

sen mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und engt ein. Umkristallisation des Rückstands aus Hexan ergibt blaßgelbe Kristalle von (5a). – (5b–d) werden analog aus [(3) + (4)] synthetisiert.

(6a): Das aus 5 g (50 mmol) (1a) erhaltene Gemisch [(3a) + (4a)] wird in 100 ml Methanol gelöst und unter Rühren tropfenweise bei 0 °C mit 27.7 ml (20.2 g = 200 mmol) Triethylamin versetzt. Man verdünnt mit 300 ml Wasser, neutralisiert mit verd. HCl, ethert aus, wäscht mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und engt ein. Der Rückstand wird in CHCl_3 über eine Schicht SiO_2 filtriert und im Vakuum destilliert; (6a) ist ein orange-gelbes Öl.

(10a): 5 g (28.9 mmol) (5a) werden in 60 ml Toluol gelöst, mit 6.5 g (15.9 mmol) (9) vermischt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man den Ansatz in 500 ml Wasser, extrahiert mit Ether (3 × 150 ml), wäscht die Etherphasen zweimal mit Wasser, trocknet mit Na_2SO_4 und engt ein. Der rote, kristalline Rückstand wird in CHCl_3 gelöst und über eine Schicht SiO_2 filtriert. (10a) bildet leuchtend karminrote Kristalle.

Normaldruckdestillation von [(3a) + (4a)] führt zu 50% [bez. auf (1a)] (7a). – [(3b) + (4b)] ergibt ein Gemisch aus (7b) (36% Ausbeute) und (8b) (15% Ausbeute).

Eingegangen am 14. Mai 1979,
ergänzt am 25. Februar 1980 [Z 507]

- [1] J. Voß, H. Günther, *Synthesis* 1978, 849.
[2] K. Oka, S. Hara, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2783.
[3] W. G. Phillips, K. W. Ratts, *J. Org. Chem.* 37, 1526 (1972).
[4] G. Seybold, *Angew. Chem.* 87, 710 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 703 (1975).
[5] K. Thimm, J. Voß, *Tetrahedron Lett.* 1975, 537; P. Metzner, J. Vialle, A. Vibel, *Tetrahedron* 34, 2289 (1978).
[6] E. Campagne, G. Skowronski, R. A. Forsch, J. C. Beckman, *Synth. Commun.* 6, 387 (1976), haben (5f) auf einem komplizierten anderen Weg erhalten.
[7] B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson, S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 223 (1978).
[8] P. A. Barrett, *J. Chem. Soc.* 1957, 2056.
[9] J. S. Pizey, K. Symeonides, *Phosphorus Sulfur* 8, 1 (1980).

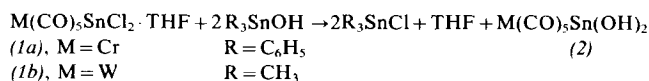
Eine neue Variante der Amphoterie von Zinn(II)-hydroxid: $\text{Sn}(\text{OH})_2$ als Stannio-Komplexligand^[*]

Von Wolf-Walther du Mont und Brigitte Neudert^[*]

Zinn(II)-hydroxid ist eine farblose, hochassozierte, nicht unzersetztes lösliche oder schmelzbare Verbindung immer noch unbekannter Struktur^[1]. Versuche zur Fällung von Zinn(II)-hydroxid aus wäßrigen Lösungen ergeben nicht $\text{Sn}(\text{OH})_2$, sondern basische Sn^{II} -Derivate, die der Zusam-

mensetzung SnO_2H_2 nur nahekomen wie zum Beispiel „ $3\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ “. Strukturmerkmale solcher Verbindungen sind $\text{Sn}-\text{O}(\text{H})-\text{Sn}$ - und $\text{Sn}-\text{O}-\text{Sn}$ -Verbrückungen sowie pyramidale Anordnungen SnO_3 und SnO_4 am Zinn(II)^[1,2]. Die Amphoterie von „ $\text{Sn}(\text{OH})_2$ “ (in wäßrigem Medium: Acceptor und Donor von OH^-) ist seit langem bekannt. Für Baseneigenschaften von Zinn(II)-hydroxid nicht durch seine OH-Gruppen, sondern durch das Metall selber als weiche Lewis-Base gab es bisher keine Hinweise. Gelingt es, das 5s-Elektronenpaar am Zinn zur Koordination mit Metallacceptoren heranzuziehen, ohne die Zinn-Sauerstoff-Verbrückung wesentlich zu stören, so erscheint $\text{Sn}(\text{OH})_2$ als nicht-toxischer polymerer Träger für Übergangsmetallkatalysatoren von Interesse.

Wir haben nun die ersten derartigen Komplexe hergestellt, in denen Übergangsmetallacceptoren ML_n tatsächlich durch koordinative $\text{Sn}-\text{M}$ -Bindungen an Zinn(II)-hydroxid fixiert sind. Das in SnO und seinen Derivaten häufig stereochemisch aktive Elektronenpaar am Zinn^[2a,3] kann also im Prinzip zur Zinn-Übergangsmetall-Koordination benutzt werden.



Unser Verfahren zur Herstellung der $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Metallkomplexe beruht wie die Zuckermansche Synthese von $\text{Sn}(\text{OH})_2$ auf dem Chlorid/Hydroxid-Austausch mit Triphenyl- oder Trimethylzinnhydroxid: Die SnCl_2 -Metallkomplexe (1) reagieren mit R_3SnOH in Toluol bei Raumtemperatur innerhalb einiger Tage unter Bildung von Pentacarbonyl(dihydroxystannio)chrom(0) (2a) bzw. -wolfram(0) (2b), die sich in 50–75% Ausbeute als gelbes bzw. farbloses Pulver isolieren lassen.

Die physikalischen Eigenschaften der $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Metallkomplexe sind denen von Zinn(II)-hydroxid bemerkenswert ähnlich: Die neuen Verbindungen (2) sind nicht flüchtig und nicht ohne Zersetzung schmelzbar (Zers. oberhalb etwa 150 °C), sie sind schwerlöslich in Wasser, Alkoholen und inerten organischen Lösungsmitteln. Bestätigt wird die Zinn-Übergangsmetall-Koordination durch wohlaufgelöste Dublettsignale in den $^{119}\text{m}\text{Sn}$ -Mößbauer-Spektren (Tabelle 1); die Werte für die Isomerieverschiebungen sind gegenüber $\text{Sn}(\text{OH})_2$ durch den Abzug von 5s-Elektronen in $\text{Sn}-\text{Cr}$ - oder $\text{Sn}-\text{W}$ -Bindungen in charakteristischer Weise erniedrigt^[4], die Quadrupolaufspaltungen vergrößert.

Im Gegensatz zu $\text{Sn}(\text{OH})_2$ sind die Komplexe (2) genügend löslich in Tetrahydrofuran (THF), um die Aufnahme von Kernresonanzspektren zu ermöglichen. Die ^{119}Sn -NMR-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der $\text{Sn}(\text{OH})_2$ -Metallkomplexe (2) [a].

	$^{119}\text{m}\text{Sn}$ -Mößbauer [b]		^{119}Sn -NMR [c]	IR [d]	$\nu(\text{CO})$
	I.S. (δ)	Q.S. (Δ)	δ	$\nu(\text{OH})$	
(2a)	1.95	2.72	+ 9.5	3505 (br)	2072 s, 2000 sh, 1950 vs
(2b)	1.98	2.76	– 198	3530 (br)	2088 s, 2000 sh, 1940 vs (br)
$\text{Sn}(\text{OH})_2$ [1]	2.83	2.20	—	3390 (br)	—

[a] Die Zusammensetzung der Verbindungen wurde durch Elementaranalyse bestätigt. [b] δ - und Δ -Werte in $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$; BaSnO_3 als Standard [4]. Für die Aufnahme der Spektren danken wir Prof. J. J. Zuckerman, University of Oklahoma, Norman, OK. [c] Konz. Lösungen in $\text{THF}/\text{C}_6\text{D}_6$; Bruker SXP, 33.55 MHz; $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ als Standard. [d] Nujol-Suspension zwischen CsI-Platten, Werte in cm^{-1} .

[*] Priv.-Doz. Dr. W.-W. du Mont, B. Neudert
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Reaktionen an komplexgebundenen Carbenanalogen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: W.-W. du Mont, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 450, 57 (1979).

Spektren zeigen jeweils ein Signal (Tabelle 1), das von (2b) ist gegenüber dem von (2a) um ungefähr 200 ppm zu hohem Feld verschoben^[5]. In diesen Lösungen liegen THF-Addukte der Stannio-Komplexe vor, wie auch aus den veränderten CO-Valenzschwingungsfrequenzen hervorgeht. Die Lage der $\nu(\text{CO})$ -Banden der festen basenfreien, aber durch Zinn-Sau-

