

Note / Notiz

Übergangsmetall-Silyl-Komplexe, 52^[1]

Bildung von Kupfer-Silyl- und -Stannyl-Komplexen durch Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ mit HER_3 (E = Si, Sn)

Ulrich Schubert^{*a,b}, Brigitte Mayer^b und Claudia Ruß^b

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Wien^a,
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Austria

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg^b,
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

Eingegangen am 27. Mai 1994

Key Words: Copper complexes / Stannyl complexes / Silyl complexes / Distannanes

Transition Metal Silyl Complexes, 52^[1]. – Formation of Copper Silyl and Stannyl Complexes by Reaction of $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ with HER_3 (E = Si, Sn)

$[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ was used as a source for the Ph_3PCu fragment to prepare copper stannyl and silyl complexes. Reaction of $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ with HSnPh_3 , HSiPh_3 or HSiClPh_2 , respectively,

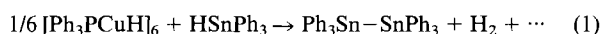
and two equivalents of PPh_3 yielded the complexes $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuER}_3$ ($\text{ER}_3 = \text{SnPh}_3$, SiPh_3 , SiClPh_2).

Verglichen mit anderen Übergangsmetallen ist die Zahl isolierter Kupfer-Komplexe mit Silyl- oder Stannyl-Liganden klein, obwohl in situ erzeugte (Trialkylsilyl)- und (Trialkylstannyl)cuprate in der präparativen organischen Chemie oft als selektive Silylierungs- und Stannylierungs-Reagenzien eingesetzt werden^[2,3]. Wie entsprechende Gold- und Silber-Komplexe^[4] wurden Kupfer-Silyl- und -Stannyl-Komplexe $(\text{R}_3\text{P})_n\text{Cu}-\text{ER}'_3$ durch Umsetzung von Kupfer-Halogen-Verbindungen mit Silyllithium- oder Stannyllithium-Verbindungen erhalten^[5a,b], Kupfer-Stannyl-Komplexe auch durch Insertion von SnCl_2 in Cu-Cl-Bindungen^[5b,c] oder durch Umsetzung eines Methylkupfer-Komplexes mit HSnMe_3 unter CH_4 -Abspaltung^[5b].

Wir beschreiben in dieser Arbeit einen neuen Syntheseweg für Kupfer-Silyl- und -Stannyl-Komplexe ausgehend von dem einfach zugänglichen Hydrid-Komplex $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ als Ph_3PCu -Quelle. Die präparative Bedeutung von $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ bestand bisher hauptsächlich in seiner Verwendung als Hydrierungsmittel; als Quelle für Ph_3PCu -Fragmente wurde es bisher kaum eingesetzt. Eines der wenigen Beispiele dafür ist die Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Cu}-\text{PPh}_2$ durch Umsetzung von Ph_2PH mit $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ ^[6].

Präparative Ergebnisse

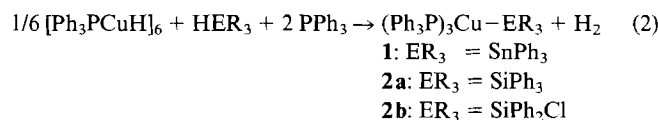
Versetzt man eine benzolische Lösung von $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ bei Raumtemperatur mit einem kleinen Überschuß an HSnPh_3 , setzt sofort heftige H_2 -Entwicklung ein. Es kann aber kein Kupfer-Stannyl-Komplex $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Cu}-\text{SnPh}_3$ isoliert werden, sondern neben Cu-haltigen Zersetzungsprodukten nur Hexaphenyldistannan (Gl. 1).



Möglicherweise ist ein primär entstandener Komplex $\text{Ph}_3\text{P}-\text{Cu}-\text{SnPh}_3$ zu instabil oder zu reaktiv gegenüber noch nicht umgesetztem HSnPh_3 , um isoliert werden zu können.

Die Stabilität von Silber-Silyl-Komplexen $(\text{R}_3\text{P})_n\text{AgSiR}'_3$ ($n = 1-3$) wird durch eine zunehmende Zahl an Phosphan-Liganden

stark erhöht^[4b]. Es war daher zu erwarten, daß die Zugabe von PR_3 zum Reaktionsgemisch zu stabileren Komplexen führen könnte. Versetzt man eine benzolische Suspension von $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ und zwei Äquivalenten PPh_3 pro Cu-Atom mit einer (bezogen auf Cu) äquimolaren Menge an HSnPh_3 , erfolgt unter H_2 -Entwicklung rasche Reaktion. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich der lichtempfindliche aber thermisch stabile, bernsteinfarbene Komplex $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cu}-\text{SnPh}_3$ (**1**) isolieren (Gl. 2), der bereits früher durch Umsetzung von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCl}$ mit KSnPh_3 dargestellt worden war^[5b].



Die Methode läßt sich auch auf die Darstellung von Kupfer-Silyl-Komplexen übertragen: Unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Umsetzung mit HSnPh_3 reagieren HSiPh_3 und HSiPh_2Cl in guten bis sehr guten Ausbeuten zu den Komplexen **2a, b**. Die zur vollständigen Reaktion des Kupfer-Hydrid-Komplexes notwendige Reaktionszeit liegt bei der Umsetzung von HSiPh_2Cl und HSnPh_3 im Bereich von Minuten, bei HSiPh_3 sind dagegen mehrere Tage notwendig. Eine höhere Proton-Acidität von $\text{R}_3\text{E}-\text{H}$ scheint also die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu beschleunigen.

Gegenüber der Salzeliminierungs-Methode bietet der neue Syntheseweg zwei Vorteile:

– Alle Teilschritte der Synthese sind sehr einfach. Das Arbeiten mit nicht immer leicht zu handhabenden Silyllithium- oder Stannyllithium-Verbindungen wird vermieden.

– Dadurch können auch Komplexe mit einem funktionellen Substituenten am Silicium- bzw. Zinn-Atom, wie z.B. **2b**, dargestellt werden.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **1** erscheint wegen des Quadrupolmoments des Cu-Atoms nur ein breites, unstrukturiertes Signal, das keine Kopplung mit den Sn-Isotopen erkennen läßt. Gibt man PPh_3 zu einer Lösung von **2a**, tritt kein zusätzliches Signal für nicht koordiniertes PPh_3 auf. Vielmehr verschiebt sich das ^{31}P -NMR-Signal von $\delta = -2.10$ zu -5.24 , nähert sich also dem Wert für PPh_3 an. Es erfolgt demnach bei Raumtemperatur in Lösung ein rascher Phosphan-Austausch, der auch bei $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuCH}_3$ beobachtet wurde^[7].

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit, der *Wacker-Chemie GmbH* für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Das zur Säulenchromatographie und zum Filtrieren benutzte Kieselgel (Fa. Woelm, mesh 63–200) bzw. Aluminiumoxid (Fa. Merck, mesh 63–200, neutral) wurde i. Vak. mehrere Stunden bei ca. 120°C getrocknet und mit Schutzgas gesättigt. – IR: Bruker IFS 66/113 (FTIR) (NaCl oder CaF_2 -Küvetten). – ^1H -NMR: Bruker AC 200 und AMX 400. – ^{31}P -NMR: Jeol FX-90Q (36.23 MHz), Bruker AMX 400 (161.98 MHz). – Schmp., Zers.-P.: Differential-Thermoanalyse; DuPont Thermal Analyzer 990. – Der Nachweis von Wasserstoff erfolgte gaschromatographisch (Varian N 3300) durch Koinjektion. Säule: Molekularsieb 5 Å 45/60, $T_{\text{Säule}}$: 70°C , Trägergas Ar (26 ml/min), T_{inj} : 102°C , T_{det} (WLD) 118°C , R_t : 0.9 min (H_2), 3.0 (N_2).

Umsetzung von $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ mit HSnPh_3 : Zu einer Suspension von 560 mg (0.29 mmol) $[\text{Ph}_3\text{PCuH}]_6$ ^[8] in 30 ml Benzol werden 908 mg (2.59 mmol) HSnPh_3 gegeben. Dabei setzt heftige H_2 -Entwicklung ein, und die Farbe der Suspension hellt sich auf. Die nun beigefarbene Lösung wird unter Lichtschutz bei Raumtemp. unter einem schwachen N_2 -Strom 20 min gerührt, bis keine H_2 -Entwicklung mehr zu beobachten ist. Werden weitere 302 mg (0.86 mmol) HSnPh_3 dem Reaktionsgemisch zugesetzt, entsteht sofort wieder H_2 . Die benzolische Lösung wird nach etwa 1stdg. Reaktionszeit i. Vak. stark eingengt und mit 10 ml Pentan überschichtet. Nach säulenchromatographischer Reinigung mit CH_2Cl_2 an Kieselgel fällt bei -24°C Sn_2Ph_6 als elfenbeinfarbener Feststoff an, der durch Elementaranalyse und Vergleich des ^{119}Sn -NMR-Spektrums ($\delta = -142.6$) mit einer unabhängig hergestellten Probe identifiziert wird. Ausb. 580 mg (48%), Schmp. 219°C .

Darstellung von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuSnPh}_3$ (1**):** Zu einer Suspension von 560 mg (0.29 mmol) $[\text{PPh}_3\text{CuH}]_6$ und 899 mg (3.43 mmol) PPh_3 in 50 ml Benzol werden 630 mg (1.80 mmol) HSnPh_3 gegeben. Kurz nach Zugabe des Stannans ändert sich unter H_2 -Entwicklung (gaschromatographischer Nachweis) die Farbe der nun klaren Lösung

von rot nach gelb. Die Lösung wird unter Lichtschutz bei Raumtemp. noch solange gerührt (ca. 30 min), bis gaschromatographisch kein H_2 mehr nachzuweisen ist. Die Lösung wird i. Vak. auf 25 ml eingengt und mit Petrolether (30–50) überschichtet. Bei -30°C fällt das Produkt als bernsteinfarbener Feststoff aus. Aus der Mutterlauge können nach Einengen weitere Feststoff-Fractionen gewonnen werden. Die vereinten Niederschläge werden dreimal mit je 10 ml kaltem Pentan gewaschen und i. Hochvak. mehrere Stunden getrocknet. Ausb. 460 mg (22%), Schmp. 98°C (Zers.). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.4$ – 6.7 (m, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -2.54$. – $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{CuP}_3\text{Sn}$ (1200.4): ber. C 72.04, H 5.04, Cu 5.29; gef. C 71.95, H 5.10, Cu 5.59.

$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuSiPh}_3$ (2a**):** Die Darstellung erfolgt analog zu der von **1** aus 500 mg (0.26 mmol) $[\text{PPh}_3\text{CuH}]_6$, 817 mg (3.06 mmol) PPh_3 in 45 ml Benzol, 398 mg (1.53 mmol) HSiPh_3 ; Reaktionszeit: 3 d. Elfenbeinfarbener Feststoff; Ausb. 1.39 g (82%), Schmp. 204°C (Zers.). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 6.9$ – 7.9 (m, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -2.10$. – $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{CuP}_3\text{Si}$ (1109.8): ber. C 77.92, H 5.45, Cu 5.73; gef. C 76.77, H 5.47, Cu 5.73.

$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{CuSiPh}_2\text{Cl}$ (2b**):** Die Darstellung erfolgt analog zu der von **1** aus 320 mg (0.16 mmol) $[\text{PPh}_3\text{CuH}]_6$, 515 mg (1.96 mmol) PPh_3 in 40 ml Benzol, 112 mg (0.98 mmol) $\text{HSi}(\text{Cl})\text{Ph}_2\text{Si}$; Reaktionszeit: 15 min. Hellgelber Feststoff; Ausb. 1.37 g (49%), Schmp. 150°C (Zers.). – ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 7.1$ – 7.6 (m, Ph). – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = -4.49$. – $\text{C}_{66}\text{H}_{55}\text{ClCuP}_3\text{Si}$ (1068.2): ber. C 74.21, H 5.19, Cu 5.95; gef. 74.16, H 5.04, Cu 5.53.

- [1] 51. Mitteilung: C. Gordon, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *224*, 117.
 [2] Ausgewählte Arbeiten: H.-M. Chen, J.-P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *316*, 255; S. Sharma, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5383; **1991**, *56*, 770; M. T. Rahmann, M. T. Hossain, S. K. Nahar, A. Saha, *J. Indian Chem. Soc.* **1987**, *54*, 31; E. Piers, J. M. Chong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 934; E. Piers, J. M. Chong, H. E. Morton, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4905; E. Piers, H. E. Morton, J. M. Chong, *Can. J. Chem.* **1987**, *78*, 65; E. Piers, R. D. Tillyer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5366.
 [3] B. H. Lipshutz, E. L. Ellsworth, S. H. Dimock, D. C. Reuter, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 2065.
 [4] [4a] J. Meyer, J. Willnecker, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 223. – [4b] H. Wagner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2101.
 [5] [5a] A. H. Cowley, T. M. Elkins, R. A. Jones, C. M. Nunn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1396 *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1349. [5b] H.-F. Klein, J. Montag, U. Zucha, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *177*, 35. – [5c] D. D. Dilts, M. P. Johnson, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2079.
 [6] T. H. Lemmen, G. V. Goeden, J. C. Huffman, R. L. Geerts, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3680.
 [7] P. S. Coan, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Organometallics* **1989**, *8*, 2724.
 [8] D. M. Brestensky, D. Huseland, C. McGettigan, J. M. Stryker, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 3749.

[203/94]