

Preliminary communication

REAKTIONEN AN KOMPLEXGEBUNDENEN CARBENANALOGEN

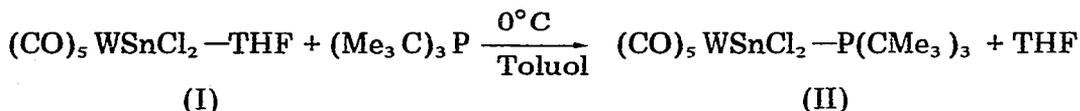
III*: PENTACARBONYL(TRI-*t*-BUTYLPHOSPHANDICHLORSTANNIO)-
 WOLFRAM(0): DER ERSTE PHOSPHAN-STANNYLEN-YLIDKOMPLEX

WOLF-WALTHER DU MONT

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 30. März 1978)

Die günstigen komplexchemischen Eigenschaften der Methylenphosphorane wurden in den vergangenen Jahren zur Synthese einer Anzahl von Phosphor—Kohlenstoff-Ylidkomplexen mit zum Teil bemerkenswert stabilen Metall—Kohlenstoff- σ -Bindungen genutzt [1]. Entsprechende Phosphor—Zinn-Ylidkomplexe waren bisher nicht bekannt. Wir fanden vor kurzem, dass an THF-haltigen Zinndichlorid-Übergangsmetallkomplexen mit Silylphosphinen und -arsinen Substitutionsreaktionen durchgeführt werden können, durch die funktionell substituierte Stannylene Komplexe zugänglich werden [2]. Wir nahmen an, dass bei diesen Reaktionen Phosphor—Zinn- bzw. Arsen—Zinn-Ylidkomplexe als Zwischenstufen auftreten, aus denen Chlortrimethylsilan eliminiert wird. Jetzt gelang uns erstmals die Isolierung eines derartigen Ylidkomplexes mit dem neuen Phosphan-Stannylene-Ligandentyp. Der Syntheseweg ist dem Aufbau von P—C-Ylidkomplexen aus Carbenkomplexen vergleichbar [3].



Pentacarbonyl(tetrahydrofurandichlorstannio)wolfram(0) (I) [2, 4] reagiert mit der berechneten Menge an Tri-*t*-butylphosphan bei 0°C in Toluol praktisch quantitativ zu II und Tetrahydrofuran. Während bei phosphanstabilisierten Zinndihalogeniden $\text{R}_3\text{P—SnX}_2$ [5] basische Lösungsmittel wie THF mit den Phosphanen um die Koordination am Zinn(II) konkurrieren, laufen bei II auch in Gegenwart des freigesetzten THF keine raschen Austauschreaktionen ab: Die Sn—P-Koordination ist bei komplexgebundenem SnCl_2 der Sn—O-Koordination deutlich überlegen. Pentacarbonyl(tri-*t*-butylphosphan-dichlorstannio)wolfram(0) (II) ist gut löslich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Ethern und Dichlormethan; die Verbindung wird nach Umkristallisation aus Toluol/Pentan in

*II. Mitterlung siehe Ref. 6.

80% Ausbeute in Form gelber Kristalle erhalten*. Sie ist thermisch recht stabil, aber sehr empfindlich gegenüber Feuchtigkeit (Bildung von $t\text{-Bu}_3\text{PH}^+$). In den IR- und Ramanspektren von II treten die zu erwartenden Banden für die $(\text{CO})_5\text{W}$ - und $(\text{Me}_3\text{C})_3\text{PSnCl}_2$ -Teile des Moleküls auf. Die Lage der CO-Valenzschwingungen (A_1 , 2073, B_1 , 1984, E 1940, A_1 , 1919 cm^{-1}) weist den P-Sn-Ylidliganden als guten Acceptor aus, die Sn-Cl Valenzschwingungen sind durch die Koordination am Zinn gegenüber den Banden des Liganden etwas zu höheren Wellenzahlen (324, 309 cm^{-1}) verschoben [5]. Wesentliche Beweise für die Struktur liefern die ^{31}P - und ^{119}Sn -NMR-Spektren**: Das ^{31}P -NMR-Signal von II ist gegenüber Tri-*t*-butylphosphan (62.5 ppm) und dem Liganden $t\text{-Bu}_3\text{P-SnCl}_2$ (49.3 ppm) zu noch höherem Feld verschoben (Tabelle 1). Die ylidische

TABELLE 1

 ^{31}P -NMR- und ^{119}Sn -NMR-DATEN VON PENTACARBONYLWOLFRAM-ZINNYLIDKOMPLEXEN ^a

Verbindung	σ (^{31}P)	$^1J(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn})$	σ (^{119}Sn)	$^1J(^{119}\text{Sn}^{183}\text{W})$	Lösungs- mittel
$(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2\text{-THF I}$			-209.4	± 1594	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{THF}$
$(\text{CO})_5\text{WSnCl}_2\text{-P}(\text{CMe}_3)_3\text{ II}$	+ 40.8	± 1560	+2.6 (d)	± 1470	$\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

^aChemische Verschiebungen in ppm gegenüber Me_4Sn bzw. 85-proz. H_3PO_4 als Standard, pos. Vorzeichen entsprechen Verschiebungen zu niederem Feld; Kopplungskonstanten in Hz.

Sn-P-Bindung wird durch Satellitenpaare im ^{31}P -NMR-Spektrum (wegen $^1J(^{31}\text{P}^{117}\text{Sn})$ und ein Dublettsignal im ^{119}Sn -NMR-Spektrum ($^1J(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn})$) bewiesen. Bemerkenswert ist die Tieffeldverschiebung der ^{119}Sn -Resonanz um über 200 ppm bei Einführung des Phosphanliganden (in II) am Zinn anstelle von THF (in I). ^{13}C -NMR-Verschiebungsänderungen beim Übergang von Carbenkomplexen zu P-C-Ylidkomplexen [3] sind damit nur mit Einschränkung vergleichbar, da z.B. beim Übergang von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zu $(\text{CO})_5\text{W}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{P}(\text{CH}_3)_3$ Hybridisierungsänderungen erfolgen. Die Tieffeldverschiebung der Zinn-Resonanz von II gegenüber I wird begleitet von einer Verringerung der Kopplungskonstanten $^1J(^{119}\text{Sn}^{183}\text{W})$ um etwa 120 Hz (Tab.1). Da hierzu aus der Literatur noch kaum Werte bekannt sind, prüfen wir gegenwärtig, ob $^1J(\text{SnW})$ in Stannylkomplexen und Zinn-Ylidkomplexen ähnlich wie $^1J(\text{PW})$ in Phosphan-komplexen als Sonde für die Untersuchung von Eigenschaften der Substituenten am koordinierenden Atom herangezogen werden kann [7].

Darstellung von II. Zu 3.5 g (6 mmol) I in 20 ml Toluol (zum Teil gelöst) gibt man bei Eiskühlung tropfenweise 1.2 g (6 mmol) Tri-*t*-butylphosphan. Die klare gelbe Lösung wird unter vermindertem Druck bis auf wenige ml eingengt und zur Kristallisation mit Pentan versetzt. Der gelbe Niederschlag wird in der Kälte (etwa -20°C) von der Lösung abgetrennt, mit Pentan gewaschen und bei 0.1 Torr getrocknet. Man erhält so 3.6 g (84%) II, gelbe Kristalle vom Schmp. $96-100^\circ\text{C}$.

*Die Elementaranalyse ergab korrekte Werte (ber. C, 28.52; H, 3.80. Gef. C, 28.48, H, 3.81%); kryoskop. Molmassenbestimmung in Benzol bestätigte die monomere Formulierung.

**NMR-Impulsspektrometer Bruker SXP, 33.55 MHz für ^{119}Sn , 36.44 MHz für ^{31}P , ^1H -Rauschentkopplung. Für die Aufnahme der Spektren danke ich Herrn Dr. H.-J. Kroth, TU Berlin.

Dank

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Förderung.

Literatur

- 1 H. Schmidbaur, *Acc. Chem. Res.*, 8 (1975) 62, zit. Lit.
- 2 W.-W. du Mont, *J. Organometal. Chem.* 131 (1977) C37; *Chem. Ber.* im Druck.
- 3 F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und E.O. Fischer, *Angew. Chem.* 84 (1972) 679; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 11 (1972) 643; F.R. Kreissl und W. Held, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 799
- 4 H. Behrens, M. Moll und E. Sixtus, *Z. Naturf. B.* 32 (1977) 1105.
- 5 W.-W. du Mont, B. Neudert, G. Rudolph, H. Schumann *Angew. Chem.*, 88 (1976) 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 308.
- 6 W.-W. du Mont und B. Neudert, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 7 W.-W. du Mont, B. Neudert und H.-J. Kroth, unveröffentlichte Ergebnisse.