

CYCLISCHE DIAZASTANNYLENE

XII *. METALLCARBONYLKOMPLEXE DES 1,3-DI-*t*-BUTYL-2,2-DIMETHYL-1,3,2,4 λ^2 -DIAZASILASTANNETIDINS

M. VEITH *, H. LANGE, K. BRÄUER und R. BACHMANN

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstr. 4,
D-3300 Braunschweig (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Februar 1981)

Summary

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-}t\text{-Bu})_2\text{Sn}$ (I) reacts under UV-irradiation with hexacarbonyl-chromium and -molybdenum to mono-stannylene complexes $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-}t\text{-Bu})_2\text{SnM}(\text{CO})_5$ (II, M = Cr; III, M = Mo) and in the case of molybdenum also to a bis-stannylene-complex $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-}t\text{-Bu})_2\text{Sn}]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (IV) presumably of *cis* structure. Alternatively I may also displace tetrahydrofuran in $(\text{THF})\text{M}(\text{CO})_5$ to yield II and III.

Zusammenfassung

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-}t\text{-Bu})_2\text{Sn}$ (I) reagiert mit Chrom- und Molybdänhexacarbonyl unter UV-Bestrahlung zu den Mono-stannylene-Komplexen $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-}t\text{-Bu})_2\text{SnM}(\text{CO})_5$ (II, M = Cr; III, M = Mo) und im Falle von Molybdän auch zu einem Bis-(stannylene)-Komplex $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{N-}t\text{-Bu})_2\text{Sn}]_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ (IV), dem wahrscheinlich *cis*-Struktur zukommt. Alternativ kann I auch unter Verdrängung des Tetrahydrofuranliganden mit $(\text{THF})\text{M}(\text{CO})_5$ umgesetzt werden, wobei ebenfalls die Komplexe II und III entstehen.

Einleitung

Komplexe der allgemeinen Formel $\text{X}_2\text{Sn-M}(\text{CO})_n$ (A: M = Metallatom, X = Substituent) mit dreifach koordiniertem Zinn sind erstmals von Lappert und Mitarbeitern beschrieben worden [2]. Der Substituent X am Zinnatom ist in allen bisher bekannten Fällen eine sterisch anspruchsvolle Gruppe wie etwa X =

* Für XI. Mitteilung siehe Lit. 1.

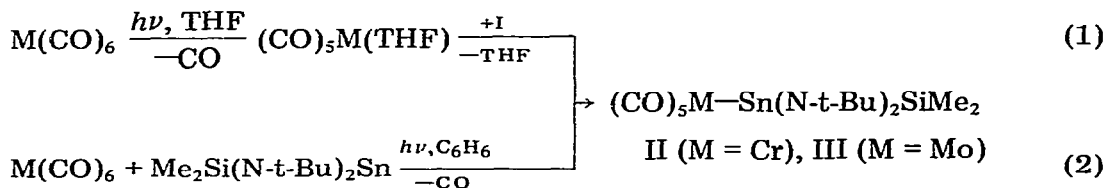
(Me₃Si)₂HC oder (Me₃Si)₂N [2–4]. Sterisch weniger abgeschirmte Substituenten, wie z.B. Me₂N, reichen nicht zur Stabilisierung der Verbindung A aus und führen zu Folgeprodukten (Addition an die Kohlenstoff–Sauerstoff-Mehrfachbindung) [5] oder bilden Dimere von A [6]. Koordinationsoligomere werden auch bei Dioxastannyl- und Phosphastannylkomplexen gefunden [7,8]. Ganz allgemein stellt man fest: Stannyl-Metallkomplexe der monomeren Struktur A existieren nur dann, wenn auch das freie Stannyl als monomeres Molekül vorliegt.

Wir berichten hier über Darstellung und Charakterisierung von Komplexverbindungen, die neben einem Metallcarbonylrest (Metall = Chrom oder Molybdän) das cyclische, in nicht koordinierter Form monomere [9,10] Stannyl 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (I) enthalten (vgl. auch [11]). Diese Systeme sind insofern interessant, als der planare Diazasilastannylring [10] über das Zinnatom mit dem Metallatom in Konjugation treten könnte, was unter anderem zu veränderter Reaktivität im Ringsystem führen sollte.

Weiterhin stellten wir uns die Frage, wie viele Diazasilastannyleneinheiten gleichzeitig an ein Metallatom gebunden werden können.

Darstellung der Komplexe

Die Hexacarbonyle von Chrom oder Molybdän lassen sich entweder direkt photochemisch oder über den Umweg einer THF-Zwischenstufe mit dem Stannyl I umsetzen (Reaktionen 1 und 2).



Es resultieren in beiden Fällen die "Mono"-stannyl-Komplexe II und III. Die Reaktionen zwischen den beiden Metallhexacarbonylen und I gleichen sich insofern, als die Ausbeuten an II bzw. III vergleichbar gering sind, was auf photochemisch nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen zurückgeführt werden kann. Andererseits bestehen in der Reaktivität von Cr(CO)₆ und Mo(CO)₆ aber auch grosse Unterschiede. Während im Falle des Chroms nur ein einziges Produkt auftritt, können im Falle des Molybdäns neben III noch weitere Verbindungen isoliert werden (vgl. ähnliche Verhältnisse unter [12]). Hiervon konnten wir den "Di"-stannyl-Komplex Me₂Si(N-t-Bu)₂Sn–Mo(CO)₄–Sn(N-t-Bu)₂SiMe₂ (IV) völlig charakterisieren. In IV sind zwei Stannyleneinheiten gleichzeitig an einem Metallatom gebunden.

Charakterisierung der Verbindungen

Die Zusammensetzungen der neuen Verbindungen II, III und IV ergeben sich aus den Analysen und den hochaufgelösten Massenspektren. Die gefundenen Molmassen (in Benzol) stehen im Einklang mit monomeren Molekülen. Die ¹H-

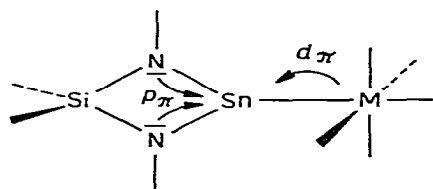
TABELLE 1

 $\nu(\text{CO})$ -BANDEN ^a UND ¹H-NMR-SPEKTREN ^b DER VERBINDUNGEN II, III UND IV

	II	III	IV
$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	2050 s 1965 (sh) 1920 st	2070 s 1970 (sh) 1938 st	2010 s 1918 st (breit)
δ -Werte (ppm)	0.32 (1.0) 1.27 (3.0)	0.31 (1.0) 1.19 (3.0)	0.32 (1.0) 1.23 (3.0)

^a IR-Spektren, Benzol als Lösungsmittel. ^b Die chemischen Verschiebungen (δ -Werte positiv zu tieferem Feld gegenüber internem Tetramethylsilan) sind in Benzol als Lösungsmittel erhalten worden.

NMR-Spektren (Tabelle 1) bestehen ausnahmslos nur aus zwei Linien (eine für die Methylgruppen am Silicium-, die andere für diejenigen an den Kohlenstoffatomen), was auf eine hohe Punktsymmetrie der Verbindungen schliessen lässt. Bei den beiden Pentacarbonylkomplexen II und III findet man in den IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von 1700–2100 cm^{-1} die erwarteten 3 CO Schwingungsbanden (Tabelle 1), in der bekannten Intensitätsverteilung [13], wie man sie für lokale C_{4v} ($4mm$) Symmetrie am Metallatom erwartet. Eine trigonal planare Koordination am Zinnatom erscheint uns auf Grund der vorliegenden Daten äusserst wahrscheinlich. Es handelt sich bei II und III demnach um "Stannylen"-Komplexe, bei denen das Zinnatom über das nichtbindende Elektronenpaar als Lewis-Base gegenüber dem Metallatom als Lewis-Säure wirkt. Inwieweit das Zinnatom durch p_π - oder d_π -Rückbindung zu einem Oktett aufgefüllt wird ist nicht zu entscheiden (vgl. Struktur B). Der Wert der kürzerwelligen A_1 -



(B)

Bande ($\nu(\text{CO})$) liegt nahe an derjenigen für typische Carbenkomplexe [14], was für ein gewisses Mass an d_π -Akzeptorvermögen am Zinnatom spricht. Andererseits unterscheiden sich aber auch vierfach koordinierte Zinnatome nur unwesentlich von den in Tabelle 1 angegebenen Werten [7,8].

Strukturell besonders interessant ist der "Di"-stannylen-Komplex IV. Allein aus sterischen Überlegungen kann man nicht zwischen einem *cis*- oder *trans*-Komplex diskriminieren. Auf Grund der hohen Symmetrie der Stannyleneinheiten (C_{2v} ; $mm2$) [10], sollte man für den *trans*-Komplex auch hohe lokale Symmetrie am Molybdänatom erwarten (D_{4h} ; $4/m\ 2/m\ 2/m$), was zu einer einzigen $\nu(\text{CO})$ -Bande im Bereich 1700 bis 2100 cm^{-1} des IR-Spektrums führen sollte. Man findet aber eindeutig mindestens 2 Banden unterschiedlicher Intensität, wobei die längerwellige recht breit erscheint (Tabelle 1). Für die C_{2v} ($mm2$)-Symmetrie der *cis*-Verbindung sollte man 4 Banden im interessierenden

Bereich erwarten, wobei allerdings in vielen Fällen die Banden der Rasse B_2 , B_1 und A_1 sich nur wenig in den Wellenzahlen unterscheiden und somit zusammenfallen (vgl. z.B. *cis*- $\text{Me}_3\text{Sn}(\pi\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Mo}(\text{CO})_4$ [15]). Man kann demnach davon ausgehen, dass es sich bei IV wahrscheinlich um das *cis*-Isomere handelt. Bemerkenswert ist die Abnahme der Wellenzahlen für die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen im Di-stannylen-Komplex gegenüber dem Mono-stannylen-Komplex (III und IV in Tabelle 1). Offenbar wird durch einen zusätzlichen Stannylenliganden Elektronendichte an das Molybdänatom transferiert. Ein zu IV vergleichbarer Komplex ähnlicher Zusammensetzung ist mit Germylenliganden bekannt ($[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{Ge}\}_2\text{W}(\text{CO})_4$) [16]; die Autoren schreiben dieser Verbindung jedoch die *trans*-Struktur zu (siehe auch [17]).

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Stock'schen Vakuumapparaturen unter N_2 als Schutzgas ausgeführt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf einem 60-MHz-Gerät der Firma Perkin—Elmer erhalten, IR-Spektren auf den Geräten PE 137G und Beckmann IR 4260. Die hochaufgelösten Massenspektren wurden auf einem Varian-MAT-711-Gerät der Universität Karlsruhe gemessen. Die C, H, N-Analysen sind von der Firma Beller, Göttingen, durchgeführt worden.

*Darstellung von Cr- und Mo-Carbonylkomplexen des 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^2 -diazasilastannetidins (I)*

Methode A: 0.004 Mol frisch sublimiertes Metallhexacarbonyl (Cr: 0.88 g; Mo: 1.06 g) werden in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran unter Rühren 2 h bestrahlt (Hg-Dampf-Lampe, TQ 150 der Firma Heraeus, Hanau), wobei Kohlenmonoxid freigesetzt wird. Nach Zugabe von 1.27 g (0.004 Mol) I schlägt die Farbe der Lösung von orange nach gelb um. Das Lösungsmittel sowie unumgesetztes $\text{M}(\text{CO})_6$ bzw. I werden bei Raumtemperatur bei 10^{-4} Torr in eine Kühlfalle gezogen (innerhalb von etwa 4 h). Der verbleibende Rückstand wird in absolutem Benzol gelöst und umkristallisiert. Ausbeuten: 0.002 Mol an II (50%) bzw. 0.0013 Mol an III (32%).

Methode B: 0.0096 Mol Metallhexacarbonyl werden in 200 ml Benzol zusammen mit 2.88 g (0.009 Mol) I gelöst. Die Lösung wird unter kräftigem Rühren mit einer Hg-Lampe (TQ 150) bestrahlt. Danach wird (nur im Falle des $\text{Mo}(\text{CO})_6$) von einem unlöslichen Niederschlag definierter Zusammensetzung abfiltriert, Lösungsmittel und überschüssige Ausgangsverbindungen werden bei 10^{-5} Torr über 10 h bei Raumtemperatur abgezogen und der verbleibende gelbfarbene Feststoff sublimiert. Bei $60\text{--}64^\circ\text{C}$ (Cr) bzw. $70\text{--}74^\circ\text{C}$ (Mo) schlagen sich innerhalb 10 h die Stannylen-Komplexe II und III an den kälteren Stellen des Sublimationsrohres nieder. Die Ausbeuten an II betragen 1.38 g (0.0027 Mol, 30%) bzw. an III 0.89 g (0.0016 Mol, 18%).

Im Falle der Umsetzung mit Molybdänhexacarbonyl wird der nun verbleibende Rückstand in Toluol aufgenommen und kristallisiert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhält man hellgelbe, plättchenförmige Kristalle der Zusammensetzung IV. Ausbeute: 0.85 g (0.001 Mol, 11%).

*1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4 λ^3 -diazasilastannetidinochrompentacar-*

bonyl (II). Farblose Kristalle mit Fp: 90°C. Gef.: C, 37.86; H, 5.30; N, 4.70. C₁₅H₂₄CrN₂O₅SiSn (511.14) ber.: C, 35.25; H, 4.73%. Hochaufgelöstes Massenspektrum: Gef.: 511.9881. C₁₅H₂₄N₂O₅²⁸Si¹²⁰SnCr ber.: 511.9877.

1,3-Di-t-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ³-diazasilastannetidinomolybdänpenta-carbonyl (III). Farblose Kristalle mit Fp: 91°C. Gef.: Molmasse (kryoskopisch in Cyclohexan): 547.1; C, 32.70; H, 4.52. C₁₅H₂₄N₂O₅SiSnMo (555.09) ber.: C, 32.36; H, 4.36%. Massenspektrum: Gef.: 555.9611. C₁₅H₂₄N₂O₅²⁸Si¹²⁰Sn⁹⁶Mo ber.: 555.9523.

Bis(1,3-di-t-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ³-diazasilastannetidino)molybdän-tetracarbonyl (IV). Gelbe Kristalle mit Fp: 175°C unter Zersetzung. Gef.: C, 33.62; H, 5.62; Sn, 25.62. C₂₄H₄₈N₄O₄Si₂Sn₂Mo (846.18) ber.: C, 34.07; H, 5.72; Sn, 28.05%. Massenspektrum: Gef.: 848.0283. C₂₄H₄₈N₄²⁸Si₂¹²⁰Sn₂⁹⁶Mo ber.: 848.0305.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der chemischen Industrie und der Hoechst AG danken wir für finanzielle Unterstützung und Herrn Prof. G. Fritz, Karlsruhe, für die Massenspektren der Verbindungen.

Literatur

- 1 M. Veith, M. Grosser und O. Recktenwald, *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) 27.
- 2 J.D. Cotton, P.J. Davison, D.E. Goldberg, M.F. Lappert und K.M. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1974) 893.
- 3 M.F. Lappert und P.P. Power, *Advan. Chem. Ser.*, 157 (1976) 70.
- 4 M.F. Lappert, P.P. Power, A.R. Sanger und R.C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1980.
- 5 W. Petz und A. Jonas, *J. Organometal. Chem.*, 120 (1976) 423.
- 6 W. Petz, *J. Organometal. Chem.*, 165 (1979) 199.
- 7 W.W. du Mont und B. Neudert, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 561.
- 8 W.W. du Mont und B. Neudert, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2267.
- 9 M. Veith, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 287; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 263.
- 10 M. Veith, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 7.
- 11 M. Veith, H. Lange, M.L. Sommer und R. Bachmann, 9. Intern. Conf. Organometal. Chem., Dijon 1979, Abstr. A45.
- 12 W. Strohmeier und D. von Hobe, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2031.
- 13 L.E. Orgel, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 25.
- 14 F.R. Kreissl und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 183.
- 15 H.C. Clark und J.H. Tsai, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1407.
- 16 M.F. Lappert, S.J. Stuart, P.P. Power, A.J. Garty und N.J. Taylor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1977) 458.
- 17 J.D. Cotton, P.J. Davidson und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 2275.