

Preliminary communication

Über den carbenanalogen Charakter von Dicyclopentadienylzinn (II)

H.-J. ALBERT und U. SCHRÖER*

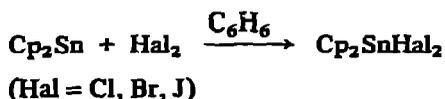
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Dortmund (BRD)

(Eingegangen den 24. August 1973)

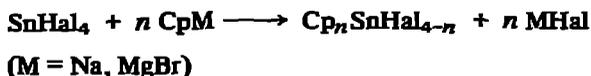
Dicyclopentadienylzinn Cp_2Sn wurde mittels IR-^{2,3,4}, UV-², NMR-^{2,5}, Mössbauer-⁶ und Massen-Spektrometrie⁶, Elektronenbeugungs-Messungen⁷ sowie anderen Methoden⁸ als erstes monomeres Dialkylzinn mit 2-wertigem Zinn charakterisiert. Es zeigt angulare Sandwich-Struktur^{3,7}, wobei der Cyclopentadienyl-Rest an das Zinn nicht als "Dien- C_5H_5 "-Ligand, sondern mit fluktuierender Struktur zentral σ -gebunden ist. Nur wenige Reaktionen des Cp_2Sn sind beschrieben^{5,9}. Kürzlich konnten auch CpSnCl und CpSnBr aus Cp_2Sn gewonnen werden¹⁰. Andere Dialkyl- und Diaryl-Derivate R_2Sn des Zinns liegen dagegen nur in polymerer oder oligomerer Form mit Sn–Sn- σ -Bindungen vor¹¹.

Uns interessierte die Frage, ob sich monomere Verbindungen des zweiwertigen Zinns carbenanalog verhalten können: Versuche, Reaktionen des Cp_2Sn mit ungesättigten Verbindungen wie *trans*-Stilben oder Tolan zu erreichen, schlugen in Tetralin selbst bei 200°C fehl.

Hingegen reagiert Cp_2Sn mit Halogenen (Cl_2 , Br_2 , J_2) in Lösung spontan in stöchiometrischer Menge bei 5–10°C.



Die erhaltenen Zinn(IV)-Verbindungen wurden mittels IR-, Massen- und NMR-Spektrometrie charakterisiert (Tabelle 1). Identifizierung erfolgte auch durch Vergleich mit unabhängig dargestellten Verbindungen nach:



* Teil der Diplomarbeit¹.

TABELLE 1

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG (τ) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN [$J(\text{Sn-H})$] VON $\text{Cp}_n\text{SnHal}_{4-n}$ IN BENZOLISCHER LÖSUNG

n	Chemische Verschiebung			Kopplungskonstante ^a		
	Cl	Br	J	Cl	Br	J
1	4.18	—	4.00	59.8/61.5	—	52.5
2	4.05	4.00	3.98	43.2/43.8	41.0	37.5
3	4.03	4.02	4.00	33.5	32.5	31.5

^aNur teilweise konnten ¹¹⁷Sn- und ¹¹⁹Sn-H-Kopplungen getrennt vermessen werden.

Während MeJ bei 15° mit Cp₂Sn selbst nach 56-stündiger Belichtung (λ_{max} 254 und 366 nm) nicht reagiert, beobachteten wir bereits bei ca. 50°C ohne Lösungsmittel innerhalb 6 h eine vollständige Umsetzung:



Das Einschubprodukt wird zu ca. 75% erfasst. Wir wiesen es NMR-spektroskopisch nach (Me-Protonen bei τ 9.95 mit $J(\text{Sn-H}) = 57$ Hz; Cp-Protonen bei τ 3.71 mit $J(\text{Sn-H}) = 31.5$ Hz. Molekülpeak und spezifische Fragmente (z.B. CpSn⁺, SnJ⁺, CpMeSnJ⁺ und Cp₂SnJ⁺) erscheinen im Massenspektrum. Daneben entstehen zu 25% andere Produkte (u.a. CpMeSnJ₂), die durch Disproportionierung zu erklären sind.

Wir konnten zeigen¹², dass Ligandenaustauschreaktionen an Cp_nSnHal_{4-n}-Verbindungen sehr schnell und fast quantitativ verlaufen können.

Gleichartig reagiert EtJ thermisch bei ca. 80°. Die Reaktionszeit lässt sich bei 130–140°C (im Druckgefäß) verkürzen.

Analoge Einschubreaktionen sind auch mit CpSnHal (Hal = Cl, Br, J) in THF durchführbar. Allerdings sind hier, wie aus NMR- und Massen-Spektren z.B. beim Einschub mit MeJ folgt, anschließende Disproportionierungsreaktionen stärker. Dies zeigt sich z.B. beim Einschub mit MeJ durch zusätzliches Auftreten von Fragmenten wie Cp₂SnCl⁺, Cp₂SnMe⁺, MeSnCl₂⁺, Cp₂SnJ⁺ und Cp₂MeSnCl⁺.

Cp₂Sn zeigt bei +20 bis -40°C in Decalin kein ESR-Signal. Dies und die ausschliesslich thermischen Einschubreaktionen deuten darauf hin, dass Cp₂Sn als elektrophiles Singulett-Stannylen (Carbenanaloges) vorliegt.

DANK

Herrn Prof. Dr. W.P. Neumann sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit und für anregende Diskussion dankbar.

LITERATUR

- 1 U. Schröder, *Diplomarbeit Univ. Dortmund*, 1973.
- 2 L.D. Dave, D.F. Evans und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (London)*, (1959) 3684.
- 3 H.P. Fritz und E.O. Fischer, *J. Chem. Soc.*, (1961) 547.
- 4 H.P. Fritz, *Advan. Organometal. Chem.*, 1 (1964) 239.
- 5 P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 2577.
- 6 P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6885.
- 7 A. Almenningen, A. Haaland und T. Motzfeld, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 97.
- 8 Weitere Zitate in Ref. 2 und 3.
- 9 P.G. Harrison und J.J. Zuckerman, *J. Organometal. Chem.*, 31 (1971) C23.
- 10 K.D. Bos, E.J. Bulten und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 39 (1972) C52.
- 11 Übersicht: W.P. Neumann, *Die Organische Chemie des Zinns*, Ferd. Enke Verl. Stuttgart, 1967;
W.P. Neumann, *The Organic Chemistry of Tin*, Wiley, London, 1970.
- 12 Eigene unveröffentlichte Untersuchungen.