

Preliminary communication

STANNIOKOMPLEXE OXA-VERBRÜCKTER STANNYLENE

MARIO GRENZ und WOLF-WALTHER DU MONT*

Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg, Postfach 2503, D 2900 Oldenburg (B.R.D.)
(Eingegangen den 14. Oktober 1982)

Summary

Di-*t*-butoxytin(II) (I) and bis(trimethylsiloxy)tin(II) (II) remove carbon monoxide from tetracarbonylnickel. Dimeric I acts as bridging bidentate ligand but dimeric II coordinates with only one tricarbonylnickel moiety. Bis-(triphenylsiloxy)tin(II) does not react with tetracarbonylnickel under similar conditions. With pentacarbonylmetal(VIa) acceptors the coordination behaviour of the siloxystannylenes is less selective.

Wir haben vor kurzem über die ersten Metallkomplexe berichtet in denen Zinn(II)hydroxid (bzw. -oxidhydrat) [1] als anorganische Polymere koordinative Bindungen zu Pentacarbonylmetal(VIa)-Acceptoren ausbildet. Die Synthese dieser Verbindungen durch Cl/OH-Austausch an THF-haltigen Zinndichlorid-Metallkomplexen konnte nicht auf die für Katalyse interessanteren Nickel(0)-Systeme ausgedehnt werden, da Ni(CO)₄ nicht mit SnCl₂/THF unter CO-Substitution reagiert. Auch andere Stannylen-Nickelkomplexe waren bisher nicht bekannt.

Wir berichten im folgenden über die ersten Stanniokomplexe mit Alkoxy- und Siloxy-zinn(II)-Liganden und im besonderen über die ersten Stannylen-tricarbonylnickel-Komplexe.

Die niedermolekularen Stannylene Di-*t*-butoxyzinn(II) (I), Bis(trimethylsiloxy)zinn(II) (II) und Bis(triphenylsiloxy)zinn(II) (III) sind durch Protolyse von Stannocen [2] mit *t*-Butanol [3], Trimethylsilanol [4] und Triphenylsilanol [5] zugänglich.

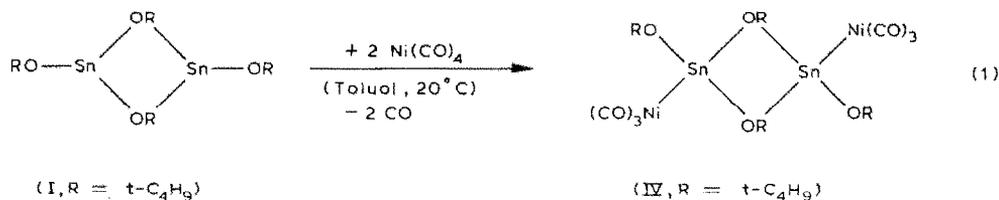
Wegen Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung von I wurde dieser Ligand sofort nach der Darstellung im Eintopfverfahren mit Tetracarbonylnickel zur Reaktion gebracht. Dabei wird CO verdrängt und es entsteht ein Tricarbonylnickelkomplex (IR, ¹³C-NMR), der durch Abkühlen der Reaktionslösung auf -30°C zur Kristallisation gebracht werden kann. Kernresonanzspektren (¹¹⁹Sn-Koordinationsverschiebung + 172 ppm) [6], Massenspektrum

TABELLE 1. EIGENSCHAFTEN VON OXA-VERBRÜCKTEN STANNIÖKOMPLEXEN

Farbe	Schmp. (°C)	Analyse (Gef. (ber.) (%))	¹³ C-NMR ^a	¹¹⁹ Sn-NMR ^a	Andere Daten
[Ni(CO) ₃ Sn(OCMe ₃) ₂] ₂ (IV)	Fp. 120 (Zers.)	C 32.25 (32.41) H 4.43 (4.45) Sn 29.07 (29.11) Ni 14.29 (14.40)	CO 195.7	IV: + 79.3	dimer (MS)
			CH ₃ 34.0, 35.2	(I: -93)	¹ H-NMR: 1.53 und 1.50 ppm
Ni(CO) ₃ [Sn(OSiMe ₃) ₂] ₂ (V)	Fp. 112 (Zers.)	C 24.31 (24.45) H 4.71 (4.92) Sn 32.40 (32.21) Ni 7.88 (7.97)	CO 195.2	+ 35.3, + 24.0,	IR: ν(CO) 2060, 2000 cm ⁻¹
			CH ₃ 3.5	- 159, - 249.8	IR: ν(CO) 2075, 2000 cm ⁻¹
Cr(CO) ₃ Sn(OSiMe ₃) ₂ (VI)	Fp. 40	C 26.76 (27.01) H 3.83 (3.71) Sn 24.50 (24.26) Cr 10.43 (10.63)	CO(trans) 222.2, 223.2	+ 74.2, + 61.5, + 44.4 (und schw. Peaks bei -137, - 160, -234)	IR: ν(CO) 2050, 1940(br) cm ⁻¹ Mehrere Zinn-Spezies in Lösung (Sn-NMR, C-NMR).
			CO(cis) 216.6 217.5		
W(CO) ₂ Sn[OSi(C ₆ H ₅) ₃] ₂ (VII)	Fp. 58 gelb	C 49.15 (49.57) H 3.18 (3.04) Sn 11.70 (11.95) W 18.80 (18.51)	CO 196, 197.5	VII: - 303 (in C ₆ D ₆ / THF: ¹ J(¹⁸³ W ¹¹⁹ Sn)	IR: ν(CO) 2065, 1972, 1930 cm ⁻¹
			C ₆ H ₅ -Si:		
			C(1) 137.4, C(2/6)	± 1660 Hz).	
			135.1, C(3/5) 129.3	ohne THF: - 202	
			C(4) 127	(III: - 339.5)	

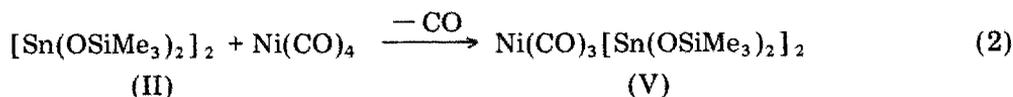
^a ¹³C-NMR Verschiebungen gegen TMS, ¹¹⁹Sn-NMR Verschiebungen gegen Sn(CH₃)₄; Lösungen in Toluol/C₆D₆. NMR-Spektrometer Bruker WP 80. Für die Durchführung der Messungen danken wir Herrn M. Dettlaff, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der TU Berlin und Herrn Dr. B. Meyer, Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg.

und Analysendaten sind im Einklang mit der Koordination beider Zinnatome des dimeren Liganden [7] an Tricarbonylnickel-Einheiten (Tabl. 1, Gl. 1).



Bis(trimethylsiloxy)zinn(II) wurde frisch hergestellt und in Etherlösung 12 h mit einem Überschuss an Ni(CO)_4 gerührt. Danach wurden Lösungsmittel und Nickelcarbonyl unter vermindertem Druck entfernt und der zurückbleibende ölige gelbe Rückstand aus Pentan umkristallisiert.

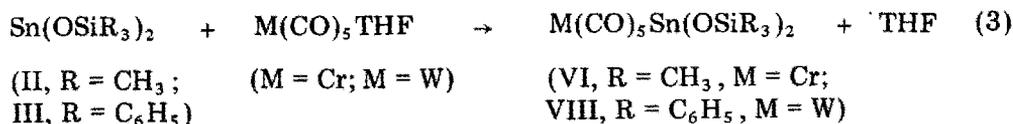
Bei -18°C bildeten sich farblose Kristalle, die isoliert wurden, und deren Analysendaten einem 1/1 Komplex des dimeren Liganden II mit Tricarbonylnickel entsprechen (Gl. 2).



Bei mehreren Versuchen wurde durch Analysen wiederholt ein Zinn/Nickel Atomverhältnis von 2/1 bei korrekten C, H Werten gefunden; es liegt also in dem Produkt an Nickel koordiniertes Zinn neben "freiem" Zinn(II) vor. Die ^{119}Sn -NMR-Spektren von Reaktionslösungen und Produkt entsprechen den Erwartungen insofern, als Signale für an Nickel koordiniertes Zinn ($\delta + 35$, $+ 24$ ppm) neben Signalen im Hochfeldbereich ($\delta - 160$, $- 250$ ppm) auftreten (^{119}Sn -Verschiebung von II: -221 ± 2 ppm [4]). Die Verhältnisse in Lösung bedürfen weiterer Aufklärung u.a. durch D-NMR-Messungen; eine Kristallstrukturanalyse an V ist vorgesehen.

Im Gegensatz zu I und II reagiert das in Lösung monomere Stannylen III nicht unter vergleichbaren Bedingungen mit Tetracarbonylnickel. Für die Reaktion von Zinn(II)-Verbindungen mit Ni(CO)_4 spielen demnach schon geringe Variationen in Raumerfüllung, Assoziationsweise oder Donor/Acceptorvermögen eine grosse Rolle. Während Tetracarbonylnickel gegenüber Stannylenen also ein sehr wählerischer Acceptor ist, reagieren die Pentacarbonylchrom- und -wolframtetrahydrofuran Komplexe mit beiden Siloxystannylenen II und III unter quantitativer Koordination der Zinn(II)-Funktionen.

Komplikationen ergeben sich lediglich durch Abspaltung von Hexamethyldisiloxan aus koordiniertem II wobei mehrkernige Sn—O—Sn-verbückte Komplexe gebildet werden. Gezielter Aufbau und Strukturen solcher Komplexe mit Sn—O—Sn Verbrückungen werden gegenwärtig untersucht.



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

Literatur

- 1 W.-W. du Mont und B. Neudert, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 553.
- 2 E.O. Fischer und H. Grubert, *Z. Naturforsch. B*, 11 (1956) 324.
- 3 K.D. Bos, *Organic and Organometallic Chemistry of Divalent Tin*, Proefschrift, Utrecht 1976.
- 4 W.-W. du Mont und M. Grenz, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 5 P.G. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 544.
- 6 W.-W. du Mont und H.-J. Kroth, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 700.
- 7 Molekülstruktur von I: M. Veith, pers. Mitteilung.