

Organo[chlor(methyl)stannyl]phosphine und -amine

Herbert Schumann*, Wolf-Walther du Mont und Heinz-Jürgen Kroth

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

Eingegangen am 9. Mai 1975

Äquimolare Mengen von Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin (1) und Dichlordimethylstannan bzw. Trichlor(methyl)stannan reagieren unter Bildung von Di-*tert*-butyl(chlorodimethylstannyl)phosphin (2) und Di-*tert*-butyl[dichlor(methyl)stannyl]phosphin (3). Die Umsetzung von 1 mit Trichlor(methyl)stannan im Molverhältnis 2:1 führt glatt zu Chlor(methyl)stannandiylbis(di-*tert*-butylphosphin) (4). Die Versuche, ein entsprechendes (Chlorodimethylstannyl)diphenylphosphin zu synthetisieren, schlugen dagegen fehl. Diäthyl(chlorodimethylstannyl)amin (6) und Diäthyl(bromodimethylstannyl)amin (7) werden durch Spaltung von Bis(diäthylamino)dimethylstannan mit Chlor- bzw. Bromtrimethylsilan dargestellt. IR- und NMR-Spektren werden diskutiert.

Organo[chloro(methyl)stannyl]phosphines and -amines

Equimolar amounts of di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphine (1) and dichlorodimethylstannane or trichloro(methyl)stannane react with formation of di-*tert*-butyl(chlorodimethylstannyl)phosphine (2) and di-*tert*-butyl[dichloro(methyl)stannyl]phosphine (3), respectively. The reaction of 1 with trichloro(methyl)stannane in a molar ratio of 2:1 yields chloro(methyl)stannandiylbis(di-*tert*-butylphosphine) (4). All experiments to synthesize the analogous (chlorodimethylstannyl)diphenylphosphine failed. A new method for the synthesis of (chlorodimethylstannyl)diethylamine (6) and (bromodimethylstannyl)diethylamine (7) was found with the reaction of bis(diethylamino)dimethylstannane with chloro- and bromotrimethylsilane, respectively. The i. r. and ¹H n.m.r. spectra are discussed.

Stannylphosphine mit Halogenfunktionen am Zinn wurden in der Literatur noch nicht beschrieben. Dagegen sind Übergangsmetallcarbonylkomplexe mit [Halogen(methyl)stannyl]diphenylphosphin als Liganden bekannt. Diese wurden jedoch ausgehend von Diphenyl(trimethylstannyl)phosphin-Übergangsmetallcarbonylkomplexen durch Entmetthylierung mit Borhalogeniden erhalten¹⁾.

Chlor(methyl)stannylamine wurden bisher durch Komproportionierung von Stannylaminen mit Chlor(methyl)stannanen²⁾ und in einem Einzelfall durch Reaktion von Lithium-*tert*-butyl(trimethylsilyl)amid mit Dichlordimethylstannan erhalten³⁾.

¹⁾ H. Nöth und S. N. Sze, *J. Organomet. Chem.* **43**, 249 (1972).

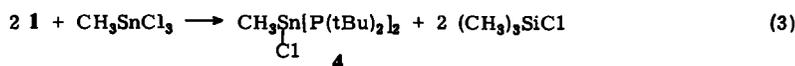
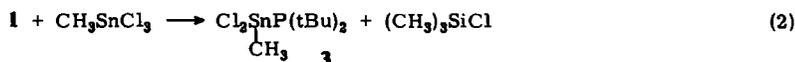
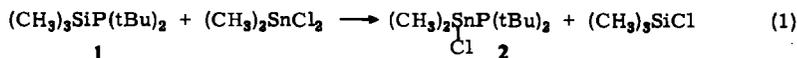
²⁾ A. G. Davies und J. D. Kennedy, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 759.

³⁾ I. Schumann-Ruidisch, W. Kalk und R. Brüning, *Z. Naturforsch.* **23B**, 307 (1968).

Die Umsetzung von Silylphosphinen mit Organometallhalogeniden, die bisher zur Darstellung von Organometallphosphinen herangezogen wurde^{4,5)}, sollte bei entsprechender Wahl der Reaktionsbedingungen die Möglichkeit bieten, in homogener Reaktion die schrittweise Substitution der am Zinn gebundenen Halogenatome durch Phosphinogruppen zu erreichen, wobei als einziges Beiprodukt das leichtflüchtige Chlortrimethylsilan entsteht. Umgekehrt werden Organostannylamine durch Chlortrimethylsilan zu Chlor(organo)stannanen und Silylaminen gespalten⁶⁾. Hier sollte die Verwendung von Bis(amino)stannanen als Ausgangsmaterial zu Chlor(amino)stannanen führen.

Darstellung

Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin (1) reagiert mit Dichlordimethylstannan in Benzol bei 20°C unter Normaldruck innerhalb kurzer Zeit praktisch quantitativ unter Bildung von Di-*tert*-butyl(chlordimethylstannyl)phosphin (2). Mit Trichlor(methyl)stannan wird entsprechend Di-*tert*-butyl[dichlor(methyl)stannyl]phosphin (3) erhalten. Während 2 unter den Synthesebedingungen mit überschüssigem 1 keine merkliche Reaktion eingeht, führt die Reaktion von Trichlor(methyl)stannan mit 2 mol 1 glatt zum zweizähligen Chlor(methyl)stannandiylbis(di-*tert*-butylphosphin) (4). In jedem Fall entsteht als Beiprodukt das niedrig siedende Chlortrimethylsilan, das nach Ablauf der Reaktionen bei vermindertem Druck leicht zu entfernen ist.



Eine Substitution aller drei Chloratome von Trichlor(methyl)stannan durch Di-*tert*-butylphosphin-Gruppen ist selbst bei Anwendung eines sehr großen Überschusses an 1 und Reaktionsbedingungen von 60°C/12 Torr nicht mehr möglich. Diese Abstufung der Reaktivität kann allein mit dem unterschiedlichen Raumbedarf eines Chlor- bzw. Methyl- bzw. Di-*tert*-butylphosphino-Restes befriedigend erklärt werden. Die Verbindung 2 entsteht auch bei der Reaktion von Di-*tert*-butyl(trimethylstannyl)phosphin mit Dichlordimethylstannan als Hauptprodukt [Gl. (4)].

Interessanterweise liegen 2 und 4 in Benzol monomer vor, während 3 – wie ähnlich gebaute Alkoxy- und Aminoverbindungen²⁾ – assoziiert ist, wobei kryoskopisch in Benzol ermittelte Molekülmassen etwa dem dreifachen des berechneten Wertes entsprechen. Dieser Befund wird durch die Tatsache unterstrichen, daß im ³¹P-NMR-

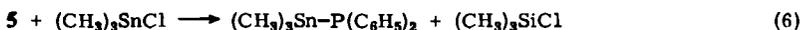
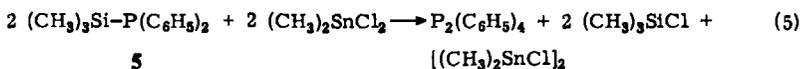
⁴⁾ H. Schumann und L. Rösch, Chem. Ber. 107, 854 (1974).

⁵⁾ H. Schumann und W. W. du Mont, Chem. Ber. 108, 2261 (1975).

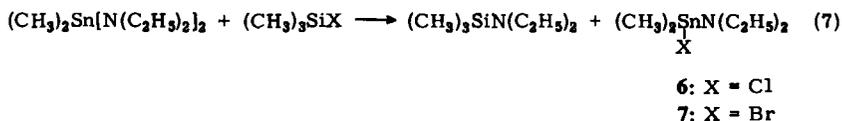
⁶⁾ T. A. George und M. F. Lappert, J. Chem. Soc. A 1969, 992.

Spektrum von **3** ein verbreitertes Signal auftritt. Die Verbindungen **2–4** sind löslich in organischen Lösungsmitteln, farblos, und unter Luftausschluß stabil.

Die Versuche, auf entsprechende Weise aus Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (**5**) und Dichlordimethylstannan das analoge (Chlordimethylstannyl)diphenylphosphin zu synthetisieren, führten nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Obwohl immer Chlortrimethylsilan freigesetzt wurde, konnte in den öligen Rohprodukten ^{31}P -NMR-spektroskopisch nur Tetraphenyldiphosphan nachgewiesen werden. Ein Nachweis für die nach Gleichung (5) formal zu erwartende Zinnverbindung konnte noch nicht erbracht werden. Mit Chlortrimethylstannan liefert **5** dagegen in hoher Ausbeute das bekannte Diphenyl(trimethylstannyl)phosphin.



Während Organohalogenstannane mit Silylphosphinen glatt zu Stannylphosphinen und Halogensilanen reagieren (sofern Redox-Nebenreaktionen ausgeschlossen sind), ist eine Reaktion dieser Art mit Silylaminen nicht möglich. In diesem Falle entsteht umgekehrt aus Stannylaminen und Organohalogensilanen ein Silylamin neben Organohalogenstannan. So erhielten wir durch Umsetzung von Bis(diäthylamino)dimethylstannan mit Chlor- bzw. Bromtrimethylsilan neben Diäthyl(trimethylsilyl)amin die bekannten Diäthyl(halogendimethylstannyl)amine **6** und **7**:



6 und **7** sind extrem hydrolyseempfindlich. Auch unter Ausschluß von Feuchtigkeit zersetzen sie sich innerhalb weniger Stunden zu schwer löslichen, anscheinend polymeren Produkten²⁾. So ist bei der IR-spektroskopischen Kontrolle des Zerfalls von **6** eindeutig das Verschwinden der der Zinn-Chlor-Valenzschwingung zuzuordnenden, starken Bande bei 325 cm^{-1} zu beobachten.

Kernresonanzspektren

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten (in C_6H_6 bzw. C_6D_6) von **2–4**, **6** und **7** sind in den Tabellen 1 und 2 jenen von Di-*tert*-butyl(trimethylstannyl)phosphin⁷⁾, Dimethylstannandiylobis(di-*tert*-butylphosphin)⁸⁾ und Dichlorbis(di-*tert*-butylphosphino)stannan⁹⁾ gegenübergestellt.

⁷⁾ H. Schumann, L. Rösch, H. Neumann und H. J. Kroth, Chem. Ber. **108**, 1630 (1975).

⁸⁾ W. W. du Mont, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1974.

⁹⁾ W. W. du Mont und H. Schumann, Angew. Chem. **87**, 354 (1975).

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopische Daten von Chlorstannyl-phosphinen und -aminen
 [δ -Werte in ppm gegen TMS als externen Standard, Kopplungskonstanten in Hz; Varian A 60 (60 MHz) (d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett)]

Verbindung	$\delta(\text{CH}_3)_3\text{C}$	δCH_2	$^3\text{J}(\text{HCSP})$	$\delta\text{CH}_2\text{Sn}$	$^3\text{J}(\text{HCSnP})$	$^2\text{J}(\text{HC}^{117/119}\text{Sn})$
$(\text{tBu})_2[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]^{(7)}$	1.36 (d)		11.4	0.34 (d)	1.4	45.0/47.2
2 $(\text{tBu})_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}]^{(7)}$	1.41 (d)		12.1	0.76	—	49/51
3 $(\text{tBu})_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2]^{(7)}$	1.43 (d)		12.2	1.07	—	62/64
4 $\text{CH}_3(\text{C})\text{Sn}[\text{P}(\text{tBu})_2]_2$	1.67 (d)		11.8	1.24 (t)	0.9	48/50
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{P}(\text{tBu})_2]_2^{(8)}$	1.48 (d)		11.3			
$(\text{tBu})[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}]^{(3)}$	1.47 (d)		11.3	0.76 (t)	0.9	40/42
	1.37			0.81	—	62.1/65.1
				0.22 ^{e)}	—	
6 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}]^{(9)}$	1.14 (t) ^{a)}	3.09 (q)	7.2 ^{b)}	0.59	—	65/68.5
7 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnBr}]^{(9)}$	1.11 (t) ^{a)}	3.05 (q)	7.1 ^{b)}	0.64	—	62/65

^{a)} $\delta\text{CH}_3 - \text{CH}_2$

^{b)} $^3\text{J}(\text{HCCH})$

^{c)} $\delta(\text{CH}_3)_3\text{Si}$

Tab. 2. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopische Daten^{a)} von Chlorstannylphosphinen [Chemische Verbindungen in ppm von niederem Feld gegen 85% proz. H_3PO_4 als externen Standard, Kopplungskonstanten in Hz; Varian XL 100-15 (40.5 MHz)]

Verbindung	δ	$^1\text{J}(^{31}\text{P}^{117}\text{Sn})$	$^1\text{J}(^{31}\text{P}^{119}\text{Sn})$
$(\text{tBu})_2[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]^{(7)}$	+20.7	760.6	795.4
2 $(\text{tBu})_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}]^{(7)}$	+40.5	—	—
3 $(\text{tBu})_2[(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2]^{(7)}$	+72.3	—	—
$(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{P}(\text{tBu})_2]_2^{(8)}$	+31.3	927	970
4 $\text{CH}_3(\text{C})\text{Sn}[\text{P}(\text{tBu})_2]_2$	+49.3	1281	1343
$\text{Cl}_2\text{Sn}[\text{P}(\text{tBu})_2]_2^{(9)}$	+84.5	1720	1800

^{a)} Protonenkopplung durch heteronucleare Rauschentkopplung aufgehoben.

Die Signale der Protonen der *tert*-Butylgruppen von 2, 3 und 4 sind aufgrund von $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ -Kopplung verdoppelt. Die von uns für die Verbindungen 6 und 7 erhaltenen Daten stimmen mit den Literaturwerten ²⁾ befriedigend überein. Für die Äthylaminogruppen werden erwartungsgemäß Triplett-Quartett-Aufspaltungsmuster mit geringem Dacheffekt gefunden.

Die Resonanzen der Protonen der an Zinn gebundenen Methylgruppen erscheinen im Falle der Stannylamine 6 und 7 als Singulettensignale, die durch β -Protonenkopplung mit ^{117}Sn und ^{119}Sn von zwei Satellitenpaaren flankiert sind. Für die Stannylphosphine 2 und 3 sollte dieses Signal aufgrund der Kopplung $^3J(^1\text{HCSn}^{31}\text{P})$ jeweils verdoppelt sein. Tatsächlich treten aber auch hier nur Singulettensignale auf. Dies ist möglicherweise auf das begrenzte Auflösungsvermögen des NMR-Gerätes, oder aber auf intermolekulare Assoziation bzw. schnelle Austauschreaktionen zwischen Stannylphosphinen und in Spuren im Gleichgewicht vorliegenden Halogenstannanen zurückzuführen. In Carbonyl-übergangsmetallkomplexderivaten von 2, in denen durch die Blockierung des freien Elektronenpaares am Phosphor die beiden letztgenannten Effekte ausgeschaltet sind, kann die $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ -Kopplung der Protonen der an Zinn gebundenen Methylgruppen tatsächlich beobachtet werden ⁸⁾.

Im ^1H -NMR-Spektrum von 4 treten, neben dem für die Methylprotonen zu erwartenden Triplettensignal (1:2:1), überraschenderweise zwei den Protonen der *tert*-Butylgruppen zuzuordnende Dublettensignale mit unterschiedlicher Kopplungskonstante $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$ auf. Dieser Effekt läßt sich mit einer sterisch bedingten Behinderung der Rotation der Di-*tert*-butylphosphino-Gruppen um die P–Sn-Bindungen erklären. Unter dieser Voraussetzung ist jeweils eine *tert*-Butylgruppe der beiden Phosphinreste zu dem am Zinn gebundenen Chloratom orientiert, während jeweils die zweite auf die am Zinn gebundene Methylgruppe ausgerichtet ist. Die beiden Phosphoratome bleiben dabei äquivalent, was durch das Auftreten von nur einem Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum von 4 bestätigt wird.

Die Werte für $\delta(\text{CH}_3)_3\text{C}$ sowie $\delta\text{CH}_2\text{CH}_3$ und $\delta\text{CH}_2\text{CH}_3$ werden durch Veränderung der Substituenten am Zinn nur wenig beeinflußt. Dagegen verschiebt sich das Methylprotonensignal sowie das Phosphorresonanzsignal mit fortschreitender Substitution der am Zinn gebundenen Methylgruppen durch Chlor schrittweise zu niederen Feldern. Diese Abschirmungsverluste können durch induktive Effekte, Winkeländerungen und eventuell Assoziation verursacht werden.

Auf gleiche Einflüsse kann man die bei fortschreitender Einführung von Chlorsubstituenten am Zinn eintretende Vergrößerung der Kopplungskonstanten $J(^1\text{HCC}^{31}\text{P})$ bzw. die zunehmende Positivierung des Phosphors ¹⁰⁾ zurückführen. Die für 4 gemessene Kopplungskonstante $J(^1\text{HCSn}^{31}\text{P})$ unterscheidet sich nur geringfügig von dem kleinen Betrag der entsprechenden Dimethylzinnverbindung $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}[\text{P}(\text{tBu})_2]_2$ ⁸⁾.

Der Gang der Kopplungskonstanten $J(^1\text{HC}^{117,119}\text{Sn})$ läßt die bekannte, qualitative Abhängigkeit des *s*-Charakters der Sn–C-Bindungen von der Elektronegativität der übrigen Bindungspartner am Zinn erkennen. Der Ersatz von Methylgruppen durch elektronegativere funktionelle Gruppen führt zu einem Anstieg dieser Größe.

¹⁰⁾ J. F. Nixon und R. Schmutzler, Spectrochim. Acta 22, 565 (1966).

Der Betrag der Kopplungskonstanten zwischen den direkt verbundenen Kernen Phosphor und Zinn, $J(^{31}\text{P}^{117,119}\text{Sn})$, steigt erheblich und mit zunehmendem Proportionalitätsfaktor an, wenn in Dimethylstannandiylobis(di-*tert*-butylphosphin)⁸⁾ die beiden Methylgruppen schrittweise durch Chloratome ersetzt werden. Aufgrund von Signalverbreiterung konnte diese Kopplung in den Spektren von **2** und **3** nicht gefunden werden.

³¹P-NMR-Spektroskopische Untersuchungen an analogen Silylphosphinen ergaben, daß bei Einführung von Chlorsubstituenten am Silicium der Betrag von $^1J(^{31}\text{P}^{29}\text{Si})$ auch deutlich größer wird¹¹⁾. Eine sinnvolle Erklärung für diese Tatbestände kann erst die Bestimmung der Vorzeichen dieser Kopplungskonstanten möglich machen¹²⁾.

Schwingungsspektren

Die in den Infrarot- und Raman-Spektren der neuen Chlorstannylphosphine **2**, **3** und **4** auftretenden Banden wurden durch Vergleich mit den Spektren von Di-*tert*-butyl(trimethylstannyl)phosphin⁴⁾ und von Chlor(methyl)stannanen¹³⁾ zugeordnet (Tab. 3). Eine Aufstellung der Infrarotbanden von **6** und **7** erfolgt in Tab. 4.

Tab. 3. IR-Absorptionen^{a)} und Raman-Linien^{b)} der Verbindungen **2**, **3** und **4** in cm^{-1} (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	2		3		4		
	IR	RE	IR	RE	IR	RE	
δ				28(10) 75(10)		34(4)	
		94(2)		93(7)		92(4)	
		136(6)		106(8)		109(7)	
		146(5)		123(7)		120(10)	
		150(5)		140(10)		150(4)	
		164(5)				174(3)	
		226(2)		226(3)		211(6)	
				256(1)		250(2)	
		280 Sch		265 st 296 m	273(2) 295(1)	280 Sch	
	vSnCl	322 st	318(2) 356(0)	322 st	326(4) 337(9)	305 st	300(4) 351(0)
ρCC ₃	370 s	373(1)	380 s	372(1)		372(2)	
δCC ₃	412 s		404 Sch				
δCC ₃		433(0)	438 s	438(2)		428(1)	
δCC ₃	463 m	465(1)	461 s	466(2)	460 s	461(1)	
vSnC	519 st	522(10)	502 m	519(5)	503 m	510(5)	
vSnC	530 st	532(4)	538 m	538(7)			
v _s PC ₂	565 Sch	552(1)	567 s	567(5)	555 s	568(2)	
v _{as} PC ₂	592 m	594(0)	594 s	593(2)	590 s	588(1)	
ρCH ₃	620 m		640 s				
	675 m						
	755 st		774 st		740 st		
	783 st		800 st		806 st		
v _s CC ₃	808 st	812(3)		805(4)		808(3)	

¹¹⁾ H. Schumann und W. W. du Mont, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

¹²⁾ W. C. Mc Farlane und D. S. Rycroft, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 1977.

¹³⁾ W. F. Edgell und C. H. Ward, J. Mol. Spectrosc. 8, 343 (1962).

Tab. 3 (Fortsetzung)

Zuordnung	2		3		4	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
C-H-, C-C- Valenz- und Deformations- schwingungen, sowie Ober- schwingungen	839 st		840 Sch		838 s	
	858 Sch					
	906 m					
	929 m	932(1)	928 m	932(2)	926 s	928(1)
	1015 st	1019(0)	1010 m	1018(2)	1011 m	1017(0)
	1067 m			1024(2)		
	1098 m					
	1170 st	1175(1)	1162 m	1169(4)	1166 st	1175(2)
		1195(3)		1192(6)		1180(1)
	1248 m				1200 Sch	1201(1)
	1258 Sch		1258 m		1257 s	
	1362 st		1360 st		1361 st	1360(0)
	1388 st		1388 m		1375 st	1385(0)
	1415 st	1445(1)	1450 st	1438(2)		1442(1)
		1468(1)		1466(3)		1458(1)
	1700 s		1740 s			
	2170 s					
	2275 s					
	2355 s					
	2710 m					2705(0)
2742 Sch					2780(0)	
2860 st	2864(1)	2860 st		2862 st	2862(0)	
	2868(1)				2898(2)	
	2899(2)		2901(10)			
	2923(2)		2923(10)		2924(2)	
	2958(1)		2944 (Sch)		2950(1)	
2980 st	2989(0)	2940 st	2956 (Sch)		2980(1)	

^{a)} Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457 in Substanz zwischen CsJ-Küvetten, 0.1 mm Schichtdicke.

^{b)} Raman-Spektrophotometer Cary 82 in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

Tab. 4. IR-Absorptionen der Verbindungen 6 und 7
(st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter)

6	7	6	7
325 st		915 s	
	470 Sch	930 s	
520 m	520 st	970 s	994 m
545 m	543 m	1006 m	
580 m	575 st	1030 s	1040 m
670 s		1070 s	1062 s
720 m	725 Sch	1092 s	
770 st	775 st	1125 s	1121 m
841 s	840 Sch	1165 m	1162 m
870 s	870 s	1180 s	1185 m
	896 s		

Für die Auswertung der Spektren wurden die vielatomigen Gesamtmoleküle in einfache Bauelemente zerlegt, die näherungsweise als schwingende Einheiten betrachtet werden können. In der betrachteten Verbindungsreihe verdient der innere Molekülteil mit Zinn als Zentralatom und den direkt am Zinn gebundenen Atomen besondere Aufmerksamkeit. Innerhalb dieses Molekülteils können als brauchbare Vereinfachung die Sn-C-

Schwingungen getrennt von den Schwingungen des verbleibenden P_nSnCl_m - bzw. $NSnX$ -Gerüsts (2: $n = 1, m = 1$; 3: $n = 1, m = 2$; 4: $n = 2, m = 1$; 6: $X = Cl$; 7: $X = Br$) betrachtet werden. Die Substitution von an Zinn gebundenen Methylgruppen durch Chloratome führt, wie in der Reihe der Chlor(methyl)stannane¹³⁾, sowohl bei den Stannylphosphinen als auch bei den Stannylaminen zum Ansteigen der $Sn - C$ -Valenzschwingungsfrequenzen (Tab. 5). Dies kann im Sinne einer gewissen Stärkung der $Sn - C$ -Bindung, im Falle von 6 und 7 allerdings auch durch Kopplung von νSnC_2 mit νSnN erklärt werden. Die Auswirkung dieser Methyl-Halogen-Substitution auf die Lage der, nicht getrennt zuzuordnenden $Sn - P/Sn - Cl$ -Valenzschwingungen ist wesentlich schwächer. Die Zuordnung der $C - H$ -, $C - C$ - und $P - C$ -Valenzschwingungen erfolgte in gleicher Weise wie in der Reihe der Di-*tert*-butyl(trimethylelement)phosphine⁴⁾.

Tab. 5. Zinn-Kohlenstoff- bzw. Zinn-Stickstoff- und Zinn-Phosphor- bzw. Zinn-Chlor-Valenzschwingungen in cm^{-1} aus den IR-Spektren

Verbindung	ν_{SnC}	ν_{SnSnC}	ν_{SnN}	ν_{SnP}	ν_{SnCl}
$(tBu)_2[(CH_3)_3Sn]P^{4)}$	505	518	—	370	—
$(CH_3)_3SnCl^{13)}$	514	545	—	—	318
2 $(tBu)_2[(CH_3)_2SnCl]P$	519	530	—	322 ^{b)}	—
3 $(tBu)_2[CH_3SnCl_2]P$	538	—	—	322 ^{b)}	—
				337 (Raman)	
4 $CH_3(Cl)Sn[P(tBu)_2]_2$	503	—	—	305 ^{b)}	—
$(tBu)[(CH_3)_3Si][(CH_3)_2SnCl]N^{3)}$	515	538	480 ^{a)}	—	326
6 $(C_2H_5)_2[(CH_3)_2SnCl]N$	520	545	580 ^{a)}	—	325
7 $(C_2H_5)_2[(CH_3)_2SnBr]N$	520	543	575 ^{a)}	—	—

a) Gekoppeltes System $\nu SnC_2/\nu SnN$.

b) Gekoppelte Schwingung νP_nSnCl_m .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Di-tert-butyl(chlordimethylstannyl)phosphin (2): Zu 17.6 g (0.08 mol) Dichlordimethylstannan in 40 ml Benzol werden 18.8 g (0.086 mol) 1 getropft. Nach Abklingen der mäßig exothermen Reaktion wird noch 20 min gerührt. Die anschließende Destillation liefert nach Chlortrimethylsilan und Benzol bei 73–85°C/0.1 Torr 15 g (57%) 2.

$C_{10}H_{24}ClPSn$ (329.4) Ber. C 36.46 H 7.34 Cl 10.76

Gef. C 36.20 H 7.30 Cl 9.30 Mol.-Masse 320 (kryoskop. in Benzol)

2 wird auch erhalten durch Umsetzung von 1.1 g (0.005 mol) Dichlordimethylstannan mit 2.4 g (0.0077 mol) *Di-tert-butyl(trimethylstannyl)phosphin* bei 60°C. Nach 1 h wird unter vermindertem Druck destilliert. Die Hauptfraktion (82–86°C/0.4 Torr) enthält reines 2.

Di-tert-butyl(dichlor(methyl)stannyl)phosphin (3): Zu 2.4 g (0.01 mol) Trichlor(methyl)stannan in 20 ml Benzol werden 2.1 g (0.0097 mol) 1 getropft. Nach 20 min werden Chlortrimethylsilan und Benzol bei 0.1 Torr abdestilliert, der Rückstand enthält reines 3. Schmp. 38–42°C.

$C_9H_{21}Cl_2PSn$ (349.8) Ber. C 30.90 H 6.05 Cl 20.27

Gef. C 29.60 H 6.00 Cl 19.10

Mol.-Masse 800–1000! (kryoskop. in Benzol)

Chlor(methyl)stannandiylbis(di-tert-butylphosphin) (4): Zu 3.4 g (0.014 mol) Trichlor(methyl)stannan werden bei etwa 10°C (Wasserbad) 9.2 g (0.042 mol) **1** getropft. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die Bildung von **4** an. Auch nach 3 d Rühren bei 60°C/12 Torr wird keine weitere Umsetzung beobachtet. Destillation bei 0.3 Torr liefert als Vorlauf unumgesetztes **1** (44–49°C) und in einer Feststoffdestillation bei 135–150°C 2.5 g (45%) **4**. Sublimation dieses Produktes bei 85°C/0.01 Torr liefert **4** als farblose Kristalle. Schmp. 139–143°C.

C₁₇H₃₉ClP₂Sn (459.6) Ber. C 44.43 H 8.55 Cl 7.71

Gef. C 43.20 H 8.70 Cl 7.70 Mol.-Masse 520 (kryoskop. in Benzol)

Umsetzungen von Diphenyl(trimethylsilyl)phosphin (5) mit Chlor(methyl)stannanen: Je 5.2 g (0.020 mol) **5** werden mit der stöchiometrischen Menge an a) Chlortrimethylstannan (Dioxan, 20°C), b) Dichlordimethylstannan (Dioxan 20°C oder THF/Pentan – 30°C), c) Trichlor(methyl)stannan (Benzol, 20°C) versetzt. In jedem Fall kann ¹H-NMR-spektroskopisch der Verbrauch von **5** und die Bildung von Chlortrimethylsilan nachgewiesen werden. Aus Versuch a) kann nach Einengen der Reaktionslösung unter vermindertem Druck Diphenyl(trimethylstanny)lphosphin durch Destillation rein erhalten werden [Ausb. 4.2 g (60%), Sdp. 88–102°C/0.05 Torr, δ³¹P = +57.8 ppm]. Aus Versuch b) wird ein öliges Rohprodukt erhalten, in dem ³¹P-NMR-spektroskopisch nur Tetraphenyldiphosphan nachzuweisen ist (δ³¹P = +14.9 ppm). Bei Versuch c) tritt bei lokalem Überschuß von **5** während der Reaktion Rotfärbung der Lösung auf. Zudem scheidet sich ein farbloser Niederschlag von gummiartiger Konsistenz ab (gef. C 8.05, H 1.1). Es ist offensichtlich keine einfache Substitutionsreaktion am Zinn abgelaufen.

Umsetzungen von Bis(diäthylamino)dimethylstannan mit Halogentrimethylsilanen: Je 2.93 g (0.01 mol) Bis(diäthylamino)dimethylstannan in etwa 20 ml Benzol werden mit der stöchiometrischen Menge an a) Chlortrimethylsilan (1.08 g) und b) Bromtrimethylsilan (1.53 g) bei Raumtemp. unter Rühren versetzt. In den Rohprodukten kann neben den Halogenstannylaminen **6** und **7** jeweils Diäthyl(trimethylsilyl)amin ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Nach dem Abdestillieren von Lösungsmittel und flüchtigen Reaktionsprodukten unter vermindertem Druck können **6** und **7** in praktisch quantitativer Rohausbeute als farblose Kristalle erhalten werden. Die Verbindungen zersetzen und verfärben sich beim Stehenlassen innerhalb einiger Stunden. **6**: Cl ber. 13.83, gef. 13.50; **7**: Br ber. 26.56, gef. 26.60. Gleichartige Produkte erhielten wir durch Umsetzung von Bis(diäthylamino)dimethylstannan mit Dichlor- bzw. Dibromdimethylstannan²¹.

[202/75]