

# ANGEWANDTE CHEMIE

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

HERAUSGEGBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

77. JAHRGANG

NR. 23 · SEITE 1049–1096

7. DEZEMBER 1965

## Neue Reaktionsprodukte metallorganischer Verbindungen mit Schwefel, Selen, Tellur und Phosphor

von DR. HERBERT SCHUMANN UND PROF. DR. MAX SCHMIDT

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT WÜRZBURG

Es wird über den Abbau von molekularem Schwefel, Selen und Tellur durch Lithium-triphenylmetall-Verbindungen (Ge, Sn, Pb) berichtet. Die Abbauprodukte eignen sich als Ausgangsmaterialien zur Synthese neuer „Äther-Analoga“. – „Umphenylierungen“ mit Tetraphenylzinn sind als Hochtemperatur-Variante des üblichen Abbaus der Chalkogene mit nucleophilen Reagentien zu verstehen. Umphenylierungen sind prinzipiell auch auf andere Elemente übertragbar, was am Beispiel des Phosphors gezeigt wird. In gezielten Synthesen erhält man viele der dabei als Zwischenprodukte auftretenden Zinn-Phosphor-Verbindungen.

### I. Einleitung

Die auffallend leichte Spaltbarkeit von Schwefel-Schwefel-Bindungen durch nucleophile Agentien in den Verbindungen des Schwefels mit sich selbst („Modifikationen“) und in kettenförmigen Sulfanen führen wir auf eine ausgeprägte Neigung der Schwefelatome zurück, ihr „Oktett“ zu erweitern und damit Mehrfachbindungen zwischen sich selbst aufzubauen. Beständigkeit und Verhaltensweise solcher Element-Element-Bindungen sowie das Auftreten bevorzugter elektrophiler Zentren in Schwefelketten sind mit dieser Annahme eines „delokalisierten Elektronensystems“ gut verständlich [1]. So erklärt diese Hypothese auf einfache Weise die Bildung der Abbauprodukte von Schwefel ( $S_x$ ) mit nucleophilen Partnern wie  $SO_3H^-$ ,  $SH^-$ ,  $SR^-$ ,  $CN^-$ ,  $RC\equiv C^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$ ,  $NR_2^-$  usw. Solche Abbaureaktionen von  $-S-S-$ -Bindungen haben analytische, aber auch erhebliche präparative Bedeutung. Sie lassen sich sinngemäß auf die Schwefel-Homologen Selen und Tellur übertragen.

Zu den besonders guten „thiophilen“ Agentien zählen Carbanionen, wie sie potentiell etwa in lithiumorganischen und Grignard-Verbindungen vorliegen. Molekularer Schwefel reagiert mit diesen Carbanionen spontan zu Mercaptiden oder Thiophenolaten. Wir stellten uns die Frage, ob sich analoge Reaktionen auch mit Verbindungen durchführen lassen würden, die sich formal von metallorganischen Verbindungen dadurch ableiten, daß

das metallierte Kohlenstoffatom durch Germanium, Zinn oder Blei ersetzt ist. Die zu erwartenden covalenten Chalkogen-Verbindungen sollten sehr reaktionsfähig sein und einen präparativ einfachen Weg in das noch wenig bearbeitete Gebiet Ge-, Sn- und Pb-organischer Derivate von Chalkogenen erschließen. Die beiden folgenden Kapitel geben einen Überblick über die Ergebnisse.

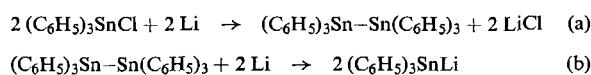
### II. Chalkogen-Abbau mit Lithium-triphenylgerman, -stannan und -plumban

Die Bildung der formalen Analoga von Triphenylmethyl-lithium bei Ersatz des tertiären Kohlenstoffatoms durch Ge, Sn und Pb sei am Beispiel des schon lange bekannten Lithium-triphenylstannans erläutert [2–19]. Am besten erhält man es durch Umsetzen von Triphenylchlor-

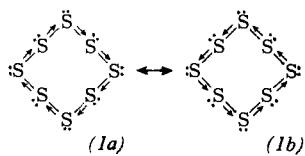
- [2] C. A. Kraus u. W. V. Session, J. Amer. chem. Soc. 47, 2361 (1925).
- [3] R. F. Chambers u. P. C. Scherrer, J. Amer. chem. Soc. 48, 1054 (1926).
- [4] C. A. Kraus u. S. L. Forster, J. Amer. chem. Soc. 49, 457 (1927).
- [5] C. A. Kraus u. W. H. Kahler, J. Amer. chem. Soc. 55, 3537 (1933).
- [6] H. Gilman u. R. V. Joung, J. org. Chemistry 1, 315 (1963).
- [7] G. Wittig, R. Mangold u. G. Felletschin, Liebigs Ann. Chem. 560, 116 (1940).
- [8] G. Wittig u. F. J. Meyer, Liebigs Ann. Chem. 571, 167 (1951).

[1] M. Schmidt, Österr. Chemiker-Ztg. 64, 236 (1963).

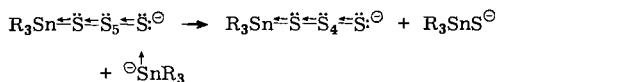
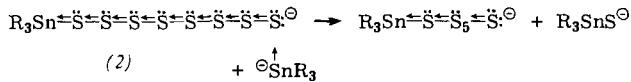
stannan mit überschüssigem Lithium in Tetrahydrofuran [18, 19]. Dabei bildet sich gemäß Gl. (a) primär Hexaphenyldistannan, das dann nach Gl. (b) langsamer gespalten wird.



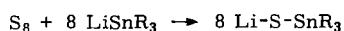
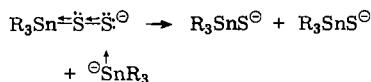
Ähnlich entstehen die Ge- [20] und Pb-Verbindungen [21]. Diese reaktionsfähigen „Metallorganyle“  $\text{R}_3\text{MLi}$  sind bis jetzt noch nie in freier Form rein isoliert worden. Dagegen sind ihre Lösungen in Tetrahydrofuran (nach Abtrennen von  $\text{LiCl}$  und überschüssigem Lithium unter trockenem Stickstoff) gut zu handhaben. Verbindungen  $\text{R}_3\text{MLi}$  ( $\text{M} = \text{Ge, Sn, Pb}$ ) reagieren in der Tat aus der polaren Grenzform genau wie Carbanionen mit Schwefel, Selen und Tellur in Tetrahydrofuran unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff bereits unter milden Bedingungen. Diese Reaktion (c) sei am Beispiel Zinn/Schwefel erläutert: Die Bindungsverhältnisse im  $\text{S}_8$ -Ring [1] symbolisieren wir durch die Strukturen (1a)



und (1b). An einem der im  $\text{S}_8$ -Ring elektronisch gleichwertigen, immer noch elektrophilen Schwefelatome greift z. B. das nucleophile  $\text{SnR}_3^\ominus$ -Anion ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) an, wobei



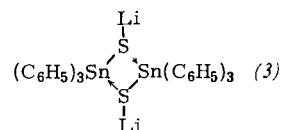
etc. (c)



[9] H. Gilman u. S. D. Rosenberg, J. Amer. chem. Soc. 74, 531 (1952).  
 [10] H. Gilman, L. Sumnes u. R. W. Leeper, J. org. Chemistry 17, 630 (1952).  
 [11] H. Gilman u. E. Bindschadler, J. org. Chemistry 18, 1675 (1953).  
 [12] H. Gilman u. C. A. Gerow, J. Amer. chem. Soc. 77, 5509, 5740 (1955).  
 [13] H. Gilman, D. J. Peterson u. D. Wittenberg, Chem. and Ind. 1479 (1958).  
 [14] H. Gilman u. D. Wittenberg, J. org. Chemistry 23, 1063 (1958).  
 [15] H. Gilman u. G. D. Lichtenwalter, J. Amer. chem. Soc. 80, 608 (1958).  
 [16] C. Tamborski, F. E. Ford u. W. L. Lehn, J. org. Chemistry 27, 619 (1962).  
 [17] H. Gilman, O. L. Marrs u. S. J. Sim, J. org. Chemistry 27, 4232 (1962).  
 [18] H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, Angew. Chem. 75, 138 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 99 (1963).

unter Ringöffnung das Octasulfan-Derivat (2) gebildet wird. Dieses unsymmetrische Anion (2) wird dann stufenweise nach einem  $\text{SN}_2$ -Mechanismus so abgebaut, daß  $\text{SnR}_3^\ominus$  als nucleophiles Teilchen am elektrophilen Zentrum, am endständigen S-Atom mit formalem Oktett (die negative Ladung ist gleichmäßig über die  $\text{R}_3\text{Sn}-(\text{S})-\text{X}$ -Kette verteilt), angreift und das schwächer nucleophile Teilchen  $\text{R}_3\text{SnS}_{x-1}^\ominus$  abdrängt. Bei jedem Abbauschritt, bis zu  $x = 1$ , wird ein neues (endständiges) elektrophiles Zentrum geschaffen. Der erste Schritt, die Ringöffnung, ist geschwindigkeitsbestimmend, da er an einem formalen Elektronendenzett erfolgt; die weiteren Schritte verlaufen an einem formalen Oktett.

Selen und Tellur reagieren prinzipiell wie Schwefel. So lassen sich verhältnismäßig einfach Lösungen von  $\text{R}_3\text{MXLi}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{M} = \text{Ge, Sn, Pb}$ ;  $\text{X} = \text{S, Se, Te}$ ) [19, 21–24] in Tetrahydrofuran gewinnen. Erwartungsgemäß sind die Verbindungen  $\text{R}_3\text{MXLi}$  gegen Solvolyse, Oxydation und Temperaturerhöhung (Kondensation nach:  $2\text{R}_3\text{MSLi} \rightarrow \text{R}_3\text{M}-\text{S}-\text{MR}_3 + \text{Li}_2\text{S}$ ) empfindlich und daher – wenn überhaupt – nur schwer in Substanz isolierbar. Die Isolierung gelang bis jetzt nur im Fall des Triphenylzinn-lithiumsulfids [19] in Form farbloser Kristalle, die in Benzol dimer, wohl als Vierring (3), vorliegen. Eine Isolierung ist nicht erforderlich, wenn die

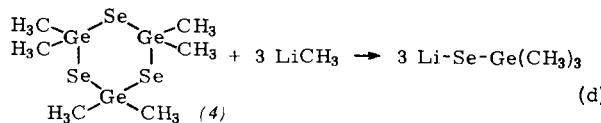


Verbindungen  $\text{R}_3\text{MXLi}$  als Ausgangsmaterialien für Synthesen verwendet werden, die sich in Tetrahydrofuran durchführen lassen (siehe Kap. III).

Die den tert.-Butylmercaptiden entsprechenden Trimethylgermanyl-lithiumchalkogenide können bis jetzt nicht nach dem obigen Verfahren synthetisiert werden, weil das als Ausgangsmaterial erforderliche Trimethylgermanyl-lithium,  $(\text{CH}_3)_3\text{GeLi}$ , noch nicht zugänglich ist. Die Darstellung der Trimethylgermanyl-lithiumchalkogenide gelang Ruidisch auf anderem Weg [25]: Aus Dimethyldichlorgerman und Triäthylammoniumsulfid bildet sich in benzolischer Lösung ringförmiges trimeres Dimethylgermaniumsulfid (4), mit Natriumselenid entsprechend  $[(\text{CH}_3)_2\text{GeSe}]_3$  [26].

Diese Verbindungen mit anorganischen Ringen werden von Methylolithium in Äther glatt und quantitativ zu den gesuchten „Mercaptiden“ gespalten, gemäß Gl. (d).

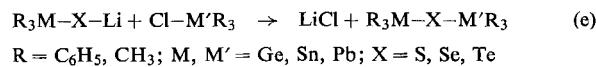
[19] H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 1, 167 (1963).  
 [20] M. C. Henry u. W. E. Davidson, J. org. Chemistry 27, 2252 (1962).  
 [21] M. C. Henry u. A. W. Krebs, J. org. Chemistry 28, 225 (1963).  
 [22] H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry, im Druck.  
 [23] H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 2, 361 (1964).  
 [24] H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry, im Druck.  
 [25] I. Ruidisch u. M. Schmidt, Chem. Ber. 96, 1424 (1963).  
 [26] M. Schmidt u. H. Ruf, J. inorg. nuclear Chem. 25, 557 (1963).



$(\text{CH}_3)_3\text{GeSeLi}$  [25] (Zerspkt.  $\approx 85^\circ\text{C}$ ) und  $(\text{CH}_3)_3\text{GeSeLi}$  [27] (Zerspkt.  $\approx 65^\circ\text{C}$ ) lassen sich als farblose Festkörper gewinnen. Prinzipiell wie  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}$  reagiert  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnCl}_2$  mit Lithium zum nicht isolierbaren  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnLi}_2$ , das Schwefel zu ungewöhnlich empfindlichem und reaktionsfähigem  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Sn}(\text{SLi})_2$  abbaut [28].

### III. Kondensation der Chalkogen-Abbauprodukte mit Organylmetall-halogeniden

Erwartungsgemäß sind alle beschriebenen – nur zum Teil in Substanz isolierten – Organylmetall-chalkogenide sehr reaktionsfähig. Ihre interessanten Eigenschaften seien an ihrem Verhalten gegenüber Triorganylmetallchloriden des Germaniums, Zinns und Bleis erläutert. Sie reagieren in Lösung leicht unter Bildung symmetrischer und unsymmetrischer formaler Analoga von Thio-, Seleno- und Telluro-Äthern gemäß Gl. (e).



Diese Umsetzung eröffnet einen präparativ einfachen Zugang in eine Stoffklasse, von der bis jetzt nur vereinzelte, auf erheblich umständlichere Weise synthetisierte Vertreter bekannt waren. Covalente Germanium-, Zinn- und Blei-Tellur-Verbindungen waren überhaupt noch nie beschrieben worden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die nach Gl. (e) gewonnenen Verbindungen.

Auf entsprechende Reaktionen der mit Organylmetall-oligohalogeniden nach Gl. (c) dargestellten Lithium-chalkogenide soll nicht eingegangen werden [33].

Auch andere reaktionsfähige Halogenverbindungen reagieren analog, wie die Synthese des stabilen Diphenyl-zinn-bis(thiobenzoat) (5) zeigt [28].

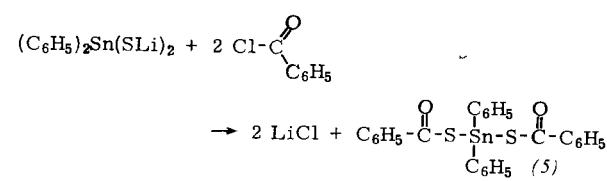


Tabelle 1. Durch doppelte Umsetzung nach Gl. (e) dargestellte Äther-Analoga.

Verbindung	Fp [°C]	Lit.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	138	[20]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{S}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	137	[19]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{S}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	129	[22]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{S}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	144	[29]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{S}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	138	[19]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}-\text{S}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	140	[30]

Verbindung	Fp [°C]	Lit.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{Se}-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	151	[22]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{Se}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	145	[23]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{Se}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	119	[22]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{Se}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	148	[31,32]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{Se}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	138	[23]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}-\text{Se}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	101	[24]

Verbindung	Fp [°C]	Lit.
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{Te}-\text{Ge}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	120 (Zers.)	[22]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{Te}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	145	[22]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{Te}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	117	[22]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{Te}-\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	150	[23]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}-\text{Te}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	136 (Zers.)	[23]
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}-\text{Te}-\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	129	[24]

Verbindung	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Lit.
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	-22	68/12	[25]
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{S}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-27	63/10	[25]
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{S}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	-8	90/12	[25]
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{Se}-\text{Ge}(\text{CH}_3)_3$	-12	94/12	[27]
$(\text{CH}_3)_3\text{Ge}-\text{Se}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	-19	79/12	[27]
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}-\text{Se}-\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$	-6	72/1	[27]

Die in Tabelle 1 aufgeführten Hexaphenylverbindungen sind alle gut kristallisierbar; die Schwefelverbindungen sind farblos, die Selenverbindungen gelbstichig und die Tellurverbindungen gelb. In wasserfreien organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Dioxan, Tetrahydrofuran und Chloroform sind sie gut löslich. Besonders bemerkenswert ist ihre thermische Beständigkeit und – in vielen Fällen – ihre Stabilität gegen Solvolyse.

Endgültige Aussagen über die Bindungsverhältnisse in Molekülen des Typs  $\text{R}_3\text{M}-\text{X}-\text{MR}_3$  können zur Zeit noch nicht gemacht werden. Sie sollten erleichtert werden durch die in Angriff genommene röntgenographische Bestimmung der Winkel am Chalkogenatom, deren Kenntnis auch eine weitere Auswertung der (im NaCl-Bereich praktisch identischen)

Tabelle 2. IR-Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der M–S-Schwingungen der Hexaphenylmetallsulfide [\*]. (Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die durch Phenyl- und Phenyl-Metall-Gruppen bewirkten Schwingungen nicht mit eingetragen). st: stark; m: mittel.

Zuordnung	Ge–S–Ge	Sn–S–Sn	Pb–S–Pb	Ge–S–Sn	Ge–S–Pb	Sn–S–Pb
$\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge})$	417 st					
$\nu_{\text{as}}(\text{Sn}-\text{S}-\text{Sn})$		376 st				
$\nu_{\text{as}}(\text{Pb}-\text{S}-\text{Pb})$			336 st			
$\nu(\text{Ge}-\text{S})$				404 m	400 m	
$\nu(\text{Sn}-\text{S})$				355 m	317 m	365 m
$\nu(\text{Pb}-\text{S})$						305 m
$\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{S}-\text{Ge})$	385 m					
$\nu_{\text{s}}(\text{Sn}-\text{S}-\text{Sn})$		330 m				
$\nu_{\text{s}}(\text{Pb}-\text{S}-\text{Pb})$			278 m			

[\*] Perkin-Elmer Modell 221, CsBr-Optik, in Nujol-Suspension.

[27] J. Ruidisch u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 1, 160 (1963).

[28] H. Schumann, K. F. Thom u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 2, 97 (1964).

[29] R. K. Ingham, S. D. Rosenberg u. H. Gilman, Chem. Reviews 60, 459 (1960).

[30] G. Grützner, Chem. Ber. 51, 1303 (1918).

[31] M. Schmidt u. H. Ruf, Angew. Chem. 73, 64 (1961).

[32] M. Schmidt u. H. Ruf, Chem. Ber. 96, 784 (1963).

[33] H. Schumann u. M. Schmidt, unveröffentlicht.

Infrarotspektren [34] ermöglichen wird. Die Gerüstschwünge der Schwefelverbindungen treten zwischen 250 und  $400\text{ cm}^{-1}$  (CsBr-Bereich) auf; ihre Zuordnung zeigt Tabelle 2. Entsprechende Banden der Se- und Te-Verbindungen sind im noch langwelligeren Bereich zu erwarten.

Die für die unbelebte Natur so bedeutungsvolle Stabilität der Si–O–Si-Bindung wird auf beachtliche (p-d) $\pi$ -Bindungsanteile zwischen Sauerstoff und Silicium zurückgeführt. Ersetzt man in Disiloxanen das Brückenatom Sauerstoff durch das größere Schwefelatom, dann wird die Beständigkeit drastisch vermindert: Si–S-Bindungen sind extrem hydrolyseanfällig. Das Studium der neuen Chalkogenderivate  $\text{R}_3\text{M–X–MR}_3$  aus Tabelle 1 zeigt aber, daß bei gleichzeitiger Vergrößerung der Brückenkopfatome M mit dem Brückenatom X die Beständigkeit zunimmt: die Gruppierung Ge–S–Ge ist beständiger als Ge–O–Ge; Ge–Se–Ge dagegen ist sehr hydrolyseempfindlich. Sn–Se–Sn-Verbindungen wiederum reagieren nicht mit Wasser und können sogar aus Alkoholen umkristallisiert werden. So findet man zwischen der Sn–Te–Sn- und der Sn–Se–Sn-Gruppe die gleichen Beziehungen wie zwischen Si–S–Si- und Si–O–Si-Gruppe. Die Pb–Te–Pb-Gruppierung ist dafür wieder sehr beständig; das Hexaphenyllderivat wird selbst von kochendem Wasser nicht angegriffen.

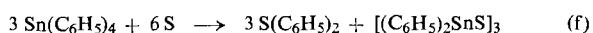
Die gleichen Beobachtungen gelten auch für die unsymmetrischen „Äther“. Beispielsweise sind Ge–Se–Pb- und Sn–Te–Pb-Bindungen hydrolysebeständig, während sich Verbindungen mit Ge–Se–Ge- und Sn–Te–Sn-Gruppen nur in feuchtigkeitsfreier Atmosphäre handhaben lassen. Ähnliche Eigenschaften haben die Hexamethylverbindungen.

Eine zuerst vielleicht naheliegende Deutung dieser Befunde – durch (p-d) $\pi$ -Bindungsanteile auch bei den M–X–M-Bindungen der schwereren Elemente (bei geeigneten Größenverhältnissen M:X) – ist angesichts der minimalen Energiebeiträge bei Überlappung von d-Orbitalen großer Atome sicher zu primitiv.

#### IV. Phenyllierung von Chalkogenen mit Tetraphenylzinn

Die Abbaureaktionen von molekularem Schwefel durch nucleophile Partner [1] verlaufen bereits unter recht milde Bedingungen. Scheinbar völlig andere Verhältnisse liegen vor, wenn Tetraphenylzinn mit Schwefel umgesetzt wird.  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  ist eine der beständigsten metallorganischen Verbindungen überhaupt; es kann beispielsweise ohne Zersetzung stundenlang auf etwa  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ( $K_p = 425\text{ }^\circ\text{C}/760\text{ Torr}$ ) erhitzt werden. Trotzdem reagiert es bereits bei etwa  $200\text{ }^\circ\text{C}$  mit Schwefel. Daß dabei Diphenylsulfid gebildet wird, beobachteten *Bost* und *Borgstrom* [35] bereits 1929. Merkwürdigerweise kümmerten sie sich aber nicht darum, was bei dieser Umsetzung mit dem Zinn geschieht.

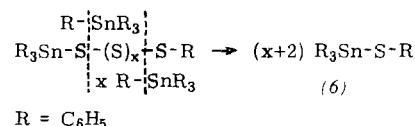
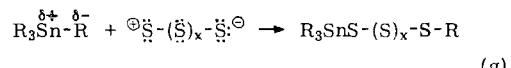
Wir haben gefunden [36], daß die Reaktion im Bombenrohr bei etwa  $200\text{ }^\circ\text{C}$  nach Bruttogleichung (f) abläuft.



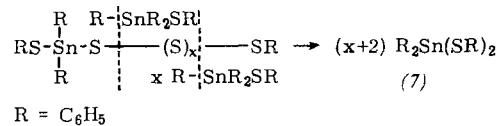
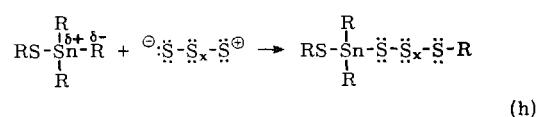
[34] *H. Schumann u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry* 3, 485 (1965).

[35] *R. W. Bost u. P. Borgstrom, J. Amer. chem. Soc.* 51, 1922 (1929).

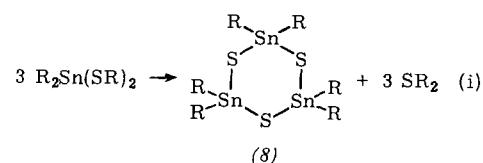
Bei dieser Temperatur wird durch das „polare Lösungsmittel“ Schwefel [\*]  $\text{SnR}_4$  so polarisiert, daß gemäß  $\delta_+ \delta_-$   $\text{R}_3\text{Sn–R}$  ein Phenyl-Anion vorgebildet wird, das dann als nucleophiles Agens nach Gl. (g) Schwefelketten abbaut. Der im folgenden abgekürzt – ohne Angabe der Elektronenverteilung in den Schwefelketten – skizzierte Abbau erfolgt wohl analog Schema (c). Das nach Gl. (g)



zu erwartende Triphenylzinn-thiophenolat (6) [36] ist bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  unbeständig und deshalb nicht isolierbar. Der Abbau verläuft daher gemäß Schema (h) weiter.



Das auf anderem Weg synthetisierte Diphenylzinn-bis(thiophenolat) (7) [36] zersetzt sich bereits erheblich unterhalb der Reaktionstemperatur unter Diphenylsulfid-Abspaltung in monomer nicht beständiges Diphenylzinnulfid – formal analog zu den Silicoketonen (= Siliconen) –; es bildet sich das Trimere (7).



Diese Produkte des Schwefelabbaus durch Tetraphenylzinn, bei dem das abbauende Agens erst unter dem Einfluß des bei höheren Temperaturen polarisierend wirkenden Reaktionspartners gebildet wird, lassen sich in guten Ausbeuten isolieren. Die Zinn-Schwefel-Sechsringe sind sehr beständig; sie werden von kochendem Wasser nicht angegriffen. In vielen organischen Lösungsmitteln sind die gut kristallisierenden Verbindungen löslich.

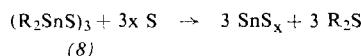
Setzt man  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  mit einem genügenden Schwefelüberschub um, dann werden weitere Phenyl-Anionen unter Bildung hochpolymerer Produkte abgespalten, in denen die Ringe (8) über Schwefelbrücken verknüpft sind [37]. Eine Temperatursteigerung über  $220\text{ }^\circ\text{C}$  führt – prinzipiell nach dem gleichen Mechanismus – zur völligen Entphenyllierung der Zinnverbindung unter

[\*] Oberhalb des Viscositätsmaximums bei ca.  $160\text{ }^\circ\text{C}$  wirkt eine Schwefelschmelze durch teilweises Vorliegen von  $\text{S}^{\ominus} \text{–} (\text{S})_x \text{–} \text{S}^{\ominus}$  offensichtlich polarisierend.

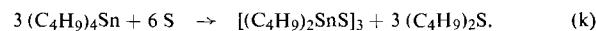
[36] *M. Schmidt, H. J. Dersin u. H. Schumann, Chem. Ber.* 95, 1428 (1962).

[37] *M. Schmidt u. H. Schumann, Chem. Ber.* 96, 462 (1963).

Bildung von Diphenylsulfid und legierungsartigen „Zinnsulfiden“, die auch aus dem Ring (8) und den höher polymeren Folgeprodukten darstellbar sind.

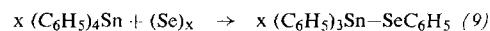


Tetrabutylzinn reagiert, wie ganz allgemein Alkylderivate, schon bei tieferen Temperaturen mit Schwefel. Bereits bei etwa 150 °C läuft die Reaktion (k) ab [36]. (Zur Reaktion von Organylzinn-chloriden mit Schwefel siehe [38]).

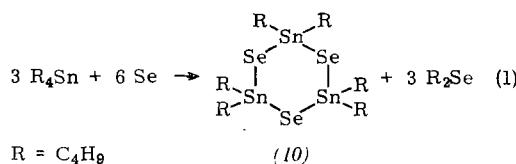


Tetraphenylderivate der leichtenen Homologen des Zinns reagieren wegen der geringeren Polarität der „Metall“-Kohlenstoff-Bindung erst bei höheren Temperaturen [\*]; die Zwischenprodukte sind nicht mehr beständig. Mit  $Ge(C_6H_5)_4$  [39] entsteht über 270 °C  $GeS_x$  und Diphenylsulfid, mit  $Si(C_6H_5)_4$  [39] oberhalb 380 °C  $SiS_x$ . Die höhere Reaktivität der n-Butylverbindungen erlaubt dagegen noch, durch „Umalkylierung“ [39] neben  $(n-C_4H_9)_2S$  trimeres cyclisches Dibutylgermaniumsulfid (analog (8)) bzw.  $(C_4H_9)_3Si-Si(C_4H_9)_3$  zu isolieren.

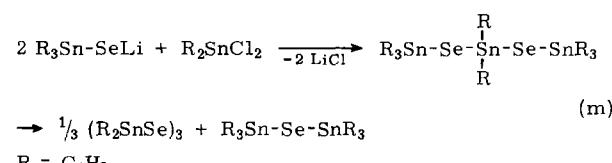
Selen wird von Tetraphenyldiinn bei etwa 200 °C ebenfalls phenyliert. Dabei kann Triphenylzinn-selenophenolat (9) als [\*\*] Zwischenstufe in guten Ausbeuten isoliert werden [40]. Oberhalb 240 °C entsteht neben Zinn-seleniden nur Diphenylselen (neben etwas  $R_2Se_2$ ), ab



270 °C auch Selenanthren (vgl. Formel (11)!).  $Sn(C_4H_9)_4$  reagiert dagegen bei 200 °C mit Selen [40] gemäß Gl. (l) analog wie mit Schwefel.



Die (10) entsprechende Phenylverbindung wurde bei der Umsetzung von  $R_3Sn-SeLi$  mit  $R_2SnCl_2$  [23] nach Reaktion (m) erhalten.



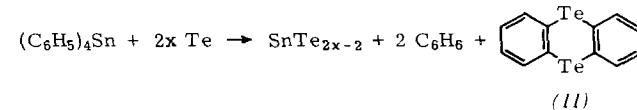
[38] H. Schumann u. M. Schmidt, Chem. Ber. 96, 3017 (1963).  
[\*]  $Pb(C_6H_5)_4$  reagiert wahrscheinlich radikalisch [39].

[39] M. Schmidt u. H. Schumann, Z. anorg. allg. Chem. 325, 130 (1963).

[\*\*] Das Schwefel-Analoge  $(C_6H_5)_3Sn-SC_6H_5$  wurde nur postuliert.

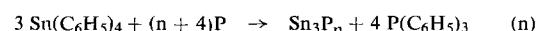
[40] M. Schmidt u. H. Schumann, Chem. Ber. 96, 780 (1963).

Zwischen Tellur und Tetraphenyldiinn tritt erst oberhalb 240 °C langsam eine Reaktion ein, die nach mehreren Tagen zu guten Ausbeuten an Diphenyltellur und Zinn-telluriden führt [41]. Steigert man die Temperatur über 310 °C, dann bildet sich neben Benzol das noch nicht beschriebene – merkwürdigerweise luftempfindliche – Telluranthren (11),  $F_p = 188-190$  °C.

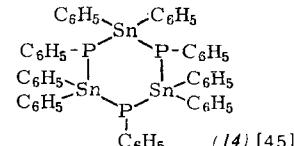
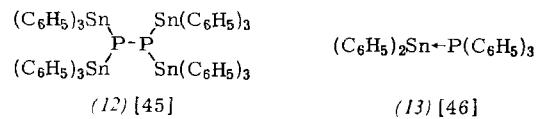


## V. Phenylierung von Phosphor mit Tetraphenyldiinn

Die in der Schwefel-Chemie entwickelte Hypothese [1] über Element-Element-Bindungen gilt sinngemäß auch für andere Elemente ab der 2. Periode, so für die der III. und V. Hauptgruppe. Deren Verbindungen mit sich selbst wirken wie die Chalkogene elektrophil (vgl. z. B. die Reaktion von  $P_4$  mit Grignard-Verbindungen, die unabhängig von Rauhut und Semsel [42] und von uns [33] gefunden wurde). Danach sollte Phosphor wie Schwefel bei höheren Temperaturen mit Tetraphenyldiinn reagieren. Die Dreibindigkeit des Phosphors kompliziert die Verhältnisse naturgemäß und erschwert einen direkten Vergleich. In der Tat reagiert elementarer Phosphor mit Tetraphenyldiinn im Bombenrohr oberhalb etwa 235 °C. Die Endprodukte bei höheren Temperaturen sind Zinnphosphide und Triphenylphosphin nach Gleichung (n) [43, 44]. (Auch die Triphenyllderivate



von As und Sb sind nach diesem Verfahren leicht zugänglich [44]). Bleibt man mit der Temperatur zwischen 235 und 250 °C und variiert man das P :  $Sn(C_6H_5)_4$ -Verhältnis, dann gelingt es, einige Zwischenprodukte des Phosphor-Abbaus durch Carbanionen zu isolieren: (12) ( $F_p \approx 110$  °C; gelb, selbstentzündlich an Luft), (13) (gelbes Öl, extrem oxydationsempfindlich), (14) ( $F_p = 66$  °C; farblos).



[41] M. Schmidt u. H. Schumann, Z. Naturforsch. 19b, 74 (1964).  
[42] H. Rauhut u. P. Semsel, J. org. Chemistry 28, 473 (1963).  
[43] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Angew. Chem. 75, 672 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 546 (1963).  
[44] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 331, 200 (1964).  
[45] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Chem. Ber. 97, 1458 (1964).  
[46] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 19b, 168 (1964).

Die covalenten Zinn-Phosphor-Verbindungen, die – abgesehen von zwei Beispielen [47, 48] – bisher unbekannt waren, sind größtenteils extrem oxydationsempfindlich. Dadurch wird ihre Aufarbeitung aus dem komplizierten Reaktionsgemisch sehr erschwert. Die Oxydationsprodukte der darin vorkommenden Zinnphosphine können dagegen gefaßt, mit Natronlauge in charakteristische Bruchstücke gespalten und so analysiert werden [\*].

Tabelle 3 zeigt die gefundenen oxydierten Abbauprodukte.

Tabelle 3. Isolierte Oxydationsprodukte als Folgeprodukte der Reaktion von  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  mit  $(\text{P})_x$  zwischen 235 und 250 °C. (R =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

Spaltprodukte	Struktureinheiten des Zinnphosphonats	ursprünglichen Zinnphosphins
$\text{R}_2\text{SnO}$ $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$	$\text{R}_2\text{Sn}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{R}$	$\text{R}_2\text{Sn}-\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{I}}}-\text{R}$
$\text{RSn}(\text{O})\text{OH}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{R}_2\text{Sn}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{O}-$	$\text{R}_2\text{Sn}-\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{I}}}-$
$\text{SnO}_2$ $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{R}_2\text{P}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{Sn}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{O}-$	$\text{R}_2\text{P}-\overset{\text{Sn}}{\underset{\text{I}}{\text{I}}}-\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{I}}}-$
$\text{RSn}(\text{O})\text{OH}$ $\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$ $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$	$\text{R}_2\text{P}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{Sn}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{R}$	$\text{R}_2\text{P}-\overset{\text{Sn}}{\underset{\text{R}}{\text{I}}}-\overset{\text{P}}{\underset{\text{I}}{\text{I}}}-\text{R}$
$2 \text{RSn}(\text{O})\text{OH}$ $3 \text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$	$(\text{RP}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{Sn}}}-\text{O})_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{R}}}$	$(\text{RP}-\overset{\text{Sn}}{\underset{\text{R}}{\text{I}}})_2-\text{PR}$
$3 \text{RSn}(\text{O})\text{OH}$ $3 \text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$ $\text{H}_3\text{PO}_4$	$(\text{RP}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}}{\text{Sn}}}-\text{O})_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{P}}{\text{R}}}$	$(\text{RP}-\overset{\text{Sn}}{\underset{\text{R}}{\text{I}}})_3-\text{P}$

## VI. Gezielte Synthese covalenter Zinn-Phosphor-Verbindungen

Die beschriebene „direkte Synthese“ hatte gezeigt, daß eine Fülle bisher nicht bekannter Zinn-Phosphor-Verbindungen existenzfähig ist. Wir wollten solche Verbindungen daher systematisch aufbauen. Die Ergebnisse beschreibt dieses letzte Kapitel unter der Einschränkung, daß zur Blockierung an Zinn und Phosphor nur Phenylgruppen verwendet wurden. Als Modellsubstanzen boten sich zwei Verbindungsreihen an: Die erste leitet sich vom Triphenylphosphin dadurch ab, daß eine, zwei oder alle drei Phenylgruppen durch Triphenylzinn-Gruppen ersetzt sind. Die zweite leitet sich umgekehrt vom Tetra-

[47] A. B. Brucker, F. B. Balashowa, I. S. Soborovskii, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 4, 843 (1960).

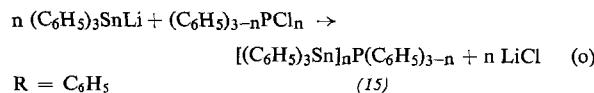
[48] W. Kuchen u. H. Buchwald, Chem. Ber. 92, 227 (1959).

[\*] Zinn neben – photometrisch bestimmtem – Phosphor wurde durch Röntgenemissionsspektralanalyse bestimmt [49].

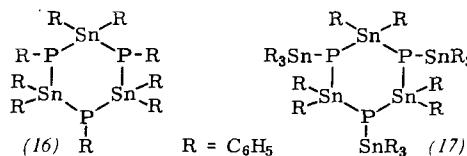
[49] C. Mahr, H. Klamberg u. G. Storck, unveröffentlicht.

phenylzinn dadurch ab, daß eine, zwei, drei oder vier Phenylgruppen durch Diphenylphosphin-Gruppen ersetzt sind.

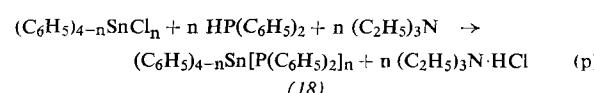
Die erste Verbindungsreihe entsteht in guten Ausbeuten in Tetrahydrofuran durch Umsetzung von Lithiumtriphenylstannan mit entsprechenden Phosphorchloriden nach Gl. (o) [50]. Die farblosen, kristallisierbaren Verbindungen (15) lösen sich gut in wasserfreien organischen Lösungsmitteln.



Die Produkte (15) entstehen aber nur, wenn das Phosphorchlorid vorgelegt wird, also bis zum Schluß der Reaktion im Überschuß vorhanden ist. Andernfalls werden primäre Reaktionsprodukte durch das stark nucleophile Triphenylzinn-Anion gespalten. In noch nicht endgültig geklärten Reaktionen entstehen so in befriedigenden Ausbeuten neben Hexaphenylstannan, Triphenylphosphin und Lithiumchlorid die Ringe (16) [Fp = 60 °C] [49, 50] und (17) [Fp = 101 °C] [50].



Die zweite Verbindungsreihe (18) [51] entsteht nach Reaktion (p) in guten Ausbeuten. (Die Verwendung von Alkalimetall-diphenylphosphiden anstelle des freien Phosphins führt zu Komplikationen [52].) Die Verbindungen (18) sind, wie die vorher beschriebenen Zinnphosphine, gut kristallisierbar und in organischen Lösungsmitteln löslich. Tabelle 4 gibt einen Überblick über



die von uns nach den Gleichungen (o) und (p) sowie über die inzwischen auch von anderer Seite analog [53] oder aus Stannylaminen [54] dargestellten Organyl-stannyl-phosphine.

Dieses Verfahren eignet sich auch für die Darstellung entsprechender Germanium- und Blei-Verbindungen, z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Fp =  $146^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr) [55],  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Fp =  $108^\circ\text{C}$ ) [33],  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ge}]_3\text{P}$  (Fp =  $192^\circ\text{C}$ ) [33] und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Zerspkt.  $100^\circ\text{C}$ ) [56].

[50] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, Chem. Ber. 97, 3295 (1964).

[51] H. Schumann, H. Köpf u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 2, 159 (1964).

[52] H. Köpf, Dissertation, Universität Marburg, 1963.

[53] J. G. M. Campell, G. W. A. Fowles u. L. A. Nixon, J. chem. Soc. (London) 1964, 1389.

[54] K. Jones u. M. F. Lappert, Proc. chem. Soc. (London) 1964, 22.

[55] F. Glockling u. K. A. Hooton, Proc. chem. Soc. (London) 1963, 146.

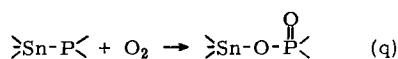
[56] H. Schumann, P. Schwabe u. M. Schmidt, J. organomet. Chemistry 1, 366 (1963/64).

Tabelle 4. Monomere Organylstannyl-phosphine.

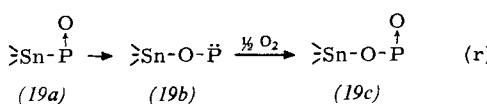
Organylstannyl-phosphin	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Lit.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		142/0,7	[53, 54]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		168/0,7	[48, 53, 54]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		100/0,2	[53]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn—P(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		70/0,2	[53]
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Sn—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		177/0,6	[53]
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Sn—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )		126/0,3	[53]
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Sn—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	96	192/0,6	[51, 53]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn—P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	130		[50, 51, 53]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	114		[51]
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Sn[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	102		[51]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Sn[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	80		[51, 53]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Sn[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	117		[51]
Sn[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	107		[51]
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub> P—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	150		[50]
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub> P	201		[50]

Covalente Zinn-Phosphor-Verbindungen sind gegen Sauerstoff empfindlich (mit sauerstoff-freiem Wasser reagieren sie nicht!) Diese Empfindlichkeit ist wesentlich von den abschirmenden organischen Resten abhängig. Dabei sind Alkylverbindungen prinzipiell unbeständiger als Phenylverbindungen. Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan einerseits und Tris(triphenylstannyl)phosphin andererseits reagieren mit Luft nur langsam. Die Ringverbindungen (16) und (17) sind bereits erheblich empfindlicher gegen Sauerstoff. Die unsymmetrischen Stannylphosphine können dagegen nur in O<sub>2</sub>-freier Atmosphäre gehandhabt werden [\*].

Die Oxydation verläuft prinzipiell nach Gl. (q) entweder schon an Luft oder – immer quantitativ – mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Äthanol [50, 51].



IR-Untersuchungen [33] zeigen, daß bei Sauerstoff-Unterschluß zuerst ein O-Atom an das freie Elektronenpaar am Phosphor angelagert wird. Vermutungen, daß dies der einzige und endgültige Reaktionsschritt sei [57], widersprechen den experimentellen Befunden. In Umkehrung zur Arbusow-Umlagerung scheint sich die Konfiguration (19a) in (19b) umzulagern. Sekundär lagert sich dann gemäß Gl. (r) ein



weiteres Sauerstoffatom an den Phosphor zu (19c) an. Die Oxydationsprodukte der bis jetzt bekannten monomeren Organylstannylphosphine sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Diese neuen Phosphinsäureester lassen sich mit heißer Natronlauge (wie auch die zugrundeliegenden Stannylphosphine) in charakteristische, leicht nachweisbare Bruchstücke spalten [50, 51].

Die Frage nach der Art der sicher covalenten Bindungen zwischen Metall und Phosphor kann im Augenblick noch nicht beantwortet werden. Physikalische Unter-

[\*] Dies wurde offensichtlich nicht immer berücksichtigt. – Siehe IR-Frequenzangabe für (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn—P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Sn—P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [53]. Die bei 1130 und 750 cm<sup>-1</sup> bzw. 1145 und 760 cm<sup>-1</sup> gefundenen Banden sind mit Sicherheit der P=O- und Sn—O-Valenzschwingung zuzuordnen.

[57] H. Schindlbauer u. D. Hammer, Mh. Chem. 94, 644 (1963).

Tabelle 5. Oxydationsprodukte der Organylstannyl-phosphine.

Organylstannyl-phosphinat	Fp [°C]	Lit.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn—O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	> 360	[53]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn—O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	247	[53]
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Sn—O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	226	[53]
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Sn—O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	215	[51, 53]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn—O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	> 360	[51, 53]
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn[O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	> 250	[51]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Sn[O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	372	[53]
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Sn[O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	> 230	[51]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Sn[O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	> 250	[51]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —Sn[O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	216	[51]
Sn[O—P(O)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	174	[51]
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub> O—O—P(O)C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	> 290	[50]
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub> P(O)	150	[50]

suchungen (IR- und Ramanspektren, Kristallstruktur) sollen eine Aussage darüber ermöglichen. Einen wesentlichen Beitrag von (p-d)π-Bindungen, wie sie zwischen Sn und P [53] und sogar zwischen Sn und N [58] (2p- und 5d-Bahnen!) gefordert werden, halten wir nach unseren Erfahrungen sowie IR- und NMR-Untersuchungen für ausgeschlossen. Das gilt auch für die Arsen-, Antimon- und Wismut-Verbindungen [59, 60], die in

Tabelle 6. Organylstannyl-, germyl- und -plumbyl-arsine, -stibine und -bismutine.

Verbindung	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]	Lit.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn—As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		136/0,05	[54]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn—As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		143/0,15	[60]
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Sn—As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		161/0,2	[60]
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Sn—As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		164/0,09	[60]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn—As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	119		[61]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	80 (Zers.)		[61]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Sn[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	85 (Zers.)		[61]
Sn[As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>	70		[61]
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub> As—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	115		[61]
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>3</sub> As	216		[59]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Ge—As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	114		[61]
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Pb—As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	118 (Zers.)		[61]
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn—Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		146/0,18	[60]
(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> Sn—Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		170/0,13	[60]
(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> Sn—Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		180/0,15	[60]
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>2</sub> Sb	215		[59]
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Sn] <sub>3</sub> Bi	138 (Zers.)		[59]

Tabelle 6 aufgeführt sind, hier aber nicht näher behandelt wurden. Die bisherigen Untersuchungen zeigen auf jeden Fall klar, daß Zinn, Germanium und Blei ebenso wie Kohlenstoff mit Elementen der Hauptgruppen stabile Elektronenpaar-Bindungen bilden können.

*Herrn Dr. H. Köpf sind wir für ideenreiche Mitarbeit bei der Untersuchung der empfindlichen Sn—P-Verbindungen ebenso zu Dank verpflichtet wie Herrn Dr. K. F. Thom für die Bearbeitung der Sn-Chalkogenide. Herrn Dr. H. Dersin und Fr. T. Östermann danken wir für experimentelle Mitarbeit, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.*

Eingegangen am 8. Februar 1965 [A 467]

[58] J. Lorberth u. M. R. Kula, Chem. Ber. 97, 3444 (1964).

[59] H. Schumann u. M. Schmidt, Angew. Chem. 76, 344 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 316 (1964).

[60] J. G. M. Campell, G. W. A. Fowles u. L. A. Nixon, J. chem. Soc. (London) 1964, 3026.

[61] H. Schumann u. M. Schmidt, Chem. Ber., im Druck.