

Journal of Organometallic Chemistry, 362 (1989) C5–C7
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 9692PC

Preliminary communication

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen

LXV *. Addition von Hexamethyldistannan an ein Organometalloxid unter Bruch der Zinn–Zinn-Bindung

Wolfgang A. Herrmann * und Dieter W. Marz

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching b. München (Deutschland)

(Eingegangen den 8. Dezember 1988)

Abstract

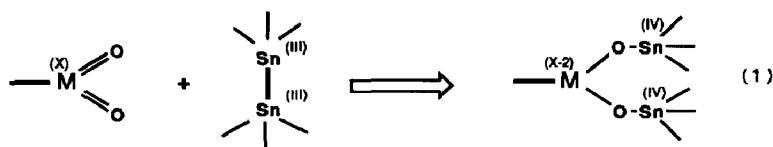
A possibly general synthetic route to trialkylstannoxy compounds of the organotransition metal series was found, viz. the addition of hexamethyldistannane to trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (1). The reaction occurs with concomitant cleavage of the tin–tin bond, and the air-sensitive product oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylstannoxy)rhenium(V) (2) was obtained in 90% yield after purification by recrystallisation from n-hexane/methylene chloride. The n-butyl derivative **2b** (C_4H_9 in place of CH_3) is prepared analogously.

Auf eine beträchtliche Aktivitätssteigerung oxidischer Rhenium-Katalysatoren bei der Olefin-Metathese durch Zusatz zinnhaltiger Komponenten haben unlängst Mol et al. hingewiesen [2]. Das Phänomen der Katalysatoraktivierung in bimetalischen Systemen ist für die Re/Sn-Kombination besonders ausgeprägt, findet sich aber auch in W/Pb-Katalysatoren [3]. Ein mechanistisches Verständnis dieser Effekte ist erst dann zu erwarten, wenn ausreichende Erfahrung mit stöchiometrisch definierten Substanzklassen vorliegt, welche die in Frage kommenden Metallkombinationen enthalten.

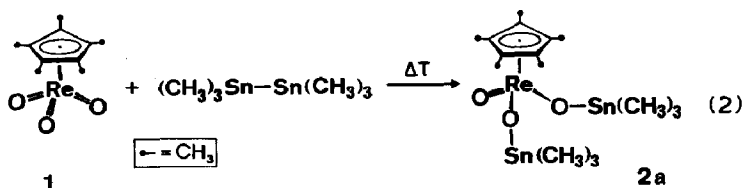
Es muß angenommen werden, daß in den zitierten Rhenium/Zinn-Systemen die verschiedenartigen Metallzentren über Oxo-Liganden miteinander verknüpft sind. Für derartige ReOSn-Baugruppen haben wir jetzt einen einfachen Syntheseweg gefunden, den wir hier exemplarisch vorstellen. Er besteht darin, daß man eine Dioxometall-Verbindung mit einem Distannan nach Gl. 1 umsetzt und dabei unter

* LXIV. Mitteilung vgl. Ref. 1.

Nutzung der Labilität der Zinn-Zinn-Bindung und der hohen Zinn-Oxophilie Stannoxy-Liganden an der Metalloxid-Partialstruktur aufbaut.



So reagiert Hexamethyldistannan mit dem Organorhenium(VII)-oxid **1** in siedender Toluol-Lösung unter Bildung des zwei Trimethylstannoxy-Liganden aufweisenden Rhenium(V)-Komplexes **2a** (Gl. 2). Das dunkelgrüne Produkt läßt sich durch Umkristallisation aus n-Hexan/Methylenchlorid (5/1) bei -30°C reinigen und fällt dann in dunkelgrünen, mäßig luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen an, die sich erst oberhalb 160°C allmählich unter Blaufärbung zersetzen. Das n-Butyl-Derivat der Formel $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Re}(=\text{O})[\text{OSn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$ (**2b**) erhält man analog aus **1** und Hexakis(n-butyl)distannan (Exp. Teil).



Triorganylstannoxy-Komplexe der Übergangsmetalle hat man bisher vorzugsweise aus Stannoxyanen, seltener aus Tetraorganylstannanen synthetisiert [4].

Arbeitsvorschriften

Der Rhenium-Komplex **1** wurde nach der in Ref. 5,6 publizierten Vorschrift synthetisiert. Hexamethyldistannan war ein Präparat der Firma Aldrich Chemicals (99%, Art. Nr. 28,802-0), Hexakis(n-butyl)distannan ein Präparat der Fa. Strem Chemicals Inc. (Art.-Nr. 93-5019); diese beiden Reagenzien wurden ohne weitere Reinigung für die Synthesen von **2a** bzw. **2b** eingesetzt.

Oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(trimethylstannoxy)rhenium(V) (**2**). Zu einer Lösung von 500 mg (1.4 mmol) Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (**1**) in 25 ml absolutiertem Toluol tropft man 460 mg (1.4 mmol) Hexamethyldistannan und bringt das Gemisch zum Sieden. Nach ca. 1 h Kochen unter Rückfluß fällt das Produkt als grünes Pulver aus der Lösung aus. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert ab, wäscht zweimal mit n-Hexan nach und kristallisiert das Rohprodukt zuletzt aus n-Hexan/Methylenchlorid (5 + 1 Vol.-Teile) um. Ausb. 880 mg (90%). Grünes, luft- und feuchtigkeitsempfindliches Pulver, das bis mindestens 300°C keinen definierten Schmelzpunkt zeigt.

Spektroskopische Daten: IR (cm^{-1} , KBr): 910sst ($\nu(\text{ReO})$), 548m ($\nu(\text{Re-O-Sn})$), 2910m ($\nu(\text{CH})$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz, 20°C): $\delta(\text{SnCH}_3)$ 0.43 ppm [s, 18H], $\delta(\text{CCH}_3)$ 2.05 ppm [s, 15H]. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 68.7 MHz, 30°C): $\delta(\text{SnCH}_3)$ -2.06 ppm, $\delta(\text{CCH}_3)$ 11.23 ppm, $\delta(\text{CCH}_3)$ 113.17 ppm. EI-MS (T_Q 80°C , Varian MAT 311-A): m/z 368 ($[\{\text{C}_5(\text{CH}_3)_5\text{ReO}_3\]^+$, rel. Int. 6.4%), 163 ($[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{O}]^+$, 40%). Elementaranalyse: Gef.: C, 27.52; H, 4.37; O, 7.02. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_3\text{Sn}_2\text{Re}$ (697.02) ber.: C, 27.25; H, 4.77; O, 6.89%.

Oxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)bis(tri-*n*-butylstannoxy)rhenium(V) (**2b**). Die Verbindung **2b** wurde in analoger Weise zu Verbindung **2a** synthetisiert. Eingesetzt wurden 0.25 g (0.7 mmol) Trioxo(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)rhenium(VII) (**1**) und 0.65 g (0.7 mmol) Hexakis(*n*-butyl)distannan. Ausb. 554 mg (85%).

Spektroskopische Daten: IR (cm^{-1} , KBr): 912sst (νReO), 543s ($\nu(\text{Re}-\text{O}-\text{Sn})$), 2910m ($\nu(\text{CH})$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz, 20 °C): $\delta(\text{SnBu})$ 0.78 ppm [m, 54H], $\delta(\text{ReC}_5\text{Me}_5)$ 2.01 ppm [s, 15H]. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 68.7 MHz, 30 °C): $\delta(\text{SnCH}_2)$ -1.95 ppm, $\delta(\text{SnCH}_2\text{CH}_2)$ 0.04 ppm, $\delta(\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$ 0.10 ppm, $\delta(\text{SnCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 0.35 ppm, $\delta(\text{ReC}_5\text{Me}_5)$ 11.28 ppm, $\delta(\text{ReC}_5\text{Me}_5)$ 112.89 ppm. EI-MS (T_Q 90 °C, Varian MAT 311-A): m/z 368 ($[(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{ReO}_3]^+$, rel. Int. 8.2%), 171 [$\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]^+$, 58%). Elementaranalyse: Gef.: C, 42.87; H, 7.29; O 4.90. $\text{C}_{34}\text{H}_{69}\text{O}_3\text{Sn}_2\text{Re}$ (949.51) ber.: C, 43.01; H 7.32; O, 5.05%.

Dank. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für umfassende Unterstützung unserer Untersuchungen über Organometalloxide.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, J.G. Kuchler, E. Herdtweck, P. Kiprof und G. Weichselbaumer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 2 X. Xiaoding, A. Andreini und J.C. Mol, *J. Mol. Catal.*, 28 (1985) 133.
- 3 P.B. Van Dam und C. Boelhouwer, *React. Chim. Catal. Lett.*, 1 (1974) 165.
- 4 H. Schmidbaur und D. Koth, *Chem.-Ztg.*, 100 (1976) 290.
- 5 W.A. Herrmann, E. Voss und M. Flöel, *J. Organomet. Chem.*, 297 (1985) C5.
- 6 W.A. Herrmann, M. Flöel, J. Kulpe, J.K. Felixberger und E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 297; vgl. W.A. Herrmann, *ibid.*, 300 (1986) 111.