

## Substitutionsreaktionen an Di-*tert*-butyl(chlordimethylstannyl- bzw. germyl)phosphin

Herbert Schumann\*, Wolf-Walther du Mont und Bernd Wöbke

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

Eingegangen am 17. Juli 1975

Di-*tert*-butyl(chlordimethylstannyl)phosphin (2) reagiert mit Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin (1) zu Dimethylstannandiylobis(di-*tert*-butylphosphin) (4), mit Natrium-trimethylsilanolat zu Di-*tert*-butyl[dimethyl(trimethylsiloxy)stannyl]phosphin (7). Di-*tert*-butyl(chlorodimethylgermyl)phosphin (6) reagiert dagegen nicht mit 1, bildet aber bei der Umsetzung mit Natrium-trimethylsilanolat Di-*tert*-butyl[dimethyl(trimethylsiloxy)germyl]phosphin (8). Die Schwingungs- und Kernresonanzspektren der neuen Verbindungen werden diskutiert.

### Substitution Reactions at Di-*tert*-butyl(chlorodimethylstannyl)phosphine and Di-*tert*-butyl(chlorodimethylgermyl)phosphine

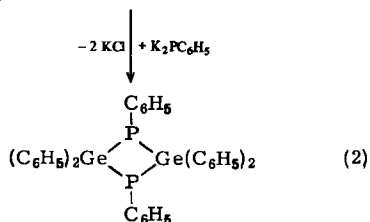
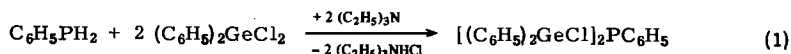
Di-*tert*-butyl(chlorodimethylstannyl)phosphine (2) reacts with di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphine (1) or sodium trimethylsilanolate to form dimethylstannandiylobis(di-*tert*-butylphosphine) (4) or di-*tert*-butyl[dimethyl(trimethylsiloxy)stannyl]phosphine (7), respectively. In contrast the analogous di-*tert*-butyl(chlorodimethylgermyl)phosphine (6) does not react with 1 but only with sodium trimethylsilanolate yielding di-*tert*-butyl[dimethyl(trimethylsiloxy)germyl]phosphine (8). The vibrational and n.m.r. spectra of the new compounds are discussed.

Die Chemie der Organogermyl- und -stannylphosphine ist bislang vornehmlich durch Reaktionen gekennzeichnet, bei denen P–Ge- oder P–Sn-Bindungen gespalten werden. Hierzu sind u. a. die Reaktionen mit Sauerstoff, mit Halogenen und zahlreichen Elementhalogeniden, die Hydrolysereaktionen und Additionen an polare Mehrfachbindungssysteme zu zählen<sup>1)</sup>. Ohne Spaltung von P–Ge- oder P–Sn-Bindungen verlaufen dagegen die Komplexbildungsreaktionen von Organogermyl- und -stannylphosphinen mit Übergangsmetallcarbonylen<sup>2)</sup>. Substitutionsreaktionen an Organogermyl- oder -stannylphosphinen, die ohne Spaltung von Phosphor-Element(IV)-Bindungen verlaufen, sind als Zwischenschritte beim Aufbau mehrzähliger und käfigartiger Organometallphosphine aus Organoelement-di- und/oder -trihalogeniden und Phosphin oder Organophosphinen anzunehmen. In einem Fall wurde bereits über die stufenweise Synthese eines cyclischen Germylphosphins berichtet<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Schumann, *Angew. Chem.* **81**, 970 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 937 (1969).

<sup>2)</sup> H. Schumann, O. Stelzer, J. Kuhlmei und U. Niederreuther, *Chem. Ber.* **104**, 993 (1971).

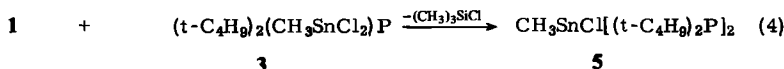
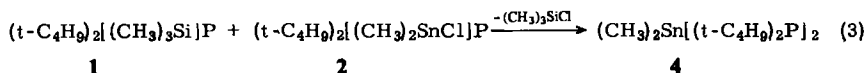
<sup>3)</sup> H. Schumann und H. Benda, *Chem. Ber.* **104**, 333 (1971).



Im Gegensatz zu rein organisch substituierten Organoelement(IV b)-phosphinen sind chlosubstituierte Germyl-<sup>4)</sup> und Stannylphosphine<sup>5)</sup> zu Substitutionsreaktionen unter Erhaltung der Ge-P- bzw. Sn-P-Bindung befähigt.

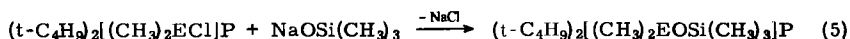
Die Reaktion von Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin (1) mit Organometallhalogeniden eignet sich nicht zur Einführung beliebig vieler Di-*tert*-butylphosphinogruppen. Das äußert sich schon darin, daß z. B. Di-*tert*-butyl[methyl(chlorsilyl und -germyl)]-phosphin mit 1 nicht weiterreagiert<sup>4,6)</sup>.

Während bei  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  Substitutions- und Redoxreaktionen nebeneinander ablaufen<sup>7)</sup>, reagieren Di-*tert*-butyl(chlordimethylstannyl)phosphin (2) und Di-*tert*-butyl(dichlormethylstannyl)phosphin (3) mit 1 eindeutig unter Bildung der zweizähligen Stannylphosphine 4 und 5:



Während 5 bereits aus der direkten Umsetzung von Trichlor(methyl)-stannan mit zwei Äquivalenten 1 bei 20°C in Benzol glatt erhalten werden konnte<sup>5)</sup>, entsteht 4 aus 2 und 1 nur langsam bei höherer Reaktionstemperatur und vermindertem Druck, wobei gebildetes Chlortrimethylsilan aus dem Gleichgewicht entfernt werden muß. Die zweizähligen Phosphine 4 und 5 können durch Feststoffdestillation oder Sublimation als farblose, in Äthern und Kohlenwasserstoffen leicht lösliche Festkörper erhalten werden.

2 und Di-*tert*-butyl(chlordimethylgermyl)phosphin (6) reagieren mit Natrium-trimethylsilanolat unter Bildung der di-*tert*-butylphosphin-substituierten neuen Heterosiloxane 7 und 8, die nach Abtrennung von Natriumchlorid und Lösungsmittel durch Destillation



<sup>4)</sup> H. Schumann und W. W. du Mont, Chem. Ber. **108**, 2261 (1975).

<sup>5)</sup> H. Schumann, W. W. du Mont und H. J. Kroth, Chem. Ber. **109**, 237 (1976).

<sup>6)</sup> H. Schumann und W. W. du Mont, Z. Anorg. Allgem. Chem., im Druck.

<sup>7)</sup> W. W. du Mont und H. Schumann, Angew. Chem. **87**, 354 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 368 (1975).

Tab. 1. Chemische Verschiebungen ( $\delta$  in ppm) und Kopplungskonstanten ( $J$  in Hz) der Verbindungen 2, 4–8 sowie von Di-*tert*-butyl(trimethylgermyl)- bzw. -(trimethylstannyl)phosphin (Me = CH<sub>3</sub>) [TMS bzw. 85proz. Phosphorsäure als externer Standard; negative Vorzeichen entsprechen, bezogen auf den Standard, einer Verschiebung nach niedrigerem Feld. Varian DB 60 (60 MHz) für <sup>1</sup>H und Varian XL 100-15 (40.5 MHz) für <sup>31</sup>P] (d = Dublett, t = Triplett)]

Verbindung	$\delta\text{CH}_3\text{C}$	$^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$	$\delta\text{CH}_3\text{Ge}(\text{Sn})$	$^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	$\delta^{31}\text{P}$	$^1J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$
6 (Me <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> (Me <sub>3</sub> Ge)P <sup>8)</sup>	-1.29 (d)	11.0	-0.46 (d)	2.6		-14.3	
(Me <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> GeCl)P <sup>4)</sup>	-1.36 (d)	12.1	-0.88 (d)	2.6		-28.2	
8 (Me <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> GeOSiMe <sub>3</sub> )P	-1.31 (d)	11.5	-0.63 (d)	2.2	-0.04	-15.8	
(Me <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> (Me <sub>3</sub> Sn)P <sup>8)</sup>	-1.36 (d)	11.4	-0.34 (d)	1.4		-20.7	760.6/795.4
2 (Me <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> SnCl)P <sup>5)</sup>	-1.41 (d)	12.1	-0.76			-40.5	
7 (Me <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> SnOSiMe <sub>3</sub> )P	-1.28 (d)	11.6	-0.45		+0.06	-29.3	894 / 935
4 Me <sub>2</sub> Sn[P(CMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	-1.47 (d)	11.3	-0.76 (t)	0.9		-31.3	927 / 970
5 Me(Cl)Sn[P(CMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> <sup>5)</sup>	-1.67 (d)	11.8	-1.24 (t)	0.9		-49.3	1281 / 1343
	-1.46 (d)	11.3					

unter vermindertem Druck als thermisch recht stabile farblose Flüssigkeiten erhalten werden.

Tab. 2. IR-Absorptionen<sup>a)</sup> und Raman-Linien<sup>b)</sup> der Verbindungen 4, 7 und 8 in  $\text{cm}^{-1}$  (st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter; Werte in Klammern = geschätzte Intensitäten)

Zuordnung	4		8		7	
	IR	RE	IR	RE	IR	RE
Deformations- schwingungen		39 (6)				
		55 (6)				
		83 (6)				110 (4)
		121 (10)		128 (4)		128 (6)
		140 (2)		159 (3)		
		165 (3)		191 (5)		
		214 (3)				
		223 (3)				224 (4)
		257 (1)		259 (6)		
		274 (0)		280 Sch	289 (2)	
			308 st	294 (2)	295 m	290 (1)
$\rho\text{CC}_3$		354 (0)	308 st	306 (1)		
$\rho\text{CC}_3$		370 (1)	355 Sch	358 (1)	352 Sch	348 (1)
$\rho\text{CC}_3, \nu\text{GeP}$			380 s	381 (2)		366 (1)
$\rho\text{CC}_3$		390 (0)				382 (1)
$\delta\text{CC}_3$	426 s	428 (0)	416 s	440 (2)		391 (1)
$\delta\text{CC}_3$	462 m	461 (0)	480 m	469 (4)	452 s	424 (2)
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_2$	500 m	505 (7)			514 Sch	456 (2)
$\nu_{\text{as}}\text{SnC}_2$		510 (5)			526 m	509 (10)
$\nu_{\text{s}}\text{PC}_2$	560 s	562 (2)			556 s	560 (3)
$\nu_{\text{as}}\text{PC}_2, \nu_{\text{s}}\text{GeC}_2$	584 s	575 (0)	578 st	580 (10)	589 s	586 (1)
$\nu_{\text{as}}\text{GeC}_2$			597 st	596 (4)		
$\nu_{\text{s}}\text{SiC}_3$			630 m	636 (6)	625 s	620 (4)
$\nu_{\text{as}}\text{SiC}_3$			681 m	681 (1)	676 s	671 (1)
$\rho\text{CH}_3$	690 s					
$\rho\text{CH}_3$	720 Sch					
$\rho\text{CH}_3$	739 st		750 st	752 (0)	746 st	740 (0)
$\rho\text{CH}_3$	762 st		792 st		772 Sch	
$\nu\text{CC}_3$	808 st	807 (3)		812 (3)		805 (3)
$\rho\text{CH}_3$	840 s		840 st	844 (1)	832 st	828 (0)
$\rho\text{CH}_3$	929 m	927 (1)		929 (1)	913 m	926 (1)
$\nu_{\text{as}}\text{SiOGe}, \nu_{\text{as}}\text{SiOSn}$			991 st	991 (0)	978 st	

<sup>a)</sup> Perkin-Elmer-Infrarot-Spektrophotometer 457, in Nujol.

<sup>b)</sup> Raman-Spektrophotometer Cary 82, in Substanz, Krypton-Laser, Spectra-Physics, 647.1 nm.

Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  von 4, 7 und 8 in Benzol zeigen die Signale der Protonen der an P gebundenen *tert*-Butylgruppen und der an Ge gebundenen Methylgruppen in allen Fällen aufgrund der Kopplung  $^3J(^1\text{H}^{31}\text{P})$  als Dubletts. Beim Stannasiloxan 7 wird, wie schon für die Verbindung 2<sup>5)</sup>,  $^3J(^1\text{HCSn}^{31}\text{P})$  nicht beobachtet; das Signal der an Sn gebundenen Methylgruppen von 4 erscheint als Triplett. Fernkopplungen der Art  $^5J(^1\text{H}^{31}\text{P})$  treten nicht auf. In den  $^{31}\text{P-NMR-Spektren}$  wurde die Protonenkopplung durch heteronukleare Rauschkopplung ausgeschaltet. Die kernresonanzspektroskopischen Daten der neuen Verbindungen (Tab. 1) fügen sich gut in die Ergebnisse der Untersuchungen an Organoelement(IV b)-phosphinen<sup>8)</sup> und Chloro(organo)element(IV b)-phosphinen<sup>4-6)</sup> ein.

<sup>8)</sup> H. J. Kroth, Dissertation, Techn. Univ. Berlin 1973.

Die Lage der Protonenresonanzsignale der an P gebundenen *tert*-Butylgruppen und der an Ge oder Sn gebundenen  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$ -Gruppen ändert sich nur geringfügig bei Variation der Substituenten an Ge oder Sn. Die „Entschirmung“ der Protonen der an Ge und Sn gebundenen Methylgruppen ist bei den Siloxanderivaten **7** und **8** etwas geringer als bei den chlosubstituierten Verbindungen **2** und **6**, verhältnismäßig groß jedoch bei **4**. Durch Einführung einer Siloxygruppe am Germanium wird die Kopplungskonstante  $^3J(\text{HCGeP})$  in **8** auf den kleinsten bisher von uns für ein Germylphosphin gefundenen Betrag von 2.2 Hz verringert. Der Wert für  $^3J(\text{HCSnP})$  des entsprechenden Stannylphosphins (**7**) scheint unterhalb des Auflösungsvermögens des verwendeten NMR-Geräts zu liegen. Die chemische Verschiebung  $\delta^{31}\text{P}$  von **8** unterscheidet sich nur wenig von derjenigen des Di-*tert*-butyl(trimethylgermyl)phosphins. Das Resonanzsignal des Trimethylsiloxystannylphosphins **7** liegt bei  $-29$  ppm und damit etwa in der Mitte zwischen den Signalen von Di-*tert*-butyl(trimethylstannyl)phosphin und **2**. Für die Kopplungskonstanten  $^2J(^1\text{H}^{117,119}\text{Sn})$  werden in **4** mit 40/42 Hz recht niedrige Werte gefunden. Die Beträge der Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P}^{117/119}\text{Sn})$  steigen in der Reihe Di-*tert*-butyl(trimethylstannyl)phosphin – **7** – **4**; das heißt, bei der Verbindung mit der negativsten chemischen Verschiebung ( $\delta^{31}\text{P}$ ) dieser Reihe wird die größte Zinn-Phosphor-Kopplungskonstante gefunden, was auf Änderungen der Winkel im Gerüst  $\text{P} - \text{Sn} - \text{X}$  [ $\text{X} = \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{OSi}(\text{CH}_3)_3, \text{P}(\text{tert-C}_4\text{H}_9)_2$ ] zurückgeführt werden kann. Eine mehr als qualitative Betrachtung dieser Meßergebnisse wird erst sinnvoll nach der Untersuchung weiterer Vergleichssubstanzen sowie der Vermessung von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektren.

Die in den *Infrarot- und Ramanspektren* von Dimethylstannandiyl-bis(di-*tert*-butylphosphin) (**4**) und den di-*tert*-butylphosphinosubstituierten Heterosiloxanen **7** und **8** auftretenden Banden wurden durch Vergleich mit Di-*tert*-butyl(chlordimethylgermyl- und -stannyl)phosphin<sup>4,5)</sup> sowie mit bekannten Heterosiloxanen<sup>9)</sup> zugeordnet (Tab. 2). Die zwischen 1000 und 3000  $\text{cm}^{-1}$  auftretenden Banden, die ausnahmslos den Valenz- und Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_3$ - und *tert*- $\text{C}_4\text{H}_9$ -Gruppen zuzuordnen sind, wurden nicht aufgeführt. Zur Auswertung der Spektren wurden die vielatomigen Moleküle in einfache Strukturelemente zerlegt, die näherungsweise als schwingende Einheiten betrachtet werden können. Die Zuordnung der  $\text{PC}_2, \text{SiC}_3, \text{GeC}_2$  und  $\text{SnC}_2$ -Valenzschwingungen bereitet keine Schwierigkeiten, wogegen die Zuordnung der Germanium-Phosphor- und Zinn-Phosphor-Valenzschwingungen mit Unsicherheiten behaftet ist. Im Erwartungsbereich dieser Schwingungen (300 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ) treten mehrere Deformationsschwingungen der Di-*tert*-butylphosphinogruppen auf. Bemerkenswert ist die geringe Differenz  $\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}(\text{SnC}_2)$  in **4**; aus ihr kann auf merkliche Verringerung des Winkels  $\text{CSnC}$  gegenüber anderen Dimethylzinnverbindungen geschlossen werden. Dieser Befund wäre mit der gleichzeitigen Aufweitung des Winkels  $\text{PSnP}$  aufgrund der äußerst raumerfüllenden Wirkung der Di-*tert*-butylphosphinogruppen zu erklären. Für die ähnlich gebaute Verbindung **5** wurde aus kernresonanzspektroskopischen Daten auf Behinderung der Rotation der voluminösen Di-*tert*-butylphosphinogruppen um die Zinn-Phosphor-Bindungen geschlossen<sup>5)</sup>. Diese sterische Situation in Verbindungen, die zwei Di-*tert*-butylphosphinogruppen an Zinn gebunden enthalten, erklärt auch, warum Substitutionsreaktionen an diesen Verbindungen schwer ablaufen und warum am Zinn mit Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)phosphin keine dritte Di-*tert*-butylphosphinogruppe eingeführt werden kann<sup>5)</sup>.

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

<sup>9)</sup> H. Schmidbaur und H. Hussek, J. Organomet. Chem. **1**, 235 und 244 (1964).

## Experimenteller Teil

*Dimethylstannandiyl-bis(di-tert-butylphosphin)* (4): Zu 3.3 g (0.01 mol) **2** werden 2.9 g (0.013 mol) **1** gegeben. Dann wird etwa 3 d bei 13 Torr auf 50–60°C erhitzt. Anschließend wird bei 0.2 Torr destilliert. Als Vorlauf siedet bei etwa 50°C etwas **1**, als Hauptfraktion erhält man in einer Art Feststoffdestillation bei 110–125°C/0.2 Torr 2.7 g (61%) **4** in farblosen Kristallen, die zwischen 69 und 72°C schmelzen.

$C_{18}H_{42}P_2Sn$  (439.2) Ber. C 49.23 H 9.64  
Gef. C 47.72 H 9.15 Mol.-Masse 440.7 (kryoskop. in Benzol)

*Chloro(methyl)stannandiyl-bis(di-tert-butylphosphin)* (5): Zu 4.4 g (0.0125 mol) **3** in 10 ml Benzol werden 2.9 g (0.013 mol) **1** gegeben. Es wird 24 h bei Raumtemp. gerührt; dann werden Chlorotrimethylsilan und Benzol abdestilliert. Die Sublimation des festen Rückstandes bei 85°C/0.01 Torr liefert 3.0 g (52%) **5** als farblose Kristalle, die bei 139–143°C schmelzen.

$C_{17}H_{39}ClP_2Sn$  (459.6) Ber. C 44.43 H 8.55  
Gef. C 43.30 H 8.72 Mol.-Masse 520 (kryoskop. in Benzol)

*Di-tert-butyl[ dimethyl(trimethylsiloxy)stannyl]phosphin* (7): Zu 12.2 g (0.037 mol) **2** in 80 ml Äther werden 4.15 g (0.037 mol) Natrium-trimethylsilanolat in 100 ml Äther gegeben; dann wird 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Niederschlages und Abdestillieren des Äthers werden 6.6 g **7** (46% Rohausb.) erhalten. Das klare flüssige Produkt wird durch Destillation bei 66–69°C/0.05 Torr gereinigt.

$C_{13}H_{33}OPSiSn$  (383.2) Ber. C 40.75 H 8.68  
Gef. C 40.29 H 8.94 Mol.-Masse 395 (kryoskop. in Benzol)

*Di-tert-butyl[ dimethyl(trimethylsiloxy)germyl]phosphin* (8): Zu 8.5 g (0.03 mol) **6** in 50 ml Äther wird eine Suspension von 3.4 g (0.03 mol) Natrium-trimethylsilanolat in 120 ml Äther gegeben. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß; danach wird der gebildete Niederschlag abgetrennt. Aus dem Filtrat destillieren bei 68–73°C/0.15 Torr 8.0 g (79%) **8** als klare Flüssigkeit ab.

$C_{13}H_{33}GeOPSi$  (337.1) Ber. C 46.32 H 9.87  
Gef. C 42.83 H 9.42 Mol.-Masse 347 (kryoskop. in Benzol)

[329/75]