

NOTIZEN

**Bis(trimethylsiloxy)zinn(II):
Ein Heterosiloxan als weicher Ligand**

Bis(trimethylsiloxy)tin(II):
A Heterosiloxane as Soft Ligand

Wolf-Walther du Mont* und Mario Grenz
Fachbereich Chemie der Universität Oldenburg,
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

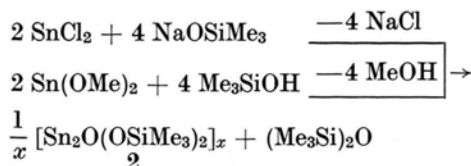
Z. Naturforsch. **38b**, 113–114 (1983);
eingegangen am 10. September 1982

Oxastannylenes, Heterosiloxanes, NMR Spectra

Contrary to earlier reports the reaction of sodium trimethylsilylanolate with stannous chloride does not yield bis(trimethylsiloxy)tin(II) (**1**) but a polynuclear compound of the type $\text{Sn}_2\text{O}(\text{OSiMe}_3)_2$ (**2**). **1** is obtained from the reaction of stannocene with trimethylsilylanole. The compound is a dimer that gives rapid exchange reactions of terminal and bridging trimethylsiloxy groups in inert organic solvents.

Hochassozierte Zinn(II)-Verbindungen können ebenso wie monomere carbenanaloge Stannylenen als weiche Komplexliganden gegenüber Metallacceptoren fungieren [1, 2]. Im Rahmen unserer Arbeit über die Fixierung von Übergangsmetallzentren auf Zinn(II)oxidhydrat als polymerem anorganischen Trägermaterial suchten wir nach niedermolekularen hydrolyseempfindlichen Stannylenen in denen Zinn das einzige signifikant Lewis-basische Zentrum ist [3]. Bis(trimethylsiloxy)zinn(II) erfüllt die gestellten Anforderungen [4]. Die Darstellung dieses Stannasiloxans (**1**) wurde zwar bereits von Tatlock und Rochow [5] mitgeteilt, die Verbindung wurde aber im Gegensatz zu den Organozinn(IV)siloxanen [6] nie vollständig charakterisiert. Unsere Versuche zur Reproduktion der Synthese von **1** nach der Salzeliminierungsmethode [5] lieferten Produkte, die nach Erscheinung und IR-Spektren dem früher beschriebenen Material gleichen. Elementaranalysen zeigten aber, daß es sich nicht um **1** handelt. Offenbar wird unter den Bedingungen der Salzeliminierungsmethode wie auch bei der Umesterung von Di(methoxy)zinn(II) mit Trimethylsilylanol Hexamethylidisiloxan abgespalten und eine mehrkernige O- und OSiMe₃-verbrückte Verbindung **2** gebildet, die in ¹¹¹Sn-NMR-Spektren an einem Singlettsignal

bei –136 ppm zu erkennen ist. Versuche zur Züchtung von Einkristallen des farbloskristallinen **2** sind im Gange [7].



Zur Darstellung von **1** wurde daher auf die Protolyse von Stannocen [8] zurückgegriffen.

Experimentelles
Darstellung von Bis(trimethylsiloxy)zinn(II) (1)

5,45 g (21,9 mmol) frisch sublimiertes Di(cyclopentadienyl)zinn(II) werden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in 60 ml Toluol gelöst und mit 4,5 g (50,4 mmol) Trimethylsilylanol versetzt. Dabei erwärmt sich die Lösung etwas. Nach 2 h werden Lösungsmittel, überschüssiges Silanol und Cyclopentadien unter vermindertem Druck entfernt. Man erhält etwa 6 g (90%) **1** als farblose bis blaßgelbe Flüssigkeit, die mit Pentan, Toluol und Tetrahydrofuran gut mischbar ist und direkt für Koordinationsreaktionen verwendet werden kann.

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sn}$ (297,07)

Ber. C 24,26 H 6,11 Sn 39,96,
Gef. C 26,55 H 5,71 Sn 38,99.

Abweichungen bei den Analysendaten sind auf geringe Mengen an Di(cyclopentadien) (Nachweis durch ¹³C NMR) zurückzuführen. Aus Komplexbildungsreaktionen mit Nickelcarbonyl in kleinen Mengen zurückgewonnenes **1** enthielt: C 24,14, H 5,86, Sn 39,56%.

MS (EI, 70 eV) *m/e* 594 (10%) (Dimer); 579 (75%) (Dimer-CH₃); 505 (15%) (Dimer-Me₃SiO); base peak 283 (100%) (Monomer-15).

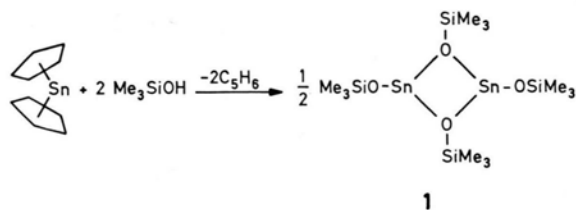
IR (CsI): 370 m, 475 m, 568 vs, 678 w, 745 s, 790 w, 833 vs, 868 vs, 950 w, 1245 s, 1255 s, 1295 w (cm⁻¹).

NMR ¹H (C₆D₅CD₃) δ + 0,2 (bei 300 K); 0,34/0,23/0,16 (200 K). ¹³C (C₆D₆) δ + 4,2; ¹J(²⁹Si¹³C) 56 Hz (bei 300 K, TMS-Standard). ¹¹⁹Sn(C₆D₆) δ – 221 (± 2) (bei 300 K, SnMe₄-Standard).

Ergebnisse und Diskussion

Di(cyclopentadienyl)zinn(II) reagiert mit Trimethylsilylanol glatt zu Bis(trimethylsiloxy)zinn(II) (**1**) und Cyclopentadien.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W.-W. du Mont.



1 ist als Flüssigkeit bei Raumtemperatur unter Schutzgas längere Zeit beständig. Erhitzen von **1** im abgeschmolzenen NMR-Rohr führt ebenso wie partielle Hydrolyse zu der an Trimethylsiloxygruppen ärmeren Verbindung **2**, die wie **1** gut löslich ist in allen inerten organischen Lösungsmitteln. Beide Verbindungen geben bei Raumtemperatur wegen schneller Austauschreaktionen täuschend einfache ^1H - und ^{119}Sn -NMR-Singulettsignale. Massenspektrum und die Temperaturabhängigkeit der ^1H -NMR-Spektren stützen die vorgeschlagene (und anderen

Metallosiloxanen entsprechende) Siloxyverbrückung von **1** [6].

Dimeres **1** ist als Stannio-Komplexligand brauchbar: Im Gegensatz zu SnCl_2/THF oder Bis(triphenylsiloxy)zinn(II) vermag **1** bei Raumtemperatur in Pentan Kohlenmonoxid aus Tetracarbonylnickel zu verdrängen [7].

Struktur und Hydrolyse des ersten Stannio-tricarbonylnickelkomplexes $[\text{Ni}(\text{CO})_3\{\text{Sn}(\text{OSiMe}_3)_2\}_2]$ (fbl. Krist., Schmp. 112°C (Zers.), ber. C 24,45, H 4,92, Sn 32,21, Ni 7,97; gef. C 24,31, H 4,71, Sn 32,40, Ni 7,88) werden gegenwärtig untersucht. Ein Zugang zur koordinativen Fixierung von Ni(O)-Komplexen auf Zinn(II)oxidhydratträgern ist jetzt offenbar gefunden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung, Herrn Prof. Dr. H. Schumann und Mitarb. für die Aufnahme von ^{119}Sn -NMR-Spektren an der TU Berlin.

- [1] P. J. Davidson u. M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 317.
- [2] W.-W. du Mont, J. L. Lefferts u. J. J. Zuckerman, *J. Organomet. Chem.* **166**, 347 (1979) u. zit. Lit.
- [3] W.-W. du Mont u. B. Neudert, *Angew. Chem.* **92**, 561 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 553 (1980).
- [4] Über die entsprechenden Germanium- und Bleiverbindungen haben wir vor kurzem berichtet: W.-W. du Mont u. M. Grenz, *Chem. Ber.* **114**, 1180 (1981).
- [5] W. S. Tatlock u. E. G. Rochow, *J. Org. Chem.* **17**, 1555 (1955).
- [6] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **77**, 206 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4**, 201 (1965) u. zit. Lit.
- [7] M. Grenz, K. Kramer u. W.-W. du Mont, unveröffentlichte Ergebnisse; M. Grenz, Dissertation TU Berlin 1982.
- [8] P. G. Harrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 544.