

Preliminary communication

HAUPTGRUPPENELEMENT-PHOSPHANKOMPLEXE

VIII*. NEUARTIGE ÜBERGANGSMETALLKOMPLEX-SUBSTITUIERTE STANNYLENE

HANS H. KARSCH * und ARMIN APPELT

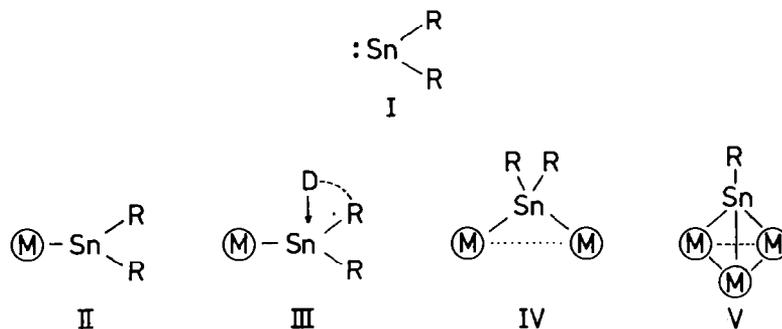
Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 27. Juni 1986)

Summary

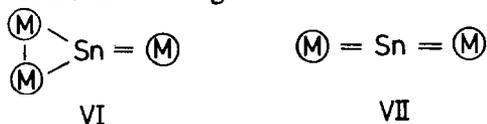
The preparation of the novel transition metal substituted stannylenes $[\text{CpM}(\text{CO})_3]\text{Sn}(\text{R}_2\text{P})_2\text{CX}$ (**3a**: $\text{M} = \text{W}$, $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{X} = \text{PPh}_2$; **3b**: $\text{M} = \text{Mo}$, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{X} = \text{SiMe}_3$) is reported. The compounds are characterized by their ^{31}P and ^{119}Sn NMR spectra.

Carbenanalogue Verbindungen spielen seit langem in der Organometallchemie eine herausragende Rolle. Die Stabilisierung dieser meist nur kurzlebigen Spezies gelingt häufig durch Fixierung als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Ähnlich wie bei Germylenen ergeben sich für Stannylene I dabei folgende Koordinationsmöglichkeiten II-VII [1,2], wobei Cyclopentadienylsubstituierte Stannylene ausser Betracht bleiben sollen.

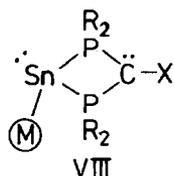


* VII. Mitteilung: H.H. Karsch, A. Appelt, G. Hanika, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C1.

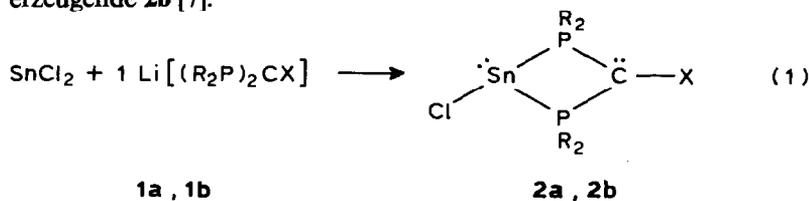
Es existieren auch zu IV–V analoge Komplexe, bei denen die Gruppen R durch komplexe Übergangsmetallfragmente ersetzt sind. Weitere vergleichbare Koordinationsmöglichkeiten sind in VI und VII realisiert [3].



Es kann hier offen bleiben, inwieweit IV–VII wirklich als Stannylenkomplexe aufzufassen sind. In allen Fällen ist jedoch das "lone pair" des Stannylenliganden an der Bindung zum Metallzentrum beteiligt. Wir fanden nun einen neuen Koordinationstyp VIII für Stannylene, bei dem das "lone pair" sich nicht an der Bindung beteiligt.

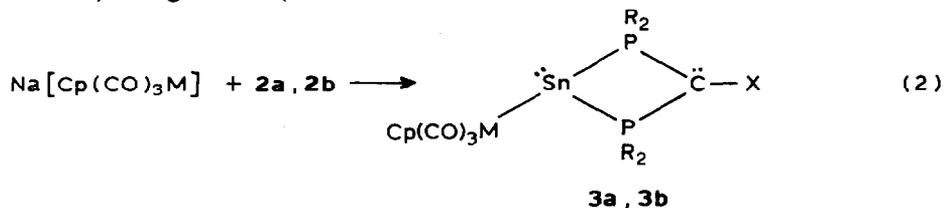


Dabei sind komplexe Übergangsmetallfragmente zusammen mit dem Chelat-Diphosphinomethanid die Substituenten des Zinn(II)-Atoms, wodurch dieses eine abgeschlossene Schale erhält. Somit sind die Verbindungen VIII erst Beispiele intern stabilisierter Stannylene mit komplexen Übergangsmetallsubstituenten. Solche Zinn(II)-Verbindungen mit elektropositiven Substituenten stellen eine lange gesuchte Verbindungsklasse dar. Dies belegt das folgende, bislang gültige Zitat: "Thus, the synthesis of a tin(II) compound with electropositive ligands is still awaited" [4,5]. Vorstufen zur Darstellung der Verbindungen vom Typ VIII sind das kürzlich beschriebene, isolierbare **2a** [6] und das nur "in situ" bei tiefer Temperatur zu erzeugende **2b** [7].



(a: R = Ph, X = PR₂; b: R = Me, X = SiMe₃)

Die Umsetzung von **2a,2b** mit komplexen Metallaten Na[CpM(CO)₃] ergibt in mässigen-guten Ausbeuten die in Lösung thermolabilen Komplexe **3a,3b** als dunkelbraune Feststoffe, die sich in Kohlenwasserstoffen (Benzol, **3b** auch in Pentan) sehr gut lösen (Gl. 2).



(**3a**: M = W; R = Ph; X = PR₂; **3b**: M = Mo; R = Me; X = SiMe₃)

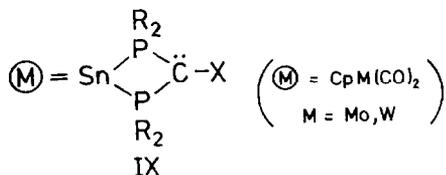
TABELLE 1

³¹P- UND ¹¹⁹Sn-NMR-DATEN (Toluol-*d*₈, 30 °C, SnMe₄ bzw. H₃PO₄ ext.) DER KOMPLEXE **3a** UND **3b** SOWIE EINIGE VERGLEICHSWERTE (aus Lit. 6)

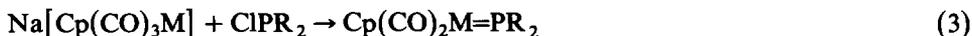
Verbindung	$\delta(^{119}\text{Sn})(\text{ppm})$ ($^1J(\text{SnP}_A)/^2J(\text{SnP}_B)$) (Hz)	$\delta(^{31}\text{P})(\text{ppm})$ ($^2J(\text{P}_A\text{P}_B)$) (Hz)
Cp(CO) ₃ WSn(Ph ₂ P _A)CP _B Ph ₂ (3a)	+ 329.3 d t (1331/146)	P _A : -1.6d ^a P _B : +19.8t ^b (31)
Cp(CO) ₃ MoSn[(Me ₂ P) ₂ CSiMe ₃] (3b)	+ 474.7 t (1263/-)	-47.5s ^b (-)
ClSn[(Ph ₂ P _A) ₂ CP _B Ph ₂] ^{c,d} (2a)	+ 56.2 t d (1144/153)	P _A : -5.8 t P _B : +12.9 d (37)
[HC(Ph ₂ P _A) ₂]Sn[CH(P _B Ph ₂) ₂] ^c (4)	+ 175.6 t t (1172/163)	P _A : -17.9 t P _B : +12.5 d (24)
Sn[(Ph ₂ P _A) ₂ CP _B Ph ₂] ₂ ^{e,f} (5a)	- 345.8 quin t (1055/161)	P _A : +17.7 t P _B : +1.9 quin (9)
Sn[(Me ₂ P) ₂ CSiMe ₃] ₂ ^e (5b)	- 175.4 quin (737/-)	- 23.0 s (-)

^a Begleitet von ^{117/119}Sn-Satelliten, ¹J(¹¹⁷SnP_A) 1268 Hz, ^b Begleitet von ¹¹⁷Sn-Satelliten, jedoch nur ¹J(¹¹⁹SnP) zweifelsfrei entnehmbar, ^c σ³-Sn, ^d -15 °C, ^e σ⁴-Sn, ^f ³¹P: AA'B₂B₂'-Spinsystem

Während **3a,3b** als Feststoffe bei Raumtemperatur einige Zeit gelagert werden können, sind sie in Lösung thermolabil und zerfallen innerhalb einiger Stunden zu nichtidentifizierten Produkten. Aus diesem Grund gelingt auch eine weitere Reinigung von **3a,3b** nach der Darstellung durch Umkristallisation nicht. Die Verbindungen sind darüberhinaus sehr luftempfindlich. Beide Effekte erschweren die Handhabung erheblich, doch lässt sich ihre Konstitution aus den ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren (Tab. 1) herleiten. Dabei ist der Strukturtyp VIII eindeutig von dem alternativ denkbaren Strukturtyp IX abzugrenzen.



Hauptgruppenelement-Übergangsmetall-doppelbindungssysteme sind in den letzten Jahren in zunehmender Zahl bekannt geworden. So werden z.B. in einer mit Gl. 2 vergleichbaren Reaktion, ausgehend von Übergangsmetallaten durch Umsetzung mit Chlorphosphanen, Komplexe mit einer Übergangsmetall-Phosphor-Doppelbindung erhalten (Gl. 3) [8].



Prinzipiell sollte auch das grössere Zinn zu einer analogen Rückbindung in der Lage sein (vgl. VI, VII [3]). Im vorliegenden Fall schliessen die drei ν(CO)-Valenzschwingungsbanden (**3a**: 1970, 1883, 1850; **3b**: 1981, 1893, 1840 cm⁻¹) das Vorliegen eines Dicarboxylmetallfragments aber aus. Die ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren (Tab. 1) beider Komplexe **3a,3b** zeigen die für dreibindiges Zinn(II) (gegenüber vierbindigem Zinn(II)) typische Tieffeldverschiebung (vgl. Lit. [6]). Die im Vergleich

zu **2a** und **4** (Tab. 1) deutlich tieferen Werte können zwanglos dem Einfluss des Metallsubstituenten zugeschrieben werden. Dabei werden jedoch nicht die für sp^2 -hybridisierte Zinn(II)-verbindungen erwarteten Extremwerte erreicht (vgl. $\text{Mes}_2\text{Sn}=\text{PC}_6\text{H}_2^t\text{Bu}_3$: $\delta(^{119}\text{Sn}) + 658.3$ ppm [9]). Das Aufspaltungsmuster (d, t) und die hieraus zu entnehmenden Kopplungskonstanten belegen, dass zwei Phosphoratome (P_A) direkt, das dritte (P_B) über zwei Bindungen mit dem Zinnatom verbunden sind.

Die Nichtinanspruchnahme des "lone pair" am Zinn wird auch aus den ^{31}P -NMR-Spektren (Tab. 1) deutlich. Die Signalzuordnung ergibt sich dabei zweifelsfrei durch die jeweiligen Multiplizitäten. Sowohl bei **3a** als auch bei **3b** zeigt der an das σ^3 -Zinn gebundene Phosphor (P_A) eine beträchtliche Hochfeldverschiebung im Vergleich zu den σ^4 -Zinnverbindungen mit dem gleichen Phosphansubstituenten (**5a** und **5b**). Diese Hochfeldverschiebung tritt auch bei den σ^3 -Zinnverbindungen **2a** und **4** auf und kann als sicheres Indiz für den abschirmenden Effekt des freien, nicht koordinativ beanspruchten Elektronenpaars am dreifach gebundene Zinn(II)-Atom gelten.

Dagegen wirkt sich das "lone pair" des Carbanions im Vierring von **3a** und **2a** nicht entscheidend auf $\delta(\text{P})$ aus: die $\delta(\text{P})$ -Werte des exocyclischen Phosphoratoms (P_B) lassen keinen entsprechenden, systematischen Trend erkennen. Ganz ähnliche Verhältnisse werden bei $[\text{Sn}(\text{P}^t\text{Bu}_2)_2]_2$ gefunden, das einen SnP_ASnP_A -Vierring mit σ^3 -Sn-Atomen sowie exocyclische P_B^tBu_2 -Gruppen aufweist [10]. Ein Grund hierfür könnte die Rotationsmöglichkeit der exocyclischen Gruppen sein, die so der Wechselwirkung mit dem "lone pair" am Carbanion bzw. am Sn-Atom entgehen. Im Falle von **3a** und **2a** ist aber auch die unterschiedliche Hybridisierung am Zinn bzw. am Kohlenstoff zu berücksichtigen: während das Zinn pyramidal mit angenäherter p^3 -Hybridisierung vorliegt, ist für das Carbanion eine sp^2 -Hybridisierung anzunehmen, so wie sie in $\text{Sn}[(\text{Me}_2\text{P})_2\text{CPMe}_2]_2$ durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen ist [6]. Dem freien Elektronenpaar kommt somit am Zinn ein hoher s -Charakter zu, dem am Kohlenstoff dagegen p -Charakter [11].

Präparative Vorschrift

Alle Arbeitsoperationen wurden unter N_2 -Schutzgas ausgeführt. Näheres zu Geräten, Ausgangsverbindungen und Arbeitsmethoden siehe Lit. [6].

Tricarbonyl-cyclopentadienyl-wolframato-tris(diphenylphosphino)methylstannylen (3a). 575 mg (1 mMol) $\text{LiC}(\text{PPh}_2)_3$ und 190 mg (1.01 mMol) werden bei -78°C in THF suspendiert. Unter Rühren lässt man auf -20°C kommen: die Bildung einer klaren Lösung zeigt die Reaktion zu **2a** an. Hierzu gibt man 360 mg (1 mMol) $\text{NaW}(\text{CO})_3\text{Cp}$ nach erneuten Kühlen auf -78°C . Unter Rühren lässt man langsam auf Raumtemperatur kommen (0.5 h). Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Toluol aufgenommen und die Lösung filtriert. Abziehen des Lösungsmittels liefert einen braunschwarzen Feststoff. Ausbeute 530 mg (52%). Zers. $> 105^\circ\text{C}$, Gef.: C, 53,54; H, 3,86; P, 8,72; $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{O}_3\text{P}_3\text{SnW}$ ber.: C, 53,06; H, 3,46; P, 9,07%; Mol.-Gew., 1018,71.

Tricarbonyl-cyclopentadienyl-molybdato-[bis(dimethylphosphino)-trimethylsilyl]-methyl-stannylen (3b). Zu einer bei -40°C frisch bereiteten Lösung aus 408 mg (2.16 mMol) SnCl_2 und 462 mg (2.16 mMol) $\text{LiC}(\text{PMe}_2)_2\text{SiMe}_3$ [12] in 20 ml THF wird nach Kühlen auf -78°C unter Rühren eine Lösung von 579 mg (2.16 mMol) $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ in 20 ml THF zugesetzt. Man lässt auf Raumtemperatur aufwärmen

und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum ($30^{\circ}\text{C}/10^{-4}$ Torr). Der verbleibende Rückstand wird in 50 ml Toluol aufgenommen, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Zurück bleibt ein brauner Feststoff. Ausbeute 839 mg (68%). Schmp $90\text{--}91^{\circ}\text{C}$. Gef.: C, 34.02; H, 4.77; P, 10.51; $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{MoO}_3\text{P}_2\text{SiSn}$ Mol.-Gew., 570.70) ber.: C, 33.67; H, 4.59; P, 10.79%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 Als Übersichten hierzu können gelten: (a) M. Veith und O. Recktenwald, *Topics in Current Chemistry* 104 (1982) 1, (b) V.I. Shiryayev und Y.F. Mironov, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Translation of Usph. Khim.)*, 52 (1983) 184.
- 2 Neuere Arbeiten hierzu: P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und M.C. Misra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 863; T.A.K. Al-Allaf, C. Eaborn, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert und A. Pidcock, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1985) 548; J.E. Shade, B.H. Johnson, D.H. Gibson, W.-L. Hsu und C. Schaeffer, *Inorg. Chim. Acta* 99 (1985) 99; C.J. Cardin, D.J. Cardin, H.E. Parge und J.M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 609; M.F. Lappert und P.P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton* (1985) 51; zit. Lit.
- 3 Eine neue Übersicht hierzu ist dem gesamten Bereich von Bindungen zwischen Übergangsmetallen und "nackten" Hauptgruppenelementen gewidmet: W.A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- 4 Th.S. Dory, J.J. Zuckermann, C.D. Hoff, J.W. Connolly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 521.
- 5 Zweifach übergangsmetallsubstituierte Stannylene der Art $\text{Sn} \begin{matrix} \textcircled{\text{M}} \\ \textcircled{\text{M}} \end{matrix}$ ($\textcircled{\text{M}} = (\text{CO})_5\text{Mn}, (\text{CO})_5\text{Re}, (\text{CO})_5\text{Cr}, (\text{CO})_5\text{W}$) sind kürzlich zwar formuliert worden, mangels ausreichender Charakterisierung ist ihre Natur aber weitgehend unklar: (a) G.K.-I. Mogomedov und L.V. Morozova, *Koord. Khim.*, 7 (1981) 381 (zitiert in: G.K.-I. Mogomedov, L.V. Morozova, V.S. Nikitin, T.A. Shestakova und N.M. Biszynkova, *Sovjet. J. Coord. Chem. (Engl. Transl.)*, 8 (1982) 558; (b) G.K.-I. Mogomedov, L.V. Morozova und Yn.I. Markova, *Zh. Obshch. Khim.* 53 (1983) 1684; *Chem. Abstr.*, 99 (1983) 114963r.
- 6 H.H. Karsch, A. Appelt und G. Müller, *Organometallics*, im Druck.
- 7 Der Versuch, nach Gl. 1 dargestelltes **2b** in der Reaktionslösung bei -78°C spektroskopisch nachzuweisen, gelingt nicht. Es ist deshalb nicht auszuschliessen, dass sich **3b** in Gl. 2 erst nach einer erfolgten Reaktion von $\text{Na}[\text{CpMo}(\text{CO})_3]$ mit SnCl_2 durch Weiterreaktion von **1b** bildet.
- 8 S.z.B.: W. Malisch, K. Jörg, E. Gross, M. Schmeusser und A. Meyer, *Phosphorus Sulfur*, 26 (1986) 25; zit. Lit. A.H. Cowley und R.A. Kemp, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 367; zit. Lit. G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; zit. Lit.
- 9 C. Couret, J. Escudié, J. Satge, A. Raharimirina und J.D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 8280.
- 10 $\delta(\text{P}_A)$ 19.0; $\delta(\text{P}_B)$ 67.5 ppm: W.-W. Du Mont und M. Grenz, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1045.
- 11 (a) Ein (geringer) *p*-Anteil ist allerdings auch für das Zinn(II) "lone pair" wahrscheinlich [1], siehe auch: T.G. Harrison und J.J. Zuckermann, *Inorg. Chim. Acta*, 21 (1977) L3; (b) Über die stereochemische Wirksamkeit des "lone pair" in tetrakoordinierten Zinn(II)verbindungen siehe Lit. 1 und 6.
- 12 H.H. Karsch, A. Appelt und B. Deubelly, *Publikation in Vorbereitung.*