, die sich jedoch beim Trocknen i. Hochvak. oberflächlich etwas gelblich verfärben; Ausb. 900 mg (33%).

(Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-trichloroacetat (5), s. Tab. 2: Zur Lösung von 1.35 g Decamethylstannocen² (3.47 mmol) in 30 ml Ether werden 563 mg Trichloressigsäure (3.45 mmol) in 30 ml Ether langsam zugegeben. Dabei entfärbt sich die Lösung und nimmt eine leichte Trübung an. Nach Filtrieren, Einengen i. Vak. auf etwa 40 ml und Kühlen scheiden sich feine, farblose bis elfenbeinfarbene, kubische Kristalle ab, die nach Abtrennen und Waschen mit wenig kaltem Ether i. Hochvak. getrocknet werden; Ausb. 600 mg (42%).

Tab. 2. Eigenschaften, analytische und spektroskopische Daten der (Pentamethylcyclopentadienyl)zinn(II)-trihalogenacetate 4 und 5

	C ₅ Me ₅ SnO ₂ CCF ₃ (4)	C ₅ Me ₅ SnO ₂ CCCl ₃ (5)
Aussehen	farblose bis elfenbeinfarbene Nadeln	farblose bis elfenbeinfarbene Kuben
Schmp. ^{a)}	128 °C (Zers.)	85–90 °C (Zers.)
Elementaranalysen ^{a)}		
% C, % H gef.	36.33 3.94	33.17 3.39
ber.	39.28 4.12	34.62 3.63
¹ H-NMR ^{b)} (Benzol, int. TMS)	1.86 ppm (s)	1.84 ppm (s)
Massenspektren ^{c)}	<i>m/e</i> Ion Intensität (%)	<i>m/e</i> Ion Intensität (%)
	368 M 48	416 M 1
	334 1	334 1
	290 3	290 C ₅ Me ₅ SnCl 50
	270 6	270 13
	255 C ₅ Me ₅ Sn 100	255 C ₅ Me ₅ Sn 100
	233 CF ₃ CO ₂ Sn 11	190 SnCl ₂ 4
	183 5	167 8
	152 14	155 SnCl 40

^{a)} Die Substanzen enthalten stets Anteile an (R-CO₂)₂Sn. – ^{b)} Messung in konzentrierter Lösung; Zinnsatelliten werden nicht beobachtet. – ^{c)} Elektronenenergie 70 eV, Elektronenemission 200–230 μA, Elektronenstoßquelle 200–220 °C, Temp. des Probenriegels 4: 25 °C, 5: 75 °C.

(*η*⁵-Cyclopentadienyl)zinn-tetrafluorborat (6): Zu einer auf –15 °C gekühlten Lösung von 8.40 g Stannocen (33.8 mmol) in 150 ml Ether werden (mittels einer Kunststoffinjektionsspritze

mit korrosionsfreier Metallkanüle) langsam 4.00 ml einer 54proz. etherischen HBF_4 -Lösung (28.5 mmol) zugegeben. Dabei fällt ein zunächst blaßborangerot gefärbter, klumpiger Niederschlag an, der sich nach 1stdg. Rühren zu einer farblosen, körnigen Kristallmasse vergrößert. Nach Abtrennen und Trocknen i. Hochvak. wird die Substanz mit 60 ml Nitromethan aufgenommen und die erhaltene, milchigtrübe Lösung nach Filtrieren eingeeengt und gekühlt. Dabei werden große, farblose Kristalle erhalten, die nochmals aus Nitromethan (10 ml) umkristallisiert werden. Schmp. 141 – 151 °C; Ausb. 3.05 g (40%, bezogen auf HBF_4). – $^1\text{H-NMR}^9$ (CD_3CN): $\delta = 6.41$ (s); (CD_3NO_2): $\delta = 6.58$ (s).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{BF}_4\text{Sn}$ (270.6) Ber. C 22.19 H 1.86 Gef.¹⁰ C 20.81 H 1.94

- ¹⁾ P. Jutzi und F. Kohl, *J. Organomet. Chem.* **164**, 141 (1979).
- ²⁾ P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger und Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* **113**, 757 (1980).
- ³⁾ P. Jutzi, F. Kohl und C. Krüger, *Angew. Chem.* **91**, 81 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 59 (1979).
- ⁴⁾ Bei der Umsetzung des Stannocens mit AlCl_3 im Molverhältnis 1 : 1 wird von Harrison et al.⁵⁾ die Bildung eines Adduktes (C_5H_5)₂Sn → AlCl_3 beschrieben.
- ⁵⁾ P. G. Harrison und J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.* **108**, 35 (1976).
- ⁶⁾ Entsprechende Disproportionierungsvorgänge an Cyclopentadienylzinn(II)-Verbindungen wurden eingehend untersucht: K. D. Bos, Dissertation, Organic and Organometallic Chemistry of Divalent Tin, Utrecht 1976.
- ⁷⁾ K. D. Bos, E. J. Bulten und J. G. Noltes, *J. Organomet. Chem.* **39**, C 52 (1972).
- ⁸⁾ K. D. Bos, E. J. Bulten, J. G. Noltes und A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **99**, 71 (1975).
- ⁹⁾ Jeweils teilweise Zersetzung der Verbindung in Lösung.
- ¹⁰⁾ Verbrennungsrückstand; bei quantitativer Bildung von B_{12}C_3 können nur 21.08% C verbrennungsanalytisch erfaßt werden.

[174/80]